

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

DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE TPS, PCL E PLA E SEUS  
NANOCOMPÓSITOS COM NANOWHISKERS DE CELULOSE DE GRAVATÁ

Vitor Brait Carmona

São Carlos

2015



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

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE TPS, PCL E PLA E SEUS  
NANOCOMPÓSITOS COM NANOWHISKERS DE CELULOSE DE GRAVATÁ**

Vitor Brait Carmona

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

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Co-Orientador: Dr. José Manoel Marconcini

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C287d Carmona, Vitor Brait  
Desenvolvimento de blendas de TPS, PCL E PLA e  
seus nanocompósitos com nanowhiskers de celulose de  
gravatá / Vitor Brait Carmona. -- São Carlos :  
UFSCar, 2016.  
172 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2015.

1. Amido termoplástico. 2. Gravatá. 3. Macaúba.  
4. Blendas poliméricas. 5. Nanocompósitos  
biodegradáveis. I. Título.

## **DEDICATÓRIA**

À Bruna, minha amiga, companheira e meu amor, por toda a confiança e paciência prestada durante este trabalho.

À minha família, meus maiores exemplos para a vida.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2011), Bacharel em Química pelo Instituto de Química de São Carlos – USP (2009).



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Vitor Brait Carmona, realizada em 15/12/2015:

---

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Embrapa

---

Prof. Dr. José Donato Ambrósio  
UFSCar

---

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini  
UFSCar

---

Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho  
USP

---

Prof. Dr. Fábio Galvani  
Embrapa





## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso, pela orientação e a oportunidade para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Manoel Marconcini pela orientação e apoio para a realização e discussão do trabalho em momentos decisivos, sem contar a amizade e bons momentos proporcionados.

À toda minha família, Ginez, Lia, Gui, Ico, Dri, Lelê e Dedei por todo o apoio e carinho que sempre me deram.

À Bruna, minha namorada. Se não fosse você, seria muito mais difícil suportar toda a pressão e ansiedade durante este período. Obrigado por cada momento que você me fez ver que a vida pode ser cheia de brilho.

Ao amigo Zé Alexandre, companheiro de pesquisa e de apartamento, por todas as ideias, discussões e mão de obra qualificada! E é claro, à Daia também.

À colega de grupo e amiga Carol, que teve papel importantíssimo em vários momentos deste trabalho.

À todos meus amigos e à família república Lado Podre, que sempre contribuíram com ótimos momentos, risadas, músicas e churrascos.

Aos colegas de EMBRAPA, Alfredo, Adrianas, Kel, Amanda, Marco, Pedro, Luiza, Vanessas, Márcio, Alice, Silviane, Paulinho, Matteo pela enorme ajuda durante o trabalho e também pelos bons momentos juntos.

Ao Dr. Fábio Galvani, pelo apoio proporcionado no projeto e pela troca de experiências.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, à todos que contribuíram de alguma forma, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos.



## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo de blendas de amido termoplástico (TPS), poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) e poli(ácido lático) PLA e a extração de nanowhiskers de celulose de gravatá (*Bromelia balansae*) (NWCg) e de macaúba (*Acrocomia aculeata*) (NWCm) para o desenvolvimento de nanocompósitos biodegradáveis. Foram preparadas blendas binárias e ternárias de TPS, PCL e PLA por extrusão e moldagem por injeção variando-se em 25% (m/m) o teor dos componentes. Suas caracterizações indicaram suas imiscibilidades, com viscosidades e propriedades mecânicas reduzidas quando comparados com aquelas dos PCL e PLA puros. Foram avaliadas estratégias de compatibilização entre o TPS e o PCL e PLA, sendo obtidos e testados PCLgMA e PLAgMA em blendas com 50% e 75% (m/m) de TPS. A utilização do PCLgMA nas blendas TPS/PCL 50/50 e 75/25 foi eficiente na modificação das suas propriedades mecânicas, resultando em materiais com deformação na ruptura de até 230% sob tração, e com menores tamanhos da fase dispersa de TPS. Os NWCg e NWCm foram obtidos via hidrólise ácida utilizando  $H_2SO_4$  à 45 °C, variando-se o tempo de hidrólise. Suas dimensões nanométricas e seus formatos aciculares foram evidenciados por MET. As maiores razões de aspecto (L/D) dos NWC foram obtidas quando extraídos com 45 minutos de hidrólise. Suas estabilidades térmicas apresentaram-se adequadas para incorporá-los em matrizes de TPS e PCL. A partir dos NWCg e da blenda TPS/PCL 75/25 compatibilizada, foram obtidos nanocompósitos por extrusão e moldagem por injeção com diferentes teores de NWCg. A presença dos NWCg nos nanocompósitos não interferiu nas estabilidades térmicas dos materiais. Em contrapartida, os NWCg foram capazes de aumentar as viscosidades e resistências à absorção de umidade dos nanocompósitos, e também algumas propriedades mecânicas sob tração. Com apenas 1,8% (m/m), os NWCg aumentaram em 80% a resistência à tração e em cinco vezes o módulo elástico do nanocompósito.



**POLYMER BLENDS OF TPS, PCL AND PLA AND THEIR  
NANOCOMPOSITES REINFORCED BY CELLULOSE WHISKERS FROM  
GRAVATÁ**

**ABSTRACT**

The objective of this project was the study of polymer blends of thermoplastic starch (TPS), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) and poly(lactic acid) (PLA) and the extraction of cellulose nanowhisker from gravatá (*Bromelia balansae*) (NWCg) and macaúba (*Acrocomia aculeata*) (NWCm) for the development of biodegradable nanocomposites. Firstly, binary and ternary polymer blends from TPS, PCL and PLA were prepared by melt extrusion and injection molding. Blends compositions were varied by 25 %wt of each component. The results indicated immiscible systems with both reduced viscosities and mechanical properties compared to those of neat PCL and PLA. Strategies of compatibilization between TPS and PCL and PLA were evaluated by the production and test of PCLgMA and PLAgMA in the blends with 50 and 75 %wt TPS. The using of PCLgMA in TPS/PCL 50/50 and 75/25 was effective in modifying their tensile properties. The compatibilized blends presented elongation at break up to 230%, and also better dispersion and smaller domains of TPS phase. NWCg and NWCm were obtained by acid hydrolysis using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 45 °C, varying the hydrolysis time from 15 up to 75 min. MET analysis showed the rod-like aspect and nanometric dimensions of NWC. The higher values of aspect ratio (L/D) were find on those NWC obtained from 45 min acid hydrolysis, and their thermal stability was suitable to be incorporated in a TPS/PCL matrix. The nanocomposites were obtained from the compatibilized blend of TPS/PCL 75/25 and NWCg by melt extrusion and injection molding using different contents of NWCg. The NWCg did not interfered on thermal stability of the material. On the other hand, NWCg increased their viscosities and water absorption resistance, as well some of mechanical properties. Both tensile strength and young's modulus were dramatically increased, respectively 80% and 5 times, with only 1,8 %wt of NWCg added.



## PUBLICAÇÕES

### Artigos científicos

CARMONA, V. B.; Oliveira, R. M.; Silva, W. T. L.; Mattoso, L. H. C.; Marconcini, J. M.,. Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization. **Industrial Crops and Products**. v. 43, p. 291-296, 2013.

CORRÊA, A. C.; TEIXEIRA, E. M.; CARMONA, V. B.; TEODORO, K. B. R.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Obtaining nanocomposites of polyamide 6 and cellulose whiskers via extrusion and injection molding. **Cellulose**. v. 21, p. 311-322, 2013.

CARMONA, V. B.; CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Kinetics of thermal degradation applied to biocomposites with TPS, PCL and sisal fibers by non-isothermal procedures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 115, p. 153-160, 2014.

CARMONA, V. B.; CORREA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Properties of a biodegradable ternary blend of thermoplastic starch (TPS), Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) (PCL) and Poly(Lactic Acid) (PLA). **Journal of Polymers and the Environment**. v. 23, p. 83-89, 2015.

PASCHOALIN, R. T.; CARMONA, V. B.; SENA, A. N.; MARQUES, A. C. P.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; MEDEIROS, E. S.; MENDES, J. F.; OLIVEIRA, J. E. Biodegradable polymer blend based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate Polymers**. v. 137, p. 452-458, 2016.

SIMÃO, J. A.; CARMONA, V. B.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; SANADI, A. R. Effect of fiber treatment condition and coupling agent on the mechanical and thermal properties in highly filled composites of sugarcane

bagasse fiber/PP. **Material Research**. Submetido em outubro/2015, em revisão.

### Trabalhos em congresso

MANOEL, A. F.; CARMONA, V. B.; FÉLIX, C. G. S.; GALVANI, F.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; MANTOVANI, G. L. Efeitos do processo de branqueamento de fibras nativas do pantanal. **In: 13º CBPol**, Fortaleza, 2015.

GALVANI, F.; SORRILHA, G. M.; CARMONA, V. B.; MARCONCINI, J. M.; FAVARO, S. P. Branqueamento de ráquis e casas de macaúba (*acromia aculeata* (JACQ.) LODD. ex mart) visando a obtenção de celulose. **In: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 8**, 2014, Juiz de fora. Anais... São Carlos: Embrapa Instrumentação; Campo Grande: Embrapa Gado de Corte; Juiz de Fora: Embrapa Gado de Leite, 2014. p. 310-313.

CARMONA, V. B.; GALVANI, F.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Branqueamento de folhas de gravatá (*Bromélia balansae*): obtenção e caracterização de celulose. **In: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 7.**; ESCOLA DE NANOTECNOLOGIA, 3., 2013, São Carlos, SP. Anais... São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2013. p. 205-207

CARMONA, V. B.; GALVANI, F.; JORGE, M. H. A.; SOARES, M. T. S.; MATTOSO, L. H. C. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from Gravatá leaves (*Bromelia Balansae* Mez). **In: ENCONTRO DA SBPMAT, 11.**; BRAZILIAN MRS MEETING, 11., 2012, Florianópolis, SC. Anais... Brasília, DF: CNPq, 2012.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
ÍNDICE DE TABELAS .....	xix
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	1
2 SÍNTESES E CONCEITOS FUNDAMENTAIS DO TRABALHO .....	5
2.1 Polímeros biodegradáveis .....	5
2.1.1 O amido nativo e a obtenção do TPS .....	6
2.1.2 Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) .....	7
2.1.3 Poli(ácido lático) (PLA) .....	8
2.2 Blendas poliméricas .....	9
2.2.1 Compatibilização de blendas poliméricas .....	13
2.3 Fibras vegetais .....	17
2.3.1 Fibras vegetais de gravatá e macaúba .....	18
2.3.2 Nanowhiskers de celulose (NWC) .....	20
2.4 Nanocompósitos poliméricos .....	21
2.4.1 NWC como cargas de reforço em nanocompósitos .....	22
2.4.2 Teoria da percolação .....	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	37
4.1 Materiais .....	37
4.2 Métodos .....	38
4.2.1 Processamento dos polímeros puros e das blendas poliméricas .....	38
4.2.2 Funcionalização de PCL e PLA com anidrido maleico via extrusão reativa .....	41
4.2.3 Processamento das blendas poliméricas compatibilizadas .....	42

4.2.4 NWC de gravatá (NWCg) e de macaúba (NWCg) .....	43
4.2.4.1 Pré-tratamento das fibras de gravatá e macaúba .....	43
4.2.4.2 Hidrólise ácida das fibras de gravatá e macaúba tratadas .....	44
4.2.5 Processamento dos nanocompósitos .....	45
4.2.6 Caracterização dos polímeros puros, das blendas poliméricas, das blendas poliméricas compatibilizadas e dos nanocompósitos .....	47
4.2.6.1 Reometria capilar .....	47
4.2.6.2 Microscopia eletrônica de varredura .....	48
4.2.6.2.1 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo .....	49
4.2.6.3 Análises térmicas .....	49
4.2.6.4 Ensaio mecânico .....	50
4.2.6.5 Absorção de umidade .....	51
4.2.7 Caracterização dos PCLgMA e PLAGMA .....	51
4.2.7.1 Rendimento da reação de funcionalização.....	51
4.2.7.2 Espectroscopia de infravermelho .....	52
4.2.7.3 Análise térmica .....	52
4.2.8 Caracterização das fibras de gravatá e macaúba " <i>in natura</i> " e pré- tratadas .....	53
4.2.8.1 Difração de raios-X .....	53
4.2.8.2 Microscopia eletrônica de varredura .....	54
4.2.8.3 Espectroscopia de infravermelho .....	54
4.2.8.4 Termogravimetria .....	54
4.2.9 Caracterização dos NWC de gravatá e macaúba .....	54
4.2.9.1 Microscopia eletrônica de transmissão .....	54
4.2.9.2 Difração de raios-X .....	55
4.2.9.3 Termogravimetria .....	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57
5.1 Caracterização das blendas a partir de TPS, PCL e PLA .....	57
5.1.1 Comportamento reológico dos polímeros puros e blendas binárias e ternárias .....	58
5.1.2 Análises morfológicas dos polímeros puros e blendas binárias e ternárias .....	65

5.1.3 Propriedades térmicas dos polímeros puros e blendas binárias e ternárias .....	70
5.1.4 Propriedades mecânicas dos polímeros puros e blendas binárias e ternárias .....	78
5.1.5 Absorção de umidade dos polímeros puros e blendas binárias e ternárias .....	81
5.2 Efeitos da adição de compatibilizante nas blendas poliméricas .....	85
5.2.1 Comportamento reológico das blendas compatibilizadas .....	86
5.2.2 Análises morfológicas das blendas compatibilizadas .....	89
5.2.3 Propriedades térmicas das blendas das blendas compatibilizadas ..	92
5.2.4 Propriedades mecânicas das blendas compatibilizadas .....	97
5.2.5 Absorção de umidade das blendas compatibilizadas .....	99
5.3 Caracterização dos NWC de gravatá e macaúba .....	101
5.4 Caracterização dos nanocompósitos biodegradáveis .....	113
5.4.1 Comportamento reológico dos nanocompósitos .....	114
5.4.2 Análises morfológicas dos nanocompósitos .....	118
5.4.3 Propriedades térmicas dos nanocompósitos .....	121
5.4.4 Propriedades mecânicas dos nanocompósitos .....	124
5.4.5 Absorção de umidade dos nanocompósitos .....	129
6 CONCLUSÕES .....	131
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	135
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	137
APÊNDICE A .....	151
APÊNDICE B .....	157
APÊNDICE C .....	159
APÊNDICE D .....	169



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 Propriedades do PCL (adaptado de [31]) .....	8
Tabela 2.2 Propriedades de 2 tipos de PLA (adaptado de [43]) .....	9
Tabela 2.3 Composição (% m/m) de algumas fibras vegetais e suas propriedades mecânicas comparadas com fibras sintéticas (adaptado de [67 – 71]) .....	17
Tabela 2.4 Dimensões de alguns NWC, com seus respectivos valores de L/D e limites de percolação (adaptado de [94]) .....	26
Tabela 4.1 Condições de processamento em extrusora dupla rosca dos TPS, PCL e PLA puros e de suas blendas poliméricas .....	40
Tabela 4.2 Condições de injeção dos corpos de prova dos TPS, PCL e PLA puros e de suas blendas poliméricas .....	40
Tabela 4.3 Codificação e composição dos PCLgMA e PLAGMA obtidos por extrusão reativa .....	42
Tabela 4.4 Codificação e composição das blendas TPS/PCL e TPS/PCL/PLA compatibilizadas .....	43
Tabela 4.5 Codificação das amostras de fibra de gravatá e macaúba, sob diferentes tratamentos de mercerização e branqueamento .....	44
Tabela 4.6 Codificação das amostras de NWC obtidos a partir de gravatá e macaúba sob diferentes tempos de hidrólise ácida e a partir das fibras branqueadas 1 ou 2 vezes .....	45
Tabela 4.7 Codificação e composição dos nanocompósitos de TPS .....	46
Tabela 4.8 Codificação e composição dos nanocompósitos de PCL .....	47
Tabela 4.7 Codificação e composição dos nanocompósitos a partir da blenda TPS/PCL .....	47
Tabela 5.1 Consistência dos materiais (K) e índices de pseudoplasticidade (n) dos TPS, PCL e PLA puros e de suas blendas poliméricas .....	63

