

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CLAUDIO BATISTA CIULIK

***MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE CELULOSE PARA UTILIZAÇÃO
EM MISTURA COM POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE***

Curitiba

2010

Claudio Batista Ciulik

***MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE CELULOSE PARA UTILIZAÇÃO
EM MISTURA COM POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em química orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Orientadora: Prof^a. Dr.^a Sônia Faria Zawadzki.

Curitiba

2010

A DEUS, pela oportunidade de desfrutar deste desafio chamado
vida e através de seus misteriosos caminhos me mostrar
o verdadeiro sentido de ser um químico.
A minha mãe, Lúcia, por seu amor incondicional e a meu pai,
Claudio, por nunca me dar o peixe, e sim, sempre me ensinar
a pescar, ambos foram fundamentais para me tornar
o homem que sou.

“Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário.”

*“Nem tudo que se enfrenta pode ser modificado, mas nada pode ser modificado até que
seja enfrentado.”*

“O único homem que está isento de erros, é aquele que não arrisca acertar.”

Autoria atribuída a Albert Einstein.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 Polietileno.....	6
3.1.1 Tipos de Polietileno.....	7
3.1.2 Polietileno de alta densidade - PEAD.....	9
3.1.2.1 Propriedades.....	9
3.1.2.2 Aplicações.....	11
3.2 Os materiais compósitos.....	12
3.3.Fibras vegetais.....	13
3.4 Algodão.....	15
3.5 Celulose.....	16
3.5.1 O uso da celulose como reforço.....	18
3.5.2 Compatibilização da celulose.....	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1 Materiais.....	20
4.2 Procedimento experimental.....	20
4.2.1 Síntese da carboximetilcelulose – CMC.....	20
4.2.2 Eterificação da fibra de celulose.....	21
4.2.2.1 Reação de eterificação a partir da reação padrão de obtenção da CMC.....	21
4.2.2.2 Reação de eterificação na ausência de água.....	21
4.2.2.3 Reação de eterificação a partir da álcalicelulose.....	21
4.2.3 Esterificação da carboximetilcelulose.....	21
4.3 Caracterização dos Produtos.....	22
4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para as fibras modificadas e os filmes obtidos.....	22
4.3.2 Determinação do grau de substituição da CMC por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	22
4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (Differential Scanning Calorimetry - DSC).....	23

4.3.4 Análise Elementar	23
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura – MEV para as fibras	23
4.3.6 Análise Termogravimétrica	24
4.3.7 Preparação dos filmes	24
4.3.8 Análise dinâmico-mecânica – DMA.....	24
4.3.9 Ensaio de tração	24
4.3.10 Microscopia eletrônica de varredura – MEV para os filmes.....	25
5. Resultados e Discussão.....	26
5.1 Síntese dos produtos	26
5.1.1 Síntese da carboximetilcelulose.....	26
5.1.2 Reações de eterificação.....	27
5.1.2.1 Reação de eterificação a partir da reação padrão de obtenção da CMC.....	27
5.1.2.2 Reação de eterificação na ausência de água.....	29
5.1.2.3 Uso da álcali-celulose:	30
5.1.3 Reação de esterificação.....	32
5.2 Caracterização dos produtos	33
5.2.1 Determinação do grau de substituição da CMC sintetizada	33
5.2.2 Calorimetria exploratória diferencial	35
5.2.3 Análise elementar	36
5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV para as fibras	37
5.2.5 Análise termogravimétrica – TGA	38
5.2.6 Preparação dos filmes	40
5.2.7 FTIR dos filmes.....	41
5.2.8 Análise Mecânico-dinâmica (Dynamic Mechanical Analysis – DMA).....	42
5.2.9 Ensaio mecânico de tensão versus deformação	43
5.2.10 Microscopia eletrônica de varredura – MEV para os filmes.....	46
6. CONCLUSÕES.....	48
7. REFERÊNCIAS Bibliográficas	49

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial ao Prof^o Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa, por me permitir tomar as decisões em grande parte do projeto, pois dessa forma me permitiu também uma evolução imensurável como pesquisador.

À Msc. Simone Adriane da Silva, pelos lembretes sempre importantes e por ter sua ajuda sempre que precisei.

Ao Msc. Rafael Augusto Soldi, pela amizade, por sempre ter uma opinião construtiva a acrescentar e por ajudar na formatação deste material.

À Msc. Márcia Valéria Gaspar de Araújo, pelas discussões e sugestões sempre muito valorosas.

À Msc. Ana Paula Pitarelo e a Danielle Szczerbowski, pela amizade e pela ajuda com a cromatografia líquida de alta eficiência.

À Dra. Juliana Regina Kloss, pelas dicas e ajuda com o preparo dos filmes.

Agradeço à IOTO International pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório de Polímeros Sintéticos – LabPol, ao Departamento de Química e à Universidade Federal do Paraná.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná.

Ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – LAMIR da Universidade Federal do Paraná.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelas análises de DMA, FTIR e análise elementar e aos colegas que as realizaram.

À Coordenação da Pós-graduação em Química.

Aos funcionários do Departamento de Química, em especial ao Marcelino, Sônia e Neuza.

Agradeço de maneira muito especial à Prof^a Dra. Sônia Faria Zawadzki, pela orientação e por estar presente em toda minha vida acadêmica, com sua ajuda sendo sempre crucial nos momentos mais decisivos.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Segmentação do mercado brasileiro de plásticos – ano base 2005. (Fonte: Estimativa ABIPLAST).....	3
Figura 2 – Termoplásticos mais encontrados no resíduo sólido urbano brasileiro (AGNELLI, 1996).	4
Figura 3 – Mecanismo básico de formação do polietileno radicalar (BILLMEYER, 1984).	8
Figura 4 – Tipos de cadeia do PEAD e do PEBD (BILLMEYER, 1984).....	8
Figura 5 – Cadeia do PEAD (GUITIÁN, 1995)	9
Figura 6 – Representação do modelo estrutural das ligações de hidrogênio.	17
Figura 7 – Esquema básico de reação para obtenção da CMC (a substituição em uma hidroxila é ilustrativa).	26
Figura 8 – Espectro de FTIR para a fibra de celulose e para a CMC obtida a partir do algodão.....	27
Figura 9 – Esquema de reação para obtenção do n-alkiléter de celulose a partir da reação padrão de obtenção de CMC.	28
Figura 10 – Espectro de FTIR para a fibra de celulose e para o produto obtido.	28
Figura 11 – Espectro de FTIR para a fibra de celulose e para o produto da reação sem água.	29
Figura 12 – Reação de eliminação de segunda ordem que pode ocorrer como reação lateral no sistema proposto.	29
Figura 13 – Esquema de reação para obtenção da álcalicelulose e, a partir desta, o alkiléter de celulose.	30
Figura 14 – Espectros de FTIR para a fibra de celulose e a fibra após a reação.	31
Figura 15 – Esquema de reação de obtenção do alkiléster de CMC.....	32
Figura 16 – Espectro de FTIR para a CMC esterificada.....	33
Figura 17 – Determinação quantitativa do grau de substituição da CMC sintetizada. .	34
Figura 18 – Curvas de DSC para o algodão (preto), a CMC (vermelho) e o éster obtido a partir da CMC (verde)	35
Figura 19 – Fotomicrografias com aumentos de 100 e 2700x para a fibra de algodão.	37
Figura 20 – Fotomicrografias com aumentos de 100 e 2700x para a fibra de CMC.	38
Figura 21 – Fotomicrografias com aumentos de 100 e 2700x para a fibra de CMC esterificada.	38

Figura 22 – Curvas termogravimétricas para o algodão (preto), a CMC (vermelho) e o éster obtido a partir da CMC (verde).....	39
Figura 23 – Primeira derivada das curvas termogravimétricas para o algodão (preto), a CMC (vermelho) e o éster obtido a partir da CMC (verde)	39
Figura 24 – Espectro de FTIR para os filmes de PEAD puro e diferentes concentrações do éster de CMC.....	41
Figura 25 – Porção do espectro de FTIR para os filmes de PEAD puro e diferentes concentrações do éster de CMC.....	41
Figura 26 – Análise por DMA para os filmes de PEAD puro e dos compósitos nas concentrações de 1, 2, 5 e 10%.....	43
Figura 27 – Variação do módulo de elasticidade obtido a partir do ensaio de tensão versus deformação dos filmes de PEAD/fibra modificada.	45
Figura 28 – Variação da tensão no ponto de ruptura obtido a partir do ensaio de tensão versus deformação dos filmes de PEAD/fibra modificada.	45
Figura 29 – Variação da elongação percentual obtida a partir do ensaio de tensão versus deformação dos filmes de PEAD/fibra modificada.	46
Figura 30 – MEV com aumento de 10000x para os filmes de PEAD puro e para o filme com a concentração de 1%.....	47
Figura 31 – MEV com aumento de 10000x para os filmes de com a concentração de 2 e 5%.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características gerais dos PEAD do tipo altamente linear e com baixo grau de ramificação (DOAK, 1986).	10
Tabela 2 – Principais características do PEAD em comparação ao PEBD (GUITIÁN, 1995)	11
Tabela 3 – Composição química da fibra de algodão.....	34
Tabela 4 – Resultados obtidos a partir da CLAE para a CMC.....	34
Tabela 5 – Porcentagem experimental e teórica para a fibra de algodão, a CMC e o éster de CMC.....	36
Tabela 6 – Resultados obtidos dos ensaios de tração para os compósitos PEAD/Fibra de celulose modificada quimicamente.	44

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

CMC – Carboximetilcelulose

HDPE – High density polyethylene

PE - Polietileno

PEAD - Polietileno de alta densidade

PEBD - Polietileno de baixa densidade

PET - Politereftalato de etileno

PP - Polipropileno

PVC – Policloreto de vinila

RESUMO

O polietileno, um dos polímeros mais usados no mundo é também, um dos principais resíduos poliméricos encontrados nos lixões dos grandes centros urbanos. Este e outros problemas como a pequena resistência ao desgaste, alta transmissão de odores e baixa resistência à migração de óleos e gorduras, torna promissor o estudo de novas composições com este termoplástico, agregando ao mesmo, substâncias que enriqueçam suas propriedades tal como a celulose. Sabendo das grandes diferenças de propriedades superficiais entre as fibras celulósicas e o polietileno, a modificação química da superfície das fibras celulósicas através da síntese de Williamson ou da esterificação emerge como alternativa para melhorar a compatibilidade celulose/polietileno e a aderência interfacial, bem como obter um novo material com propriedades mecânicas melhoradas. Além disso, ainda existe a possibilidade de diminuir o uso do termoplástico tornando o compósito mais barato.

Palavras-chave: Celulose, PEAD, Compósitos.

ABSTRACT

Polyethylene, one of the most used polymers in the world is also a major waste polymer found in landfills of high urban centers. This and other problems such as low wear resistance, high transmission of smell and low resistance to migration of oils and fats, makes interesting the study of new compositions with thermoplastic, adding to it, substances that enrich their properties such as cellulose. Given the large differences between the surface properties of cellulose fibers and polyethylene, the chemical modification of the surface of cellulose fibers through the synthesis of Williamson or esterification, emerges as an alternative to improve the compatibility cellulose/polyethylene and interfacial adhesion as well as get a new material with improved mechanical properties. In addition, there is the possibility of reducing the use of thermoplastic composite making cheaper.

Keywords: Cellulose, HDPE, Composites.

1. INTRODUÇÃO

Hoje vivemos um período de perplexidade que nos leva a questionar os rumos e objetivos do homem do século XXI. Afinal, que homem é esse que pode dispor de técnicas de clonagem, de inseminação artificial, de transplantes de órgãos? A engenharia genética e os avanços recentes da medicina moderna têm permitido a manipulação do código genético e alterado os fins naturais da vida. Por outro lado, a flexibilização da produção fortalece o desaparecimento do Estado Nacional cujo papel vem sendo assumido pelo capital num mundo sem fronteiras. A consequente perda da identidade do indivíduo nessa economia globalizada o tem levado a uma cidadania voltada para o consumo. A esse cidadão-consumidor são impingidas ainda, inovações tecnológicas em velocidades nunca antes praticadas, cuja efemeridade transforma o real no virtual levando a um estranho universo no qual já disse BERMAN (1990), “tudo que é sólido se desmancha no ar”.

Neste contexto, a busca de uma nova ordem ética nos leva a antever as possibilidades das gerações futuras, a especular os limites das ações humanas e a compreender a necessidade do desenvolvimento das atividades econômicas que também atendam aos anseios existenciais. O alcance dessa nova ordem, respaldada pelos erros e acertos do século anterior e sustentada pela disseminação dos mais recentes avanços tecnológicos, deverá estar em sintonia com a preservação do meio ambiente, fator imprescindível à melhora e/ou à manutenção da qualidade de vida (COSTA, 1997).

A existência de dois mundos distintos, o “natural” e o “artificial”, segundo ROSSET (1989), caracteriza o “preconceito naturalista” que prega a separação entre o que é feito por si mesmo, a natureza e o que se produz, o artifício. Se é próprio do homem a capacidade de interferir na natureza, negar a existência da natureza quando modificada pela ação humana é não aceitar a essência do seu desenvolvimento. Assim, a poluição, o desmatamento desenfreado, a extinção das espécies animais e o acúmulo de lixo nas grandes cidades, dentre outros resultados do chamado desequilíbrio ecológico, podem ser atribuídos à ação inconseqüente do homem desvinculado da natureza.

Uma vez consciente da importância da preservação e da busca do equilíbrio que rege o perfeito funcionamento dos ciclos biológicos e industriais, o homem lança-

se ao desafio de conciliar-se ao próprio *habitat*. Como já é sabida, a capacidade de o meio ambiente absorver impactos causados pela produção de detritos orgânicos e minerais é limitada. Mesmo materiais completamente biodegradáveis como jornais e restos de alimentos podem levar de 10 a 20 anos para completa decomposição em aterros sanitários (COSTA, 1997).

A ponderação sobre os custos e benefícios sociais e ambientais proporcionados pelo uso de diferentes materiais aponta para os polímeros sintéticos, materiais potencialmente escolhidos para o século XXI. Os avanços da indústria eletrônica aliados ao desenvolvimento de novos polímeros ou de novos processos de produção têm permitido que uma maior parcela da população tenha acesso a inúmeros bens de consumo. Os preços de brinquedos, computadores, eletrodomésticos, tecidos sintéticos, utilidades do lar e um universo de produtos que utilizam plásticos têm sido cada vez mais reduzidos em função das novas tecnologias e da acirrada disputa de mercado entre materiais. Características como leveza, beleza, grande flexibilidade para diferentes aplicações e *designs* mais complexos, baixo custo, possibilidade de ser reciclado e/ou misturado a outros materiais tornaram os plásticos grandes aliados da sociedade. No entanto, apesar do consumo crescente, tem havido um aumento significativo da política anti-plásticos. Da mesma forma que o “preconceito naturalista” (ROSSET, 1989) leva a um distanciamento cada vez maior do homem à sua natureza, o preconceito com os plásticos, muitas vezes visto como o “vilão da sociedade”, e a idéia de que os materiais naturais são “aliados incondicionais do homem”, levam a impasses desnecessários. É possível conciliar, por exemplo, os benefícios que plásticos e fibras naturais oferecem, somando contribuições que podem tornar a vida do homem mais plena.

Os polímeros têm demonstrado serem materiais de alta confiabilidade e muitas vantagens sobre os materiais denominados materiais clássicos (ou convencionais) como madeira, metais, rochas, cerâmica, vidro, osso, entre outros, além de maior flexibilidade de projeto e economia de produção, sua baixa densidade é essencial para a redução do consumo de combustíveis. Assim, para 100 kg de polímeros empregados em um veículo, 200 a 300 kg de outros materiais deixam de ser utilizados, refletindo no peso final do carro. Dessa forma estimando que a vida útil de um veículo seja 150000 quilômetros pode-se economizar 750 litros de combustível devido ao uso de plásticos. Além disso, a utilização de polímeros favorece a injeção de peças complexas com alto nível de produção e qualidade sem falar na resistência a corrosão (HEMAIS, 2003).

Na segmentação do mercado brasileiro de plásticos, quase metade da aplicação está voltada para o setor de embalagens, de construção civil e de confecção de descartáveis. Já o setor de brinquedos e laminados, juntos, corresponde a 2% deste mercado (Figura 1).

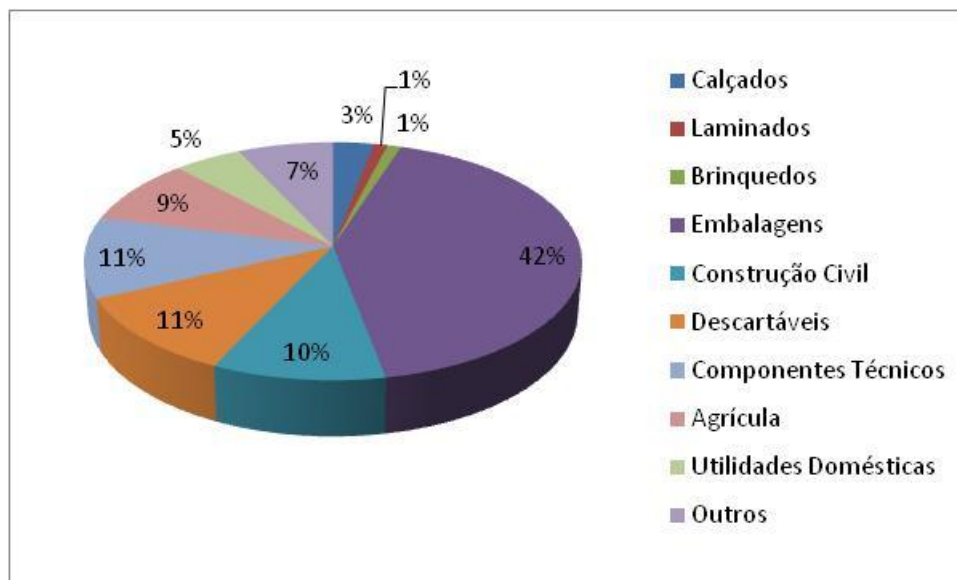


Figura 1 – Segmentação do mercado brasileiro de plásticos – ano base 2005. (Fonte: Estimativa ABIPLAST).

