

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS
BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE PECTINA, AMIDO E NANOFIBRAS DE
CELULOSE

Francys Kley Vieira Moreira

São Carlos

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS
BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE PECTINA, AMIDO E NANOFIBRAS DE
CELULOSE

Francys Kley Vieira Moreira

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Co-orientador: Dr. José Manoel Marconcini

Agência Financiadora: CNPq.

São Carlos

2010

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

M838dn

Moreira, Francys Kley Vieira.

Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose / Francys Kley Vieira Moreira. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
181 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Nanocompósitos. 2. Amido termoplástico. 3. Pectina. 4. Bagaço de cana. 5. Biopolímeros. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, grandes exemplos de caráter, humanidade e amor.

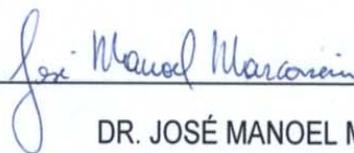
VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Alimentos, Universidade Federal de Sergipe (2008).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE

FRANCYS KLEY VIEIRA MOREIRA

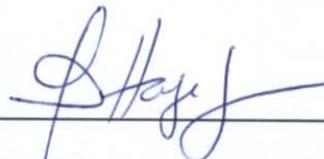
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 16 DE SETEMBRO DE 2010.



DR. JOSÉ MANOEL MARCONCINI
CO-ORIENTADOR/PRESIDENTE
CNPDIA/EMBRAPA



PROF. DR. ANTONIO JOSÉ FELIX DE CARVALHO
SMM-EESC/USP



PROF. DR. ELIAS HAGE JUNIOR
PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Mattoso pela oportunidade de desenvolver este mestrado em seu grupo de pesquisa, pela confiança e respeito ao longo destes dois anos, pelo exemplo inspirador de orientação e ensinamentos transmitidos.

Ao Dr. Marconcini, pela paciência na orientação, confiança, aprendizado, por ter me ensinado ao longo deste mestrado o quão importante é utilizar a ciência com elegância e por todo apoio que foi fundamental para o desenvolvimento deste projeto.

A todos os integrantes do grupo de nanofibras de celulose em especial a Dr^a Francieli B. de Oliveira, pelas excelentes contribuições para o trabalho, especialmente nas medidas de MET das nanofibras.

A Dr^a Elisângela Corradini pelo apoio no estudo do amido termoplástico.

A todos os funcionários da CNPDIA, em especial Renê (Santo Renê), Silviane, Paulinho, Adriana, Godoy, Ferrazini, Valentim, Mattêo e Marcelo, pela ajuda nas caracterizações e por fazerem da unidade um excelente ambiente de trabalho.

Aos professores do PPG-CEM e muito especialmente ao Prof. Dr. José A. M. Agnelli por todo o incentivo durante o mestrado e pelas excelentes sugestões dadas no exame de qualificação.

Ao grupo de Físico-química do IQSC-USP pelas medidas de GPC das pectinas cítricas.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida

E a todos que ajudaram e torceram pelo sucesso deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a preparação de filmes biodegradáveis a partir de blendas de pectina (PEC) e amido termoplástico (TPS) e o uso de nanofibras de celulose (NCel) como agente de reforço para modificação das propriedades mecânicas destes materiais. O trabalho foi conduzido em três momentos de estudo. Inicialmente as nanofibras foram obtidas via o método da hidrólise ácida com ácido clorídrico (HCl) e sulfúrico (H_2SO_4) a partir da fibra branqueada do bagaço de cana-de-açúcar (FBC). As caracterizações revelaram nanofibras de formato agulhado com diâmetros menores que 20 nm. A estabilidade térmica das nanofibras foi maior para a hidrólise com HCl (NCel-C) do que com H_2SO_4 (NCel-S). No segundo momento, foi aplicado um planejamento fatorial fracionário para estabelecer uma condição ótima de processamento da blenda TPS/PEC em cinco proporções mássicas (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100) em misturador Haake, com subseqüentes caracterizações microestruturais e mecânicas das blendas. Foi definida a condição de 130°C, 160 rpm e 4 minutos para processamento das blendas TPS/PEC as quais apresentaram microestrutura multifásica e desempenho mecânico modificado pelo aumento do teor de TPS. As nanofibras foram então incorporadas nas concentrações de 1, 5, 10 e 15% no processamento sob diferentes condições de mistura buscando modificar o desempenho mecânico da blenda TPS/PEC 50/50. Os resultados das caracterizações evidenciaram que a permeabilidade ao vapor de água, resistência à tração e o módulo elástico da blenda apresentaram aumentos significativos de 25, 150 e 350%, respectivamente, apenas com a adição 5% de nanofibras. Os resultados que evidenciaram maiores aumentos foram o uso de NCel-S e mistura das nanofibras na matriz TPS/PEC com moinho de bolas. Os resultados desta dissertação evidenciam o potencial desempenho das nanofibras de celulose sobre as propriedades dos sistemas poliméricos biodegradáveis a base de pectina e amido.

DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE POLYMERIC
NANOCOMPOSITES FROM PECTIN/STARCH AND CELLULOSE
NANOFIBERS

ABSTRACT

The objective of this project was the preparation of biodegradable films from polymer blends of citrus pectin (PEC) and thermoplastic starch (TPS) and the modification of its mechanical properties by formation of nanocomposites with cellulose nanofibers (NCel). The project was conducted in three stages. Firstly, the nanofibers were obtained from bleached sugarcane bagasse fibers (FBC) by hydrolysis with hydrochloric (HCl) and sulfuric (H₂SO₄) acids. The characterizations revealed nanofibers with needle-like morphology and diameters lower than 20 nm. The thermal stability of NCel obtained with HCl was higher than H₂SO₄ one. In the second stage, a fractionary factorial design was applied to define a suitable processing condition for TPS/PEC blends (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100) in a mixer Haake, with posterior microstructural and mechanical characterizations of the blends. It was defined the condition of 130°C, 160 RPM and 4 min to processing TPS/PEC blends, which showed biphasic microstructure and mechanical strength decreased by increase of TPS content. Due to this, NCel were incorporated at concentration of 1, 5, 10 and 15% (w/w) in the processing under different mixture conditions, aiming the improvement of the mechanical performance of the TPS/PEC blend 50/50. The characterization results evidenced that water vapour permeability, tensile strength and elastic modulus of the blend were significantly improved in 48, 150 and 350%, respectively, only with 5% of NCel. The better results were obtained by use of NCel-S and mixture of the nanocomposite formulations into milling ball equipment. The study of this project evidences the great potential of the cellulose nanofibers to the improvement of the properties in biodegradable polymeric systems based in pectin and starch natural polymers.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

OLIVEIRA, F. B.; TEIXEIRA, E. M.; MOREIRA, F. K. V.; BONDANCIO, T. J.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Obtaining nanofibers from sugarcane bagasse to reinforce nanocomposites biodegradable matrices. In: 11th International Conference on Advanced Materials ICAM, Setembro, Rio de Janeiro-RJ, 2009.

MOREIRA, F. K. V.; OLIVEIRA, F. B.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Pectin/Nanocellulose Nanocomposites for Edible Film Applications. In: International Conference on Food and Agriculture Applications of Nanotechnologies, NANOAGRI, Junho, São Pedro-SP, 2010.

MOREIRA, F. K. V.; OLIVEIRA, J. E.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Chitosan/pectin blends: influence of the ionic interactions on properties in the solution and solid states. In: 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites, Setembro, Gramado-RS, 2010.

MOREIRA, F. K. V.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Evaluation on microstructure of biodegradable corn starch/citrus pectin blends prepared from melted state. In: 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites, Setembro, Gramado-RS, 2010.

SUMÁRIO

	Pag
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xv
ÍNDICE DE EQUAÇÕES.....	xvii
ÍNDICE DE TABELAS	xix
ÍNDICE DE FIGURAS	xxi
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVO GERAL.....	5
1. CAPÍTULO I OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR DA FIBRA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	7
1.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA.....	9
1.1.1 Fibras Vegetais.....	9
1.1.2 Métodos Químicos de Isolamento da Celulose.....	11
1.1.2 Nanofibras de Celulose... ..	13
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
1.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
1.3.1 Materiais.....	21
1.3.2 Tratamento químico da FBC.....	21
1.3.2.1 Deslignificação da FBC.....	21
1.3.2.2 Branqueamento da FBC com H ₂ O ₂ em meio alcalino.....	21
1.3.3 Obtenção das Nanofibras de Celulose (NCel).....	22
1.3.4 Métodos de caracterização.....	23
1.3.4.1 Determinação dos Componentes Majoritários.....	23
1.3.4.1.1 Teor de Umidade.....	23

1.3.4.1.2 Teor de Lignina kason Insolúvel.....	24
1.3.4.1.3 Teor de Holocelulose.....	24
1.3.4.1.4 Teor de α -celulose.....	25
1.3.4.1.5 Teor de Hemicelulose.....	26
1.3.4.1.6 Teor de Cinzas.....	26
1.3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	26
1.3.4.3 Termogravimetria (TG/DTG).....	27
1.3.4.4 Difractometria de Raios-X (DR-X).....	27
1.3.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	27
1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
1.4.1 Efeito do tratamento químico sobre a FBC.....	29
1.4.2 Caracterização das nanofibras de celulose (NCel).....	35
1.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO I.....	45
2. CAPÍTULO II – BLENDA DE AMIDO/PECTINA.....	47
2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA.....	49
2.1.1 Amido: Composição Química e Microestrutura.....	49
2.1.2 - Amido Termoplástico (TPS).....	53
2.1.3 - Pectina: Características Químicas e Aplicações.....	55
2.1.4 - Blendas Poliméricas.....	57
2.1.5 Blendas Amido/Pectina.....	59
2.1.6 – Processamento de Blendas TPS/PEC.....	60
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	65
2.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
2.3.1 Materiais.....	67
2.3.2 Preparação das Blendas TPS/PEC.....	67
2.3.2.1 Formulações e Preparação de Misturas.....	67
2.3.2.2 Processamento em Misturador de câmara interna.....	69
2.3.2.3 Prensagem Térmica e Conformação.....	69
2.3.3 Métodos de Caracterização.....	70
2.3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	70
2.3.3.2 Difractometria de Raios-X (DR-X).....	71
2.3.3.3 Termogravimetria (TG/DTG).....	71

2.3.3.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	71
2.3.3.6 Ensaio Mecânico sob Tração.....	72
2.3.4 Planejamento Fatorial.....	72
2.3.4.1 Cálculo dos Efeitos.....	73
2.3.4.2 Teste de Significância.....	74
2.3.5 Análises Estatísticas.....	75
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
2.4.1 Caracterização dos Polímeros “ <i>in natura</i> ”	77
2.4.2 Definição da Janela de Processabilidade.....	81
2.4.3 Planejamento Fatorial: Correlação Composição x Processamento x Propriedades.....	86
2.4.4 Caracterização da Blenda TPS/PEC (130°C, 160 RPM e 4 min).....	97
2.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO II.....	117
3. CAPÍTULO III – INCOPORAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE EM MATRIZES TPS/PEC.....	119
3.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA.....	121
3.1.1 Nanocompósitos Poliméricos	121
3.1.2 Nanofibras de Celulose (NCel) e Seus Nanocompósitos.....	122
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	127
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	129
3.3.1 Preparação dos <i>Materbatches</i> de Nanofibras de Celulose.....	129
3.3.2 Preparação dos Nanocompósitos.....	131
3.3.2.1 Formulações e pré-mistura.....	131
3.3.2.2 Processamento das formulações.....	133
3.3.3 Caracterização dos Nanocompósitos.....	134
3.3.3.1 Difractometria de Raios-X (DR-X).....	134
3.3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão emissão de campo (MEV-FEG).....	134
3.3.3.3 Ensaio Mecânico de Tração.....	134
3.3.3.4 Determinação da Permeabilidade ao Vapor de Água (P_w).....	135
3.3.3.5 Análise Térmica Dinâmico-mecânica (DTMA).....	136
3.3.4 Análises Estatísticas.....	137

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	139
3.4.1 Ensaio Preliminares de Preparação dos Nanocompósitos.....	139
3.4.2 Caracterização do Nanocompósito TPS/PEC/NCel-S.....	144
3.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO III.....	161
4. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	163
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	165
6. APÊNDICES.....	177

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- I_{β} – Célula unitária monoclinica da celulose tipo I
- ΔG_m – Variação da energia livre de Gibbs de mistura
- 2θ – Ângulo de Bragg
- ASTM – American standard test methods
- AU – Acetato de uranila
- CP – Corpos-de-prova
- Cu K_{α} – Radiação monocromática Kapa alpha do cobre
- DMTA – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica
- DR-X – Difractometria de Raios-X
- DTG – termogravimetria derivada
- E – Módulo de elasticidade
- E' – Módulo de armazenamento
- E'' – Módulo de perda
- EP – Efeito principal
- FBC – Fibra do bagaço de cana-de-açúcar
- GM – Grau de metil-esterificação
- HM –high-methoxyl
- I_{200} – Intensidade máxima do plano de difração 200 da celulose
- I_{amf} – Intensidade de difração em 18° amorfo da celulose
- IC – Índice de cristalinidade
- INT – Interação
- I_{α} – Célula unitárias triclinica da celulose tipo I
- Kgf – Kilograma força
- kV – Kilo volt
- LM – Low-methoxyl
- MCC – Celulose microcristalina
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo

NCel – Nanofibra de celulose

NCel-C – Nanofibras de celulose obtida com HCl

NCel-CA– Nanofibras de celulose com amido obtida com HCl

NCel-CP– Nanofibras de celulose com pectina obtida com HCl

NCel-S – Nanofibras de celulose obtida via hidrólise ácida com H₂SO₄

NCel-SA – Nanofibras de celulose obtida com H₂SO₄ e revestida com amido

NCel-SP – Nanofibras de celulose obtida com H₂SO₄ e revestida com pectina

PCL – Policaprolactona

PEC – Pectina

PHBV – Poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato)

PLA – Poli(ácido láctico)

R_T – Razão de torque

STEM – Microscópio eletrônico de transmissão no modo varredura

Tanδ – Amortecimento mecânico

TCF – Totally chlorine-free

TG – termogravimetria

T_{máx}– Temperatura máxima de degradação térmica

ton – Toneladas

T_{onset} – Temperatura inicial de degradação térmica

TPS – Amido Termoplástico

ε – Deformação

ε_R– Elongação na ruptura

|θ_i| – Valor em módulo do i-ésimo efeito

σ – Tensão

σ_T – Resistência à tração

Φ– Função de distribuição cumulativa de uma variável normal aleatória

LISTA DE EQUAÇÕES

	Pag
Equação 1.1 – Cálculo do rendimento da hidrólise ácida	21
Equação 1.2 – Cálculo do teor de umidade	23
Equação 1.3 – Cálculo do teor de lignina	23
Equação 1.4 – Cálculo do teor de holocelulose	24
Equação 1.5 – Cálculo do teor de α -celulose	24
Equação 1.6 – Cálculo do teor de hemicelulose	24
Equação 1.7 – Cálculo do teor de cinzas	25
Equação 1.8 – Cálculo do índice de cristalinidade	32
Equação 2.1 – Energia livre de Gibbs	54
Equação 2.2 – Segunda derivada da energia livre de Gibbs	54
Equação 2.3 – Cálculo dos efeitos principais	73
Equação 2.4 – Efeitos de interação entre A e B	74
Equação 2.5 – Efeito principal do fator B_{A+}	74
Equação 2.6 – Efeito principal do fator B_{A-}	74
Equação 2.7 – Efeito principal do fator A_{B+}	74
Equação 2.8 – Efeito principal do fator A_{B-}	74
Equação 3.1 – Concentração nominal de nanofibras de celulose	130
Equação 3.2 – Ganho de massa em função do tempo	136
Equação 3.3 – Coeficiente de permeabilidade médio	136

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag
Tabela 1.1 Tipos de nanocristais de celulose obtidos a partir da hidrólise ácida....	17
Tabela 1.2 Resultados dos componentes majoritários da FBC.....	30
Tabela 1.3 Dados obtidos por TG/DTG para FBC e as nanofibras de celulose.....	43
Tabela 2.1 Principais características dos polimorfos do amido.....	51
Tabela 2.2 Características dos polímeros utilizados neste trabalho.....	67
Tabela 2.3 Formulações utilizadas para preparação das blendas TPS/PEC.....	68
Tabela 2.4 Fatores e matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1}	72
Tabela 2.5 Propriedades mecânicas obtidas do Planejamento Fatorial.....	88
Tabela 2.6 Propriedades mecânicas de engenharia do TPS e PEC puros.....	111
Tabela 2.7. Propriedades Mecânicas de Engenharia das Blendas TPS/PEC.....	112
Tabela 3.1 Módulo elástico (E) para reforços fibrosos de diferentes materiais.....	122
Tabela 3.2 Descrição dos masterbatch de nanofibras de celulose.....	130
Tabela 3.3 Massas utilizadas para os nanocompósitos com o masterbatch N Cel-SP.....	131
Tabela 3.4 Propriedades mecânicas para a blenda TPS/PEC e seus respectivos nanocompósitos com N Cel-S.....	156
Tabela 3.5: Respostas do teste de permeabilidade ao vapor de água.....	159

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag
Figura 1.1 Estrutura molecular do polímero natural celulose.....	9
Figura 1.2 Unidades monoméricas fundamentais e ilustração de uma possível estrutura polimérica da lignina.....	10
Figura 1.3 Estrutura molecular dos monômeros comumente encontrados na hemicelulose.....	11
Figura 1.4 Etapas gerais de isolamento da celulose das fibras vegetais.....	12
Figura 1.5 Esquema ilustrativo da ocorrência das fibrilas de celulose na organização hierárquica de uma fibra vegetal de eucalipto.....	14
Figura 1.6 Esquema ilustrativo do método da Hidrólise ácida. (a) Regiões amorfas e cristalinas em evidência numa fibrila. (b) Mecanismo envolvido na hidrólise ácida. (c) nanoestruturas altamente cristalinas obtidas no processo.....	16
Figura 1.7 Esquema dos componentes majoritários da FBC.....	23
Figura 1.8 Ilustração da FBC antes e após a seqüência de tratamentos químicos.....	22
Figura 1.9 Micrografias de MEV para a FBC <i>in natura</i> e branqueada.....	31
Figura 1.10 Difractogramas de raios-X para (a) FBC <i>in natura</i> e (b) FBC branqueada.....	33
Figura 1.11 Curvas TG e DTG para a FBC <i>in natura</i> (a) e branqueada (b). Taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ e atmosfera de ar sintético a 60 mL/min.....	34
Figura 1.12 Micrografia de MET para as nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida com H ₂ SO ₄ (NCel-S). A escala corresponde a 200 nm.....	36
Figura 1.13 Micrografia de MET para as nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida com HCl (NCel-C). A escala corresponde a 200 nm.....	37

Figura 1.14 Ilustração das suspensões de N Cel obtidas via hidrólise ácida com H_2SO_4 e HCl.....	38
Figura 1.15 Histogramas das dimensões para as nanofibras de celulose. (a) Comprimento para N Cel-S (b) diâmetro para N Cel-S e (c) diâmetro para a N Cel-C.....	39
Figura 1.16 Perfil de DR-X para as nanofibras de celulose (a) N Cel-S e (b) N Cel-C.....	40
Figura 1.17 Curvas TG e DTG para (a) FBC branqueada (b) N Cel-C (c) N Cel-S. Taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$ em atmosfera dinâmica de ar sintético 60 mL/min.....	41
Figura 2.1 Estruturas moleculares para (a) D-Glicopirranose (b) Amilose e (c) Amilopectina.....	50
Figura 2.2 Esquema geral da microestrutura do grânulo amido.....	52
Figura 2.3 Esquema ilustrativo para a desestruturação dos grânulos de amido e formação de TPS.....	54
Figura 2.4 Estrutura molecular dos principais componentes da pectina. (a) Galacturonana e (b) ácido galacturônico.....	56
Figura 2.5 Ilustração da prensagem térmica da Blenda TPS/PEC.....	69
Figura 2.6 Micrografias de MEV para o amido <i>in natura</i> (a) 500X (b) 3000X e (c) 10,000X.....	77
Figura 2.7 Micrografias de MEV para a pectina cítrica <i>in natura</i> GM = 8,4% (a) 500X (b) 3000X e (c) 10,000X.....	78
Figura 2.8 Difrátogramas de raios-X para (a) amido (b) pectinas cítricas, ambos <i>in natura</i>	79
Figura 2.9 Curvas TG e DTG para o amido e pectina cítrica (GM 8,4%) <i>in natura</i> . (a) atmosfera de N_2 (b) atmosfera de ar sintético. Razão de aquecimento $10^{\circ}C.min^{-1}$ e vazão de gás de $60 mL.min^{-1}$	80
Figura 2.10 Ilustração esquemática da câmara interna do reômetro de torque.....	82
Figura 2.11 Curva geral de torque obtida em reômetro de torque.....	83
Figura 2.12 Curvas de torque-tempo e temperatura-tempo para pectina GM 8,4% contendo glicerol (30%). Condição de $130^{\circ}C$, 60 e 160 RPM e tempo de 10	84

min.....	84
Figura 2.13 Janela de processabilidade para a blenda TPS/PEC.....	86
Figura 2.14 Gráfico quase normal dos efeitos para o módulo elástico (E).....	89
Figura 2.15 Gráfico dos Efeitos Principais para o módulo elástico.....	89
Figura 2.16 Gráfico de Interação binária INT 31 para o módulo elástico.....	90
Figura 2.17 Gráfico quase normal dos efeitos para a elongação na ruptura.....	91
Figura 2.18 Gráfico dos efeitos principais para a elongação na ruptura.....	91
Figura 2.19 Gráfico quase normal dos efeitos para a resistência a tração (σ_T).....	92
Figura 2.20 Gráfico dos efeitos principais para a resistência a tração da blenda TPS/PEC.....	93
Figura 2.21 Gráfico de interação binária INT31 para a resistência a tração.....	93
Figura 2.22 Gráfico de interação binária (a) INT 12 (b) INT 32 para a resistência à tração.....	94
Figura 2.23 Gráficos de interação binária (a) INT35 e (b) INT53 para a resistência a tração.....	95
Figura 2.24 Gráfico de Interação binária INT 45 para a resistência a tração.....	96
Figura 2.25 Aparência do TPS e PEC puros e de suas respectivas blendas....	97
Figura 2.26 Gráfico do torque (4 minutos) em função da composição das blendas TPS/PEC, plasticizadas com 30% de glicerol.....	98
Figura 2.27 Diagrama da razão de torque a 4 min para o sistema TPS/PEC.	99
Figura 2.28 Micrografias de MEV para o TPS (a) 500X (b) 3000X e para a PEC GM = 8,4 (c) 500X (d) 3000X. As setas indicam detalhes na microestrutura dos materiais.....	100
Figura 2.29 Micrografias de MEV para blenda TPS/PEC 25/75, 50/50 e 75/25. (a), (b) e (c) PEC com GM = 74%. (d), (e) e (f) PEC com GM =8,4%.....	101
Figura 2.30 Micrografias de MEV para blenda TPS/PEC 75/25 (a) e 25/75 (b), Em ambas a PEC com GM = 74%.....	102
Figura 2.31 Difratogramas de raios-X para as blendas TPS/PEC. GM 8,4% (a) e 74% (b).....	104
Figura 2.32 Curvas TG e DTG para o TPS, PEC com GM de 8,4% e a respectiva blenda 50/50. (a) atmosfera de N ₂ . (b) atmosfera de ar sintético. Razão de	106

aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e vazão de gás de $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	106
Figura 2.33 (a) Curvas do módulo de armazenamento e fator de amortecimento em função da temperatura para o TPS e a PEC ambos plastificados com 30% de glicerol. Frequência de 1 Hz (b) ampliação do intervalo de temperatura entre 0 e 100°C	107
Figura 2.34 Variação do E' (a) e $\tan\delta$ (b) em função da temperatura para as blendas TPS/PEC 25/75, 50/50 e 75/25 à frequência de 1 Hz. Ampliação do intervalo de temperatura entre 0 e 100°C para (c) E' e (d) $\tan\delta$	92
Figura 2.35 Curvas σ - ϵ para o sistema TPS/PEC contendo 30% em massa de glicerol. Materiais condicionados a UR de $50 \pm 5\%$ durante 3 dias.....	110
Figura 2.36 Propriedades mecânicas em função da composição para a blenda TPS/PEC.....	113
Figura 3.1 Esquema de preparação dos <i>masterbatches</i> de N Cel.....	129
Figura 3.2 Ilustração esquemática do aparato de mistura com haste mecânica.....	132
Figura 3.3 Ilustração esquemática do aparato de mistura com moinho de bolas.....	133
Figura 3.4 Representação esquemática do aparato utilizando para o estudo da permeabilidade ao vapor de água dos nanocompósitos.....	135
Figura 3.5: Resultados dos ensaios mecânicos para a blenda TPS/PEC com 10% de nanofibras de celulose obtida com os masterbatch N Cel-CP e N Cel-SP e pré-mistura em agitador mecânico (processo 1). Materiais condicionados a UR = $50\pm 5\%$ durante 3 dias. Os valores são média de 5 repetições.....	141
Figura 3.6 Resultados dos ensaios mecânicos para a blenda TPS/PEC com 10% de nanofibras de celulose obtida com os masterbatch N Cel-SP e N Cel-SA e pré-mistura em moinho de bolas (Processo 2). Materiais condicionados a UR = $50\pm 5\%$ durante 3 dias. Os valores são média de 5 repetições.....	142
Figura 3.7 Ilustração da aparência dos nanocompósitos TPS/PEC/N Cel.....	144
Figura 3.8 Difratogramas de raios-X para a blenda TPS/PEC controle (a) e com 1 % (b) 5 % (c) 10 % (d) e 15 % (e) de N Cel-S. Materiais condicionados a UR = $50\pm 5\%$ durante 2 dias.....	145
Figura 3.9 Curvas do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura	

à frequência de 1 Hz para a blenda TPS/PEC e seus respectivos nanocompósitos condicionados à UR de 50% durante 3 dias.....	148
Figura 3.10 Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura (intervalo entre 120 e 0°C) à frequência de 1 Hz para a blenda TPS/PEC e seus respectivos nanocompósitos condicionados à UR de 50% durante 3 dias. O intervalo de temperatura entre -120 e -110°C é ampliado na figura à direita.....	147
Figura 3.11 Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura (intervalo entre 0 e 100°C) à frequência de 1 Hz para a blenda TPS/PEC e seus respectivos nanocompósitos condicionados à UR de 50% durante 3 dias. O intervalo de temperatura entre 60 e 100°C é ampliado na figura à direita.....	148
Figura 3.12 Amortecimento mecânico ($\tan\delta$) em função da temperatura à frequência de 1 Hz para a blenda TPS/PEC e seus respectivos nanocompósitos condicionados à UR de 50% durante 3 dias.....	149
Figura 3.13 Micrografias (1000X) de MEV-FEG para a superfície da blenda TPS/PEC incorporada com 1% (a) 5% (b) e 10% (c) de N Cel-S.....	150
Figura 3.14 Micrografia (5000X) de MEV-FEG para a blenda TPS/PEC incorporada com 1% de N Cel-S. Os domínios das estruturas de celulose observados são representados esquematicamente à direita da micrografia.....	151
Figura 3.15 Micrografia de MEV-FEG para a blenda TPS/PEC incorporada com 10% de N Cel em 10000X. Os domínios das estruturas de celulose observadas são representados esquematicamente à direita da micrografia.....	152
Figura 3.16 Micrografias de MEV-FEG em aumento de 20,000X para a blenda TPS/PEC (a) e seu respectivo nanocompósito com 15% de N Cel (b).....	153
Figura 3.17 Micrografias de MEV-FEG em aumento de 40,000X para a blenda TPS/PEC (a) e seus respectivos nanocompósitos com 5% (b) 10% (c) e 15% (d) de N Cel-S.....	154
Figura 3.18 Curvas σ - ϵ para a blenda TPS/PEC controle e seus respectivos nanocompósitos com N Cel-S. Amostras condicionadas a UR = 50±5% durante 3 dias.....	155
Figura 3.19 Curvas de ganho de massa em função do tempo para a blenda TPS/PEC 50/50 e seus respectivos nanocompósitos.....	157

Figura 3.20 Esquema da permeação do vapor de água na blenda TPS/PEC controle (a) e nos nanocompósitos com N Cel-S (b), hipotetizando o aumento da tortuosidade do caminho de difusão pela presença dos domínios de nanofibras de celulose.....

INTRODUÇÃO

As leis de proteção ao meio ambiente bem como as exigências do público consumidor têm acarretado em muitos países uma maior exigência sobre a análise do impacto ambiental dos materiais em todas as etapas do seu ciclo de vida [1]. Esta problemática envolve os processos produtivos dos materiais, seus comportamentos quando em uso, além do tipo de disposição no final de sua vida útil [1,2].

Nos dias atuais, é cada vez mais aceito que a Terra possui uma capacidade finita tanto para a disponibilidade de recursos como para o descarte dos resíduos, fato que acentua a importância da minimização de perdas de materiais, bem como do uso mais eficiente das matérias-primas para o desenvolvimento sustentável. Neste contexto, é evidente a necessidade de novas tecnologias para a produção de materiais ambientalmente adequados [3,4].

Os polímeros biodegradáveis têm despertado enorme interesse, pois incorporam a filosofia do “design verde” e representam uma alternativa real para substituir os polímeros não biodegradáveis principalmente em aplicações de curto prazo [5]. De acordo com Curvelo, Carvalho e Agnelli (2001) as pesquisas envolvendo polímeros biodegradáveis tiveram início em 1960 [6]. Desde então continuam ganhando destaque na área de materiais seja sob o ponto de vista ambiental ou científico. Por definição, polímeros biodegradáveis são aqueles que sofrem cisão em cadeia, induzida por microrganismos, em condições específicas de pH, umidade, oxigenação e presença de metais, levando a uma completa mineralização [7]. Dentre as características mais atrativas destes polímeros destacam-se as funcionalidades químicas variadas, abundância em alguns casos, biocompatibilidade, ausência de componentes tóxicos durante a sua obtenção e durante os processos de compostagem e, em algum dos casos, completa bioassimilação [8]. Adicionalmente, o uso de polímeros prontamente oferecidos pelo meio ambiente, a exemplo dos polissacarídeos, para o desenvolvimento de novos materiais apresenta a

vantagem adicional de se basear em matérias-primas que podem ser facilmente re-inseridas nos ciclos biogeoquímicos da natureza [9, 10].

Um polímero biodegradável de fonte renovável com grande potencial de aproveitamento é a pectina (PEC). Este polímero representa um grupo de polissacarídeos aniônicos encontrados na parede celular e em regiões intercelulares de plantas e frutos [11]. A estrutura molecular desses polissacarídeos é composta predominantemente por cadeias helicoidais de poli[α -(1 \rightarrow 4)-D-ácido galacturônico] com os grupos ácidos ocorrendo parcialmente como ésteres metílicos. O teor de ácido galacturônico nas cadeias de PEC se encontra geralmente acima de 75%, enquanto o grau de metoxilação (GM) pode variar de 30 a 80% [12].

Estima-se que o consumo anual de pectina no mundo seja em torno de 45 mil toneladas [13]. Todavia, isto representa apenas uma pequena parcela da quantidade total de pectina que pode ser aproveitada. Nos Estados Unidos, por exemplo, apenas 0,1% de mais de 10^6 toneladas de PEC disponível são utilizados [14]. Portanto, o desenvolvimento de novas aplicações para a pectina se faz necessário e é economicamente atrativo, tendo em vista a quantidade potencial deste polímero que ainda é descartada.

Como uma rota viável para obter novas propriedades e balancear o custo final do material, PEC pode ainda ser associada com amido termoplástico (TPS), um polímero natural e biodegradável, no desenvolvimento de blendas poliméricas. A blenda TPS/PEC pode ser utilizada então em aplicações como encapsulamento de fármacos para liberação controlada [15], géis e filmes plastificados para contenção de inseticidas e detergentes, revestimentos comestíveis para frutas, dentre várias outras aplicações na agricultura e setor de embalagens [16]. Entretanto, tem sido evidenciado que o desempenho mecânico da blenda TPS/PEC é governado por interações fortemente antagonistas, com decréscimo na resistência a tração e módulo elástico com o aumento da fração mássica de amido na blenda [17, 18]. Este comportamento é apontado por restringir o uso da blenda TPS/PEC em uma faixa ampla de aplicações tecnológicas.

Para compensar este comportamento, a rota proposta na presente dissertação advém do uso de nanofibras de celulose como agente de reforço para blenda TPS/PEC. Estas nanofibras se destacam atualmente pela sua elevada resistência mecânica, aliada a sua inerente biodegradabilidade [2,19,20].

OBJETIVO GERAL DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação se insere na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais nanocompósitos a partir exclusivamente de fontes renováveis. O objetivo geral dos estudos aqui apresentados foi:

- Desenvolver nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose, buscando modificar o comportamento mecânico da blenda amido/pectina.

Devido a abrangência do tema e a necessidade de abordar particularmente algumas etapas, este mestrado foi conduzido em três momentos de estudo os quais são apresentados nesta dissertação em 3 capítulos. O capítulo I aborda o estudo da obtenção das nanofibras de celulose a partir da hidrólise ácida da fibra do bagaço da cana-de-açúcar. O capítulo II compreende o estudo da preparação e caracterização de blends poliméricas a partir da pectina e amido. O conteúdo destes capítulos dá sustentação ao capítulo III o qual apresenta o estudo de incorporação das nanofibras de celulose na blenda de pectina/amido e os nanocompósitos obtidos. Cada um destes capítulos é composto por: uma breve fundamentação teórica contendo os conceitos de maior relevância e revisão da literatura; objetivos específicos de cada capítulo; materiais e métodos utilizados; apresentação e discussão dos resultados obtidos e conclusões alcançadas. Encontram-se no final dos capítulos as sugestões para trabalhos futuros e as referências bibliográficas. Por fim, ressalta-se a incorporação dos apêndices logo após as referências, com destaque para o apêndice A, o qual contém uma lista das definições de trabalho adotados para esta dissertação.

Capítulo I

Obtenção e caracterização de nanofibras de celulose a partir da fibra do
bagaço da cana-de-açúcar

1.1 Fundamentação Teórica e Revisão da Literatura

1.1.1 Fibras Vegetais

As fibras vegetais são exemplos de sistemas complexos desenvolvidos pela natureza. Seja por suas funções no universo biológico ou pelas aplicações industriais, as fibras vegetais são um dos materiais biodegradáveis de uso como agente de reforço de maior importância nos dias de hoje [21].

Devido à estrutura única as fibras vegetais têm sido consideradas como um compósito de ocorrência natural [21]. Aquela corresponde a uma sobreposição de camadas (parede primária e secundária, lamela média) que são constituídas quimicamente por uma intrincada mistura de macromoléculas. Celulose, lignina e hemicelulose são os três principais constituintes destes materiais, os quais servem como agente de reforço e matriz polimérica, respectivamente [21, 22]. As fibras contêm ainda outras substâncias de menor massa molecular como fenóis, minerais e ceras. A proporção destes componentes depende do tempo de maturação, origem botânica e das condições utilizadas para se obter a fibra [22].

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza, sendo sintetizada a uma taxa anual de 10^{11} - 10^{12} toneladas. É o componente predominante em quase todas as fibras vegetais e consiste em um polímero formado por unidades de D-glicopiranosose, Figura 1.1. Estes anéis são unidos por ligações glicosídicas do tipo β entre os carbonos 1 e 4 gerando cadeias altamente lineares e com massa molar tão alta quanto $3,2 \times 10^6$ g/mol [21-23].

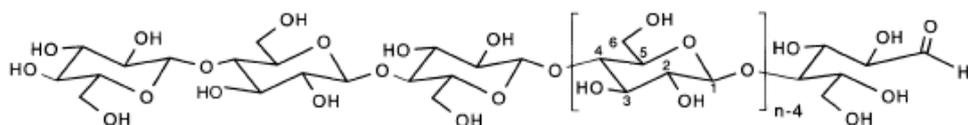


Figura 1.1 Estrutura molecular do polímero natural celulose [23].

A principal função da celulose é promover resistência e estabilidade à parede celular das fibras. A celulose apresenta estrutura cristalina e insolúvel

em água, enquanto o resto dos componentes são materiais amorfos facilmente permeáveis [22,23].

A lignina é um das substâncias mais complexas dentre os materiais de alta massa molar que ocorrem na natureza. Compreende um polímero amorfo derivado de grupos fenilpropanóides e tem sua origem na polimerização radicalar dos álcoois *trans*-coniferílico, *trans*-sinapílico e *trans*-cumárico, Figura 1.2. Além de ligações carbono-carbono, a lignina possui diversos grupos funcionais em sua estrutura molecular, tais como ligações duplas, carbonilas, carboxílicos e metoxílicos. Estes grupamentos atuam, juntamente, como um complexo policromóforo que absorve comprimentos de onda desde o ultravioleta até o visível conferindo tonalidades de cor escuras às fibras vegetais [22, 24].

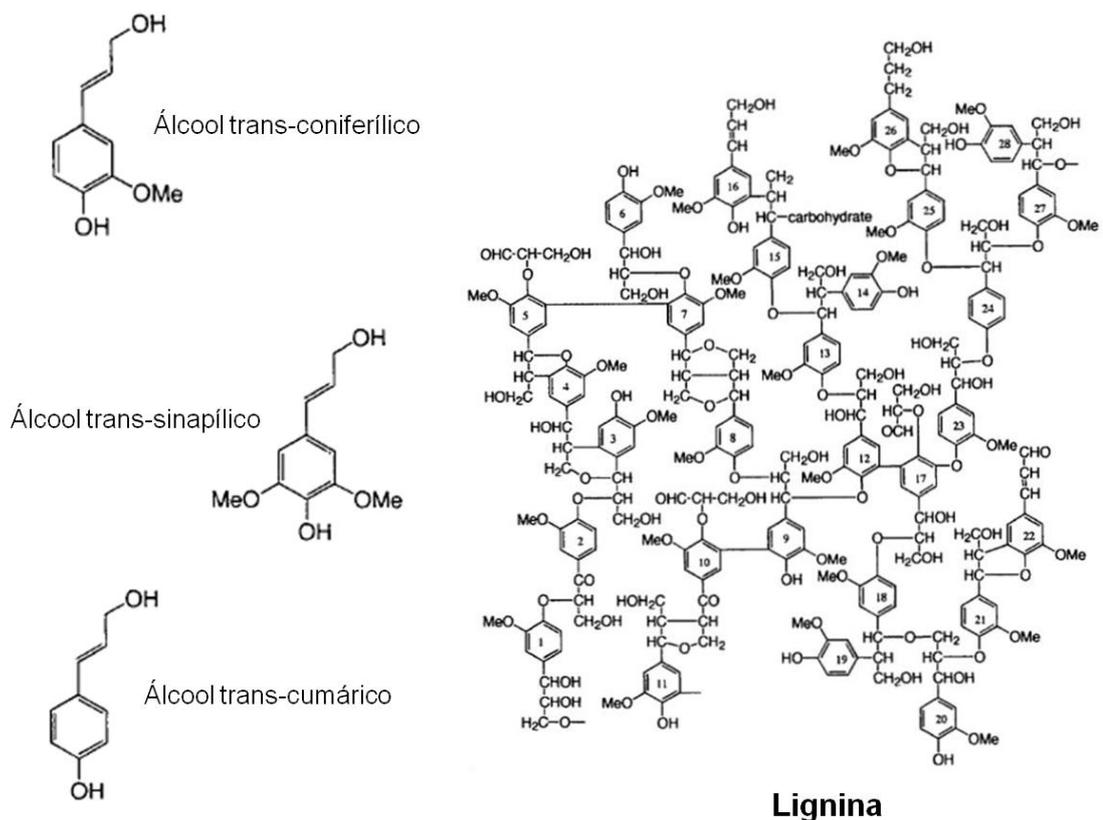


Figura 1.2 Unidades monoméricas fundamentais e ilustração de uma possível estrutura polimérica da lignina [22].

A lignina confere rigidez à parede celular das fibras, atua como um agente permanente de ligação com as cadeias de celulose, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra, além de causar um decréscimo na permeação de água através das paredes das fibras vegetais [22,24].

A hemicelulose é um polímero formado por diversas unidades monoméricas, Figura 1.3. Ela exerce importantes funções na regulação do crescimento das estruturas vegetais, atua como ligante entre celulose e lignina, mas tem pouca contribuição sobre a resistência mecânica das fibras [22].

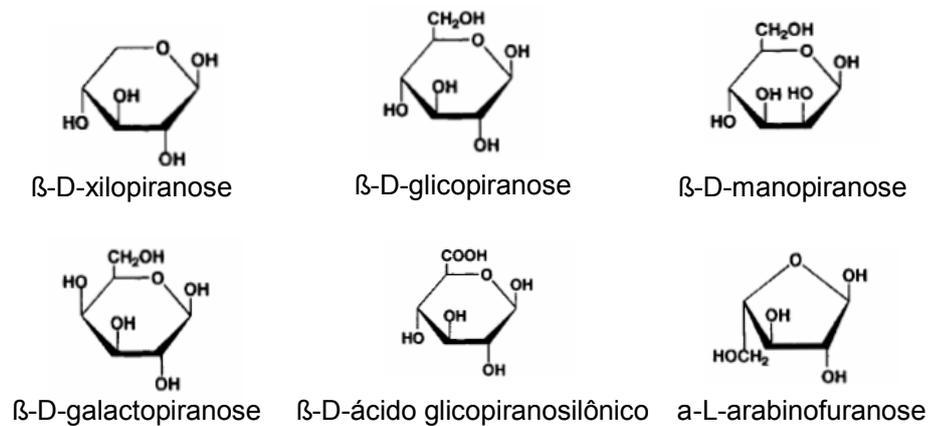


Figura 1.3 Estrutura molecular dos monômeros comumente encontrados na hemicelulose [22].

Ao contrario da celulose, a hemicelulose tem baixa massa molar e é amorfa o que a torna mais facilmente hidrolisável. A grande importância da hemicelulose reside em vários processos industriais como a produção de açúcares fermentáveis e combustíveis como o etanol [25].

1.1.2 Métodos Químicos de Isolamento da Celulose

A celulose como uma matéria-prima vegetal tem sido empregada aos longos dos séculos para diversos fins, tais como material de construção, fibras têxteis, papel e para síntese química de derivados hidrossolúveis. Contudo, o uso da celulose depende primariamente do seu isolamento dos demais

componentes das fibras vegetais, o que requer tratamentos de grande seletividade [23, 24].

Vários tratamentos químicos de larga escala têm sido desenvolvidos e aprimorados para isolamento da celulose, e pode-se afirmar que a área papelreira é a maior responsável por este desenvolvimento. Eles compreendem a digestão química das fibras, eliminando seletivamente a lignina e a hemicelulose e tendo a celulose como o produto sólido final em um estado quase intacto. Estes tratamentos são conduzidos como processos multi-etapas, Figura 1.4, as quais envolvem um tratamento principal chamado deslignificação, ou polpação, seguido por um tratamento final denominado branqueamento [23].

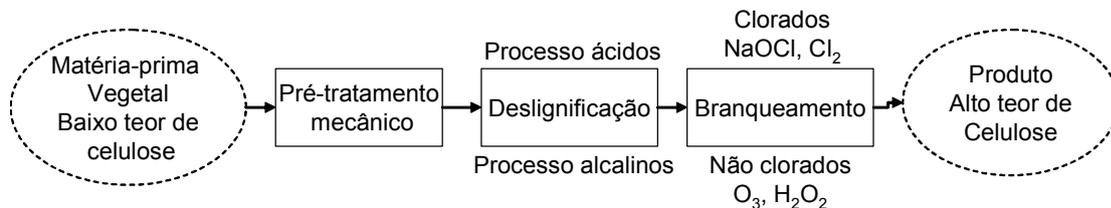


Figura 1.4 Etapas gerais de isolamento da celulose das fibras vegetais [23].

A deslignificação consiste basicamente na separação da celulose dos demais constituintes mediante utilização de energia química. Neste tratamento ocorre elevada degradação da lignina das fibras além de haver solubilização da hemicelulose. Os métodos de polpação química classificam-se em alcalinos, como por exemplo, o método à soda e o Kraft, sendo este último o mais utilizado na fabricação de papel, e os ácidos ou ao sulfito que se baseiam na reação da lignina com $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, NaHSO_3 ou $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ em combinação com SO_2 livre [26].

O branqueamento consiste em um tratamento químico que visa à melhoria das propriedades ópticas da celulose como alvura, clareza e opacidade. O branqueamento envolve a eliminação por hidrólise e oxidação dos grupos cromóforos da lignina residual, aumentando a brancura do produto celulósico. Além das melhorias das propriedades ópticas, o branqueamento pode ser conduzido de forma a preservar ou remover a lignina residual

presente na celulose. Neste último caso, o branqueamento pode também ser considerado como uma etapa adicional de purificação da celulose [23, 24, 26].

A grande maioria dos tratamentos para isolamento da celulose envolve uma série de produtos químicos, especialmente aqueles a base de cloro, os quais geram resíduos de impacto ambiental negativo, como os compostos organoclorados [27]. No entanto, fibras de celulose com alto nível podem ser obtidas a partir de processos TCF (do inglês “totally chlorine-free”) que utilizam agentes fortemente oxidantes, como ozônio, peróxido de hidrogênio, ácido de Caro (ácido permonossulfúrico) etc. que são menos agressivos ao meio ambiente se comparados às seqüências a base de cloro e enxofre [27, 28].

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um dos reagentes mais versáteis que existem atualmente e tem se tornado essencial em muitos sistemas de branqueamento da celulose. É dos mais fortes agentes oxidantes (potencial padrão de 1,77 V) sendo superior ao permanganato de potássio, dióxido de cloro e cloro elementar, além de ser comparável ao ozônio. Seu uso melhora a eficiência dos processos TCF, produzindo fibras celulósicas de elevada alvura e causando menor impacto ao meio ambiente [27]. Dessa forma, o uso do H_2O_2 se mostra como uma rota viável para obtenção de fibras de celulose branqueadas.

1.1.2 Nanofibras de celulose

Nanocristais biodegradáveis tem encontrado aplicações únicas no desenvolvimento de materiais nanocompósitos. Inseridos neste contexto, os últimos 15 anos têm sido cenário de estudos importantes sobre o uso da celulose como agente de reforço para matrizes poliméricas [19]. Isto se deve a ocorrência de fragmentos nanométricos de celulose, referidos como fibrilas, de elevada resistência mecânica, na construção hierárquica das fibras vegetais [29,30].

A localização e construção desses fragmentos na estrutura de uma fibra são ilustradas no esquema da Figura 1.5. As fibrilas são formadas pelo empacotamento de um conjunto de cadeias celulósicas o qual se baseia no

arranjo cristalino do seu polimorfo natural, denominado como celulose I. Este polimorfo apresenta células unitárias monoclínica (I_{β}) e triclínica (I_{α}) cuja proporção na fibrila depende unicamente da matéria-prima de origem [19,29-31]. Por conseguinte, as fibrilas se agregam para formar estruturas maiores, denominadas como agregados fibrilares. Estes agregados por sua vez atuam como agentes de reforço naturais na matriz amorfa constituída de lignina e hemicelulose, sustentando, por fim, os diferentes tecidos das fibras vegetais [22, 24, 28].