Tabela 5.2 Composição dos TPS, PCL e PLA puros e de suas blends poliméricas em termos de substâncias voláteis, orgânicas e resíduos; e suas respectivas $T_{onset 1}$ e $T_{onset 2}$ .....	73
Tabela 5.3 Temperaturas de cristalização ( $T_C$ ), de fusão ( $T_m$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) para o PCL nos diferentes materiais, bem como seu respectivo índice de cristalinidade ( $X_C$ ) .....	76
Tabela 5.4 Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_C$ ), de fusão ( $T_m$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) para o PLA nos diferentes materiais, bem como seu respectivo índice de cristalinidade ( $X_C$ ) .....	77
Tabela 5.5 Propriedades mecânicas dos TPS, PCL e PLA puros e suas blends binárias e ternárias: resistência máxima à tração ( $\sigma_{max}$ ), deformação na ruptura ( $\epsilon$ ) e módulo elástico (E) .....	80
Tabela 5.6 Consistência dos materiais (K) e índices de pseudoplasticidades (n) das blends compatibilizadas .....	88
Tabela 5.7 Medidas dos diâmetros médios dos domínios de TPS nas blends TPS/PCL e TPS/PCL/PLA compatibilizadas e não compatibilizadas .....	91
Tabela 5.8 Temperaturas de cristalização ( $T_C$ ), de fusão ( $T_m$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) para o PCL presente nas blends poliméricas compatibilizadas, bem como seu respectivo índice de cristalinidade ( $X_C$ ) .	96
Tabela 5.9 Temperaturas de cristalização ( $T_C$ ), de fusão ( $T_m$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) para o PLA presente nas blends poliméricas compatibilizadas, bem como seu respectivo índice de cristalinidade ( $X_C$ )..	96
Tabela 5.10 Propriedades mecânicas das blends compatibilizadas: resistência máxima à tração ( $\sigma_{max}$ ), deformação na ruptura ( $\epsilon$ ) e módulo elástico (E) .....	98
Tabela 5.11 Valores de $I_C$ , $T_{onset}$ e dimensões dos NWCg .....	105

Tabela 5.12 Valores de $I_C$ , $T_{onset}$ e dimensões dos NWCm .....	105
Tabela 5.13 Consistência dos materiais (K) e índices de pseudoplasticidades (n) dos nanocompósitos .....	117
Tabela 5.14 $T_{onset 1}$ e $T_{onset 2}$ dos nanocompósitos obtidos a partir da blenda TPS/PCL .....	122
Tabela 5.15 Temperaturas de cristalização ( $T_C$ ), de fusão ( $T_m$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) para o PCL presente nanocompósitos, bem como seu respectivo índice de cristalinidade ( $X_C$ ) .....	123
Tabela 5.16 Propriedades dos nanocompósitos obtidos a partir da blenda TPS/PCL: resistência máxima à tração ( $\sigma_{max}$ ), deformação na ruptura ( $\epsilon$ ) e módulo elástico (E) .....	125
Tabela A.1 Temperaturas de cristalização ( $T_C$ ), de fusão ( $T_m$ ), de transição vítrea ( $T_g$ )* e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) para o PCLgMA e PLAGMA, bem como seus respectivos índices de cristalinidade ( $X_C$ ) .....	155
Tabela C.1 $T_{onset}$ , teores de resíduos e $I_C$ das fibras de gravatá e de macaúba " <i>in natura</i> ", mercerizadas e branqueadas .....	161





## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 Fluxograma esquemático com a classificação dos principais polímeros biodegradáveis .....	5
Figura 2.2. Estruturas químicas da amilose (a) e amilopectina (b) .....	7
Figura 2.3 Representação esquemática dos processos de quebra e deformação das gotas, sob fluxo cisalhante (adaptado de [52]) .....	12
Figura 2.4 Representação esquemática das principais morfologias encontradas em blendas poliméricas (adaptado de [53]) .....	13
Figura 2.5 Supressão da coalescência: Uma interfase constituída por um copolímero em bloco ou polímero funcionalizado atua na interface de duas gotas dificultando o fenômeno da coalescência (adaptados de [52])	14
Figura 2.6 Fotos de gravatá (a) e de macaúba (b), com seus respectivos frutos no detalhe .....	19
Figura 2.7 Estrutura química da celulose (adaptado de [74]) .....	20
Figura 2.8. Obtenção de NWC a partir da hidrólise ácida de uma fibra vegetal (adaptado de [18]) .....	21
Figura 2.9 Representação de um material quase-isotrópico .....	24
Figura 2.10 Esquema do modelo de séries-paralelas .....	25
Figura 4.1 Formulação das blendas poliméricas a base de TPS, PCL e PLA. Os números abaixo dos componentes significam a fração mássica utilizada de cada um dos componentes .....	39
Figura 5.1 Imagem dos corpos de prova dos TPS, PCL e PLA puros e de suas blendas poliméricas. Da esquerda para direita: TPS, PCL, PLA, TPS/PCL (25/75, 50/50, 75/25), TPS/PLA (25/75, 50/50, 75/25), PCL/PLA (25/75, 50/50, 75/25) e TPS/PCL/PLA (25/25/50, 25/50/25, 50/25/25, 33/33/33) .....	57
Figura 5.2 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas para os TPS, PCL e PLA puros em diferentes temperaturas	58
Figura 5.3 Razão de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os TPS, PCL e PLA puros .....	59
Figura 5.4 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas para as blendas poliméricas a 150 °C (exceto TPS/PCL: 130 °C)	61

Figura 5.5 Fotomicrografias de MEV de TPS plastificado com ureia com aumento de 1000x (a) e 200x(b).....	65
Figura 5.6 Fotomicrografias de MEV de PCL (a) e PLA (b).....	66
Figura 5.7 Fotomicrografias de MEV das blendas PCL/PLA com 5000x de aumento, e suas respectivas formulações .....	66
Figura 5.8 Fotomicrografias de MEV das blendas TPS/PCL (à esquerda) e TPS/PLA (à direita) tratadas com HCl com 1000x de aumento, e suas respectivas formulações.....	67
Figura 5.9 Fotomicrografias de MEV das blendas ternárias tratadas com HCl com 1000x de aumento, e suas respectivas formulações .....	69
Figura 5.10 Curvas TG e DTG dos TPS, PCL e PLA puros, sob atmosfera de ar sintéticos e taxa de aquecimento de 10 °/min	70
Figura 5.11 Curvas TG e DTG das blendas poliméricas, sob atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °/min.....	71
Figura 5.12 Curvas DSC (resfriamento e 2 ° aquecimento) dos TPS, PCL e PLA puros e de suas blendas binárias e ternárias, a taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min .....	74
Figura 5.13 Curvas Tensão-Deformação dos TPS, PCL e PLA puros .....	78
Figura 5.14 Curvas Tensão-Deformação das blendas binárias e ternárias	79
Figura 5.15 Curvas de Absorção de umidade vs. tempo dos TPS, PCL e PLA puros .....	82
Figura 5.16 Curvas de Absorção de umidade vs. tempo das blendas binárias e ternárias .....	83
Figura 5.17 Valores do teor de absorção de umidade no equilíbrio em função do teor de TPS presente nos materiais .....	84
Figura 5.18 Imagem dos corpos de prova das blendas compatibilizadas. Da esquerda para direita: TPS/PCL (I, II, III e IV) e TPS/PCL/PLA (I, II e III) .....	85
Figura 5.19 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas para as blendas TPS/PCL compatibilizadas a 130 °C e TPS/PCL/PLA compatibilizadas a 150 °C .....	86
Figura 5.20 Fotomicrografias de MEV das blendas TPS/PCL 50/50, TPS/PCL I e TPS/PCL II, com 1000x de aumento .....	89

Figura 5.21 Fotomicrografias de MEV das blendas TPS/PCL/PLA 50/25/25, TPS/PCL/PLA I, TPS/PCL/PLA II e TPS/PCL/PLA III, com 1000x de aumento .....	90
Figura 5.22 Fotomicrografias de MEV das blendas TPS/PCL 75/25, TPS/PCL III e TPS/PCL IV, com 1000x de aumento .....	92
Figura 5.23 Curvas TG e DTG das blendas poliméricas compatibilizadas, sob atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °/min .....	93
Figura 5.24 Curvas DSC (resfriamento e 2 ° aquecimento) das blendas compatibilizadas, a taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min .....	95
Figura 5.25 Curvas tensão-deformação das blendas compatibilizadas .....	97
Figura 5.26 Curvas de Absorção de umidade vs. tempo das blendas compatibilizadas .....	100
Figura 5.27 Imagens dos NWCg e NWCm com suas respectivas codificações .....	102
Figura 5.28 Fotomicrografias de MET das amostras de NWCg com suas respectivas codificações e escalas de aumento .....	103
Figura 5.29 Fotomicrografias de MET das amostras de NWCm com suas respectivas codificações e escalas de aumento .....	104
Figura 5.30 Histogramas com as medidas de comprimento e de diâmetros dos NWCg .....	107
Figura 5.31 Histogramas com as medidas de comprimento e de diâmetro dos NWCm .....	108
Figura 5.32 Perfis de DRX dos NWCg obtidos após 1 (a) ou 2 (b) branqueamentos da fibra de gravatá .....	109
Figura 5.33 Perfis de DRX dos NWCm obtidos após 1 (a) ou 2 (b) branqueamentos da fibra de macaúba .....	110
Figura 5.34 Curvas TG e DTG dos NWCg, em atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °C/min .....	111
Figura 5.35 Curvas TG e DTG dos NWCm, em atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °C/min .....	112
Figura 5.36 Imagem dos corpos de prova dos nanocompósitos. De cima para baixo: TPS/PCL 75/25, TPS/PCL III, 1,8TPS/PCL, 3,6TPS/PCL e 7,2TPS/PCL .....	113
Figura 5.37 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas para os nanocompósitos de TPS e PCL a 130 °C .....	114

Figura 5.38 Razões de viscosidade em função da taxa de cisalhamento entre os nanocompósitos de TPS e de PCL a 130 °C .....	115
Figura 5.39 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, obtidas para os nanocompósitos das blendas de TPS e PCL a 130 °C ....	116
Figura 5.40 Fotomicrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos 1,8TPS/PCL (à esquerda) e 7,2TPS/PCL (à direita) com seus respectivos aumentos. Imagens acima e abaixo são de amostras tratadas com HCl, e ao centro são de amostras não tratadas com HCl ....	119
Figura 5.41 Curvas TG/DTG dos nanocompósitos obtidos da blenda TPS/PCL, sob atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °C/min .....	121
Figura 5.42 Curvas DSC dos nanocompósitos a partir de PCL puro (a) e a partir das blendas TPS/PCL (b), com taxa de aquecimento de 10°C/min .....	123
Figura 5.43 Curvas tensão-deformação dos nanocompósitos obtidos a partir da blenda TPS/PCL .....	125
Figura 5.44 Módulo Elástico em função do teor de NWC: comparação entre os valores experimentais e os previstos pelos modelos de Halpin-Kardos e de Ouali .....	127
Figura 5.45 Curvas de absorção de umidade vs. tempo dos nanocompósitos obtidos a partir das blendas TPS/PCL .....	129
Figura A.1 Imagens dos PCLgMA e PLAGMA obtidos .....	151
Figura A.2 Rendimento das reações de funcionalização de PCL e PLA com anidrido maleico (%) em função do teor de L101 (%) .....	152
Figura A.3 Espectros de FTIR dos PCLgMA (a) e PLAGMA (b), com os respectivos PCL e PLA puros .....	152
Figura A.4 Curvas DSC dos PCLgMA (resfriamento e 2º aquecimento) (a) e dos PLAGMA (2º aquecimento) (b), a taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min .....	154
Figura B.1 Histogramas com as medidas do diâmetro dos domínios de TPS nas blendas TPS/PCL 50/50 (a), TPS/PCL I (b) e TPS/PCL II (c) .....	157
Figura B.2 Histogramas com as medidas do diâmetro dos domínios de TPS nas blendas TPS/PCL/PLA 50/25/25 (a), TPS/PCL/PLA I (b), TPS/PCL/PLA II (c) e TPS/PCL/PLA III (d) .....	157

Figura C.1 Imagens das fibras de gravatá e de macaúba "in natura", mercerizadas e branqueadas, com suas respectivas codificações .....	159
Figura C.2 Perfis de DRX das fibras "in natura", mercerizadas e branqueadas .....	160
Figura C.3 Curvas TG/DTG das fibras de gravatá e de macaúba "in natura", mercerizadas e branqueadas, em atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °C/min .....	163
Figura C.4 Espectros de FTIR das fibras de gravatá e de macaúba "in natura", mercerizadas e branqueadas .....	165
Figura C.5 Fotomicrografias de MEV das superfícies das fibras de gravatá "in natura" e mercerizadas (à esquerda) e branqueadas (à direita) .....	166
Figura C.6 Fotomicrografias de MEV das superfícies das fibras de macaúba "in natura" e mercerizadas (à esquerda) e branqueadas (à direita) .....	167
Figura D.1 Deconvoluções em picos dos difratogramas de DRX das fibras de gravatá "in natura", mercerizadas e branqueadas .....	169
Figura D.2 Deconvoluções em picos dos difratogramas de DRX das fibras de macaúba "in natura", mercerizadas e branqueadas .....	170
Figura D.3 Deconvoluções em picos dos difratogramas de DRX dos NWCg .....	171
Figura D.4 Deconvoluções em picos dos difratogramas de DRX dos NWCm .....	172



## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A utilização dos plásticos convencionais tais como polietileno (PE), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e polipropileno (PP) se tornou frequente desde a primeira metade do século passado. Leves, resistentes, produzidos a baixo custo e fáceis de processar, estes tipos de materiais podem muitas vezes substituir com vantagem metais e a madeira em diferentes aplicações. No entanto, devido à sua grande quantidade utilizada associada ao descarte inadequado e baixas taxas de biodegradação, eles podem causar impactos ambientais negativos. Alternativas como reciclagem de plásticos e a substituição dos plásticos convencionais por polímeros biodegradáveis vem sendo estudadas para contornar estes problemas [1].

O amido desponta como um importante polímero biodegradável e de fonte renovável. Ele ocorre naturalmente e em abundância na forma de grânulos como um biopolímero e pode ser obtido com baixo custo [2]. O amido granular nativo se submetido à pressão, cisalhamento, temperatura na faixa de 100-150°C e na presença de um plastificante pode ser fundido e processado por técnicas convencionais de processamento de polímeros, como a extrusão. Apesar de o amido termoplástico (TPS) apresentar estas vantagens, ele apresenta propriedades mecânicas que limitam suas aplicações, além de apresentar grande sensibilidade à umidade e ser susceptível à retrogradação [3]. Tais inconvenientes levam à necessidade de misturar o TPS com outros biopolímeros para preservar a biodegradabilidade do material e alterar suas propriedades mecânicas.

A poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) é um poliéster semicristalino linear com baixas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) (-60 °C e 60°C, respectivamente) e totalmente biodegradável. Atualmente, a maior parte das suas aplicações está relacionada com sua compatibilidade com diversos materiais poliméricos. Além disso, sua alta flexibilidade o conduz a aplicações em materiais rígidos e poliuretanas como agentes tenacificantes. A adição de PCL mesmo em baixas concentrações pode atenuar algumas deficiências do TPS incluindo baixa resistência mecânica e sensibilidade à umidade [4 - 8].

O poli(ácido láctico) (PLA) é um poliéster termoplástico alifático e biodegradável, produzido a partir de fontes renováveis e sintetizados pela polimerização do ácido láctico [9]. O PLA é um dos polímeros biodegradáveis mais estudados e utilizados em aplicações desde biomédicas até embalagens plásticas, e é conhecido por ser muito rígido. Misturar PLA ao TPS é uma alternativa para aumentar a rigidez do TPS, bem como diminuir sua sensibilidade à umidade, e ainda diminuir o custo de produtos produzidos à base de PLA [10 -15].

Apesar da existência de estudos de blendas de TPS/PLA e TPS/PCL, existem pouquíssimos estudos da blenda ternária TPS/PLA/PCL, a qual pode potencialmente aliar a rigidez do PLA com a flexibilidade e boa processabilidade do PCL e com o baixo custo, abundância e alta taxa de biodegradação do TPS.