Com as crises do petróleo em 1973 e 1979, foi aberto espaço para o problema da falta e da fragilidade do uso de apenas materiais oriundos de fontes não-renováveis. Tendo conhecimento de fatos como esse, pesquisadores e indústrias buscam o desenvolvimento de novos materiais capazes de conciliar o alto desempenho dos polímeros de engenharia com a questão ambiental, focando na preservação do meio ambiente (BLEDZKI e GASSAN, 1999).

O consumo mundial de resinas plásticas (PEAD, PEBD, PP e PVC) foi de aproximadamente 114 milhões de toneladas em 1999. Deste total, Europa Ocidental e os Estados Unidos representam 27% cada. Em seguida aparecem China (12,6%), Japão (8,6%) e Coréia do Sul (3,4%) e o Brasil (ocupando a sexta posição com 3,2%) (UNICAMP, 2002).

Devido ao uso de grandes quantidades e de maneiras cada vez mais diversificadas, os plásticos representam uma fração cada vez maior, e os resíduos sólidos domésticos são compostos de uma mistura em grande parte de materiais termoplásticos, tais como, polietileno de alta densidade (PEAD), de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP) e poli(tereftalato de etileno) (PET) (US Environmental Protection Agency, 2002).

Segundo levantamentos feitos em grandes cidades brasileiras, os principais polímeros encontrados nos resíduos sólidos urbanos são o PEAD, o PET, o PVC e o

PP. Outros tipos de polímeros encontrados correspondem a apenas 11% do total (Figura 2) (AGNELLI, 1996).

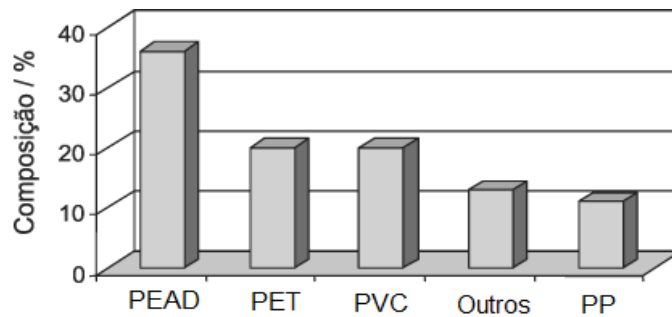


Figura 2 – Termoplásticos mais encontrados no resíduo sólido urbano brasileiro (AGNELLI, 1996).

Tendo em vista o grande uso do PEAD e tendo conhecimento do seu baixo desempenho como um material de engenharia, e as limitações de seu uso como embalagens de alimentos, este último, se caracteriza por: pequena resistência ao desgaste, alta transmissão de odores, baixa resistência à migração de óleos e gorduras. Torna-se interessante o estudo de novas composições de PEAD, agregando ao mesmo, substâncias que enriqueçam suas propriedades, ou que limitem as conseqüências de seu elevado uso, pela introdução de materiais de origem natural, modificados, que possam ser usados como carga não só para ajudar no processo de descarte do material, mas também com a melhora das propriedades mecânicas.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi a utilização da celulose (celulose de algodão) como substrato para modificações químicas e posterior incorporação ao polietileno. Este objetivo foi desenvolvido através das seguintes etapas:

- Síntese do derivado da celulose com a introdução de grupamentos carboximetil na superfície da fibra de celulose. Nesta etapa foi testada a reação com 1-cloro-octano, seguindo do modelo reacional de Williamson.
- A síntese da CMC (carboximetilcelulose) será feita e usada como processo modelo para o objetivo proposto, Com a posterior síntese do derivado da CMC através de uma reação de esterificação com n-octanol.
- Obtenção do compósito estabelecendo os limites de compatibilidade entre a matriz polimérica e a celulose modificada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polietileno

Polietileno é um polímero de cristalinidade parcial, flexível, e suas propriedades são muito influenciadas pelas porções relativas de fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, as lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15 nm, com defeitos pouco freqüentes (DOAK, 1986). Os polietilenos são inertes à maioria dos produtos químicos e devido à sua natureza parafínica, sua alta massa molar e à sua estrutura parcialmente cristalina, pode-se observar dois fenômenos (NEVES, 1999):

-Interação com solventes, sofrendo inchamento, dissolução parcial, aparecimento de cor ou, com o tempo, completa degradação do material.

-Interação com agentes tensoativos, resultando na redução da resistência mecânica do material por efeito de tenso-fissuramento superficial.

No início de sua produção, o polietileno era classificado pela densidade e pelo tipo de processo usado na fabricação, atualmente os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares (MARTINS, 1999 e SILVA, 1999). Com o avanço da tecnologia nacional, o mercado brasileiro de polietileno ganhou novo perfil em volume e qualidade, gerando maior oferta e tipos (*grades*) de melhor desempenho e produtividade para a indústria de plástico. As poliolefinas representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos, dos quais os polietilenos se encaixam no patamar dos 40%. No Brasil, as poliolefinas representam cerca de 65%, dos quais 43% correspondem aos polietilenos (RETO, 2000). O mercado brasileiro de polietileno cresce em um ritmo duas vezes superior ao do Produto Interno Bruto (PIB). Entre 1999 e 2000, as vendas aumentaram em mais de 150 mil toneladas (cerca de 10% da produção nacional). O mercado de polietileno linear avança acentuadamente sobre a resina de baixa densidade convencional, cujas vendas estão estagnadas e a sua produção apresenta tendência de queda. Enquanto o volume de produção do polietileno linear de baixa densidade cresceu 25% entre 1999 e 2000 e o de alta densidade aumentou 17%, o de baixa densidade convencional caiu em 2% (RETO, 2000).

3.1.1 Tipos de Polietileno

De acordo com as condições reacionais e o sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos de polietileno podem ser obtidos (Figura 3):

- Polietileno de baixa densidade (PEBD)
- Polietileno de alta densidade (PEAD)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD)
- Polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM)
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD)

A principal diferença entre o processo de polimerização de etileno sob baixa pressão e o processo sob alta pressão está no tipo de catalisador usado. Os catalisadores utilizados para polimerizar sob pressões próximas à atmosférica foram descobertos por Ziegler e Natta, graças aos seus estudos sobre compostos organometálicos, particularmente organoalumínio. O primeiro sistema catalítico que forneceu resultados satisfatórios foi o uso, em conjunto, de trietil-alumínio e tetracloreto de titânio. Ainda há processos que empregam outros catalisadores, dentre estes: o processo Phillips, que utiliza catalisador à base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina e o processo da Standard Oil of Indiana, que utiliza óxido de níquel suportado em carvão (MILES, 1965). Sob a ação de catalisadores Ziegler-Natta, a polimerização ocorre sob pressões de etileno na faixa de 10 a 15 atm e temperaturas na faixa de 20 a 80 °C em meio de hidrocarbonetos parafínicos e na presença, ainda, de um composto alquil-alumínio e um sal de Ni, Co, Zr ou Ti. Esses sistemas catalíticos são ativos o suficiente para permitir que a reação ocorra, inclusive, sob pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 100°C. Nos processos industriais de produção, a massa molar do polímero é controlada na faixa de 50.000 a 100.000 (Mn) por processo de transferência de cadeia (MILES, 1965 e HENGLEIN, 1977).

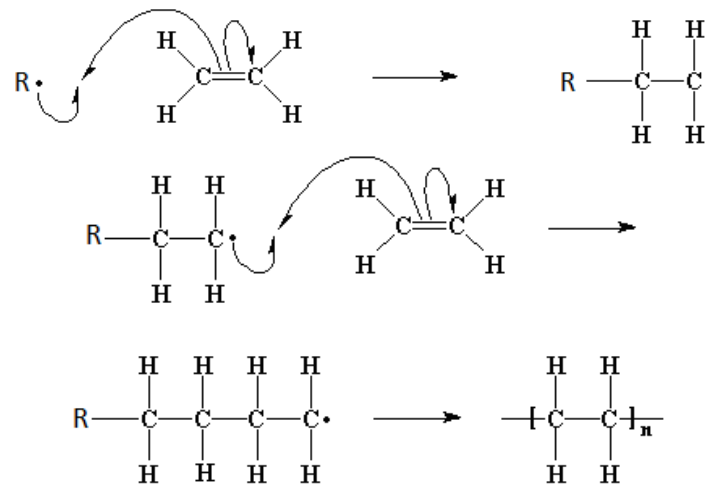


Figura 3 – Mecanismo básico de formação do polietileno radicalar (BILLMEYER, 1984).

No processo Phillips, a polimerização se realiza a baixas pressões, em torno de 50 atm, e temperaturas brandas (inferiores a 100°C). Nesse processo, é empregado um catalisador suportado em alumina constituído de óxido de cromo, ativado por uma base. Comparado com o polietileno obtido com catalisadores Ziegler-Natta, o produto é menos ramificado e tem por isso maior densidade e conseqüentemente maior cristalinidade (HENGLEIN, 1977).

O polietileno linear é altamente cristalino (acima de 90%), pois apresenta um baixo teor de ramificações (Figura 4). Esse polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal, sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132°C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97 g/cm³. A massa molecular numérica média fica na faixa de 50.000 a 250.000 (BILLMEYER, 1984 e ODIAN, 1991).

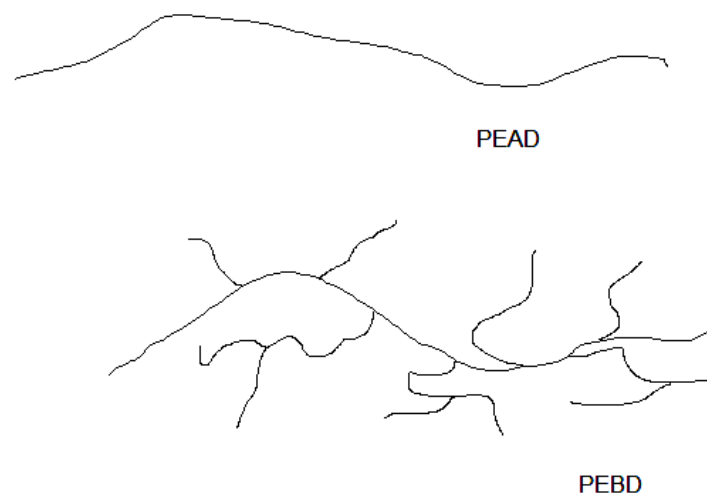


Figura 4 – Tipos de cadeia do PEAD e do PEBD (BILLMEYER, 1984)

3.1.2 Polietileno de alta densidade - PEAD

O PEAD foi introduzido comercialmente na década de 50, e atualmente é o quarto termoplástico mais vendido e a segunda resina mais reciclada no mundo. Essa resina tem alta resistência ao impacto, inclusive em baixas temperaturas, e boa resistência contra agentes químicos. Seu uso se dá nos mais diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção (MIERTSCHIN, 1996).

3.1.2.1 Propriedades

Devido ao baixo grau de ramificação e consequentemente apresentando maior densidade, o PEAD tem a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias mais eficientes (Figura 5), para que as forças intermoleculares (Van der Waals) possam agir mais intensamente, e assim, a cristalinidade seja maior que no caso do PEBD.

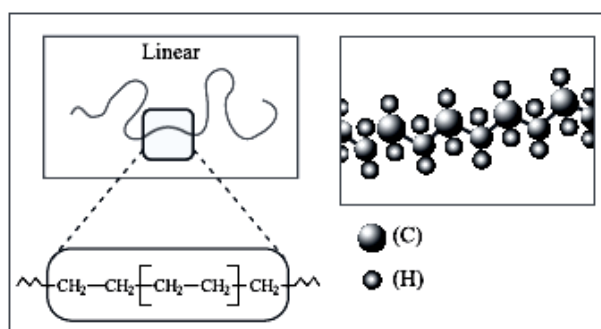


Figura 5 – Cadeia do PEAD (GUITIÁN, 1995)

Tendo maior a cristalinidade, a fusão tenderá a ocorrer em temperaturas mais elevadas (GUITIÁN, 1995). Também devido à cristalinidade e à diferença de índice de refração entre as fases amorfa e cristalina, filmes de PEAD finos (obtido via catalisadores Ziegler-Natta ou Phillips) são translúcidos, menos transparentes do que o PEBD (obtido via radicais livres), que é menos cristalino. As características mecânicas do polietileno de alta densidade são apresentadas na (Tabela 1). As propriedades mecânicas do PEAD sofrem uma forte influência da massa molar, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação (MILES, 1965). Um aumento no teor de ramificações reduz a cristalinidade e é acompanhado por uma variação significativa das características mecânicas, uma vez que causa um aumento no alongamento na ruptura e uma redução da resistência à tração.

Tabela 1 – Características gerais dos PEAD do tipo altamente linear e com baixo grau de ramificação (DOAK, 1986).

Propriedades	Altamente Linear	Baixo grau de ramificação
Densidade (g/cm ³)	0,962 – 0,968	0,950 – 0,960
Temperatura de fusão (°C)	128 – 135	125 – 132
Ponto de escoamento (MPa)	28 – 40	25 – 35
Módulo de tração (MPa)	900 – 1200	800 – 900
Resistência à tração (MPa)	25 – 45	20 – 40
No ponto de escoamento	5 – 8	10 – 12
No ponto de ruptura	50 – 900	50 – 1200
Resistência ao cisalhamento (MPa)	20 – 38	20 – 36

As características acima se formam de acordo com as diferenças no volume e nos tipos de ramificação. Como a orientação das cadeias poliméricas exerce um forte efeito sobre as propriedades mecânicas do polímero, materiais manufaturados com PEAD altamente orientado são em torno de dez vezes mais resistentes do que os fabricados a partir do PEAD pouco orientado, pois a orientação aumenta a interação entre cadeias e, assim, aumenta a rigidez do polímero (DOAK, 1986). Geralmente, o PEAD é pouco lábil. As regiões mais reativas das moléculas de PEAD são as duplas ligações finais e as ligações C-H proveniente de carbonos terciários existentes em ramificações. O PEAD é estável em álcalis em qualquer concentração e em soluções salinas, independente do pH, incluindo agentes oxidantes como KMnO_4 e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; não reage com ácidos orgânicos ou com HCl ou HF. Soluções concentradas de H_2SO_4 (>70%) sob altas temperaturas reagem vagarosamente com PEAD, produzindo sulfoderivados (MILES, 1965). À temperatura ambiente, PEAD é pouco solúvel, apesar de alguns solventes, como xileno, por exemplo, causarem um efeito de inchamento. Em temperaturas elevadas, o PEAD solubiliza em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. O PEAD é relativamente resistente ao aquecimento. Sob elevadas temperaturas, o oxigênio ataca a macromolécula, reduzindo sua massa molar, ainda podendo ocorrer degradação foto-oxidativa (especialmente com luz de $\lambda < 400$ nm). O PEAD é ligeiramente permeável aos compostos orgânicos, tanto em fase líquida como gasosa. A permeabilidade à água e gases inorgânicos é baixa. É menos permeável aos gases (CO_2 , O_2 , N_2) do que o PEBD (DOAK, 1986 e COWIE, 1991).

3.1.2.2 Aplicações

Quando usado no processo de injeção, o PEAD pode servir para a confecção de baldes e bacias, engradados, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para remédios, bandejas para pintura, potes para alimentos, assentos sanitários, jarros d'água, tampas para garrafas e potes, bóias para raias de piscina, caixas d'água, entre outros. Enquanto que pelo processo de sopro, destaca-se a utilização na confecção de tanques, bombonas e tambores de 60 a 250 litros, para os quais são exigida elevada resistência à queda e alta resistência ao fissuramento sob tensão. Também é utilizado na confecção de frascos que requeiram resistência ao fendilhamento por tensão ambiental, como: embalagens para detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas, tanques para fluido de freio e outros utilizados em veículos e na confecção de peças para o qual é exigido um produto atóxico, como brinquedos. Por extrusão, é aplicado em isolamento de fios telefônicos, dutos para mineração e dragagem, revestimento de tubulações metálicas, sacos para congelados, polidutos, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, emissários de efluentes sanitários e químicos, barbantes de costura, redes para embalagem de frutas, fitas decorativas, sacos para lixo e sacolas de supermercados. Algumas indústrias brasileiras já estão explorando um novo nicho do mercado, um tipo específico de polietileno de alta densidade para moldagem por sopro de tanques de combustível e outro para "containeres" de mil litros (RETO, 2000). O PEAD e o PEBD têm muitas aplicações em comum, mas em geral, o PEAD é mais duro e mais resistente e o PEBD é mais flexível e transparente. Um exemplo da relação de dureza e flexibilidade está no fato de que o PEAD é utilizado na fabricação de tampas com rosca (rígidas) e o PEBD na de tampas sem rosca (flexíveis). A Tabela 2 faz uma comparação entre as principais características do PEAD e do PEBD (GUITIÁN, 1995).

Tabela 2 – Principais características do PEAD em comparação ao PEBD (GUITIÁN, 1995)

	PEBD	PEAD
Tipo de polimerização	Radicais livres	Coordenação
Pressão de polimerização (atm)	1000 - 3000	1 – 30
Temperatura reacional (°C)	100 - 300	50 – 100
Tipo de cadeia	Ramificada	Linear
Densidade (g/cm ³)	0,91 – 0,94	0,94 – 0,97
Cristalinidade (%)	50 -70	Até 95
Tm (°C)	110 - 125	130 – 135

3.2 Os materiais compósitos

O uso de compósitos ocorre desde a pré-história, em que a mistura de argila com palha de trigo ou de arroz produzia materiais com melhor maleabilidade e com menor desenvolvimento de fraturas (MOSLEMI, 1999). Em 5000 a.C., o homem utilizou uma combinação de junco e piche na construção de botes, onde o piche serviu como adesivo (SHELDON, 1982).

Os compósitos são resultantes da interação (seja ela física ou química) entre dois ou mais materiais de modo a formar um novo produto com características diferentes dos seus constituintes originais (HULL, 1981; BODIG e JAYNE, 1993).

O papel da matriz é manter a orientação das fibras e seu espaçamento, transmitir as forças de cisalhamento entre as camadas das fibras (para que o compósito resista à dobras e à torções) e protegê-las do ambiente exterior (MANO, 1991; ALLEN e THOMAS, 1999).

O agente estrutural é um material de natureza orgânica ou inorgânica, podendo apresentar formas tanto regulares quanto irregulares, pode ser fibroso ou pulverulento (esférico ou cristalino), com fragmentos achatados ou como fibras muito curtas, de dimensões quase moleculares, de material monocristalino. Os materiais estruturais devem apresentar resistência, rigidez e maleabilidade que, geralmente, se encontram nas fibras. Sua função é suportar as cargas aplicadas impedindo que as deformações ultrapassem limites aceitáveis (MANO, 1991).