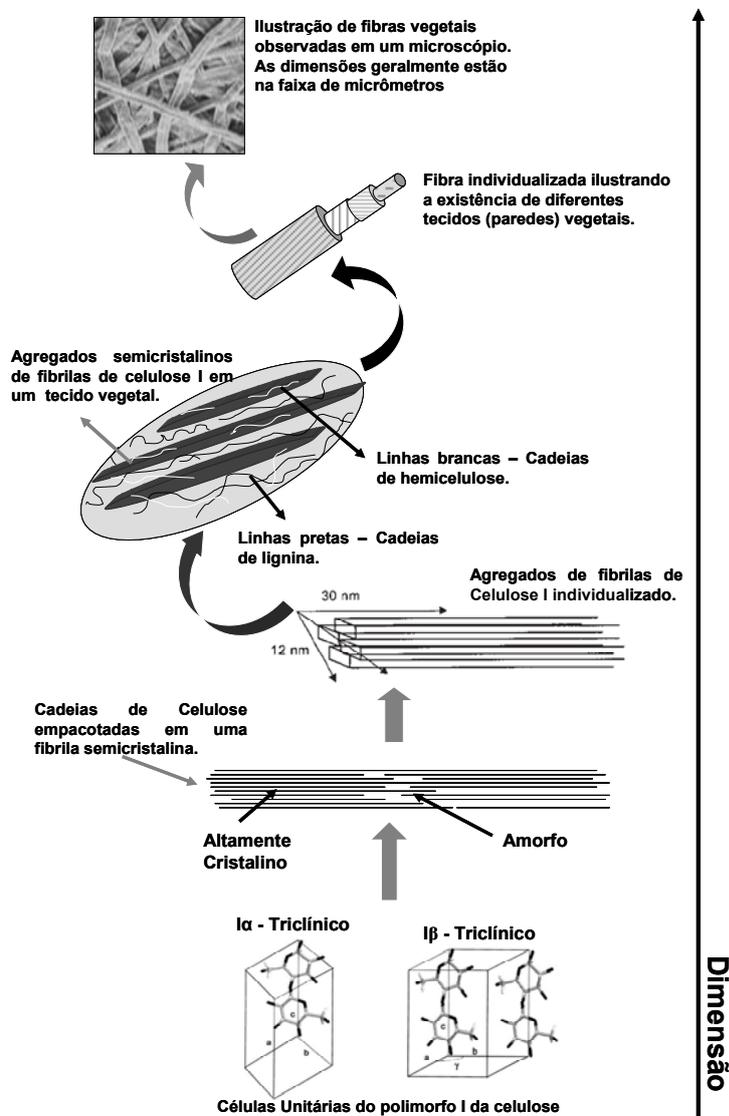


Figura 1.5 Esquema ilustrativo da ocorrência das fibrilas de celulose na estrutura hierárquica de uma fibra vegetal de eucalipto. Figuras adaptadas das referências [22, 24, 28].

O elevado grau de empacotamento das cadeias de celulose, devido as ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, torna difícil a desestruturação dos agregados fibrilares e isolamento das fibrilas por simples métodos de desmontagem. Todavia, os defeitos de desordem (regiões amorfas) existentes nestes fragmentos têm sido utilizados como pontos de quebra em processos mecânicos e químicos específicos permitindo, dessa forma, a obtenção das nanoestruturas celulósicas [19, 32].

A desordem nas fibrilas está associada principalmente a dois tipos de regiões amorfas. A primeira resulta de imperfeições de empacotamento das cadeias de celulose localizadas na superfície da nanoestrutura. A segunda, e de maior importância, resulta do término de encadeamento das cadeias de celulose ao longo da direção longitudinal das fibrilas, como ilustrado na Figura 1.5, o que gera regiões amorfas intercaladas com as regiões altamente cristalinas [19, 24, 32].

Em geral, as características das nanoestruturas de celulose nas aplicações como agente de reforço, tais como morfologia, dimensões e cristalinidade são então altamente dependentes do método de preparação. A hidrólise ácida tem sido um dos métodos mais utilizados para obtenção de nanocristais de celulose, Figura 1.6. Sob condições controladas, a hidrólise provoca a dissolução das regiões amorfas (superficiais e intercaladas), sem danos significativos das regiões cristalinas da fibrila. Isto ocorre devido a maior facilidade de permeação do ácido nas regiões amorfas, o que gera uma cinética de hidrólise diferenciada das cadeias de celulose nestas regiões [30, 32, 33].

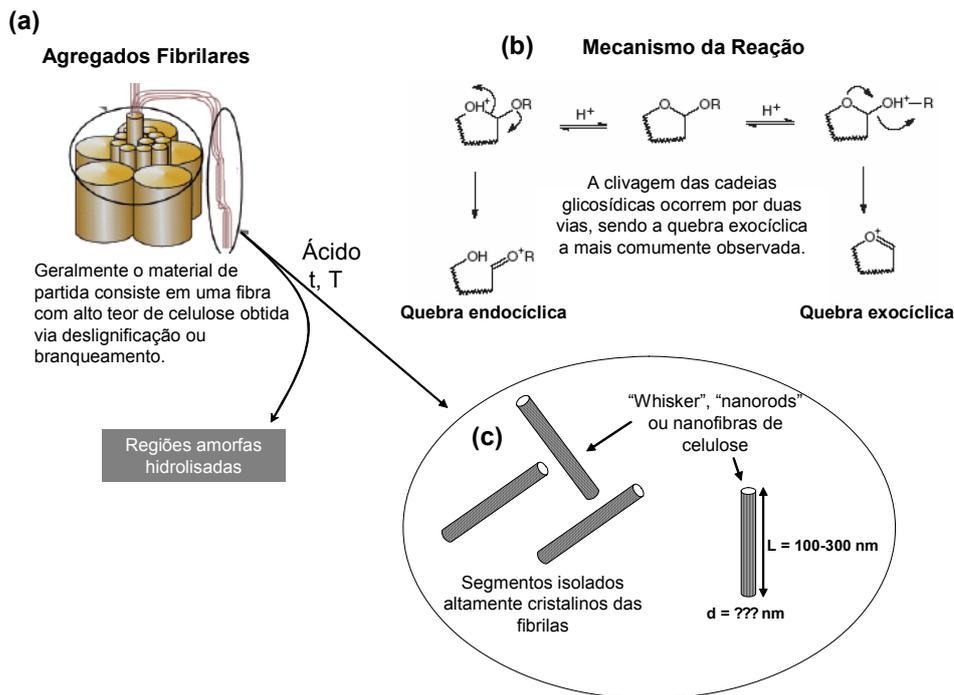


Figura 1.6 Esquema ilustrativo do método da Hidrólise ácida. (a) Regiões amorfas e cristalinas em evidência numa fibrila. (b) Mecanismo envolvido na hidrólise ácida. (c) nanoestruturas altamente cristalinas obtidas no processo. Adaptado das referências [23,32].

Os segmentos cristalinos obtidos por este método apresentam geralmente um formato de bastão, ou agulhas, e são denominados como *whiskers* de celulose [29, 33]. Os *whiskers* são referidos na literatura algumas vezes como celulose microcristalina (MCC), "*nanorods*", "*nanowires*" e também como nanofibras de celulose, uma vez que apresentam diâmetro menor que 100 nm [29, 34]. Este último termo será adotado ao longo de toda a dissertação.

As condições de hidrólise afetam as características finais das nanofibras de celulose. Por exemplo, tempos longos de hidrólise resultam em nanocristais mais curtos. Diferentes tipos de ácido também afetam as propriedades dessas nanoestruturas: hidrólise por ácido clorídrico (HCl), por exemplo, resulta em nanofibras de celulose com carga superficial mínima, enquanto o uso de ácido sulfúrico (H_2SO_4) promove a formação de suspensões aquosas estáveis devido à reação dos grupos hidroxila das cadeias de celulose com os grupos sulfatos

ionizáveis. A repulsão eletrostática em determinados valores de pH entre os grupos sulfato evita a agregação e precipitação dos nanocristais nestas suspensões [35, 36].

Utilizando o método da hidrólise ácida, suspensões de nanocristais têm sido obtidas a partir de uma variedade de fontes como celulose bacteriana, algodão, tunicina (celulose animal), polpas celulósicas e fibras vegetais como de sisal e bagaço de cana-de-açúcar [35,37,38]. Na Tabela 1.1 são mostrados exemplos das nanoestruturas obtidas pela hidrólise ácida a partir de diferentes fontes de celulose e condições de tratamento.

Tabela 1.1 Tipos de nanocristais de celulose obtidos a partir da hidrólise ácida.

Matéria-prima	Condição	Nanoestrutura
Fibra da casca de banana ^a	Ácido acético/ácido nítrico 120°C, 15 min.	<i>Whiskers</i> com 5 nm de diâmetro
Fibra de sisal ^b	H ₂ SO ₄ 50°C, 40 min	<i>Whiskers</i> (L = 215 nm e D = 5 nm)
Celulose bacteriana ^c	H ₂ SO ₄ 40-104°C, 1-3h	<i>Whiskers</i> (L entre 200 nm a vários microns)
Celulose microfibrilada ^d	H ₂ SO ₄ 44°C, 130 min	<i>Whiskers</i> (L = 200nm e D = 5nm)
Casca de galhos de amoeira ^e	H ₂ SO ₄ 60°C, 30 min	<i>Whiskers</i> (D entre 20 e 40 nm), cristalinidade de 73,4%
Algodão ^f	H ₂ SO ₄ , 30 min, 45-72°C	<i>Whisker</i> (L entre 100-300nm)

Fonte: a – [39]; b – [33]; c – [36]; d – [40]; e – [41]; f – [42].

Uma fonte viável para extração de nanofibras de celulose é o bagaço da cana-de-açúcar. Este bagaço é um resíduo fibroso gerado pelas indústrias de beneficiamento da cana para geração de álcool e açúcar [43]. Representa uma fonte abundante de celulose, geralmente com um teor de 50% do polímero, dependente da variedade e maturidade da planta, além da qualidade do solo [44].

Estima-se que 1 tonelada de cana gera 280 kg de bagaço [43]. O Brasil é atualmente o principal produtor de cana-de-açúcar no mundo, com produção de cerca de 691 milhões de toneladas em junho de 2009 [45]. O bagaço também representa o maior subproduto gerado nos programas do etanol e açúcar no país, especialmente no estado de São Paulo, onde se concentram as plantações tradicionais da cultura [46]. O destino comum do bagaço é geralmente a incineração para co-geração de energia e vapor nas indústrias da cana [47]. Contudo, quantidade que é gerada deste resíduo torna atrativo seu uso como fonte de nanofibras de celulose.

1.2 Objetivos Específicos

- Deslignificar e branquear a fibra do bagaço de cana-de-açúcar utilizando tratamentos do tipo “totally chlorine-free” (TCF).
- Obter nanofibras de celulose da fibra branqueada do bagaço de cana-de-açúcar a partir da hidrólise ácida.
- Caracterizar as nanofibras de celulose quanto à morfologia, dimensões, cristalinidade e estabilidade térmica.

1.3 Materiais e Métodos

1.3.1 Materiais

A fibra do bagaço de cana-de-açúcar (FBC) utilizada neste trabalho foi gentilmente cedida pela empresa Edras Ecosystemas, Ipéuna-SP. As amostras assim como recebidas foram peneiradas para remoção de impurezas, reduzidas a granulometria de 0,5 mm em moinho de facas e armazenadas em sacos de polietileno.

1.3.2 Tratamento químico da FBC

A seguir são descritos os procedimentos para isolamento da celulose da FBC. Os tratamentos químicos consistiram em uma etapa de deslignificação, para eliminação de grande parte da lignina das fibras com uma subsequente etapa de branqueamento seguindo a filosofia dos tratamentos TCF.

1.3.2.1 Deslignificação da FBC

A FBC moída foi deslignificada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 5% (g/mL). Foram utilizados 200 mL de solução para cada 5 g de FBC. A deslignificação foi realizada em bécker à temperatura de 25°C sob agitação mecânica durante 2 horas. No final do tratamento a mistura foi filtrada sob vácuo e lavada com água até o pH da água de lavagem atingir valores entre 6 e 7. Em seguida as fibras foram espalhadas em substratos de Teflon e secadas em estufa de circulação de ar a temperatura de 50°C por 24 horas.

1.3.2.2 Branqueamento da FBC com H₂O₂ em meio alcalino

O branqueamento da FBC obtidas na etapa de deslignificação foi realizado com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em meio alcalino. Nesta etapa,

para cada 5 g de fibra foram utilizados 200 mL de uma mistura de soluções de H₂O₂ 24% (v/v) e de NaOH 4% (g/mL) na proporção de 1:1 em volume. O tratamento foi realizado pelo aquecimento da mistura em bécker até temperaturas entre 45 e 50°C sob agitação mecânica intensa durante 2 horas. Ao final da reação a polpa celulósica resultante foi filtrada sob vácuo, lavada com água destilada até a água de lavagem atingir pH entre 6 e 7 e secada sob as mesmas condições utilizadas na etapa de deslignificação

1.3.3 Obtenção das Nanofibras de Celulose (NCel)

As nanofibras de celulose foram obtidas da FBC branqueada pelo método da hidrólise ácida. Neste estudo foram avaliadas extrações com ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido clorídrico (HCl), sendo utilizada a proporção de 100 mL de solução ácida 60% (m/m) para cada 5 g de FBC branqueada. A hidrólise foi realizada em bécker e agitador mecânico com haste de Teflon a temperatura de 45°C. Após estabilização da solução nesta temperatura, a FBC branqueada foi adicionada e a mistura foi mantida sob agitação contínua durante 45 minutos. Decorrido este tempo, foram adicionados à suspensão obtida 500 mL de água deionizada gelada (5 - 8°C) para cada 5 g de fibra e a mistura foi mantida sob agitação por 15 minutos. Em seguida a suspensão foi centrifugada a 12.000 RPM por 5 minutos, sendo esta etapa repetida 3 vezes, e submetida a diálise em água corrente por 24 horas onde se verificou o pH entre 6 e 7. A suspensão neutra de nanofibras foi dispersada em um sonicador digital Branson (~60Hz) por 5 minutos, espalhada em substratos de Teflon e finalmente secada em estufa de circulação de ar a temperatura de 35°C por 14 horas.

Para estimar o rendimento da hidrólise ácida foi utilizada a equação:

$$\text{Rend}(\%) = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (1.1)$$

Onde m_i representa a massa inicial de FBC branqueada utilizada na hidrólise ácida e m_f representa a massa celulósica obtida na secagem das suspensões, ambas com relação ao processo da hidrólise ácida.

1.3.4 Métodos de caracterização

1.3.4.1 Determinação dos Componentes Majoritários

A seguir são descritos os procedimentos para determinação dos teores dos componentes majoritários da FBC antes e após o tratamento químico, tomados como umidade, lignina Klason, α -celulose, hemicelulose e cinzas. Na Figura 1.7 é apresentado um esquema de como estes componentes podem ser separados da FBC. Todas as determinações nesta etapa foram realizadas com três repetições.

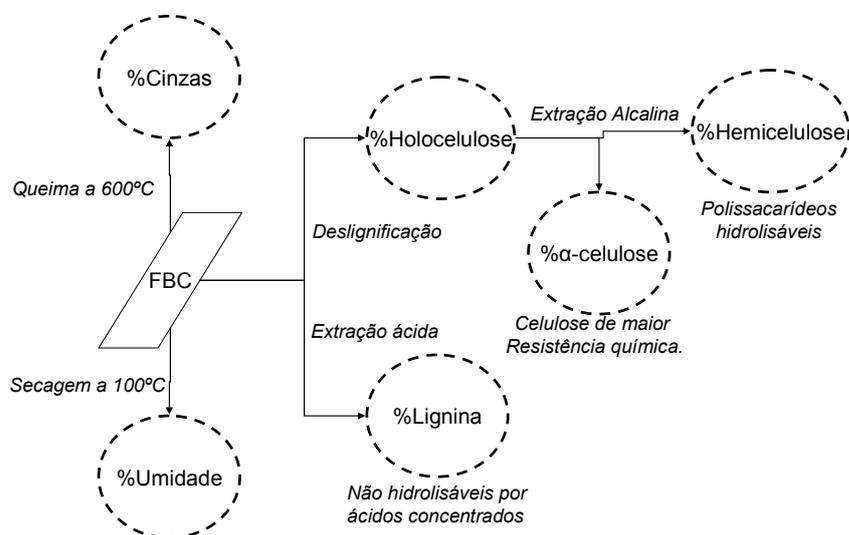


Figura 1.7 Esquema dos componentes majoritários da FBC [22].

1.3.4.1.1 Teor de Umidade

Uma massa de 1,0 g de FBC (m_i) foi colocada em cadinhos previamente tarado e o conjunto foi condicionado em estufa a 105 °C por 24 h. Em seguida, a amostra foi transferida e resfriada em dessecador e pesada em balança com precisão de 0,0001g. O procedimento foi repetido até se atingir massa constante (m_f). O teor de umidade foi calculado pela equação (1.2):

$$\text{Umidade (\%)} = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (1.2)$$

1.3.4.1.2 Teor de Lignina Klason Insolúvel

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado de acordo com a norma TAPPI T222 OM-02 [48]. Uma massa de 1,0 g de FBC seca (m_f) foi colocada em almofariz com 17 mL de solução de ácido sulfúrico 72% (m/m), macerada exaustivamente e deixada em repouso por 24 h a temperatura de 25°C. Em seguida a mistura foi transferida para um balão redondo de 1 L, diluída com água destilada para a concentração de ácido sulfúrico de 3% e aquecida em refluxo por 4 h. Ao final do tempo, a lignina insolúvel obtida foi filtrada em filtro de vidro sinterizado tipo M (previamente tarado) lavando-se várias vezes com água destilada. A lignina insolúvel foi então secada em estufa a temperatura de 105°C, transferida e resfriada em dessecador e pesada em balança com precisão de 0,0001g. O procedimento foi repetido até se atingir massa constante (m_i) O teor de lignina foi calculado de acordo com a equação (1.3):

$$\text{Lignina Klason insolúvel (\%)} = \left(\frac{m_i}{m_f} \right) \times 100 \quad (1.3)$$

1.3.4.1.3 Teor de Holocelulose

Holocelulose é um termo empírico para se referir à mistura de celulose e hemicelulose. Esta determinação foi realizada de acordo com a norma TAPPI T19-54 [23,24]. Uma massa de FBC seca de 3 g (m_f) foi colocada em erlenmeyers de 250 mL com 120 mL de água destilada, 1 mL de ácido acético glacial (CH_3COOH) e 2,5 g de clorito de sódio. O recipiente foi tampado com erlenmeyers invertidos de 150 mL, sendo a mistura aquecida e mantida a temperatura de 70°C. Após 1 hora foram adicionados mais 1 mL de CH_3COOH e 2,5 g de clorito de sódio. Repetiu-se o procedimento mais uma vez após 1

hora. A mistura foi filtrada em filtro de vidro sinterizado tipo C previamente tarado e lavada com água destilada até o sobrenadante sair incolor e atingir pH igual ao da água utilizada. Em seguida, o material foi lavado com três porções de 10 mL de metanol e secado em estufa a temperatura de 50°C até atingir massa constante (m_H). O teor de holocelulose foi calculado pela equação (1.4):

$$\text{Holocelulose (\%)} = \left(\frac{m_H}{m_f} \right) \times 100 \quad (1.4)$$

1.3.4.1.4 Teor de α -celulose

A determinação de α -celulose, definida como a fração celulósica de alta massa molar insolúvel em solução alcalina concentrada, foi realizada com as amostras resultantes da determinação do teor de holocelulose. Uma massa de 1 g da amostra foi colocada em almofariz com 10 mL de solução NaOH 17,5% (g/mL) e deixada em repouso por 2 minutos. Em seguida a mistura foi macerada, adicionado mais 10 mL da solução alcalina e deixada em repouso por 20 min. Decorrido este tempo, foram adicionados 40 mL de água destilada e a mistura foi filtrada em filtro de vidro sinterizado tipo M previamente tarado, lavando o filtrado com solução de CH₃COOH 50% (v/v) e, em seguida, lavando com água destilada até a neutralidade do sobrenadante. A celulose obtida foi secada em estufa de circulação de ar a 105°C até massa constante (m_c). O Teor de α -celulose foi determinado de acordo com a equação (1.5):

$$\alpha\text{-celulose (\%)} = \left(\frac{m_c}{m_H} \right) \times 100 \quad (1.5)$$

1.3.4.1.5 Teor de Hemicelulose

O Teor de hemicelulose foi estimado a partir da diferença entre os teores de holocelulose e α -celulose de acordo com a equação (1.6):

$$\text{Hemicelulose (\%)} = \text{Holocelulose (\%)} - \alpha\text{-celulose (\%)} \quad (1.6)$$

1.3.4.1.6 Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas foi realizada de acordo com norma TAPPI T211 OM-93 [49]. Em um cadinho previamente tarado a 600 °C foi colocada uma massa de 1 g de FBC (m_f) e o conjunto foi aquecido em bico de Bunsen para combustão lenta da amostra, até desaparecer a chama do seu interior. Em seguida, o cadinho foi condicionado a temperatura de 600°C em mufla por 4 h. As amostras calcinadas foram colocadas em dessecador para resfriamento e pesadas (m_{cz}). O teor de cinzas foi obtido pela equação (1.7):

$$\text{Cinzas (\%)} = \left(\frac{m_{cz}}{m_f} \right) \times 100 \quad (1.7)$$

1.3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica das fibras foi realizada em um microscópio eletrônico da Zeiss, modelo DSM 960. Após fixação das amostras no suporte e revestimento da superfície com uma fina camada de ouro, as micrografias foram registradas em várias magnificações utilizando o modo de elétrons secundários e uma voltagem de aceleração de 20 kV.

1.3.4.3 Termogravimetria (TG/DTG)

As curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) das fibras e nanofibras foram obtidas em um equipamento TA Instruments, modelo Q500. Amostras de fibra com massa entre 8 e 10 mg foram colocadas em porta-amostra de platina e aquecidas de 25 até 600°C a uma razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 60 mL.min⁻¹. Uma repetição foi realizada para cada amostra.

1.3.4.4 Difractometria de Raios-X (DR-X)

Os difratogramas das fibras foram registrados em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000 utilizando radiação monocromática Cu K α ($\lambda = 0,15428$ nm), voltagem de 30 KV e corrente de 30 mA. As medidas foram realizadas no modo de varredura contínuo com velocidade de 2 $^{\circ}$.min $^{-1}$ no intervalo de ângulo de Bragg (2θ) de 5 a 55 $^{\circ}$ utilizando o método do pó.

1.3.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Uma suspensão de nanofibras em água deionizada com concentração de 0,25% (g/mL) foi preparada pela dispersão das mesmas em sonicador digital Branson (~60Hz) por 2,5 minutos. Um volume de 150 μ L desta suspensão foi diluído em 25 mL de água deionizada sendo acrescentando 200 μ L de uma solução 333 ppm de corante acetato de uranila (AU). Um gride de carbono foi cuidadosamente imerso na mistura AU-nanofibra, retirado, depositado sob papel filtro para remoção do excesso de líquido e secado a temperatura ambiente em dessecador por 24 horas. A caracterização das nanofibras foi realizada pela análise do gride em um microscópio eletrônico de transmissão da Tecnai, modelo F20G2, operando no modo de varredura (STEM). As micrografias foram registradas no modo campo claro utilizando uma voltagem de aceleração de 200 kV.

1.4 Resultados e Discussão

1.4.1 Efeito do tratamento químico sobre a FBC

A fibra do bagaço da cana-de-açúcar (FBC) foi submetida a uma sequência de tratamentos químicos (deslignificação e branqueamento) com o objetivo de elevar seu teor de celulose para obtenção de nanofibras. Na Figura 1.8 é ilustrada a aparência da FBC *in natura* e no final do tratamento químico, ou seja, a FBC branqueada.



Figura 1.8 Ilustração da FBC antes e após a sequência de tratamentos químicos.

Observa-se que a FBC adquiriu um elevado grau de alvura o que é reflexo da modificação da sua composição química. Os teores dos componentes majoritários da FBC *in natura* e branqueada foram então determinados e os valores são confrontados na Tabela 1.2.

Verifica-se que a FBC *in natura* apresentou teores de lignina klason insolúvel, α -celulose e hemicelulose de 35, 55 e 18%, respectivamente. Os teores de celulose e hemicelulose foram similares aos já reportados na literatura, mas o teor de lignina foi maior do que aqueles reportados nestes estudos [46,50]. Além disso, a composição total de componentes atinge 115% para esta amostra, sendo maior do que o limite (102%) aceitável para a composição desta fibra [51]. Estas discrepâncias podem ser associadas às elevado erro associado na determinação química de materiais lignocelulósicos. Isto porque os polímeros presentes na estrutura das fibras se encontram

intimamente associados. Nas diferentes etapas analíticas, porções de lignina e polissacarídeos permanecem como resíduos juntos às frações isoladas de holocelulose (celulose + hemicelulose) e de lignina, respectivamente. Como resultado, o balanço de massas destas determinações dificilmente atinge 100% [51]. Neste caso, é possível que o teor de lignina Klason, principalmente, esteja superestimado, uma vez que a FBC branqueada apresentou elevado grau de alvura.

Os dados mostram que após a seqüência de tratamentos químicos o teor de α -celulose da FBC aumentou significativamente de 55% para 76% enquanto os teores de lignina e hemicelulose foram reduzidos para 8 e 9%, respectivamente. Esta tendência era esperada uma vez que o tratamento alcalino intumesce a estrutura da fibra, aumentando sua área superficial, tornando os componentes poliméricos mais facilmente hidrolisáveis [52].

Tabela 1.2 Resultados dos componentes majoritários da FBC.

Componentes*	Fibra <i>in natura</i>	Fibra branqueada	Equação
Umidade (%)	5,2 \pm 0,1	7,1 \pm 1,3	(1.2)
Lignina Klason (%)	35,2 \pm 2,0	8,4 \pm 1,7	(1.3)
α -cellulose (%)	55,0 \pm 1,4	76,3 \pm 0,7	(1.4)
Hemicelulose (%)	18,5 \pm 4,8	9,0 \pm 2,3	(1.5)
Cinzas (%)	1,4 \pm 0,1	1,2 \pm 0,1	(1.6)
Total (%)	115,3	102	

* Valores são média de três repetições.

As reações envolvendo a degradação da lignina nos tratamentos de deslignificação e branqueamento da FBC podem ser associadas com mecanismos de adição nucleofílica e eletrofílica, respectivamente [27]. Em geral, estas reações provocam alterações em grupos específicos da estrutura polimérica da lignina tornando-a mais solúvel em meio aquoso ou então convertendo-a em compostos de mais fácil degradação.

No processo de deslignificação com NaOH, o qual foi utilizado para eliminar grande parte da lignina da FBC, o mecanismo de reação é baseado na ionização das cadeias da lignina devido ao meio alcalino, com subsequente

reação destes grupos com o oxigênio. A estrutura da lignina é então fragmentada e solubilizada através da clivagem dos anéis aromáticos e reações de desmetoxilação. A hemicelulose por ser um componente amorfo facilmente hidrolisável também é degradada no processo, como verificado pelos valores da Tabela 1.2. Já na etapa de branqueamento com H_2O_2 em meio alcalino, a qual foi utilizada para elevar a alvura da fibra, a análise das reações químicas envolvidas se torna complexa, devido ao fato de que a estrutura polimérica da lignina resultante da etapa de deslignificação é desconhecida. No entanto é amplamente conhecido que a atividade do H_2O_2 se deve a sua conversão em ânion hidroperóxido (HOO^-) em meio alcalino. Este ânion atua como um agente oxidante altamente seletivo, eliminando os grupos cromóforos presentes na estrutura da lignina residual, aumentando a alvura da fibra. As reações nesta etapa também levam à abertura dos anéis aromáticos e à fragmentação das cadeias de lignina, intensificando sua eliminação da FBC [27].

Os tratamentos químicos também podem causar alterações estruturais nas fibras ligno-celulósicas [52]. Por isso, a morfologia da FBC foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e as micrografias são apresentadas na Figuras 1.9.

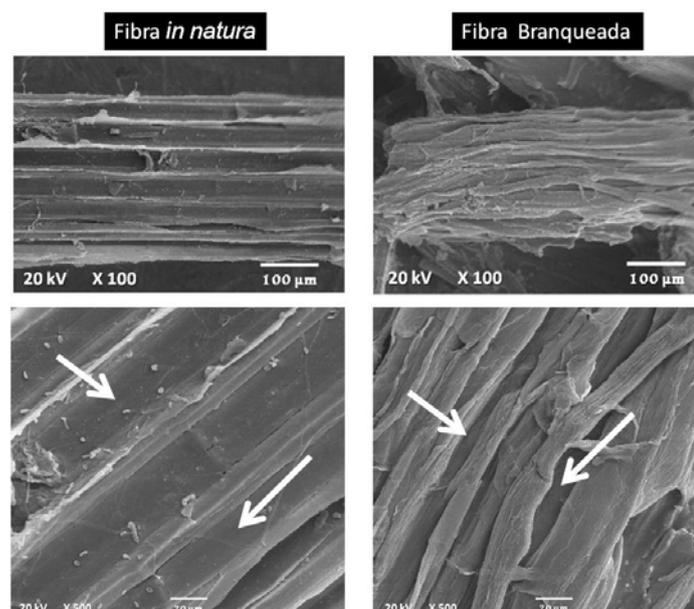


Figura 1.9 Micrografias de MEV para a FBC *in natura* e branqueada.

A FBC *in natura* apresentou um diâmetro em torno de 300 μm . É possível observar pelas micrografias da superfície uma estrutura heterogênea com sub-regiões (indicadas por setas nas micrografias) que se estendem na direção longitudinal, mas que se intercalam ao longo da direção radial da fibra. Pelas micrografias da FBC branqueada pode ser visto claramente que estas sub-regiões foram eliminadas após o tratamento químico. De acordo com os teores dos componentes majoritários da Tabela 1.2, estas sub-regiões correspondem então à matriz cimentante da fibra, que é composta principalmente por hemicelulose e lignina. Além disso, pode ser visto que o diâmetro da FBC foi reduzido para em torno de 225 μm . Isto está relacionado à agregação da fibra através de ligações de hidrogênio entre os grupos OH das cadeias de celulose, após a eliminação da matriz cimentante de hemicelulose e lignina [52].

Os dados da Tabela 1.2 e os resultados da morfologia evidenciam que a sequência de tratamentos químicos utilizada neste trabalho foi eficiente para deslignificar e branquear a FBC, aumentando consistentemente seu teor de α -celulose. Uma vez que a celulose é o componente de maior organização estrutural das fibras vegetais, maiores propriedades térmicas e cristalinidade podem ser esperadas para a FBC branqueada [52].

Para confirmar esta hipótese a FBC *in natura* e branqueada foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DR-X) e termogravimetria (TG/DTG).

Os difratogramas obtidos pelo método do pó são apresentados na Figura 1.10. Dois principais picos de difração podem ser vistos para ambas as fibras. O primeiro ocorre em $15,7^\circ$ de 2θ e o segundo ocorre em 22° de 2θ , os quais correspondem aos planos cristalográficos (110) e (200) do polimorfo tipo I da celulose [24, 31, 52-54]. Esta estrutura cristalina corresponde ao arranjo paralelo de duas cadeias glicosídicas e tem sido referida como o polimorfo da celulose de maior resistência mecânica [30]. No difratograma da FBC branqueada é possível observar ainda um pico de baixa intensidade em $34,3^\circ$ de 2θ que corresponde ao plano (040) da celulose I.

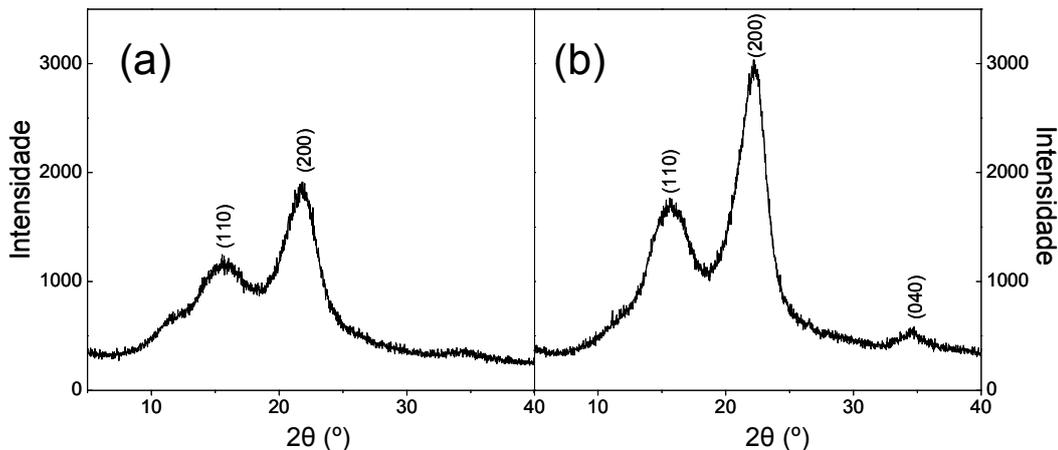


Figura 1.10 Difratomogramas de raios-X para (a) FBC *in natura* e (b) FBC branqueada.

A similaridade entre os difratogramas evidencia que a estrutura cristalina tipo I da celulose na FBC foi preservada mesmo após o tratamento químico, o que é uma característica positiva para a resistência mecânica da FBC. Outro comportamento observado é que os picos de difração são mais intensos para a FBC branqueada do que para a FBC *in natura*, o que é indicativo de maior cristalinidade na fibra. Os valores do índice de cristalinidade (IC) foram então estimados de acordo com a equação clássica proposta por Segal e co-autores [55] dada como:

$$IC (\%) = \left(\frac{I_{200} - I_{amf}}{I_{200}} \right) \times 100 \quad (1.8)$$

Onde I_{002} é a intensidade máxima do plano de difração (200) atribuída à região cristalina da celulose e I_{amf} é a intensidade de difração em 18° de 2θ (ângulo de Bragg) atribuída à região amorfa da celulose.

De acordo com a equação (1.8), o valor de IC para a FBC foi aumentado de 51,1% para 63,5% após o tratamento químico. Este aumento pode ser explicado pela remoção dos componentes amorfos (hemicelulose e lignina) e pelo re-arranjo das cadeias de celulose na fibra após o tratamento químico. Este re-arranjo pode ter refletido na diminuição do diâmetro da FBC como verificado por MEV.

Os perfis térmicos (curvas TG e DTG) obtidos em atmosfera dinâmica de ar sintético para FBC *in natura* e a FBC branqueada são mostrados na Figura 1.11. Três etapas de perda de massa podem ser vistas nas curvas da FBC *in natura*, Figura 1.10a. A primeira ocorre entre 30 e 100°C, com perda de massa em torno de 4%, e pode ser atribuída a eliminação de água fisicamente ligada à fibra como também a evaporação de voláteis de baixa massa molar.

A segunda etapa ocorre entre 230 e 370°C, e é assinalada a decomposição oxidativa dos polímeros constituintes das fibras (hemicelulose, celulose e lignina), correspondendo a uma perda de 75% da massa original. Esta etapa é caracterizada por dois máximos na curva DTG, o primeiro em 294°C e o segundo em 323°C. O primeiro pode ser atribuído à decomposição da hemicelulose enquanto o segundo se deve à decomposição da celulose. A lignina por ser mais estável termicamente apresenta um intervalo de decomposição maior que se sobrepõe aos dos demais constituintes [56, 57].

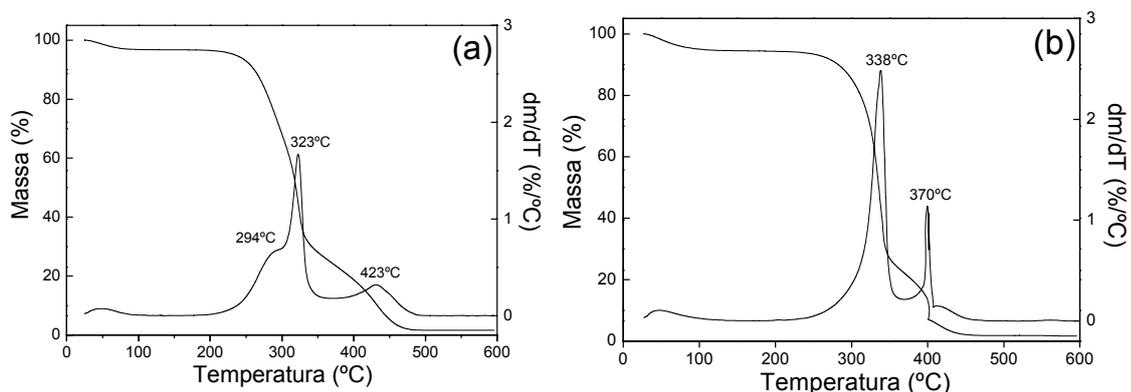


Figura 1.11 Curvas TG e DTG para a FBC *in natura* (a) e branqueada (b). Taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera de ar sintético a $60\text{ mL}/\text{min}$.

A terceira etapa ocorre entre 380 e 450°C com máximo na curva DTG em 432°C. Este evento térmico é atribuído à combustão do resíduo carbonáceo formado na degradação dos polímeros da fibra [58]. A percentagem de massa após esta etapa corresponde a 1,7% a qual está em boa concordância com o teor de cinzas apresentado na Tabela 1.2

Diferenças no perfil térmico da FBC branqueada podem ser vistas na Figura 1.11b. O máximo em 294°C na segunda etapa de perda de massa, atribuído à hemicelulose, não é observado na curva da FBC branqueada, o que

reforça a afirmativa de que a matriz cimentante (hemicelulose e lignina) foi eliminada após o tratamento químico. Além disso, a etapa de decomposição correspondente à celulose aparece modificada na curva DTG. A temperatura inicial (T_{onset}) e a temperatura máxima de decomposição ($T_{\text{máx}}$) foram aumentadas para 230 e 338°C, respectivamente. Estes valores confirmam que uma fibra celulósica de maior resistência térmica foi obtida a partir da deslignificação e branqueamento da FBC.

1.4.2 Caracterização das nanofibras de celulose (NCel)

O rendimento estimado da hidrólise ácida, pela equação (1.1), foi em torno de 42%. Este foi inferior ao obtido para a hidrólise ácida de outras fontes como, por exemplo, nanofibras obtidas do algodão (rendimento entre 52-65%) [54]. No entanto, tais comparações são limitadas pois devem levar em consideração não só o tipo de fibra celulósica de partida, mas também as condições utilizadas na hidrólise ácida. As estruturas resultantes da hidrólise da FBC foram então investigadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A morfologia para a amostra obtida via hidrólise com H_2SO_4 (NCel-S) é ilustrada na Figura 1.12.

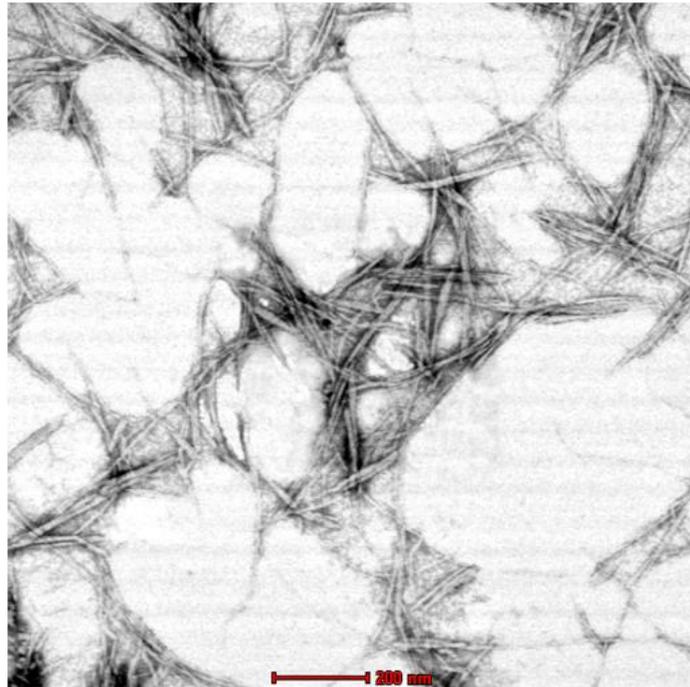


Figura 1.12 Micrografia de MET para as nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida com H_2SO_4 (N Cel-S). A escala corresponde a 200 nm.

A micrografia evidencia que estruturas na escala nanométrica foram obtidas após a hidrólise da FBC branqueada com H_2SO_4 , confirmando o sucesso do tratamento adotado neste estudo. A eliminação das regiões amorfas resultou na formação de nanoestruturas bem definidas que consistem de fragmentos com formato agulhado. A morfologia para a amostra obtida com HCl (N Cel-C) é ilustrada na Figura 1.13.

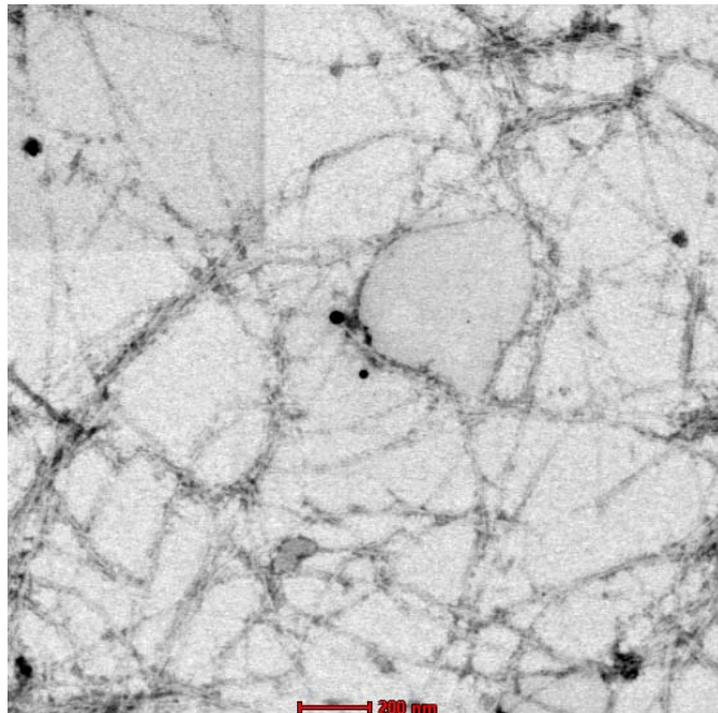


Figura 1.13 Micrografia de MET para as nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida com HCl (N Cel-C). A escala corresponde a 200 nm.

Os fragmentos da N Cel-C também apresentaram dimensões nanométricas. No entanto, verifica-se um grau elevado de entrelaçamento e agregação para estas nanofibras em comparação com a N Cel-S. Esta diferença pode ser associada às modificações químicas que ocorrem na superfície das N Cel durante a hidrólise com os dois tipos de ácido. Na hidrólise com HCl não ocorre a inserção de grupos iônicos na estrutura da nanofibra e a coalescência/agregação destas nanoestruturas ocorre normalmente durante a secagem das suspensões. Em contraste, na hidrólise com ácido sulfúrico, os grupos OH das cadeias de celulose são eterificados com grupos sulfato (SO_4^{2-}) [35, 36]. Em condições de pH neutro estes grupos adquirem carga negativa e causam repulsão entre as cadeias de celulose, dificultando a agregação das nanofibras durante a secagem.

Estes comportamentos podem ser inferidos a partir da aparência das suspensões aquosas da N Cel-C e N Cel-S, Figura 1.14, em diferentes tempos de repouso após sonicação por 2,5 minutos.

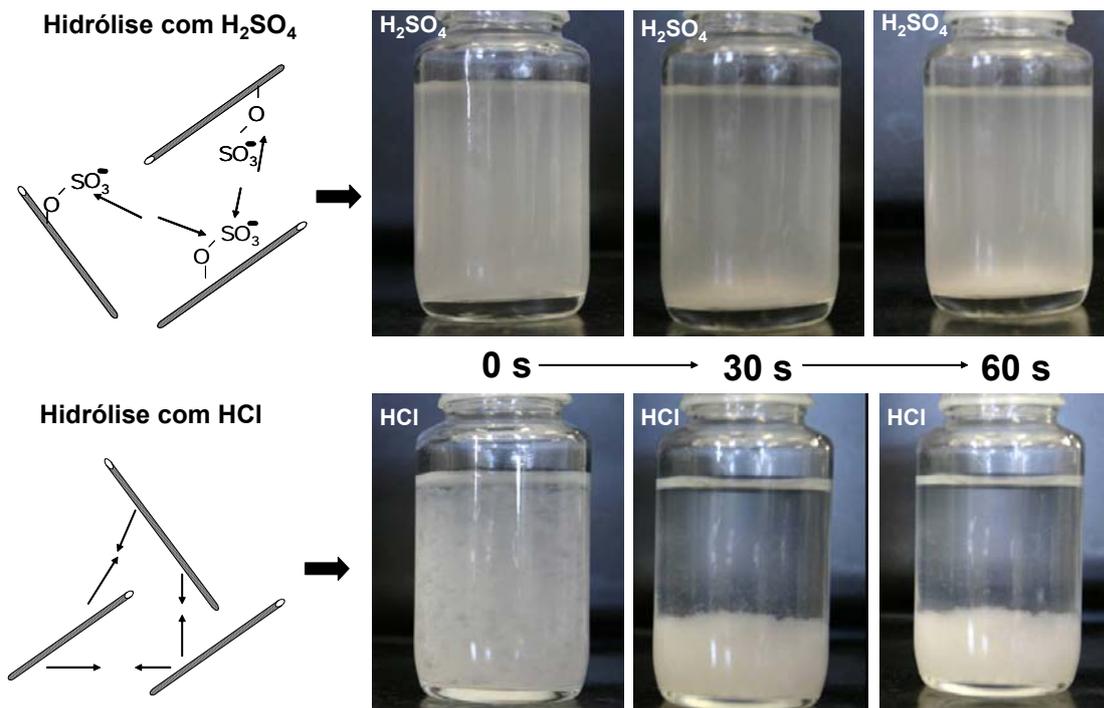


Figura 1.14 Ilustração das suspensões de NCell obtidas via hidrólise ácida com H₂SO₄ e HCl.

Verifica-se que as suspensões obtidas com HCl são menos estáveis e tendem a decantar rapidamente (já a partir de 30s) quando mantidas em repouso. Isto confirma a maior facilidade de agregação dos fragmentos de NCell-C em relação aos da NCell-S.

A partir das micrografias de MET o diâmetro e o comprimento das nanofibras de celulose foram determinados utilizando o software ImageJ. Os resultados das medições foram convertidos em histogramas, os quais são apresentados na Figura 1.15. No caso da NCell-C, entretanto, o comprimento não pode ser determinado devido ao elevado grau de entrelaçamento das nanofibras.