Além da busca por novas propriedades de materiais poliméricos a partir da mistura física de um ou mais polímeros, pode-se obter novos materiais com diferentes propriedades através da incorporação de cargas de reforço em uma matriz polimérica, obtendo-se os materiais compósitos. Se o reforço contar com pelo menos uma dimensão nanométrica, estes materiais serão denominados nanocompósitos. O Interesse no estudo de nanocompósitos se baseia no fato de que com pequenas quantidades de reforço (até 5% m/m) pode se elevar significativamente propriedades mecânicas, térmicas e de barreira [16].

Nanoestruturas de celulose podem ser obtidas a partir de diferentes fontes e apresentam diferentes propriedades e dimensões, geralmente na forma de fibras, resultando em diferentes desempenhos como agente de reforço em matrizes poliméricas [17]. Estas nanoestruturas de celulose, quando com formatos aciculares e com dimensões entre 100 – 500 nm de comprimento e 5 – 50 nm de diâmetros, são conhecidas como nanowhiskers de celulose (NWC).

Estudos anteriores [18, 19] mostraram o potencial de obtenção de nanoestruturas de celulose a partir do gravatá (*Bromelia balansae*) e de macaúba (*Acrocomia aculeata*), as quais são espécies vegetais de uma bromeliácea e de uma palmeira, respectivamente. Ambas são espécies



vegetais nativas com cadeias de produção não estabelecidas, e que ainda não existem informações na literatura científica sobre suas utilizações como fonte de extração de NWC.

Neste sentido, o objetivo principal deste estudo foi o desenvolvimento de blendas a partir de TPS, PCL e PLA, e da extração de NWC a partir de gravatá e de macaúba para o desenvolvimento de nanocompósitos biodegradáveis. O desenvolvimento destes novos materiais visa aplicações agrícolas, como para produção tubetes de plantio, filmes de recobrimento de solos e suportes para liberação controlada de nutrientes e agrotóxicos; e que ainda possam ser obtidos por métodos convencionais de processamento, como extrusão e moldagem por injeção.

Para que o objetivo principal fosse alcançado, os seguintes objetivos específicos foram cumpridos:

- ✓ Desenvolver blendas binárias e ternárias de TPS, PCL e PLA variando-se o teor de cada componente em 25% (m/m), e caracterizá-las quanto às suas propriedades reológicas, morfológicas, térmicas, mecânicas e de absorção de umidade,
- ✓ Funcionalizar PCL e PLA com anidrido maleico via extrusão reativa, e aplicá-los nas blendas com TPS visando uma melhor compatibilidade com o TPS;
- ✓ Extrair NWC a partir das fibras de gravatá e macaúba via hidrólise ácida em diferentes tempos de hidrólise, e caracterizá-los em relação à sua estrutura, morfologia e propriedades térmicas; e
- ✓ Avaliar a influência da incorporação do NWC em uma blenda selecionada durante o trabalho, a qual reunisse alto teor de TPS, boas características de processabilidade e propriedades superiores se comparadas àquelas do TPS puro.



## 2 SÍNTESE E CONCEITOS FUNDAMENTAIS DO TRABALHO

### 2.1 Polímeros Biodegradáveis

Polímeros biodegradáveis são aqueles cuja degradação pode ocorrer devido à ação de micro-organismos tais como bactérias, fungos e algas, gerando fragmentos de baixa massa molar como fonte de carbono ou nitrogênio a esses microrganismos [20]. Os polímeros biodegradáveis sofrem decomposição gerando dióxido de carbono, metano, água e húmus, onde o mecanismo predominante é a ação enzimática de microrganismos, e estes podem ser medidos por testes padrão, em condições ambientais específicas sob um período de tempo determinado.

Eles vêm sendo utilizados em diversas aplicações como, por exemplo, encapsulamento de sementes, liberação controlada de fármacos e defensivos agrícolas, recobrimento de plantações, contenção de encostas para evitar erosão e embalagens descartáveis [21]. A Figura 2.1 apresenta um fluxograma esquemático classificando polímeros biodegradáveis quanto à sua fonte, e dá uma visão geral sobre os polímeros biodegradáveis disponíveis.

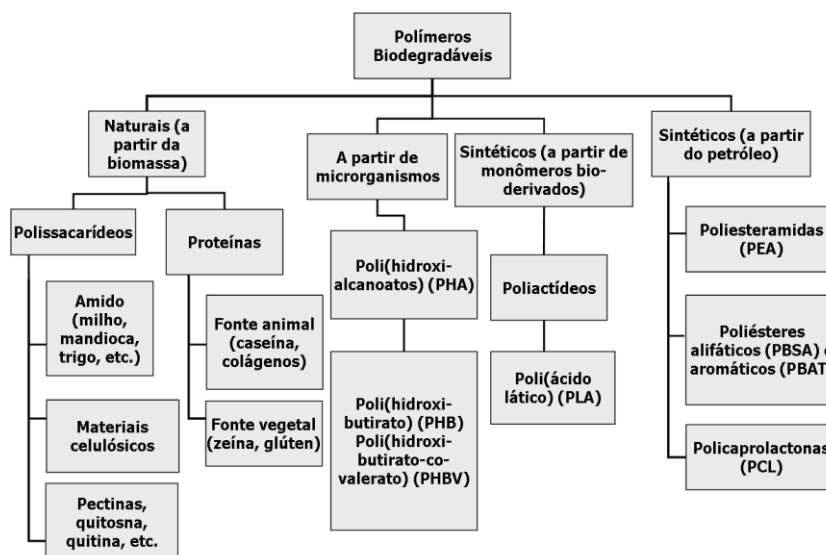


Figura 2.1 Fluxograma esquemático com a classificação dos principais polímeros biodegradáveis (adaptado de [19]).

Dentre os diversos polímeros biodegradáveis apresentados na Figura 2.1, será dado lugar de destaque àqueles que são temas de estudo do

presente trabalho: amido, PCL, PLA e celulose. As seções seguintes tratam com maior especificidade a respeito destes polímeros biodegradáveis.

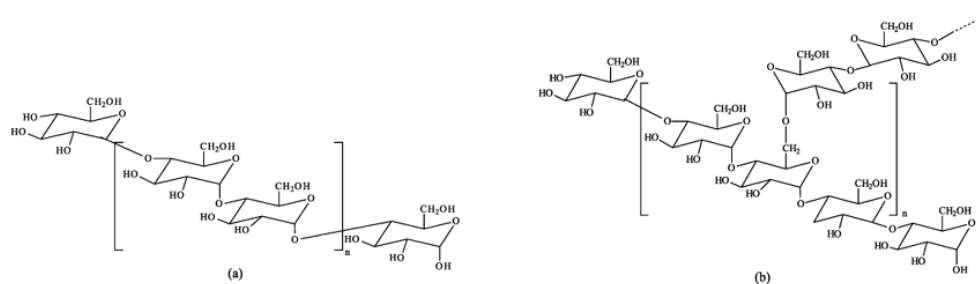
### **2.1.1 O amido nativo e a obtenção do TPS**

O amido é uma das fontes de carboidratos mais abundantes encontradas na natureza. Ele é armazenado nas plantas (especialmente no milho, trigo, batata e mandioca) sob a forma de grânulos com diferentes tamanhos, formas, associações e composição (glicosídeos, proteínas, lipídeos, proteínas e minerais), as quais são dependentes de sua origem botânica e geográfica [2].

Os grânulos são compostos basicamente por dois tipos de polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, e suas proporções variam também em função da origem amido. Grande parte dos amidos, tais como o de milho, de trigo e de batata, contém de 20 a 30% (m/m) de amilose [22].

A amilose é uma molécula essencialmente linear, constituída por unidades de  $\alpha$ -1,4-D-glicopirranose. A massa molar da amilose é da ordem de  $10^5$  a  $10^6$  g/mol e o seu grau de polimerização médio é de 300 a 5000. Já a amilopectina é uma molécula maior que a amilose, com massa molar da ordem de  $10^6$  a  $10^9$  g/mol e grau de polimerização em torno de  $8 \times 10^3$  a  $13 \times 10^3$  g/mol. Ela é um componente do amido ramificado e é formado por cadeias contendo ligações  $\alpha$  - 1,4, mas que apresentam ramificações através de ligações  $\alpha$  - 1,6. Estas ramificações possuem um comprimento de 20 a 25 unidades de glicose [23, 24].

A representação das estruturas químicas da amilose e da amilopectina pode ser verificada na Figura 2.2 a seguir.



**Figura 2.2. Estruturas químicas da amilose (a) e amilopectina (b) [25].**

O amido granular e nativo não possui características de um material termoplástico. No entanto, o amido quando submetido à pressão, cisalhamento, temperaturas na faixa de 100-150°C e na presença de água e plastificantes como glicerol, sorbitol, ureia, formamida, entre outros, se transforma em um material fundido, onde a estrutura semicristalina original do grânulo é destruída. Esse material é denominado amido termoplástico (TPS) e possui características de materiais termoplásticos e pode ser processado por métodos convencionais [26, 27].

Apesar de o TPS apresentar vantagens como ser produzido a baixo custo e ser obtido a partir de fontes renováveis e abundantes, ele apresenta algumas características que limitam suas aplicações. O TPS possui propriedades mecânicas inferiores à de outros plásticos convencionais, além de estas propriedades serem muito sensíveis à umidade presente no material. Fatores como teor de plastificante, cristalinidade e condições de processamento também influenciam significativamente as propriedades finais do TPS [28]. No entanto, com a adição de cargas de reforços e misturando-o com outros polímeros biodegradáveis é possível solucionar estes problemas e obter um material com mais baixo custo e biodegradável.

### 2.1.2 Poli(ε-caprolactona) (PCL)

O PCL é um poliéster alifático composto por unidades repetitivas de hexanoato, sintetizado via polimerização por abertura de anel (*ring open polymerization* “ROP”) do monômero cíclico ε-caprolactona [29]. Ele é um

polímero semicristalino com até 69% de cristalinidade e algumas das suas propriedades estão apresentadas na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1 Propriedades do PCL (adaptado de [30]).**

Propriedades	Valores
Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )	-65 - -60 °C
Temperatura de fusão ( $T_m$ )	56 – 65 °C
Temperatura de degradação térmica	350 °C
Resistência à tração ( $\sigma_{max}$ )	4 – 78,5 MPa
Módulo elástico ( $E$ )	0,21 – 0,44 GPa
Deformação na ruptura ( $\epsilon$ )	20 – 1000 %

A biodegradação do PCL ocorre a partir de alguns meses e pode levar até alguns anos, dependendo da massa molar, grau de cristalinidade e as condições de degradação [30-37]. O mecanismo de degradação do PCL está associado à quebra de final de cadeias em altas temperaturas enquanto que em baixas temperaturas ele é degradado pela quebra aleatória das cadeias [37]. A degradação do PCL é autocatalisada pela liberação de ácido carboxílico durante sua hidrólise [31] e também pode ser catalisada pela ação de enzimas [36].

O PCL é miscível/parcialmente miscível com uma grande variedade de polímeros, e pode ser compatível mecanicamente com PE, PP, borracha natural e PVA [32-34]. O PCL tem um grande campo de aplicações médicas na produção de suturas [37, 38], liberação controlada de fármacos [32, 36], em microeletrônica [39], como adesivo [37] e indústria de embalagens [35]. Seu vasto campo de aplicação e interessantes propriedades tornam o PCL um polímero muito útil, uma vez que suas propriedades podem ser alteradas e seu custo reduzido, caso seja misturado a outros tipos de materiais.

### 2.1.3 Poli(ácido lático) (PLA)

O PLA é um poliéster alifático, que pode ser produzido a partir de fontes renováveis [12, 40]. O ácido lático utilizado para sua obtenção pode ser obtido pela fermentação de amido, materiais lignocelulósicos e açúcares [9].

Geralmente, os PLA comerciais são copolímeros de poli(L-ácido láctico) (PLLA) e poli(D, L-ácido láctico), os quais são produzidos a partir de L-lactídeos e D, L-lactídeos, respectivamente. A razão entre os enantiômeros L- e D,L- afeta as propriedades do PLA ,como a temperatura de fusão e a cristalinidade.

As principais aplicações do PLA tem se dado na área biomédica, como sistemas de liberação controlada de fármacos e próteses ortopédicas [41] e em embalagens [42]. Entre suas principais limitações estão seu preço elevado comparado com polímeros convencionais e sua baixa flexibilidade. A Tabela 2.2 mostra algumas propriedades de dois tipos de PLA.

**Tabela 2.2 Propriedades de 2 tipos de PLA (adaptado de [42]).**

<b>Propriedades</b>	<b>NatureWorks</b>	<b>Biomer L9000</b>
Índice de Fluidez (g/10 min)	2,4 - 4,3	3-6
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,25	1,25
Resistência à tração no escoamento (MPa)	53	70
Deformação à ruptura (%)	1,0 – 10,0	2,4
Módulo elástico (GPa)	3,5 - 4,5	3,6
HDT (°C)	40 - 45	-
Temperatura de amolecimento VICAT (°C)	-	56
Temperatura de fusão (°C)	120 - 180	-

A degradação do PLA ocorre pela cisão aleatória das cadeias da macromolécula. De acordo com Sodergard & Stolt [43], a termodegradação do PLA pode ocorrer devido a muitas razões, como hidrólise pela presença de umidade, cisão aleatória por oxidação, transesterificação inter e intramolecular.

Na natureza, a degradação do polímero é induzida pela temperatura, hidrólise, atividade enzimática, oxidação e fotólise [44]. O PLA é capaz de se decompor em CO<sub>2</sub> e água em composteiras em menos de 90 dias [45].

## **2.2 Blendas poliméricas**

Blendas poliméricas são materiais poliméricos obtidos a partir da mistura física de 2 ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles. Atualmente, o desenvolvimento de blendas poliméricas

compreende um dos meios mais importantes para a obtenção de novos materiais poliméricos, uma vez que podem ser obtidos com menor custo e tempo se comparados à síntese e produção de novos polímeros [46].

O fator mais importante no desenvolvimento de uma blenda polimérica é o estado de mistura entre seus componentes, pois as propriedades do material dependerão da morfologia, composição química, da viscosidade dos componentes, do número de fases presentes e também da adesão interfacial entre elas. Neste contexto, as blends poliméricas podem ser classificadas quanto à sua miscibilidade e compatibilidade [46, 47].

Uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos polímeros se misturam intimamente formando apenas uma fase. Do ponto de vista termodinâmico, a miscibilidade pode ser definida pela seguinte relação:

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

A equação 2.1 define o critério de equilíbrio termodinâmico entre dois polímeros em uma mistura. Este comportamento é dado pela variação de energia livre de Gibbs, e esta deve ser negativa para que ocorra a miscibilidade ( $\Delta G_m < 0$ ). Uma vez que o termo  $T\Delta S_m$  contribuirá com pequenos valores positivos ( $T > 0$  e  $\Delta S_m > 0$ ), então a condição termodinâmica  $\Delta G_m < 0$  depende quase que exclusivamente de que o valor de  $\Delta H_m$  seja negativo. Para isto ocorrer, deve haver interações intermoleculares específicas entre os polímeros que constituem a blenda polimérica, como ligações de hidrogênio ou interações dipolo-dipolo.

Já o termo “compatibilidade” é mais abrangente que “miscibilidade”. A compatibilidade está relacionada com as propriedades finais da blenda e suas aplicações, ou ainda se o material atende determinada necessidade apresentando alguma propriedade desejada. A compatibilidade de uma blenda não depende necessariamente da sua miscibilidade e, como exemplo pode-se citar a tenacificação de polímeros frágeis com a adição de borrachas visando aumentar a resistência ao impacto do material.



Além de critérios termodinâmicos, a microrreologia da mistura pode fornecer informações a respeito da morfologia e propriedades das blendas poliméricas. A microrreologia é justamente o campo da reologia que correlaciona, a partir da composição e propriedades reológicas dos componentes das blendas, os aspectos de fluxo e processamento de sistemas poliméricos com a morfologia final do sistema [46-48]. A microrreologia torna-se importante no estudo de blendas poliméricas imiscíveis por se tratar de uma ferramenta valiosa no desenvolvimento da morfologia do sistema, a qual influencia diretamente as propriedades finais do material.