No que diz respeito às propriedades mecânicas dos materiais compósitos estes são, em sua maioria, afetadas pelas duas fases que o constituem: a fase estrutural, geralmente possui módulo alto e elevada resistência mecânica e a fase matricial que possui módulo baixo e, em geral, é capaz de grande alongamento sendo tipicamente constituída de um material plástico, maleável. Na relação peso/volume, os compósitos revelam propriedades mecânicas que podem exceder consideravelmente às dos metais puros e das ligas metálicas. A combinação de excelentes propriedades mecânicas e leveza estrutural tornam os compósitos interessantes materiais de aplicação em engenharia (MANO, 1991).

Ainda relacionado às propriedades mecânicas, os compósitos poliméricos reforçados por fibras apresentam alguns fatores que são de extrema relevância como a adesão matriz-fibra, a razão volumétrica entre matriz e fibra, a homogeneidade das fibras e a orientação (HULL, 1981; AGARWAL e BROUTMAN, 1980).

As frações volumétricas e mássicas das fibras devem ser indispensavelmente avaliadas, visto que há uma fração mínima e máxima que irá influenciar no reforço.

Geralmente, o aumento da fração de fibras usadas como reforço eleva as propriedades mecânicas, no entanto, um elevado carregamento de reforço pode favorecer a aglomeração de fibras e a baixa dispersão na matriz (JOSEPH, 1999 e MURKHERJEE *et. al.*, 1984).

O aumento do uso de polímeros reforçados com fibras de carbono no setor aeronáutico deve-se, principalmente, ao constante desafio que esta indústria possui na obtenção de componentes que exibam os maiores valores de resistência mecânica e de rigidez específicas entre os materiais disponíveis. A substituição do alumínio por compósitos poliméricos estruturais, por exemplo, permite uma redução de peso de 20 a 30%, além de 25% na redução do custo final de obtenção das peças (REZENDE e BOTELHO, 2000).

O uso de compósitos de estrutura de um Boeing 767 estão em torno de 4% em massa. Mesmo assim, esta ínfima percentagem equivale a um ganho em massa de 634 Kg. Cerca de 35% da superfície exterior é em compósito, trazendo benefícios em termos de corrosão e resistência à fadiga (SILVA, 2006).

A utilização de compósitos termoplásticos com fibras contínuas também tem sido ampliado no setor aeroespacial principalmente pela baixa absorção de umidade, maiores valores de resistência ao impacto e ao fogo, redução drástica da fadiga, temperatura de serviço mais elevada e grande versatilidade na produção em série, exibindo propriedades mecânicas iguais ou superiores às apresentadas pelos compósitos termorrígidos. No setor aeronáutico, o uso de compósitos termoplásticos é promissor na construção de fuselagens, permitindo com isto uma redução de peso em torno de 26%, em relação às estruturas metálicas hoje utilizadas (REZENDE e BOTELHO, 2000).

3.3 Fibras vegetais

Fibras vegetais têm sido estudadas para uso como reforço em compósitos, pois aliam propriedades que levam em conta aspectos que vão de acordo com a política mundial de forte apelo ecológico, e características como baixo custo, baixa densidade, fonte renovável, biodegradabilidade, possuem boas propriedades térmicas e alto módulo específico além do fato de serem atóxicas e não abrasivas, o que as tornam fortes candidatas em potencial para estas aplicações (BLEDZKI e GASSAN, 1999).

A utilização de fibras vegetais em produtos comerciais contribui para gerar riquezas e reduzir o impacto ambiental causado pela produção e pelo descarte de bens de consumo já que são materiais abundantes, de fonte renovável e contribuem para o melhor aproveitamento do potencial agrícola brasileiro. As fibras vegetais

podem ser utilizadas como reforço em polímeros termoplásticos, termorrígidos e borrachas (SUDELL, 2002).

Com o surgimento das fibras sintéticas e o avanço tecnológico no desenvolvimento de novos materiais, as fibras naturais começaram a perder espaço e seu uso teve uma queda de cerca de 45% (D'ALMEIDA, 1987). No entanto, a crise energética que esteve presente nos últimos anos, a praticidade no processamento destas fibras, sua abundância, baixo custo e os problemas relacionados pelo uso de fibras sintéticas ao meio ambiente, tem novamente chamado a atenção e despertado o interesse de pesquisadores interessados em desenvolver novos materiais que sejam menos agressivos ao meio ambiente.

Há uma enorme variedade de pesquisas sobre as aplicações das fibras de sisal, juta e coco em compósitos reforçados, podendo-se citar os de Joseph et al. (1992), Toledo Filho et al. (1997) e Heitzmann et al. (2001), voltados para analisar, em especial, a melhoria das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos, quando reforçados com fibras vegetais. Outros autores têm procurado entender a correlação entre estrutura e várias outras propriedades (mecânicas, dinâmicas e reológicas), visando a otimização do desempenho de compósitos de sisal e outros termoplásticos (polipropileno), termorrígidos (resina epóxi) e elastômeros (borracha natural). Em resumo, eles mostram a potencialidade da aplicação industrial das fibras vegetais na utilização de novos materiais compósitos, Alguns pesquisadores estudaram sobre a utilização das fibras naturais em materiais de construção, embalagens e na indústria automotiva. Segundo os autores, estas fibras apresentam vantagens consideráveis e podem ser utilizadas com diferentes polímeros tais como PVC, PP e PE cujas misturas resultantes podem apresentar largas aplicações (SANTOS, 2006).

Segundo Chand et al. (1988), a resistência à tração e o módulo de elasticidade das fibras são diretamente proporcionais ao teor de celulose e inversamente proporcionais ao ângulo entre as microfibrilas. Já o alongamento máximo de ruptura aumenta com o ângulo, pois é maior o trabalho de fratura necessário para o estiramento das microfibrilas.

Singleton et al. (2003) estudaram as propriedades mecânicas dos compósitos PEAD reciclados e fibras de linho. As fibras de linho constituídas por 60% de celulose, 15% de hemicelulose, 2-3% de pectina, 2% de lignina e 1% de cera apresentaram os melhores resultados de resistência mecânica na matriz PEAD reciclado em uma fração volumétrica de 15 a 20% (SANTOS, 2006).

As fibras vegetais oferecem diversas vantagens sobre fibras de caráter sintético tais como:

- São materiais de fonte renovável e sua disponibilidade é praticamente ilimitada.

- Quando compósitos reforçados com fibras vegetais são sujeitados, ao fim de sua vida útil, à incineração, no que diz respeito às fibras, o volume de CO₂ liberado é proporcional à quantidade assimilada durante seu crescimento.
- As fibras vegetais, quando comparadas às fibras sintéticas, revelam vantagens técnicas, no processamento do compósito em geral, reciclabilidade e biodegradabilidade.

3.4 Algodão

As primeiras referências históricas do algodão vêm de muitos séculos antes de Cristo. Em escavações arqueológicas nas ruínas de Mohenjo-Daro, no Paquistão, foram encontrados vestígios de tela e cordão de algodão com mais de 5.000 anos.

Na América, vestígios encontrados no litoral norte do Peru evidenciam que povos milenares daquela região já manipulavam o algodão, há 4.500 anos. Com os Incas, o artesanato têxtil atingiu culminância, pois amostras de tecidos de algodão por eles deixados, maravilham pela beleza, perfeição e combinação de cores.

No Brasil, pouco se sabe sobre a pré-história dessa malvácea. Pela época do descobrimento do nosso país, os indígenas já cultivavam o algodão e convertiam-no em fios e tecidos (www.algodao.agr.br, acessado em: 20/01/10 14:07h).

O algodão provém de uma planta denominada algodoeiro. Conforme a variedade pode ser uma árvore ou um arbusto, com folhas alternadas e que dão flores amarelas ou vermelhas. A qualidade do algodão varia de acordo com o tipo de algodoeiro, pois umas variedades fornecem fibras mais compridas que outras.

No Brasil, o algodão é colhido entre maio e junho, quando os frutos amadurecem e as cápsulas que envolvem as sementes se abrem, podendo então ser colhida a matéria fibrosa constituída de pelos, que revestem as sementes e que se denomina capulho (www.tecelagemmanual.com.br, acessado em: 20/01/10 14:35h).

A cultura do algodão herbáceo (*Gossypium hirsutum* L. raça *latifolium* Hutch.) no semi-árido nordestino foi e continua sendo uma das principais atividades do meio rural, em especial dos pequenos e médios produtores. A região Nordeste já chegou a ter plantado mais de um milhão de hectares com algodão, como na safra 1984/85 tendo, atualmente, 188.000 ha plantados na região, principalmente nos estados da Bahia (55.000 ha), Ceará (29.000 ha) e Alagoas (21.000 ha) com plena possibilidade de crescimento e desenvolvimento, via plataformas do algodão e programas de recuperação desta cultura no semi-árido de todos os estados que compõem a referida região. Em uma safra mais recente, 2001/2002, a produtividade média do algodão no Nordeste foi de 1.528 kg/ha de algodão em caroço. Na maioria das áreas de produção da região Nordeste, em especial na região semi-árida, que corresponde a mais de

70% do total, predomina a cotonicultura, o pequeno produtor que utiliza a mão-de-obra familiar, com elevada importância social e econômica, para centenas de municípios zoneados para o cultivo do algodão.

Além da fibra, cuja composição apresenta em torno de 94% de celulose, seu principal produto, o algodoeiro produz diversos subprodutos, que apresentam também grande importância econômica, destacando-se o línter, que corresponde a cerca de 10% da semente do algodão, o óleo bruto, média de 15,5% da semente, a torta, que é quase a metade da semente, além da casca e do resíduo (4,9% do total). Como cultura industrial, o algodão tem, na sua cadeia produtiva, diversos setores, que empregam e/ou fornecem ocupação, desde o campo até a indústria de confecção e em nível de produção primária, cerca de 70% do custo de produção total da cultura, representam mão-de-obra, o oposto das demais regiões do Brasil e dos países produtores, que empregam elevado nível tecnológico, também com grande agressão ambiental, devido ao uso significativo de pesticidas (<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>, 2010).

Por ser uma cultura muito importante para a economia do Brasil, de baixo custo de produção e ainda apresentar em sua composição quase 95% de celulose, torna-se interessante o estudo desta fibra como reforço em compósitos com PEAD.

3.5 Celulose

A celulose é considerada o composto orgânico de maior importância na natureza por constituir a base estrutural da parede celular das plantas. Como os vegetais correspondem à maior parte dos organismos vivos existentes na crosta terrestre, celulose também é o polímero de maior ocorrência natural (WOOD, 1991).

A celulose é um homopolímero linear composto basicamente por unidades de glucose que se unem através de ligações glicosídicas do tipo β -(1,4), ou seja, entre os carbonos C₁ e C₄ da β -D-glucopiranosose. No entanto, a análise conformacional de celulose indicou que a celubiose (4-O- β -D-glucopiranosil- β -D-glucopiranosose), e não a glucose, é sua unidade estrutural básica (ATALLA et al., 1984). Devido à posição (equatorial) das hidroxilas constituintes do anel acetálico, há uma tendência estrutural à linearidade destas cadeias, permitindo com que se forme uma rede intra- e intermolecular de ligações de hidrogênio envolvendo, principalmente, o oxigênio hemiacetálico e as hidroxilas ligadas aos carbonos C₃ e C₆ do anel (FENGEL, 1989).

As moléculas adjacentes de celulose formam, inicialmente, as fibrilas elementares, que correspondem a um agregado composto de, aproximadamente, 40 unidades macromoleculares altamente organizadas. Por sua vez, fibrilas elementares

organizam-se entre si formando as microfibrilas, cujo diâmetro médio encontra-se em torno de 20 a 30 nm (BOKER, 1997; RAMOS, 1992)

Finalmente, a fibra de celulose tal como é comercializada para a confecção de tecidos é formada por uma rede de microfibrilas insolúveis em água que representam regiões cristalinas e amorfas (BROWN et al., 1997; KIEMAYER, 1979; HERTH, 1983).

Portanto, apesar da celulose ser um polímero relativamente simples, as microfibrilas, quando unidas, formam um complexo muito difícil de ser analisado, composto por cadeias lineares interligadas não covalentemente que resultam em um agregado quimicamente estável e insolúvel (MARCHESSAULT, 1983).

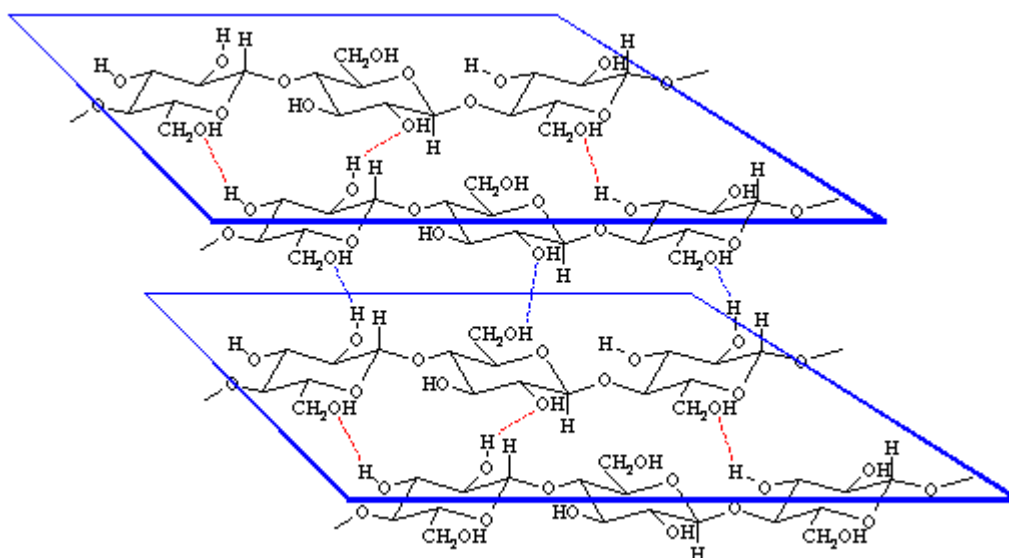


Figura 6 – Representação do modelo estrutural das ligações de hidrogênio.

A massa molar da celulose é representada na forma de seu grau de polimerização (GP) que é o valor médio do número de meros polymerizados e cujo valor encontra-se na faixa de 1000 a 15000 unidades de anidroglicose ou 162000 a 243000 unidades de massa atômica (Daltons). A origem e a degradação da amostra, bem como o conteúdo empregado para a determinação do GP, têm influência marcante sobre o valor obtido. Por exemplo, nas paredes primárias das células vegetais encontram-se β -(1,4)-D-glucanas com aproximadamente 6000 unidades de anidroglicose, enquanto na parede secundária este número aumenta para o intervalo de 13000 a 16000 unidades (FENGEL, 1989; FINCH, 1985).

3.5.1 O uso da celulose como reforço

Ao longo da última década, tem havido um crescente interesse na utilização de fibras celulósicas como elementos de aditivação em matrizes poliméricas (BLEDZKI *et al.*, 1999 e EICHHORN *et al.*, 2001). Algumas propriedades específicas e bem conhecidas deste produto natural motiva sua associação com polímeros orgânicos para elaboração de novos materiais. No entanto, apesar das suas propriedades atraentes, fibras celulósicas são utilizadas apenas de forma limitada na indústria, devido às dificuldades associadas às interações intermoleculares. A principal desvantagem da fibra para sua utilização como aditivo está associada com sua inerente natureza polar e hidrofílica frente às características não-polares da maioria dos termoplásticos como, por exemplo, o PEAD, que apresenta características estritamente apolares e caso este seja submetido a uma interação com a celulose, a mesma mostra dificuldades na incorporação à matriz. Portanto, a mistura resulta em baixos níveis de dispersão, o que gerará compósitos com baixo desempenho. Este baixo desempenho pode ser explicado pelo favorecimento das ligações de hidrogênio intramoleculares na fibra que são predominantes. Além disso, o processamento de compósitos em altas temperaturas é restrita a cerca de 200°C, devido à possível degradação e/ou às emissões de compostos voláteis que possam afetar as propriedades do compósito (termoplástico mais celulose). Altas temperaturas podem ser utilizadas se o tempo de processamento for curto. Isso limita o tipo de termoplástico que pode ser usado com o polissacarídeo.

Várias estratégias têm sido sugeridas na literatura que descrevem a forma de melhorar a compatibilidade de fibras de celulose com polímeros termoplásticos. Por exemplo, pode ser citado o tratamento físico, como a "ativação superficial por processo de oxidação" (BELGACEM, 2005) e a modificação através da ligação química de outras substâncias ou polímeros (BLEDZKI *et al.*, 1999 e FREIRE *et al.*, 2006).

3.5.2 Compatibilização da celulose

Sabendo das grandes diferenças de propriedades superficiais entre as fibras celulósicas e o PEAD, já que o primeiro é altamente polar e hidrofílico, enquanto o último é não-polar e hidrofóbico, a modificação química da superfície das fibras celulósicas emerge como alternativa para melhorar a compatibilidade celulose/polímero e a aderência interfacial (GATENHOLM, 1993). Sem tal tratamento,

as fibras naturais incorporadas na matriz polimérica geram instabilidade e qualquer estresse aplicado às interfaces da mistura fibras/polímero não é eficientemente transferido da matriz para as fibras e suas propriedades permanecem sub-exploradas. Da mesma forma, a baixa capacidade do polímero para incorporar as fibras dificulta a dispersão homogênea dentro da matriz polimérica (CARVALHO *et al.*, 1997). Várias estratégias de modificação de superfície visando melhorar a compatibilidade entre as fibras de celulose e matrizes de polímero têm sido recentemente revistas. A modificação química usando substâncias com um ou dois grupos reativos, no qual um grupo pode reagir com as hidroxilas provenientes da celulose, ou havendo dois grupos, por onde também poderia ser feita uma copolimerização com a matriz, constitui uma premissa muito interessante, permitindo o estabelecimento de uma interação covalente entre fibras de celulose e a matriz, conduzindo assim a um material com propriedades melhoradas. Muitas substâncias foram investigadas, entre elas, polímeros de anidrido maléico (PANTHAPULAKKAL *et al.*, 2005 e KEENER *et al.*, 2004), isocianatos (BOTARO, 1998; WULIN *et al.*, 2005; GEORGE *et al.*, 2001), ou triazinas e alcoxisilanos (COLOM *et al.*, 2003; DEMIR *et al.* 2006; JINGSHEN *et al.*, 2000).