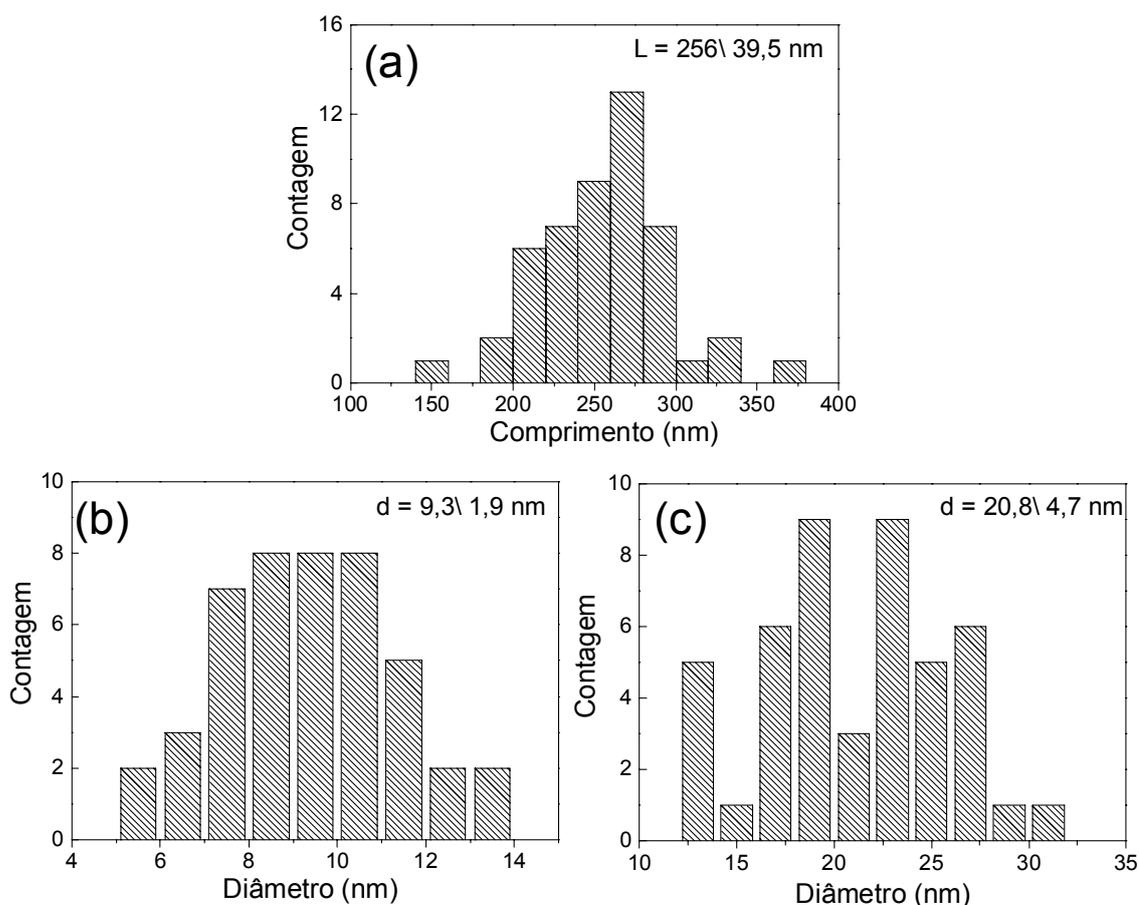


Figura 1.15 Histogramas das dimensões para as nanofibras de celulose. (a) Comprimento para N Cel-S (b) diâmetro para N Cel-S e (c) diâmetro para a N Cel-C. Cada histograma foi construído a partir de 50 medições utilizando o software imageJ.

Observa-se pelos histogramas uma distribuição mais regular para as dimensões da N Cel-S em comparação com a N Cel-C. Isto denota a maior homogeneidade das nanoestruturas obtidas pela hidrólise com H_2SO_4 , como pode ser verificado pelas micrografias de MET. O comprimento médio da N Cel-S foi 256 ± 40 nm. Esta nanofibra apresentou um valor menor de diâmetro em relação à N Cel-C, sendo os valores médios de $9,3 \pm 1,9$ nm e $20,8 \pm 4,7$ nm, respectivamente.

A partir dos valores medidos foi possível determinar a razão de aspecto (L/D , onde L é o comprimento e D é o diâmetro) para a N Cel-S, um importante parâmetro associado ao reforço mecânico em compósitos. Assumindo o modelo de Halpin-Tsai, o qual prevê o módulo elástico em materiais reforçados com agentes fibrosos aleatoriamente orientados, uma razão de aspecto mínima

de 10 é necessário para garantir uma eficiente transferência de tensão da matriz para a fibra e, dessa forma, provocar um reforço no material [19].

A razão de aspecto média para a N Cel-S foi em torno de 28. Este valor foi maior do que para nanofibras obtidas do algodão ($L/D = 7$) [54], celulose microcristalina ($L/D = 12$) [59], linho ($L/D = 15$) [60] e próximo ao L/D de whiskers obtidos das fibras de coco ($L/D = 35$) [57]. Logo, modificações nas propriedades mecânicas da blenda TPS/PEC podem ser esperadas pela incorporação das N Cel-S.

A estrutura cristalina das nanofibras foi investigada por DR-X, como ilustrado na Figura 1.16. Observa-se um perfil de difração similar ao da FBC branqueada, ou seja, os principais picos correspondem às reflexões dos planos (110), (200) e (040) da celulose tipo I. Portanto, a estrutura cristalina original da celulose, de maior resistência mecânica, foi mantida nas nanofibras após a hidrólise ácida.

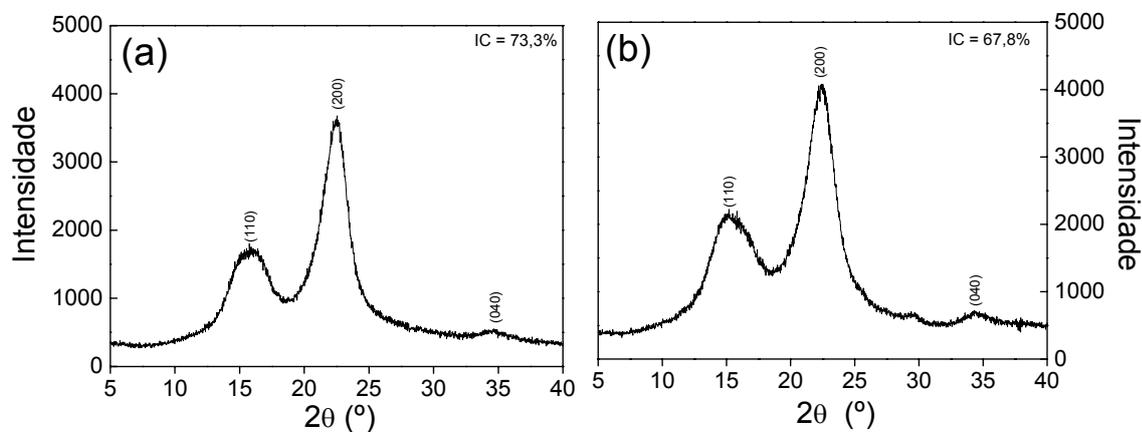


Figura 1.16 Perfil de DR-X para as nanofibras de celulose (a) N Cel-S e (b) N Cel-C.

Os índices de cristalinidade (IC) para a N Cel-S e N Cel-C calculados a partir da equação (1.8) foram 73,3 e 67,8%, respectivamente. Estes valores foram maiores do que o IC da FBC branqueada (63,5%) confirmando que as regiões amorfas foram eliminadas da fibra pela hidrólise ácida [19,32]. Neste caso, o maior valor de IC para a N Cel-S indica a maior eficiência do H_2SO_4 em promover a hidrólise das regiões amorfas da celulose, o que está em boa

concordância com a formação de nanofibras agulhadas e de menores dimensões verificada pelas micrografias de MET.

As nanofibras foram então caracterizadas quanto à estabilidade térmica de forma a determinar a viabilidade de incorporação das mesmas na etapa de processamento da blenda TPS/PEC e assim, a preparação de nanocompósitos. As curvas TG e DTG para a N Cel-S e N Cel-C são apresentadas na Figura 1.17. As respectivas curvas para a FBC branqueada também são apresentadas na mesma figura para efeito de comparação.

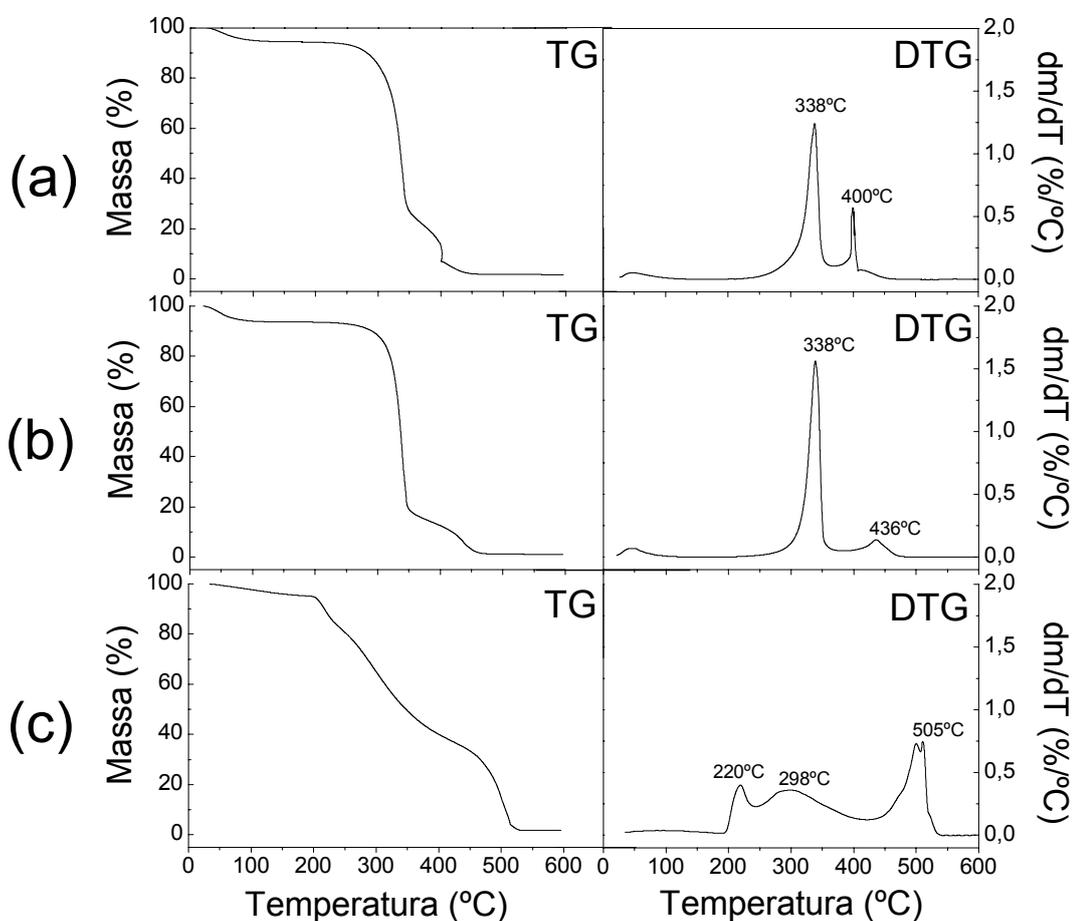


Figura 1.17 Curvas TG e DTG para (a) FBC branqueada (b) N Cel-C (c) N Cel-S. Taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera dinâmica de ar sintético 60 mL/min.

A N Cel-C apresentou um perfil térmico similar à FBC branqueada, como pode ser observado nas Figuras 1.17a e 1.17b. As três etapas de perda massa para a nanofibra podem ser associadas à: eliminação de água (região entre 50 e 110°C), decomposição da celulose (região entre 230 e 370°C) e combustão do resíduo carbonáceo (a partir de 400°C), como discutido anteriormente.

Em contraste, observa-se claramente que o perfil térmico da nanofibra foi modificado devido à hidrólise com H_2SO_4 , Figura 1.17c. A etapa de perda de massa associada à decomposição da celulose apresentou um deslocamento para temperaturas menores além de ser caracterizada por dois eventos sobrepostos na curva TG: o primeiro entre 200 e 250°C com máximo de DTG em 220°C e o segundo entre 250 e 410°C com máximo de DTG em torno de 298°C. Perfis semelhantes foram encontrados para nanofibras preparadas com H_2SO_4 em outros estudos [36,54,61] e foram atribuídos à presença dos grupos sulfatos na estrutura da nanofibra, os quais possuem efeito de retardamento de chama sobre a pirólise da celulose. O mecanismo deste efeito é baseado na redução da temperatura inicial de decomposição da celulose, favorecendo as reações de desidratação dos anéis glicosídicos em detrimento da formação de compostos inflamáveis como a levoglucosana. Consequentemente é formada uma camada de carbono na superfície da celulose, a qual atua como uma barreira contra a pirólise do polímero [36]. De acordo com este mecanismo, é sugerido que o primeiro evento observado na curva TG da N Cel-S seja devido à degradação das regiões mais acessíveis à sulfatação durante a hidrólise ácida, ou seja, a superfície e as regiões amorfas residuais na nanofibra. A segunda etapa que ocorre mais gradualmente corresponde então à decomposição das regiões mais internas da nanofibras, as quais provavelmente sofreram menor grau de sulfatação [36].

A partir da termogravimetria foram estimados os seguintes parâmetros: teor de umidade (%) referido como a perda de massa à 120°C, temperatura inicial de degradação térmica (T_{onset}), temperatura do primeiro máximo de DTG de decomposição da celulose ($T_{1máx}$) e o teor de produto (%) tomado como a massa na temperatura de mínimo após o evento de degradação térmica da celulose na curva DTG. Os dados para a FBC branqueada e as nanofibras são confrontados na Tabela 1.4.

Tabela 1.4 Dados obtidos por TG/DTG para FBC e as nanofibras de celulose.

Parâmetro	Amostra		
	FBC Branqueada	NCel-C	NCel-S
Umidade (%)	5,3	6,2	2,7
T _{onset} (°C)	263	277	202
T _{1máx} (°C)	338	338	220
Produto (%)	22,3	15,4	42,1

Observa-se a partir da tabela que a FBC branqueada e a NCel-C apresentam um teor de umidade semelhante, enquanto este foi ligeiramente menor para a NCel-S. O valor de T_{onset} para a NCel-C foi significativamente maior do que para a FBC branqueada, mostrando a maior estabilidade térmica da celulose após a hidrólise ácida com HCl. Por outro lado, o valor de T_{onset} para a NCel-S evidencia a menor estabilidade térmica das nanofibras de celulose obtidos a partir da hidrólise ácida com H₂SO₄. O teor de produto para esta nanofibra foi praticamente 100% maior quando comparado às demais amostras, o que confirma o efeito de retardamento de chama dos grupos sulfato sobre as nanofibras de celulose.

1.5 Conclusões do Capítulo I

- ✓ Foi possível obter fibras branqueadas com alto teor de celulose (75%), boa resistência térmica e cristalinidade a partir da fibra do bagaço da cana-de-açúcar utilizando um tratamento químico do tipo TCF.
- ✓ Nanofibras de celulose com morfologia agulhada foram preparadas com sucesso a partir da hidrólise ácida das fibras branqueadas do bagaço da cana-de-açúcar com os ácidos sulfúrico e clorídrico.
- ✓ As nanofibras obtidas com ácido sulfúrico apresentaram dimensões mais uniformes e maior cristalinidade do que aquelas obtidas com ácido clorídrico. A razão de aspecto para a nanofibra foi em torno de 28, valor este adequado para o reforçamento de matrizes poliméricas.
- ✓ A temperatura inicial de degradação térmica da nanofibra obtida com ácido sulfúrico foi baixa (202°C) em comparação com o parâmetro daquela obtida com ácido clorídrico (277°C), o que limita as temperaturas nas quais estas nanoestruturas podem ser submetidas em um processamento com matrizes poliméricas.

Capítulo II

Blendas de Amido/Pectina

2.1 Fundamentação Teórica e Revisão da Literatura

2.1.1 Amido: Composição Química e Microestrutura

O amido é atualmente um dos polímeros biodegradáveis mais atrativos para o desenvolvimento de novos materiais devido a sua grande disponibilidade, a qual está associada aos já consolidados sistemas para sua produção, e versatilidade de aplicações [62]. Ele é encontrado naturalmente sob a forma granular de diferentes formatos em sementes, raízes e tubérculos, tais como milho, mandioca e batata, dentre outros produtos agrícolas [62,63]. A microestrutura e propriedade do grânulo são dependentes da origem botânica, ou seja, são únicas para cada tipo de amido, o que torna difícil generalizações estruturais e de composição. Mas todos os tipos de grânulos de amido na sua forma natural se apresentam semicristalinos, com grau de cristalinidade variando entre 15 e 45%, e com dimensões entre 0,1 e 200 μm [64].

A composição do amido é majoritariamente definida por dois polímeros: amilose e amilopectina, Figura 2.1. Ambos são formados pelo monômero D-glicopirranose, Figura 2.1a, o qual se encadeia por meio de ligações glicosídicas do tipo α entre os carbonos 1 e 4. Além disso, as cadeias macromoleculares de amilose e amilopectina apresentam pontos de ramificação também do tipo α entre os carbonos 1 e 6. Todavia, a amilopectina apresenta maior quantidade e mais longas ramificações, quando comparada à amilose, o que resulta em diferenças profundas entre as propriedades físicas e bioquímicas dos dois polímeros. Por isso, amilose e amilopectina são comumente referidas e ilustradas como tendo uma configuração linear e ramificada, respectivamente, Figuras 2.1b e 2.1c. [5]. A amilopectina é geralmente o maior componente (30-99%) dos grânulos de amido, os quais ainda contêm pequenas quantidades de proteínas e fosfolipídeos [62].

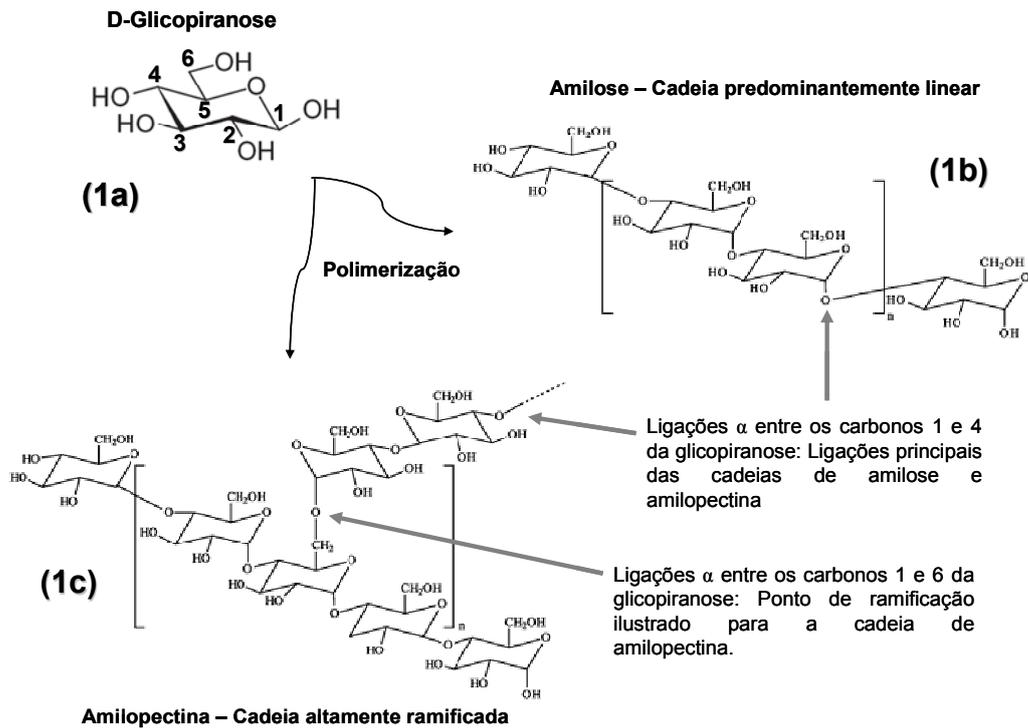


Figura 2.1 Estruturas moleculares para (a) D-Glicopirranose (b) Amilose e (c) Amilopectina. Adaptado da referência [65].

As propriedades físicas do amido são determinadas pela microestrutura do seu grânulo. Esta microestrutura por sua vez tem por base diferentes arranjos cristalinos, ou polimorfos, envolvendo as cadeias de amilose e amilopectina. Os polimorfos do amido são denominados como A e B, cujas principais características são mostradas na Tabela 1, e existe também o polimorfismo tipo C, que corresponde a uma mistura de A e B coexistindo em um mesmo grânulo. Estudos sugerem que o polimorfo tipo A seja o produto cinético enquanto o tipo B seja o produto termodinâmico da cristalização da amilose e, principalmente, da amilopectina [62].

Tabela 2.1 Principais características dos polimorfos do amido.

Características	Amido Tipo A	Amido Tipo B
Célula Unitária	Monoclínica	Hexagonal
Associação das cadeias glicosídicas	Duplas hélices paralelas (2 por célula unitária)	Duplas hélices paralelas (6 por célula unitária)
Presença de água	Quatro moléculas por célula unitária	Trinta e seis moléculas por célula unitária
Condições de formação	Baixa umidade (ex. cereais).	Alta umidade (ex. tubérculos)
Grau de Polimerização das cadeias envolvidas	10 a 12	> 12
Efeito sobre o amido	Aumenta a temperatura de gelificação com o grau de cristalinidade	Diminui a temperatura de gelificação com o grau de cristalinidade

Fonte: Referência [62]

Os grânulos de amido apresentam uma microestrutura complexa, como esquematizada na Figura 2.2. Um corte da secção transversal ilustra a ocorrência de camadas duras (cristalinas) e moles (semicristalinas) que se sobrepõem a partir do centro do grânulo. Essas camadas são compostas por unidades de elevado empacotamento que têm sido descritas pelo conceito de “*blocklets*” [62]. De acordo com este conceito, as lamelas de amilopectina estão organizadas efetivamente em blocos esféricos com diâmetro entre 20 a 500 nm, dependendo da origem botânica do amido e da posição radial dentro do grânulo. Estes blocos, ou *blocklets*, respondem pelo grau de cristalinidade local no grânulo e conferem ao mesmo, resistência a tratamentos mecânicos e químicos.

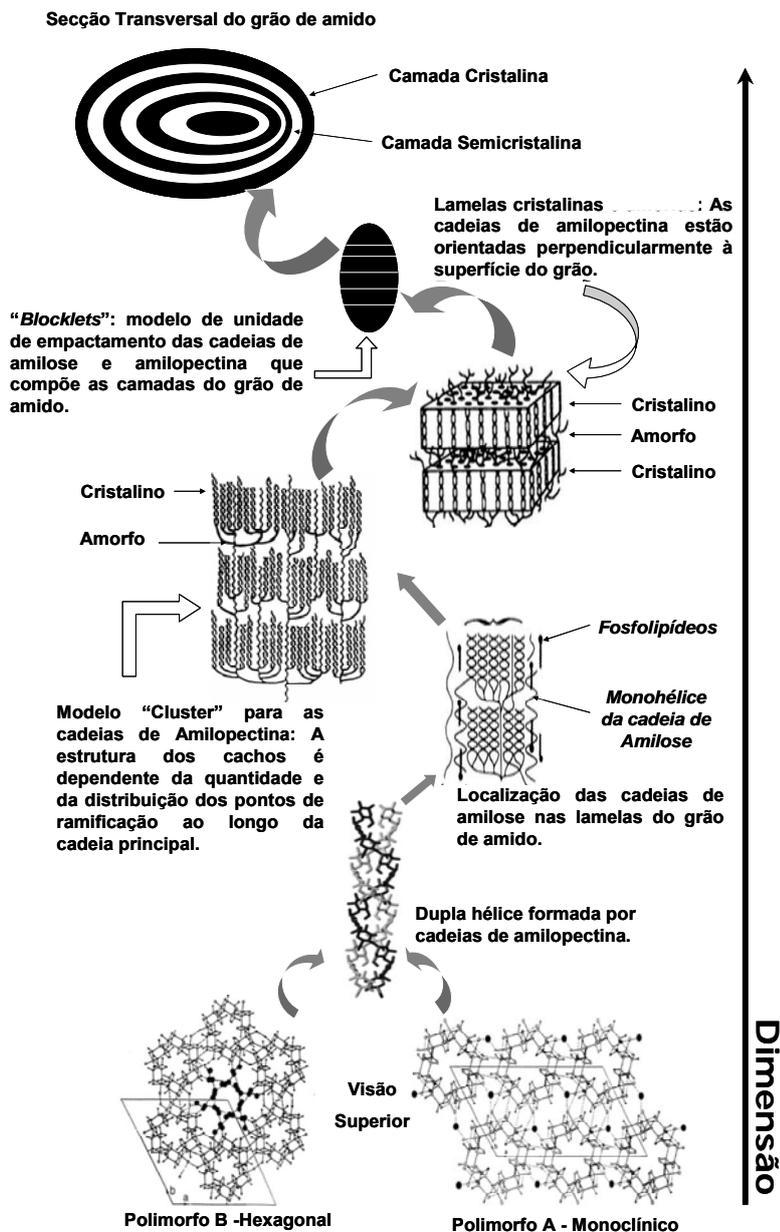


Figura 2.2 Esquema geral da microestrutura do grão amido. Adaptado da referência [62].

No interior dos *blocklets*, as cadeias de amilopectina se dispõem perpendicularmente à superfície do grânulo, com os pontos de ramificação distribuídos periodicamente ao longo da cadeia principal formando lamelas amorfas e cristalinas com espessura entre 100 e 400 nm, que se alternam numa periodicidade de aproximadamente 10 nm. A formação dessas lamelas é explicada com base no modelo “cluster”, o qual é amplamente aceito para

explicar o arranjo cristalino de cachos das cadeias ramificadas de amilopectina dentro do grânulo de amido [62].

As cadeias de amilose estão presentes em diversos pontos da microestrutura do grânulo. Em geral, as cadeias curtas de amilose são dispostas aleatoriamente na sua superfície e próximas das cadeias de amilopectina, em uma configuração helicoidal simples. Uma pequena proporção está associada em complexos com os lipídeos, formando um polimorfo denominado como tipo-V, enquanto as cadeias mais longas interagem com amilopectina formando hélices duplas [62].

2.1.2 Amido Termoplástico (TPS)

Uma das características mais atrativas do amido na área de materiais é a sua capacidade de adquirir comportamento de termoplástico sob condições específicas de processamento. Tais condições (emprego de cisalhamento, energia térmica e plastificante, por exemplo) promovem a desestruturação do grão e a formação de uma fase homogênea no estado fundido [66, 67]. Este amido desestruturado é denominado como amido termoplástico (TPS) e apresenta propriedades que permitem o seu processamento e conformação em equipamentos de extrusão e injeção, de forma similar aos polímeros *commodities* e de engenharia [64, 66, 67].

A desestruturação do amido e formação de TPS ocorre de acordo com um processo multi-etapas, similarmente ao fenômeno de gelificação que ocorre em condições de excesso de água, Figura 2.3. Contudo, a formação de TPS ocorre em condições de baixo teor de umidade e os “*clusters*” de amilopectina amolecem devido principalmente à combinação de temperatura e cisalhamento suportada pelo efeito plastificante que a água, além de outros plastificantes adicionados, exerce sobre o amido [66]. De acordo com este processo de desestruturação, o amido é alterado do seu estado natural semicristalino para uma fase polimérica amorfa, que tende a sofrer recristalização (ou retrogradação), induzida principalmente pelo rearranjo das cadeias de amilose no material sólido termoplastificado [66,67].

Clusters de Amilopectina:

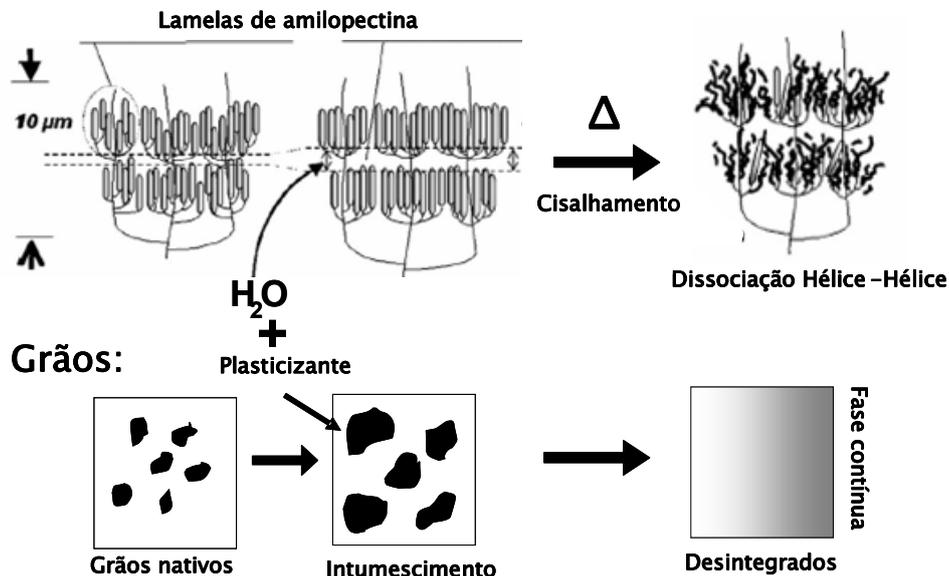


Figura 2.3 Esquema ilustrativo para a desestruturação dos grânulo de amido e formação de TPS. Adaptado da referência [68].

O uso de plastificantes é necessário para a formação de TPS uma vez que reduz a temperatura de fusão do amido que é inerentemente maior do que sua temperatura de degradação térmica [64]. Os plastificantes empregados na preparação de TPS são os polióis de baixa massa molar, com destaque para o glicerol, geralmente em concentrações acima de 20%, além de compostos aminados como formamida, acetamida e uréia [69]. Os polióis promovem uma boa desestruturação dos grãos de amido e aumentam a flexibilidade do TPS, mas eles induzem o fenômeno de retrogradação, o que torna o TPS mais quebradiço ao longo do tempo de estoque. Já os plastificantes aminados aumentam a resistência térmica e à absorção de umidade, mas diminuem a resistência à tração do TPS [64]. Embora o uso desses plastificantes seja necessário para melhorar a processabilidade dos grânulos de amido, certo teor de água no material (~12%) durante o processamento é necessário. As moléculas de água, por serem menores, conseguem difundir com maior facilidade pelo interior dos grânulos de amido, quebrando as ligações de

hidrogênio e separando efetivamente as cadeias de amilose e amilopectina [64].

2.1.3 Pectina: Características Químicas e Aplicações

Pectina (PEC) é um termo que representa um grupo complexo de polissacarídeos, com massa molar variando entre 50000 a 180000 g/mol. Eles são encontrados nas paredes celulares primárias e em regiões intercelulares de plantas e frutos [11]. A estrutura molecular desses polissacarídeos é complexa e altamente variável, sendo influenciada por modificações químicas e enzimáticas, decorrentes do metabolismo dos vegetais, bem como das condições utilizadas para sua extração [12]. Todavia, a maior parte das pectinas são compostas por cadeias helicoidais de poli[α -(1 \rightarrow 4)-D-ácido galacturônico] ou galacturonanas, com proporções variadas dos grupos ácidos esterificados com metanol, Figura 2.4a. O teor de ácido galacturônico na cadeia se encontra geralmente acima de 75% enquanto o grau de metil-esterificação (GM) pode variar de 30 a 80%. Quando o GM é 50 ou maior, as pectinas são denominadas como pectina HM (do inglês "*high-methoxy*"), enquanto o termo pectina LM (do inglês "*low-methoxy*") indica um GM menor do que 50 [70].

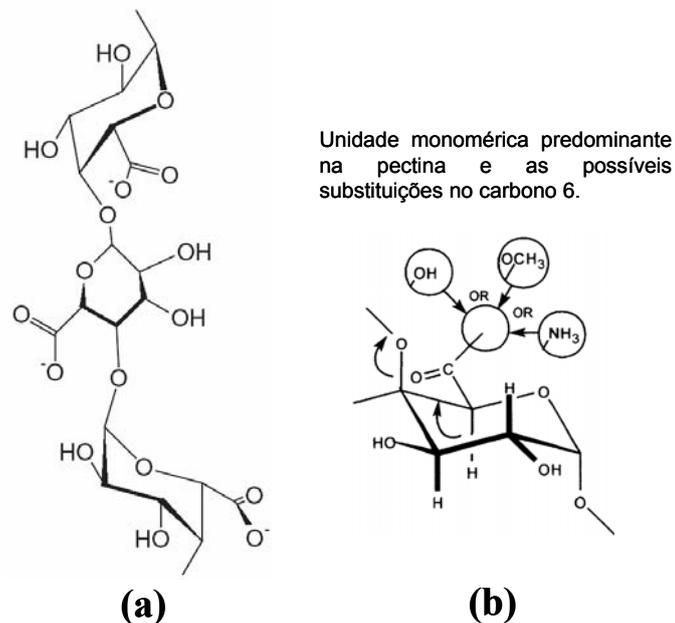


Figura 2.4 Estrutura molecular dos principais componentes da pectina. (a) Galacturonana e (b) ácido galacturônico.

Além da metil-esterificação, dependendo da origem botânica, grupos acetil podem estar presentes nos oxigênios 2 e 3 das unidades de ácido galacturônico [19]. Pectinas aminadas também podem ser obtidas pela substituição dos grupos metóxi por grupos amina, figura 2.4b, de forma a controlar as propriedades químicas e reológicas destes polissacarídeos [12,71].

A estrutura polimérica da pectina apresenta ainda regiões de cadeias denominadas ramnogalacturonanas, as quais são ricas em unidades de α -(1 \rightarrow 4)-D-ácido galacturônico alternadas com unidades de α -(1 \rightarrow 2)-ramnose, sendo que de 20 a 80% destas se apresentam associadas com segmentos de cadeias de açúcares neutros (arabinanas, galactanas, arabinogalactanas). Outras regiões quimicamente diferentes na estrutura das pectinas compreendem a xilogalacturonana e a apiogalacturonana, que apresentam resíduos de xilose e mono/di-apiose, respectivamente, ligadas às unidades de ácido galacturônico na cadeia de galacturonanas [12,72].

Estima-se que o consumo anual de pectina no mundo esteja em torno de 45 mil toneladas [14]. A maior fonte das pectinas comercialmente úteis são os resíduos do processamento de frutas cítricas, cana-de-açúcar e suco de maçã.

O polímero é extraído sob condições ácidas, precipitada e então transformada em pó com características padronizadas [13]. Todavia, uma pequena parcela da quantidade total de pectina que pode ser produzida é de fato aproveitada. Nos Estados Unidos, por exemplo, apenas 0,1% de mais de 10^6 ton possíveis de pectina é produzido e utilizado [14]. Portanto, o desenvolvimento de novas aplicações se faz necessário e é economicamente atrativo, tendo em vista a quantidade potencial deste biopolímero que ainda é descartada.

Do ponto de vista comercial, a pectina tem sido utilizada como agente espessante e gelificante em produtos alimentícios, e mais recentemente como ingrediente funcional e pré-biótico [13, 73]. No entanto, diversos trabalhos denotam aplicações promissoras para a pectina na área de materiais, tais como biomaterial, micro e nanopartículas para encapsulamento/carreamento de fármacos [11,74], películas para adsorção de metais pesados e remediação de efluentes [75] e filmes plastificados [14].

2.1.4 Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas são materiais formados pela mistura de pelo menos duas substâncias macromoleculares, homopolímeros ou copolímeros, cujo teor de cada uma seja maior que 2%. Atualmente, o desenvolvimento de blendas compreende uma das rotas mais importantes para a obtenção de materiais poliméricos com propriedades desejáveis e até de menor custo, ao invés de se recorrer à síntese de novos polímeros [76].

Para qualquer tipo de blenda polimérica a característica mais importante é o estado de mistura entre os seus componentes. Isto porque todas as propriedades do sistema dependerão do número de fases, sua constituição química e morfologia, e da adesão interfacial entre elas [76, 77]. Dentro deste contexto as blendas poliméricas podem ser classificadas quanto a:

Miscibilidade – termo que define o nível (escala) de mistura entre os componentes da blenda. Dois polímeros miscíveis se dissolvem mutuamente e

a blenda apresenta comportamento de um material monofásico. É uma condição estabelecida, em geral, pelas seguintes relações termodinâmicas:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (2.1)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (2.2)$$

A equação (2.1) define o critério de equilíbrio termodinâmico entre dois polímeros. Este comportamento é dado pela variação na energia livre de Gibbs de mistura que deve ser negativa para que ocorra miscibilidade ($\Delta G_m < 0$). Contudo, este critério não é suficiente, uma vez que deve existir estabilidade de fases, que é garantida pela segunda derivada da energia livre de Gibbs em relação a fração volumétrica do componente *i* da blenda, equação (2.2), a temperatura (*T*) e pressão (*P*) constantes. A miscibilidade estável em uma blenda ocorre quando esta derivada é maior do que 0 [$(\partial \Delta G_m / \partial \phi_i^2)_{T,P} > 0$].

Compatibilidade – termo de caráter tecnológico, que define a utilidade da blenda polimérica em termos de suas propriedades, para uma aplicação específica. Uma blenda é considerada compatível quando suas propriedades atendem às necessidades de uma aplicação e quando ocorre o contrário, a blenda é considerada incompatível.

Em um sentido bem amplo, miscibilidade e compatibilidade são termos independentes. Uma blenda pode ser miscível, mas com propriedades indesejáveis, sendo, portanto incompatível. Como também pode ser imiscível, porém compatível, isto é, apesar de apresentar separação de fase, as propriedades apresentadas são as desejáveis para uma dada aplicação.

A escolha dos componentes de uma blenda polimérica deve obedecer normalmente, a critérios de propriedades, custo e processabilidade. Neste caso devem ser analisadas as características relacionadas à estrutura molecular dos

polímeros, método de preparação compatível para ambos (por solução, extrusão etc.), equipamentos e aditivos necessários. Todos estes aspectos são cruciais para se atingir as propriedades desejáveis em uma blenda polimérica [76, 77].

2.1.4.1 Blendas Amido/Pectina

Diversos trabalhos evidenciam a potencialidade do uso conjunto de pectina e amido no desenvolvimento de blendas poliméricas. Estes materiais podem ser empregados para encapsulamento de fármacos e liberação controlada [15], além de géis e filmes plastificados para contenção de inseticidas e detergentes, revestimentos comestíveis para alimentos dentre várias outras aplicações na agricultura e setor de embalagens [16].

Uma importante combinação entre amido e pectina se encontra no desenvolvimento de géis para uso no setor farmacêutico e de produtos alimentícios. A grande vantagem no uso de amido em associação com a pectina está na sua abundância e baixo custo. Amido de mandioca, por exemplo, custa R\$ 0,80/Kg, [78]. Além disso, para melhorar sua estabilidade e incorporar propriedades funcionais, o amido pode ser modificado quimicamente por oxidação, hidrólise ácida ou enzimática, esterificação, etc., dentre vários processos viáveis, em paralelo à sua gelificação [71]. Já no caso da pectina as condições para gelificação são escolhidas de acordo com o grau de metil-esterificação do polímero. Pectinas HM gelificam sob condições ácidas ($\text{pH} < 3$) e alta concentração de co-solutos, geralmente açúcares, enquanto pectinas LM gelificam na presença de íons metálicos bivalentes, especialmente Ca^{2+} e com ou sem a presença de co-solutos [70,71]. Portanto, as propriedades reológicas dos géis de pectina podem ser controladas pela concentração de açúcar, temperatura, pH e concentração de cálcio, além das próprias características moleculares das cadeias pécticas. É possível também controlar as propriedades reológicas desses géis pela escolha da formulação de blendas de pectina HM e LM, tendo sido constatado efeitos sinérgicos sobre o módulo

de armazenamento (E') e a perda de módulo (E'') para esta combinação de polímeros [71].

A principal vantagem da pectina como um componente de géis de amido está na sua capacidade de conferir elevada estabilidade sob aquecimento e baixo pH à mistura. Isto foi comprovado em blendas de pectina e amido com ligações cruzadas a base de fosfato que resultaram em géis bem estruturados e de alta elasticidade, com os efeitos de retrogradação do amido e desestabilização sob cisalhamento, baixo pH e altas temperaturas minimizados [79].

2.1.6 Processamento de Blendas TPS/PEC

Recentemente houve um grande aumento dos estudos de desenvolvimento de blendas a partir de polímeros biodegradáveis. Contudo, a blenda TPS/PEC não é um material inédito. Desde 1993, Fishman e colaboradores vêm desenvolvendo uma série de estudos sobre a reologia e as formas de processamento dessa blenda, focando essencialmente a influência da composição e das condições de preparação sobre as propriedades visco-elásticas, mecânicas e morfologia.

Um dos primeiros estudos sobre a blenda amido/pectina consistiu na avaliação das propriedades viscoelásticas de filmes deste material preparado pelo método *casting* variando-se o grau de metil-esterificação (GM) da pectina, o teor de amilose e amilopectina do amido, a proporção dos polímeros e o tipo e concentração de plastificante [60]. Foi observado que o uso de pectina com baixo GM e amido com elevado teor de amilopectina resulta em materiais frágeis, e que o módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E'') decrescem gradualmente com o aumento da concentração (0 a 35%) de amido modificado com 100% de amilose. As blendas plasticizadas com 20% de glicerol resultaram em filmes com resistência à tração da ordem de 30 MPa, tendo desempenho comparável a alguns filmes plásticos comerciais, mas com alongação entre 1-3%. As propriedades mecânicas foram altamente

dependentes do teor de plastificante e da proporção amido:pectina na blenda [17].

A influência da origem botânica da pectina sobre as propriedades visco-elásticas das blendas amido/pectina foi avaliada para a variedade de pectina cítrica, de amêndoa e de cana-de-açúcar [80]. As blendas obtidas por *casting* apresentaram propriedades mecânicas similares, além de baixas permeabilidades a oxigênio.

Filmes de blendas de amido/PEC-HM foram preparados por *casting* em um sistema de gelificação do amido por micro-ondas variando o tempo de processo de 10 a 105 s. Os valores de E' e E'' para os filmes apresentaram pouca variação no intervalo de tempo estudado, sendo observado que a maior parte dos grânulos de amido foram desestruturados entre 20 e 30 s de processo [81].

Para a blenda amido/pectina plastificada com glicerol foram observadas três transições, as quais se mostraram induzidas devido à presença do glicerol. A primeira e mais intensa transição foi observada abaixo de -50°C . A segunda transição foi observada entre 25 e 100°C , enquanto a terceira ocorreu acima de 100°C . Foi evidenciado que o tamanho dos grânulos de amido não desestruturados influencia significativamente as propriedades visco-elásticas da blenda, mas que é inferior à influência da umidade e do glicerol [82].

O comportamento de filmes obtidos das blendas pectina/amido modificado plastificados com glicerol utilizando extrusão com rosca dupla também foi estudado [18,83]. Os filmes contendo apenas pectina apresentaram valor de E' em torno de 7000-9000 MPa em baixas temperaturas, sendo reduzido em uma ordem de grandeza pela adição de 30% de glicerol. A presença de amido na faixa de concentração entre 30 e 45% atenuou o efeito plastificante do glicerol. Foi observado também que as propriedades mecânicas dos filmes são pouco influenciadas pelo perfil de temperatura ($T_{\text{máx}}$ de 140°C) ao longo do barril da extrusora, pelo grau de desestruturação do amido e pelo teor de umidade final da blenda.

Os estudos abordados nesta revisão mostram que é possível obter filmes biodegradáveis a partir da pectina e que materiais com menor custo

podem ser obtidos pela sua associação com amido, formando blendas poliméricas. Os estudos já desenvolvidos trazem um grande avanço para o entendimento destes sistemas, apontando um comprometimento das propriedades mecânicas da blenda, o que pode requerer em determinadas aplicações, o melhoramento destas propriedades. Neste trabalho, este melhoramento é proposto pela incorporação das nanofibras de celulose.

Todavia, muitos questionamentos sobre a blenda amido/pectina ainda precisam ser elucidados. Em primeiro lugar, não existe na literatura estudos consistentes sobre a microestrutura e propriedades desta blenda. Faltam caracterizações a respeito da miscibilidade, cristalinidade, morfologia das fases, comportamento térmico etc. e estas informações são cruciais para vislumbrar potenciais aplicações destes materiais biodegradáveis. Em segundo lugar, a maior parte dos estudos faz uso basicamente de amido modificado (100% de amilose) o qual é mais oneroso do que amidos de outras fontes vegetais [17,80-83]. Então é considerado mais atrativo desenvolver blendas de amido/pectina utilizando um amido de menor custo, como é o caso do amido de milho proposto nesta dissertação. Finalmente, é válido apontar que as condições de composição para as blendas desenvolvidas foram definidas a partir da técnica de *casting* [17]. Embora esta técnica seja um método prático e importante em termos de laboratório, ela não é comercialmente a mais atrativa. Técnicas como a extrusão e o uso de misturadores intensivos são, ao contrário, preferíveis devido à maior rapidez de obtenção dos materiais, menor gasto de energia e água, além de não ser necessário desestruturar os grânulos de amido antes da mistura com a pectina, uma vez que isto pode ocorrer *in situ* durante o processamento.

Dessa forma, buscou-se nesta etapa do trabalho entender melhor as características da blenda TPS/PEC, uma vez que esta será utilizada como matriz dos nanocompósitos com nanofibras de celulose. O desafio consistiu na preparação da blenda em misturador de câmara interna Haake, buscando definir uma condição de processamento adequada para estes materiais, levando-se em consideração os aspectos químicos e de composição, bem

como os parâmetros de processamento, com subseqüentes caracterizações microestruturais, térmicas e mecânicas dos materiais obtidos.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar o processamento da blenda TPS/PEC em misturador de câmara interna Haake.
- Caracterizar a microestrutura da blenda TPS/PEC.
- Avaliar o desempenho mecânico da blenda TPS/PEC em função da composição.

2.3 Materiais e Métodos

2.3.1 Materiais

Os polímeros utilizados neste trabalho foram: amido de milho “Amidex 3001” (Teor de amilose de 28%), gentilmente cedido pela Corn Products e pectinas de frutas cítricas com grau de metoxilação de 8,4 e 74% (CPKelco, Limeira-SP). Na Tabela 2.1 são apresentadas as principais características dos polímeros. Glicerol (grau de pureza 99,5%, marca Vetec) e água deionizada foram utilizados como plastificantes e ácido esteárico (marca Synth) foi utilizado como agente de processamento.

Tabela 2.2 Características dos Polímeros utilizados neste trabalho

Característica	Amidex 3001	Pectina GM 8,4%	Pectina GM 74%
$M_w \times 10^6$ (g/mol)	$\approx 1,24^*$	0,17**	0,13**
$M_n \times 10^5$ (g/mol)	$\approx 1,51^*$	0,28**	0,44**
M_w/M_n	$\approx 8,2^*$	6,1**	3,1**
Densidade (g/cm ³)	0,6-0,65	0,5-0,6	0,5-0,6

* Referência [84]; ** Determinado por GPC.

2.3.2 Preparação das Blendas TPS/PEC

2.3.2.1 Formulações e Preparação de Misturas

As formulações das blendas de amido e pectina foram preparadas a partir de uma etapa de mistura no estado sólido. Foram avaliadas cinco proporções mássicas entre amido:pectina, doravante denominadas como 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100, as quais foram calculadas em termos da massa seca de cada polímero. Para o glicerol foram testadas concentrações de 30 e 40%. De acordo com testes preliminares, as concentrações para a água deionizada e o ácido esteárico foram fixadas em 20% e 1%, respectivamente, para todas as formulações. As concentrações de glicerol, água e ácido

esteárico foram calculadas em termos da massa seca total de polímeros na formulação. Na Tabela 2.3 estão especificadas as massas dos componentes bem como os teores de sólido e líquido das formulações.