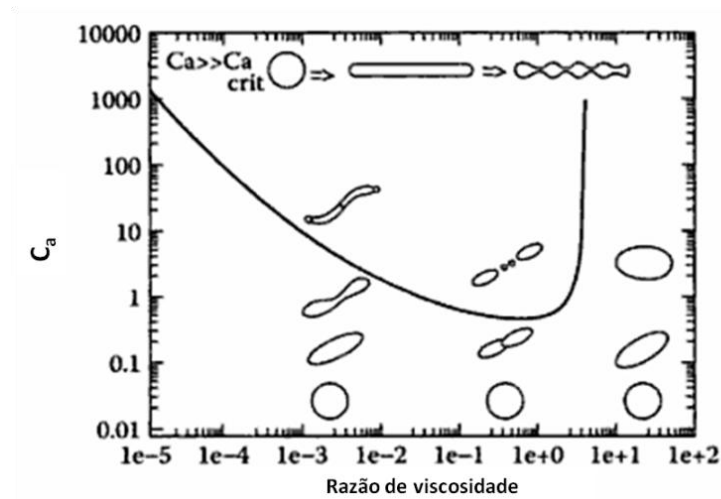
A morfologia final da blenda é função do equilíbrio e competição entre dois processos conhecidos como cominuição (deformação e quebra da gota) e coalescência (colisão e união física de duas ou mais partículas em uma só) [49]. Taylor em 1934 [50] estimou e relacionou o tamanho crítico da gota de um fluido newtoniano disperso em uma matriz newtoniana a partir da relação entre o número de capilaridade ( $Ca$ ) e a razão de viscosidade ( $\eta_r$ ) entre os 2 fluidos; sendo  $Ca$  a relação entre forças de cisalhamento e interfaciais na partícula, e  $\eta_r$  a razão entre a viscosidade da fase dispersa ( $\eta_d$ ) e a viscosidade da fase matriz ( $\eta_m$ ), conforme indicado abaixo:

$$\eta_r = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad \text{e} \quad Ca = \frac{\dot{\gamma} \eta_m D}{2\Gamma} \quad (2.2)$$

Onde  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento;  $D$  é o diâmetro da gota e  $\Gamma$  é a tensão de interfacial. Desta forma, se  $Ca$  for pequeno, as forças interfaciais são dominantes e a gota é estável. Mas acima de um valor crítico de  $Ca$  ( $Ca_{crit}$ ) a gota torna-se instável e se rompe (fenômeno da cominuição) [46].

A Figura 2.3 ilustra como se relaciona o  $Ca$  com  $\eta_r$ , e mostra o processo de cominuição em um fluxo puramente cisalhante: acima da curva tem-se a região de instabilidade da gota, propiciando sua deformação e

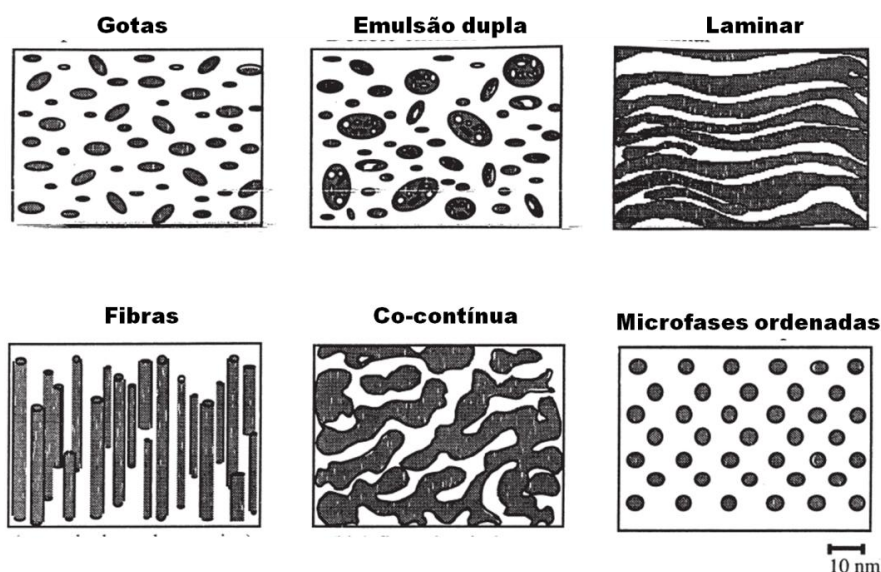
eventual quebra; já abaixo da curva a gota é estável e expõe-se apenas a pequenos níveis de deformação.



**Figura 2.3** Representação esquemática dos processos de quebra e deformação das gotas, sob fluxo cisalhante (adaptado de [51]).

Pela Figura 2.3 e equação 2.2, fica evidenciado a importância da  $\eta_r$  ser próximo a 1 e da  $\eta_m$  ser alta, para assim se obter uma morfologia com boa dispersão. Além do fluxo por cisalhamento, o fluxo elongacional também exerce papel fundamental na morfologia da blenda, auxiliando no processo de cominuição das partículas mesmo quando  $\eta_r > 4$  [47].

Algumas morfologias típicas de blendas poliméricas imiscíveis são apresentadas na Figura 2.4.



**Figura 2.4** Representação esquemática das principais morfologias encontradas em blendas poliméricas (adaptado de [52]).

Como já citado anteriormente, a morfologia resultante em blendas poliméricas é resultado de diversos fatores, é um grande desafio de ordem técnica seu alcance e controle. Como exemplo da ilustração na Figura 2.4, estão apresentadas morfologias de blendas de diferentes polímeros, onde eram visadas diferentes propriedades: controle dimensional pela absorção de água (morfologia em gotas), tenacificação (emulsão dupla), de barreira (lamelar), expansão térmica (fibras), condutividade elétrica (co-contínua) e processabilidade e lubrificação (microfase ordenada) [52].

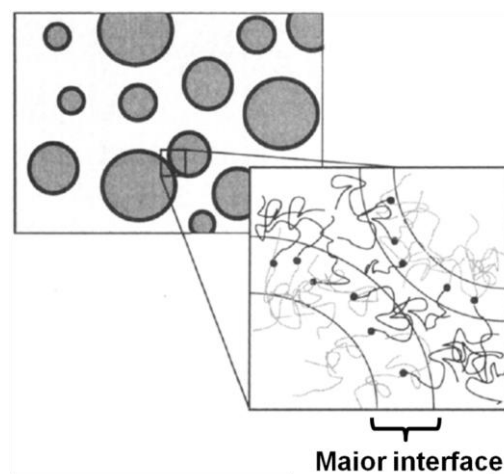
Boa parte das blendas imiscíveis é incompatível mecanicamente. Tal comportamento ocorre devido à falta de interações suficientes entre os polímeros resultando em uma grande tensão interfacial no fundido e também a uma baixa adesão interfacial no sólido, que acarretará em falhas mecânicas através destes defeitos.

### 2.2.1 Compatibilização de blendas poliméricas

Esta possível falta de interação entre os polímeros constituintes de uma blenda polimérica citada acima pode ser contornada pela adição de um agente

compatibilizante. O papel deste agente compatibilizante é exatamente o de gerar uma interpenetração parcial de ambos os polímeros nas suas interfaces, gerando uma diminuição na tensão interfacial entre os componentes da mistura e, conseqüentemente, aumentando tamanho da interface, podendo ser criada uma “interfase” [53].

A Figura 2.5 ilustra esquematicamente a estabilização das gotas dispersas contra a coalescência em blendas compatibilizadas.



**Figura 2.5 Supressão da coalescência: Uma interfase constituída por um copolímero em bloco ou polímero funcionalizado atua na interface de duas gotas dificultando o fenômeno da coalescência (adaptados de [51]).**

De acordo com a ilustração na Figura 2.5, a interface consiste de uma camada (ou camadas) do copolímero, ou agente compatibilizante. Termodinamicamente, o segmento do polímero da fase matriz está localizado na superfície externa da gota dispersa, uma vez que é imiscível com a mesma. Portanto, a fase dispersa pode ser considerada recoberta por uma “proteção” composta pelo compatibilizante, a qual esta cercada pela fase matriz. Mesmo com o fluxo da fase matriz agindo sobre as gotas dispersas, os compatibilizantes presentes nas interfaces não permitem que as gotas dispersas se reorganizem e coalesçam. E desta forma, havendo quantidade suficiente de compatibilizante nas interfaces, haverá a formação de uma “interfase” que suprimirá o fenômeno da coalescência. De fato, com pequenas

quantidades de agente compatibilizante já é possível fornecer impedimentos estéricos suficientes para impor obstáculos à coalescência das partículas [51].

Morfologicamente, a adição de um compatibilizante é capaz de reduzir o tamanho das gotas da fase dispersa dificultando o fenômeno da coalescência e estabilizando a morfologia obtida. Esta redução no tamanho da fase dispersa está diretamente ligada com a redução na tensão interfacial, conforme a relação de Wu [54] para uma morfologia de dispersão de gotas:

$$D = \frac{4\Gamma \eta_r^{\pm 0,84}}{\dot{\gamma} \eta_m} \quad (2.3)$$

Onde  $D$  é o diâmetro da gota da fase dispersa,  $\Gamma$  é a tensão interfacial entre a gota e a matriz,  $\eta_r$  é a razão de viscosidade entre as fases dispersa e matriz (o sinal positivo do expoente se aplica quando  $\eta_r > 1$ , e se aplica o sinal negativo quando  $\eta_r < 1$ ),  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento e  $\eta_m$  é a viscosidade da fase matriz.

Existe uma série de estratégias disponíveis para se compatibilizar blendas poliméricas baseadas na adição de diferentes tipos de agentes compatibilizantes. Entre elas, pode se citar a adição de copolímeros em blocos ou polímeros enxertados, polímeros reativos, substâncias de baixo peso molecular, agentes reticuladores, ionômeros, polímeros parcialmente miscíveis com as outras fases da blenda poliméricas, entre outros [55]. Dentre estas estratégias, a adição de polímeros reativos às blendas poliméricas é de interesse deste trabalho.

A adição de um polímero reativo, parcialmente miscível com um dos componentes da blenda e que possua grupos funcionais reativos com o outro componente da blenda, pode formar interações específicas “*in situ*” na blenda. Estes polímeros reativos podem ser criados por reações de polimerização via radicais livres a partir de polímeros até então quimicamente inertes. É interessante que a viscosidade destes novos polímeros reativos seja menor

que as viscosidades dos polímeros puros, para que ele possa se difundir mais rapidamente e atuar exatamente onde é necessário: na interface entre os polímeros imiscíveis [55].

Diversos monômeros têm sido utilizados em reações de polimerização via radicais livres. Entre estes monômeros funcionais, podem ser destacados o metacrilato de glicila (GMA) e o anidrido maleico (MA) devido à suas largas aplicações em diferentes estruturas poliméricas. O interesse no MA dá-se pela sua estrutura química, onde há uma ligação insaturada a qual é suscetível à abstração de um átomo de hidrogênio (podendo ser ligada à estrutura do polímero, funcionalizando-o) e também ao grupo funcional anidrido de caráter polar [56].

A utilização do método de extrusão reativa é um processo viável para a obtenção destes polímeros funcionalizados via radicais livres. Este processo envolve algumas etapas similares da extrusão convencional: alimentação do polímero a ser funcionalizado dos outros reagentes, transporte da mistura reacional através da extrusora e condução da reação a graus desejados, remoção de subprodutos voláteis pelas zonas de degasagem e por bombas de vácuo, e finalmente saída do material pela matriz seguida de resfriamento, solidificação e peletização [57 – 59].

As vantagens deste tipo de processo encontram-se exatamente na versatilidade do equipamento, que além de proporcionar repetibilidade e reprodutibilidade na qualidade dos seus produtos, é capaz de controlar o tempo de residência do material de acordo com parâmetros como velocidade e o projeto da rosca [57, 60]. É importante salientar que os tempos de residência dos materiais no interior do canhão da extrusora estão na ordem de alguns segundos até poucos minutos, o que vai de encontro com tempos de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) de diversos iniciadores orgânicos das reações de polimerização via radicais livres como, peróxidos orgânicos, por exemplo.

Por fim, a síntese de polímeros reativos via extrusão reativa tem as vantagens de ser um processo livre do uso de solventes e de ser um processo contínuo e de poder ser integrado com outros processos de extrusão ou processamento de materiais poliméricos [57].

## 2.3 Fibras vegetais

As fibras vegetais são estruturas alongadas de secção transversal vazada e arredondadas, distribuídas por todo o vegetal podendo ser classificadas de acordo com a origem anatômica como fibras de talo, fibras de folha, fibras de lenho e fibras de superfície [61].

As fibras vegetais são formadas basicamente de celulose, hemicelulose, lignina, e pectina, minerais e extrativos em menores quantidades. A celulose, um polissacarídeo linear de alta massa molar, é o principal constituinte estrutural e é responsável pela estabilidade e resistência mecânica das fibras. A celulose é a base estrutural das fibras vegetais e está distribuída em todas as plantas, desde árvores desenvolvidas até organismos primitivos [62, 63]. Fibras com grande quantidade de celulose são econômica e tecnicamente viáveis para serem utilizadas na produção de produtos têxteis, papel e como reforços em compósitos.

Diversos tipos de fibras vegetais vêm sendo estudados, e na Tabela 2.3 estão apresentadas as composições químicas de algumas das fibras vegetais mais comuns na fabricação de compósitos em termos de teor de celulose, hemicelulose e lignina, e suas propriedades mecânicas, juntamente com duas fibras sintéticas usuais.

**Tabela 2.3 Composição (% m/m) de algumas fibras vegetais e suas propriedades mecânicas comparadas com fibras sintéticas (adaptado de [64 – 68]).**

Fibra	Celulose	Lignina	Hemicelulose	E (GPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
Algodão	82,7	5,7	NA	5,5 – 12,6	287 - 597	7,0 – 8,0
Coco	36 - 43	20 -45	0,15 – 0,25	4,0 – 6,0	175	30,0
Gravatá <sup>a</sup>	57,5	28,5	14,1	50,0	580	1,7
Juta	64,4	12,0	11,8	26,5	393 – 773	1,5 – 1,8
Linho	64,1	16,7	2,0	27,6	345 – 1035	2,7 – 3,2
Macaúba <sup>a</sup>	39,8	30,8	18,9	28,5	422,1	2,04
Rami	68,6	13,1	0,6	61,4 -128	400 – 938	3,6 – 3,8
Sisal	65,8	12,0	9,9	9,4 – 22,0	511 – 635	2,0 – 2,5
E – vidro	-	-	-	70,0	2000 - 3500	2,5
Carbono	-	-	--	230 - 240	4000	1,4 – 1,8

**Nota:** <sup>a</sup> As fibras de gravatá e macaúba são fibras ainda pouco estudadas pela comunidade científica na área de ciência e engenharia de materiais e que foram alvos de

estudo em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa [18, 19]. Elas são tratadas com maiores detalhes na próxima seção (seção 3.3.1).

A utilização de fibras vegetais em produtos comerciais contribui para gerar riquezas e reduzir o impacto ambiental causado pela produção e descarte de bens de consumo já que são materiais abundantes, obtidos a partir de fontes renováveis e contribuem para o melhor aproveitamento do potencial agrícola do Brasil. Além das condições climáticas favoráveis à agricultura, solos férteis e abundantes, o Brasil deve aproveitar a oportunidade de promover o desenvolvimento econômico-social sustentável através do incentivo a projetos cuja matéria-prima seja de origem vegetal, agregando valor a esses produtos.

### **2.3.1 Fibras vegetais de gravatá e macaúba**

O gravatá, também conhecido por caraguatá (do tupi “erva de folha fibrosa”), é uma espécie abundante encontrada principalmente no cerrado brasileiro e pantanal sul mato grossense, além de ser invasora de pastagem cultivada e que tende a aumentar sua quantidade com as queimadas. Sua ocorrência vem se expandindo na região nas últimas décadas, dificultando o acesso bovino à cordilheira. Pode servir como cercas vivas devido às folhas longas (podem medir até 2m de comprimento) e espinhosas, e também como ninhos de pequenos animais. Na região do Chaco ela é utilizada como fibra têxtil e como matéria prima para artesanatos e cordas, e seus frutos são apreciados como sucos e outros doces, ou até mesmo in natura [69].