Embora o polietileno tenha grande importância para a humanidade comprovado pelo seu uso em diversos setores e fazendo parte de nosso cotidiano, sua associação com o algodão, principal fonte de celulose e um polímero natural e abundante, pode emergir como uma solução ambiental diminuindo o uso indiscriminado deste *commodity*. Além disso, a mistura pode apresentar novas utilidades por se tratar de um material com propriedades diferentes em relação ao material de partida.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- Acetona: (Synth) grau P.A.;
- Ácido Acético: (Vetec) grau P.A.;
- Ácido monocloroacético: (Synth) grau P.A.;
- Ácido Sulfúrico: (Vetec) grau P.A.;
- Algodão: (Nathalya) grau hospitalar;
- 1-Cloro-octano: (Aldrich) 99%;
- Etanol: (Synth) grau P.A.;
- Isopropanol: (Vetec) grau P.A.;
- 1-Octanol: (Vetec) grau P.A.
- Polietileno de alta densidade: Braskem HD3000N;
- Solução de NaOH: (Vetec) solução aquosa 25 e 50% m/v;

4.2 Procedimento experimental

4.2.1 Síntese da carboximetilcelulose – CMC

Para a obtenção da carboximetilcelulose foi realizada uma reação em duas etapas. A primeira etapa consistiu em adicionar a um balão de 500mL a fibra de celulose (5g/15mmol), sem nenhum tratamento prévio, juntamente com uma solução de NaOH 25% m/m (20,0 mL) e isopropanol (150mL) a 30°C por 2 horas em um banho de aquecimento com agitação. Na segunda etapa, o ácido monocloroacético (6g/71mmol) foi adicionado, a temperatura foi elevada para 60°C e a reação prosseguiu durante 4 horas. Com o término, o meio reacional foi neutralizado com ácido acético e, em seguida, filtrado. O sólido obtido como carboximetilcelulose (CMC) foi lavado com etanol e acetona, alternadamente, 3 vezes. A CMC obtida foi secada a 60°C em estufa por 2 horas e, após o resfriamento, pesado e armazenado sem o contato com o ar (HEINZE, 1999).

4.2.2 Eterificação da fibra de celulose

Para as reações de eterificação foi usada a reação padrão de obtenção da CMC (item 4.2.1), substituindo o ácido monocloroacético por 1-cloro-octano e adequando às proporções estequiométricas e em alguns casos, removendo alguns dos reagentes. Tais procedimentos são descritos a seguir:

4.2.2.1 Reação de eterificação a partir da reação padrão de obtenção da CMC

Nesta reação todas as condições citadas no item 4.2.1 foram mantidas na qual o ácido monocloroacético foi trocado por 1-cloro-octano (14,6mL/89mmol). A razão estequiométrica foi previamente calculada de modo a tentar obter o maior grau de substituição, 6:1 em relação ao mero da celulose.

4.2.2.2 Reação de eterificação na ausência de água

A reação descrita no item 4.2.2.1 foi realizada na ausência de água. Para isto, a solução de NaOH foi substituída pela base em flocos cuja massa (5g/125mmol) foi proporcional ao encontrado no volume descrito anteriormente.

4.2.2.3 Reação de eterificação a partir da alcalicelulose

A fibra de algodão (5g/15mmol) sem nenhum tratamento prévio, foi adicionada a um béquer de 500mL contendo uma solução de NaOH 50% m/m (250 mL). Este meio permaneceu sob agitação mecânica a temperatura ambiente por 12 horas. Ao término deste tempo, a celulose foi retirada da solução e comprimida manualmente para eliminar o excesso de NaOH aquoso. Imediatamente a massa úmida, sem ser pesada, foi levada a um balão de 500mL contendo isopropanol (150mL) e 1-cloro-octano (14,6mL/89mmol) sob temperatura de 60°C e agitação constante por 12h. O sólido obtido foi lavado com etanol e acetona 3 vezes, alternadamente, secado em estufa a 60°C por 2 horas, pesado e armazenado, sem contato com o ar.

4.2.3 Esterificação da carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose sintetizada (10g/30mmol) foi colocada em um balão de 500mL juntamente com um excesso de octanol (100mL). Ao balão foi adaptado o agitador magnético em temperatura ambiente e em seguida foi adicionado o ácido

sulfúrico (1,5mL), gotejado lentamente. A temperatura foi elevada para 115°C e a reação prosseguiu por 4 horas. Com o término da reação, o produto foi imediatamente retirado do meio e lavado com etanol e acetona 3 vezes alternadamente, seco em estufa a 60 °C por 2 horas, pesado e armazenado sem contato com o ar.

4.3 Caracterização dos Produtos

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para as fibras modificadas e os filmes obtidos

A fibra de algodão, a CMC e todos os outros produtos sintetizados além dos filmes obtidos foram avaliados por FTIR utilizando o equipamento BIORAD, alocado no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná - UFPR, na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com 32 scans/min e resolução de 4 cm^{-1} . A técnica empregada para amostragem foi a preparação de pastilhas de KBr para as fibras e para os filmes, tiras de 10x10mm.

4.3.2 Determinação do grau de substituição da CMC por Cromatografia Líquida de alta eficiência (CLAE)

Uma quantidade conhecida de carboximetilcelulose foi tratada com ácido sulfúrico 72% à temperatura ambiente durante 1 hora, sob agitação constante. Após este tempo, a mistura foi diluída até uma concentração de 3% em ácido sulfúrico e a suspensão foi aquecida em autoclave a 118°C por 1h para promover a hidrólise da amostra (CARASCHI, 1997).

A amostra foi analisada em sistema cromatográfico Shimadzu modelo LC10AD, provido de amostrador automático SIL10A, degaseificador de fase móvel modelo DGU 14A, forno de aquecimento de coluna modelo CTO 10A e detectores modelos RID10A para índice de refração e SPD-M10Avp com rede de fotodiodos para espectrometria no ultravioleta alocado no CEPESQ no Departamento de Química da UFPR.

As análises foram realizadas em coluna Aminex HPX-87H (Bio-Rad) a 65°C, precedida por pré-coluna Cátion-H e eluída com fase móvel H_2SO_4 8 mM a uma vazão de 0,6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry - DSC*)

A calorimetria exploratória diferencial foi realizada no equipamento DSC 200 F3 Maia da NETZCH no Departamento de Química da UFPR. Três corridas (aquecimento, resfriamento e aquecimento respectivamente) a uma taxa constante de 10C^o/min, desde a temperatura de -10 °C até 300 °C sob constante fluxo de nitrogênio de 100mL/min e em porta amostra de alumínio.

4.3.4 Análise Elementar

A análise elementar (CHN) foi realizada usando um analisador elementar CHN Perkin Elmer M CHNS/O Modelo 2400 alocado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

Dados teóricos do padrão (Acetanilida): Intervalo Aceitável (+ ou - 0,3)

C(%) 71,09 (70,79-71,39) %

H(%) 6,71 (6,41-7,01) %

N(%) 10,36 (10,06-10,66) %

As amostras foram analisadas sem nenhum tratamento prévio. A massa de amostra usada ficou entre 1,000 e 2,000 mg. A temperatura da coluna de combustão (na qual o carbono é oxidado a CO₂, o hidrogênio é oxidado a H₂O e o nitrogênio é transformado em óxidos de nitrogênio) é de 950 °C. Na coluna de redução (650 °C) os óxidos de nitrogênio são reduzidos a N₂. Os três gases formados e citados anteriormente passam por um detector de condutividade térmica.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura – MEV para as fibras

Pequenos emaranhados das fibras foram alocados em um suporte específico e submetidos à metalização com ouro, utilizando o aparelho BALTEC SCD 005 – Sputter Coater. As amostras foram visualizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR nas condições de 15kV e aumentos de 100 e 2700 vezes, ao microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6360LV e fotografadas para verificar a morfologia do material.

4.3.6 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica das amostras (30mg) foram avaliadas por termogravimetria, sob atmosfera oxidativa (O_2) com taxa de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ (da ambiente até $1000^\circ C$) Essa análise foi realizada no equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA851^o no Laboratório de Análises de Minerais (LAMIR) da UFPR.

4.3.7 Preparação dos filmes

O éster, em concentração de 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5 e 10% (m/m), foi misturado e disperso no PEAD através de um homogeneizador de laboratório modelo MH-50 da M.H. Equipamentos Ltda, numa temperatura de $200^\circ C$ e velocidades dos rotores 1800-3600rpm. Na seqüência, o material foi transferido para uma extrusora monorosca de laboratório para obtenção do filme. Temperaturas da extrusora: cabeçote: 130° ; Zona 3: 140° ; Zona 2: 130° ; Zona 1: 130° em 300rpm. Ambos os equipamentos alocados na Ioto International LTDA.

4.3.8 Análise dinâmico-mecânica – DMA

Para as medidas das propriedades dinâmico-mecânicas, as amostras foram prensadas na temperatura de $180^\circ C$, por 3 minutos a 4.000 lbs, e em seguida, resfriado a temperatura ambiente. Corpos de prova (com dimensões em média) de 10 mm de largura, 12 mm de comprimento e 0.1-0.2 mm de espessura foram analisadas em equipamento T.A. modelo QA 800 em modo de tensão. As medidas foram feitas a uma taxa de aquecimento de $3^\circ C \text{ min}^{-1}$, com frequência de 1 Hz. Foi empregada a faixa de temperatura entre $-125^\circ C$ até o ponto de fusão da amostra. Todo o procedimento foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

4.3.9 Ensaios de tração

Os ensaios de tração dos filmes PEAD/Fibra de celulose foram realizados no equipamento INSTRON 6657 alocado no departamento de química da UFPR com amostras em forma de gravatas medindo 4 cm de comprimento por 1 cm de largura à uma taxa de afastamento entre garras de 25mm/min em um célula de carga de 100 N.

4.3.10 Microscopia eletrônica de varredura – MEV para os filmes

Pequenos fragmentos dos filmes foram fixados em um suporte específico e submetidos à metalização com ouro, utilizando o aparelho BALTEC SCD 005 – Sputter Coater. As amostras foram visualizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR nas condições de 15kV e aumento de 10000 vezes, ao microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6360LV e fotografadas para verificar a morfologia do material.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos produtos

5.1.1 Síntese da carboximetilcelulose

Usando o algodão como fonte de celulose, a etapa inicial deste trabalho consistiu em realizar a reação da fibra com o ácido monocloroacético por meio da reação de Williamson (ADINUGRAHA, 2005). Um esquema reacional pode ser visto na Figura 7.

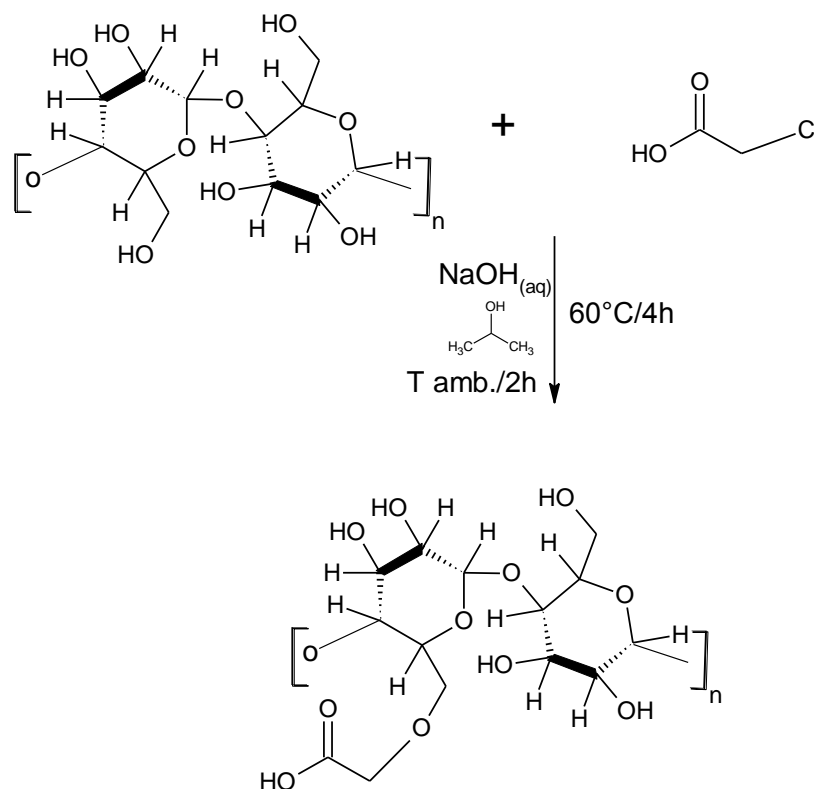


Figura 7 – Esquema básico de reação para obtenção da CMC (a substituição em uma hidroxila é ilustrativa).

Esta reação permitiu estabelecer as condições reacionais, como base para outras tentativas reacionais de incorporação de grupos alquila à fibra através de esterificação. A CMC sintetizada também serviu como precursor para as reações de esterificação, já que o objetivo principal deste trabalho era a compatibilização da fibra de celulose com o PEAD por meio da incorporação de grupos apolares na estrutura da celulose. Então, seguindo o roteiro descrito anteriormente, foi possível obter o produto,

visto que a reação se processa em condições brandas. Embora esta reação possa ser considerada rápida, a carboximetilcelulose obtida, se mostrou extremamente solúvel em água, um comportamento esperado para este tipo de modificação e oposto ao observado para a fibra de celulose, que apenas se solubiliza em uma mistura complexa de solventes e em condições muito específicas (HEINZE, 2001). Na análise por infravermelho (Figura 8), foi observado o surgimento da banda em 1650 cm^{-1} , característica de ácido carboxílico proveniente do grupamento carboximetil que agora faz parte da molécula (HEINZE, 1999).

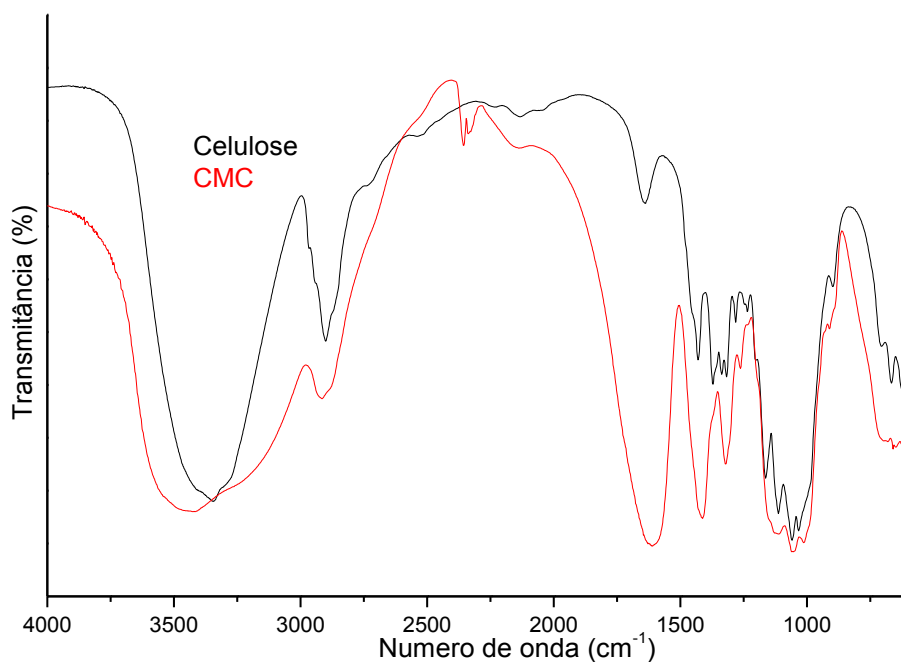


Figura 8 – Espectro de FTIR para a fibra de celulose e para a CMC obtida a partir do algodão.

5.1.2 Reações de eterificação

5.1.2.1 Reação de eterificação a partir da reação padrão de obtenção da CMC

Partindo das condições reacionais empregadas para a obtenção da CMC o primeiro passo foi realizar uma reação em condições idênticas às empregadas anteriormente apenas trocando o ácido monocloroacético por 1- cloro-octano (Figura 9) adequando as proporções estequiométricas dos outros reagentes. Como resultado e para as condições utilizadas, a reação não ocorreu, confirmado pela ausência da banda em 1106 cm^{-1} (Figura 10) característica do estiramento C-O da ligação éter no espectro do produto obtido por infravermelho quando comparado ao espectro padrão de celulose.

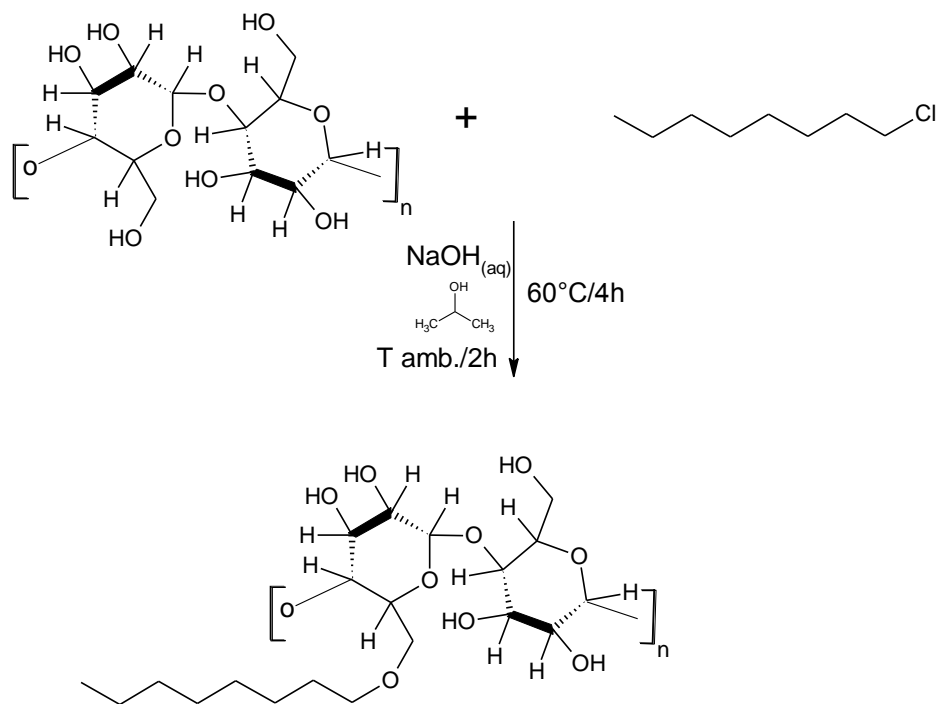


Figura 9 – Esquema de reação para obtenção do n-alkiléter de celulose a partir da reação padrão de obtenção de CMC.