Tabela 2.3 Formulações utilizadas para preparação das blendas TPS/PEC

Componentes	Formulações	
	30% Glicerol	40% Glicerol
Polímero* (g)	28	24
Glicerol (g)	12	16
Ácido Esteárico (g)	0,28	0,24
Água Deionizada (g)	5,6	4,8
Massa Total (g)	45,88	45,04
Teor de Sólido (%)	61,6	53,8
Teor de Líquido (%)	38,4	46,2

*quantidade correspondente ao amido ou pectina puros, ou mistura de ambos nos casos das formulações das blendas 75/25, 50/50 e 25/75.

Para a preparação das formulações amido/pectina 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100 as massas de amido utilizadas 28, 21, 14, 7 e 0g, respectivamente, e as massas de pectina utilizadas foram 0, 7, 14, 21 e 28g, respectivamente. A soma das massas de ambos os polímeros corresponde sempre, para todas as formulações, à quantidade de 28g de polímero explicitada na tabela 2.3. O procedimento adotado consistiu em misturar manualmente o amido, a pectina e o ácido esteárico, todos sob a forma de pó, em sacos plásticos de polietileno por 5 minutos onde se verificou homogeneidade macroscópica entre os componentes. Em seguida, glicerol e água deionizada foram adicionados e a mistura foi macerada exaustivamente até a sua completa homogeneização. Após terem sido preparadas, as formulações foram processadas em um misturador Haake.

2.3.2.2 Processamento em misturador de câmara interna

As formulações foram plastificadas em um misturador de câmara interna da Haake, com unidade de base PolyLab Rheodrive 4 e misturador Rheomix OS4 equipado com rotores tipo “roller”. Cada formulação descrita na Tabela 2.3 foi carregada no misturador com câmara de mistura (volume de 69 cm³) previamente lubrificada com desmoldante a base de silicone e pré-aquecida à temperatura de 130°C. Os materiais foram processados avaliando-se rotações nominais de 60 e 160 RPM e tempos de 4, 6 e 10 minutos. Os perfis das curvas de torque foram registrados durante o processamento utilizando o software Polysoft OS. Ao final, os materiais foram reduzidos a grânulos e submetidos à prensagem térmica.

2.3.2.3 Prensagem Térmica e Conformação

Os materiais obtidos na etapa de plastificação foram submetidos à prensagem térmica para obtenção de corpos-de-prova (CP) adequados para cada tipo de caracterização, como esquematizado na Figura 2.5.

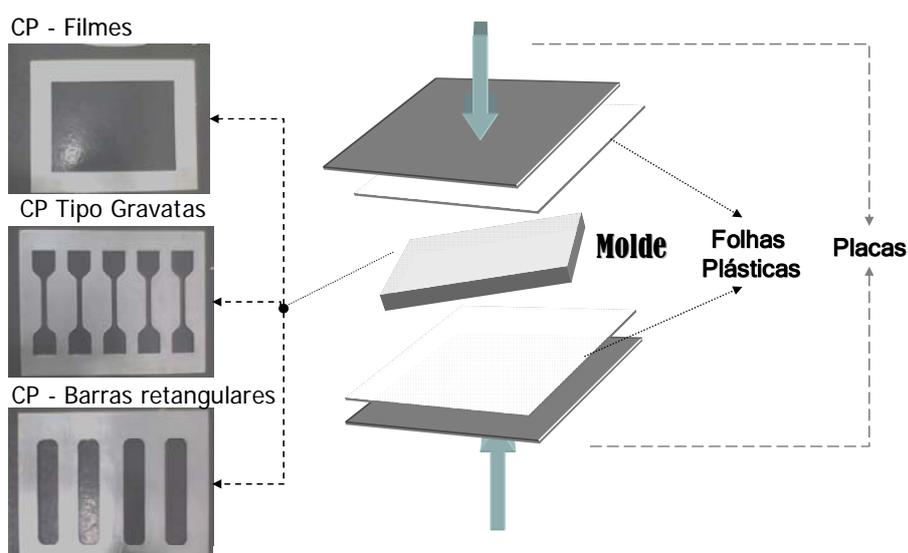


Figura 2.5 Ilustração da prensagem térmica da Blenda TPS/PEC.

Para a preparação das amostras, grânulos das blendas foram colocados no interior de um molde de aço inox entre duas folhas plásticas, utilizadas para evitar a aderência do material ao aço, e o conjunto colocado entre duas placas de aço (16cmx20cm). A prensagem foi realizada de acordo com as seguintes etapas: (i) Colocação do conjunto na termoprensa pré-aquecida a 140°C. (ii) Amolecimento do material durante 2 minutos; (iii) Pré-prensagem do material a 5 toneladas por 2 minutos; (iii) Aumento da pressão para 10 toneladas por 3 min; (iv) Resfriamento lento do material até 60°C seguido de liberação da pressão. Após terem sido retirados do molde, os materiais foram secados em estufa de circulação de ar a temperatura de 35°C por 24 horas e armazenados em dessecador.

2.3.3 Métodos de Caracterização

A seguir são descritas as técnicas e ensaios utilizados para a caracterização do amido e pectina *in natura* e das blendas TPS/PEC. Para estas últimas, todas as amostras foram condicionadas em umidade relativa de $50 \pm 5\%$ por no mínimo 72 horas, como descrito na norma ASTM D618, antes das caracterizações [85].

2.3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica foi realizada com um microscópio eletrônico da Zeiss, modelo DSM 960. Para a análise de fases nas blendas, os CP retangulares foram previamente criofraturadas por imersão em nitrogênio líquido a uma temperatura de aproximadamente -165°C por 10 minutos para evitar a deformação da matriz na fratura. Após fixação das amostras no suporte e revestimento da superfície com uma fina camada de ouro, as micrografias foram registradas em várias magnificações utilizando o modo de elétrons secundários e uma voltagem de aceleração de 20 kV.

2.3.3.2 Difractometria de Raios-X (DR-X)

Os difratogramas dos materiais poliméricos foram registrados em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000 utilizando radiação monocromática Cu K α ($\lambda = 0,15428\text{nm}$), voltagem de 30 KV e corrente de 30 mA. As medidas foram realizadas no modo de varredura contínua com velocidade de $2^\circ.\text{min}^{-1}$ no intervalo de ângulo de Bragg (2θ) de 5 a 55° . Para os polímeros *in natura*, os difratogramas foram obtidos pelo método do pó, enquanto que para os materiais processados, os difratogramas foram obtidos a partir de filmes preparados na etapa de prensagem térmica.

2.3.3.3 Termogravimetria (TG/DTG)

O perfil térmico das amostras (curvas TG e DTG) foi obtido em um equipamento TA Instruments, modelo Q500, previamente calibrado com um padrão de zinco. Amostras com massa entre 8 e 10 mg foram aquecidas de 25°C até 600°C utilizando uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e porta amostras de platina. As medidas foram realizadas sob atmosferas dinâmicas de ar sintético ou nitrogênio, ambas com vazão de $60\text{ mL}/\text{min}$. Foi analisada uma amostra para cada material em estudo.

2.3.3.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As medidas foram realizadas em analisador termomecânico dinâmico da TA Instruments, modelo DMA Q800, utilizando a geometria “dual cantilever”. Foram utilizados corpos-de-prova em forma retangular com 35 mm de comprimento, 12 mm largura e 2 mm de espessura. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura entre -120 e 150°C , com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ e frequência constante de 1 Hz mantendo-se a amplitude de deformação constante em $20\ \mu\text{m}$. Uma repetição foi realizada para cada material.

2.3.3.5 Ensaio Mecânicos sob Tração

As curvas tensão (σ) – deformação (ϵ) foram obtidas de acordo com a norma ASTM D638-08 [86] utilizando-se uma máquina universal de testes EMIC DL-3000 com célula de carga de 50 Kgf. Foram utilizados corpos-de-prova tipo II e uma velocidade de ensaio de 50 mm/min. A partir das curvas σ – ϵ foram determinados os valores de resistência a tração (MPa), alongação na ruptura (%) e módulo elástico (MPa). Para estes ensaios, cada formulação da blenda foi preparada em triplicata e um número de três corpos-de-prova de cada replicata foi utilizado nos ensaios. Os valores médios das propriedades mecânicas foram obtidos, portanto, a partir de um total de nove corpos-de-prova para cada material.

2.3.4 Planejamento Fatorial

Uma investigação sobre o grau de significância e seleção de variáveis para o estudo das propriedades e microestrutura da blenda TPS/PEC foi conduzida de acordo com um planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} de resolução cinco. O efeito das variáveis ou fatores (1) proporção de amido (2) GM da pectina (3) concentração de glicerol (4) taxa de cisalhamento média e (5) tempo de mistura foram avaliadas sobre as respostas resistência à tração (σ_T), alongação na ruptura (ϵ_R) e módulo elástico (E) dos materiais. Na tabela 2.4 são apresentados os fatores codificados com seus respectivos níveis e a matriz do planejamento fatorial.

Tabela 2.4 Fatores e matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} .

Fatores	Níveis	
	(-)	(+)
1 – Fração mássica de amido (%)	25	75
2 – Grau de metoxilação (%)	8,4	74
3 – Teor de Glicerol (%)	30	40
4 – Taxa de Cisalhamento média (s^{-1})	43,5	116,2
5 – Tempo (min)	4	6

Ensaio	1	2	3	4	5
1	-	-	-	-	+
2	+	-	-	-	-
3	-	+	-	-	-
4	+	+	-	-	+
5	-	-	+	-	-
6	+	-	+	-	+
7	-	+	+	-	+
8	+	+	+	-	-
9	-	-	-	+	-
10	+	-	-	+	+
11	-	+	-	+	+
12	+	+	-	+	-
13	-	-	+	+	+
14	+	-	+	+	-
15	-	+	+	+	-
16	+	+	+	+	+

2.3.4.1 Cálculo dos Efeitos

De acordo com a teoria estatística de planejamentos experimentais, o efeito de um fator, denotado como “A”, sobre uma dada resposta em estudo é definido como a diferença entre o valor médio da resposta no nível superior e o valor médio da resposta no nível inferior desse fator [87,88]. Assim sendo, os efeitos principais (EP) foram calculados de acordo com a equação (2.1):

$$EP(A) = \bar{y}(A+) - \bar{y}(A-) \quad (2.3)$$

Onde: EP(A) representa o efeito principal do fator A; $\bar{y}(A+)$ é a média da respostas observadas no nível mais alto do fator (A+) e $\bar{y}(A-)$ é a média da respostas observadas no nível mais baixo do fator (A-).

A medida do efeito conjunto de dois fatores, denotados como A e B, sobre uma dada resposta é a metade da diferença entre o efeito principal de A no nível superior de B e o efeito principal de A no nível inferior de B. Assim sendo, os efeitos de interação (INT) entre A e B foram calculados de acordo com a seguinte equação:

$$\text{INT}(A,B) = \frac{1}{2} \left\{ \text{EP}(B_{A+}) - \text{EP}(B_{A-}) \right\} = \text{INT}(B,A) = \frac{1}{2} \left\{ \text{EP}(A_{B+}) - \text{EP}(A_{B-}) \right\} \quad (2.4)$$

$$\text{EP}(B_{A+}) = \tilde{y}(B+)_{A+} - \tilde{y}(B-)_{A+} \quad (2.5)$$

$$\text{EP}(B_{A-}) = \tilde{y}(B+)_{A-} - \tilde{y}(B-)_{A-} \quad (2.6)$$

$$\text{EP}(A_{B+}) = \tilde{y}(A+)_{B+} - \tilde{y}(A-)_{B+} \quad (2.7)$$

$$\text{EP}(A_{B-}) = \tilde{y}(A+)_{B-} - \tilde{y}(A-)_{B-} \quad (2.8)$$

Onde INT(A,B) representa o efeito de interação entre A e B; EP(BA+) representa o efeito principal condicional de B no nível superior de A; EP(BA-) representa o efeito principal condicional de B no nível inferior de A, enquanto EP(AB+) e EP(AB-) são similarmente definidos.

2.3.4.2 Teste de Significância

Para julgar a significância dos fatores e seus respectivos efeitos foi utilizado o método gráfico proposto por Daniel (1959) que se baseia na noção de probabilidade cumulativa e no teorema do limite central [87, 88]. Este método consiste em assumir que os efeitos calculados a partir de um planejamento experimental são normalmente distribuídos com média igual ao próprio efeito. Sob a hipótese nula de que todos os efeitos são iguais a zero, a média de todos os efeitos deve refletir apenas os erros aleatórios envolvidos na execução experimental. Dessa forma, construindo-se o gráfico dos efeitos em ordem crescente contra os respectivos valores de probabilidade normal, de acordo com a função de probabilidade cumulativa, o perfil resultante será uma linha reta. O gráfico de probabilidade normal testará se os efeitos calculados têm a mesma distribuição (com média populacional igual a zero). Então se a média de um efeito não for zero, seu ponto correspondente apresentará um desvio com relação à linha reta. Como regra, quanto maior este desvio, mais

significativo será o efeito. Para efeitos positivos, os pontos correspondentes cairão acima da linha reta, enquanto aqueles para os efeitos negativos cairão abaixo da linha reta.

Neste trabalho foi adotado um método gráfico alternativo baseado em uma distribuição quase normal [88]. O gráfico de distribuição quase normal se baseia nos pontos:

$$(\Phi^{-1}(0,5 + 0,5(i - 0,5)/N), |\theta_{(i)}|) \quad \text{para } i = 1, \dots, N$$

Onde: Φ é a função de distribuição cumulativa de uma variável normal aleatória, $|\theta_{(i)}|$ é valor em módulo do i -ésimo efeito e N é o número total de efeitos calculados a partir do planejamento fatorial.

A principal vantagem deste método é que todos os efeitos estimados aparecerão no mesmo quadrante do gráfico de probabilidade quase normal e acima da linha representativa da hipótese nula. Dessa forma, a análise de significância se concentra apenas na magnitude dos efeitos estimados, o que evita confusões visuais de interpretação, comuns no uso do método gráfico da probabilidade normal [88].

2.3.5 Análises Estatísticas

Para auxiliar na interpretação dos resultados, os valores das propriedades foram submetidos à análise de variância (ANOVA) utilizando o software Origin 7.5. As médias foram julgadas estatisticamente diferentes ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

2.4 Resultados e Discussão

2.4.1 Caracterização dos Polímeros “*in natura*”

A seguir são apresentados os resultados da caracterização do amido de milho e das pectinas cítricas que foram utilizados na preparação das blendas TPS/PEC. As caracterizações consistiram na análise microestrutural (morfologia e estrutura cristalina) e estabilidade térmica dos polímeros. Neste estudo o termo “*in natura*” é utilizado para se referir aos polímeros não processados, mas é importante ressaltar que esta não é a condição verdadeira dos polímeros aqui utilizados, principalmente para as pectinas cítricas, as quais são extraídas dos vegetais e, posteriormente, submetidas a tratamentos químicos para alterar seu grau de metoxilação (GM).

As micrografias obtidas por MEV para o amido são ilustradas na Figura 2.6. Uma morfologia granular com boa uniformidade pode ser observada para o polímero, Figura 2.6a e 2.6b. Os grânulos apresentam um padrão morfológico predominantemente poliédrico [67], com diâmetros que variam de 6 a 19 μm .

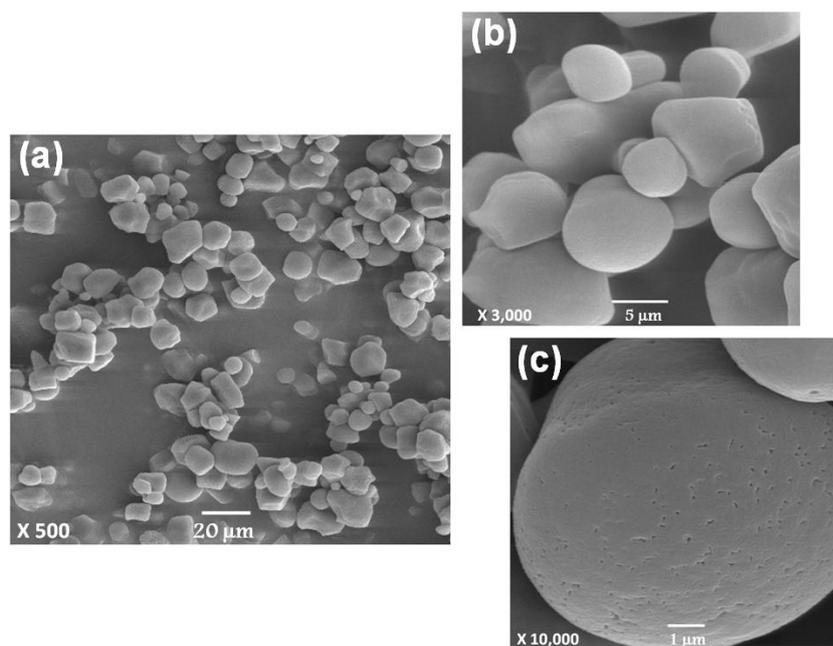


Figura 2.6 Micrografias de MEV para o amido *in natura* (a) 500X (b) 3000X e (c) 10,000X.

Em uma magnificação de 10.000X é evidenciada a ocorrência de poros nanométrico no grânulo, os quais são resultantes do processo de montagem natural durante a biosíntese do polímero [62], Figura 2.6c.

A morfologia da pectina cítrica é ilustrada na Figura 2.7 para a amostra com GM de 8,4%. Observa-se para o polímero uma morfologia irregular, Figura 2.7a. O material se constitui de agregados compactos e sem formato definido, Figura 2.7b, não sendo observados poros mesmo em um aumento de 10,000 X, Figura 2.7c.

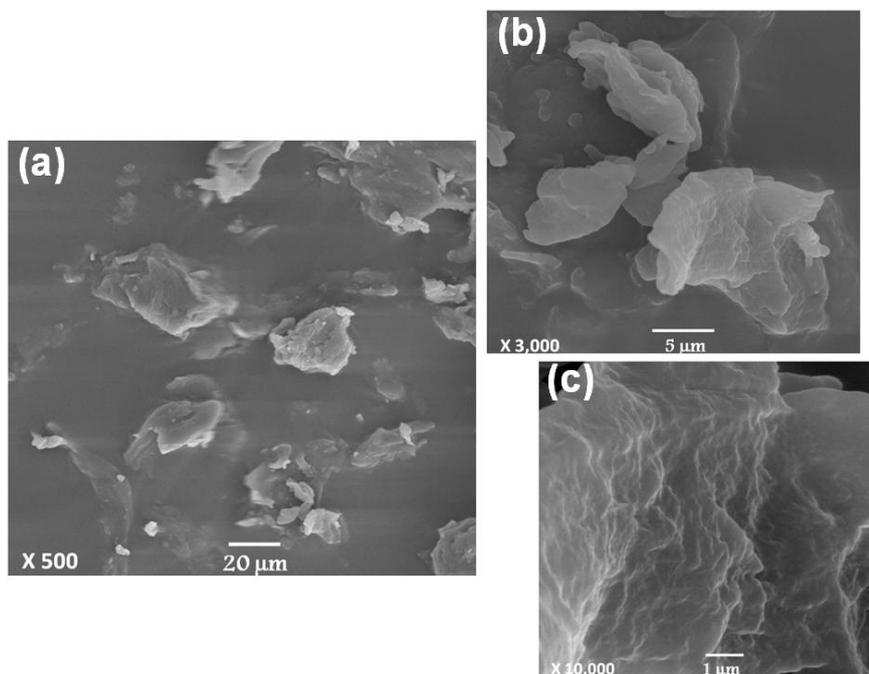


Figura 2.7 Micrografias de MEV para a pectina cítrica *in natura* GM = 8,4% (a) 500X (b) 3000X e (c) 10,000X.

A ocorrência de cristalinidade nestas estruturas foi investigada por DR-X pelo método do pó, Figura 2.8. No difratograma do amido observa-se um halo amorfo sobreposto a picos intensos de difração, o que denota o estado semicristalino do polímero, Figura 2.8a. O perfil é muito similar aos já descritos em estudos anteriores, o qual apresenta sinais de difração em 15,3°, 17°, 19,8° e 23° de 2 θ característicos da estrutura polimórfica tipo A da amilose e amilopectina no grânulo nativo, como indicado no difratograma [65,89].

Para a pectina cítrica o difratograma mostra um padrão típico de materiais de baixa cristalinidade, Figura 2.8b. Este foi caracterizado

basicamente por um halo, sendo muito similares aos reportados em outros estudos [90]. No entanto são observados dois picos de baixa intensidade em $13,3^\circ$ e $21,1^\circ$ de 2θ , independente do GM, os quais podem ser associados a algum tipo de fase cristalina na pectina ou à presença de cristais de açúcares de baixa massa molar que podem estar presentes no polímero [12].

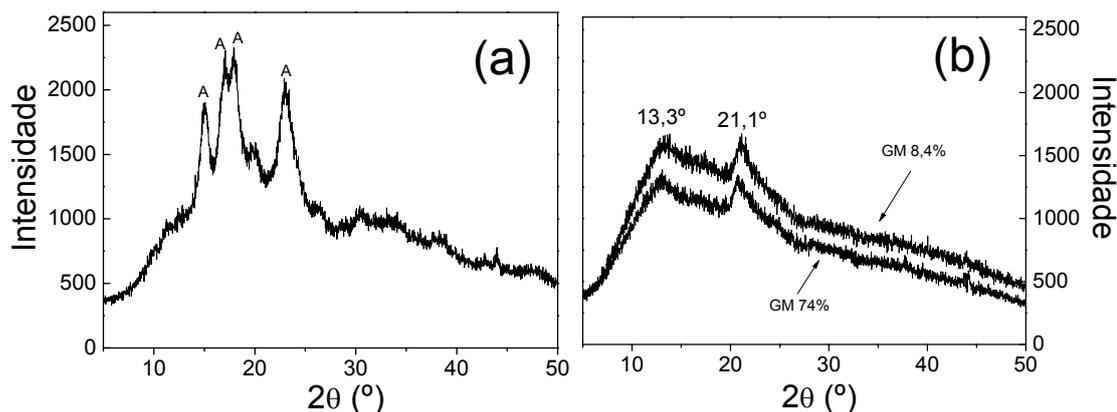


Figura 2.8 Difratogramas de raios-X para (a) amido (b) pectinas cítricas, ambos *in natura*.

A estabilidade térmica do amido e da pectina *in natura* foi avaliada por termogravimetria. O intuito da caracterização foi definir limites de temperatura no processamento dos polímeros no misturador Haake. As medidas foram conduzidas com nitrogênio e ar sintético para avaliar a influência da atmosfera sobre o perfil de degradação térmica dos polímeros. As curvas TG e DTG são apresentadas na Figura 2.9 para o amido e pectina com GM de 8,4%. Os resultados para a pectina com GM =74% podem ser consultados no Apêndice B.

Em atmosfera de nitrogênio as curvas TG para o amido e a pectina apresentaram duas etapas de perda de massa. A primeira ocorreu entre 50 e 120°C com uma perda de massa em torno de 9%. Esta corresponde à eliminação de água fisicamente ligada e à perda de voláteis de baixa massa molar. A segunda etapa ocorreu em intervalos distintos para cada polímero. Para a pectina a etapa ocorreu entre 180 e 270°C , com máximo na curva DTG em 236°C , enquanto para o amido ocorreu entre 275 e 350°C , com máximo na curva DTG em 313°C . Estes eventos podem ser atribuídos à degradação

térmica do amido e da pectina. Similarmente à degradação da celulose, as reações de degradação envolvem a despolimerização das cadeias poliméricas, geração de compostos aromáticos e alifáticos, liberação de H_2O , CO_2 e CO , levando a formação de um resíduo carbonáceo [91,92].

Para as curvas obtidas em atmosfera de ar sintético observa-se uma etapa de perda de massa adicional partir de 400°C a qual corresponde à combustão do resíduo carbonáceo. Para a pectina este evento apresentou um máximo de DTG em 450°C , enquanto para o amido uma banda larga foi observada com máximo em torno de 514°C na curva DTG.

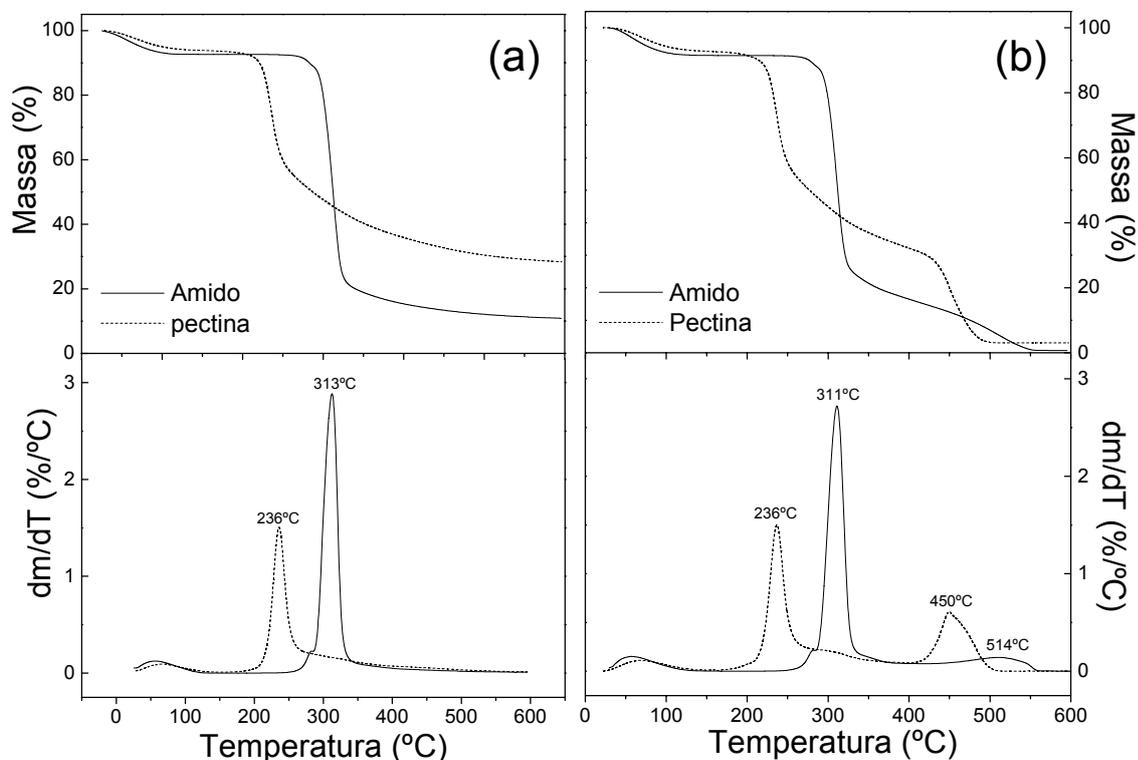


Figura 2.9 Curvas TG e DTG para o amido e pectina cítrica (GM 8,4%) *in natura*. (a) atmosfera de N_2 (b) atmosfera de ar sintético. Razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e vazão de gás de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Observa-se que as curvas obtidas nas duas atmosferas foram similares, até aproximadamente 300°C tanto para a pectina quanto para o amido. Isto indica que as reações envolvidas no processo inicial de degradação são intrínsecos aos polímeros, não dependendo do oxigênio. Comparando-se os

resultados fica evidente que a pectina é menos estável termicamente do que o amido, com uma diferença de 90°C entre os máximos de DTG. Isto pode ser consequência da ausência de cristalinidade na pectina e, principalmente, pela diferenças na estrutura molecular dos polímeros.

Um importante parâmetro térmico fornecido pela termogravimetria neste caso é a temperatura inicial de degradação térmica (T_{onset}), uma vez que corresponde à estabilidade térmica do polímero. Para o amido o valor de T_{onset} foi 285°C enquanto para a pectina foi 202°C. A menor estabilidade térmica da pectina estabelece então um limite máximo na temperatura para processamento da blenda TPS/PEC.

2.4.2 Definição da Janela de Processabilidade

A produção de materiais poliméricos com propriedades desejáveis a partir de técnicas do estado fundido requer uma análise dos aspectos operacionais de processamento das matérias-primas. Isto requer o conhecimento das características térmicas e reológicas dos componentes da formulação, bem como o uso de aditivos (estabilizantes, plastificantes etc.) que viabilizem a mistura e conformação dos materiais.

Neste contexto, o reômetro de torque é um equipamento de grande utilidade, pois permite a avaliação de misturas poliméricas, o estudo do comportamento sob fluxo, bem como da sensibilidade térmica e ao cisalhamento dos polímeros utilizando pequenas quantidades de material. Além disso, o reômetro de torque é um equipamento que utiliza geometrias mais complexas do que outros reômetros e reproduz, em menor escala, as geometrias dos equipamentos utilizados industrialmente, como misturadores e extrusoras. Isto permite observar as características dos polímeros de uma forma mais próxima das condições reais de processamento [93]

O reômetro de torque consiste em uma câmara fechada contendo dois rotores alinhados e paralelos, separados por uma distância fixa, Figura 2.10. Estes rotores funcionam em contra rotação e numa razão de velocidade

($\omega_E:\omega_D$) de 3:2 [94]. Como exemplo, para a rotação de 160 RPM no rotor esquerdo, a rotação no direito será de 106,7 RPM.

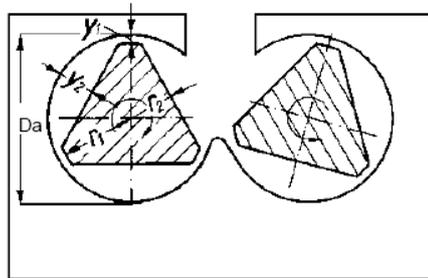


Figura 2.10 Ilustração esquemática da câmara interna do reômetro de torque [94].

Um importante detalhe operacional do reômetro é que mesmo para uma rotação programada a taxa de cisalhamento na câmara de mistura não é constante. Devido aos formatos dos rotores, as taxas de cisalhamento só podem ser calculadas nos pontos onde ocorre paralelismo das superfícies. No ponto em que a distância entre o rotor e a parede da câmara é a menor possível (y_1), por exemplo, pode-se calcular a taxa de cisalhamento máxima (γ'_1). No ponto em que a distância é a maior possível (y_2) obtém-se a taxa de cisalhamento mínima (γ'_2). Neste caso, para uma dada rotação de ensaio (w), γ'_1 ocorrerá em y_1 do rotor esquerdo, enquanto a γ'_2 ocorrerá em y_2 do rotor direito [93,94].

Uma curva geral para um ensaio no reômetro de torque é ilustrada na Figura 2.11, onde o torque é medido em função do tempo. Inicialmente ocorre um pico na curva que corresponde ao aumento da resistência ao giro dos rotores devido ao carregamento do polímero sólido (*pellets*) na câmara de mistura. Quando esta resistência é superada o torque para o giro dos rotores diminui e atinge um patamar.

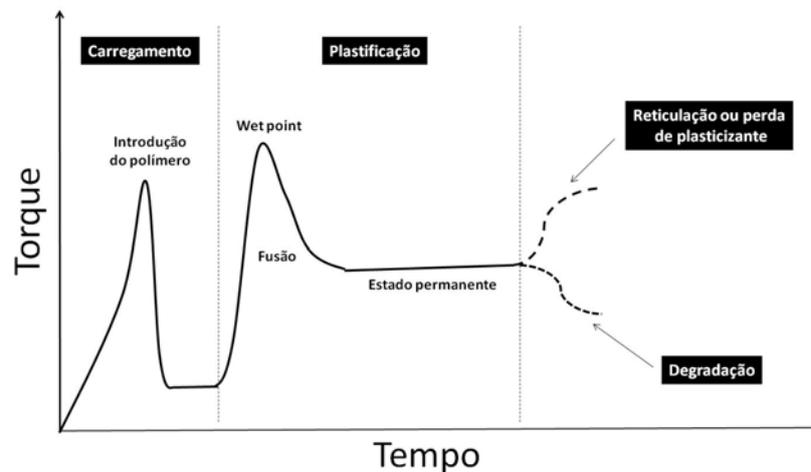


Figura 2.11 Curva geral de torque obtida em reômetro de torque. Adaptado da referência [67].

O torque volta a aumentar rapidamente atingindo um pico denominado “wet point” devido à fusão (ou amolecimento) do polímero a qual acarreta num aumento da viscosidade da massa polimérica. Em seguida é atingido um novo patamar denominado torque de equilíbrio. Teoricamente, esse seria a resistência ao fluxo (ou viscosidade) de trabalho do material, ou seja, o ponto no qual ele deveria ser processado. Após o patamar dois eventos podem ocorrer: diminuição do torque a qual indica degradação do polímero, ou aumento do torque, o qual indica reações de reticulação entre as cadeias poliméricas ou, em alguns casos, perda de plastificante por evaporação [67, 95].

A reometria de torque foi então utilizada para avaliação das condições de processamento das blendas de amido e pectina. Os perfis das curvas obtidas neste estudo são ilustrados na Figura 2.12 para a pectina contendo 30% de glicerol em duas rotações de trabalho (60 e 160 RPM). A temperatura no interior da câmara também foi monitorada durante os experimentos e também são apresentadas na figura.

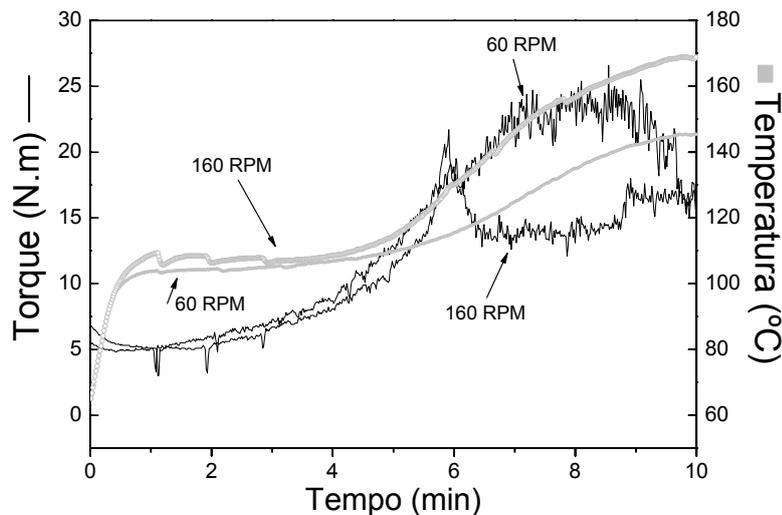


Figura 2.12 Curvas de torque-tempo e temperatura-tempo para pectina GM 8,4% contendo glicerol (30%). Condição de 130°C, 60 e 160 RPM e tempo de 10 min.

Verifica-se que o pico inicial de carregamento não é observado nas curvas. Isto pode ser explicado pelo fato de que a formulação carregada no misturador se encontra na forma de pó, o qual oferece menor resistência ao giro dos rotores. A partir de 2 minutos de experimento o torque começa a aumentar gradativamente sendo uma contribuição de dois fenômenos simultâneos: (i) desestruturação da pectina pelo efeito plastificante do glicerol/água, (ii) evaporação de água da formulação. Ambos os fenômenos tendem a aumentar a viscosidade da massa péctica e conseqüentemente o torque medido. A partir de 6 minutos dois comportamentos distintos ocorrem nas condições de baixa e alta rotação. Para a curva de 60 RPM observa-se que o torque atinge um patamar de equilíbrio de 22,5 N.m em 7 minutos. Este patamar se mantém até 8,5 minutos de ensaio, quando então o torque começa a decair, sugerindo degradação da pectina no misturador. Para a curva de 160 RPM observa-se que o torque de equilíbrio é atingido em exatamente 6 minutos, indicando que o tempo para plastificação completa da pectina é diminuído com o aumento da rotação de trabalho. Além disso, o tempo de duração do patamar também é reduzido e a pectina tende a degradar rapidamente sob altas rotações no misturador.

Um importante detalhe a ser ressaltado da Figura 2.12, é que a temperatura não é constante durante o experimento, o que aumenta a

complexidade dos fenômenos no misturador. Isto ocorre porque as formulações poliméricas preparadas com água, à temperatura ambiente, são carregadas no misturador o qual se encontra a uma temperatura pré-fixada e superior, 130°C no caso deste estudo. Ao longo do tempo, a temperatura vai aumentando gradativamente em função das trocas térmicas, evaporação de água e geração de calor por atrito e escoamento viscoso. Isto é mais pronunciado para maiores rotações, como verificado na curvas de temperatura para 160 RPM.

Para o amido, em geral, as curvas de torque apresentaram um perfil similar às da pectina, mas para todas as condições de ensaio testadas não foi observada degradação do polímero. Isto mostra que a pectina é mais sensível ao processo termomecânico em relação ao amido e retrata a sua menor estabilidade térmica como verificado por TG/DTG.

Segundo estudos anteriores do grupo, o amido pode ser convertido à TPS utilizando temperaturas entre 90 e 180°C e rotações de trabalho entre 30 e 200 RPM. Para o tempo de mistura, foi verificado que o torque de equilíbrio é atingido após 2 minutos e que tempos maiores que 10 minutos podem levar a degradação do polímero [67].

Para a pectina, as curvas de torque obtidas neste estudo indicam que a temperatura de processamento deve ser inferior a 140°C para evitar a degradação do polímero. Isto é facilmente verificável pela Figura 2.12, onde o torque começa a decair para ambas as rotações, quando a temperatura atinge em torno de 140°C. O tempo de mistura irá depender da rotação de trabalho utilizada e deve ser diminuído quanto maior for a rotação utilizada. Uma temperatura mínima para processamento da pectina não foi avaliada neste estudo.

Com base nestas informações as janelas de processabilidade (definida como a faixa de temperatura onde o polímero pode ser processado sem haver degradação), do amido e da pectina foram esquematizadas e partir da sobreposição de ambas é possível definir uma janela de processabilidade para a blenda TPS/PEC, Figura 2.13.

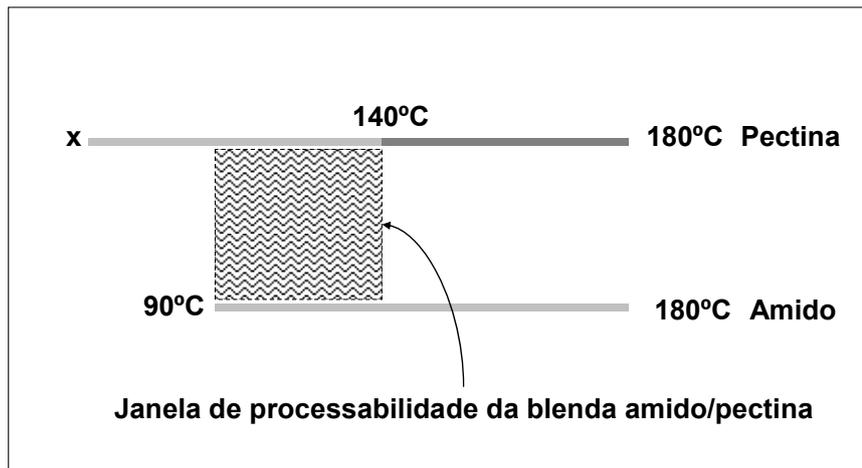


Figura 2.13 Janela de Processabilidade para a blenda TPS/PEC.

Uma vez que a janela de processabilidade da blenda foi relativamente estreita, foi julgado válido fixar uma temperatura de processamento. Neste estudo a temperatura escolhida foi de 130°C. Testes preliminares de processamento nesta temperatura, com rotações entre 60-160 rpm e tempos entre 4 – 6 minutos não foi observada degradação dos polímeros. A temperatura de 130°C também foi escolhida com base na T_{onset} (202°C) da nanofibra de celulose obtida com H_2SO_4 , para evitar a sua degradação térmica durante o processamento. A influência da composição e demais parâmetros sobre as propriedades da blenda TPS/PEC foi investigada utilizando um planejamento fatorial.

2.4.3 Planejamento Fatorial: Correlação Composição x Processamento x Propriedades Mecânicas

Planejamentos fatoriais baseados em princípios estatísticos são ferramentas bastante empregadas na resolução de problemas científicos e industriais de seleção de variáveis e otimização. A partir de um planejamento bem elaborado é possível verificar como determinadas variáveis isoladamente e a influência mútua entre elas podem afetar a resposta de um sistema em estudo. Dessa forma, é possível extrair do sistema o máximo de tendências, fazendo-se um número mínimo de experimentos [88].

Em geral, planejamentos fatoriais 2^n completos são preferíveis, mas quando as variáveis são muitas ($n \geq 5$), a execução do planejamento completo se torna trabalhosa e, em alguns dos casos, onerosa. Para contornar esta limitação o planejamento pode ser reduzido a uma fração ou planejamento fatorial fracionário. Este tipo de planejamento é obviamente mais econômico, entretanto, a redução dos graus de liberdade devido ao fracionamento do planejamento acaba por gerar padrões de confundimento entre os efeitos calculados o que pode dificultar a análise dos resultados.

Neste trabalho foi utilizado um planejamento fatorial 2^{5-1} de resolução cinco. O produto das colunas matriciais dos fatores 1 a 4 foi utilizado para definir a coluna matricial do fator 5, como mostrado na Tabela 2.4. De acordo com este tipo de construção, tem-se o máximo de resolução para o planejamento 2^{5-1} e todas as relações da fração podem ser obtidas de acordo com a geratriz $I = 12345$, o que minimiza os contrastes entre os efeitos. De acordo com Wu e Hamada (2002) os efeitos principais calculados para este planejamento são ditos “fortemente claros” enquanto todos os efeitos de interação binária são ditos “claros”. Para maiores detalhes na construção de planejamentos fatoriais fracionários consultar as referências [87, 88].

As propriedades mecânicas de blendas poliméricas representam a resposta destes materiais quando submetidos a esforços de tensão ou deformação. É amplamente conhecido que embora estas propriedades dependam diretamente das condições de ensaio como temperatura, tipo, nível e velocidade da solitação aplicada etc., elas são um reflexo direto das propriedades químicas e físico-químicas dos seus constituintes, dos aditivos utilizados na formulação, das alterações físicas e/ou químicas ocorridas na microestrutura devido às condições de processamento e das propriedades interfaciais alcançadas [77,96]. Então, tendo em vista esta correlação processamento, microestrutura e propriedade, a resistência à tração (σ_T), a alongação na ruptura (ϵ_R) e o módulo elástico (E) foram escolhidos como respostas para indicar as variáveis, bem como o grau de interação entre elas, de maior interesse no estudo das propriedades e microestrutura da blenda TPS/PEC.

As respostas médias obtidas em todos os ensaios são apresentadas na Tabela 1. Pode ser observado que as propriedades variaram entre 0,7- 5 MPa para σ_T , 1,4 – 33 % para ϵ_R e 8 – 202 MPa para E.

Tabela 2.5 Propriedades mecânicas obtidas do Planejamento Fatorial.

Ensaio	Propriedades Mecânicas		
	σ_T (MPa)	ϵ_R (%)	E (MPa)
1	3,6±0,2	5,2±0,6	128,6±1,7
2	2,1±0,4	21,0±1,4	38,3±2,7
3	2,7±0,5	7,6±1,1	127,8±25,0
4	1,6±0,3	15,4±4,0	33,2±1,3
5	2,4±0,2	10,4±0,6	49,7±2,5
6	1,1±0,1	32,8±4,9	10,0±0,4
7	2,6±0,2	10,2±1,2	62,2±4,7
8	1,0±0,2	25,8±6,2	7,7±0,2
9	5,2±0,4	6,9±0,3	202,7±22,4
10	1,4±0,1	32,6±3,5	19,7±2,5
11	1,8±0,3	1,4±0,8	172,5±35,0
12	1,8±0,1	33,4±0,7	29,1±0,1
13	1,4±0,2	1,1±0,6	9,0±0,3
14	0,8±0,1	20,3±0,5	9,3±1,0
15	1,2±0,1	5,8±0,9	38,6±2,2
16	1,6±0,3	6,9±0,8	51,9±1,8

A influência dos fatores (retomando: 1- fração mássica de amido, 2 – grau de metoxilação da pectina, 3 – teor de glicerol, 4 – taxa de cisalhamento média e 5 – tempo de mistura) é discutida particularmente para cada propriedade. Os efeitos foram expressos de acordo com gráficos de efeito principal e gráficos de interação e são apresentados a seguir.

Efeito sobre o Módulo Elástico (E)

O gráfico de probabilidade quase normal dos efeitos para o módulo elástico é apresentado na Figura 2.14. A partir da localização dos pontos observa-se que os efeitos principais 1 e 3 são os mais significativos para os valores de módulo elástico da blenda TPS/PEC. Para os efeitos de interação, apenas o efeito binário 13, e possivelmente 25, influenciam nesta propriedade mecânica.

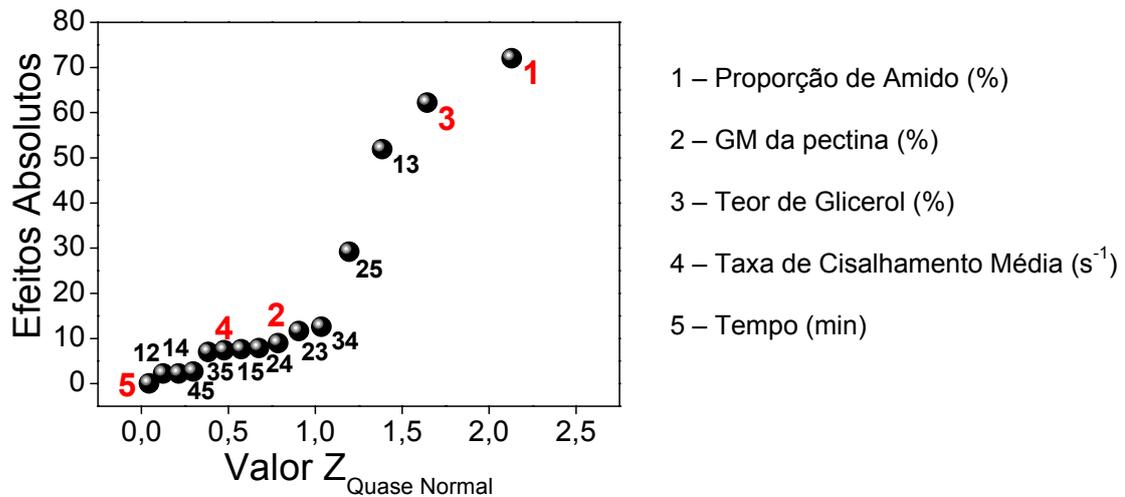


Figura 2.14 Gráfico quase normal dos efeitos para o módulo elástico (E).

O gráfico individual para os efeitos principais, Figura 2.15, ilustra a magnitude dos efeitos 1 e 3, os quais são negativos, sobre E com relação aos fatores 2, 4 e 5. O aumento na proporção de amido reduz o E de 99 para 25 MPa. Este comportamento é um indicativo de que o amido diminui a rigidez da blenda. Similarmente, quando o teor de glicerol é deslocado do seu nível inferior para o superior o valor da propriedade também reduz de 94 para 30 MPa, o que era esperado uma vez que o glicerol atua como plastificante na blenda.