A macaúba, também conhecida como bocaiúva, é uma palmeira encontrada em quase todo o Brasil (do Pará até São Paulo e Mato Grosso do Sul), ocorrendo também na Bolívia, Paraguai e Argentina. No Pantanal, todas as partes desta planta são muito utilizadas pela população. As folhas podem ser usadas na suplementação alimentar de gado e a madeira pode servir como material de construção. Os frutos (polpa e castanha) são muito apreciados tanto pelo homem como pela fauna silvestre [69].



A Embrapa Pantanal coordena um projeto junto à comunidade de Antonio Maria Coelho para caracterizar o sistema produtivo e também os diferentes produtos da macaúba extraídos pela comunidade. A polpa e a farinha da macaúba possuem grande mercado potencial, inclusive para outros estados do Brasil, podendo ser usadas em vitaminas, fabricação de sorvete, bolos e pães. Também podem ser incorporadas na merenda escolar, pois são muito nutritivas, ricas em cálcio e potássio. O óleo extraído da polpa da macaúba tem potencial para uso como biodiesel. Isto tem motivado os pesquisadores da Embrapa a desenvolverem pesquisas sobre o assunto em parceria com outras instituições nacionais.

A Figura 2.6 apresenta imagens de espécies de gravatá e macaúba.



**Figura 2.6 Fotos de gravatá (a) e de macaúba (b), com seus respectivos frutos no detalhe.**

Estudos preliminares destas 2 espécies [18, 19] mostraram seus potenciais na obtenção de fibras vegetais e aplicação em compósitos poliméricos, baseando-se em suas composições químicas e propriedades mecânicas (Tabela 2.3). Desta forma, a partir dos subprodutos (raquis, folhas e polpa dos frutos) gerados por esta verdadeira indústria da macaúba e a partir de fibras de gravatá, pode-se obter um material rico em celulose com potencial na obtenção de nanowhiskers de celulose (NWC), agregando valor a estes materiais e gerando renda à população local.

### 2.3.2 Nanowhiskers de celulose (NWC)

A celulose pode ser produzida por plantas, bactérias e até por alguns animais, como tunicados, pela polimerização de glicose. São longas cadeias constituídas por unidades de repetição de glicose ligadas umas às outras por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, gerando estruturas semicristalinas, as quais já foram bem descritas pela literatura [70 - 72]. A estrutura da celulose está apresentada na Figura 2.7.

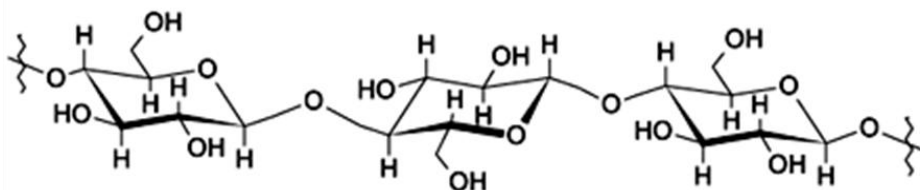
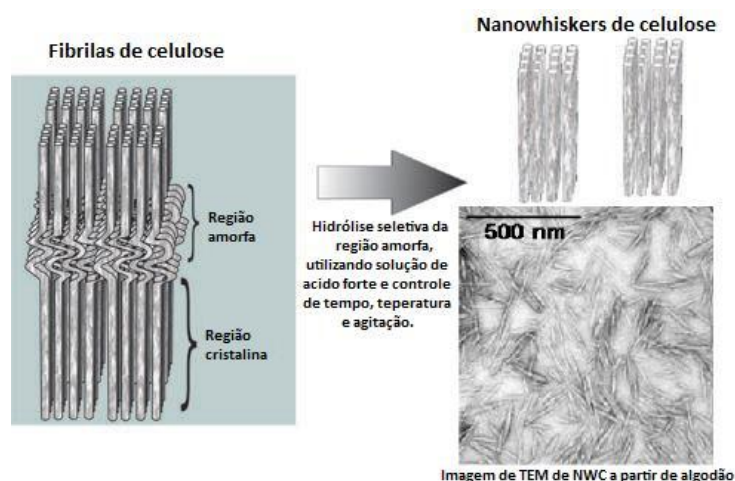


Figura 2.7 Estrutura química da celulose (adaptado de [71]).

Nanowhiskers de celulose (NWC), também conhecidos como nanocristais de celulose, nanofibras de celulose ou whiskers de celulose, são materiais altamente cristalinos e de alta área superficial com aspecto de fibras (ou hastes, do inglês “*rod like*”), com diâmetros entre 5 e 70 nm e comprimentos a partir de 100 nm atingindo até alguns micrômetros. São obtidos a partir da hidrólise ácida de materiais ricos em celulose, como as fibras vegetais. Este processo consiste na destruição das regiões amorfas ao redor e entre as fibras de celulose, mantendo os segmentos cristalinos intactos. Este fenômeno ocorre devido à cinética de hidrólise na região amorfa ser mais rápida que da região cristalina em virtude da sua maior permeabilidade ao ataque químico do ácido. [73]. A Figura 2.8 apresenta um esquema da hidrólise seletiva das fibrilas de celulose que resulta na formação dos NWC.



**Figura 2.8. Obtenção de NWC a partir da hidrólise ácida de uma fibra vegetal (adaptado de [17]).**

Suspensões estáveis de NWC podem ser produzidas utilizando soluções concentradas de  $H_2SO_4$  e também de HCl seguidas por sonicação, sendo o primeiro relato de tal processo foi feito por Ranby em 1951 [74]. Desde então, NWC tem sido obtidos via hidrólise ácida a partir de diversos materiais, como tunicados [75], celulose microbiana [76], polpa Kraft [77], celulose microcristalina [78] e fibras vegetais, como algodão [79], bagaço de cana [80], sisal [81], curauá [82] entre outros.

Os NWC podem ser obtidos com diferentes morfologias, dimensões e graus de cristalinidade dependendo de fatores como: origem da matéria prima e o tipo de pré-tratamento que a fibra vegetal sofreu (branqueamento, mercerização ou ainda podem estar “in natura”), e ainda as condições de hidrólise (tempo, temperatura, tipo e concentração do ácido utilizado) [83].

## 2.4 Nanocompósitos poliméricos

Entende-se por nanocompósitos poliméricos os materiais formados a partir da combinação racional de dois ou mais materiais com diferentes composições químicas e formas. Um deles deve ser um polímero, seja um homopolímero, copolímero ou ainda uma blenda polimérica, que atuará como uma fase contínua ou fase matriz, desde que este estiver presente em maior

quantidade. Já o outro componente em menor quantidade, chamada fase dispersa, deverá ter pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica. Ambas as fases são insolúveis entre si e apresentam uma interface nítida, a qual é determinante nas propriedades do nanocompósito [84].

Para se alcançar sinergismo de propriedades entre as fases constituintes do nanocompósito (fase matriz e fase dispersa), é essencial o estudo e o entendimento da microestrutura e morfologia da fase matriz e da fase dispersa. Deve haver semelhanças químicas entre as fases presentes para uma melhor interação e adesão entre elas, e ainda deve ser avaliada a fração mássica (ou volumétrica) adicionada das cargas de reforço. Neste sentido, torna-se essencial o conhecimento das condições de processamento e conformação para que nenhuma propriedade inicial dos componentes seja prejudicada e também para se assegurar uma morfologia e interface adequada [85].

O grande potencial e interesse no desenvolvimento de nanocompósitos está no fato de que a adição de apenas pequenas quantidades (menores que 5% m/m) de reforços nanométricos pode resultar em alterações significativas nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, quando comparados com polímeros puros ou compósitos convencionais [16].

#### **2.4.1 NWC como cargas de reforço em nanocompósitos**

A utilização nanoestruturas de celulose (como NWC e celulose microfibrilada) como reforços em nanocompósitos é uma área de interesse relativamente nova. Além do baixo custo da matéria prima utilizada, o uso de NWC como reforço em matrizes poliméricas apresenta algumas vantagens como baixa densidade, são obtidos a partir de fontes renováveis, propriedades específicas com altos valores, abrasividade moderada (durante o processamento), biodegradabilidade, e suas superfícies são relativamente reativas, as quais podem sofrer funcionalizações específicas para alterar suas interações com a matriz e suas propriedades [17]. No entanto, algumas

propriedades como hidrofiliçidade, temperaturas de degradação na faixa de 200 °C e a tendência a aglomerar-se devido à presença de fortes interações de hidrogênio, são fatores que dificultam e podem limitar suas aplicações em nanocompósitos poliméricos dependendo da matriz utilizada [17,86].

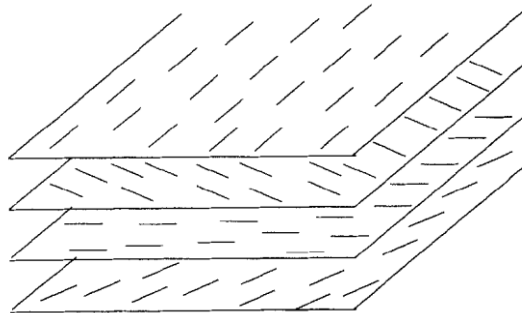
Um dos desafios relacionados à utilização de nanowhiskers de celulose em nanocompósitos poliméricos é a sua dificuldade inerente de dispersão em meios apolares, devido aos seus grupos hidroxilas superficiais [87]. Em outras palavras, a incorporação de nanowhiskers de celulose torna-se mais viável em sistemas aquosos ou polares. Desta forma, matrizes poliméricas à base de amido apresentam-se viáveis para o desenvolvimento de nanocompósitos reforçados com NWC, devido às suas similaridades químicas estruturais e por possuírem temperaturas adequadas de processamento.

#### **2.4.2 Teoria da percolação**

Os efeitos de reforços surpreendentemente altos observados em nanocompósitos reforçado com nanoestruturas de celulose é de interesse da comunidade científica, e levaram alguns pesquisadores a investigar a aplicação de modelos matemáticos às suas propriedades mecânicas. De fato, os modelos clássicos de compósitos reforçados com fibras-curtas não podem ser aplicados com eficiência. Os valores das propriedades mecânicas observadas experimentalmente nestes tipos de nanocompósitos foram muito superiores às daquele obtidos a partir dos modelos clássicos [75].

A abordagem com que o modelo de Halpin-Kardos baseia-se é adequada à previsão do comportamento mecânico em compósitos à base de fibras-curtas em polímeros semicristalinos [88]. Neste tipo de abordagem, tanto o módulo elástico como a geometria das fibras são consideradas. No entanto, é assumido que não há interações entre as fibras. Este modelo é baseado no conceito de que o material é composto pelas fibras homogeneamente dispersas em uma matriz contínua, equivalente a um material *quasi-isotrópico* (Figura 2.9). E ainda, é assumido que o compósito é formado por 4 camadas laminadas. Dentro de cada camada, as fibras estão paralelas entre si e suas

orientações são assumidas como  $0^\circ$ ,  $+45^\circ$ ,  $+90^\circ$  e  $-45^\circ$  em cada camada. As propriedades mecânicas de cada camada são derivadas das equações de micromecânica de Halpin-Tsai.



**Figura 2.9** Representação de um material quase-isotrópico.

Para explicar as propriedades diferenciadas (como por exemplo, módulo elástico) de nanocompósitos, torna-se necessário assumir 2 fenômenos: fortes interações entre as nanocargas de reforço e um efeito mecânico percolante associado.

Utilizando o modelo de séries-paralelas de Takayanagi [89] e a modificação proposta por Ouali e colaboradores para incluir o efeito percolante [90], o comportamento mecânico desses nanocompósitos pode ser melhor compreendido. A Figura 2.10 a seguir apresenta o esquema do modelo de séries paralelas, onde “r” e “m” referem-se às fases rígidas (cargas de reforço nanométricas, neste caso: os NWC) e matriz (matriz polimérica) respectivamente, e “ $\Phi$ ” refere-se à fração volumétrica da fase rígida percolante.

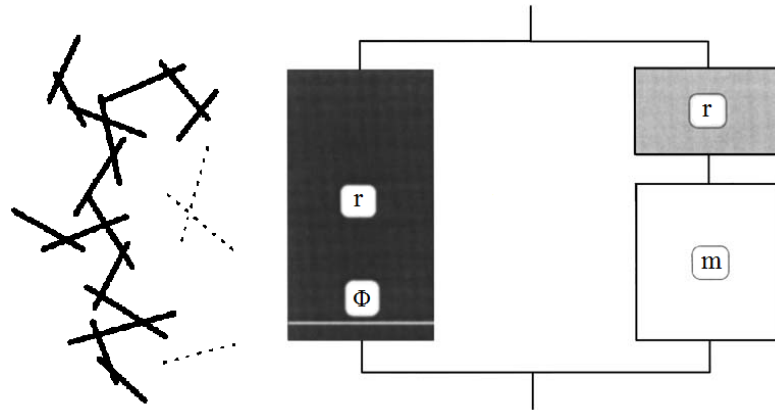


Figura 2.10 Esquema do modelo de séries-paralelas.

De acordo com o modelo de Takayanagi [89], o módulo elástico do compósito ( $E_c$ ) pode ser escrito da seguinte maneira:

$$E_c = \frac{(1 - 2\psi + \psi\phi_r)E_m E_r + (1 - \phi_r)\psi E_r^2}{(1 - \phi_r)E_r + (\phi_r - \psi)E_m} \quad (2.6)$$

Onde ( $E_m$ ) e ( $E_r$ ) são os módulos elásticos da fase matriz e da fase rígida, respectivamente; ( $\phi_r$ ) corresponde à fração volumétrica da fase rígida (ou seja, os NWC) e ( $\psi$ ) é um parâmetro ajustável.

Quando a rigidez da fase rígida é muito maior que a rigidez da fase matriz, isto é, quando  $E_r \gg E_m$ , a equação 2.6 pode ser reescrita como:

$$E_c = \psi E_r \quad (2.7)$$

Na adaptação proposta por Ouali e colaboradores [90], onde foi incluída a abordagem da percolação, ( $\psi$ ) corresponde à fração volumétrica da fase rígida que atua efetivamente na percolação, o qual pode ser estimado como:

$$\psi = 0 \quad \phi_r \leq \phi_c$$

$$\psi = \phi_r \left( \frac{\phi_r - \phi_c}{1 - \phi_c} \right)^b \quad \phi_r \geq \phi_c \quad (2.8)$$

Onde  $b$  é expoente de percolação crítico, o qual pode ser assumido como sendo 0,4 para sistemas tridimensionais e  $(\phi_c)$  é o limite de percolação, que varia de acordo com o material estudado e sua orientação. Para cargas com aspectos de fibras, o limiar de percolação é relacionado com a razão de aspecto das nanofibras de acordo com a seguinte expressão:

$$\phi_c = \frac{0,7}{L/d} \quad (2.9)$$

Onde  $(L/d)$  é a razão de aspecto da nanofibra, assumindo um formato cilíndrico, e  $(\phi_c)$  é o limite de percolação.

As características geométricas e seus respectivos valores de limiares de percolação para alguns nanowhiskers de celulose obtidos a partir de diferentes fontes estão listados abaixo na Tabela 2.4:

**Tabela 2.4 Dimensões de alguns NWC, com seus respectivos valores de L/D e limites de percolação (adaptado de [81,91]).**

Fonte	L (nm)	D (nm)	L/d	$\Phi_c$ (% v/v)
Algodão	172	14,6	11,8	5,9
Rami	200	7	28,6	2,5
Celulose	200	5	40	1,75
Microcristalina				
Beterraba	210	5	42	1,7
Dendê	260	6,1	43	1,6
Trigo	225	5	45	1,6
Tunicado	1000	15	67	1,0
Sisal	350	20	18	3,9



Segundo esta teoria, a formação de uma rede contínua de nanowhiskers de celulose após exceder o limiar de percolação implica na elevação dos valores das propriedades mecânicas dos nanocompósitos se comparados com a matriz polimérica pura. E este fenômeno é associado à presença das fortes ligações de hidrogênio presente nas superfícies dos NWC, os quais resultam em uma rede percolante com grande rigidez, a qual é transferida para todo o nanocompósito [75].