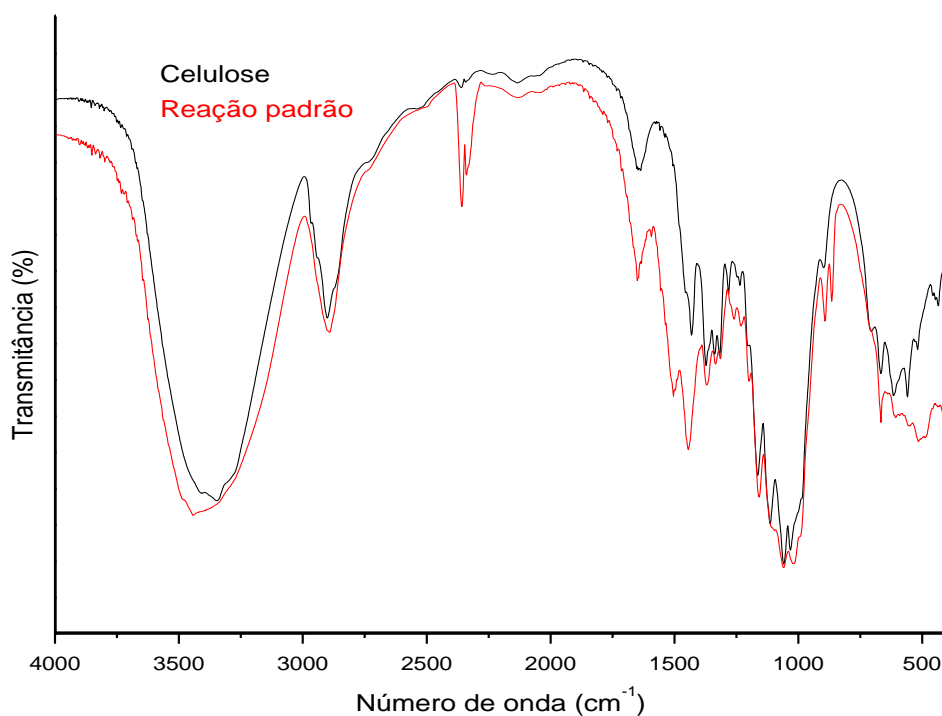


Figura 10 – Espectro de FTIR para a fibra de celulose e para o produto obtido.

O principal fator atribuído à falta de sucesso na reação foi a insolubilidade do haloalcano no meio reacional, uma vez que a reação já é realizada em meio heterogêneo, de forma que não estava havendo contato entre a fibra celulósica e todos os reagentes dispostos para a reação. Assim, algumas alterações experimentais foram exploradas e são descritas a seguir:

5.1.2.2 Reação de eterificação na ausência de água

Sendo o haloalcano pouco solúvel em água, esta não foi adicionada com o intuito de se obter uma melhor interação do reagente com o meio reacional e, por sua vez, com a fibra de celulose. Foi possível observar que o haloalcano solubilizou-se no isopropanol. No entanto, a etapa de alcalinização ficou comprometida uma vez que a solubilidade do NaOH sólido em isopropanol é muito baixa.

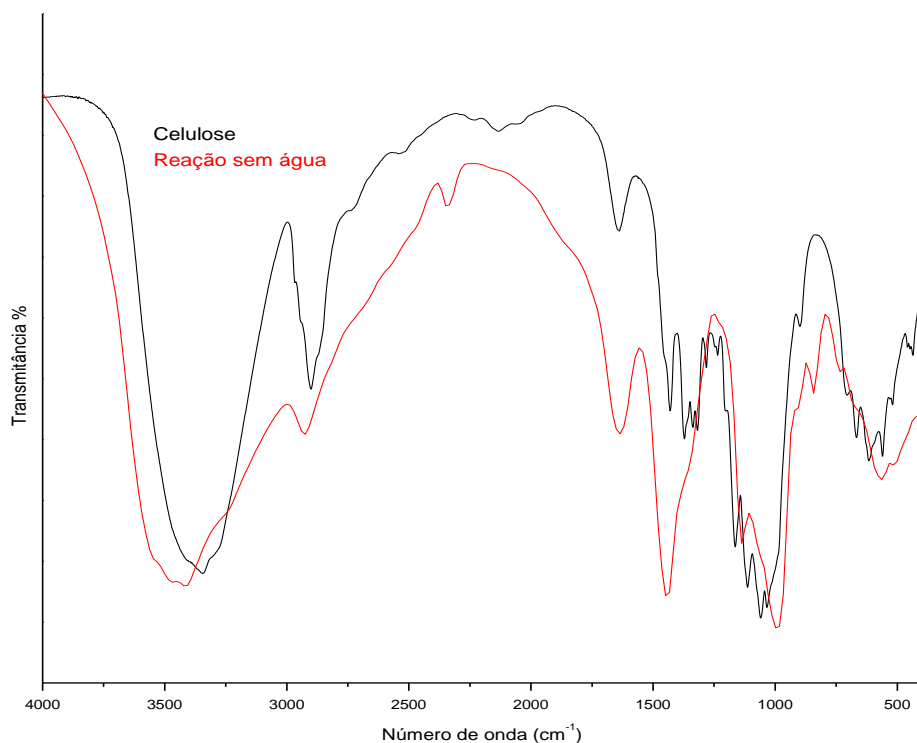


Figura 11 – Espectro de FTIR para a fibra de celulose e para o produto da reação sem água.

Foi possível observar pelo espectro na região do infravermelho (Figura 11) a ausência da banda em 1106 cm^{-1} característica da ligação éter e o aparecimento de bandas em 993 e 568 cm^{-1} sugerindo a formação de um alqueno terminal, devido à uma reação paralela de eliminação (Figura 12) de segunda ordem do 1-cloro-octano já que o meio é alcalino e temperatura elevada foi empregada.

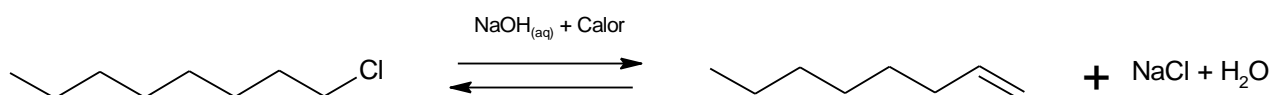


Figura 12 – Reação de eliminação de segunda ordem que pode ocorrer como reação lateral no sistema proposto.

5.1.2.3 Uso da álcali-celulose:

Diante dos resultados ainda insatisfatórios, optou-se por utilizar uma metodologia descrita por O'CONNELL et. al. (2008) e GURGEL et. al. (2008) na qual se obtém a chamada álcali-celulose, que nada mais é do que a celulose que sofre desprotonação de suas hidroxilas em um meio alcalino muito forte.

O espectro de FTIR para o produto obtido mostra que não houve alguma alteração significativa na estrutura da fibra o que era esperado. Ainda assim, o produto apresentou características intrínsecas da álcali-celulose tais como aumento do volume pela quebra das ligações de hidrogênio e a consequente incorporação do sódio às hidroxilas desprotonadas e coloração passando de branco para levemente amarelado como descrita na literatura (GURGEL et. al., 2008). A massa úmida correspondente à 15 mmol da fibra de celulose que sofreu o processo de alcalinização foi diretamente usada na reação posterior.

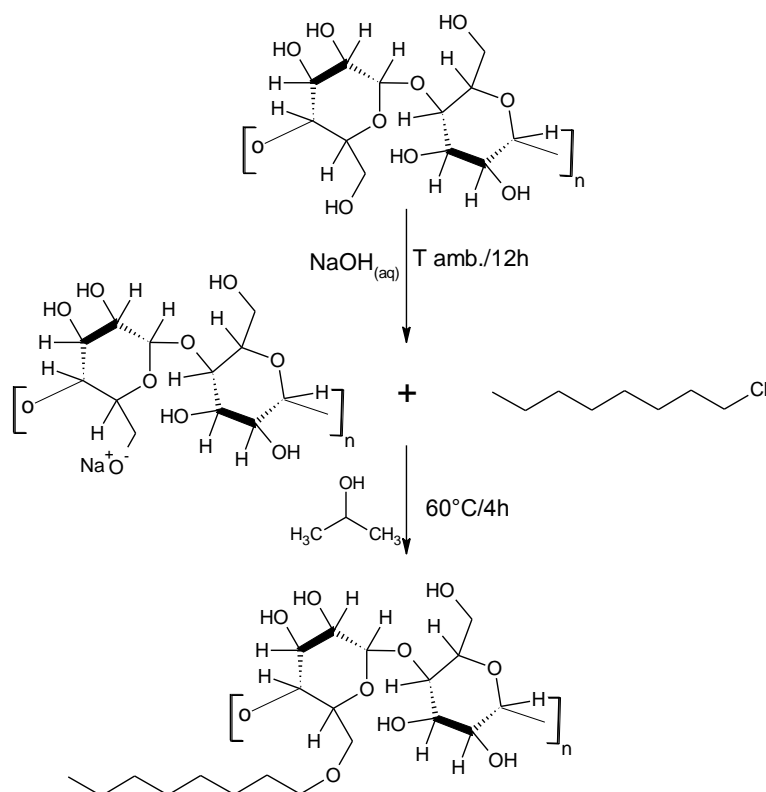


Figura 13 – Esquema de reação para obtenção da álcalicelulose e, a partir desta, o alquíler de celulose.

Com a minimização do uso de agentes muito polares foi possível observar que o meio reacional apresentou apenas duas fases, uma sólida (fibra) e outra líquida (isopropanol + 1-cloro-octano), esperadas por se tratar de uma reação heterogênea.

No entanto, observando os espectros de FTIR verificou-se que não houve a formação de éter alifático pela ausência da banda característica em 1106 cm⁻¹ e, com

o aparecimento das bandas em 993 e 568 cm^{-1} , pode-se admitir, novamente, a formação de um alqueno. Sendo assim pode-se sugerir que a presença de bases fortes, seja pela presença, mesmo que pequena, de solução de NaOH, favorece a reação paralela de eliminação de segunda ordem e dificultam a reação de incorporação do haloalcano à fibra (o esquema da reação de eliminação é mostrado na Figura 12), aliado à dificuldade de se observar, por infravermelho, uma modificação química que venha a ter ocorrido na superfície da fibra, mesmo que em pequena quantidade.

Na Figura 14 pode ser observado os espectros na região do infravermelho para o produto da reação de eterificação a partir da álcali-celulose e para a fibra de celulose.

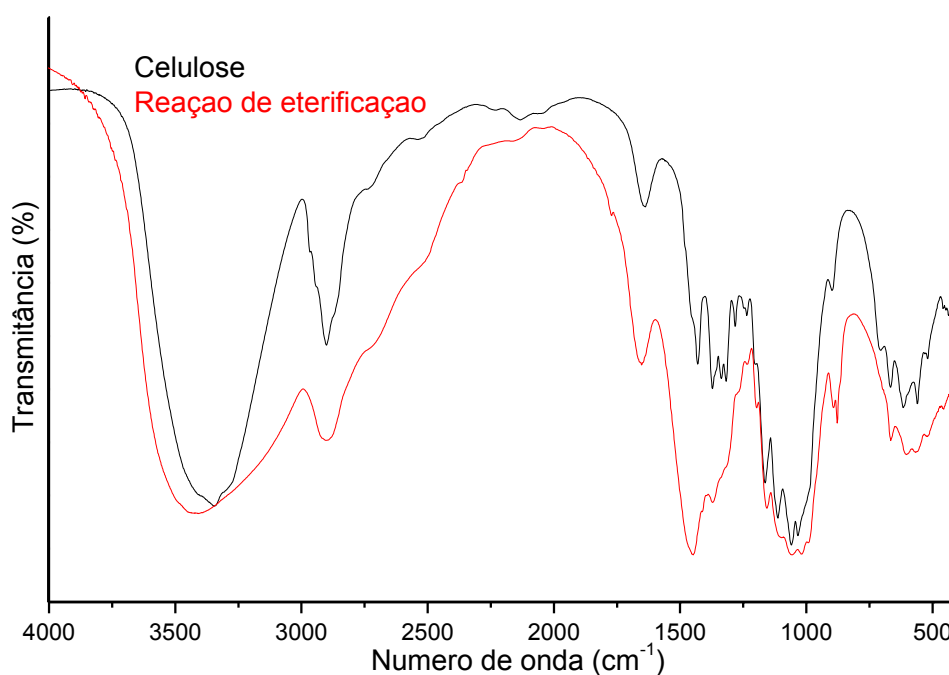


Figura 14 – Espectros de FTIR para a fibra de celulose e a fibra após a reação.

5.1.3 Reação de esterificação

Paralelamente, foi feita uma reação de esterificação na CMC obtida com fibra de algodão, usando n-octanol.

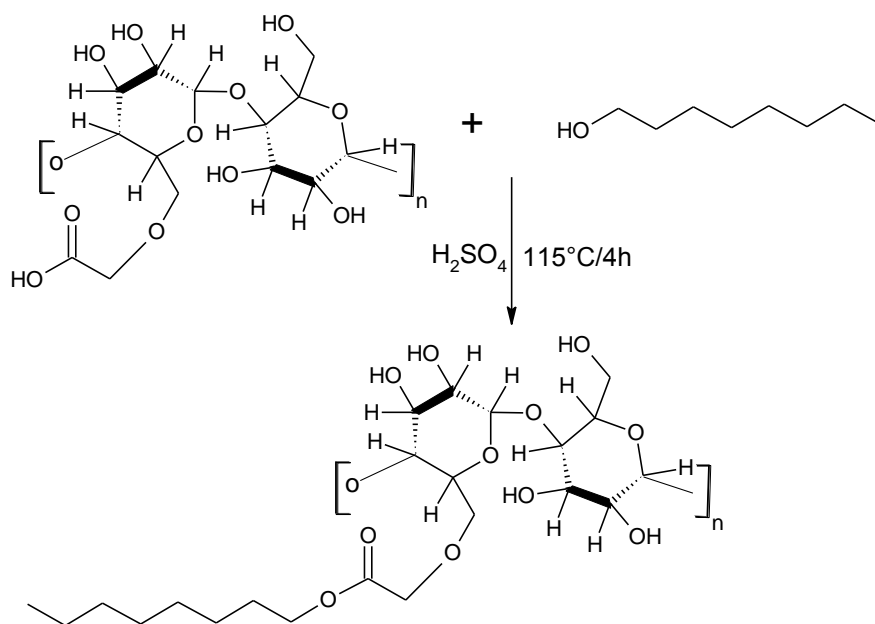


Figura 15 – Esquema de reação de obtenção do alquiléster de CMC.

Após algumas reações que não deram certo, observou-se que a temperatura de reação não podia ultrapassar 115°C, pois com o aumento desta, havia a completa degradação do material, pois a reação de esterificação é conduzida em meio ácido. Ainda assim, o tempo de reação não poderia ultrapassar 4 horas, pois após esse tempo foi observada a formação de um pó no fundo do balão o que sugeriu o início da degradação do material. No entanto, o tempo de 4 horas era o suficiente para se obter uma expressiva mudança de coloração de branco para marrom claro, o que serviu como parâmetro para o término da reação. Este fato, auxiliado pelo espectro do FTIR, que mostra o surgimento de uma banda intensa na região de 1745 cm⁻¹, evidenciando a formação do produto desejado. Na Figura 16 pode ser observado o espectro na região do infra-vermelho da reação e a comparação com o produto de partida.

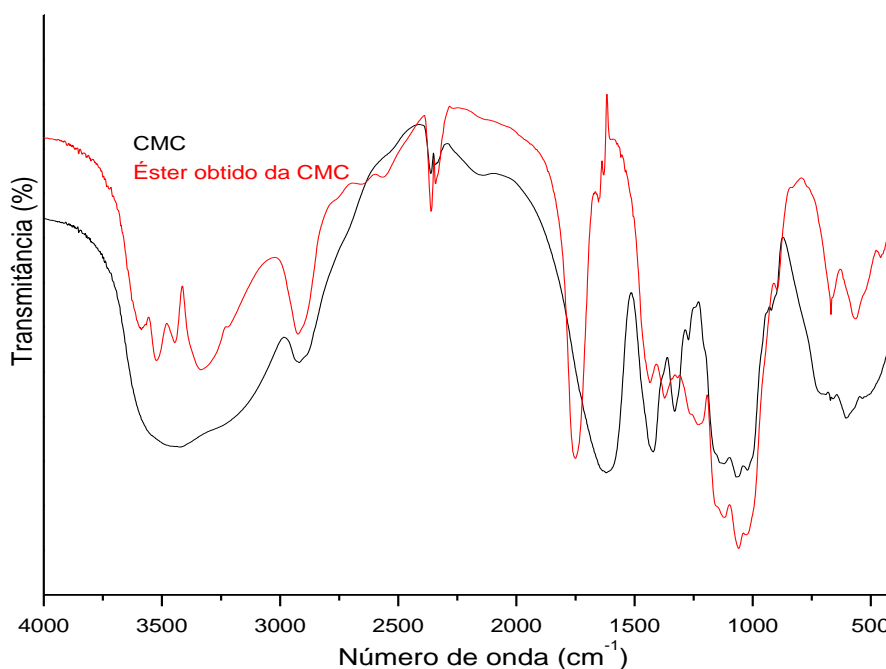


Figura 16 – Espectro de FTIR para a CMC esterificada.

5.2 Caracterização dos produtos

5.2.1 Determinação do grau de substituição da CMC sintetizada

A análise quantitativa utilizando cromatografia líquida de alta eficiência, para determinar o grau de substituição da celulose quando formada a CMC, foi feita segundo a metodologia desenvolvida por CARASCHI (1997).