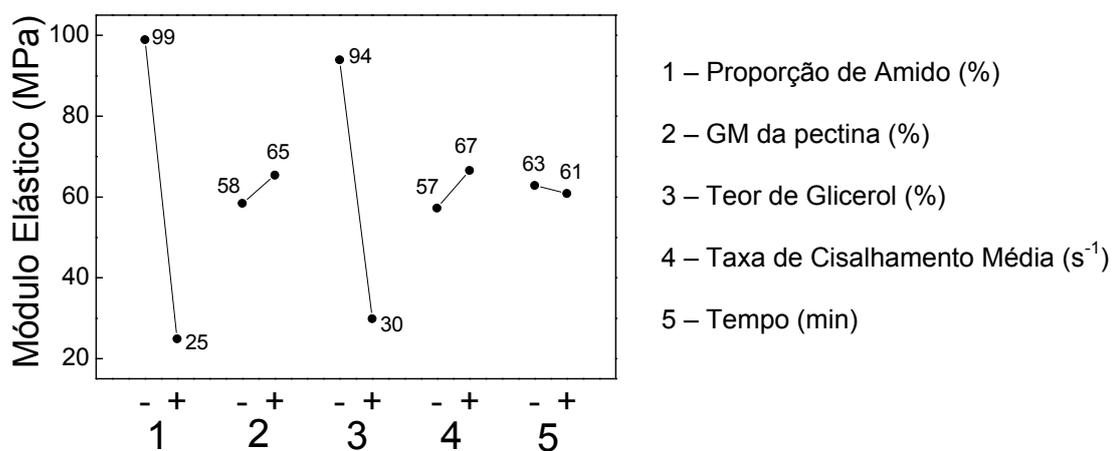


Figura 2.15 Gráfico dos Efeitos Principais para o módulo elástico.

O efeito combinado do amido e glicerol, esquematizado no gráfico de interação binária 31, Figura 2.16, mostra um padrão sinérgico entre os dois fatores. O aumento da proporção de amido, seja qual for o teor de glicerol, reduz o E da blenda. Porém, esta redução é mais pronunciada no nível inferior de glicerol (-127 MPa) do que no nível superior (-20 MPa). Portanto, se elevados valores de módulo forem desejados, devem-se fixar ambos os fatores no seu nível mais baixo.

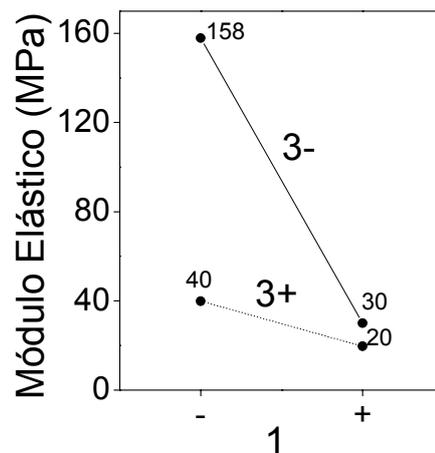


Figura 2.16 Gráfico de Interação binária INT 31 para o módulo elástico.

A ausência de significância para a taxa de cisalhamento e o tempo, efeitos 4 e 5, respectivamente, sobre o módulo elástico e a falta de interações mostram que os fatores 1 e 3 podem ser variados independentemente das condições de processamento, além de sofrer pouca influência do grau de metoxilação da pectina, efeito 2.

Efeito sobre a Elongação na Ruptura (ϵ_R)

De acordo com o gráfico de probabilidade quase normal, Figura 2.17, apenas o efeito principal 1 é realmente significativo para a elongação na ruptura. Os efeitos principais de 2 a 5 se apresentaram pouco significativos para esta propriedade.

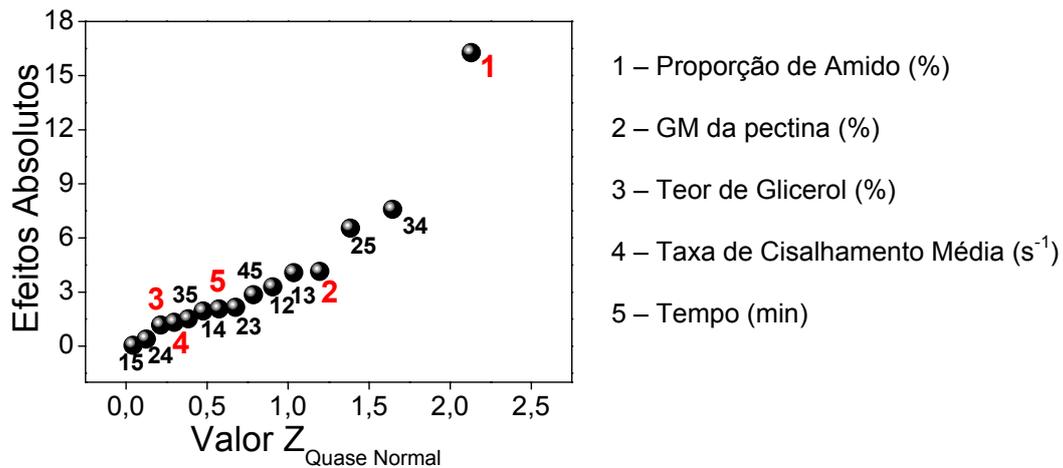


Figura 2.17 Gráfico quase normal dos efeitos para a elongação na ruptura.

O gráfico dos efeitos principais para a elongação, Figura 2.18, mostra que todos os efeitos principais são ligeiramente negativos, exceto o efeito 1. A elongação na ruptura da blenda aumenta quando a proporção de amido passa do seu nível inferior (6%) para o nível superior (24%).

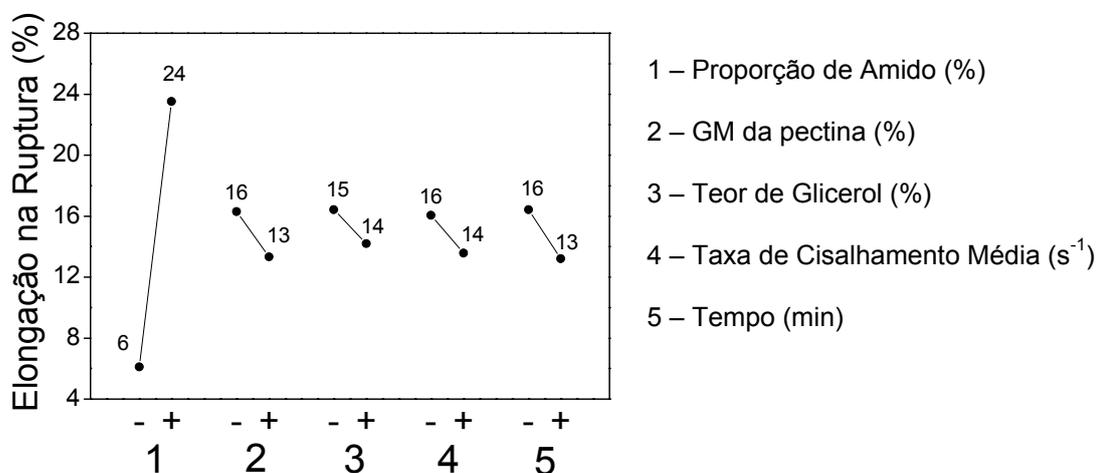


Figura 2.18 Gráfico dos Efeitos Principais para a elongação na ruptura.

Entretanto, uma observação importante deve ser feita para o efeito 3. A falta de significância para este efeito é um indicativo de que o uso de concentrações de glicerol acima de 30% não leva a melhorias nas propriedades mecânicas da blenda, uma vez que reduz significativamente o módulo elástico do material sem promover aumentos nos valores de elongação.

Efeito sobre a Resistência a Tração (σ_T)

Para a resistência a tração o gráfico de probabilidade quase normal mostra, apesar de uma tendência linear, uma maior separação na localização dos efeitos, Figura 2.19. Neste caso, uma vez que os valores de σ_R da blenda TPS/PEC apresentaram um intervalo relativamente estreito de variação (entre 0,7 e 5 MPa), pequenas magnitudes dos efeitos podem ser importantes e devem ser consideradas na atribuição da significância. Então, escolhendo como critério os efeitos que provocam variações em torno de 0,5 MPa na σ_T da blenda, os mais significativos são os efeitos principais de 1 a 3, e os efeitos de interação binária 23, 12, 35, 25, 45 e 13.

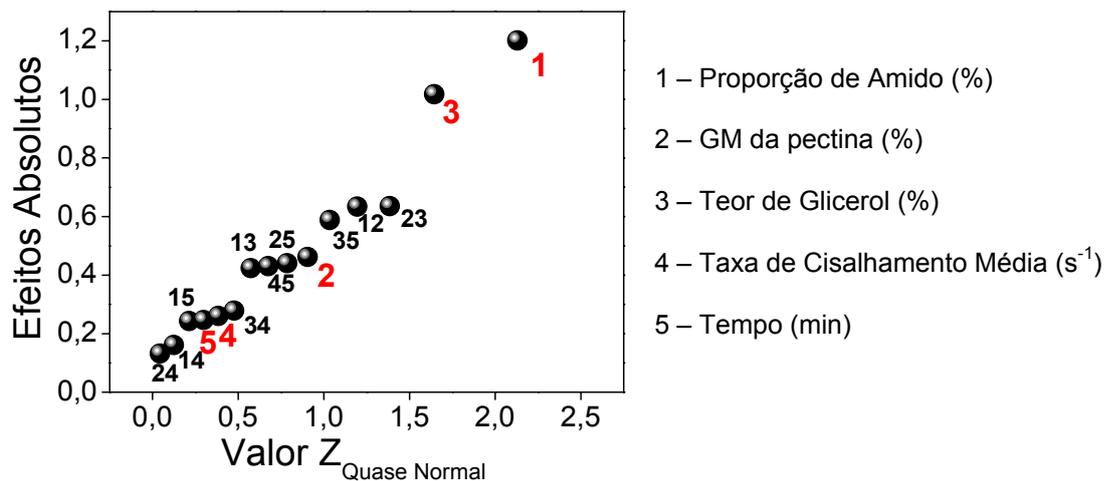


Figura 2.19 Gráfico quase normal dos efeitos para a resistência a tração (σ_T).

O gráfico dos efeitos principais para a resistência a tração é mostrado na Figura 2.20. Observa-se que todos os efeitos principais são negativos e que as magnitudes são mais expressivas para os efeitos 1 e 3. A σ_T diminui de 2,6 para 1,4 MPa e de 2,5 para 1,5 MPa, quando a proporção de amido e a concentração de glicerol são deslocados do seu nível inferior para o nível superior, respectivamente.

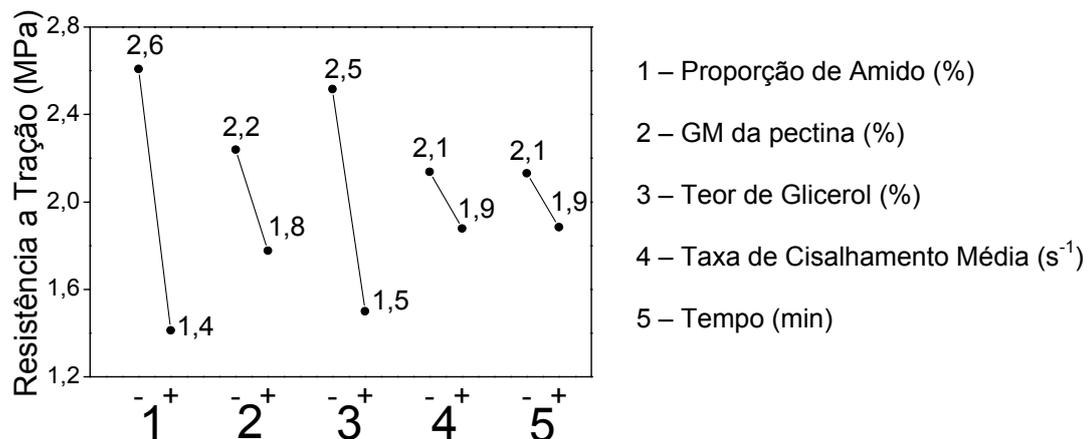


Figura 2.20 Gráfico dos Efeitos Principais para a resistência a tração da blenda TPS/PEC.

O gráfico de interação binária 31 para a RT, Figura 2.21, mostra um padrão sinérgico similar ao encontrado para o E na Figura 2.20. O aumento da proporção de amido, seja qual for o teor de glicerol, reduz o σ_T da blenda. Porém, esta redução é mais pronunciada no nível inferior de glicerol do que no nível superior.

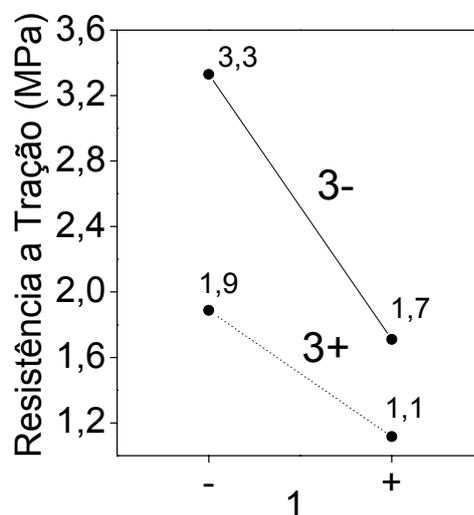


Figura 2.21 Gráfico de interação binária INT31 para a resistência a tração.

O aumento no GM da pectina, efeito 2, também provoca um ligeiro decréscimo na σ_T de 2,2 para 1,8 MPa, indicando que pectinas com baixo grau de metoxilação são mais resistente mecanicamente. Além disso, este efeito

apresenta interação com os efeitos 1 e 3, como ilustrado nos gráficos de interação binária da Figura 2.22.

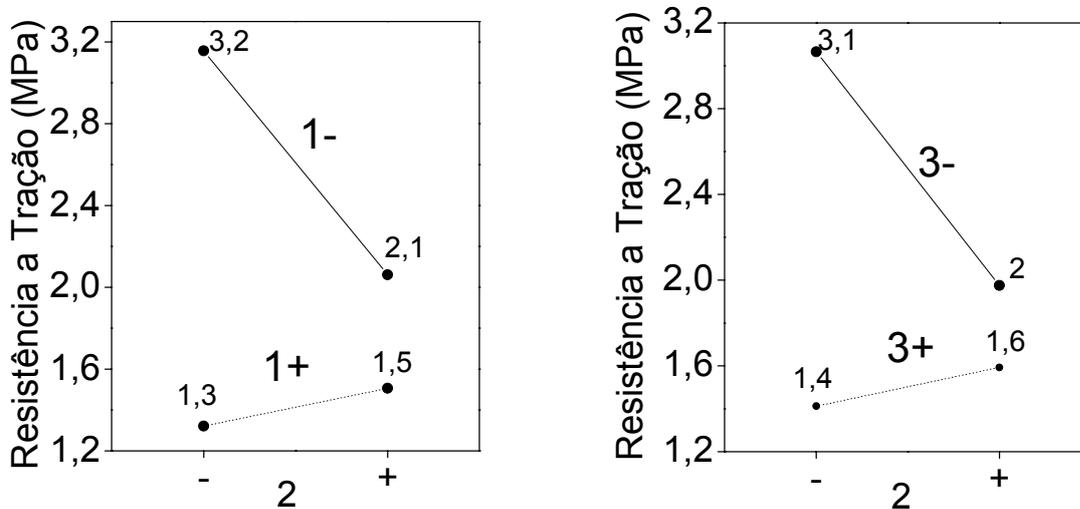


Figura 2.22 Gráfico de interação binária (a) INT 12 (b) INT 32 para a resistência à tração.

De acordo com a figura 2.22a, pode ser observado um padrão antagonista entre os fatores 1 e 2. Fixando-se o fator 1 no seu nível mais baixo, a σ_T diminui quando o efeito 2 é deslocado do nível inferior (3,2MPa) para o nível superior (2,1MPa). Já para o nível mais alto de 1, uma menor variação na σ_T pode ser observada quando o deslocamento do fator 2 é realizado. Este comportamento indica que em elevadas proporções de amido, a influência do grau de metoxilação da pectina sobre a propriedade da blenda é menor. Uma análise similar também pode ser feita para a interação entre os efeitos 2 e 3 no gráfico de interação binária da Figura 2.22b.

Um padrão antagonista foi encontrado para os fatores 3 e 5, Figura 2.23. Para o nível inferior de 3, a σ_T diminui quando 5 é deslocado para o seu nível superior. Já para o nível superior de 3, a σ_T aumenta com o aumento do tempo de plastificação, Figura 2.23a. Invertendo-se a construção do gráfico para os efeitos, um padrão sinérgico é observado, Figura 2.23b. Uma redução na σ_T é observada quando o fator 3 é deslocado para o seu nível superior, porém, esta redução é mais pronunciada para o nível inferior do fator 5. Esta relação oposta sugere que a interação entre os fatores 3 e 5 pode ser complexa e, portanto, necessita de estudos mais aprofundados.

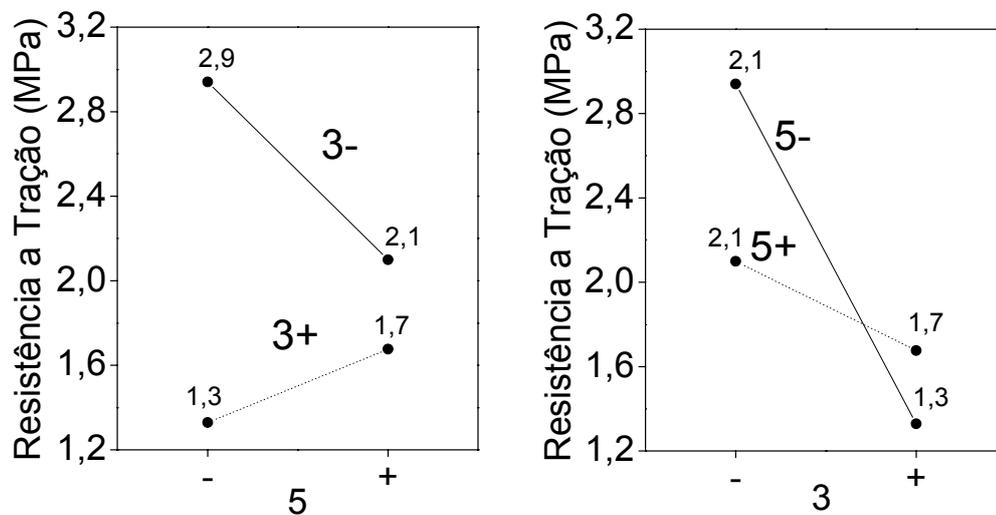


Figura 2.23 Gráficos de interação binária (a) INT35 e (b) INT53 para a resistência a tração.

A interação binária entre os fatores 4 e 5 reflete a influência das condições de processamento sobre a resistência mecânica da blenda TPS/PEC. Embora esta interação devesse ser considerada não significativa, uma vez que os efeitos principais 4 e 5 não se apresentaram significativos, informações relevantes podem ser tiradas do seu gráfico de interação, Figura 2.24, o qual mostra um padrão antagonista. Para o nível inferior de 4, a σ_T aumenta ligeiramente de 2 para 2,2 MPa quando o fator 5 é deslocado para o seu nível superior.

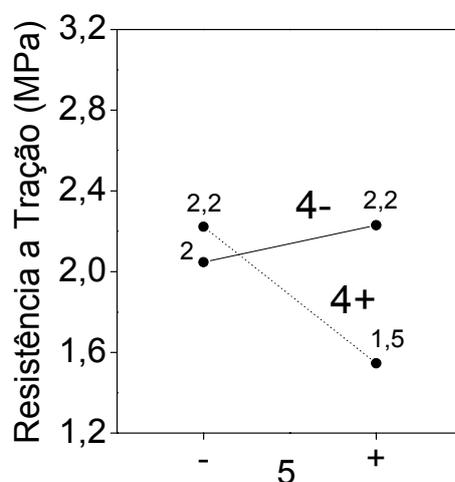


Figura 2.24 Gráfico de Interação binária INT 45 para a resistência a tração.

Isto indica que o aumento no tempo de processamento parece compensar a baixa taxa de cisalhamento imposta à massa polimérica, melhorando o grau de mistura entre os componentes da blenda. Por outro lado, deslocando o fator 4 para o seu nível superior e mantendo o fator 5 no seu nível inferior, a σ_T aumenta ligeiramente de 2 para 2,2 MPa, indicando que altas taxas de cisalhamento compensam o uso de baixos tempos de mistura. Entretanto, deslocando os dois fatores para o seu nível superior, é observada uma redução na σ_T para 1,5 MPa, o que pode ser indicativo de degradação termomecânica na massa polimérica durante o processamento. Dessa forma, para se trabalhar com algum dos dois fatores no seu nível mais alto, é preferível fixar o outro no seu nível mais baixo.

Tendo em vista os resultados obtidos no planejamento fatorial, fica evidente que a fração mássica de amido é a variável mais importante para as propriedades mecânicas da blenda TPS/PEC. Além disso, foi verificado que o grau de metoxilação da pectina apresentou significância para a resistência a tração e uma dependência com a razão mássica sobre estas propriedades.

Para se realizar uma caracterização mais aprofundada sobre a influência da proporção de amido e o grau de metoxilação sobre as propriedades e microestrutura da blenda TPS/PEC, as condições de processamento foram fixadas. Como verificado no gráfico de interação binária 45 da Figura 2.26, uma condição de maior taxa de cisalhamento com menor tempo de mistura parece ser mais indicada para aumentar a resistência mecânica da blenda. Esta também parece ser a melhor escolha tendo em vista a etapa de incorporação das nanofibras de celulose (NCel) na blenda, uma vez que altas taxa de cisalhamento podem favorecer a uma melhor distribuição e dispersão da fase de reforço na matriz polimérica. Portanto, foi escolhida a taxa de cisalhamento média de $116,20 \text{ s}^{-1}$ (160 rpm) e tempo de 4 minutos como a condição de processamento para a blenda TPS/PEC. Todos os materiais foram processados utilizando a fração mássica de glicerol de 30%, uma vez que o uso de concentrações maiores diminui todas as propriedades mecânicas do sistema. As caracterizações da blenda TPS/PEC processada sob estas condições são apresentadas e discutidas nas próximas sessões.

2.4.4 Caracterização da Blenda TPS/PEC (130°C, 160 rpm e 4 min).

Na Figura 2.25 é ilustrada a aparência do TPS e PEC puros e de suas respectivas blendas 25/75, 50/50 e 75/25. Observa-se uma alteração da tonalidade marrom dos materiais com o aumento da fração mássica de TPS.

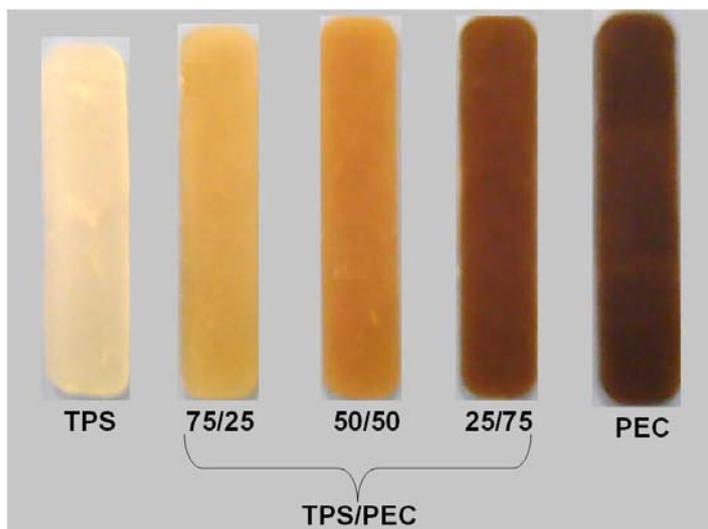


Figura 2.25 Aparência do TPS e PEC puros e de suas respectivas blendas

Estes apresentaram-se macroscopicamente homogêneos e não foi observada a formação de exudado de plastificante glicérol mesmo após 6 meses de armazenamento em umidade relativa de 50%.

As blendas TPS/PEC foram então caracterizadas por ensaios de reometria de torque, MEV, DR-X, TG/DTG e DMTA. O intuito destas caracterizações foi avaliar a microestrutura destas blendas, até então pouco estudada. Os resultados são apresentados a seguir.

Reometria de Torque

As formulações poliméricas plastificadas na condição de 160 rpm foram submetidas a taxas de cisalhamento entre 14,3 e 217,9 s⁻¹, o que corresponde a uma variação da viscosidade complexa destes materiais dentro desta faixa de valores. No entanto, as misturas apresentarão um valor de viscosidade

média, a qual está correlacionada com os valores do torque medidos no ensaio [93].

Para se verificar o comportamento do torque em função da proporção amido:pectina da blenda o torque medido no final do processo (após 4 minutos de mistura) foi coletado em duplicata, sendo os resultados mostrados no gráfico de torque em função da composição na Figura 2.26. As curvas médias de cada composição, de onde foram obtidos os valores de torque podem ser consultadas no apêndice C.

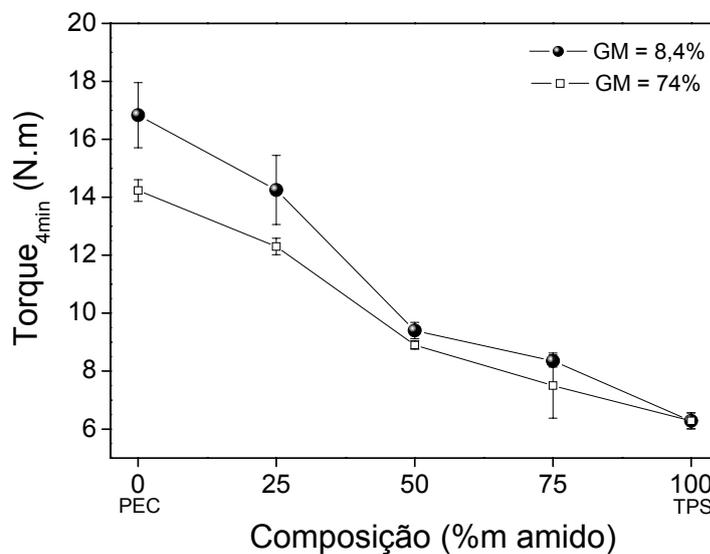


Figura 2.26 Gráfico do torque (4 minutos) em função da composição das blendas TPS/PEC, plasticizadas com 30% de glicerol.

Analisando-se o gráfico é possível verificar que as PEC apresentam maiores valores de torque, acima de 14 N.m do que o TPS puro, em torno de 6 N.m,. Isto sugere que as pectinas cítricas apresentam maior viscosidade complexa do que o amido de milho. Ressaltando que o amido utilizado neste estudo apresenta maior massa molar do que ambas as pectinas, como pode ser resgatado da Tabela 2.2, e que este parâmetro físico-químico é diretamente proporcional à viscosidade do fundido [94], os valores de torque observados podem estar associados então às diferenças entre as características moleculares, viscoelasticidade e microestrutura dos polímeros. Adicionalmente, verifica-se que com o aumento da fração mássica de amido, o torque final da

mistura é reduzido expressivamente, indicando que as PEC são mais facilmente processáveis pela formação de blendas com TPS.

Considerando a blenda TPS/PEC no misturador de câmara interna como um sistema bifásico, um importante parâmetro a ser analisado, proveniente da teoria da quebra de gotas em líquidos imiscíveis, é a razão de viscosidade (ρ) (viscosidade da fase dispersa/viscosidade da fase matriz). Para valores de ρ entre 0,1 e 1, são necessárias baixas taxas de cisalhamento para se romper e diminuir o tamanho da fase dispersa na fase matriz, uma vez que suas viscosidades são próximas [97]. Para valores de ρ fora deste intervalo existe a necessidade de aumento da taxa de cisalhamento para compensar maiores diferenças de viscosidade entre as fases.

Fazendo uso da reometria de torque, a razão de viscosidade pode então ser estimada a partir da razão de torque (R_T) (torque da fase dispersa/torque da fase matriz), pois como já mencionado, a viscosidade complexa média é diretamente proporcional ao torque medido pelo reômetro [93]. Dessa forma, a partir do torque a 4 minutos para as PEC e o TPS, foram estimados a valores de R_T para a blenda TPS/PEC e os resultados são mostrados na Figura 2.27.

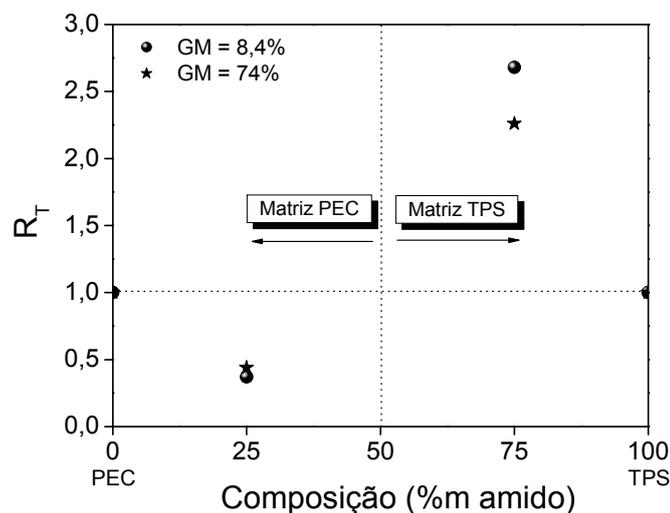


Figura 2.27 Diagrama da razão de torque a 4 min para o sistema TPS/PEC.

Para blendas de matriz PEC a R_T foi em torno de 0,4, enquanto que para as blendas de matriz TPS a R_T foi superior a 2. Isto significa que blendas com morfologia mais uniforme e menores tamanhos de fase dispersa podem ser

esperadas quando a matriz é a PEC, uma vez que esta apresenta viscosidade suficiente para quebrar e diminuir o tamanho da fase TPS.

Morfologia e Microestrutura

Uma tentativa de avaliar a morfologia das blendas TPS/PEC no misturador de câmara interna foi conduzida através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias para a fratura criogênica do TPS e PEC puros obtidos são mostradas na Figura 2.28.

Para o TPS, em um aumento de 500X, observa-se uma estrutura homogênea e lisa, mas com vários domínios arredondados e embebidos por toda a matriz (indicados por setas nas micrografias), Figura 2.28a.

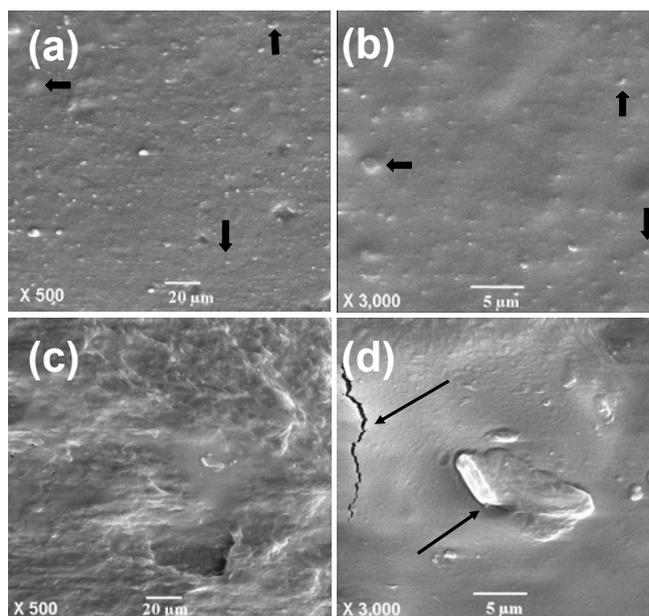


Figura 2.28 Micrografias de MEV para o TPS (a) 500X (b) 3000X e para a PEC GM = 8,4 (c) 500X (d) 3000X. As setas indicam detalhes na microestrutura dos materiais.

Estes domínios estão associados aos grânulos de amido que não foram completamente desestruturados no processo termomecânico. Em um aumento de 3000X observa-se que estes domínios ocorrem tão pequenos quanto 0,2 µm na matriz TPS, Figura 2.28b.

A morfologia da PEC plastificada é ilustrada na Figura 2.28c, para o polímero com GM de 8,4%. Observa-se uma estrutura uniforme e compacta,

não apresentando grandes defeitos, A superfície para esta estrutura apresentou maior rugosidade quando comparada à do TPS. Para um aumento de 3000X características importantes foram evidenciadas para a PEC, Figura 2.28d. Observa-se na micrografia a presença de um agregado embebido na matriz, o qual pode ser um domínio de pectina *in natura*. Isto indica que o processo de desestruturação da pectina no misturador intensivo também não foi completo. Além disso, sob as condições de medida (20 kV, 3000X de aumento) utilizadas ocorreu um fissuramento e formação de bolhas na estrutura da PEC, o que não foi observado para o TPS. Neste caso, a pectina apresentou maior sensibilidade ao feixe de elétrons usando nas medidas de MEV em comparação com o amido.

Devido a esta limitação a análise morfológica das blendas foi limitada a aumentos de 500 e 1000X. As micrografias são apresentadas na Figura 2.29.

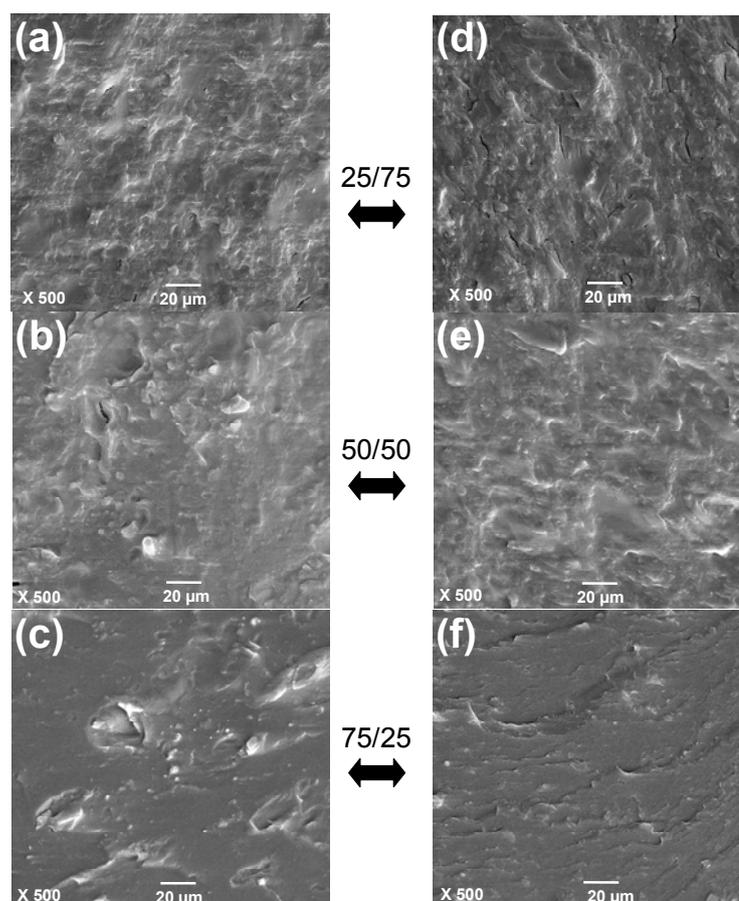


Figura 2.29 Micrografias de MEV para blenda TPS/PEC 25/75, 50/50 e 75/25. (a), (b) e (c) PEC com GM = 74%. (d), (e) e (f) PEC com GM = 8,4%.

Observa-se que as morfologias das blendas não foram similares. Estas apresentaram estrutura compacta, com uma diminuição da rugosidade superficial para maiores frações mássicas de TPS, independentemente do GM da pectina.

Analisando as micrografias da Figura 2.30 é possível indicar uma correlação entre a morfologia das blendas TPS/PEC e o diagrama de razão de torque da Figura 2.27. Para as mesmas condições de processamento, avaliando-se o efeito da razão de torque sobre a morfologia das blendas, para a blenda TPS/PEC 75/25 (R_T superior a 2) apresenta claramente a presença dos polímeros *in natura* embebidos na microestrutura.

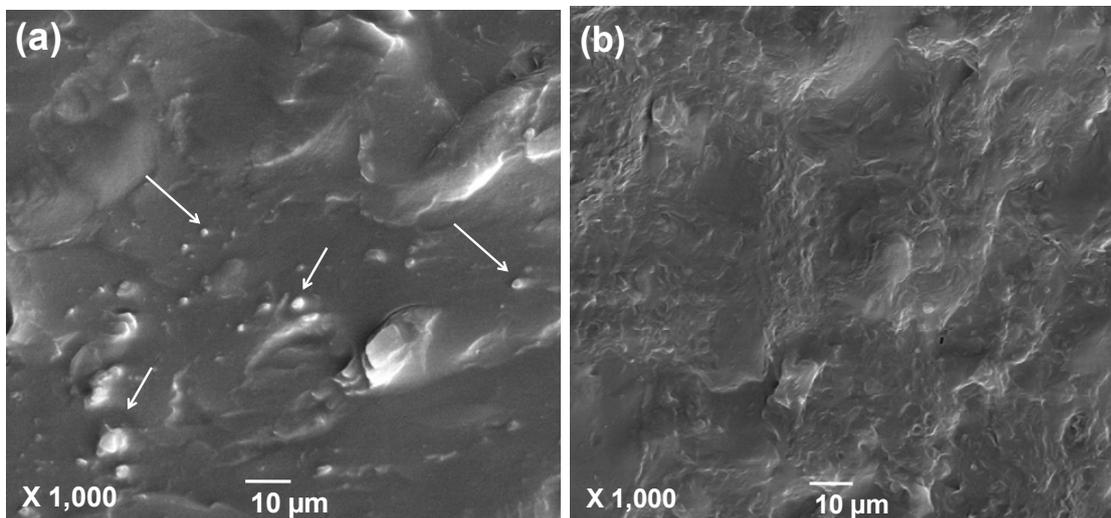


Figura 2.30 Micrografias de MEV para blenda TPS/PEC 75/25 (a) e 25/75 (b), Em ambas a PEC com GM = 74%.

Isto indica que a viscosidade da matriz TPS não foi alta o suficiente para promover a plastificação completa dos materiais, não desestruturando totalmente os grânulos de amido e pectina durante o processamento. Já para a blenda 25/75 (R_T próxima a 0,4), Figura 2.30b, os domínios de polímero *in natura* não são facilmente visualizados e a morfologia parece apresentar uma melhor distribuição de fases. Ou seja, de acordo com o previsto pela a teoria de quebra da gota, a matriz PEC, apresenta viscosidade suficiente para desestruturar os polímeros *in natura* no processamento.

Através de MEV é possível evidenciar regiões interfaciais em blendas de TPS com outros polímeros biodegradáveis. Corradini e colaboradores

evidenciaram através desta técnica, a presença de uma nítida interface em uma blenda de zeína hidrofóbica com TPS hidrofílico, a qual foi caracterizada por uma baixa adesão interfacial entre estas fases [95]. Mas no caso da blenda TPS/PEC as micrografias de MEV revelaram ainda não existir uma interface distinta entre regiões da blenda, indicando que uma forte adesão interfacial entre o TPS e a PEC plasticizada foi alcançada no processamento via misturador Haake. Esta adesão pode ser reflexo da enorme similaridade química entre a pectina e o amido. Ambos os polímeros apresentam enorme quantidade de grupos OH em suas cadeias poliméricas, os quais podem formar ligações de hidrogênio entre as fases, aumentando o grau de compatibilidade química da blenda. Neste caso é possível sugerir que a blenda TPS/PEC se trate de um sistema polimérico com alto grau de adesão interfacial.

Cristalinidade

A ocorrência de cristalinidade bem como os tipos de estruturas cristalinas na blenda TPS/PEC foi investigada por DR-X. Embora haja falta de estudos consistentes a respeito da cristalinidade em substâncias pécicas, é amplamente conhecido que a amilose e amilopectina podem assumir estruturas cristalinas bem definidas após a conversão do amido *in natura* à TPS. A amilose pode cristalizar em estruturas mono-helicoidais, as quais são classificadas como V_a , V_h e E_h , os quais são tipicamente complexos formados entre a amilose e ácidos graxos. Enquanto a amilopectina, que é altamente ramificada, sempre cristaliza em estruturas tipo B durante o envelhecimento do TPS [98]. Dessa forma, é possível sugerir o grau de miscibilidade, ou mesmo a imiscibilidade, da pectina e do amido a partir das fases cristalinas presentes na blenda TPS/PEC. Os difratogramas para TPS e PEC, bem como para suas respectivas blendas são mostrados na Figura 2.31.

Os difratogramas da PEC foram caracterizados por uma banda larga entre 10 e 45° de 2θ mostrando praticamente amorfo da PEC plasticizada independente do GM.

No difratograma do TPS podem ser observados dois principais picos de difração em $12,9^\circ$ e $19,9^\circ$ de 2θ . Os valores d associados são $6,8 \text{ \AA}$ e $4,5 \text{ \AA}$ e podem ser atribuídos ao cristal tipo V_h da amilose [67,99]. Isto é aceitável uma vez que ácido esteárico (um ácido graxo) foi utilizado na concentração mássica de 1% no processamento das formulações. Além disso, a formação do cristal tipo V_h é favorecida em relação à E_h devido à condição de alta umidade e baixa temperatura utilizada neste estudo, 20% e 130°C , respectivamente [98]. Pode-se observar ainda no difratograma do TPS um pequeno ombro em $23,3^\circ$ de 2θ , o qual pode ser associado, mais provavelmente, à estrutura cristalina tipo B da amilopectina dos grãos de amido que não foram completamente desestruturados no processo termomecânico, assim como evidenciado por MEV, nas Figura 2.28a e 2.28b.

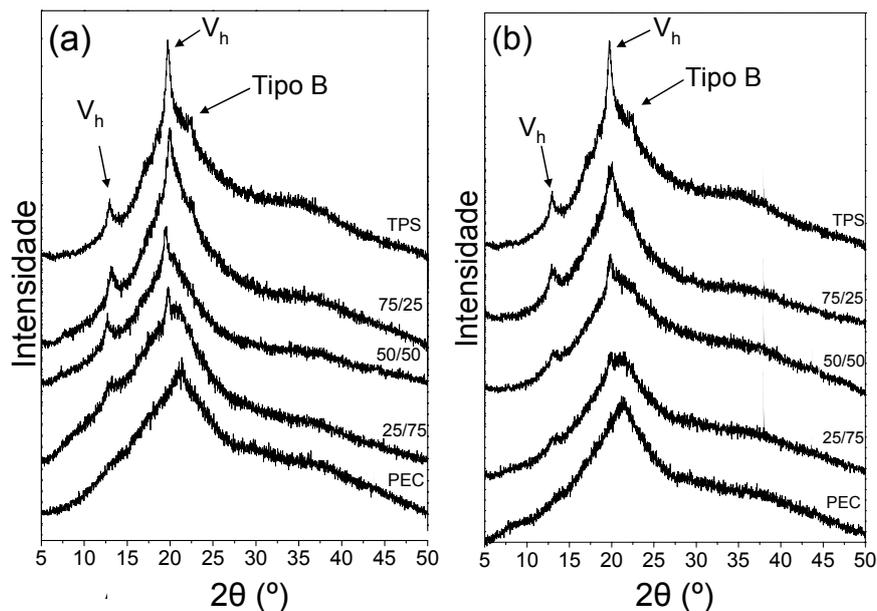


Figura 2.31 difratogramas de raios-X para as blendas TPS/PEC. GM 8,4% (a) e 74% (b).

Os difratogramas para as blendas foram similares entre si, sendo que os principais picos se encontram entre 12 e 27° de 2θ . Por comparação com o difratograma do TPS é possível verificar que estes picos coincidem com os sinais de difração do cristal tipo V_h da amilose. Estas observações indicam que os difratogramas são uma sobreposição dos perfis de difração do TPS e da

PEC puros, e a intensidade dos picos do cristal V_h é diretamente proporcional à fração mássica de TPS na blenda. A partir destas observações duas hipóteses podem indicar o grau de mistura entre pectina, amilose e amilopectina alcançado no misturador Haake: (i) apenas a amilose é imiscível com a PEC e mesmo após ser desagregada do grânulo de amido tende a assumir uma fase cristalina isolada; (ii) o TPS como um todo é imiscível com a PEC e os sinais de difração do cristal V_h se deve à amilose presente apenas na fase TPS. Esta última hipótese é mais compatível com os resultados de morfologia obtidos por MEV, sendo, portanto, bons indicativos da microestrutura multifásica da blenda TPS/PEC.

Perfil de Degradação Térmica

Os perfis de degradação térmica da blenda TPS/PEC foram determinados por termogravimetria. Para ilustrar estes perfis são apresentadas na Figura 2.32 as curvas TG e DTG para o TPS e PEC com GM de 8,4%, ambos puros, e para a respectiva blenda 50/50. As curvas são confrontadas em atmosfera inerte, Figura 2.32a, e em atmosfera oxidante, Figura 2.32b. As curvas para a PEC de GM 74% e sua blenda 50/50 com TPS podem ser consultadas no Apêndice D.

Todos os materiais apresentaram uma perda de massa gradativa até a temperatura de 180°C, em torno de 20%, em ambas as atmosferas, a qual pode ser associada à eliminação de água e glicerol.

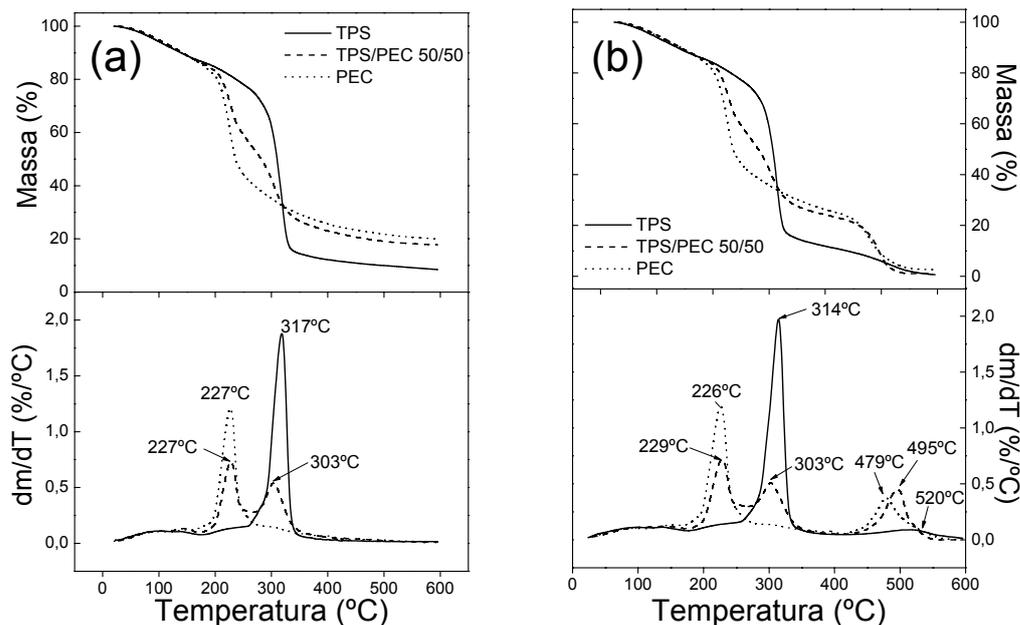


Figura 2.32 Curvas TG e DTG para o TPS, PEC com GM de 8,4% e a respectiva blenda 50/50. (a) atmosfera de N_2 . (b) atmosfera de ar sintético. Razão de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$ e vazão de gás de $60 mL.min^{-1}$.

Para os polímeros puros observa-se um único evento de perda de massa nas curvas TG e DTG. Para a PEC a perda de massa ocorre entre 180 e $250^{\circ}C$ com máximo de DTG em $227^{\circ}C$, enquanto que para o TPS a perda de massa ocorre entre 275 e $320^{\circ}C$, como máximo de DTG em $317^{\circ}C$. Estes parâmetros são bastante similares aos dos polímeros *in natura*, como pode ser resgatado da Figura 2.9. Então, o processamento e a adição de glicerol não alteraram de forma significativa o perfil de degradação térmica do amido e da pectina.