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Durante o processo de plastificação do amido para a obtenção de TPS, a quantidade de água e a adição de plastificantes são de suma importância. Estes plastificantes formam ligações de hidrogênio com o amido, substituindo as fortes interações intramoleculares das cadeias de amido, plastificando-o [3]. Os plastificantes mais comumente utilizados no amido são o glicerol, sorbitol e açúcares, no entanto este tipo de TPS tende a se recristalizar com o decorrer do tempo, tornando o TPS um material frágil [22]. Plastificantes contendo grupos amida, como ureia, formamida e acetamida tem a vantagem de suprimir a retrogradação, conservando as mesmas propriedades do TPS por longos períodos de tempo [27].

Ma e colaboradores [27] investigaram os efeitos nas propriedades reológicas de uma farinha de trigo, a qual é um material rico em amido, plastificada com uma mistura de ureia e formamida e relataram um comportamento pseudoplástico do material e que obedecia à Lei das Potências. Foi relatada uma diminuição na viscosidade do TPS variando-se o teor de plastificante de 30 a 50%. Por outro lado, o teor de plastificante não influenciou significativamente os índices de pseudoplasticidade e de consistência do material a 130 °C, os quais foram determinados na faixa de 0,11 – 0,18 e 22,9 – 46,8 kPa.s, respectivamente. As propriedades mecânicas sob tração destes TPS atingiram valores tão altos quanto 2,07 MPa, 74 % e 20,1 MPa de resistência à tração, deformação na ruptura e módulo elástico, respectivamente.

Uma boa alternativa para contornar a baixa resistência mecânica e a vulnerabilidade à umidade do TPS é misturá-lo com outros polímeros biodegradáveis hidrofóbicos e mais resistentes, obtendo-se blendas poliméricas com custo mais reduzido e com maior taxa de biodegradação se comparadas aos dos outros polímeros puros. Neste contexto, o PCL e o PLA são ótimos candidatos a serem misturados ao TPS devido à baixa temperatura de processamento e grande flexibilidade do primeiro [4 - 8], grande rigidez do segundo [9 - 15] e ambos são biodegradáveis e disponíveis comercialmente.

Averóus e colaboradores [5] prepararam blendas de TPS/PCL por extrusão e moldagem por injeção. A presença de PCL levou a um aumento significativo da hidrofobicidade do material. Também foi relatado que para todas as composições da blenda, a deformação na ruptura diminuía com o aumento do teor de TPS devido à separação de fases entre o TPS e o PCL.

Já Shin e colaboradores [92] prepararam e caracterizaram blendas de TPS/PCL utilizando glicerol como plastificante. Foi relatado que TPS e PCL formam uma blenda compatível como resultado das interações entre os grupos carbonila do PCL e os grupos –OH do TPS. Li & Favis [93] estudaram a morfologia e a interação interfacial em blendas de TPS/PCL e seus resultados também mostraram boa compatibilidade entre o TPS e o PCL causada por ligações de hidrogênio.

Martin & Averóus [12] foram os primeiros a estudar o comportamento mecânico e reológico de blendas de TPS/PLA. Os autores concluíram que a falta de afinidade entre o TPS e o PLA é uma limitação importante e enfatizaram a necessidade de alguma estratégia de compatibilização.

Wang e colaboradores [94] avaliaram a influência de formamida, glicerol e água em blendas de TPS e PLA, e relataram a redução da viscosidade das blendas com o aumento do teor de formamida e de glicerol. Foi observado um aumento no índice de pseudoplasticidade das blendas com a diminuição de glicerol e o aumento do teor de formamida no TPS, que pôde ser relacionado à maior capacidade da formamida se interpenetrar nas cadeias do amido, suprimindo seus emaranhamentos a altas temperaturas e cisalhamento. Além disto, a presença de água nas blendas de TPS/PLA gerou um aumento no índice de pseudoplasticidade ocasionado pela despolimerização do PLA, o qual foi confirmado por termogravimetria.

Tratando-se da blenda ternária de TPS/PLC/PLA, apenas um trabalho encontrado na literatura contribui para o entendimento deste tipo de blenda polimérica. Sarazin e colaboradores [95] prepararam blendas de TPS/PLA e ainda adicionaram 10% (m/m) de PCL à blenda. O TPS foi plastificado com 2 quantidades diferentes de glicerol, e a mistura da blenda foi realizada em uma única etapa via extrusão. Foi relatada uma transição frágil-ductil do PLA e os

resultados do trabalho mostraram a viabilidade na expansão as propriedades do PLA misturando-o com TPS e PCL. Resultados de DMA e MEV mostraram que os componentes são imiscíveis mutuamente e que apresentaram uma morfologia com domínios relativamente uniformes e bem dispersos. A partir dos resultados, os autores afirmaram que para que fossem obtidas melhorias nas propriedades mecânicas nas fases TPS e PLA, um nível mínimo de ductilidade é necessário, e este foi promovido pela presença do PCL. E ainda, quando quantidades mais altas de plastificante estavam presentes no TPS simultaneamente à adição de PCL ao PLA, o sinergismo de suas propriedades mecânicas se tornou mais evidente.

A partir do levantamento realizado até aqui, ficou evidente que algumas formulações de blendas a partir de TPS, PCL e PLA já foram estudadas. No entanto, abre-se a oportunidade de se estudar blendas com TPS plastificado com ureia, o qual é um produto de custo acessível e com aplicações agrícolas, como em fertilizantes. E ainda, a partir de estratégias de utilização de agentes compatibilizantes, podem-se alterar as propriedades destes novos materiais visando aplicações mais específicas. A seguir estão apresentados trabalhos científicos que contribuem nesta área de compatibilização de blendas com TPS.

Anidrido maleico (MA) tem sido graftizado em diferentes polímeros hidrofóbicos, biodegradáveis e não biodegradáveis, com intuito de produzir polímeros reativos e funcionalizados. Polímeros funcionalizados com MA (PolgMA) geralmente são utilizados como compatibilizantes entre polímeros apolares e outros polímeros polares. A utilização destes compatibilizantes mostrou-se útil no aumento da resistência mecânica, módulo elástico e flexibilidade, sendo capaz de gerar morfologias com menores tamanhos de fases dispersas. Desta forma, torna-se indicativo a utilização de PolgMA como compatibilizantes em blendas contendo TPS (de caráter polar), com uma série de outros polímeros [96].

John e colaboradores [97] funcionalizaram PCL com anidrido maleico (PCLgMA) em um misturador interno e por extrusão reativa utilizando peróxido de dicumila (DCP) e lauril peróxido (LUP) como iniciadores. As reações foram

confirmadas por FTIR e ressonância nuclear magnética de hidrogênio (RMN- $H^1$ ). Ocorreu também a degradação das cadeias de PCL em baixos níveis. Foram obtidos diferentes graus de grafitação (0,35 a 1,72%) para diferentes temperaturas de processo, velocidades do rotor do misturador ou rosca da extrusora e concentrações do iniciador e do anidrido maleico.

Wu [98] produziu PCLgMA em um misturador interno utilizando peróxido de benzoila (BPO) como iniciador da reação. O PCLgMA foi utilizado como compatibilizante para compósitos de amido/PCL, variando-se o teor de amido granular nos compósitos de 10% a 50% (m/m). Com a presença do PCLgMA, os compósitos apresentaram valores resistência à tração e deformação na rupturas superiores, além de ser mais resistente à absorção de umidade.

Carlson e colaboradores [99] preparam PLAGMA por extrusão reativa utilizando o iniciador 2,5-dimetil-2,5-di-(tert-butilperóxido)hexano (Lupersol 101®, L101). Os experimentos foram realizados utilizando temperaturas de processamento de 180°C e 200°C, concentração de L101 variando-se de 0 a 0,5% (m/m) e 2% de MA (m/m) em relação ao PLA. Os autores relataram graus de grafitação na faixa de 0,23 a 0,67% com o aumento do teor de L101. O aumento teor de L101 utilizado reduziu a massa molar do PLA.

Wang e colaboradores [15] prepararam blendas compatibilizadas de TPS/PLAgMA utilizando glicerol como plastificante do TPS e peróxido de dicumila (DCP) como iniciador para obtenção do PLAGMA. A mistura TPS-PLA-DCP-MA foi realizada em uma única etapa por extrusão. Ensaio mecânicos mostraram aumentos de mais de 100% nos valores de resistência mecânica à tração e deformação na ruptura das blendas compatibilizadas com relação às TPS/PLA, e foi observada uma morfologia mais homogênea quando o DCP e MA estavam presentes.

Ficou evidenciado que o grau de graftização de MA em ambos, PCL e PLA, é geralmente baixo. E como mencionado pelas reações via radicais livres, além das reações com os monômeros (MA no caso), os macrorradicais formados pela abstração de átomo de hidrogênio podem ser submetidos à cisão de cadeias e/ou reações de reticulação, as quais são indesejadas pelo propósito inicial. Mesmo assim, estratégias de se utilizar PCLgMA e/ou

PLAgMA em blendas com TPS, PCL e PLA parecem ser viáveis para se modificar as propriedades finais destas blendas.

Apresentada as contribuições de outros trabalhos na área de blendas com TPS e compatibilização, a partir daqui está apresentada a revisão da literatura referente à extração de NWC e, finalmente, sua consequente aplicação em nanocompósitos poliméricos.

Como mencionado anteriormente, NWC têm sido extraídos a partir de uma grande variedade de fontes celulósicas [75 – 82]. A utilização de tunicados como matéria prima para obtenção de NWC tem as vantagens de produzir materiais de alta cristalinidade e com grandes comprimentos [75], no entanto matérias primas vegetais, devido à sua abundância, é a principal fonte encontrada de celulose e utilizada para a extração de NWC [73, 100].

Os NWC são produzidos pela exposição das frações cristalinas das fibras de celulose pela hidrólise de ácidos fortes. O processo químico em si se inicia com a remoção dos polissacarídeos ligados à superfície das fibras, seguida pela clivagem e destruição das regiões amorfas resultando nos cristais de celulose em formatos de hastes (NWC). Quando o nível de reação desejado é atingido, a solução ácida é então diluída e o ácido, assim como as impurezas, pode ser removido do meio através de repetidas centrifugações e diálise. A partir desta etapa, os NWC devem ser redispersos, usualmente através de processos mecânicos, como por ultrasonificação, que produzirá suspensões estáveis. A estrutura, propriedades e o comportamento em solução das suspensões de NWC dependem do tipo e concentração do ácido utilizado, da temperatura e do tempo de hidrólise, e da intensidade da radiação ultrassônica [73, 78, 101].

O tipo de ácido utilizado na etapa de hidrólise exerce grande influência nas propriedades superficiais dos NWC. Os NWC obtidos através da hidrólise com HCl possuem pouca estabilidade em suspensão, apresentando-se agregados [76, 77 102], enquanto que aqueles obtidos pela hidrólise com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> são estáveis e melhor dispersos devido à presença de repulsões eletrostáticas devido à presença de grupos éster-sulfato presentes nas superfícies dos cristais [103]. Já a morfologia e dimensões dos NWC

dependem principalmente da fonte de celulose: tunicados e algas produzem cristais de até dezenas de micrômetros, enquanto que fibras vegetais produzem cristais com comprimentos de algumas centenas de nanômetros [73, 75, 104 – 106].

A utilização de diferentes ácidos durante a hidrólise ácida tem implicações também na estabilidade térmica dos NWC produzidos. Os NWC mais dispersos e carregados superficialmente produzidos pela hidrólise com  $H_2SO_4$  são menos estáveis termicamente que aqueles produzidos com HCl, por exemplo. Correa [82] e Teixeira e colaboradores [107] avaliaram a utilização destes 2 ácidos e também a mistura deles para a produção de NWC, e os resultados mostraram valores para temperatura de início de degradação de 295 °C e de 200 °C para hidrólise com HCl e  $H_2SO_4$ , respectivamente. NWC obtidos pela mistura ácida apresentaram propriedades intermediárias.

A utilização de NWC como reforços em nanocompósitos ainda apresenta alguns desafios e limitações devido à sua baixa estabilidade térmica se comparado com polímeros convencionais, seu caráter hidrofílico e sua dificuldade inerente de dispersão em meios apolares. No entanto, o uso de NWC como reforços em uma grande variedade de polímeros obtidos a partir de polissacarídeos e proteínas resultou num aumento das resistências à umidade, mecânica e de barreira destes materiais sem comprometer suas biodegradabilidades [108, 109].

O processamento de materiais reforçados com NWC por métodos tradicionais no estado fundido é vulnerável e suscetível à aglomeração e má dispersão dos NWC [110] e poucos relatos estão disponíveis na literatura sobre estes tipos de materiais nanocompósitos. De fato, os trabalhos encontrados com resultados interessantes de modificações das propriedades PCL ou PLA utilizando NWC como reforço foram via *casting* [111, 112].

Por outro lado, Teixeira e colaboradores [109] demonstraram ser possível e viável incorporar NWCs em matrizes de TPS no estado fundido. NWCs foram extraídas por hidrólise ácida com  $H_2SO_4$  de um subproduto do processamento da mandioca e incorporadas no TPS de mandioca em um reômetro de torque a 140°C. Os autores observaram que os NWCs



melhoraram as propriedades mecânicas do TPS além de diminuir sua sensibilidade à umidade. Estes trabalhos mostram que é promissora a possibilidade de obter nanocompósitos pela incorporação de NWCs em matrizes de TPS, uma vez que não é necessária a modificação de nenhum destes materiais devido as suas compatibilidades e semelhanças químicas.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Para a etapa inicial de desenvolvimento das blendas binárias e ternárias de TPS, PCL e PLA foram utilizados amido de milho regular AMIDEX® 3001 (Ingredion), composto por 28% de amilose e 72% de amilopectina, PCL CAPA® 6500 (Perstorp, Reino Unido) e PLA 3251D (NatureWorks, EUA). Ainda para a produção do TPS, foi utilizada ureia (Vetec) como plastificante, e ácido cítrico (Synth) e ácido esteárico (Synth) como auxiliares de processamento.

Para a produção dos compatibilizantes PCLgMA e PLAGMA foram utilizados anidrido maleico (Vetec) e o iniciador 2,5-di(t-butilperóxido)-2,5-dimetilhexano (Luperox® 101). Para o estudo do efeito dos agentes compatibilizantes PCLgMA e PLAGMA nas blendas de TPS, PCL e PLA, foram utilizados os mesmos polímeros descritos acima e os compatibilizantes PCLgMA 1,0%L101<sup>1</sup> e PLAGMA 1,0%L101<sup>1</sup>.

Fibras das folhas de gravatá (*Bromelia balansae*) e da ráquis de macaúba (*Acrocomia aculeata*) foram utilizadas para a obtenção de NWC via hidrólise ácida após serem previamente tratadas para retirada de componentes não celulósicos. As fibras foram coletadas na Fazenda Nhumirim, Embrapa Pantanal – MS. Foram utilizados NaOH (Synth) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Synth) nos pré-tratamentos de mercerização e branqueamento, e solução 60% (m/m) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Synth) para a realização da hidrólise ácida. As fibras foram moídas em moinhos de facas e peneiradas com granulometria de 2 mm para serem realizados os experimentos.

Finalmente, para a obtenção dos nanocompósitos biodegradáveis, foram utilizados TPS obtido a partir do amido de milho regular Maizena® (Unilever)<sup>2</sup>,

---

<sup>1</sup> Os materiais PCLgMA 1,0%L101 e PLAGMA 1,0%L101 são os PCLgMA e PLAGMA obtidos pela reação de ambos os polímeros puros, PCL e PLA, com 1 % (m/m) do iniciador L101. Seus métodos de obtenção e justificativa para utilização nas blendas compatibilizadas e dos nanocompósitos estão apresentadas na **seção 4.2.2** e **Apêndice A**, respectivamente.

<sup>2</sup> O amido de milho regular Maisena® possui a mesma composição em termos de amilose e amilopectina que o amido de milho regular Amidex® 3001.