O perfil cromatográfico mostrou a separação de 2,3,6-mono-O-carboximetil-glucose (pico 1), 2,3-, 2,6- e 3,6-di-O-carboximetil-glucose (pico 2), 2-, 3-, e 6-mono-O-carboximetil-glucose (pico 3) e glucose não substituída (pico 4). A presença de sais inorgânicos resulta num pico adicional de baixa resolução junto ao pico do eluente (CARASCHI, 1997).

Para a realização desta análise foi usada a composição química da fibra de algodão descrita por (MOHANTY et. al., 2000).

Tabela 3 – Composição química da fibra de algodão.

Fibra de algodão	Fração (%)
Celulose	94,0
Cinzas	1,2
Ácidos málicos, cítrico, etc.	0,8
Açúcares totais	0,3
Proteínas	1,3
Substâncias pécicas	0,9
Cera	0,6
Não dosados	0,9

Os resultados obtidos com a CMC hidrolisada são mostrados na Tabela 4 e correspondem ao cromatograma mostrado na Figura 17.

Tabela 4 – Resultados obtidos a partir da CLAE para a CMC.

Grupos	Pico	t_r(min)	Área do pico	% massa
Tri-sub	1	7,55	2372	79.51
Di-sub	2	8,14	62498	
Mono-sub	3	8,94	185023	
Glucose	4	10,35	156693	20.49

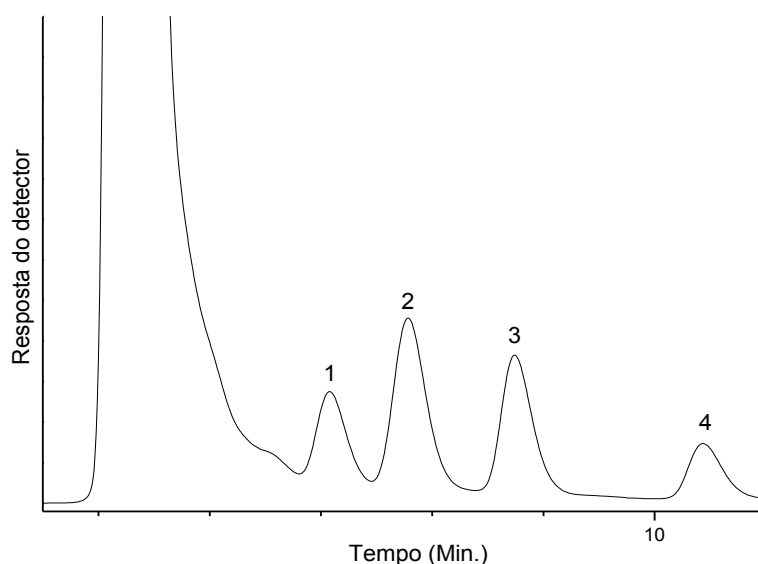


Figura 17 – Determinação quantitativa do grau de substituição da CMC sintetizada.

Para a determinação do grau de substituição, os valores experimentais obtidos foram comparados aos valores encontrados na literatura (CARASCHI, 1997). Levando

em conta a porcentagem de celulose na matriz analisada que neste caso foi de 94%, o grau de substituição aproximado para a CMC sintetizada foi de 0,95 e, desconsiderando os outros constituintes da fibra de algodão, pode-se dizer que mais de 84% da matriz de celulose sofreu parcial ou completa substituição em suas hidroxilas no que diz respeito a uma unidade de glucose.

5.2.2 Calorimetria exploratória diferencial

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica de análise térmica na qual a propriedade física medida é a diferença de temperatura entre amostra (A) e o material de referência (R) ($\Delta T = T_A - T_R$), enquanto ambos são submetidos a uma programação rigorosamente controlada de temperatura (MATOS e MACHADO, 2007). Na Figura 18 podem ser vistas as curvas de DSC para a celulose, CMC e a CMC modificada.

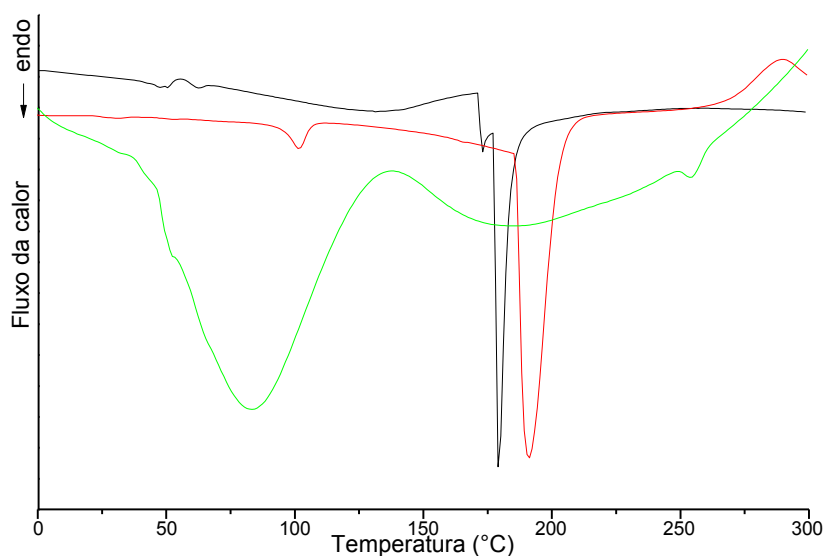


Figura 18 – Curvas de DSC para o algodão (preto), a CMC (vermelho) e o éster obtido a partir da CMC (verde)

A curva obtida por DSC para a celulose revelou uma temperatura de fusão em torno de 175°C. Contudo este comportamento é inesperado, pois a celulose é altamente cristalina e o aumento de temperatura promove a degradação antes que ocorra a fusão da mesma. A transformação da celulose em CMC parece aumentar a temperatura de fusão para 190°C. Este comportamento é mais plausível, pois agora o evento térmico aparece mais alargado e a introdução de um grupamento ácido acoplado a hidroxilas, faz com que as interações entre cadeias de celulose aumentem.

Uma banda bem larga em 80°C para a CMC esterificada é um indicativo de ponto de fusão. A incorporação de uma cadeia com 8 carbonos, além de diminuir as interações entre cadeias de celulose, dificulta a aproximação entre as mesmas. Contudo, é possível ver uma outra banda larga na faixa de 125°C a 250°C aproximadamente. Este comportamento parece indicar que existe uma variação no grau de esterificação do material, com regiões superficiais altamente substituídas, o que induz uma menor temperatura de fusão, já a parte interna da fibra, por problemas de acesso do reagente até a mesma deve ter um grau menor de substituição e com isso, uma maior temperatura de fusão.

5.2.3 Análise elementar

Com a dificuldade de se caracterizar a fibra através de técnicas convencionais e eficazes, usou-se a análise elementar para quantificar a substituição realizada nas hidroxilas da fibra. A quantificação do número de carboxilas introduzidas na fibra de algodão por mero da fibra celulósica é um parâmetro importante para determinar como o éster é introduzido na cadeia de celulose, e como ele afeta as propriedades mecânicas e químicas desta fibra.

Tabela 5 – Porcentagem experimental e teórica para a fibra de algodão, a CMC e o éster de CMC.

	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Razão C/O	Hidrogênio (%)
Fibra de celulose experimental	51,48	42,05	1,22	6,40
Fibra de celulose Teórico	48,69	44,51	1,09	6,80
CMC	56,05	38,37	1,46	5,54
CMC teórico 1 incorporação	44,90	43,48	1,03	5,93
Alquiléster de CMC	68,61	26,48	2,59	4,87
Alquiléster de CMC Teórico	56,22	35,50	1,58	8,28

O cálculo teórico para o teor de carbono (C), oxigênio (O) e hidrogênio (H) para a fibra de algodão pura, CMC e a CMC esterificada não corresponde aos valores encontrados para as amostras analisadas, como pode ser visto na tabela acima. Portanto é possível que impurezas estejam presentes na fibra de algodão, a qual pode ter sido adquirida seja em algum momento do manuseio bem como entre uma reação e outra e até mesmo na estrutura da fibra de celulose, visto que o algodão é adquirido em grau farmacêutico.

Contudo é possível observar que a relação carbono/oxigênio do cálculo teórico tende a se aproximar dos valores para a relação C/O do valor analisado, isso mostra que a incorporação tanto do ácido cloroacético quanto do n-octanol deve estar próximo de uma molécula por unidade de mero.

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV para as fibras

Nas Figuras 19, 20 e 21 são mostradas respectivamente as fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a fibra de algodão, a CMC e o éster obtido a partir da CMC. De modo geral, pode-se observar que o diâmetro das fibras, em todos os estágios, permaneceu semelhante e, quanto à superfície, é possível notar uma diferença, principalmente da fibra de algodão para a carboximetilcelulose, tal diferença deve estar relacionada com as mudanças observadas nas características físico-químicas do material. Quando se observa o emaranhado de fibras é possível observar que as fibras de CMC estão mais aglomeradas, isto se deve ao fato da carboximetilcelulose ser um material muito higroscópico e quando submetido à umidade faz com que as mesmas fiquem mais próximas permitindo maior compactação como visualizado no MEV.

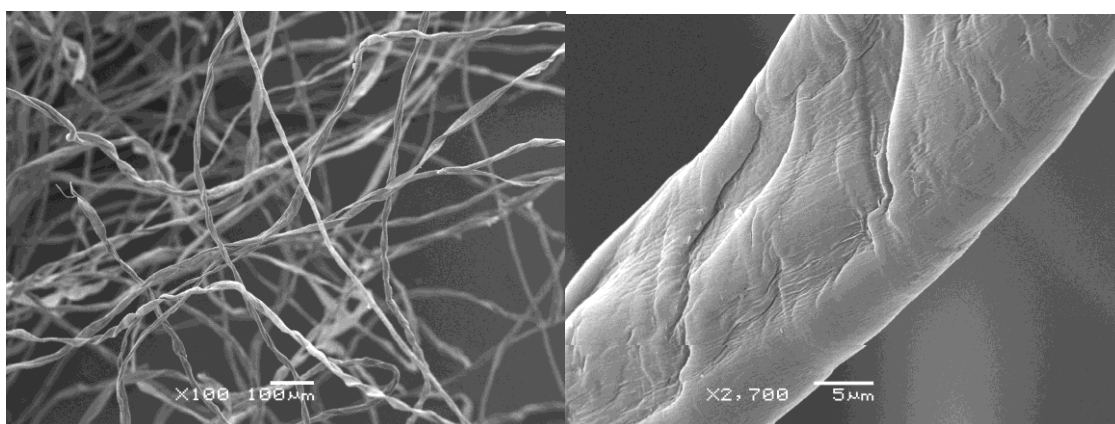


Figura 19 – Fotomicrografias com aumentos de 100 e 2700x para a fibra de algodão.

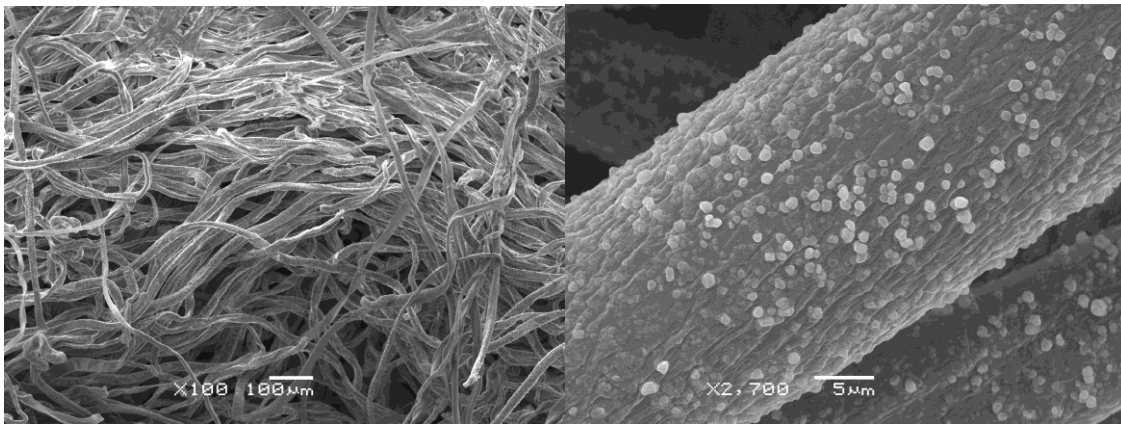


Figura 20 – Fotomicrografias com aumentos de 100 e 2700x para a fibra de CMC.

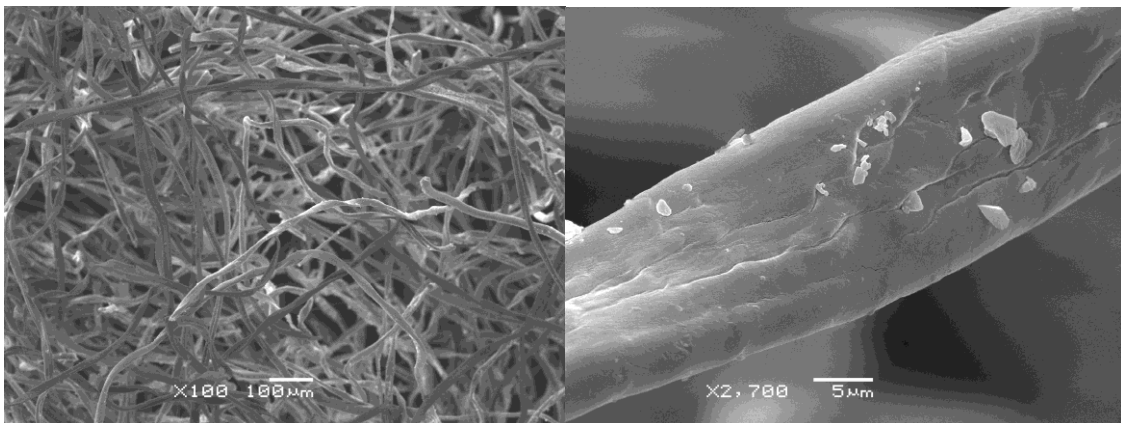


Figura 21 – Fotomicrografias com aumentos de 100 e 2700x para a fibra de CMC esterificada.

5.2.5 Análise termogravimétrica – TGA

A termogravimetria é uma análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de aumento de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição (MATOS e MACHADO, 2007).

As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente, enquanto outras informações obtidas a partir de uma curva de TGA são de natureza empírica, visto que as temperaturas dos eventos térmicos são dependentes de parâmetros relacionados às características das amostras e/ou fatores instrumentais.

Os gases gerados pela pirólise de celulose consistem principalmente de H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , vestígios de compostos orgânicos gasosos de maior massa molar e vapor de água (YANG et. al., 2007). Este é um processo extremamente

complexo, geralmente submetido a uma série de reações (EVANS e MILNE, 1987). Para avaliar a mais simples característica deste processo de degradação que é a temperatura em que ocorre a máxima degradação do material, tornou-se interessante a derivatização da curva de TG (DTG), assim, a extremidade do pico DTG é a temperatura correspondente para a taxa de degradação máxima e a área do pico delimita a variação de massa sofrida pela amostra. As curvas TG da celulose, da CMC e do éster de CMC, são mostrados na Figura 19 e, as curvas DTG correspondentes, na Figura 20.

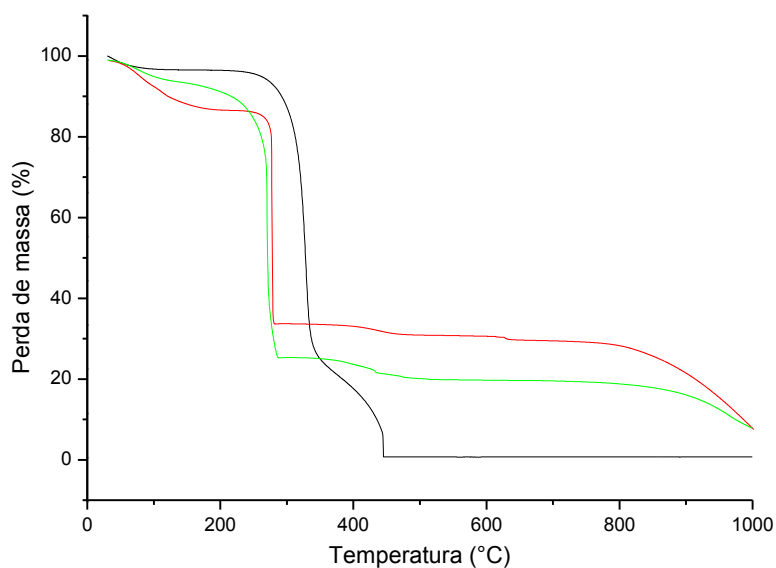


Figura 22 – Curvas termogravimétricas para o algodão (preto), a CMC (vermelho) e o éster obtido a partir da CMC (verde).

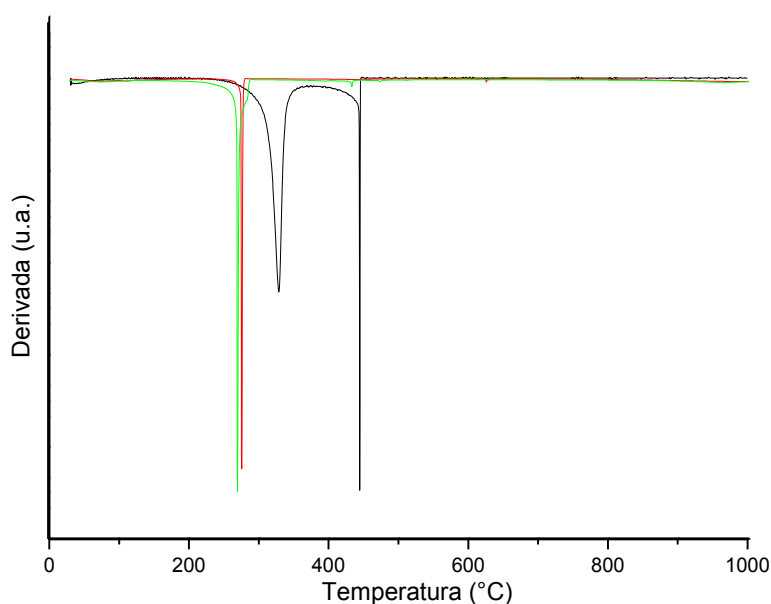


Figura 23 – Primeira derivada das curvas termogravimétricas para o algodão (preto), a CMC (vermelho) e o éster obtido a partir da CMC (verde).