Com relação à blenda 50/50 verifica-se que o perfil de degradação apresentou duas etapas de perda de massa, as quais coincidem exatamente com as etapas de degradação do TPS e da PEC puros. Este resultado é um indicativo de imiscibilidade do sistema TPS/PEC preparado neste trabalho.

A formação da blenda praticamente não influenciou a degradação da PEC. Todavia, o evento térmico referente ao TPS apresentou uma alteração para menores temperaturas, sendo o pico máximo de DTG deslocado de $317^{\circ}C$ para em torno de $303^{\circ}C$. Este comportamento indica que a presença da pectina com aumento da temperatura induz a degradação do TPS. Além disso, é

possível também que haja certa interação entre os polímeros na blenda, e que esta interação modifica o perfil de degradação do TPS.

Avaliação da Miscibilidade por DMTA

A variação do módulo de armazenamento (E') e do amortecimento mecânico ($\tan\delta$) em função da temperatura é mostrada para o TPS e para a PEC plasticizada na Figura 2.33.

A mistura amido/glicerol é classificada como um sistema parcialmente miscível e apresenta duas principais transições detectáveis por DMTA [100, 101], como é possível verificar nas curvas do TPS preparado neste estudo.

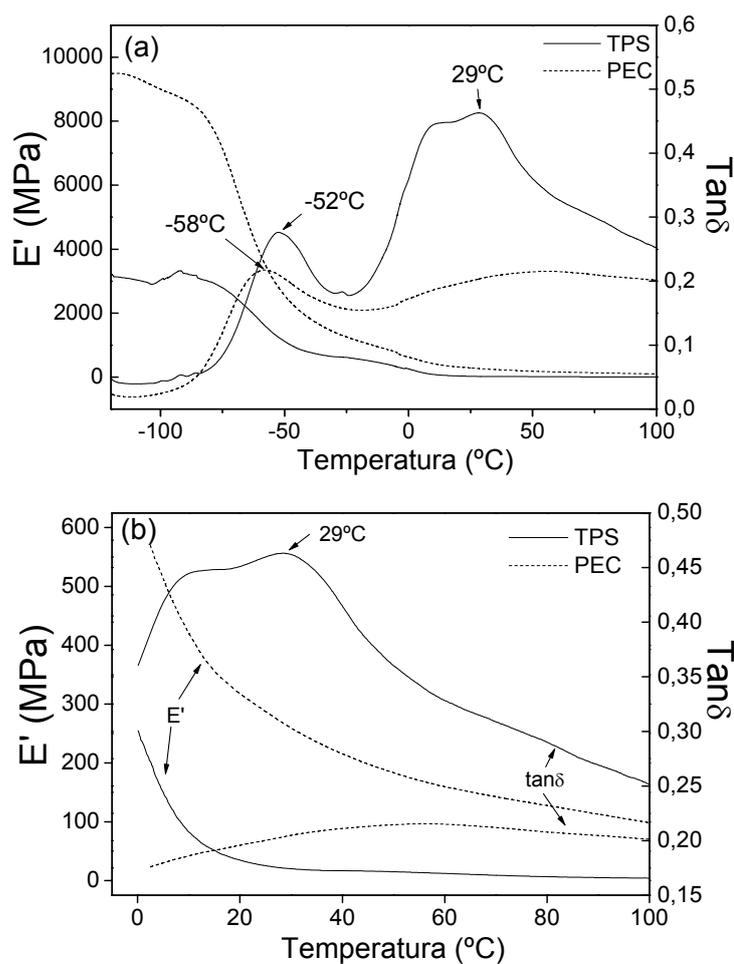


Figura 2.33 (a) Curvas do módulo de armazenamento e fator de amortecimento em função da temperatura para o TPS e a PEC ambos plasticizados com 30% de glicerol. Frequência de 1 Hz. (b) ampliação do intervalo de temperatura entre 0 e 100°C.

A temperaturas abaixo de -80°C o TPS apresentou um módulo em torno de 3000 MPa o qual começa a decair a partir de -75°C . A transição associada apresenta um máximo na curva de $\tan\delta$ em -52°C e representa a transição vítrea da fase rica em glicerol no TPS (T_{β}).

A partir de -20°C o módulo tende a decair novamente e no intervalo entre 0 a 40°C , uma transições pode ser vista na curva de $\tan\delta$. Esta ocorre aumentando com máximo em torno de 29°C e corresponde à transição vítrea da fase rica em amido no TPS (T_{α}) aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas e, portanto, a dissipação viscosa na estrutura do material. Após as transições o módulo do TPS se mantém constante em 39 MPa até a temperatura de 100°C .

Para a PEC plasticizada observam-se altos valores de módulo de armazenamento em comparação com o TPS. No intervalo de temperatura de ensaio (-120 a 100°C), os valores da propriedade situaram-se entre 9500 e 160 MPa. Na respectiva curva de $\tan\delta$ é possível verificar uma transição com máximo em -58°C e a ocorrência de uma banda larga e de baixa intensidade a partir de 0°C . Iijima e co-autores (2000) realizaram um estudo sobre as transições de fase de pectina *in natura* utilizando calorimetria exploratória diferencial (DSC). Eles evidenciaram que a pectina no estado totalmente seco apresenta uma nítida transição vítrea com temperatura em torno de 37°C , que é deslocada para valores menores pela presença de água no polímero. Para teores de água entre 1 e 30% a T_g da pectina foi observada entre -50 e 50°C . Quando os teores de água foram tão altos quanto 50% a T_g alcançou um valor constante em torno de -90°C [102].

Com base nos estudos dos autores é possível sugerir que a primeira transição observada na curva de $\tan\delta$ para a PEC plasticizada com 30% de glicerol seja resultado de duas relaxações: transição vítrea da fase glicerol e transição vítrea da fase péctica. Uma vez que ambos os fenômenos podem estar ocorrendo no mesmo intervalo de temperatura, fica difícil então inferir a respeito do estado de miscibilidade do sistema pectina/glicerol. Contudo, a ausência de outras transições nas curvas de E' e $\tan\delta$ para a PEC evidenciam que o material se encontra em um estado completamente amorfo, o que

corroborar com o difratograma obtido a 25°C apresentado na Figura 2.31. Neste caso, a banda larga observada a partir de 0°C pode ser associada ao movimento coordenado das cadeias poliméricas e plastificantes na estrutura amorfa da PEC devido ao ganho de energia vibracional pelo aumento da temperatura.

As curvas de E' e $\tan\delta$ em função da temperatura para as blendas TPS/PEC 25/75, 50/50 e 75/25 podem ser visualizadas na Figura 2.34. A partir das curvas de E' verifica-se que o aumento da fração mássica de amido na blenda torna o material menos rígido, comportamento este observado praticamente em todo o intervalo de temperatura estudado, Figura 2.34a.

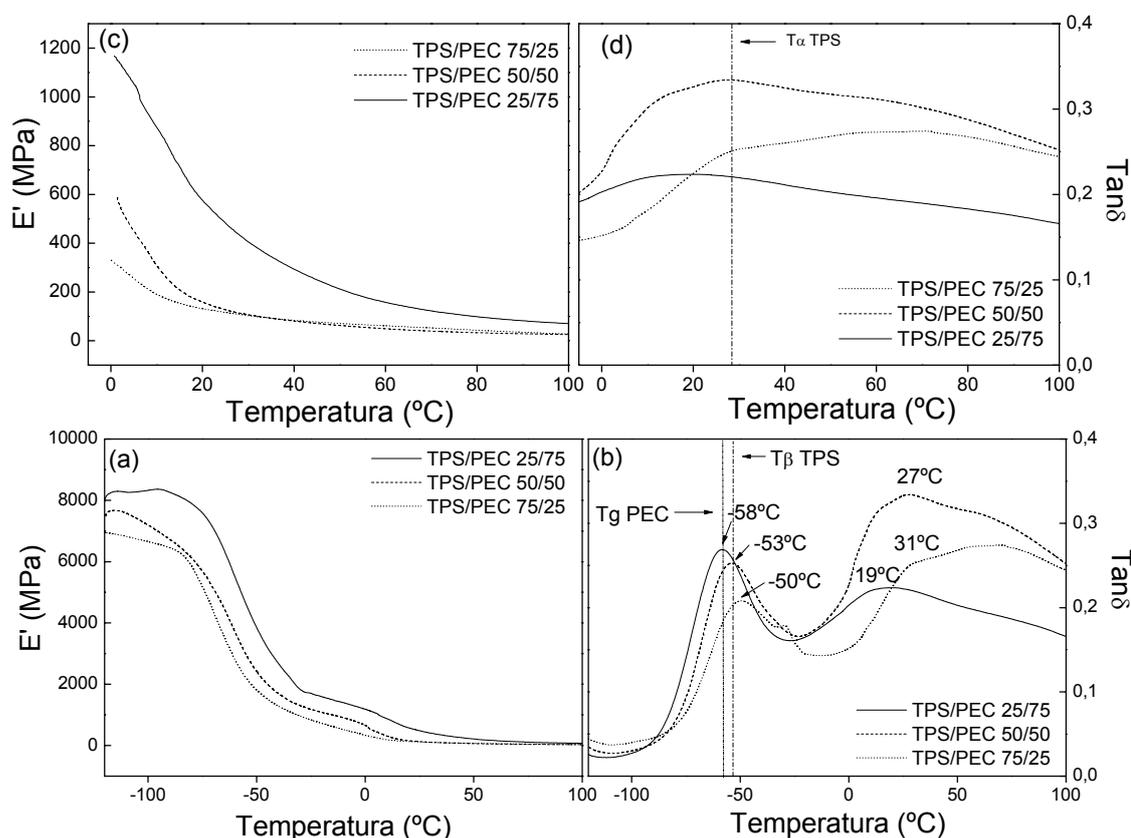


Figura 2.34 Variação do E' (a) e $\tan\delta$ (b) em função da temperatura para as blendas TPS/PEC 25/75, 50/50 e 75/25 à frequência de 1 Hz. Ampliação do intervalo de temperatura entre 0 e 100°C para (c) E' e (d) $\tan\delta$.

As curvas de $\tan\delta$ evidenciam a complexidade das transições que ocorrem na microestrutura das blendas TPS/PEC, Figura 2.34b. Para a

primeira transição vítrea, observa-se que o valor da T_g para a blenda 25/75 se manteve igual ao da PEC pura (-58°C) mesmo com a adição de 25% em massa de TPS. Para frações mássicas de TPS de 50 e 75% o valor da T_g foi deslocado para maiores temperaturas, em torno de 52°C . Este comportamento era esperado uma vez que a blenda rica em amido tende a apresentar as características mais similares às do polímero, que é a T_β de -52°C (fase rica em glicerol) do TPS.

Pela segunda transição observa-se que não houve alterações significativas na T_α do TPS, após a formação da blenda com PEC. Isto é claramente observado para as blendas 50/50 e 75/25, cujos máximos na curva de $\tan\delta$ foram 27 e 31°C , respectivamente, sendo estes valores muito próximos à T_α (29°C) determinada para o TPS puro.

De acordo com os resultados obtidos por DMTA é possível classificar a blenda TPS/PEC desenvolvida neste estudo como um sistema parcialmente miscível. E esta classificação é fortemente suportada pelos resultados de DR-X e TG/DTG.

Propriedades Mecânicas sob Tração

O comportamento mecânico resultante da microestrutura dos materiais plastificados foi avaliado então a partir de ensaios de tração. As curvas tensão (σ)-deformação (ϵ) são ilustradas na Figura 2.35.

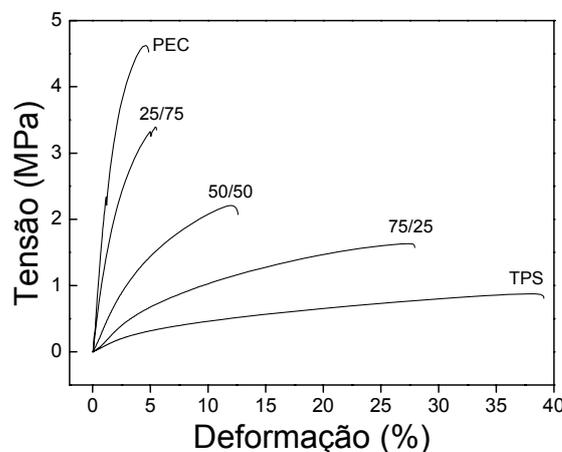


Figura 2.35 Curvas σ - ϵ para o sistema TPS/PEC contendo 30% em massa de glicerol. Materiais condicionados a UR de $50 \pm 5\%$ durante 3 dias.

Um forte contraste entre os perfis mecânicos do TPS e da PEC puros pode ser observado a partir das curvas σ - ϵ . O TPS apresentou um comportamento dúctil, representado pelo maior nível de deformação, enquanto a PEC apresentou um comportamento tipicamente frágil, representado pela maior resistência mecânica. A incorporação de amido na matriz de pectina provoca um decréscimo no nível de tensão, como um ganho de deformação associado, alterando dessa forma o comportamento mecânico do polímero, como pode ser verificado pela tendência das curvas σ - ϵ para as blendas TPS/PEC 25/75, 50/50 e 75/25. Estes resultados corroboram com aqueles já reportados nos estudos de Fishman e colaboradores [17-18,80-83].

Os valores médios do módulo elástico (E), resistência à tração (σ_T) e alongação na ruptura (ϵ_R) para o TPS e PEC puros são apresentados na Tabela 2.6, e de suas respectivas blendas na Tabela 2.7.

O TPS apresentou σ_T de 0,8 MPa, ϵ_R de 30% e E de 10 MPa. Para a PEC observa-se maiores valores de σ_T e E, e menores valores de ϵ_R , como retratado pelas curvas σ - ϵ . Comparando as propriedades das PEC plasticizadas é possível verificar que a resistência e o módulo são maiores para a pectina com menor GM ($p < 0,05$), enquanto a alongação é praticamente a mesma para as duas amostras ($p > 0,05$).

Tabela 2.6 Propriedades mecânicas de engenharia do TPS e PEC puros

Amostra	Propriedades Mecânicas*		
	σ_T (MPa)	ϵ_R (%)	E (MPa)
PEC GM 8,4%	6,7 \pm 1,1 ^a	4,9 \pm 0,9 ^a	212,9 \pm 11,7 ^a
PEC GM 74%	5,2 \pm 0,5 ^b	4,4 \pm 1,1 ^a	174,7 \pm 10,8 ^b
TPS	0,8 \pm 0,1 ^c	30,3 \pm 2,1 ^b	10,2 \pm 0,5 ^c

* Valores são médias de 9 repetições. Médias acompanhadas pela mesma letra em uma mesma coluna não diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey.

Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que os grupos carboxílicos (COO⁻) em associação com os grupos hidroxilas (OH) formam uma rede de ligações de hidrogênio que estabiliza as cadeias poliméricas da pectina

no estado sólido. A substituição dos grupos COO^- por grupos metil-ésteres (COO-CH_3) de menor polaridade tende a diminuir as forças de interações da rede e, conseqüentemente, a resistência mecânica da pectina [103]. O maior valor de módulo da PEC com GM de 8,4% (212 MPa) em comparação com módulo da PEC com GM de 74% (175 MPa) evidencia esta tendência uma vez que a magnitude desta propriedade reflete a força das interações intermoleculares que se opõem à separação das cadeias poliméricas durante uma sollicitação mecânica de tração.

Para as propriedades mecânicas das blendas TPS/PEC na Tabela 2.7 verifica-se que pela incorporação de 25% em massa de amido (blenda 25/75) na matriz PEC ocorre um decréscimo nas propriedades σ_R e E ($p < 0,05$) sem ganhos muito expressivos na ϵ_R , para ambos os tipos de pectina ($p > 0,05$).

Tabela 2.7 Propriedades Mecânicas de Engenharia das Blendas TPS/PEC.

Blendas	Propriedades Mecânicas*		
	σ_T (MPa)	ϵ_R (%)	E (MPa)
GM = 8,4%			
25/75	4,2±0,4 ^a	5,9±0,3 ^a	170,5±15,7 ^a
50/50	1,9±0,11 ^b	11,6±0,9 ^b	37,7±1,5 ^b
75/25	1,51± 0,1 ^d	23,8±0,9 ^d	13,4±1,8 ^c
GM = 74%			
25/75	3,5±0,2 ^c	3,6±0,6 ^c	160,3±10,3 ^a
50/50	2,3±0,1 ^b	13,2±0,7 ^b	53,7±2,6 ^d
75/25	1,6±0,1 ^d	29,9±1,5 ^d	25,5±1,5 ^b

* Os valores são médias de 9 repetições. Médias acompanhadas pela mesma letra em uma mesma coluna não diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey.

Com o aumento da fração mássica de amido para 50%, os valores de σ_R e E são drasticamente reduzidos, em torno de 70%, e a alongação é aumentada em 100% (blenda 50/50), com relação às matrizes de PEC puras ($p < 0,05$). Enquanto para as blendas contendo maior fração mássica de amido (blenda 75/25) a resistência e módulo foi 100% maior do que o TPS puro

($p < 0,05$), mas apresentaram valores de alongação comparáveis ao termoplástico ($p > 0,05$).

As variações das propriedades mecânicas do sistema TPS/PEC podem ser melhor visualizadas a partir dos diagramas de composição mostrados na Figura 2.36. Em cada um dos diagramas foi adicionada uma linha teórica representando a lei da aditividade. Assumindo que as propriedades mecânicas da blenda TPS/PEC dependam apenas da fração mássica e não haja interações entre os polímeros é esperado então que os pontos experimentais representem um perfil linear puramente aditivo. Ao contrário, se existirem interações positivas ou negativas entre os componentes da blenda, é possível avaliar estas interações a partir do desvio dos pontos experimentais com relação à linha da aditividade.

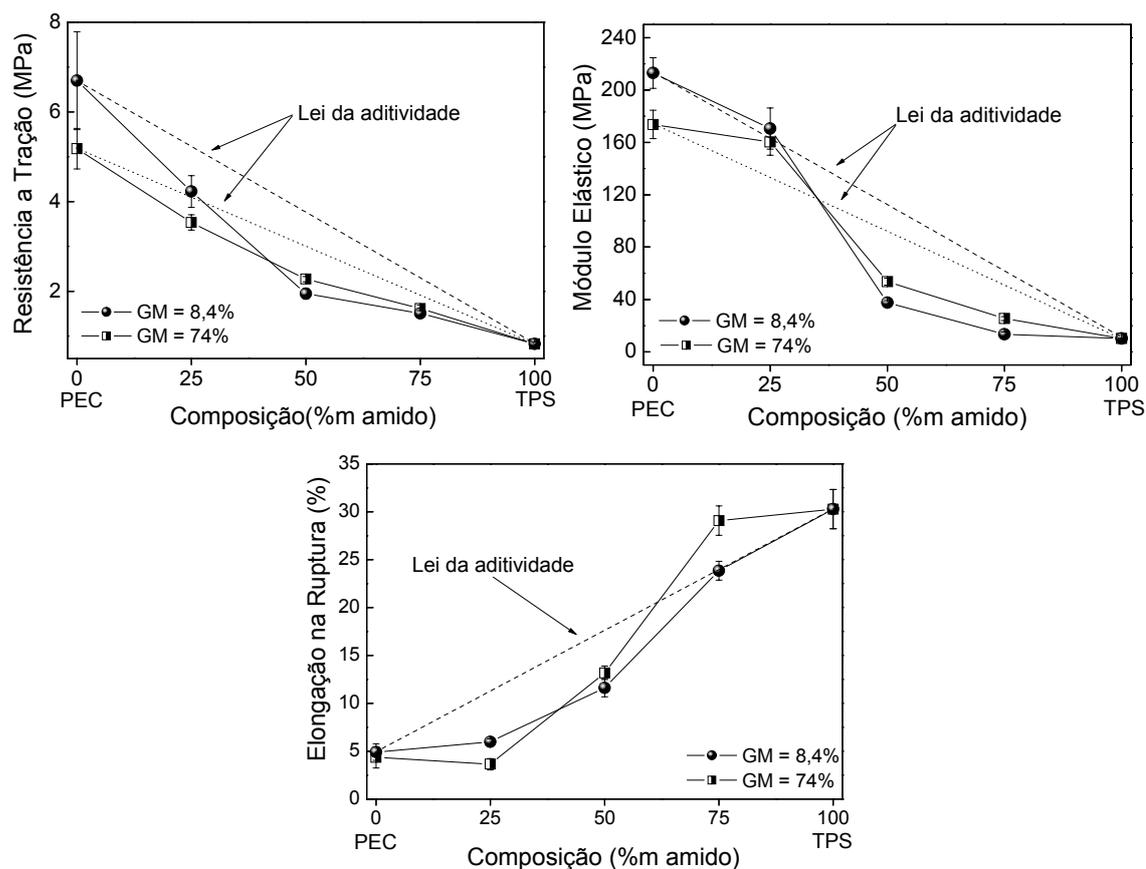


Figura 2.36 Propriedades mecânicas em função da composição para a blenda TPS/PEC.

Observa-se a partir dos três diagramas que as propriedades mecânicas da blenda TPS/PEC apresentam um desvio para menores valores com relação à lei da aditividade, evidenciando um padrão dito antagonistas das interações entre a pectina e o amido.

Uma análise para cada intervalo de composição revela importantes comportamentos para a blenda TPS/PEC. Para frações mássicas de amido de até 25%, verifica-se que as blendas preparadas com pectina de menor GM, continuam a apresentar maiores valores de σ_R e E. Isto mostra que apesar do amido alterar as propriedades da pectina, o grau de metoxilação ainda exerce influência sobre o comportamento mecânico do material. Para frações mássicas de amido iguais ou maiores que 50%, não são observadas diferenças expressivas entre as propriedades mecânicas das blendas preparadas com pectina de menor ou maior GM. Neste caso, é possível afirmar que nesta faixa de composição a proporção mássica amido:pectina seja a única variável significativa e de efeito sobre o comportamento mecânico da blenda TPS/PEC.

Tendo em vista os diagramas das propriedades mecânicas duas considerações podem ser feitas quanto à compatibilidade da blenda TPS/PEC, cujos resultados obtidos neste estudo mostram ter uma microestrutura multifásica. Se for tomada a resistência mecânica como critério, a blenda TPS/PEC é então incompatível e o grau de incompatibilidade aumenta com a fração mássica de amido. Por outro lado, se for tomada a ductilidade como critério, a blenda TPS/PEC pode ser considerada compatível se a fração mássica de amido for igual ou maior que 50%.

No contexto deste trabalho, o objetivo principal de desenvolvimento da blenda TPS/PEC foi o de reduzir os custos de materiais baseados em pectina pela incorporação de TPS. Contudo, os resultados dos ensaios mecânicos também mostram que blendas com propriedades relativamente balanceadas podem ser preparadas variando-se a proporção de amido e pectina neste material.

Dentre as formulações estudadas, a blenda 50/50 foi considerada ter um bom compromisso entre resistência, ductilidade e custo. Além disso, apresenta um bom teor de amido que facilita o processamento da formulação e se

sobrepõe ao efeito do GM da pectina sobre as propriedades mecânicas do material.

A blenda TPS/PEC 50/50 preparada com pectina de GM = 8,4% então foi fixada como matriz para o desenvolvimento de nanocompósitos biodegradáveis com as nanofibras de celulose obtidas da FBC branqueada. Estes nanocompósitos são o objeto de estudo do capítulo III apresentado nesta dissertação.

2.5 Conclusões do Capítulo II

Do processamento:

- ✓ Amido e pectina diferem quanto à morfologia, estrutura cristalina e estabilidade térmica. A pectina apresentou menor temperatura inicial de degradação térmica ($T = 202^{\circ}\text{C}$) do que o amido ($T = 285^{\circ}\text{C}$), limitando a temperatura máxima de processamento da blenda destes polímeros no misturador Haake.
- ✓ A partir da reometria de torque foi possível definir a janela de processabilidade da blenda TPS/PEC como sendo o intervalo de temperatura entre 90 e 140°C .
- ✓ Utilizando um planejamento fatorial fracionário foi possível estabelecer uma condição de processamento para a blenda TPS/PEC. Esta condição foi 130°C , 160 rpm e 4 min.

Da microestrutura da blenda TPS/PEC:

- ✓ Os parâmetros reológicos obtidos por reometria de torque indicaram que a processabilidade da pectina é melhorada pela formação de blendas com amido termoplástico.
- ✓ As blendas TPS/PEC apresentaram uma estrutura compacta com uma diminuição da rugosidade com o aumento da fração mássica de TPS. As micrografias de MEV revelaram um elevado grau de adesão interfacial entre o TPS e a PEC na blenda

- ✓ Blendas TPS/PEC com maior teor de pectina apresentam maior grau de desestruturação dos grânulos dos polímeros *in natura*, devido ao efeito de quebra de gota pela maior viscosidade da matriz PEC.
- ✓ As blendas TPS/PEC se apresentaram como materiais semicristalinos sendo que a cristalinidade presente na blenda foi devido aos cristais V_h da estrutura da amilose da fase TPS.
- ✓ O perfil térmico da blenda TPS/PEC correspondeu a uma sobreposição dos perfis dos polímeros puros, indicando a imiscibilidade da blenda.
- ✓ Os resultados de DMTA sugerem que a blenda TPS/PEC preparada no misturador de câmara interna Haake é uma blenda parcialmente miscível.
- ✓ Pectinas com menor grau de metoxilação apresentam maior resistência mecânica, o que é associada ao efeito dos grupos funcionais do polímero sobre a rede tridimensional de ligações de hidrogênio.
- ✓ O comportamento mecânico da blenda TPS/PEC mostrou um padrão de interação antagonista, com aumento da elongação e conseqüente redução da resistência à tração e módulo elástico, com o aumento do teor de TPS na blenda.

Capítulo III

Incorporação de Nanofibras de Celulose em Matrizes TPS/PEC

3.1 Fundamentação Teórica e Revisão da Literatura

3.1.1 Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos poliméricos são materiais formados pela combinação racional de dois ou mais materiais de origem distinta. Um dos materiais é um polímero, homopolímero ou blenda, e quando em maior quantidade atua como uma fase contínua ou matriz, enquanto o outro em menor quantidade atua como uma fase dispersa e tem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Ambas as fases são insolúveis entre si e apresentam uma nítida interface de separação, a qual tem extrema influência nas propriedades do material [2, 96].

Para que o máximo incremento das propriedades seja alcançado em um nanocompósito cada fase constituinte (matriz, fase dispersa e interface) deve apresentar características apropriadas. As propriedades dos nanocompósitos dependerão então das características químicas e físicas das fases, da microestrutura e morfologia da matriz e da fase dispersa, da fração mássica ou volumétrica desta última, bem como da escolha das condições de processamento e conformação que assegurem uma microestrutura e interface finais adequadas para o nanocompósito [96].

Na grande maioria dos nanocompósitos a fase dispersa é um agente de reforço para a matriz. Quando adicionado em pequenas quantidades, usualmente entre 0,5 e 5%, pode então levar a uma melhoria acentuada das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira em comparação aos puros ou materiais compósitos convencionais [20,96]. As principais vantagens dos nanocompósitos poliméricos em relação à matriz de polímero pura são:

- Elevado módulo elástico ou rigidez.
- Maior resistência mecânica (tração, flexão ou compressão).
- Maior tenacidade ou resistência ao impacto.
- Maiores temperaturas de distorção térmica.
- Melhor estabilidade dimensional.
- Maior estabilidade térmica

- Menor permeabilidade à gases e vapor de água.

No contexto do reforçamento mecânico, as propriedades dos nanocompósitos irão depender, primariamente, da escolha da fase dispersa que atuará como agente de reforço. Em geral, nanocompósitos obtidos com agentes fibrosos tendem a apresentar propriedades superiores à materiais incorporados com agentes de outras geometrias. Isto porque a maior parte dos materiais apresenta maior resistência na forma fibrosa do que em qualquer outra [19, 104].

3.1.3 Nanofibras de celulose (NCel) e seus nanocompósitos

Os estudos do uso das NCel como fase de reforço em nanocompósitos tiveram início há 15 anos [19]. Dentre as principais vantagens apresentadas pelas nanofibras para esta aplicação destacam-se a natureza biodegradável, renovável, baixa densidade, elevada área superficial (150-170 m²/g) [105], natureza não abrasiva e baixo coeficiente de expansão térmica [52, 101]. Não obstante, a mais atrativa propriedade das nanofibras são os elevados valores de módulo elástico associados à sua estrutura cristalina, os quais se situam em torno de 137 GPa. Na Tabela 3.1 são confrontados os valores de módulo para diversos tipos de fibras, onde é possível evidenciar que as NCel estão entre os materiais mais resistentes para uso como agente de reforço.

Tabela 3.1 Módulo elástico (E) para reforços fibrosos de diferentes materiais.

Tipo de Fibra	Módulo Elástico (GPa)
Fibra de Boro ^a	400
Fibra de Grafite de Alta Resistência ^a	253
<i>Whiskers</i> de Tunicina (celulose I animal) ^b	120-150
<i>Whiskers</i> de Fibrilas Vegetais ^b	~138
Fibra de aramida (Kevlar) ^a	124
Celulose II regenerada (<i>Lyocell Fibers</i>) ^c	98
Fibra de vidro tipo S ^a	85,5
Fibra de vidro tipo E ^a	72,4

Fonte: a – [106] b – [107], c – [82].

O potencial de uso das N Cel em nanocompósitos é baseado ainda em duas características: (i) o diâmetro nanométrico das N Cel diminui a probabilidade de ocorrência de defeitos em sua estrutura, podendo ser atingido a maior fração do módulo elástico do material durante uma solicitação mecânica; (ii) elevados valores de razão de aspecto (L/D) permite que elevados níveis de força sejam transferidos para a N Cel [19, 104].

As N Cel, contudo, apresentam algumas desvantagens as quais são elevada hidroflicidade e a baixa estabilidade térmica, o que gera incompatibilidade e limita a temperatura de processamento junto a algumas matrizes termoplásticas. O balanço entre as vantagens e desvantagens dessas nanoestruturas tem sido estudado e diversas publicações evidenciam a potencialidade das nanofibras de celulose na melhoria das propriedades mecânicas de matrizes poliméricas.

Siqueira, Brás e Dufresne (2009) desenvolveram nanocompósitos de policaprolactona (PCL) e *whiskers* de fibra de sisal pelo método *casting*, sendo avaliada a influência da modificação da superfície dos *whiskers* por enxertia de cadeias de N-octadecil-isocianato. Os *whiskers* de sisal não modificados exerceram um efeito de reforçamento limitado devido a sua agregação na matriz de PCL. Entretanto, sua presença aumentou as temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização e de fusão bem como o grau de cristalinidade do PCL, apontando um efeito de nucleação no sistema. Por outro lado, a modificação superficial dos *whiskers* de sisal melhorou a sua compatibilidade com o PCL e a dispersão, além de melhorar significativamente as propriedades mecânicas do nanocompósito em termos de utilidade e rigidez. As temperaturas características e a cristalinidade também aumentaram com o aumento da concentração de *whiskers* modificados no PCL [33].

Iwatake, Nogi e Yano (2008) incorporaram até 10% de nanofibras de celulose de madeira em matrizes biodegradáveis de PLA pelo método *casting*. As nanofibras promoveram um aumento no módulo de elasticidade e tensão na ruptura do PLA puro, de 40 e 25% respectivamente, mas sem alterar a alongação do material. Posteriormente, Lin *et al.* (2009) estudaram a incorporação de *whiskers* de celulose nas matrizes de PLA também pelo

método *casting*. Para aumentar a compatibilidade entre as fases, cadeias de PCL foram enxertadas na superfície dos *whiskers*. Os nanocompósitos obtidos apresentaram um aumento máximo de 85,5% e 886% na resistência à tração e alongação na ruptura, respectivamente, em comparação com o PLA puro. A concentração ótima de *whiskers* encontrada foi de 8%. Os autores explicaram que o grande aumento na alongação do PLA foi devido à formação de uma fase borrachosa pelas cadeias de PCL enxertadas nos *whiskers*, o que aumenta a flexibilidade e favorece a transferência de tensões entre as fases do nanocompósito [109, 110].

Jiang *et al.* (2008) prepararam nanocompósitos a partir de poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) e *whiskers* de celulose via *casting* utilizando dimetilformamida e por extrusão/moldagem por injeção. Os nanocompósitos obtidos pelo primeiro procedimento exibiram tensão na ruptura (26,1 contra 14,1 MPa) e módulo (0,82 contra 1,76 GPa) maiores devido à dispersão homogênea dos *whiskers* no PHBV. Enquanto os nanocompósitos obtidos por extrusão e injeção exibiram desempenho mecânico inferior ao PHBV puro, o que foi associado à natureza hidrofílica dos *whiskers* que não favoreceu sua dispersão na matriz fundida [111].

As propriedades mecânicas de filmes de amido também podem ser melhoradas pela incorporação de nanofibras de celulose. Chen *et al.* (2009) desenvolveram nanocompósitos a partir de amido e *whiskers* da polpa e casca de pêra, respectivamente. A resistência à tração, alongação na ruptura e módulo elástico foram 4,1 MPa, 30.1% e 40,3 MPa, respectivamente, para o filme de amido puro e 7,6 MPa, 4..8%, e 415,2 MPa para o filme contendo 10% de *whiskers* [112]. Alemdar e Sain (2008) incorporaram nanofibras com diâmetro entre 10-80nm em filmes plastificados de amido preparados via *casting*. A resistência à tração do filme não reforçado foi baixa, 4,45 MPa, mas a incorporação de 10% de nanofibra promoveu um aumento de 73% nesta propriedade. Além disso, o módulo elástico foi aumentado de 111 para 271 MPa. Ambos os trabalhos denotam que existe uma forte interação entre a matriz de amido e o reforço nanométrico sem necessidade de modificação de superfície das nanofibras de celulose [52].

Teixeira *et al.* (2007) demonstraram ser possível também incorporar nanofibras de celulose em matrizes de amido a partir do estado fundido. Nanofibras de celulose com diâmetro entre 2–11nm e comprimento entre 360-1700nm foram extraídas por hidrólise ácida (H_2SO_4) de um subproduto do processamento de mandioca e incorporadas no TPS também de mandioca em um misturador Haake a 140°C. Foi observado que as nanofibras promoveram um aumento das propriedades mecânicas do TPS plastificado com glicerol, além de diminuir a sua hidrofobicidade. O referido trabalho demonstra ser promissor o desenvolvimento de nanocompósitos a partir de amido e nanofibras de celulose a partir das técnicas convencionais de processamento de materiais termoplásticos [61].

3.2 Objetivos Específicos

- Preparar nanocompósitos a partir da blenda TPS/PEC 50/50 e nanofibras de celulose através do processamento no misturador Haake.
- Avaliar o grau de dispersão das nanofibras de celulose na blenda TPS/PEC 50/50.
- Avaliar o efeito da incorporação das nanofibras de celulose sobre a microestrutura, morfologia, propriedades mecânicas e permeabilidade da blenda TPS/PEC 50/50.

3.3 Materiais e Métodos

3.3.1 Preparação dos *Masterbatches* de Nanofibras de Celulose

A metodologia de preparação dos concentrados de aditivos (*masterbatches*) foi adotada nesta etapa do trabalho com o objetivo de minimizar a agregação das nanofibras de celulose devido à secagem da suspensão e posteriormente melhorar sua re-dispersão na blenda TPS/PEC durante o processamento no misturador de câmara interna Haake. O esquema de preparação dos *masterbatches* é ilustrado na Figura 3.1 e descrito logo a seguir.

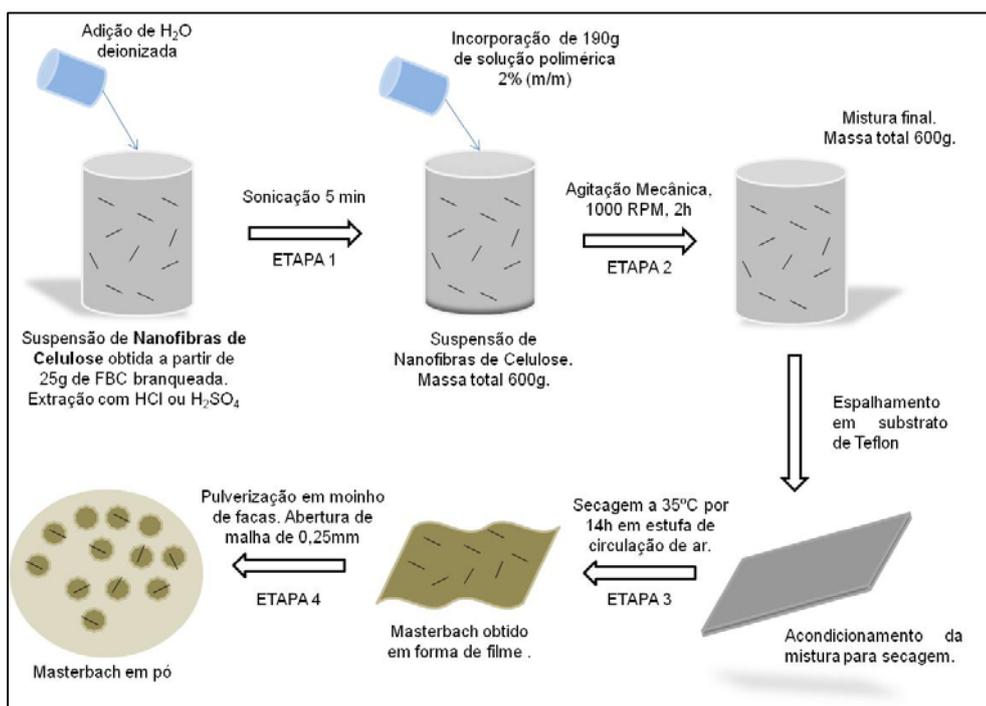


Figura 3.1 Esquema de preparação dos *masterbatches* de N Cel.

Para preparação dos *masterbatches* uma massa fixa de 25 g de FBC branqueada foi utilizada como material de partida para obtenção das nanofibras de celulose em suspensão aquosa, sendo que o processo foi realizado da mesma forma descrita no item 1.3.3 (capítulo I, pág. 22). Água deionizada foi então adicionada à suspensão obtida até completar uma mistura com massa

total de 410 g, a qual foi dispersada em sonicador (60 Hz) por 5 min (Etapa 1). Em seguida, uma massa de 190 g de solução aquosa de pectina ou amido com concentração de 2% (m/m) foi adicionada à suspensão de nanofibras totalizando uma mistura com massa de 600 g, a qual foi homogeneizada em agitador mecânico a 1000 RPM durante 2 horas (Etapa 2). A mistura foi espalhada em um substrato de Teflon e secada a temperatura de 35°C por 14 horas (Etapa 3). Finalmente, o *masterbatch* seco formado foi pulverizado em um moinho de facas utilizando uma malha com abertura de 0,25 mm e armazenado em dessecador (Etapa 4). De acordo com a metodologia adotada, a concentração nominal de nanofibras de celulose no *masterbatch* pôde ser calculada pela seguinte equação:

$$\text{NCel (\%)} = \left(\frac{m_T - m_{\text{pol}}}{m_T} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Onde m_T corresponde a massa total de *masterbatch* obtida e m_{pol} é a massa de polímero (pectina ou amido) adicionada à suspensão de nanofibras.

O processo de preparação dos *masterbatches* foi repetido duas vezes e a concentração de nanofibras resultante foi em torno de 73,8% como determinado pela equação (3.1). Para a preparação dos nanocompósitos de matriz TPS/PEC foram avaliados quatro tipos de *masterbatches* como descrito na Tabela 3.2, os quais se diferenciam pelo ácido utilizado para se obter as nanofibras e pela solução polimérica adicionada no processo de preparação.

Tabela 3.2 Descrição dos *masterbatch* de nanofibras de celulose

Masterbatch	Ácido de obtenção	Polímero	Código
1	HCl	pectina	NCel-CP
2	HCl	amido	NCel-CA
3	H ₂ SO ₄	pectina	NCel-SP
4	H ₂ SO ₄	amido	NCel-SA

3.3.2 Preparação dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos foram preparados a partir da incorporação dos *masterbatches* de nanofibras de celulose em diferentes concentrações na blenda TPS/PEC 50/50. A metodologia consistiu em uma etapa de mistura do tipo *dry-blending* seguida pela plastificação das formulações no misturador Haake. As etapas são descritas a seguir.

3.3.2.1 Formulações e pré-mistura

Uma quantidade determinada de *masterbatch*, com a concentração nominal de nanofibra conhecida, foi diluída na massa de amido e pectina da formulação para resultar nas frações mássicas de nanofibra de 1, 5, 10 e 15%. Estas frações foram tomadas com base na massa seca total de polímeros. Na Tabela 3.3 são exemplificadas as massas utilizadas de cada componente para os nanocompósitos preparados com o masterbatch N Cel-SP.

Tabela 3.3 Massas utilizadas para os nanocompósitos com o *masterbatch* N Cel-SP.

<i>Componentes</i>	<i>Nanocompósitos</i>				
	<i>Concentração de N Cel</i>				
	0%	1%	5%	10%	15%
N Cel-SP (g)	-	0,38	2,00	4,21	6,69
Nanofibra (g)	-	0,28	1,47	3,11	4,94
Pectina (g)	14,00	14,00	13,47	12,9	12,25
Amido (g)	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Ácido esteárico (g)	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
Glicerol (g)	12	12	12	12	12
Água deionizada (g)	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
Teor de Sólido (%)	61,6	61,9	62,8	64,1	65,4
Teor de Líquido (%)	38,4	38,1	37,2	35,9	34,6

Alguns detalhes experimentais devem ser reforçados a partir da Tabela 3.3, os quais são: (i) a formulação da blenda 50/50 pura é exatamente a

composição da Tabela 2.3 do capítulo II, sendo esta a composição base da matriz dos nanocompósitos (ii) a massa de *masterbatch* utilizada foi maior do que a massa de nanofibras, sendo a diferença correspondente à massa de pectina, no caso do *masterbatch* ser N Cel-SP. Esta massa foi descontada na quantidade de pectina *in natura* utilizada para manter a proporção TPS/PEC a mais próxima possível de 50/50. (iii) as frações mássicas de ácido esteárico, glicerol e água deionizada foram mantidas com relação à massa de amido e pectina, não sendo levado em consideração a massa de nanofibras de celulose adicionada.

Para homogeneização das formulações (polímeros, nanofibras e ácido esteárico) dois procedimentos de mistura foram avaliados neste estudo:

Mistura em agitador mecânico – consistiu em colocar a formulação em pó em um aparato simples composto por um recipiente fechado com agitação de uma haste mecânica. A mistura foi realizada a 1500 RPM durante 14 horas. O sistema utilizado para esta mistura está esquematizado na Figura 3.2. Este procedimento foi denominado como Processo 1.



Figura 3.2 Ilustração esquemática do aparato de mistura com haste mecânica.

Mistura em moinho de bolas – consistiu em colocar a formulação em pó em um moinho de bolas o qual foi mantido sob agitação a 1500 RPM durante 14 horas. O moinho de bolas consiste em um dispositivo cilíndrico que gira em torno de

um eixo horizontal, estando parcialmente cheio com o material a ser moído e com elementos de mistura. O impacto da queda destes elementos causado pelo efeito cascata interno no moinho reduz o material a um pó fino, sendo as características finais dependentes da velocidade de giro do moinho, da quantidade e tipo dos elementos bem como do tempo de mistura. O aparato utilizado neste trabalho e o princípio de funcionamento para o moinho de bolas são ilustrados na Figura 3.3. Foram utilizados 5 elementos de mistura (3 esféricos e 2 retangulares) feitos de alumina. Este procedimento foi denominado como Processo 2.

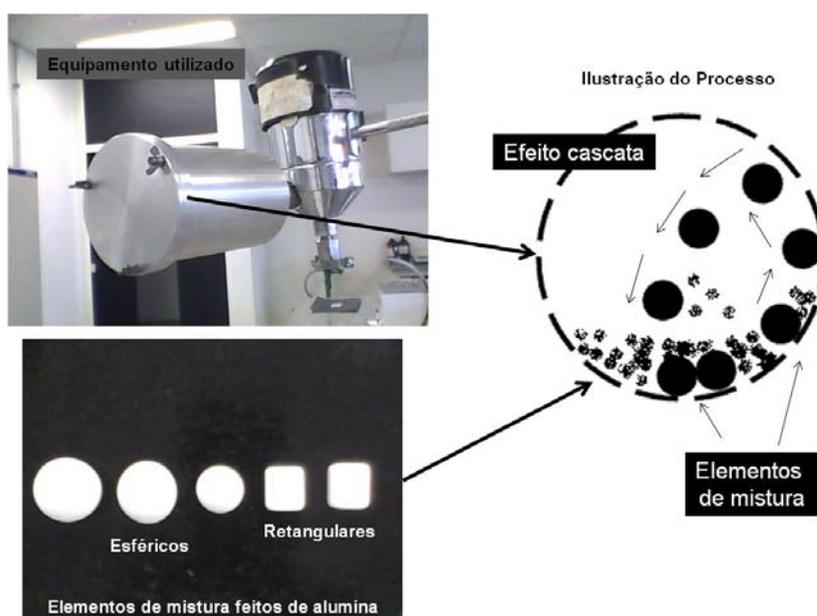


Figura 3.3 Ilustração esquemática do aparato de mistura com moinho de bolas.

Após a etapa de mistura, as quantidades de glicerol e água deionizada foram adicionadas para completar a formulação, sendo estas homogeneizadas manualmente por 5 minutos.

3.3.2.2 Processamento das formulações

O processo de plastificação foi realizado em misturador intensivo Haake. As condições de processamento foram as mesmas definida para a blenda TPS/PEC: temperatura nominal de 130°C, rotação de 160 RPM e tempo de 4

min. Os detalhes do processo bem como das etapas de conformação e armazenamento dos materiais são os mesmo já descrito no estudo da blenda TPS/PEC (Itens 2.3.2.2e 2.3.2.3, capítulo II, pág. 69).

3.3.3 Caracterização dos Nanocompósitos

3.3.3.1 Difratomia de Raios-X (DR-X)

Os difratogramas foram obtidos a partir dos filmes dos nanocompósitos no intervalo entre 5 a 50° do ângulo de Bragg (2θ). As condições de medida utilizadas foram as mesmas descritas para a blenda (item 2.3.3.2, capítulo II, pág. 71)

3.3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

A morfologia dos nanocompósitos foi investigada em um microscópio eletrônico Philips, modelo XL-30 MEV-FEG (LCE-DEMA/UFSCar). Foram realizadas caracterizações da superfície e da superfície da fratura criogênica em várias magnificações utilizando o modo de elétrons secundários e voltagem de aceleração de 2, 3 e 5 kV. Antes das medidas as amostras foram metalizadas com uma fina película de ouro.

3.3.3.3 Ensaio Mecânicos de Tração

As propriedades de engenharia resistência à tração (σ_T), alongação na ruptura (ϵ_R) (%) e o módulo elástico (E) foram determinadas de acordo com a norma ASTM D638 nas mesmas condições utilizadas nos estudo da blenda TPS/PEC (item 2.3.3.6, Capítulo II, pág. 72). Os valores médios das propriedades foram obtidos a partir de cinco corpos-de-prova de uma mesma formulação.