PCL CAPA® 6500 (Perstorp, Reino Unido), PCLgMA 1,0%L101<sup>1</sup> e NWCg\_2\_15<sup>2</sup>.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Processamento dos polímeros puros e das blendas poliméricas

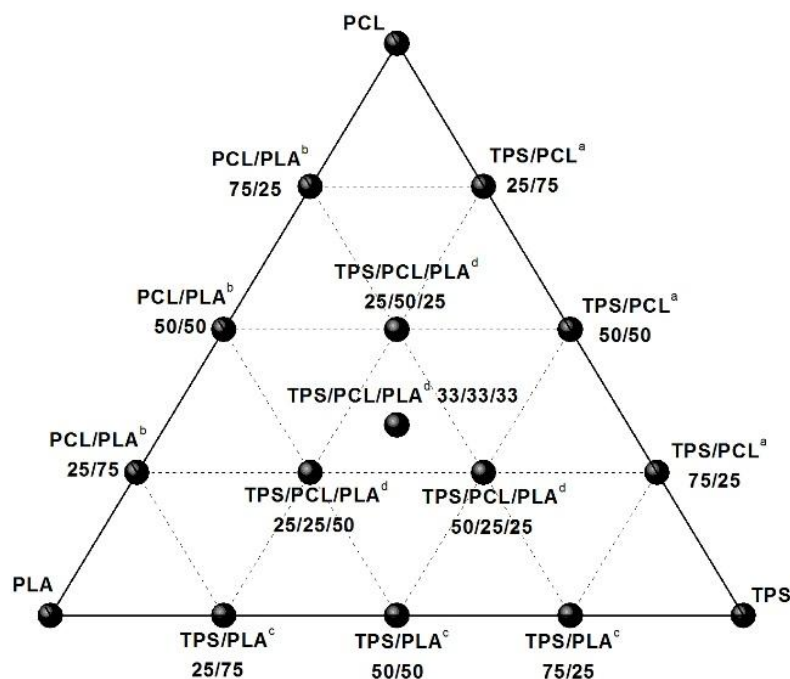
O amido termoplástico (TPS) foi obtido a partir da mistura física de amido de milho, ureia e água destilada com proporções mássicas de 60/24/16. À mistura final foi adicionado 1% m/m de ácido esteárico e 1% m/m de ácido cítrico. Foi estabelecida esta composição baseado-se em trabalhos anteriores do grupo, os quais trouxeram um avanço no entendimento das propriedades da matriz de TPS [19, 28], juntamente com base pelos estudos descritos na literatura [27].

As blendas foram preparadas a partir da mistura de TPS, PCL e PLA variando-se 25% m/m de cada componente, mais uma formulação na proporção 1:1:1, resultando em 16 formulações (incluindo polímeros puros, blendas binárias e terciárias) que estão apresentada na forma de um diagrama ternário na Figura 4.1, bem como as codificações para cada formulação, as quais serão utilizadas para se referir a tal material a partir de agora no texto.

---

<sup>1</sup> Os materiais PCLgMA 1,0%L101 e PLAGMA 1,0%L101 são os PCLgMA e PLAGMA obtidos pela reação de ambos os polímeros puros, PCL e PLA, com 1 % (m/m) do iniciador L101. Seus métodos de obtenção e justificativa para utilização nas blendas compatibilizadas e dos nanocompósitos estão apresentadas na **seção 4.2.2** e **Apêndice A**, respectivamente.

<sup>2</sup> O material NWCg\_2\_15 refere-se ao NWC obtido a partir da fibra 2x branqueada de gravatá sob hidrólise ácida por 45 minutos. Seu método de obtenção e justificativa para utilização nos nanocompósitos biodegradáveis estão apresentadas na **seções 4.2.4.2** e **5.3**, respectivamente.



**Figura 4.1** Formulação das blendas poliméricas a base de TPS, PCL e PLA. Os números abaixo dos componentes significam a fração mássica utilizada de cada um dos componentes.

Nota: <sup>a</sup> Pode ser denominada simplesmente por TPS/PCL no texto quando se referir às 3 blendas a partir de TPS e PCL.

<sup>b</sup> Pode ser denominada simplesmente por PCL/PLA no texto quando se referir às 3 blendas a partir de PCL e PLA.

<sup>c</sup> Pode ser denominada simplesmente por TPS/PLA no texto quando se referir às 3 blendas a partir de TPS e PLA.

<sup>d</sup> Pode ser denominada simplesmente por TPS/PCL/PLA no texto quando se referir às 4 blendas a partir de TPS, PCL e PLA.

Os polímeros puros e todas as blendas biodegradáveis foram processados em uma extrusora dupla-rosca co-rotante Coperion, modelo ZSK 18, com  $L/D = 40$ , com elementos de condução e mistura, 6 zonas de aquecimento e 2 zonas de degasagem. As condições de processamento para cada formulação estão apresentadas na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1 Condições de processamento em extrusora dupla rosca dos TPS, PCL e PLA puros e de suas blendas poliméricas.**

Material	Rotação (rpm)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>6</sub> (°C)	T <sub>7</sub> (°C)
<b>TPS</b>	300	100	110	115	120	125	130	130
<b>PCL</b>	300	60	70	80	80	90	100	100
<b>PLA</b>	300	110	125	130	135	135	140	140
<b>TPS/PCL</b>	300	75	75	80	85	90	100	110
<b>PCL/PLA</b>	300	100	125	130	130	135	140	140
<b>TPS/PLA</b>	300	100	110	120	130	130	135	140
<b>TPS/PCL/PLA</b>	300	110	120	130	135	135	140	140

Com os peletes dos materiais, as fabricações dos corpos de prova de todos os materiais (exceto o TPS puro) foram realizadas por moldagem e injeção em uma injetora Arburg Allrounder 270S com cinco zonas de aquecimento na unidade de injeção, acoplada a uma unidade de resfriamento à água Mecalor MSA-15-RI-380. As condições de injeção para os materiais estão apresentadas na Tabela 4.2, com exceção do TPS puro.

**Tabela 4.2 Condições de injeção dos corpos de prova dos TPS, PCL e PLA puros e de suas blendas poliméricas.**

Material	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	T <sub>5</sub> (°C)
<b>PCL</b>	70	110	120	120	110
<b>TPS/PCL</b>	70	110	120	120	110
<b>TPS/PCL/PLA</b>	120	140	150	155	145
<b>TPS/PLA</b>	140	155	160	160	155
<b>PCL/PLA</b>	130	155	165	170	160
<b>TPS/PCL/PLA</b>	120	140	150	155	145
<b>PLA</b>	140	160	170	175	165

Além do perfil de temperatura de injeção apresentado na Tabela 4.2, foram mantidos constantes os seguintes parâmetros: curso de injeção: 69 mm; velocidade de injeção: 200 mm/s; pressão de injeção: 2000 bar; tempo de recalque: 10 s; tempo de resfriamento: 45 s; temperatura do molde: 25°C.

Os corpos de prova de TPS foram produzidos pela prensagem da fita obtida em uma extrusora mono-rosca de bancada AX Plásticos, com perfil de

fita na matriz. A velocidade de rotação da rosca foi de 100 rpm e o perfil de temperatura nas três zonas de aquecimento foi 130 °C, 130 °C e 130°C.

#### **4.2.2 Funcionalização de PCL e PLA com anidrido maleico via extrusão reativa**

A reação de funcionalização do PCL e PLA com anidrido maleico via extrusão reativa ocorreu na mesma extrusora dupla-rosca utilizada no preparo das blendas poliméricas (extrusora dupla-rosca co-rotante Coperion, modelo ZSK 18). As condições de processamento para a obtenção do PCL funcionalizado com anidrido maleico (PCLgMA) e do PLA funcionalizado com anidrido maleico (PLAgMA) foram: velocidade de rotação das roscas de 120 rpm e perfil de temperatura nas 7 zonas de aquecimento  $T_1=100$  °C,  $T_2=150$  °C,  $T_3=180$  °C,  $T_4=180$  °C,  $T_5=180$  °C,  $T_6=180$  °C e  $T_7=180$  °C. Desta forma, garantiu-se um tempo de residência do material no interior do canhão da extrusora maior que 5 tempos de meia-vida do iniciador ( $t_{1/2} = 37$  segundos a 180 °C). Os polímeros e o anidrido maleico foram previamente secos por 24 horas em estufa à vácuo a 45 °C em um dessecador com atmosfera seca, respectivamente. Os polímeros (PCL ou PLA), anidrido maleico e o Luperox 101 foram misturados previamente em um saco plástico e dosados manualmente na extrusora.

Para as reações, manteve-se constante o teor de anidrido maleico (2% m/m) e variou-se a concentração do iniciador Luperox 101 em 0,1%, 0,5% e 1,0% m/m. A codificação das amostras obtidas dos PCLgMA e PLAGMA e suas respectivas composições estão apresentadas na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3 Codificação e composição dos PCLgMA e PLAGMA obtidos por extrusão reativa.**

Material	% PCL ou % PLA (m/m)	% L101 (m/m)	% MA (m/m)
PCLgMA 0,1%L101	97,9	0,1	2,0
PCLgMA 0,5%L101	97,5	0,5	2,0
PCLgMA 1,0%L101	97,0	1,0	2,0
PLAgMA 0,1%L101	97,9	0,1	2,0
PLAgMA 0,5%L101	97,5	0,5	2,0
PLAgMA 1,0%L101	97,0	1,0	2,0

#### 4.2.3 Processamento das blendas poliméricas compatibilizadas

Para se avaliar o efeito da utilização dos agentes compatibilizantes produzidos nas blendas com TPS, foram escolhidas as blendas **TPS/PCL 50/50**, **TPS/PCL 75/25** e **TPS/PCL/PLA 50/25/25**. A justificativa para a utilização destas blendas baseia-se nas suas propriedades aliadas aos mais altos teores de TPS, e estão melhores esclarecidas na **seção 6.1**.

As blendas compatibilizadas foram extrudadas e injetadas nos mesmos equipamentos que as blendas sem compatibilizantes (extrusora dupla-rosca co-rotante Coperion, modelo ZSK 18, e injetora Arburg Allrounder 270S). As condições de extrusão e injeção das blendas compatibilizadas foram similares às daquelas utilizadas nas blendas sem compatibilizantes, cujas condições estão apresentadas nas Tabelas 4.1 e 4.2 na **seção 4.2.1** (página 38).

A estratégia adotada para a avaliação dos efeitos da adição dos compatibilizantes PCLgMA e PLAGMA está baseada em resultados preliminares e em resultados encontrados na literatura [99, 113]. Desta forma, foi avaliada a substituição de 10% ou 20% (m/m) de PCL por PCLgMA nas blendas TPS/PCL 50/50 e TPS/PCL 75/25. Com relação às blendas ternárias TPS/PCL/PLA 50/25/25, foi avaliada a influência da substituição do PLA por 20% ou 100% (m/m) de PLAGMA, mantendo-se constante a substituição do PCL por 20% (m/m) de PCLgMA. A Tabela 4.4 a seguir apresenta a codificação e composição das formulações das blendas compatibilizadas.



**Tabela 4.4 Codificação e composição das blendas TPS/PCL e TPS/PCL/PLA compatibilizadas.**

Material	%TPS (m/m)	%PCL (m/m)	%PLA (m/m)	%PCLgMA (m/m)	%PLAgMA (m/m)
TPS/PCL I	50	45	0	5	0
TPS/PCL II	50	40	0	10	0
TPS/PCL III	75	22,5	0	2,5	0
TPS/PCL IV	75	20	0	5	0
TPS/PCL/PLA I	50	20	25	5	0
TPS/PCL/PLA II	50	20	20	5	5
TPS/PCL/PLA III	50	20	0	5	25

#### 4.2.4 NWC de gravatá (NWCg) e de macaúba (NWCg)

##### 4.2.4.1 Pré-tratamento das fibras de gravatá e macaúba

Para a extração de NWC de gravatá e de macaúba, as fibras foram submetidas previamente a processos de purificação para que se atingisse um maior teor de celulose e maior exposição das fibras celulósicas.

Para isto, inicialmente foi avaliada a influência da concentração de NaOH na solução alcalina utilizada para a mercerização, variando-se a concentração de NaOH em 1%, 5% e 10% (m/v). Utilizou-se 20,0g de fibra para 300 ml de solução, em agitação mecânica de 3000 rpm, 60 °C por 60 minutos.

Após caracterização prévia das fibras de gravatá e macaúba mercerizadas, foram realizados tratamentos de branqueamento nas fibras "*in natura*" utilizando soluções peróxido alcalino avaliando-se a influência da concentração de peróxido alcalino na retirada de componentes não celulósicos da fibra. As condições de agitação, temperatura e tempo de reação foram mantidas constantes às da etapa de mercerização. E ainda, foi selecionado um tratamento de branqueamento de cada fibra e repetiu-se na fibra já branqueada nas mesmas condições de agitação temperatura e tempo de reação.

Todas as amostras foram filtradas em filtro de pano, neutralizadas e secas em estufa de circulação de ar a 60 °C por 24 horas. A Tabela 4.5 apresenta a codificação das amostras das fibras de gravatá e macaúba em função do pré-tratamento que foram realizados.

**Tabela 4.5 Codificação das amostras de fibra de gravatá e macaúba, sob diferentes tratamentos de mercerização e branqueamento.**

<b>Amostra</b>	<b>Pré_tratamento</b>	<b>[NaOH] (m/v)</b>	<b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (v/v)</b>
<b>gra</b>	Nenhum	-	-
<b>gra_m1</b>	Mercerização	1%	-
<b>gra_m2</b>	Mercerização	5%	-
<b>gra_m3</b>	Mercerização	10%	-
<b>gra_b1</b>	Branqueamento	5%	1%
<b>gra_b2</b>	Branqueamento	5%	5%
<b>gra_b3</b>	Branqueamento	5%	10%
<b>gra_b2_2X</b>	Branqueamento (2 vezes)	5%	5%
<b>mac</b>	Nenhum	-	-
<b>mac_m1</b>	Mercerização	1%	-
<b>mac_m2</b>	Mercerização	5%	-
<b>mac_m3</b>	Mercerização	10%	-
<b>mac_b1</b>	Branqueamento	10%	1%
<b>mac_b2</b>	Branqueamento	10%	5%
<b>mac_b3</b>	Branqueamento	10%	10%
<b>mac_b3_2X</b>	Branqueamento (2X)	10%	10%

#### **4.2.4.2 Hidrólise ácida das fibras de gravatá e macaúba tratadas**

O processo de hidrólise foi realizado baseando-se em trabalhos do grupo de pesquisa [79, 81, 82, 114], onde já foram estabelecidas condições para outras fibras vegetais, como algodão, curauá e sisal.

A partir das fibras branqueadas, realizou-se o processo de hidrólise ácida, onde 5 g de fibras branqueadas foram adicionados a 100 ml de solução 60% m/m de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 45°C sob agitação vigorosa por diferentes tempos de reação: 15, 30, 45, 60 e 75 minutos. As suspensões resultantes foram submetidas à centrifugação por 10 minutos a 10000 rpm, re-suspensas em água destilada e dialisadas em água para remoção do excesso de ácido até neutralização do pH. A suspensão foi ultrasonicada por 5 minutos, congelada e armazenada. A secagem dos NWC obtidos foi realizada pelo processo de liofilização.

A Tabela 4.6 abaixo apresenta a codificação das amostras de NWC obtidos de macaúba e de gravatá a partir das fibras branqueadas uma ou duas vezes e dos diferentes tempos de hidrólise.

**Tabela 4.6 Codificação das amostras de NWC obtidos a partir de gravatá e macaúba sob diferentes tempos de hidrólise ácida e a partir das fibras branqueadas uma ou duas vezes.**

<b>Amostras</b>	<b>Fibra utilizada para obtenção</b>	<b>Tempo de hidrólise (min)</b>	<b>Temperatura de hidrólise ( °C)</b>
NWCg_1_15	gra_b2	15	45
NWCg_1_30	gra_b2	30	45
NWCg_1_45	gra_b2	45	45
NWCg_1_60	gra_b2	60	45
NWCg_1_75	gra_b2	75	45
NWCg_2_15	gra_b2_2X	15	45
NWCg_2_30	gra_b2_2X	30	45
NWCg_2_45	gra_b2_2X	45	45
NWCg_2_60	gra_b2_2X	60	45
NWCg_2_75	gra_b2_2X	75	45
NWcm_1_15	mac_b3	15	45
NWcm_1_30	mac_b3	30	45
NWcm_1_45	mac_b3	45	45
NWcm_1_60	mac_b3	60	45
NWcm_1_75	mac_b3	75	45
NWcm_2_15	mac_b3_2X	15	45
NWcm_2_30	mac_b3_2X	30	45
NWcm_2_45	mac_b3_2X	45	45
NWcm_2_60	mac_b3_2X	60	45
NWcm_2_75	mac_b3_2X	75	45

#### 4.2.5 Processamento dos nanocompósitos

Os nanocompósitos biodegradáveis foram obtidos a partir da blenda TPS/PCL III e NWCg\_2\_45. Para isso, os NWC foram incorporados previamente ao TPS puro e ao PCL puro, obtendo-se assim nanocompósitos a partir de TPS e de PCL. A partir da mistura entres estes materiais, foram

misturados e criados os nanocompósitos a partir da blenda de TPS/PCL. Esta estratégia de incorporação dos NWCg\_2\_45 separadamente no TPS e no PCL foi utilizada visando garantir que os NWCg não migrassem de uma fase para outra, não alterando assim suas respectivas concentrações iniciais na fase TPS e na fase PCL.