A curva termogravimétrica para a fibra de algodão sugeriu duas temperaturas de degradação para a fibra celulose, o que se confirmou após a derivação da curva. Estes valores são 327°C e 444°C, estão próximos aos valores relatados na literatura (SHIMADA et. al., 2008 e SOARES et. al., 1995) e são atribuídos às porções amorfas e cristalinas da fibra de algodão respectivamente. As curvas de TGA para o sal alcalino de CMC e o éster de CMC mostram valores inferiores de temperatura de degradação em relação à celulose. Em conformidade com estes dados, a inserção do grupamento carboximetilado diminuiu a estabilidade térmica do biopolímero, uma vez que esta fibra sofre um processo severo de alcalinização alterando suas ligações intermoleculares. No entanto, após a inserção do grupamento alquila não se observa uma alteração significativa na estabilidade térmica do material com suas temperaturas de degradação máxima ficando em torno de 275°C para a CMC e 270°C para o éster de CMC. Em segundo lugar, a influência das forças intermoleculares no processo de pirólise já foi estudado para a celulose (ANTAL e VÁRHEGYI, 1995). Este achado confirma que as forças intermoleculares que agem na celulose cuja principal é a ligação de hidrogênio e na CMC entre o cátion e o ânion ditam a estabilidade térmica. Ainda, diferentes graus de ionização podem também afetar o grau de captação de umidade o que torna a CMC tão higroscópica, fato também revelado na análise por TGA quando observado a banda de perda de água na faixa de 0°C a aproximadamente 200°C.

5.2.6 Preparação dos filmes

A preparação dos filmes consistiu apenas na pesagem dos materiais, a homogeneização e o processamento pela extrusora. O fato interessante notado foi a alta miscibilidade da fibra (após todas as etapas de sua modificação química) no PEAD, fato este que não era observado quando a fibra de algodão sem nenhuma modificação ou a carboximetilcelulose eram misturadas à matriz polimérica. Diante dessa observação pode-se sugerir que aqui parte do objetivo principal foi alcançado: a compatibilização da fibra de celulose com o polietileno de alta densidade.

5.2.7 FTIR dos filmes

A fim de garantir que a fibra modificada, o éster de CMC, estava presente no filme de PEAD, foi utilizada a técnica de FTIR. O espectro é mostrado na Figura 24.

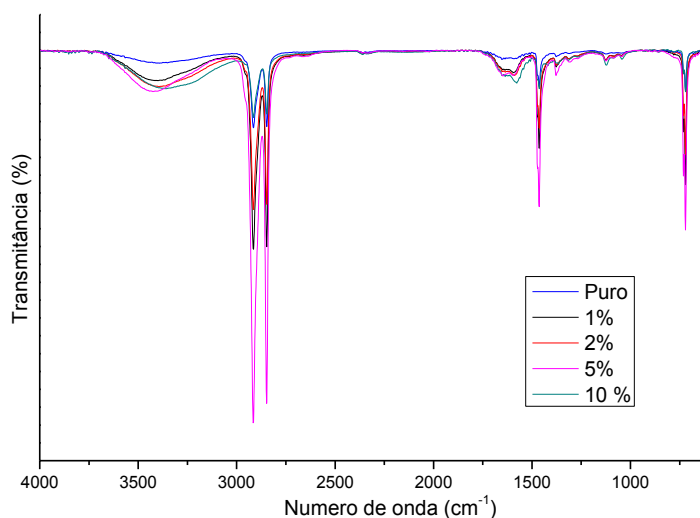


Figura 24 – Espectro de FTIR para os filmes de PEAD puro e diferentes concentrações do éster de CMC.

De modo geral, pode-se observar um aumento na intensidade das bandas referentes às hidroxilas e carbonilas presentes no espectro. A banda que vai aproximadamente de 3000 a 3600 cm^{-1} abrange as funções ácido carboxílico e álcool e seu aumento já era esperado uma vez que a fibra modificada, devido a sua modificação superficial, deve apresentar muitas hidroxilas em sua composição, podendo ainda apresentar algumas porções da função ácido carboxílico proveniente de porções de CMC que não foram esterificadas. As bandas em 716, 1462, 2844 e 2911 cm^{-1} são atribuídas às porções parafínicas do PEAD e a região mais importante observada é a que vai de aproximadamente 1525 a 1700 cm^{-1} que é melhor mostrada na Figura 25.

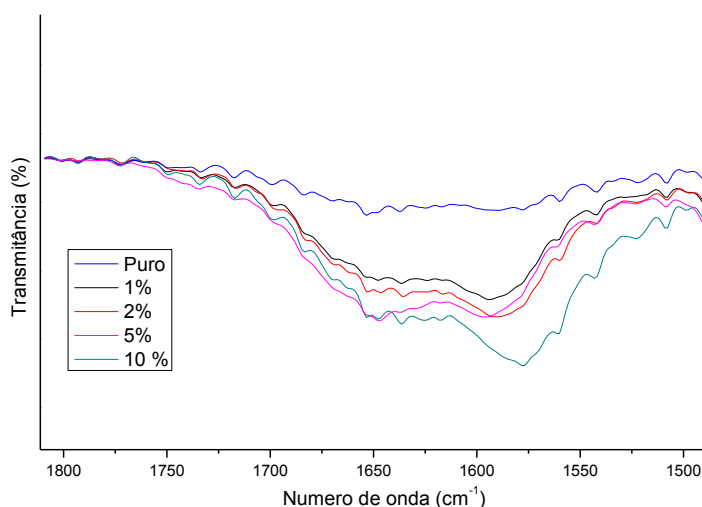


Figura 25 – Porção do espectro de FTIR para os filmes de PEAD puro e diferentes concentrações do éster de CMC.

Observando apenas a parte do espectro que é responsável pelo aparecimento ou não da banda característica de função éster, percebe-se que a mesma encontra-se deslocada, pois deveria estar na região que vai de 1650 a 1750 cm^{-1} , no entanto, encontra-se na região de 1575 a 1700 cm^{-1} . Este deslocamento e muitos outros relacionados a outros termoplásticos já foram observados e relatados por KOENIG (1992) em que o autor sugere que a interação da matriz polimérica com a substância a ser analisada é a responsável por esse deslocamento. De acordo com a Figura 25, houve um crescimento gradativo na intensidade da banda, de acordo com o aumento na porcentagem de fibra modificada. Esta observação permite afirmar que o éster de CMC realmente está presente no filme em todas as concentrações analisadas.

5.2.8 Análise Mecânico-dinâmica (*Dynamic Mechanical Analysis – DMA*)

A análise por DMA, de maneira geral, permite avaliar o comportamento de polímeros, em seu estado puro ou em composições mediante a aplicação de uma tensão vibracional, em função da temperatura.

Para o presente trabalho, a análise foi feita com o objetivo de determinar o efeito da adição da carga de celulose modificada na matriz de polietileno, principalmente considerando os comportamentos elástico e viscoso, separadamente. Na Figura 26 é possível observar a variação no módulo elástico (E') em função da temperatura para o polietileno de alta densidade puro, e para os compósitos contendo 1, 2, 5 ou 10 % (m/m) de celulose modificada. Observando as análises caso a caso, foi verificado que ocorreu uma diminuição no valor de E' para todas as composições, sendo este decaimento observado na faixa de -100 a 25 $^{\circ}\text{C}$, indicando um aumento na flexibilidade da matriz polimérica, normalmente associado à mobilidade segmental da fase amorfa. Com a adição da celulose modificada, ocorreu um ligeiro aumento no valor do módulo elástico sugerindo um aumento na rigidez da mistura, provavelmente atribuído ao efeito reforçante da celulose modificada, com a transferência de tensões da matriz para a carga. Este efeito, porém, foi mais pronunciado quando a concentração da carga foi igual a 2% (m/m). Após esta concentração, o valor do módulo permaneceu similar ao do polietileno puro, sugerindo que pode haver um limite de compatibilidade entre os componentes da mistura. Também pode ser observado que a introdução da celulose modificada no PEAD causou um aumento do componente elástico em temperaturas maiores do que - 10 $^{\circ}\text{C}$, aproximadamente.

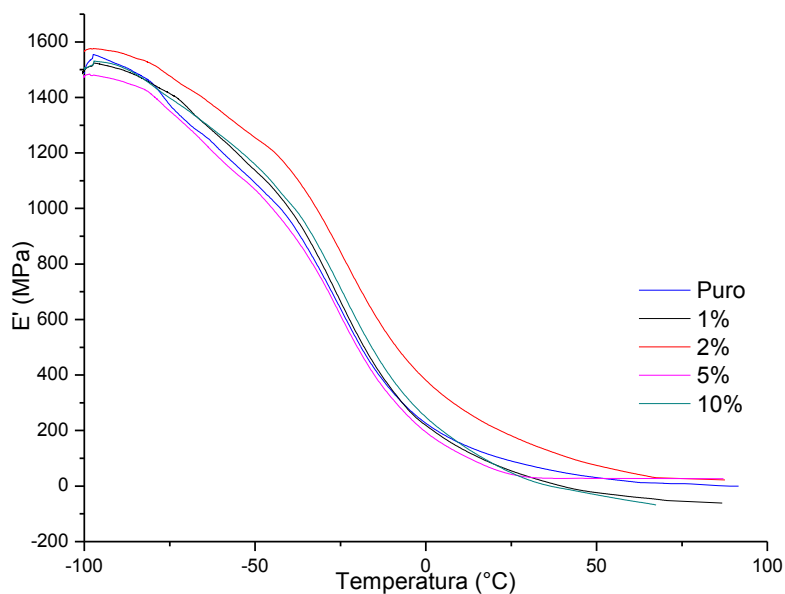


Figura 26 – Análise por DMA para os filmes de PEAD puro e dos compostos nas concentrações de 1, 2, 5 e 10%.

5.2.9 Ensaio mecânico de tensão versus deformação

Valores de propriedades mecânicas tais como resistência à tração, módulo de elasticidade, alongação, entre outros, podem servir como base de comparação do desempenho mecânico dos diferentes polímeros, assim como para a avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (reforços, cargas, aditivos, plastificantes), para especificações e etc. (CANTO e PESSAN, 2007).

Para melhor entender as características conferidas ao PEAD quando misturado à fibra modificada, foram feitos ensaios de tensão *versus* deformação para os filmes com 1; 2; 5 e 10% m/m de fibra de celulose modificada quimicamente. Os resultados dos ensaios de resistência mecânica sob tração foram obtidos como curvas do tipo tensão *versus* deformação. Tais ensaios foram realizados através de uma solicitação do material sob condições controladas de deformação a velocidade constante, até a ruptura do material. Durante o experimento, a tensão suportada pelo material e a deformação a ele imposta foram registrados. Na tabela 6 são mostrados estes resultados.

Tabela 6 – Resultados obtidos dos ensaios de tração para os compósitos PEAD/Fibra de celulose modificada quimicamente.

	Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura %	Módulo de elasticidade (MPa)
PEAD Puro	11,63 ± 0,18	137,5 ± 2,1	227 ± 55
PEAD/Celulose Modificada (99/01)	15,71 ± 0,31	125,1 ± 7,3	237 ± 18
PEAD/Celulose Modificada (98/02)	12,52 ± 0,37	85,3 ± 12,3	252 ± 30
PEAD/Celulose Modificada (95/05)	9,71 ± 0,28	102,4 ± 20,4	284 ± 15
PEAD/Celulose Modificada (90/10)	8,52 ± 0,20	124,3 ± 25,3	177 ± 13

Relacionado ao desempenho mecânico, neste caso, a propriedade mais importante consiste no Módulo de Elasticidade sob Tração ou Módulo de Young. Este é definido como a razão entre a tensão de tração nominal e a deformação correspondente, abaixo do limite de proporcionalidade do material e é expressa em força por unidade de área (MPa) (CANTO e PESSAN, 2007).

As relações de tensão *versus* deformação de muitos plásticos não seguem a lei de Hooke. Esta é uma lei da física que está relacionada à elasticidade dos corpos e que serve para calcular a deformação causada pela força exercida sobre um corpo. Estes materiais apresentam desvios desta lei para tensões abaixo do limite elástico, que é definido como a maior tensão que o material é capaz de suportar sem que haja deformação permanente. Para tais materiais, o módulo de elasticidade, neste caso tangente, é tomado como a inclinação da curva tensão *versus* deformação para baixas tensões e deformações (CANTO e PESSAN, 2007). Na Figura 27 pode ser observado o comportamento do módulo elástico em relação à concentração de éster adicionado. Pode ser visto que o módulo tende a aumentar até o valor de 5% de fibra adicionada e, a partir deste valor, nota-se que o módulo cai rapidamente. Geralmente a adição de fibra aumenta o módulo e este aumento tende a ser proporcional à quantidade adicionada, quando o módulo começa a cair em concentração menor do que 20%, é possível que o mecanismo de reforço, esteja perdendo sua eficiência pela aglomeração das fibras com o nível de saturação da matriz sendo ultrapassado.

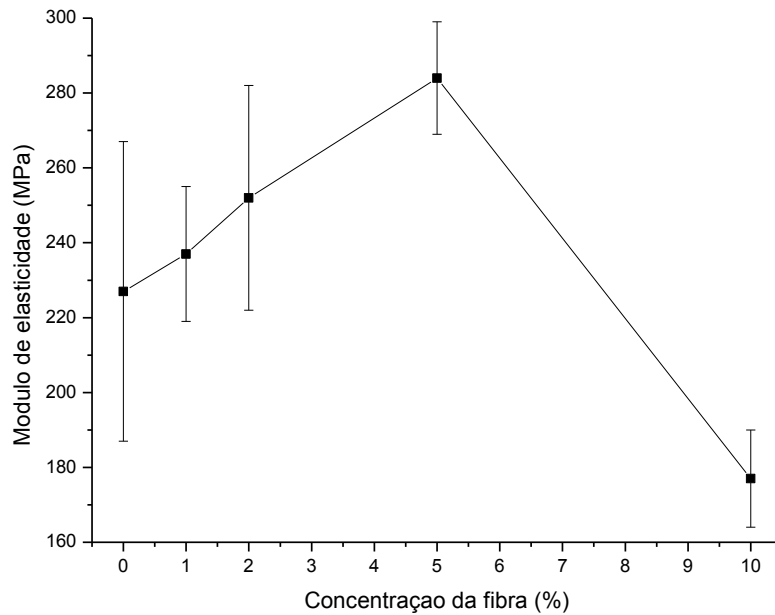


Figura 27 – Variação do módulo de elasticidade obtido a partir do ensaio de tensão versus deformação dos filmes de PEAD/fibra modificada.

Quanto a resistência à tração no ponto de ruptura, que diz respeito à máxima tensão sob tração sustentada pelo corpo de prova durante o ensaio tração, os resultados estão dispostos na Figura 28. A tensão no ponto de ruptura tende a cair com a adição de fibras, mas não foi o comportamento observado neste caso, com o aumento da mesma para os filmes com concentração de 1% da fibra modificada e as demais permanecendo num valor muito próximo ao observado para o filme de polietileno puro.

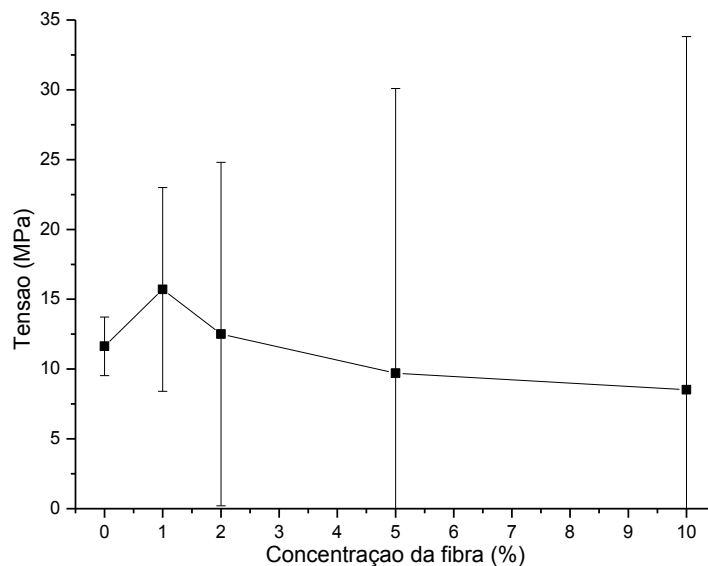


Figura 28 – Variação da tensão no ponto de ruptura obtido a partir do ensaio de tensão versus deformação dos filmes de PEAD/fibra modificada.

Ainda foi possível observar a Elongação percentual, que se trata da distância máxima que o material alcança antes do início do processo de ruptura, ou seja, é o incremento da distância entre marcas a um determinado estágio de extensão (L) relativo ao comprimento original (L_0) geralmente expresso em percentual (%) ($\Delta L = L/L_0$) (CANTO e PESSAN, 2007). Na Figura 29 são mostrados estes resultados. Em geral, a literatura mostra que a adição de fibras faz com que a capacidade de deformação de qualquer polímero diminua drasticamente, o que não foi observado aqui, este comportamento indica que as forças que atuam no sistema são dependentes da capacidade do modificante em atuar como agente de ligação entre a celulose e o polietileno.

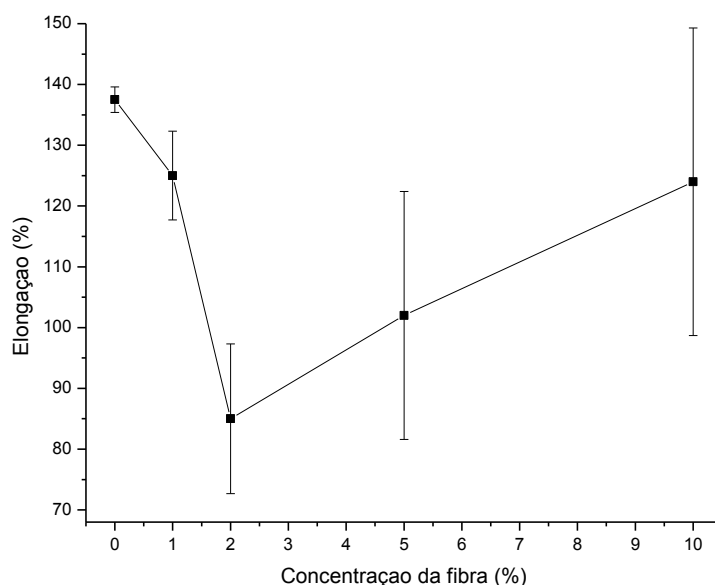


Figura 29 – Variação da elongação percentual obtida a partir do ensaio de tensão *versus* deformação dos filmes de PEAD/fibra modificada.