3.3.3.4 Determinação da Permeabilidade ao Vapor de Água (P_w)

A taxa de permeabilidade ao vapor de água dos nanocompósitos foi determinada a partir do método gravimétrico descrito na norma ASTM D96-95 [113] com algumas modificações. O método consiste em selar um recipiente contendo uma substância dessecante com uma amostra do material ensaiado e condicionar o conjunto em uma câmara com umidade relativa (UR) e temperatura controladas. O ganho de massa devido à adsorção de vapor de água pelo dessecante é então registrado em função do tempo de condicionamento e determina a taxa de transferência de massa de água através do material estudado.

Para o estudo de P_w dos nanocompósitos foi utilizado o aparato esquematizado na Figura 3.4. Amostras circulares dos filmes com 2 cm de diâmetro foram utilizados para selar frascos de vidro de penicilina 7 mL. Sílica ativada a 200°C foi utilizada como agente dessecante em substituição ao cloreto de cálcio, o qual pode causar reações de complexação na pectina contida nos filmes [114,115]

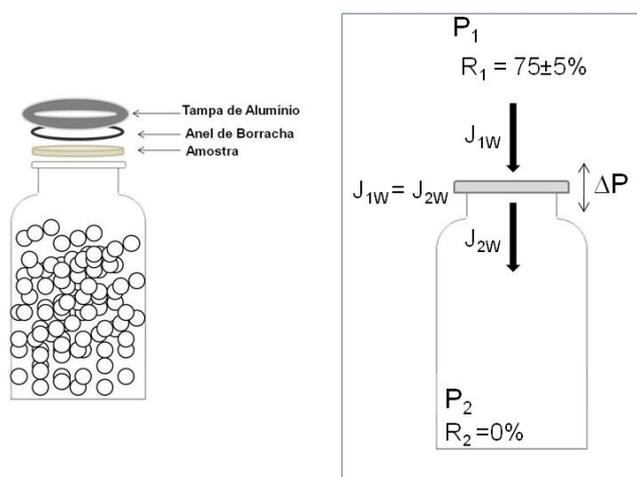


Figura 3.4 Representação esquemática do aparato utilizado para o estudo da permeabilidade ao vapor de água da blenda TPS/PEC incorporadas com N Cel.

Após registrar a massa inicial, o conjunto foi condicionado em um dessecador com UR de 75% contendo solução saturada de cloreto de sódio e temperatura constante de 25°C. O ganho de massa do conjunto foi monitorado

em balança analítica com precisão de 0,00001 g a cada 24 horas durante o tempo total de 40 dias. A temperatura e a UR também foram registradas ao longo do experimento.

A partir dos dados coletados foi construída para cada material a curva de ganho de massa (Δm) em função do tempo (Δt). Por regressão linear das curvas utilizando o software Origin 7.5 foi obtido o coeficiente linear o qual corresponde ao fluxo de água (J_w) pela área (S) efetiva do filme, como mostrado pela equação 3.2:

$$\Delta m = J_w \times S \times \Delta t \quad (3.2)$$

Aplicando-se 1ª Lei de Fick, pôde-se então determinar o coeficiente de permeabilidade médio (P_w) do material conhecendo-se o gradiente de pressão (ΔP), a pressão de vapor de saturação na temperatura do teste ($P_{25^\circ\text{C}}$), a umidade relativa na câmara de condicionamento (R_1) e dentro do frasco com dessecante (R_2) e a espessura da amostra (e), pela seguinte equação:

$$P_w = \frac{J_w}{\Delta P} \times e = \left(\frac{J_w}{P_{25^\circ\text{C}} \times (R_1 - R_2)} \right) \times e \quad (3.3)$$

Para o cálculo de P_w foi assumido que R_2 igual a 0 e o valor de $P_{25^\circ\text{C}}$ utilizado foi 2338,1 Pa [116]. O valor de espessura utilizado para cada material foi a média da espessura de três diferentes regiões do filme medidas com micrômetro digital. Os experimentos foram realizados com duas repetições para cada material.

3.3.3.4 Análise Térmica Dinâmico-mecânica (DMTA)

O comportamento termomecânico dos nanocompósitos foi caracterizado utilizando a geometria *dual cantilever*. As condições de medida foram as mesmas utilizadas no estudo da blenda TPS/PEC (item 2.3.3.4, capítulo II, pág. 71). Os ensaios foram realizados com uma repetição para cada material.

3.3.4 Análises Estatísticas

Para auxiliar na interpretação dos resultados, os valores das propriedades foram submetidos à análise de variância (ANOVA) utilizando o software Origin 7.5. As médias foram julgadas estatisticamente diferentes ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

3.4 Resultados e Discussão

3.4.1 Ensaio Preliminares de Preparação dos Nanocompósitos

As nanofibras de celulose se destacam atualmente como notáveis agentes de reforço para diversos tipos de matrizes poliméricas, como já discorrido na revisão da literatura deste capítulo. Todavia, o potencial incremento das propriedades em sistemas nanocompósitos só pode ser alcançado pela adequada dispersão e distribuição da fase de reforço por toda a matriz, aliada a boa adesão interfacial entre as fases ao nível molecular. Estas características são, portanto, dependentes da composição química das fases e das condições de preparação, as quais envolvem tipo de equipamento, uso de compatibilizantes, grau de mistura, tempo e temperatura.

No contexto deste trabalho, duas limitações surgem como desafios na preparação dos nanocompósitos de matriz TPS/PEC com nanofibras de celulose a partir do estado dito “fundido”.

A primeira advém da natureza inerente das nanofibras de celulose. Na etapa de secagem das suspensões, seja por uso de técnicas como a liofilização ou estufa de circulação de ar, as nanofibras tendem ao entrelaçamento e à agregação, ou coalescência, devido às interações dos grupos OH das cadeias da celulose. Neste estado, a re-dispersão das nanofibras na matriz polimérica se torna complicada mesmo utilizando equipamentos como a extrusora rosca dupla, e assim, a eficiência de reforçamento fica comprometida. Isto é notório pelo número inexpressivo de trabalhos dedicados a preparação de nanocompósitos de nanofibras de celulose via estado fundido, assim como colocado em um recente trabalho de revisão [19].

A segunda advém da proposta de se utilizar o misturador de câmara interna Haake na preparação de nanocompósitos. Isto porque o funcionamento contra-rotacional dos rotores no misturador não oferece altos níveis de mistura da massa polimérica, que seria necessário para dispersão das nanofibras de celulose na matriz TPS/PEC. Um maior desempenho mecânico do sistema

TPS/PEC/NCel não deve então ser esperado uma vez que, a princípio, o misturador Haake não é o mais adequado para preparação de nanocompósitos.

Com o intuito de ultrapassar tais limitações, o uso de *masterbatches* e a pré-mistura das formulações (Processos 1 e 2) foram avaliados neste estudo como etapas auxiliares para melhoramento da preparação do sistema TPS/PEC/NCel. No caso dos *masterbatch* o objetivo foi minimizar a coalescência das nanofibras pela introdução de cadeias poliméricas, de pectina ou amido, na suspensão antes da secagem em estufa. Logo este procedimento pode ser considerado como uma forma de revestimento (*coating*) das nanofibras. Já para a pré-mistura das formulações o objetivo foi maximizar a distribuição das nanofibras na blenda TPS/PEC, reforçando a dispersão das mesmas pela etapa final de plastificação no misturador Haake.

Inicialmente foram realizados ensaios de preparação dos nanocompósitos avaliando-se o tipo de *masterbatch* incorporado na blenda TPS/PEC e os processos de mistura. Para estes ensaios a fração mássica de NCel foi fixada em 10% e as variações nas propriedades mecânicas de engenharia resistência à tração (MPa), alongação na ruptura (%) e módulo elástico (MPa), obtidas nos ensaios de tração, foram utilizadas como critério para seleção das melhores condições de preparação. E para cada ensaio, uma amostra controle (blenda sem nanofibra) foi preparada sob as mesmas condições para efeito de comparação.

O primeiro ensaio consistiu na preparação dos nanocompósitos com os *masterbatches* NCel-CP e NCel-SP por mistura em agitador mecânico (processo 1). Os resultados das propriedades mecânicas são mostrados na Figura 3.5.

Pode ser verificado que mesmo pela incorporação de 10% de nanofibra a resistência à tração e o módulo elástico da blenda TPS/PEC foram pouco aumentados, enquanto a alongação na ruptura foi expressivamente reduzida de 14 para 8%. Pode ser inferido a partir destes resultados que o processo 1 seguido pela plastificação no misturador intensivo Haake não foi uma seqüência adequada para obtenção de melhores propriedades.

Um importante detalhe a ser apontado é que as propriedades mecânicas dos nanocompósitos contendo N Cel-C foram ligeiramente inferiores aos nanocompósitos contendo N Cel-S. Isto pode estar relacionado à maior tendência de agregação das nanofibras obtidas com HCl. Isto foi confirmado pelos resultados de MET e pela aparência das suspensões obtidas, Figuras 1.13 e 1.14 (Capítulo I, pág. 38). Logo, é válido apontar que o uso de N Cel-C é menos efetivo para modificar o desempenho mecânico da blenda, se comparado à N Cel-S

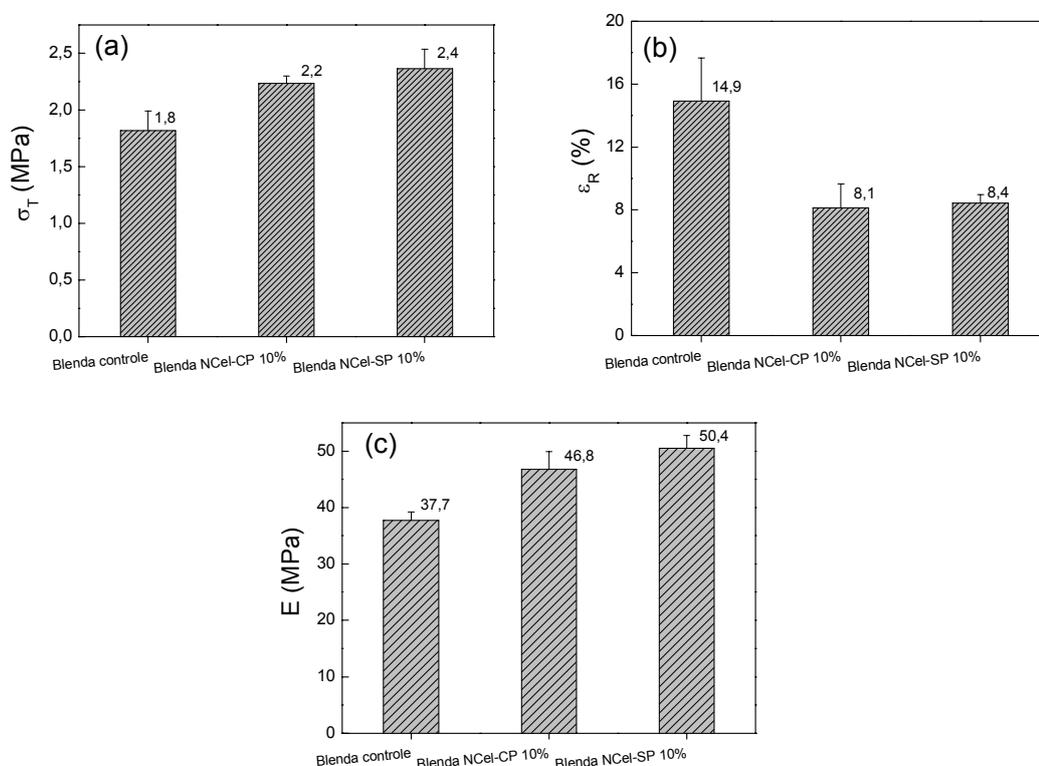


Figura 3.5 Resultados dos ensaios mecânicos para a blenda TPS/PEC com 10% de nanofibras de celulose obtida com os *masterbatches* N Cel-CP e N Cel-SP e pré-mistura em agitador mecânico (processo 1). Materiais condicionados a UR = 50±5% durante 3 dias. Os valores são média de 5 repetições.

Buscando-se alcançar maiores alterações no comportamento mecânico da blenda, partiu-se então para o segundo ensaio, o qual consistiu na preparação dos nanocompósitos com foco nos *masterbatches* N Cel-SP e N Cel-SA e por mistura em moinho de bolas (processo 2). Os resultados das propriedades mecânicas são mostrados na Figura 3.6.

Maiores alterações nas propriedades mecânicas da blenda TPS/PEC podem ser verificadas devido às condições do segundo ensaio. Com o uso do masterbatch N Cel-SA a resistência a tração e o módulo elástico da blenda foram aumentados de 1,8 e 29 MPa para 2,6 e 56,2 MPa, respectivamente. Já com o uso do *masterbatch* N Cel-SP as mesmas propriedades foram expressivamente aumentadas para 4,7 e 110,6 MPa. Enquanto a elongação na ruptura nos dois casos foi em torno de 8,6%. Comparando-se estes resultados com aqueles obtidos no ensaio 1 é possível confirmar que a mistura por moinho de bolas foi mais efetiva para incrementar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos do que a mistura com agitador de haste mecânica. Isto fica evidente a partir da comparação das propriedades mecânicas obtidas com a incorporação dos masterbatch N Cel-SP pelos dois processos.

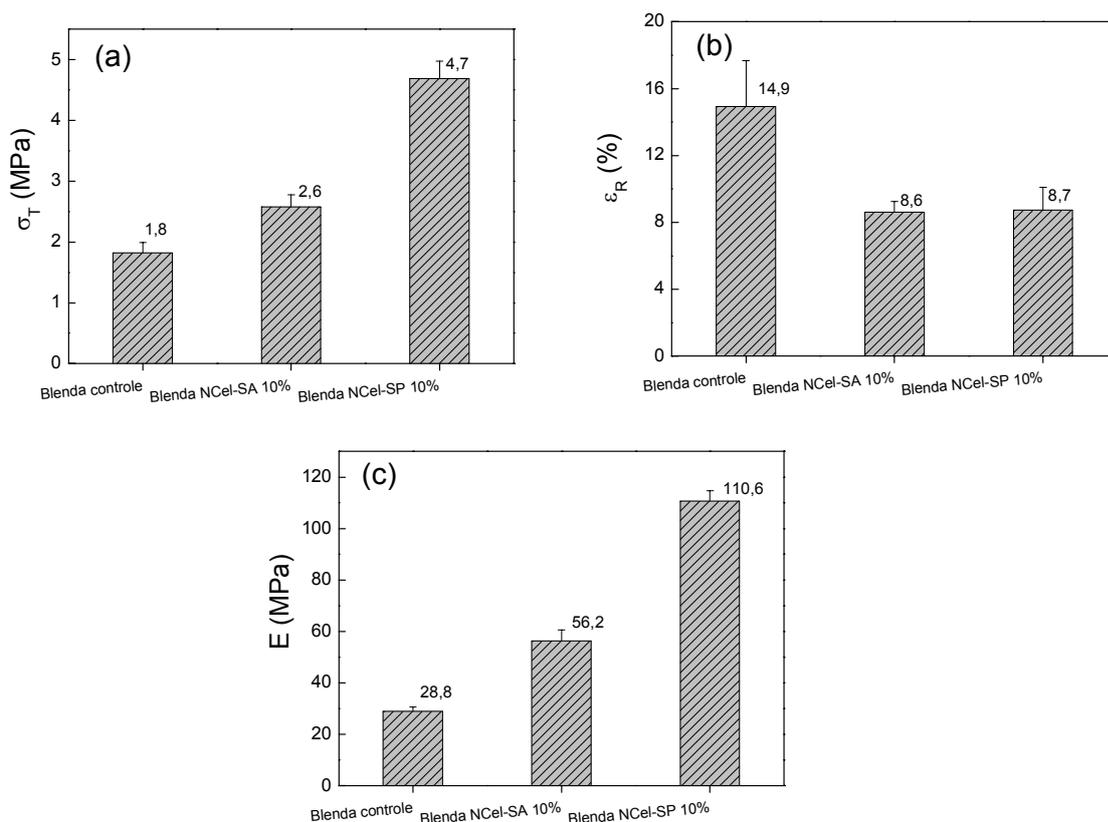


Figura 3.6 Resultados dos ensaios mecânicos para a blenda TPS/PEC com 10% de nanofibras de celulose obtida com os *masterbatches* N Cel-SP e N Cel-SA e pré-mistura em moinho de bolas (Processo 2). Materiais condicionados a UR = 50±5% durante 3 dias. Os valores são média de 5 repetições.

Outra importante comparação a ser feita está nas maiores propriedades obtidas utilizando-se o *masterbatch* N Cel-SP em relação ao N Cel-SA. Tem sido evidenciada em nanocompósitos plastificados de amido ceroso/whiskers de celulose a formação de uma zona de interfase glicerol/água na superfície da nanofibra. Isto porque existe uma maior afinidade química entre os plastificantes e a celulose do que com a amilopectina do amido. Para baixas concentrações de nanofibras, esta interfase prejudica a transferência de tensões da matriz para as nanofibras, comprometendo as propriedades mecânicas do sistema. Quando a concentração de nanofibra é tão alta quanto 25% em massa, incrementos nas propriedades mecânicas são observado devido à maior probabilidade de interação nanofibra-nanofibra no nanocompósito [101]. É sugerido então que no caso do *masterbatch* N Cel-SA, o revestimento com amido não bloqueou a migração dos plastificantes para a superfície da nanofibra de celulose, e portanto, o desempenho da blenda TPS/PEC não foi alterado. Em contraste, no caso do *masterbatch* N Cel-SP, é possível que o revestimento com pectina tenha evitado a formação dessa interfase plastificante/nanofibra e ganhos expressivos nas propriedades mecânicas da blenda TPS/PEC foram obtidos com 10% de concentração mássica de nanofibra.

De acordo com os resultados obtidos nestes ensaios preliminares as melhores condições de preparação dos nanocompósitos são: nanofibras de celulose obtidas com H_2SO_4 e incorporadas na formulação da blenda TPS/PEC como *masterbatch* com pectina (N Cel-SP). E o uso da pré-mistura em moinho de bolas (Processo 2) para melhorar a homogeneidade da mistura antes da plastificação no misturador Haake. Dessa forma, estas condições foram fixadas para se realizar uma caracterização mais completa da microestrutura e propriedades dos nanocompósitos. Por questão de simplicidade, a abreviação TPS/PEC/N Cel-S será assumida doravante para se referir aos nanocompósitos obtidos nestas condições.

3.4.2 Caracterização dos Nanocompósitos TPS/PEC/NCel-S

Na Figura 3.7 é ilustrada a aparência dos nanocompósitos obtidos a partir da blenda TPS/PEC 50/50 e nanofibras de celulose obtidas com ácido sulfúrico (NCel-S). Eles apresentaram-se macroscopicamente homogêneos e coloração dependente do teor de nanofibra de celulose incorporada.

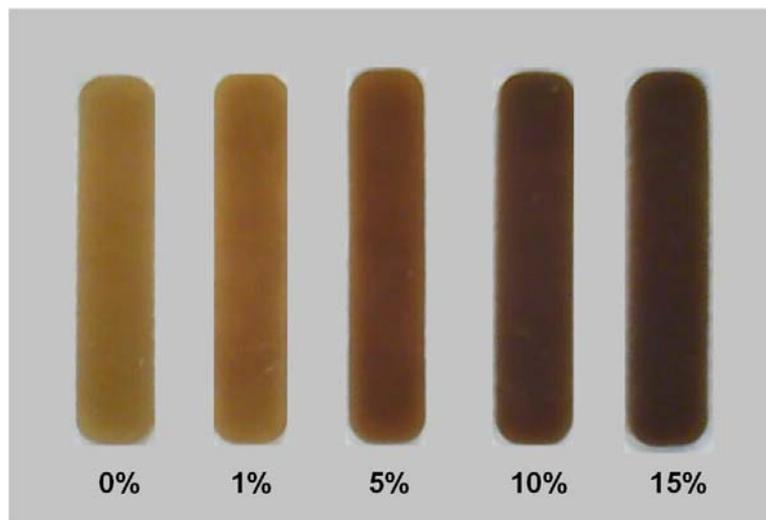


Figura 3.7 Ilustração da aparência dos nanocompósitos TPS/PEC/NCel-S.

A seguir são discutidos os resultados das caracterizações destes materiais. Envolve a determinação por DR-X das fases cristalinas presentes, a avaliação do comportamento termomecânico por DMTA, a investigação da morfologia por MEV-FEG e as propriedades mecânicas e permeabilidade determinadas a partir de ensaios normatizados.

Análise das Fases Cristalinas

Os nanocompósitos foram caracterizados por DR-X a fim de avaliar a evolução de fases na blenda TPS/PEC com o aumento da concentração de nanofibra. De acordo com a Figura 3.8 três picos de difração podem ser observados nos difratogramas dos nanocompósitos.

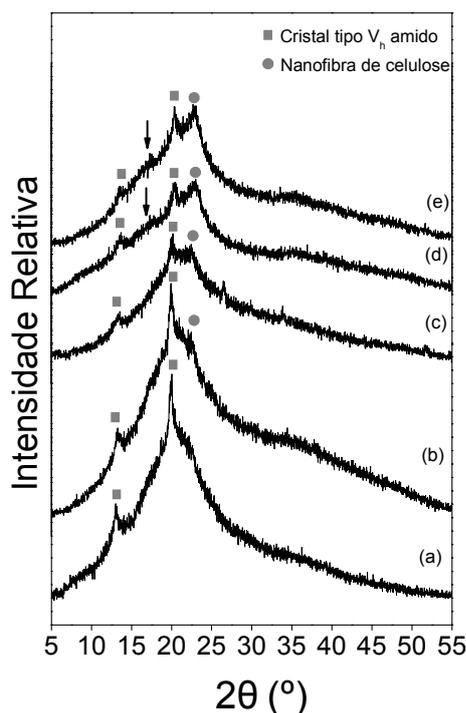


Figura 3.8 Difratogramas de raios-X para a blenda TPS/PEC controle (a) e com 1 % (b) 5 % (c) 10 % (d) e 15 % (e) de N Cel-S. Materiais condicionados a UR = 50±5% durante 2 dias.

Os dois primeiros picos de difração ocorrem em 12,9° e 19,9° de 2θ . Estes picos correspondem à estrutura cristalina tipo V_h da fase TPS, como pode ser observado no difratograma da blenda pura e na Figura 2.31 (capítulo II pág. 104). O terceiro pico ocorre em 22,1° de 2θ e pode ser visto nos difratogramas que sua intensidade é proporcional à concentração de nanofibras no nanocompósito. Logo, este pico pode ser associado à reflexão do plano (200) da celulose. Além disso, é possível observar para os difratogramas dos nanocompósitos com 10 e 15% de nanofibras o surgimento de uma pequena banda entre 15 e 18° de 2θ . Esta banda pode ser atribuída à reflexão do plano (110) da celulose a qual só pode ser distinguida nos difratogramas dos nanocompósitos com alta concentração de nanofibras.

As características observadas nos difratogramas mostram que o perfil de difração dos nanocompósitos corresponde a uma sobreposição dos difratogramas dos componentes isolados (blenda TPS/PEC e nanofibras de celulose) ponderada pela composição. Uma vez que não foram detectados

novos picos nos difratogramas é possível inferir que a incorporação de nanofibras de celulose a níveis de até 15% não acarretou em efeitos de trans-cristalização na blenda TPS/PEC, durante o tempo de condicionamento das amostras [61, 101].

Comportamento Termomecânico

A blenda TPS/PEC incorporada com N Cel-S foi caracterizada por DMTA. A partir desta técnica buscou-se avaliar o desempenho mecânico dos nanocompósitos em diferentes temperaturas, verificando a influência da concentração de nanofibras sobre as propriedades características, E' e $\tan\delta$, destes materiais.

As curvas do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para a blenda TPS/PEC controle e os nanocompósitos TPS/PEC/N Cel-S é apresentado na Figura 3.9. Observa-se em todas as curvas uma diminuição de E' com o aumento da temperatura, sendo que as diminuições mais acentuadas ocorrem nas relaxações entre -75 e -25°C e entre -10 e 15°C , assim como verificado nos resultados de DMTA obtidos para a blenda TPS/PEC pura no capítulo II.

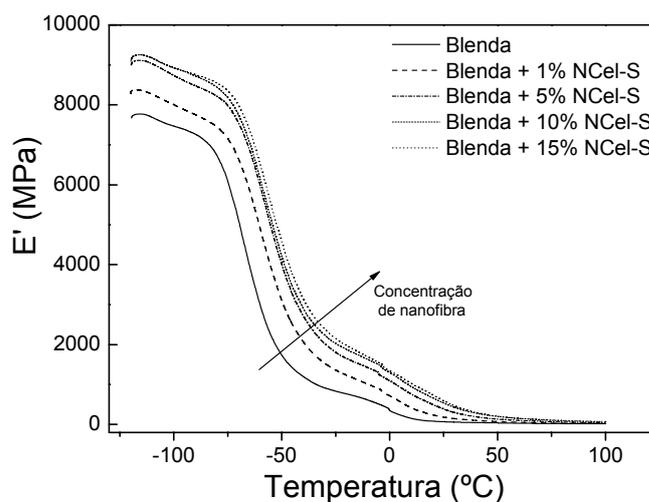


Figura 3.9 Curvas do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura à frequência de 1 Hz para a blenda TPS/PEC e seus respectivos nanocompósitos condicionados à UR de 50% durante 3 dias.

No entanto, pode ser visto na Figura 3.9 um deslocamento nas curvas para maiores valores de módulo, em praticamente todo o intervalo de temperatura, com o aumento da concentração de N Cel-S. Isto é uma boa evidência do efeito de reforço das nanofibras de celulose na blenda TPS/PEC. Para facilitar a visualização dos efeitos alcançados, as curvas de E' foram separadas e ampliadas em dois intervalos de temperatura, como discutido a seguir.

Para baixas temperaturas, -125°C à 0°C , observa-se que o E' foi incrementado com o aumento da concentração de N Cel-S, Figura 3.10. Na região de estado vítreo total (referida como as temperaturas abaixo da primeira relaxação da blenda TPS/PEC) ampliada na ilustração à direita, os valores de E' para os nanocompósitos foram substancialmente maiores do que para a blenda TPS/PEC controle, alcançando em torno de 9250 MPa para os nanocompósitos com 10 e 15% de N Cel-S. Mesmo no estado vítreo existe um diferença entre os módulos da matriz TPS/PEC e da N Cel suficiente para gerar um efeito de reforço pronunciado no material.

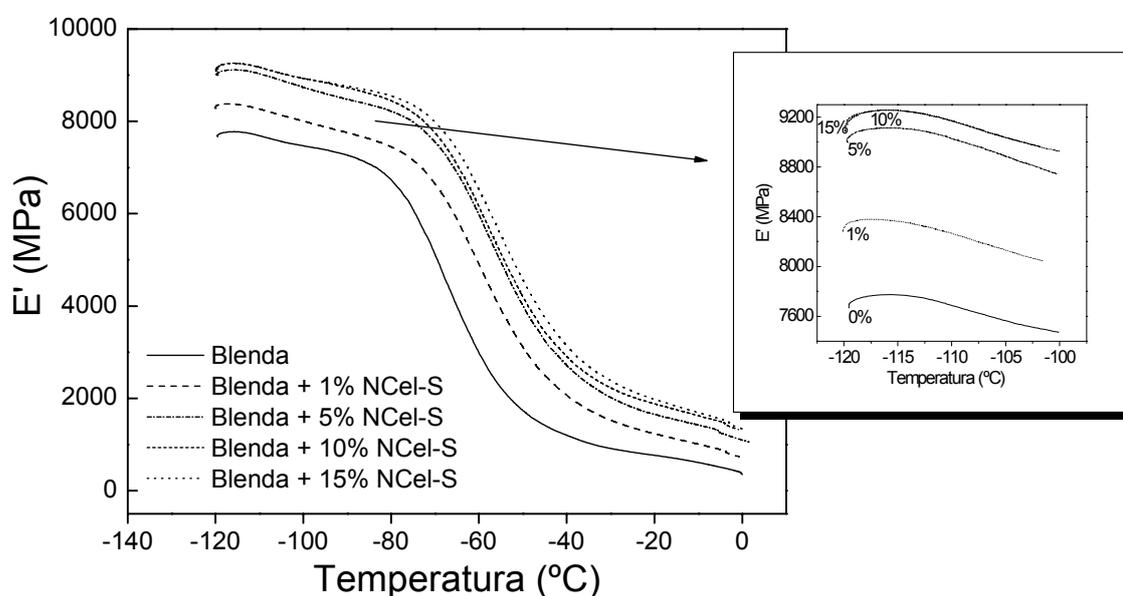


Figura 3.10 Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura (intervalo entre -120 e 0°C) à frequência de 1 Hz para a blenda TPS/PEC e seus respectivos nanocompósitos condicionados à UR de 50% durante 3 dias. O intervalo de temperatura entre -120 e -110°C é ampliado na figura à direita.

É possível observar ainda que mesmo após o final da primeira transição da matriz TPS/PEC, em torno de -30°C , a qual é a relaxação mais intensa no material, a tendência de reforçamento da nanofibra foi mantida, ou seja, os valores de E' continuaram a ser maiores para os nanocompósitos do que para a blenda TPS/PEC controle.

Para temperaturas maiores, 0 à 100°C , percebe-se ainda o efeito de reforçamento das nanofibras de celulose sobre a blenda, Figura 3.11. No caso deste intervalo, o módulo dos nanocompósitos à temperatura ambiente foi bastante elevado atingindo 600 MPa para a concentração de 15% em comparação com o módulo, 68 MPa, para a blenda controle.

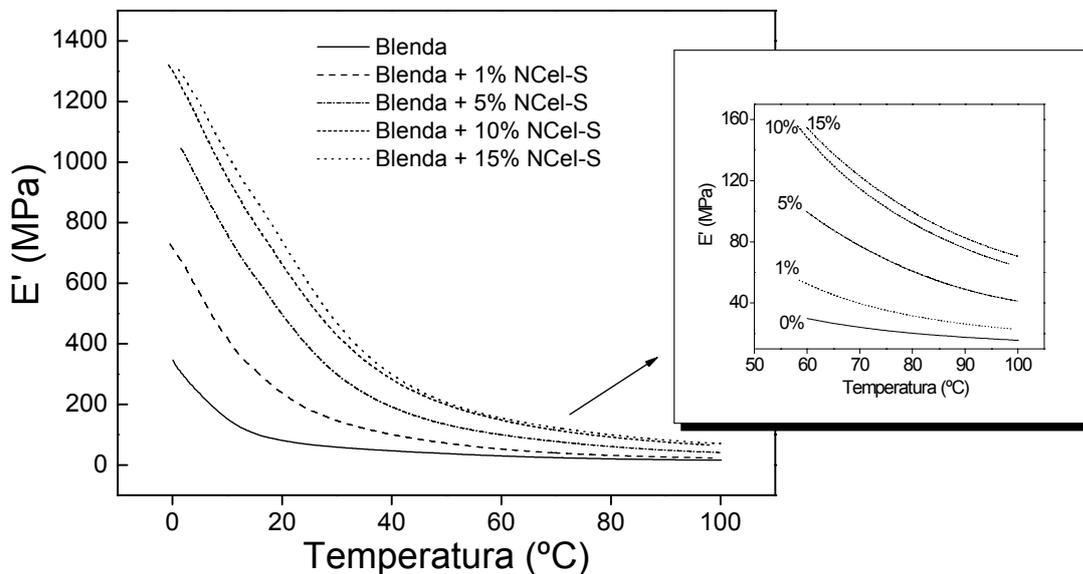


Figura 3.11 Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura (intervalo entre 0 e 100°C) à frequência de 1 Hz para a blenda TPS/PEC e seus respectivos nanocompósitos condicionados à UR de 50% durante 3 dias. O intervalo de temperatura entre 60 e 100°C é ampliado na figura à direita.

Para temperaturas acima de 60°C onde se inicia a eliminação de água da blenda TPS/PEC, como verificado por termogravimetria, os valores de módulo tendem a se tornar constantes, atingindo um patamar estável até a temperatura de 100°C .

O amortecimento mecânico ($\text{Tan}\delta$) dos nanocompósitos, que corresponde a razão entre o módulo de perda (E'') ou dissipação de energia

viscosa e o módulo de armazenamento (E') destes materiais, foi plotado em função da temperatura, como mostrado na Figura 3.12.

É possível verificar uma redução nos valores de $\text{Tan}\delta$ com o aumento da concentração de N Cel-S na blenda, sendo este comportamento mais claro para as concentrações de 5, 10 e 15% de nanofibras. Isto se deve à substituição de uma fração mássica da blenda TPS/PEC a qual apresenta comportamento 100% viscoelástico por uma fração de nanofibras de celulose de elevada cristalinidade as quais, em princípio, não apresentam dissipação de energia viscosa durante a solitação mecânica no ensaio de DMTA.

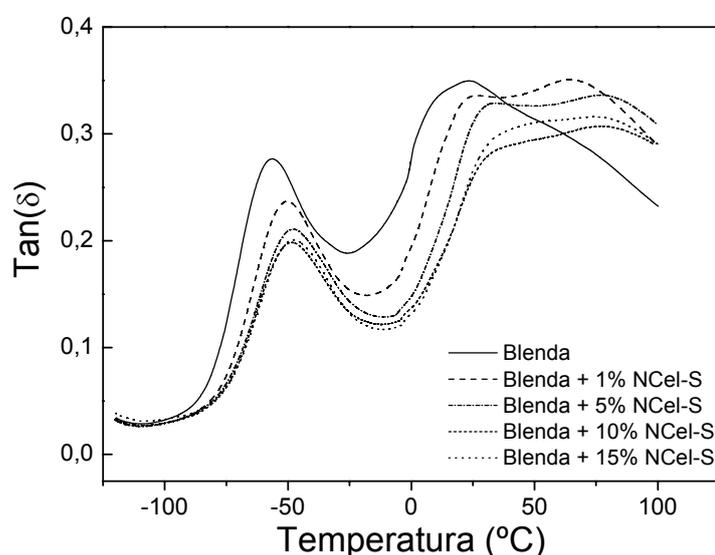


Figura 3.12 Amortecimento mecânico ($\text{Tan}\delta$) em função da temperatura à frequência de 1 Hz para a blenda TPS/PEC e seus respectivos nanocompósitos com N Cel-S condicionados à UR de 50% durante 3 dias.

Comparando-se as etapas de relaxação da blenda TPS/PEC em função da concentração de N Cel-S, é possível verificar um deslocamento dos picos de $\text{Tan}\delta$ para temperaturas maiores. A transição em -55°C (transição vítrea do glicerol e, possivelmente, da PEC) foi deslocada para em torno de -48°C , enquanto a transição em 27°C (transição vítrea da fase rica e TPS) foi deslocada para em torno de 33°C . Estes deslocamentos evidenciam que existem interações químicas entre as N Cel-S e os demais componentes da blenda e que o nível alcançado para estas interações foi suficiente para resultar

enrijecimento completo da blenda devido à formação dos nanocompósitos com nanofibras de celulose.

Morfologia

A morfologia dos nanocompósitos foi então caracterizada em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG). Na Figura 3.13 são apresentadas as micrografias em aumentos de 1000X onde se verificam estruturas compactas e heterogêneas para a superfície dos nanocompósitos contendo 1, 5 e 10% de nanofibras. É possível observar domínios arredondados correspondentes aos grânulos residuais do amido que não foram totalmente desestruturados no processamento. Além disso, observa-se ainda a presença de domínios micrométricos de aspecto fibroso (indicados por setas nas micrografias) bem distribuídos por toda a estrutura dos materiais.

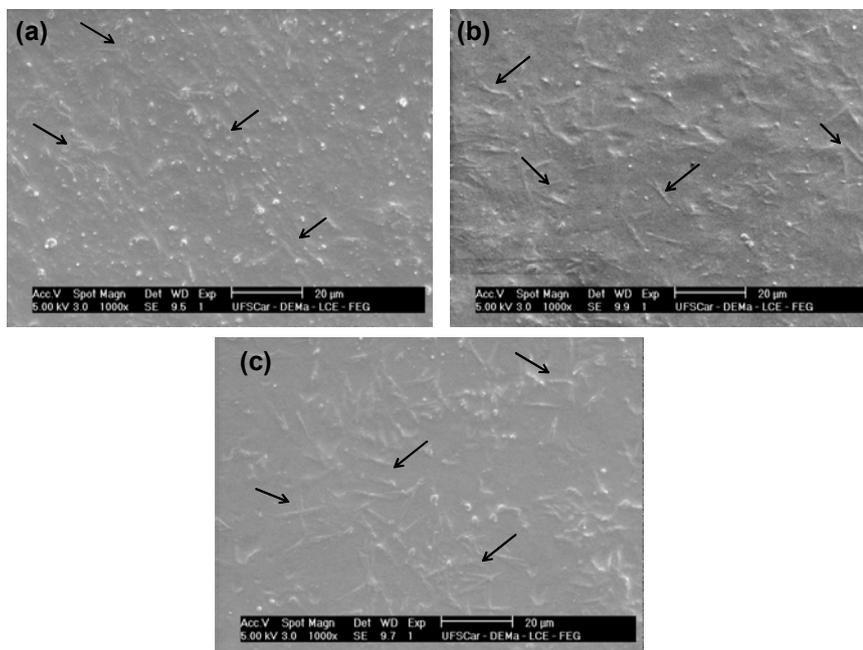


Figura 3.13 Micrografias (1000X) de MEV-FEG para a superfície da blenda TPS/PEC incorporada com 1% (a) 5 % (b) e 10 % (c) de NCell-S.

No entanto, o tamanho destes domínios indica um estado de coalescência/agregação das NCell-S na matriz TPS/PEC, uma vez que as

dimensões nanométricas destas nanofibras já foram confirmadas por MET, (Figuras 1.12 e 1.13, capítulo I, págs. 36 e 37). Esta coalescência é um indicativo de que as nanofibras de celulose não foram completamente dispersadas no processamento das formulações com masterbatch. No entanto, é importante considerar também a possibilidade de agregação das nanofibras de celulose devido à etapa de prensagem térmica, a qual foi utilizada para conformação das formulações processadas.

Analisando a morfologia destes agregados fibrosos em maiores aumentos, foi possível verificar que os mesmos não apresentam uma estrutura uniforme. Isto é ilustrado e esquematizado para uma magnificação de 5000X na superfície dos nanocompósitos com 1% de N Cel-S, Figura 3.14.

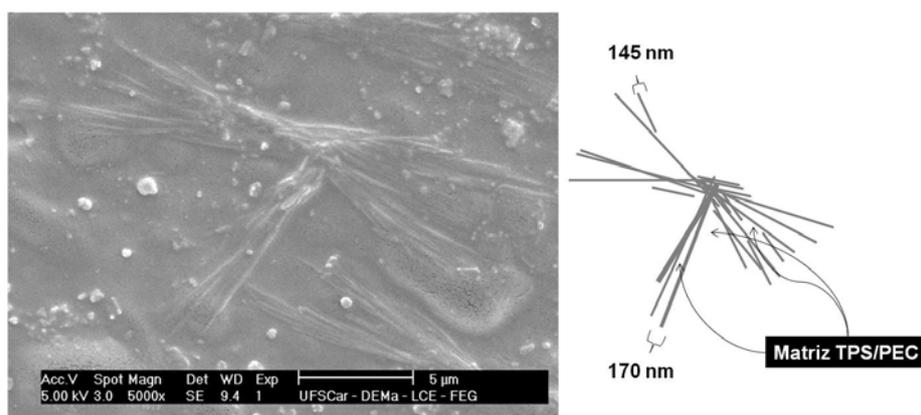


Figura 3.14 Micrografia (5000X) de MEV-FEG para a blenda TPS/PEC incorporada com 1% de N Cel-S. Os domínios das estruturas de celulose observados são representados esquematicamente à direita da micrografia.

Verifica-se que os agregados são formados por um conjunto de fragmentos entrelaçados, os quais podem ser assumidos como fibrilas de diâmetros que variam entre 145 e 170 nm. É possível observar ainda que estes aglomerados estão intercalados pela matriz TPS/PEC, o que é indicativo de que uma boa adesão interfacial entre a blenda e as nanofibras foi alcançada na preparação dos materiais. Isto era esperado uma vez que pectina, amido e celulose apresentam uma enorme similaridade química devido à presença dos grupos OH nas suas cadeias poliméricas. Estes grupos possibilitam a formação

de ligações de hidrogênio na interface das fases, o que pode explicar uma boa interação química entre a matriz TPS/PEC e as nanofibras de celulose.

Em aumentos de 10000x foi possível evidenciar que as fibrilas de celulose também ocorrem como fragmentos individualizados na microestrutura dos nanocompósitos TPS/PEC/NCel-S, como ilustrado na micrografia da Figura 3.15 para o nanocompósito com 10% de NCel-S.

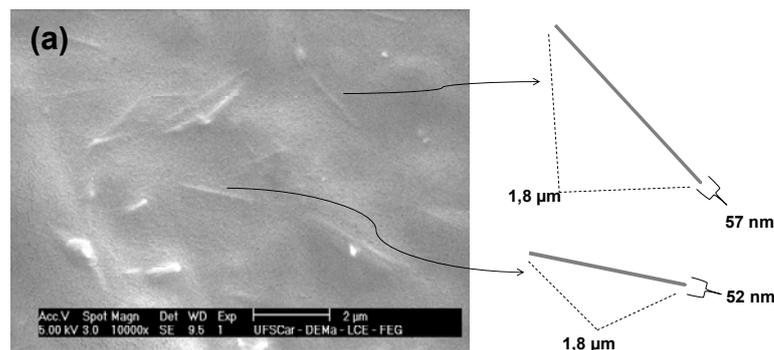


Figura 3.15 Micrografia de MEV-FEG para a blenda TPS/PEC incorporada com 10% de NCel em 10000X. Os domínios das estruturas de celulose observadas são representados esquematicamente à direita da micrografia.

Pode ser observado que as fibrilas estão embebidas e orientadas aleatoriamente na matriz TPS/PEC. Através da micrografia foi possível estimar o comprimento e o diâmetro destas fibrilas utilizando o software ImageJ. Os diâmetros se situaram em torno de 50 nm, enquanto os comprimentos em torno de 1800 nm, respectivamente. Estes valores resultam numa razão de aspecto (L/D) efetiva dessas nanofibras de celulose na matriz tão alta quanto 33, cujo valor é ligeiramente maior do que para a NCel-S isolada (28). Neste caso, a coalescência das NCel pode ser um fenômeno positivo para modificar as propriedades da blenda TPS/PEC uma vez que aumentou a razão de aspecto deste reforço fibroso.

A superfície de fratura dos nanocompósitos foi investigada buscando evidenciar a ocorrência dos fragmentos de NCel isolados na matriz TPS/PEC. É importante ressaltar neste ponto que caracterizações em aumentos tão altos como os já mencionados foram difíceis devido à sensibilidade da matriz ao

feixe de elétrons, principalmente da pectina, mesmo nas baixas voltagens de aceleração utilizadas nas medidas de MEV-FEG.

Na Figura 3.16 são ilustradas as superfícies de fratura para blenda TPS/PEC controle e o respectivo nanocompósito com 15% de N Cel em um aumento de 20,000X. Verifica-se a presença de pontos claros e arredondados bem dispersos na microestrutura do nanocompósito, Figura 3.16b e que estes não ocorrem na blenda controle, Figura 3.16a. O diâmetro destes pontos, estimados com o software ImageJ, foram tão pequenos quanto 20 nm. Esta dimensão é próxima do diâmetro médio da N Cel-S determinado por MET, o qual foi 10 nm.

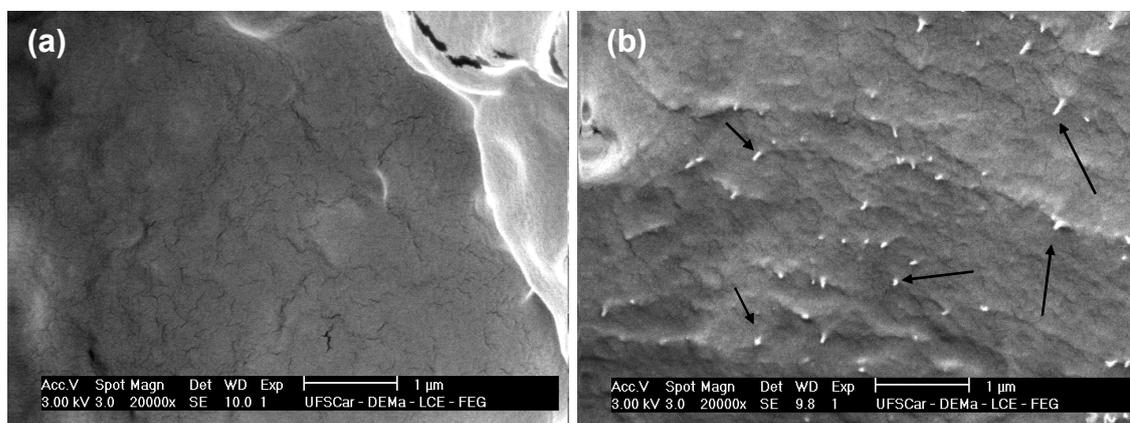


Figura 3.16 Micrografias de MEV-FEG em aumento de 20,000X para a blenda TPS/PEC (a) e seu respectivo nanocompósito com 15% de N Cel (b).

Assim, uma vez que os diâmetros foram similares, considerando que foram medidos utilizando técnicas de microscopia diferentes, pode-se afirmar que as N Cel também ocorrem isoladas e embebidas na matriz TPS/PEC.

Na Figura 3.17 são ilustradas as superfícies de fratura para a blenda controle e seus respectivos nanocompósitos com concentração de N Cel de 5, 10 e 15% visualizadas na escala de 500 nm.

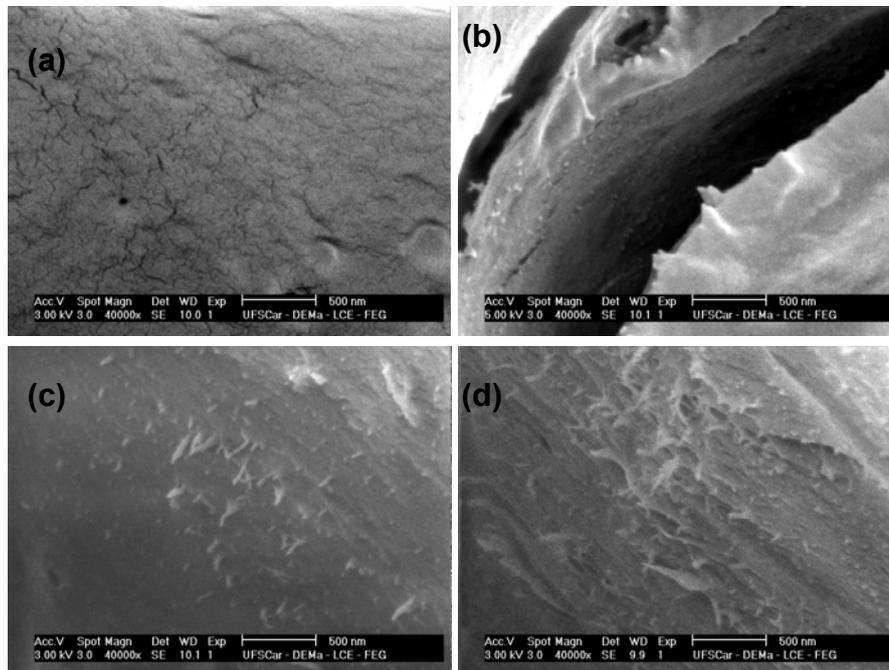


Figura 3.17 Micrografias de MEV-FEG em aumento de 40,000X para a blenda TPS/PEC (a) e seu respectivos nanocompósito com 5% (b) 10% (c) e 15% (d) de NCell-S.