5.2.10 Microscopia eletrônica de varredura – MEV para os filmes

A adição de fibra de algodão pura ou no estágio de CMC ao PEAD mostrou macroscopicamente que os mesmos são incompatíveis, pois não foram dispersas homoganeamente, gerando regiões de alta densidade de fibras, apresentando uma composição com propriedades mecânicas pobres. Os filmes revelaram uma qualidade mecânica tão baixa, que podiam ser esticados com a própria mão. Quando o material modificado quimicamente foi incorporado nas concentrações indicadas, não foi possível observar a fibra no filme de PEAD, em qualquer uma das concentrações usadas, indicando uma ótima dispersão.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que as amostras dos filmes com diferentes concentrações possuem uma superfície homogênea, sem segregação de fases (Figuras 34 e 35).

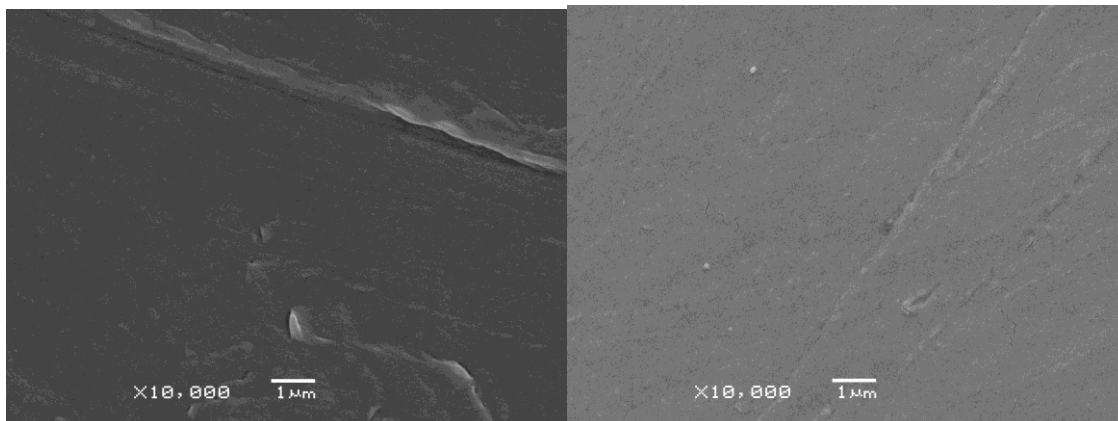


Figura 30 – MEV com aumento de 10000x para os filmes de PEAD puro e para o filme com a concentração de 1%.

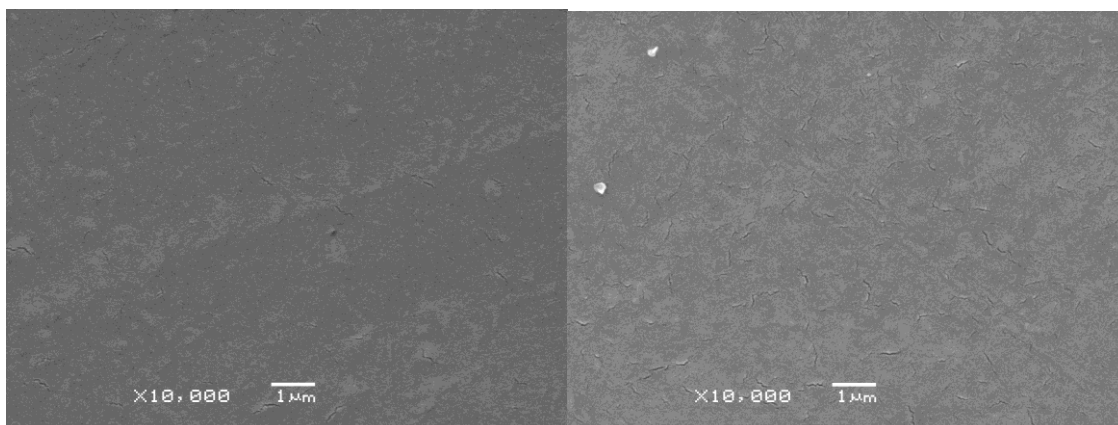


Figura 31 – MEV com aumento de 10000x para os filmes de com a concentração de 2 e 5%.

6. CONCLUSÕES

- A reação de obtenção da carboximetilcelulose usando ácido monocloroacético ocorreu mais facilmente do que a reação com o cloreto de n-octila. O ácido, além de ter menor cadeia hidrocarbônica, possui um carbono mais nucleofílico, devido à presença do grupo carbonila no carbono vizinho. Estes fatores favorecem a reação de substituição nucleofílica usando o ácido cloro acético.
- Uma das rotas sintéticas investigadas neste trabalho foi a conversão direta de um haloalcano no éter correspondente, usando a técnica de Williamson. Contudo, esta estratégia não foi alcançada por vários fatores, dos quais pode ser destacada a possível reação lateral de eliminação de ácido halogenídrico correspondente, gerando uma insaturação C=C, via um mecanismo de segunda ordem. Além disso, a insolubilidade do hidrocarboneto halogenado em água também contribuiu para que a reação não acontecesse de maneira satisfatória.
- A CMC esterificada é de rápida e fácil obtenção em comparação à reação de eterificação, embora se empregue grupamentos alquila de cadeia longa em ambas as reações, pois a reação de esterificação ocorre nos grupamentos carboximetiléster que estão situados ao longo de toda superfície da fibra.
- Os métodos de caracterização dos produtos obtidos são muito limitados pelo fato do material de partida se tratar de uma fibra de algodão, que é solúvel apenas em um complexo sistema de solventes. Estes podem interferir nos métodos de caracterização mais precisos como a ressonância nuclear magnética ou a cromatografia em fase gasosa, acoplada à espectrometria de massas.
- Os filmes obtidos em todas as concentrações demonstraram que ocorreu a efetiva compatibilização da fibra de algodão com o polietileno de alta densidade.
- Os ensaios mecânicos mostraram uma grande variação nos resultados, o que pode sugerir que vários processos mais complexos de ruptura podem estar ocorrendo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADINUGRAHA, M. P.; MARSENO, D. W.; Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem, *Carbohydrate Polymers* v.62 p.164–169 (2005).

AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J.; “Analysis and Performance of Fiber Composites” John Wiley & Sons, ed. 1, New York, (1980).

AGNELLI, J. A. M.; SANTOS, A. S. F.; MANRICH, S.; Tendências e desafios da reciclagem de embalagens plásticas. *Polímeros* v.14, nº5 p.307-312 (2004).

ALLEN, S. M.; THOMAS, E. L. “The structure of materials” John Wiley & Sons, ed 1 (1999).

ANTAL JR., M.J.; VÁRHEGYI, G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* v.34 p.703–717 (1995).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (Abiplast). Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico (2006).

ATALLA, R. V.; ELLIS, J. D.; SCHOEDER, L.R. Some effects of elevated temperatures on the structure of cellulose and transformation. *J. Wood Chem. Technol.* v.4 p.113-114 (1984).

BELGACEM, M.N.; GANDINI, A.; The surface modification of cellulose fibers for use as reinforcing elements in composite materials, *Compos. Interface* v.12 nº1–2 p.41–75 (2005).

BERMAN, M.; “Tudo que é sólido se desmancha no ar” Schwartz, Ed 1, São Paulo, 1990.

BILLMEYER, F. W. J. "Textbook of Polymer Science" Wiley Interscience, USA (1984).

BLEDZKI, A. K.; and GASSAN, J.; Composites reinforced with cellulose based fibers, *Prog. Polym. Sci.* v.24 n°2 p.221–274 (1999).

BODIG J.; JAYNE, B. A. "Mechanics of Wood and Wood Composites". Krieger Publ. Comp. Malabar, 1993.

BOKER, A. A.; MILES, M.J. "Molecular imaging of cellulose: microscopy" New York: BIOforum international p.96-100 (1997).

BROWN, R.M.; SAXENA, L.M.; KUDLICKA, M. Cellulose biosynthesis in higher plants. *Trends plant sci.* v.1 n°5 p.149-156 (1996).

BOTARO, V. R.; GANDINI, A.; Chemical modification of the surface of cellulosic fibers. 2. Introduction of alkenyl moieties via condensation reactions involving isocyanate functions, *Cellulose* v.5 (1998).

CANTO, L. B.; PESSAN, L. A.; – "Resistência à tração, flexão e compressão" Em: CANEVAROLO, S. V.; – "Técnicas de caracterização de polímeros" Artliber, São Paulo, 2º ed (2007).

CARASCHI, J.C.; ROCHA, G.J.M.; CAMPANA Fº, S.P.; Determination of the substituent pattern of carboxymethylcellulose by using high performance liquid chromatography. *Fifth Brazilian Symposium on the Chemistry of lignins and other wood components* pp.99-106 Brazil (1997).

CARVALHO, L. H.; LEO, A. L.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E.; "Lignocellulosic-plastics composites", USP and UNESP Brazil (1997).

COLOM, X.; CARRASCO, F.; PAGES`C, P.; CANÃVATE, J.; Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites, *Compos. Sci. Tech.* v.63 p.161–169 (2003).

COSTA, T. H. S. Preparação e caracterização de compósitos a base de polipropileno e fibras de madeira Tese (Doutorado) Rio de Janeiro: UFRJ, IMA, (1997).

COWIE, J.M.G. – “Polymers: Chemistry and Physics of Moderns Materials”, Blackie Academic & Professional, London (1991).

D’ALMEIDA, J. R. M. “Propriedades mecânicas da fibra de juta” Ciência e Cultura, IMEIRJ, Rio de Janeiro, (1987).

DEMIR, H.; ATIKLERA, U.; BALKOSEA, D.; TIHMINLIOGLUA, F.; The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites, *Composites A* v.37 p.447–456 (2006).

DOAK, K. W. – “Ethylene Polymers”. Em: MARK, H. M.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G. – “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, John-Wiley & Sons, New York, v.6 (1986).

EVANS, R.J.; MILNE, T.A.; *Energy Fuels* v.1 p.123–137 (1987).

EICHHORN, S. J.; BAILLIE, C. A.; ZAFEIROPOULOS, N.; MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P.; DUFRESNE, A.; Review: current international research into cellulosic fibers and composites, *J. Mater. Sci.* v.36 nº9 p.2107–2131 (2001).

FENGEL, D.; WEGNER, G. “Wood chemistry, ultrastruture and reactions.” New York: Walter de Gruyter, (1989).

FINCH, P.; ROBERTS, J.C.; “Cellulose chemistry and its applications” New York: John Wiley & Sons p.312-343 (1985).

FREIRE, C.S.R.; SILVESTRE, A.J.D.; NETO, C.P., BELGACEM, M.N.; GANDINI, A.; Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties, *J. Appl. Polym. Sci.* v.100 n°2 p.1093–1102 (2006).

GATENHOLM, P.; FELIX, J.; “Wood fiber/polymer composites: fundamental concepts, process, and material options” Forest Product Society Madison (1993).

GEORGE, J.; SREEKALA M. S.; THOMAS, S.; A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites, *Polym. Eng. Sci.* V.41 p.1471 (2001).

GUITIÁN, R.; Evolução dos conceitos de polímero e de polimerização, *Plástico Moderno*, nº246 p.45 (1995).

GURGEL, L. V. A.; KARNITZ, O.; DE FREITAS, R. P.; GIL, L. F.; Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. *Bioresource Technology* v.99 p.3077–3083 (2008).

HEMAIS, C. A.; Polímeros e a Indústria Automobilística. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* v.13 n°2 p. 107-114 (2003).

HENGLEIN, F. A.; “Tecnologia Química” - Segunda Parte – Urmo, S. A. Ediciones, Spaña (1977).

HEINZE, T.; PFEIFFER, K.; Studies on the synthesis and characterization of carboxymethylcellulose. *Die Angewandte Makromoleculare Chemie* v.266 p.37-45 (1999).

HEINZE, T.; LIEBERT, T.; Unconventional methods in cellulose functionalization *Prog. Polym.Sci.* v.26 p.1689-1762 (2001).

HERTH, W. Arrays of plasma-membrane “rosettes” involved in cellulose microfibril formation of *Spirogyra*. *Planta* v.159 p.347-356 (1983).

HULL, D. “An Introduction to Composite Materials”, Cambridge Univ. Press. Cambridge, UK, ed.1, 1981.

JINGSHEN, W.; DEMEI, Y.; CHI-MING, C.; JANGKYO K.; YIU-WING, M.; Effect of fiber pretreatment condition on the interfacial strength and mechanical properties of wood fiber/pp composites *J. Appl. Polym. Sci.* v.76 p.1000–1010 (2000).

JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H.; Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. out./dez. p.136-141 (1999).

KEENER, T. J.; STUART, R. K.; BROWN, T. K.; Maleated coupling agents for natural fiber composites, *Composites A* v.35 p.357–362 (2004).

KIERMAYER, O.; SLEYTR, U.B. Hexagonally ordered “rosettes” of particles in the plasma membrane of *Micrasterias denticulata* Breb. And their significance for microfibril formation and orientation. *Protoplasma* v.101 p.133-138 (1979).

KOENIG, J.L.; Experimental IR spectroscopy of polymers. ACS Professional Reference Book, Washington, D. C., *American Chemical Society* p.44-76 (1992).

MANO, E.B. “Polímeros como materiais de engenharia” Editora Edgar Blücher Ltda, p. 124-128 (1991).

MARCHESSAULT, R.H.; SUNDARAJAN, P.R.; Cellulose. In: ASPINALL, G. (Ed.) *The polysaccharides*. Orlando: Academic Press v.2, p.11-95 (1983).

MARTINS, G. A. S.; - “Informações sobre Manuseio e Estocagem de Polietilenos e Polipropilenos” – Boletim Técnico nº14 – OPP Petroquímica S.A. – Agosto (1999).

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B.; – “Análise térmica diferencial e calorimetria diferencial” Em: CANEVAROLO, S. V.; – “Técnicas de caracterização de polímeros” Artliber, São Paulo, 2º ed (2007).

MIERTSCHIN, G.; “The HDPE Business Cycle” CMAI 11th. Annual World Petrochemical Conference (1996).

MILES D. C.; BRISTON, J. H. “Polymer Technology”, Temple Press Book, London (1965).

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G.; Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromol. Mater. Eng.* p. 276-277 (2000).

MOSLEMI, A. A.; Emerging technologies in mineral-bonded wood and fiber composites. *Advanced Performance Materials*, v. 6 p. 161-179 (1999).

NEVES, C. J. A.; - “Resistência Química de PE’s a Vários Reagentes Químicos” – Boletim Técnico nº13 – OPP Petroquímica S.A. – Agosto (1999).

MUKHERJEE, P. S.; SATYANARAYANA, K. G. Structure and Properties of Some Vegetal Fibers. Part 1-Sisal Fiber. *Journal of Materials Science* Chapman & Hall, v.19 p. 3925-3934, (1984).

O’CONNELL, D. W.; BIRKINSHAW, C.; O’DWYER, T. F.; Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology* v.99 p.6709–6724 (2008).

ODIAN, G.; “Principles of Polymerization”, John Wiley- Interscience, New York (1991).

PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M.; LAW, L.; Effect of coupling agents on rice-husk-filled HDPE extruded profiles, *Polym. Int.* v.54 p.137–142 (2005).

RAMOS, L.P.; Steam pretreatment and enzymatic hydrolysis of *Eucalyptus viminalis* chips. Ottawa Tese (Doutorado) – School of Graduate Studies and Reserch, University of Ottawa (1992).

REZENDE, M.C.; BOTELHO, E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. *Polímeros* v. 10 nº2 (2000).

RETO, M.A.S. – “Revista Plástico Moderno” p.22 Agosto (2000).

ROSSET, C.; “A antinatureza: elementos para uma filosofia trágica”, traduzido do francês por Getúlio Puell, Editora Espaço e Tempo, Rio de Janeiro, (1989).

SANTOS, A. M.; Estudo de compósitos híbridos polipropileno / fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia. Tese (Mestrado) Universidade Federal do Paraná (2006).

SHIMADA, N.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S.; J. Anal. Appl. Pyrol. v.81 p.80–87 (2008).

SHELDON, R.P.; “Composite Polymeric Materials” ed.1, Applied Sci. Pub., England, (1982).

SILVA, A. Compósitos. Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa. Disponível em <https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/53756/1/Compositos_0.pdf#search=%22comp%C3%B3sitos%22> Acesso em: 25/01/10 às 18:08h.

SILVA, A. L. N. – “Preparação e Avaliação de Propriedades Térmicas, Morfológicas, Mecânicas e Reológicas de Misturas à Base de Polipropileno e Poli(etileno-co- 1-octeno)”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1999).

SOARES, S.; CAMINO, G.; LEVCHIK, S.; Polym. Degrad. Stab. v.49 p.275–283 (1995).

SUDDLELL, B. C.; EVANS, W. J.; ISAAC, D. H.; CROSKY, A.; A survey into the application of natural fiber composites in the automotive industry. *Natural Polymers and Composites* v.4 p.455-460 (2002).

UNICAMP Instituto de Economia. Estudo da competitividade das cadeias integradas no Brasil: impactos das zonas de livre comercio. *Cadeia: Plásticos*. Campinas, (2002).

US Environmental Protection Agency. Municipal solid waste in the United States: 2000 facts and figures. Washington (DC); (2002).

WOOD, T. "Biosynthesis and biodegradation of cellulose" New York Marcel Dekke p.491-534 (1991).

WULIN, Q.; FARAO, Z.; ENDO, T.; HIROTSU, T.; Isocyanate as a compatibilizing agent on the properties of highly crystalline cellulose/polypropylene composites, *J. Mater. Sci.* v.40 p.3607–3614 (2005).

YANG, H. P.; YAN, R.; CHEN, H. P.; LEE, D. H.; ZHENG, C. G.; *Fuel* v.86 p.1781–1788 (2007).

Disponível em: (http://www.algodao.agr.br/cms/index.php?option=com_content&task=view&id=77&Itemid=132 acessado em: 20/01/10 14:07h).

Disponível em: (<http://www.tecelagemanual.com.br/algodao.htm> acessado em: 20/01/10 14:32h).

Disponível em: (<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoAgriculturaFamiliar/importancia.htm> 20/01/10 15:10h).