Pode ser observado que as NCell estão bem distribuídas pela matriz TPS/PEC, variando de pontos isolados e dispersos para as concentrações de 5 e 10%, Figuras 3.17b e 3.17c, até uma aparência de grande entrelaçamento para a maior concentração utilizada de 15%, Figura 3.17d.

Os resultados obtidos por MEV-FEG mostram que, de fato, nanocompósitos TPS/PEC/NCell-S foram preparados neste trabalho e que estes apresentam uma microestrutura heterogênea, com as NCell embebidas na forma de agregados, fibrilas individualizadas, mas também na forma como preparadas, ou seja, fragmentos nanométricos isolados. Estes últimos resultados evidenciam que pelas condições utilizadas neste estudo para preparação dos nanocompósitos (masterbatch, pré-mistura da blenda no moinho de bolas e a plastificação no misturador Haake) foi possível alcançar um elevado grau de desagregação e dispersão das nanofibras de celulose, ao nível de escala nanométrica, na blenda TPS/PEC.

Estas características juntamente com a existência de interação entre as fases, como indicado pelas micrografias e os resultados de DMTA, permitem esperar propriedades modificadas para a blenda TPS/PEC incorporada com nanofibras de celulose.

Propriedades Mecânicas sob Tração

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram determinadas a partir de ensaios de tração. O comportamento mecânico dos materiais é ilustrado nas curvas σ - ϵ da Figura 3.18.

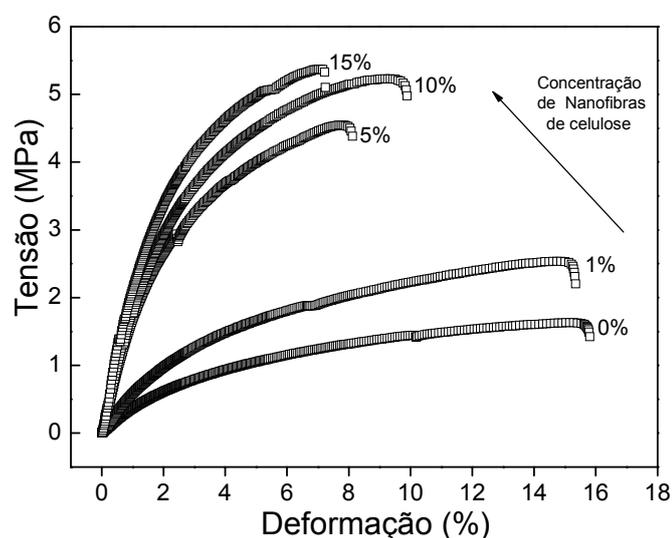


Figura 3.18 Curvas σ - ϵ para a blenda TPS/PEC controle e seus respectivos nanocompósitos com N Cel-S. Amostras condicionadas a UR = 50 \pm 5% durante 3 dias.

Pode ser verificado que o perfil da curva σ - ϵ da matriz TPS/PEC foi alterado devido à presença das nanofibras de celulose. Com o aumento da concentração de N Cel-S a curva foi claramente deslocada para níveis mais altos de tensão, alcançando os maiores valores para as concentração de N Cel-S entre 5 e 15%. Isto denota o efeito de reforçamento das nanofibras de celulose sobre a matriz TPS/PEC. Os valores médios das propriedades mecânicas são mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Propriedades mecânicas para a blenda TPS/PEC e seus respectivos nanocompósitos com NCel-S.

<i>Amostras</i>	<i>Propriedades Mecânicas</i>		
	σ_T (MPa)	E (MPa)	ϵ_R (%)
Blenda (controle)	1,8±0,2 ^a	28,9±1,8 ^a	14,9±2,7 ^a
Blenda + 1% NCel-S	2,7±0,4 ^b	49,0±5,3 ^b	13,6±3,0 ^a
Blenda + 5% NCel-S	4,6±0,6 ^{b,c}	107,2±6,1 ^{b,c}	9,2±2,1 ^b
Blenda + 10% NCel-S	4,5±0,5 ^{b,c}	112,1±8,4 ^{b,c}	7,6±2,5 ^b
Blenda + 15% NCel-S	4,9±0,5 ^{b,c}	132,0±15,3 ^{b,c,d}	8,0±0,6 ^b

* Valores são média de cinco repetições (n=5). Médias acompanhadas pela mesma letra em cada coluna não diferem significativamente de acordo com o teste de Tukey ($p>0,05$).

Observa-se que com a incorporação de 1% de nanofibra a resistência à tração da blenda foi aumentada de 1,8 para 2,7 MPa e o módulo elástico foi aumentado de 29 para 49 MPa ($p<0,05$). Isto corresponde a uma variação de 50 e 70%, respectivamente, destas propriedades sem diminuição significativa da elongação na ruptura do material ($p>0,05$).

Para os nanocompósitos contendo 5, 10 e 15% de NCel-S a resistência à tração foi aumentada para 4,6, 4,5 e 4,9 MPa, o que representa um incremento em torno de 150% desta propriedade ($p<0,05$). O módulo elástico também foi significativamente aumentado em 350%, e alcançou o maior valor, 132 MPa, para o nanocompósito contendo 15% de nanofibra ($p<0,05$). Em termos de ductilidade, a elongação na ruptura da blenda foi diminuída de 15 para 9% com a adição de 5% de NCel-S ($p<0,05$). Mas essa diminuição se manteve significativamente inalterada mesmo aumentando a concentração de NCel-S para 10 e 15% ($p>0,05$).

De acordo com os resultados fica evidente que o desempenho mecânico da blenda TPS/PEC foi modificado devido à incorporação de nanofibras de celulose. Os aumentos observados no módulo elástico podem ser associados à presença dos domínios de NCel-S com adequada razão de aspecto (L/D), enquanto os aumentos na resistência a tração são reflexo de uma boa adesão interfacial entre as nanofibras e a matriz TPS/PEC, como verificado nas

micrografias de MEV-FEG, o que possibilita uma eficiente transferência de tensões da matriz para a nanofibra.

Comparando-se os valores das propriedades mecânicas dos nanocompósitos com aqueles obtidos para as blendas TPS/PEC (Capítulo II Tabela 2.7, pág. 131) é possível confirmar que apenas com a adição de 5% de N Cel-S na blenda 50/50 foi obtido um material com resistência à tração (4,6 MPa) e alongação na ruptura (9,2%) ligeiramente maior do que a da blenda 25/75 (4,2 MPa e 5,9%) (menor fração mássica de amido) mas com, praticamente, sendo a diferença entre os valores maior com o aumento do GM da pectina. Os resultados das propriedades mecânicas mostram então que a hipótese do uso das nanofibras de celulose como agente de reforço na blenda TPS/PEC para compensar o efeito do amido sobre as propriedades mecânicas do sistema foi confirmada. Dessa forma, o objetivo principal do trabalho foi alcançado com êxito.

Propriedade de barreira ao vapor de água

Os resultados dos testes de permeabilidade coletados durante 40 dias, Figura 3.19 mostram que o aumento da concentração de nanofibras na blenda TPS/PEC provoca uma redução na inclinação das curvas de ganho de massa, sendo este efeito mais expressivo para os nanocompósitos contendo 10 e 15% de N Cel.

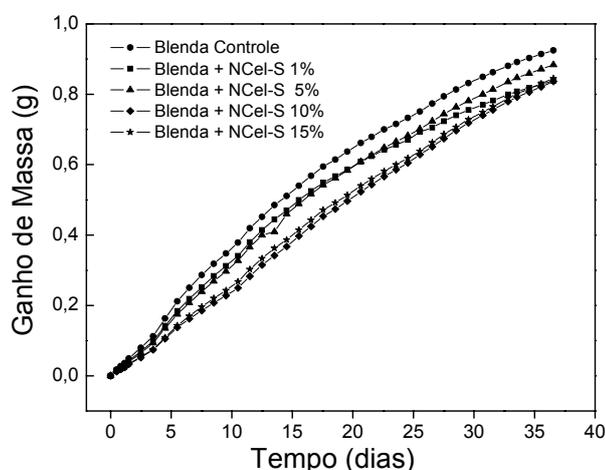


Figura 3.19 Curvas de ganho de massa em função do tempo para a blenda TPS/PEC 50/50 e seus respectivos nanocompósitos.

Tem sido amplamente reportado que as propriedades de barreira de sistemas poliméricos podem ser significativamente alteradas pela formação de nanocompósitos. A intensidade deste efeito depende em geral da razão de aspecto da fase nanométrica na matriz, a qual precisa ser suficientemente alta para alterar o caminho de difusão da molécula penetrante [117]. No entanto, incrementos nas propriedades de barreira também podem ser observados nos casos onde as temperaturas de relaxação da matriz são aumentadas pela formação de nanocompósitos. Isto ocorre devido à restrição da mobilidade das cadeias poliméricas pela interação química com a fase adicionada [20].

Neste caso é possível hipotetizar que os domínios de N Cel, assim como evidenciados por MEV-FEG, atuaram como barreiras impenetrantes tal que as moléculas de água tiveram que seguir um caminho aumentado, ou tortuoso, para difundir através da matriz TPS/PEC, como esquematizado na Figura 3.20. Este efeito pode explicar as alterações nas curvas de ganho de massa obtidas nos ensaios de permeabilidade para os nanocompósitos em comparação com a blenda pura.

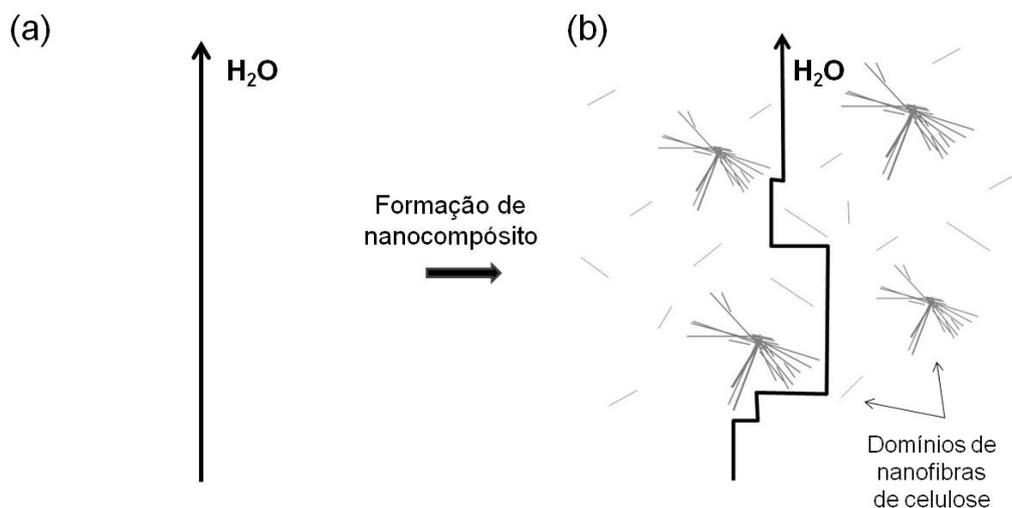


Figura 3.20 Esquema da permeação do vapor de água na blenda TPS/PEC controle (a) e nos nanocompósitos com N Cel-S (b), hipotetizando o aumento da tortuosidade do caminho de difusão pela presença dos domínios de nanofibras de celulose.

Além disso, o aumento nas temperaturas de transição da blenda TPS/PEC, como observado nos resultados de DMTA para os nanocompósitos,

pode ter causado uma restrição da mobilidade da estrutura do material, dificultando também o processo de difusão do vapor de água.

A partir da regressão linear das curvas foi então obtido o fluxo de água (J_w) sendo este parâmetro utilizado para o cálculo da permeabilidade média (P_w) dos materiais de acordo com a equação (3.3). Os valores para a blenda TPS/PEC e seus respectivos nanocompósitos são confrontados na Tabela 3.5.

O valor de P_w para os nanocompósitos com 1% de N Cel foi em torno de $1,67 \times 10^{-5} \text{ g.m}^{-1}.\text{dia}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ e não diferiu do valor para a blenda pura ($p > 0,05$).

Tabela 3.5 Respostas do teste de permeabilidade ao vapor de água.

Amostra	Valores		
	$J_w (\text{g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1})$	R^2	$P_w \times 10^{-5} (\text{g.m}^{-1}.\text{dia}^{-1}.\text{Pa}^{-1})$
Blenda TPS/PEC	76,2±2,8	0,9965	1,67±0,06 ^a
Blenda+ 1% N Cel-S	76,3±11,3	0,9970	1,66±0,25 ^{a,c}
Blenda + 5% N Cel-S	76,1±0,1	0,9991	1,25±0,01 ^{b,c}
Blenda + 10% N Cel-S	64,4±5,2	0,9996	0,87±0,07 ^{b,d}
Blenda + 15% N Cel-S	66,8±0,8	0,9995	1,26±0,02 ^{b,c}

* Valores são média de duas repetições (n=2). Médias acompanhadas pela mesma letra em cada coluna não diferem significativamente de acordo com o teste de Tukey ($p > 0,05$).

No entanto, para as concentrações de 5, 10 e 15% os valores de P_w foram $1,25 \times 10^{-5}$, $0,87 \times 10^{-5}$ e $1,26 \times 10^{-5} \text{ g.m}^{-1}.\text{dia}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, o que representa um decréscimo significativo de 25, 48 e 25% respectivamente, na P_w da blenda TPS/PEC ($p < 0,05$). Os resultados do teste de permeabilidade mostram que mesmo em condições de elevada umidade relativa, UR = 75% no caso deste estudo, a incorporação das nanofibras de celulose foi efetiva para aumentar as propriedades de barreira ao vapor de água da blenda TPS/PEC.

3.4 Conclusões do Capítulo III

- ✓ O uso de masterbatches de nanofibras de celulose é um processo adequado para obtenção de nanocompósitos de matriz TPS/PEC.
- ✓ Foi possível verificar que o uso de misturas com moinho de bola é efetivo para gerar uma dispersão das nanofibras de celulose na matriz TPS/PEC garantindo uma modificação satisfatória no desempenho mecânico do material.
- ✓ Os resultados de MEV-FEG evidenciaram que, de fato, nanocompósitos de TPS/PEC e nanofibras de celulose foram preparados neste trabalho. Os nanocompósitos apresentaram dispersão heterogênea das nanofibras, com aglomerados micrométricos, mas com fragmentos nanométricos distribuídos e bem dispersos na matriz TPS/PEC.
- ✓ Os resultados das caracterizações evidenciaram que a permeabilidade ao vapor de água, resistência à tração e o módulo elástico da blenda TPS/PEC foram aumentados pela incorporação de nanofibras de celulose, com variações máximas de 25, 150 e 350%, respectivamente, apenas com a adição de 5% de nanofibras.

4. Sugestões Para Trabalhos Futuros

- Realizar um estudo cinético de cristalização para a blenda TPS/PEC e seus nanocompósitos com nanofibras de celulose durante longos períodos de condicionamento em diferentes umidades relativas.
- Avaliar a influência de diferentes plastificantes sobre as propriedades mecânicas da pectina.
- Caracterizar a morfologia de fases da blenda TPS/PEC através de técnicas de alta resolução como microscopia de força atômica e de transmissão.
- Estudar os mecanismos de fratura da blenda TPS/PEC através da correlação de ensaios normatizados de tração e impacto e microscopia eletrônica de varredura.
- Avaliar diferentes condições de incorporação dos masterbatches de nanofibras de celulose na blenda TPS/PEC buscando maximizar a dispersão destas nanoestruturas.

5. Referências Bibliográficas

- [1] Baillie, C. Eco-composites, **Composites Science and Technology**, 63, 1223–1224, 2003.
- [2] Bordes, P., Pollet, E., Avérous, L., Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems, **Progress in Polymer Science**, 34,125–155, 2009.
- [3] Odair, O. P.; Alves, O. L.; Macedo, J. S.; Gimenez, I. F., Barreto, L. S., Ecomateriais: Desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental, **Química Nova**, 30, 2, 464-467, 2007.
- [4] Mangiacapra, P., Gorrasi, G., Sorrentino, A., Vittoria, V., Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonites, **Carbohydrate Polymers**, 64, 516-523, 2006.
- [5] Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials, **Advanced Materials**, 19, 1309–1319, 2007.
- [6] Curvelo, A. A. S., Carvalho, A. J. F., Agnelli, J. A. M., A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin, **Carbohydrate Polymers**, 45, 189-194, 2001.
- [7] Avella, M., De Vlieger, J. J., Errico, M. E. et al, Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications, **Food Chemistry**, 93, 467-474, 2005.
- [8] Velde, K. V., Kiekens, P., Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications, **Polymers Testing**, 21, 433-442, 2002.
- [9] Chandra, R., Rustgi, R., Biodegradable polymers, **Progress in Polymers Science**, 23, 1273-1335, 1998.
- [10] Gross, R. A.; Kalra, B., Biodegradable polymers for the environment, **Science**, 803, 297, 2002.
- [11] Maior, J. F. A. S., Reis, A. V., Munizb, E. C., Cavalcanti, O. A., Reaction of pectin and glycidyl methacrylate and ulterior formation of free films by reticulation, **International Journal of Pharmaceutics**, 355, 184–194, 2008.

- [12] Seymour, G. B. (ed); Knox, J. P.(ed); **Pectins and their Manipulation**, Blackwell Publishing, CRC Press, 2002.
- [13] Willats, W. G. T., Knox, J. P., Mikkelsen, J. D.; Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel, **Trends in Food Science & Technology**, 17, 97-104, 2006.
- [14] Liu, L., Liu, C. K., Fishman, M. L., Hicks, K. B., Composite Films from Pectin and Fish Skin Gelatin or Soybean Flour Protein, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 55, 2349-2355, 2007.
- [15] Desai, K. G.; Properties of Tableted High-Amylose Corn Starch–Pectin Blend Microparticles Intended for Controlled Delivery of Diclofenac Sodium, **Journal of Biomaterials Applications**, 21, 217-233, 2007.
- [16] Tharanathan, R. N., Biodegradable films and composite coating: past, present and future. **Trend in Food Science and Technology**, 14, 71-78, 2003.
- [17] Coffin, D. R., Fishman, M. L.; Viscoelastic Properties of Pectin/Starch Blends, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 41, 1192-1197, 1993.
- [18] Fishman, M. L., Coffin, D. R., Konstance, R. P., Onwulata, C. I.; Extrusion of Pectin/Starch Blends Plasticized with glycerol, **Carbohydrate Polymers**, 41, 317-325, 2000.
- [19] Eichhorn, S. J., Dufresne, A.; Aranguren, M.; Marcovich, N. E.; Capadona, R.; Rowan, S. J.; Weder, C.; Thielemans, W.; Roman, M.; Renneckar, S.; Renneckar, Gindl, W.; Veigel, S.; Keckes, J.; Yano, H.; Abe, K.; Nogi, M.; Nakagaito, A. N.; Mangalam, A.; Simonsen, J.; Benight, A. S.; Bismarck, A.; Berglund, L. A.; Peijs, T., Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites, **Journal of Materials Science**, 45, 1-33, 2010.
- [20] Paul, D. R.; Robeson, L.M, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, **Polymer**, 49, 3187–3204, 2008.
- [21] John, M. J.; Thomas, S. Biofibres and biocomposites, **Carbohydrate Polymers**, 71, 343–364, 2008.
- [22] N-S Hon, D. e Shiraishi, N., Wood and cellulosic chemistry, 2^a edição, ed. Marcel Dekker, New York, 2000.

- [23] Klem, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W., **Comprehensive Cellulose Chemistry**, Volume 1, Fundamentals and Analytical Methods, WILEY, Weinheim, 1998.
- [24] Fengel, D.; Weneger, G., *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, **Walter de Gruyter, Berlin**, New York 1984.
- [25] Lima, D. U., Oliveira, R. C., Buckeridge, M. S., Seed storage hemicelluloses as wet-end additives in papermaking, **Carbohydrate polymers**, 52, 367-373, 2003.
- [26] 14 – D'almeida, M. L. O.; *Celulose e papel – Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*; v.I; 2ª edição; Escola Senai, ITP; São Paulo-SP; pp. 45-105, 169-312, 427-509, 1986.
- [27] Venson, I. Estudos em deslignificação de Polpas Kraft de Pinus spp. Com oxigênio e peróxido, Tese de Doutorado, UFPR, 2008.
- [28] Silva, R., Haragushi, S. K., Muniz, E. C., Rubira, A. F., Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos, **Química Nova**, 32, No3, 661-671, 2009b.
- [29] Hugge, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A., Sain, M., Cellulosic Nanocomposites: A review, **Bioresource**, 3, 928-980, 2008.
- [30] Pääkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykanen, A., Ahola, S., Osterberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P. T., Ikkala, O., Lindstrom, T., Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels, **Biomacromolecules**, 8, 1934-1941, 2007.
- [31] Larsson, P.; Wickholm, K.; Iversen, T.; A CP/MAS ¹³C NMR investigation of molecular ordering in cellulose, **Carbohydrate Research**, 302, 19-25, 1997.
- [32] Ikkala, O.; Ras, R. H. A.; Houbenov, N. Ruokolainen, J.; Pääkö, M.; Laine, J.; Leskelä, M.; Berglund, L. A.; Lindstrom, T.; Brinke, G. T.; Latrou, H.; Faulh, C. F. J., Solid state nanofibers based on self-assemblies: from cleaving from self-assemblies to multilevel hierarchical constructs, DOI: 10.1039/b905204f.
- [32] Oksman, K. (ed); Sain, M. (ed), Cellulose Nanocomposites, Processing, Characterization and Properties, ACS symposium series, 938, 2005.

- [33] Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites, **Biomacromolecules**, 10, 425–432, 2009.
- [34] Abe, K., Iwamoto, S., Yano, H., Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood, **Biomacromolecules**, 8, 3276-3278, 2007.
- [35] Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gary, D. G., Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions, **Biomacromolecules**, 6, 1048-1054, 2005.
- [36] Roman, M., Winter, W. T., Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose, **Biomacromolecules**, 5, 1671-1677, 2004.
- [37] Bhattacharya, D., Germinario, L. T., Winter, W. T., Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse, **Carbohydrate Polymers**, 73, 371–377, 2008.
- [38] Lima, M. S., Borsali, R., Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications, **Macromolecules**, 25, 771–787, 2004
- [39] Zulluaga, R., Putaux, J., Restrepo, A., Mondragon, I., Gañán, P., Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization, **Cellulose**, 14, 585–592, 2007.
- [40] Petersson, L., Kvien, I., Oksman, K., Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials, **Composites Science and Technology** 67, 2535–2544, 2007.
- [41] Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J., Yao, J., Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production, **Carbohydrate Polymers**, 76, 94–99, 2009.
- [42] Elazzouzi-Hafraoui, S.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.; Heux, L.; Dubreuil, F., Rochas, C., **Biomacromolecules**, 9, 57-65, 2008.
- [43] Sun, J.X.; Sun, X.F.; Sun, R.C.; Su, Y.Q.; Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses, **Carbohydrate Polymers**, 56, 195–204, 2004.

- [44] Meza, J. C.; Sigoillot, J.; Lomascolo, A.; Navarro, D.; Auria, R., New Process for Fungal Delignification of Sugar-Cane Bagasse and Simultaneous Production of Laccase in a Vapor Phase Bioreactor, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 54, 3852-3858, 2006.
- [45] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), Levantamento Sistemático de Produção Agrícola. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_200906_2.shtm. Acessado em 02 de agosto de 2010.
- [46] Hoareau, W.; Trindade, W. G.; Siegmund, B.; Castellana, A.; Frollinib, E., Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability, **Polymer Degradation and Stability**, 86, 567-576, 2004.
- [47] Kiatkittipong, W.; Wongsuchoto, P.; Pavasant, P., Life cycle assessment of bagasse waste management options, **Waste Management, Waste Management**, 29, 1628–1633, 2009.
- [48] Acid-insoluble lignin in wood and pulp T222 om-98. In: TAPPI test methods. Atlanta: TAPPI Test Methods. Atlanta, 1998.
- [49] Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. T221 om-93. In: TAPPI Test Methods. Atlanta, 1993.
- [50] Sun, J. X.; Sun, X. F.; Zhao, H.; Sun, R. C., Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse, **Polymer degradation and stability**, 84, 331-339, 2004.
- [51] Marabezi, K., Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar, Dissertação de Mestrado, IQSC/USP, 2009.
- [52] Alemdar, A., Sain, M., Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls, **Bioresource Technology**, 99, 1664–1671, 2008.
- [53] Anglés, M. N., Dufresne, A., Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposite Materials. 2. Mechanical Behavior, **Macromolecules**, 34, 2921-2931, 2001.

- [54] Teixeira, E. M.; Corrêa, A. C.; Manzoli, A.; Leite, F. L.; Oliveira, C. R.; Mattoso, L. H. C., Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers, **Cellulose**, 17, 595-606, 2010.
- [55] Segal L, Creely J.J, Martin A. E, Conrad C. M. Textile R J, 29, 786–94, 1959.
- [56] Morán, J. I.; Alvarez, V. A.; Cyras, V. P.; Vázquez Analia. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers, **Cellulose**, 15, 149-159, 2008.
- [57] Rosa, M. F.; Medeiros, E. S.; Malmonge, J.A.; Gregorski, K. S.; D.F. Wood, D. F., Mattoso, L. H. C.; Glenn, G., Orts, W. J.; Imamb, S. H., Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior, **Carbohydrate Polymers**, 81, 83–92, 2010.
- [58] Soares, S.; Camino, G.; Levchik, S., Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper, **Polymer degradation and stability**, 49, 275-283, 1995.
- [59] Azeredo, H. M. C.; Mattoso, L. H.; Avenna-bustilos, R. J.; Filho, G. C.; Delilahwood, M. M. I.; Mchugh, T. H., Nanocellulose Reinforced Chitosan Composite Films as Affected by Nanofiller Loading and Plasticizer Content, **Journal of Food Science**, 75, 2010.
- [60] Liu, D. Y., Yuan, X. W.; Bhattacharyya, D.; Easteal, A. J., Characterization of solution cast cellulose nanofiber – reinforced poly(lactic acid), **eXPRESS Polymer Letters**, 4, No.1, 26–31, 2010.
- [61] Teixeira, E. M., Pasquini, D., Curvelo, A. S., Corradini, E., Belgacem, M. N. Dufresne, A., Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch, **Carbohydrate Polymers**, article in press, 2009.
- [62] BeMiller, J., Whistler, R., Starch: Chemistry and Technology, Third Edition, Academic Press, **Elsevier**, 2009.
- [63] Jayakodi, L., Hoover, R., Liu, Q., Studies on tuber starches. II. Molecular structure, composition and physicochemical properties of yam (*Dioscorea sp.*) starches grown in Sri Lanka, **Carbohydrate Polymers**, 69, 148-163, 2007.

- [64] Teixeira, E. M., Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos, **Tese de Doutorado**, Instituto de Química, IQ-USP, São Carlos, SP, 2007.
- [65] Corradini, E.; Lotti, C.; Medeiros, E. S.; Carvalho, A. J. F.; Curvelo, A. A. S.; Mattoso, L. H. C., Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose, *Polímeros*, vol. 15, 4, 268-273, 2005
- [66] Septo, R. F. T., Thermoplastic starch, **Macromolecular Symposia**, 273, 163-168, 2009.
- [67] Corradini, E.; E.; Teixeira, E. M.; Agnelli; J. A. M.; Mattoso, L. H. C., Amido Termoplástico, Documentos Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos-SP, 2007.
- [68] Knorr, D., Heinz, V., Buckow, R., High pressure application for food biopolymers, **Biochimica et Biophysica Acta**, 1764, 619–631, 2006.
- [69] Zullo, R., Iannace, S., The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure, **Carbohydrate Polymers**, 77, 376–383, 2009.
- [70] Lofgren, C., Walkenström, P., Hermansson, A. M.; Microstructure and Rheological Behavior of Pure and Mixed Pectin Gels, **Biomacromolecules**, 3, 6, 1144-1153, 2002.
- [71] Kasapis, S.; Viscoelasticity of oxidized starch/low methoxy pectin mixtures in the presence of glucose syrup, **International Journal of Food Science and Technology**, 37, 403–413, 2002.
- [72] Sinnott, G. E. M., Carbohydrate Chemistry and Biochemistry: Structure and Mechanism, Second Edition, **RSC Publishing**, 2007.
- [73] Giosafatto, C. V. L; Mariniello, L.; Ring, S.; Extraction and Characterization of *Foeniculum vulgare* Pectins and Their Use for Preparing Biopolymer Films in the Presence of Phaseolin Protein, **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 55, 1237-1240, 2007.
- [74] Reis, A.V., Guilherme, M. R., Paulino, A. T., Muniz, E. C., Mattoso, L. H. C., Tambourgi, E. B., Synthesis of Hollow-Structured Nano- and Microspheres from Pectin in a Nanodroplet Emulsion, **Langmuir**, 25, 2473-2478, 2009.

- [75] Kupchik, L. A., Kartel, N. T., Bogdanov, E. S., Bogdanova, O. V., Kupchik, M. P.; Chemical Modification of Pectin to Improve Its Sorption Properties, **Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials**, 79, 457-460, 2006.
- [76] Ultracki, L. A., *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, New York, Hanser Publishers, Oxford University Press, 1989.
- [77] Paul, D. R.(ed); Bucknall, C. B. (ed), *Polymer Blends. Vol 1: Formulations*, New York, John Wiley&Sons, 2000.
- [78] CEPEA - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada, ESALQ-USP. Disponível em: <http://www.cepea.esalq.usp.br/mandioca>. Pesquisa realizada em 28/07/09.
- [79] Khondkar, D., Tester, R. F., Hudson, N., Karkalas, J., Morrow, J.; Rheological Behaviour of uncross-linked and Cross-linked Gelatinised waxy maize starch with pectin gels, **Food Hydrocolloids**, 21, 1296-1301, 2007.
- [80] Coffin, D. R., Fishman, M. L.; Physical and Mechanical Properties of Highly Plasticized Pectin Starch Films, **Journal of Applied Polymer Science**, 54, 1311-1320, 1994.
- [81] Coffin, D. R., Fishman, M. L., Cooke, P. H.; Mechanical and Microstrutural Properties of Pectin Starch films, **Journal of Applied Polymer Science**, 57, 663-670, 1995.
- [82] Fishman, M. L., Coffin, D. R., Unruh, J. J., Ly, T.; Pectin/starch/glycerol films: Blends or composites?, **Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry**, 33, 639-654, 1996.
- [83] Fishman, M. L., Coffin, D. R., Onwulata, C. I., Willett, J. L.; Two stage extrusion of plasticized pectin/poly(vinyl alcohol) blends, **Carbohydrate Polymers**, 65, 421–429, 2006.
- [84] Morais, L. C. Curvelo, A. A. S.; Zambon, M. D., Thermoplastic starch–lignosulfonate blends. 1. Factorial planning as a tool for elucidating new data from high performance size-exclusion chromatography and mechanical tests, *Carbohydrate Polymer*, **Carbohydrate Polymers**, 62, 104–112, 2005.
- [85] American Society for Testing and Materials (ASTM) D618, Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing.

- [86] American Society for Testing and Materials (ASTM) D638-08, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2008.
- [87] Neto, B. B.; Scarminio, I. P., Bruns, R. E., Como fazer Experimentos, 3ª edição, Editora Unicamp, Campinas-SP, 2007.
- [88] Wu, C. F. J.; Hamada, M., Experiments: Planning, Analysis, and Parameter planejamento optimization, **Wiley series in probability and statistics**, John Wiley & Sons, New York, 2002.
- [89] Barsby, T. L.; Donald, A. M.; Frazier, P. J., Starch Advances in Structure and Function, Cambridge, **RSC Publishing**, 2001.
- [90] Andrade, J. R.; Raphael, E.; Pawlicka, A., Plasticized pectin-based gel electrolytes, **Electrochimica Acta**, 54, 6479–6483, 2009.
- [91] L. S. Guinesi; A. L. da Roz; E. Corradini; L. H. C. Mattoso; E. M. Teixeira; A. A. S. Curvelo, **Thermochimica Acta**, 447, 190-196, 2006.
- [92] Shi, L.; Gunasekaran, S., Preparation of Pectin–ZnO Nanocomposite, **Nanoscale Research Letters**, 3, 491–495, 2008.
- [93] Marconcini, J. M., Estudo da blenda poli(tereftalato de etileno) reciclado e poliolefinas recicladas, Tese de Doutorado, Departamento de Química, UFSCar, São Carlos-SP, 2005.
- [94] Schramm, G. A practical approach to rheology and rheometry. Karlsruhe, Germany, Gebrueder Haake GmbH, 1994.
- [95] Corradini, E.; Carvalho, A. J. F.; Curvelo, A. A. S.; Agnelli, J. A. M.; Mattoso, L. H. C., Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch/Zein Blends, **Materials Research**, 10, No. 3, 227-231, 2007.
- [96] Paul, D. R. (ed), Bucknall, C. B. (ed), Polymer Blends, Volume 2: Performance, New York, John Wiley&Sons, 2000.
- [97] Favis, B. D., Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing. IN: Paul, D. R.(ed); Bucknall, C. B. (ed), Polymer Blends. Vol 1: Formulations, New York, John Wiley&Sons, 2000. p501-537.
- [98] Van Soest, J. J. G.; Hulleman, S. H. D.; Wit, D.; Vliegthart, J. F. G., Crystallinity in starch bioplastics, **Industrial Crops and Products**, 5, 11-22, 1996.

- [99] Van Soest, J. J. G., Essers, P., Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastic sheets, **Journal of Material Science, Pure applied Chemistry**, A34, 1665-1689, 1997.
- [100] Teixeira, E. M.; Da Roz, A. L., Carvalho, A. J. F.; Curvelo, A. A. S., The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch, *Carbohydrate Polymers*, 69, 619–624, 2007.
- [101] Anglés, M. N., Dufresne, A., Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites materials 2 : Mechanical Behavior, *Macromolecules*, 34, 2921-2931, 2001.
- [102] Iijima, M. Nakamura, Hatakeyama, T., Hatakeyama, H., Phase transition of pectin with sorbed water, *Carbohydrate Polymers*, 41, 101-106, 2000.
- [103] A. Synytya; J. Copikova; P. Matejka; V. Machovic. **Carbohydrate Polymers**, 54, 97-106, 2003.
- [104] Young, R. J., Eichhorn, S. J., Deformation mechanisms in polymer fibers and nanocomposites, **Polymer**, 48, 2-18, 2007.
- [105] Pranger, L. Tannenbaum, R., Biobased Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization of Furfuryl Alcohol with Cellulose Whiskers or Montmorillonite Clay, **Macromolecules**, 41, 8682-8687, 2008.
- [106] Canevaloro Junior, S. V.; Técnicas de Caracterização de Polímeros, editora ArtLiber, 2004.
- [107] Berg, O. V. D.; Capadona, J. R., Weder, C., Preparation of Homogeneous Dispersions of Tunicate Cellulose Whiskers in Organic Solvents, **Biomacromolecules**, 8, 1353-1357, 2007.
- [108] Cheng, Q., Wang, S., Rials, T. G., Poly(vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication, **Composites: Part A**, 40 218–224, 2009.
- [109] Iwatake, A., Nogi, M., Yano, H., Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid, **Composites Science and Technology**, article in press, 2008.
- [110] Lin, N., Chen, G., Huang, J., Dufresne, A., Chang, P. R., Effects of Polymer-Grafted Natural Nanocrystals on the Structure and Mechanical Properties of Poly(lactic acid): A Case of Cellulose Whisker-graft-

Polycaprolactone, **Journal of Applied Polymer Science**, 113, 3417–3425, 2009.

[111] Jiang, L., Morelius, E., Zhang, J., Wolcott, M., Holberg, J., Study of the Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Cellulose Nanowhisker Composites Prepared by Solution Casting and Melt Processing, **Journal of Composite Materials**, articles in press, 2008.

[112] Chen, Y., Liu, C., Chang, P. R., Anderson, D. P., Huneault, M. A., Pea Starch-Based Composite Films With Pea Hull Fibers and Pea Hull Fiber-Derived Nanowhiskers, **Polymer Engineering and Science**, 2009.

[113] American Society for Testing and Materials (ASTM) D96-95, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials.

[114] Silva, M. A., Bierhalz, A. C. K., Kieckbusch, T. G., Alginate and pectin composite films crosslinked with Ca²⁺ ions: Effect of the plasticizer concentration, **Carbohydrate Polymers**, 77, 736–742, 2009a.

[115] Zsivánovits, G.; Marudova, M. Ring, S., Influence of mechanical properties of pectin films on charge density and charge density distribution in pectin macromolecule, **Colloid Polymer Science**, 284, 301-308, 2005.

[116] Ning, W; Xingxiang, Z.; Na, H. Haihui, L., A Facile Method for Preparation of Thermoplastic Starch/Urea Modified Montmorillonite Nanocomposites, *Journal of Composite Materials*, in press, 2010.

[117] Takahashi, S.; Golberg, H. A.; Feeney, C.A.; Karim, D.P.; Farrel, M.; O'leary, K.; Paul, D. R., Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposite coatings, **Polymer**, 47, 3083-3093, 2006.

6. Apêndices

Apêndice A – Definições dos Termos de Trabalho

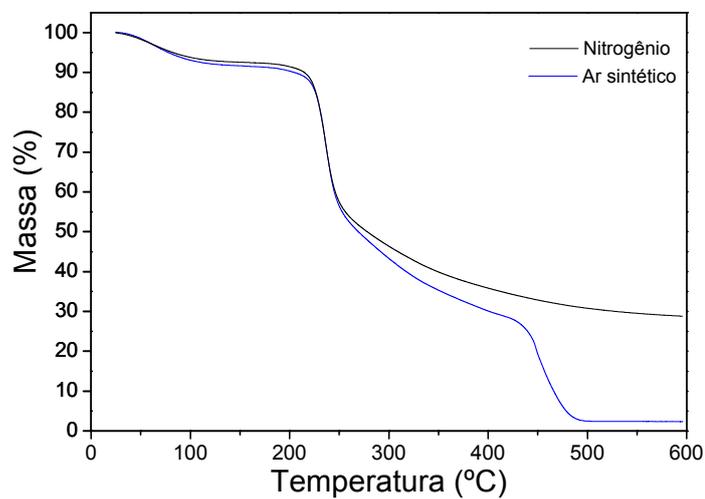
Existe um número de termos e definições que tem como objetivo apreender os conceitos dos materiais e suas propriedades. Algumas destas definições já estão bastante consolidadas e podem ser facilmente encontradas nos textos tradicionais da ciência dos materiais (polímero, plastificante, resistência mecânica etc.), enquanto outras ainda são pontos de dúvida, ou pelo fato de não terem sido debatidas suficientemente ou por necessitarem, devido ao avanço do conhecimento científico, de uma re-elaboração.

Neste sentido, são apresentadas a seguir as definições aos termos de maior ocorrência ao longo do texto desta dissertação. Ressalta-se que o objetivo não foi trazer uma definição absolutamente correta destes termos, mas sim esclarecer o sentido conotativo em que estes foram utilizados na dissertação.

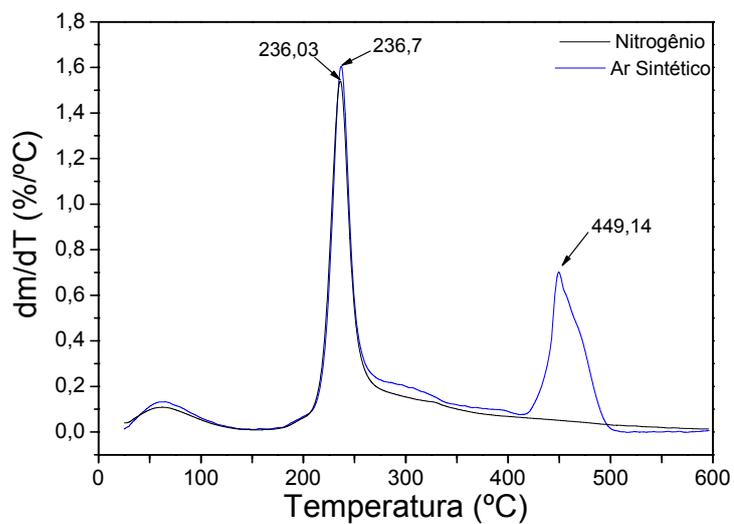
Termo	Definição
Aglomerados	Um grupo de partículas ligadas por forças secundárias como forças de van der Waals ou forças eletrostáticas
Amido	Um polímero biodegradável e natural de ocorrência no reino vegetal. Do ponto de vista físico-químico, é composto por dois tipos de cadeia polimérica: amilose e amilopectina.
Blendas Poliméricas	Na literatura técnica sobre polímeros, são misturas de dois ou mais polímeros, de forma que entre as cadeias moleculares dos polímeros diferentes só exista interação intermolecular secundária ou que não haja um elevado grau de reação química entre as cadeias moleculares dos polímeros diferentes.

Gelificação	Fenômeno no qual uma substância é convertida para o estado coloidal denominado cientificamente como <u>gel</u> .
Celulose microfibrilada	Um tipo de nanomaterial celulósico, fibroso, no qual o comprimento é micrométrico e o diâmetro se encontra na escala nanométrica.
Coalescência	A formação de uma nova fase homogênea a partir da colisão/interação de duas partículas idênticas.
Compósito	Um material conjugado formado pela combinação racional de pelo menos duas fases ou dois componentes, sendo geralmente uma fase polimérica (matriz polimérica) e uma outra fase de reforço.
Degradação	Quebra da estrutura de um material por efeito térmico, mecânico ou químico.
Domínio	Uma micro-região na estrutura de um material que é composta predominantemente por uma substância. Um domínio pode ser um aglomerado ou mesmo uma fase formada por coalescência.
Pectina	Um polímero biodegradável e natural formado por unidade de D-ácido galacturônico.
Polímero biodegradável	Qualquer polímero que pode ser degradado enzimaticamente por ação de microrganismos.
Nanofibra de celulose	Uma expressão geral para todos os nanomateriais de celulose formados por celulose.
Nanocompósitos	Uma classe de compósitos na qual a maioria das partículas da fase de reforço são nanomateriais.
Nanomaterial	Qualquer material no qual uma ou mais de suas dimensões estão na escala nanométrica.
Whiskers	Nanomateriais fibrosa altamente cristalinos que tem pelo menos duas dimensões na escala nanométrica.

Apêndice B - Perfil Térmico da Pectina cítrica in natura com GM = 74%. Razão de Aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e vazão de gás de $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$



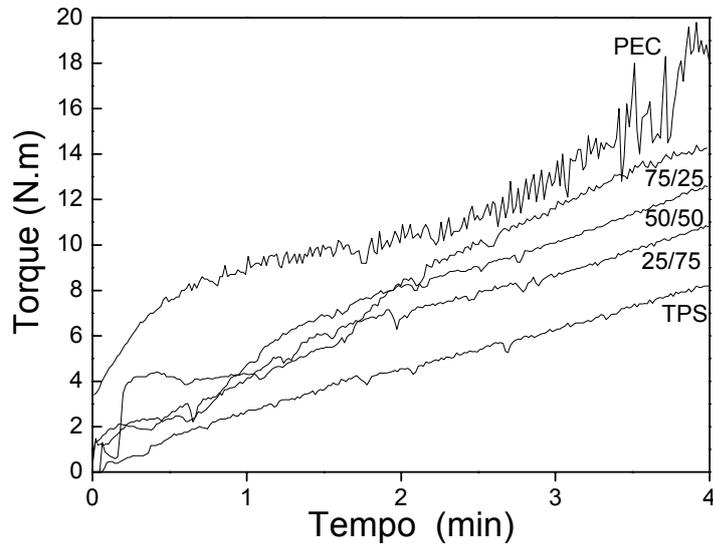
Curvas TG



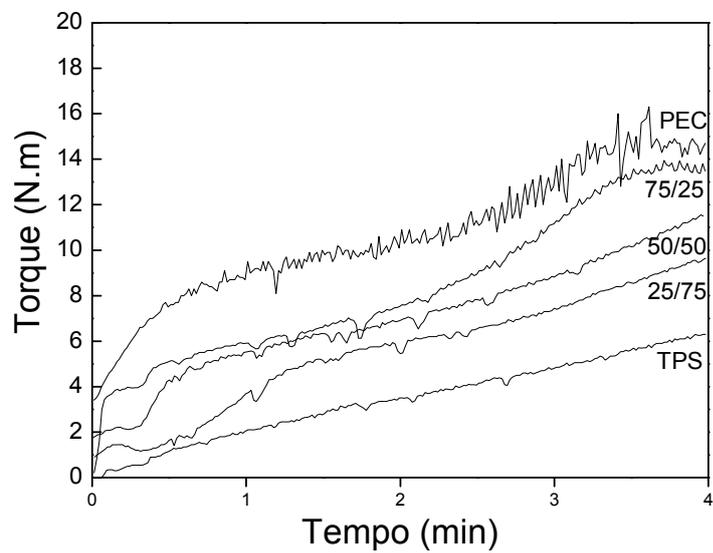
Curvas DTG

Apêndice C - Curvas de torque em função do tempo para as formulações das blendas TPS/PEC.

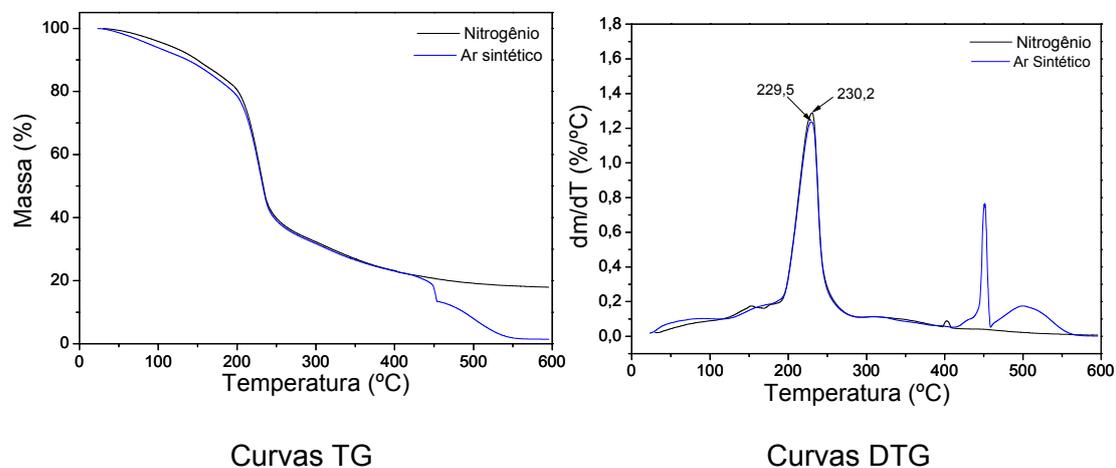
Curvas para as blendas TPS/PEC com GM = 8,4%



Curvas para as blendas TPS/PEC com GM = 74%



Apêndice D 1 - Perfil Térmico da PEC GM = 74% plastificada com 30% de glicerol. Razão de Aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e vazão de gás de $60 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$



Apêndice D 2 Perfil Térmico da blenda TPS/PEC 50/50 GM = 74% plastificada com 30% de glicerol. Razão de Aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e vazão de gás de $60 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$