Para a incorporação dos NWCg\_2\_45 no TPS, foram preparadas soluções aquosas ultrasonicadas de ureia e NWCg\_2\_45 com quantidades conhecidas de ambos. Estas soluções foram misturadas manualmente ao amido, ácido cítrico e ácido esteárico, para então serem processadas por extrusão (extrusora dupla-rosca co-rotante Coperion, modelo ZSK 18) em condições como as já descritas anteriormente (Tabela 4.1, na **seção 4.2.1**). Desta forma, foram obtidos nanocompósitos de TPS reforçados com NWCg\_2\_45 em 3 concentrações diferentes, com composição e codificação descritas na Tabela 4.7 a seguir:

**Tabela 4.7 Codificação e composição dos nanocompósitos de TPS.**

Material	%amido (m/m)	% ureia (m/m)	% água (m/m)*	%NWCg_2_45 (m/m)
TPS	60	24	16	0
1,8 TPS	58,92	23,57	16	1,51
3,6 TPS	57,84	23,08	16	3,02
7,2 TPS	55,68	22,27	16	6,05

\* A quantidade de água foram ajustadas inicialmente para possibilitar a total dispersão NWC, e então foram ajustadas para 16% (m/m) através da secagem em estufa a 50 °C anteriormente à etapa de extrusão.

Os NWCg\_2\_45 também foram incorporados no PCL em 3 concentrações diferentes por extrusão no mesmo equipamento (extrusora dupla-rosca co-rotante Coperion, modelo ZSK 18) e condições descritas anteriormente (Tabelas 4.1, na **seção 4.2.1**), sendo obtidos nanocompósitos de PCL reforçados com NWCg\_2\_45 em 3 concentrações diferentes, com composição e codificação descritas na Tabela 4.8 a seguir:

**Tabela 4.8 Codificação e composição dos nanocompósitos de PCL.**

Material	%PCL (m/m)	%NWCg_2_45 (m/m)
PCL	100	0
1,8 PCL	98,2	1,8
3,6 PCL	96,4	3,6
7,2 PCL	92,8	7,2

Finalmente, os nanocompósitos de TPS e PCL descritos nas Tabelas 4.7 e 4.8 foram misturados entre si para a obtenção dos nanocompósitos biodegradáveis finais. A eles foi ainda adicionado o compatibilizante PCLgMA 1%L101. Estes materiais foram processados por extrusão e injeção nos mesmos equipamentos (extrusora dupla-rosca co-rotante Coperion, modelo ZSK 18, e injetora Arburg Allrounder 270S) e condições descritas anteriormente (Tabelas 4.1 e 4.2, na **seção 4.2.1**). Desta forma, foram obtidos nanocompósitos das blendas compatibilizadas TPS/PCL III reforçados com NWCg\_2\_45, com composição e codificação descritas na Tabela 4.9 a seguir:

**Tabela 4.7 Codificação e composição dos nanocompósitos a partir da blenda TPS/PCL III.**

Material	%TPS (m/m)	%PCL (m/m)	%PCLgMA (m/m)
TPS/PCL 75/25	75% TPS	25% PCL	-
TPS/PCL III	75% TPS	22,5% PCL	2,5%
1,8 TPS/PCL	75% 1,8 TPS	22,5% 1,8 PCL	2,5%
3,6 TPS/PCL	75% 3,6 TPS	22,5% 3,6 PCL	2,5%
7,2 TPS/PCL	75% 7,2 TPS	22,5% 7,2 PCL	2,5%

## **4.2.6 Caracterização dos TPS, PCL e PLA puros e das suas blendas poliméricas, das blendas poliméricas compatibilizadas e dos nanocompósitos**

### **4.2.6.1 Reometria capilar**

O comportamento reológico dos materiais extrudados foi analisado em um reômetro capilar Rheograph 2S (Göttfert), utilizando-se uma matriz com

L/D=30 (diâmetro do capilar de 1 mm). As análises foram realizadas em temperaturas próximas às temperaturas de processamento por extrusão e injeção dos materiais. A velocidade de descida do pistão foi ajustada de maneira a se obter taxas de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) de 100 a 10.000 s<sup>-1</sup>. As viscosidades e taxas de cisalhamento foram corrigidas usando o fator de correção de Rabinowitsch com o auxílio do software WinRheo II.

A razão de viscosidade entre os polímeros foi calculada com base nas equações (4.1):

$$\eta_r = \frac{\eta_{TPS}}{\eta_{PCL}}; \eta_r = \frac{\eta_{PLA}}{\eta_{TPS}}; \eta_r = \frac{\eta_{PLA}}{\eta_{PCL}} \quad (4.1)$$

A partir da região linear das curvas de  $\log \eta \times \log \dot{\gamma}$ , foi determinado o índice de pseudoplasticidade (n) e a consistência dos materiais (K), de acordo com a “Lei das potências”:

$$\eta_{corr} = K \times (\dot{\gamma})^{n-1} \quad (4.2)$$

#### 4.2.6.2 Microscopia eletrônica de varredura

Fotomicrografias da superfície de fratura criogênica do centro dos corpos de prova dos materiais (com exceção dos nanocompósitos) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL (JSM-6510 series), operando a 10kV com as amostras recobertas com ouro. Foi verificada a morfologia dos materiais obtidos, levando-se em consideração a formação de 2 ou mais fases, e como se comporta a morfologia do sistema em função do teor de cada componente polimérico. E ainda, para os materiais contendo TPS, foram obtidas imagens de MEV a partir de amostras tratadas com solução de HCl 3N por 2 horas à temperatura ambiente, a fim de se retirar o TPS superficial dos materiais e obter melhor contraste entre as fases do material.

#### 4.2.6.2.1 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo

Fotomicrografias da superfície de fratura criogênica do centro dos corpos de prova dos nanocompósitos 1,6TPS/PCL e 7,2TPS/PCL foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL (JSM-6701F), operando a 2kV com as amostras recobertas com carbono. Foram realizados tratamentos superficiais com HCl nas amostras, assim como descrito na **seção 4.2.6.2**.

#### 4.2.6.3 Análises térmicas

As estabilidades térmicas dos materiais foram avaliadas por termogravimetria, utilizando-se um equipamento TGA Q500 (TA Instrument). Aproximadamente 6,00 mg de amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de ar sintético com fluxo de ar sintético de 60 ml/min e de gás inerte de 40 ml/min. A temperatura *onset* de degradação ( $T_{onset}$ ) foi determinada através da curva TG, como sendo a intersecção da linha de extrapolação do início do evento térmico com a tangente à curva na temperatura de máxima taxa de degradação térmica (obtida pela curva DTG) do material.

As análises de DSC dos materiais foram realizadas em um equipamento DSC Q-100 (TA Instrument). Os ensaios foram realizados com aproximadamente 4,00 mg de amostra em atmosfera de nitrogênio. A programação de temperatura foi ajustada da seguinte maneira: aquecimento até 150 °C para se apagar a história térmica do material, resfriamento até -75 °C com velocidade de resfriamento de 10 °C/min e isoterma por 1 minuto, e aquecimento até 150 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C/min. Nos materiais contendo PLA, os aquecimentos foram até 180 °C.

As temperaturas de fusão ( $T_m$ ), temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) bem como a entalpias de fusão ( $\Delta H_f$ ) dos polímeros puros e deles em cada material foram obtidas a partir das análises da curva do 2º aquecimento. Com relação à  $T_g$ , esta foi apenas determinada

para o PLA puro e para o PLA presente nas blendas TPS/PLA, devido à superposição deste evento com a  $T_m$  do PCL.

Os índices de cristalinidade ( $X_c$ ) do PCL e PLA em cada formulação onde estavam presentes foram calculados a partir da equação 4.3, descrita por Vertuccio e colaboradores [8]:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 f} \times 100 \quad (4.3)$$

Onde  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão da amostra,  $\Delta H_f^0$  é o calor de fusão para o polímero 100% cristalino (foi utilizado o valor 136 J/g para o PCL [115] e 93 J/g para o PLA [116]) e  $f$  é a fração do polímero na blenda.

#### 4.2.6.4 Ensaio mecânico

Foram avaliadas as propriedades mecânicas de pelo menos 6 corpos de prova (Tipo I – ASTM D-638) moldados por injeção dos materiais acondicionados em ambiente com umidade relativa de  $52 \pm 3$  % após 15 dias (exceto o TPS puro, o qual teve seus corpos de prova Tipo IV – ASTM D638 prensados a partir da fita extrudada em extrusora mono-rosca) em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL3000 segundo norma ASTM D638. Os ensaios foram realizados com velocidade de 5 mm/min e com célula de carga de 500 kgf e determinou-se o módulo elástico ( $E$ ), resistência máxima à tração ( $\sigma_{max}$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon$ ) destes materiais.

Para auxiliar na interpretação dos resultados, os valores das propriedades mecânicas foram submetidas à análise de variância (ANOVA) utilizando o software OriginPro 8. As médias foram julgadas estatisticamente diferentes ao nível de significância de 5% ( $p < 0,05$ ) de acordo com o teste de Tukey.



#### 4.2.6.5 Absorção de umidade

As propriedades de absorção de umidade dos materiais foram determinadas de acordo com a norma ASTM E-104. Amostras de aproximadamente 1,0 grama foram acondicionadas em um ambiente com umidade relativa (u.r) de  $52 \pm 3$  % u.r, em um recipiente hermético, contendo solução concentrada de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . As amostras foram pesadas em sucessivos intervalos de tempo até atingir o equilíbrio. Foram testadas 3 amostras para cada ensaio. A porcentagem de umidade absorvida será calculada de acordo com a equação 4.4:

$$Umidade\ absorvida = \left( \frac{massa_{(u)} - massa_{(s)}}{massa_{(s)}} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

Onde:  $massa_{(u)}$  é a massa “úmida” da amostra em sucessivos intervalos de tempo,  $massa_{(s)}$  é a massa da amostra seca a 35 °C em estufa a vácuo por 72 horas.

#### 4.2.7 Caracterização dos PCLgMA e PLAGMA

##### 4.2.7.1 Rendimento da reação de funcionalização

Os rendimentos das reações de funcionalização de anidrido maleico (% AM) no PCL e PLA foram determinados por titulação de acordo com o método utilizado por Nabar e colaboradores [117].

Para purificação dos PCLgMA e PLAGMA, 6,0 g dos polímeros previamente secos em estufa a vácuo foram solubilizados em 200 ml de clorofórmio à temperatura ambiente, e 1,5 ml de solução 1M de HCl foram adicionados às soluções poliméricas. As soluções foram vigorosamente agitadas por 45 minutos e em seguida os polímeros foram reprecipitados pela adição de metanol frio em excesso. Os precipitados foram lavados diversas vezes com água destilada e metanol gelado e então, secou-se a vácuo em estufa.

Amostras de 1,0 g dos polímeros funcionalizados e purificados foram completamente solubilizados em 100 ml de uma solução clorofórmio:metanol (3:2 v/v) e foram adicionadas cerca de 10 gotas de solução 1% de fenolftaleína em etanol. A titulação foi realizada utilizando solução 0,03 N de hidróxido de potássio (KOH) metanólico previamente padronizada utilizando biftalato de potássio (KHP).

Os % AM foram determinados utilizando as seguintes equações:

$$\text{Normalidade do KOH} = \frac{\text{g de KHP} \times \text{pureza do KHP}}{\text{L de KOH} \times 204,22} \quad (4.5)$$

$$\text{Número ácido (mg de KOH/g)} = \frac{\text{ml de KOH} \times \text{N de KOH} \times 56,1}{\text{g de polímero}} \quad (4.6)$$

$$\% \text{ AM} = \frac{\text{Número ácido} \times 98,06}{2 \times 561} \quad (4.7)$$

#### 4.2.7.2 Espectroscopia de infravermelho

Foram realizadas análises de FT-IR dos PCLgMA e PLAGMA em um espectrômetro de infravermelho RAM II (Bruker, USA) comparados com PCL e PLA puros, respectivamente. Os espectros foram obtidos com 64 varreduras, na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 1,0  $\text{cm}^{-1}$  a fim de verificar o surgimento de picos ou bandas relativas às eventuais ligações formadas pelo processo de extrusão reativa entre PCL e PLA com o anidrido maleico.

#### 4.2.7.3 Análise térmica

As análises de DSC dos PCLgMA e PLAGMA foram realizadas em um equipamento DSC Q-100 (TA Instrument). Os ensaios foram realizados com aproximadamente 4,00 mg de amostra em atmosfera de nitrogênio. A programação de temperatura foi ajustada da seguinte maneira: aquecimento

até 150 °C para se apagar a história térmica do material, resfriamento até -75 °C com velocidade de resfriamento de 10 °C/min e isoterma por 1 minuto, e aquecimento até 150 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C/min. Desta forma, pôde-se determinar temperatura de transições entálpicas dos PCLgMA e PLAgMA produzidos e compará-las com as do PCL e PLA puros. Também se verificou os índices de cristalinidade dos materiais produzidos utilizando a equação 4.3.

#### **4.2.8 Caracterização das fibras de gravatá e macaúba "*in natura*" e pré-tratadas**

##### **4.2.8.1 Difração de raios-X**

Os difratogramas de raios X das fibras "*in natura*" e pré-tratadas foram obtidos em um difratômetro de raios X (Shimadzu, XRD-6000), operando com 30 kV/ 30 mA. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente e com ângulos 2 $\theta$  entre 10 e 30° com velocidade de 1 °/min. Os índices de cristalinidade foram calculados por deconvolução em picos dos difratogramas, tomando-se uma função de distribuição gaussiana como formato dos picos cristalinos e amorfo. O software OriginLab 8.0 foi utilizado para estimar os índices de cristalinidade ( $I_C$ ) com base nas áreas sob os picos cristalinos e o amorfo da celulose após a correção da linha de base, de acordo com método de Oh e colaboradores [118].

Para o cálculo do  $I_C$ , utilizou-se a seguinte equação:

$$I_C\% = \left(1 - \frac{A_a}{A_t}\right) \times 100 \quad (4.8)$$

Onde,  $A_a$  é a área correspondente a curva do halo amorfo, e  $A_t$  é a soma das áreas de todos os picos cristalinos e amorfo.

#### 4.2.8.2 Microscopia eletrônica de varredura

Fotomicrografias de MEV da superfície externa das fibras "*in natura*" e pré-tratadas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL (JSM-6510 series), operando a 10kV com as amostras recobertas com ouro.

#### 4.2.8.3 Espectroscopia de infravermelho

Foram realizadas análises de FT-IR das fibras "*in natura*" e pré-tratadas em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 1000. Os espectros foram obtidos com 64 varreduras na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.8.4 Termogravimetria

As estabilidades térmicas das fibras "*in natura*" e pré-tratadas foram avaliadas por termogravimetria, utilizando-se um equipamento TGA Q500 (TA Instrument) nas seguintes condições: atmosfera de ar sintético; fluxo 60 mL/min; razão de aquecimento: 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; intervalo de temperatura: 25 a 600  $^{\circ}\text{C}$  e porta amostra de platina. A temperatura *onset* de degradação ( $T_{onset}$ ) foi determinada através da curva TG, como sendo a intersecção da linha de extrapolação do início do evento térmico com a tangente à curva na temperatura de máxima taxa de degradação térmica (obtida pela curva DTG) do material.

### 4.2.9 Caracterização dos NWC de gravatá e macaúba

#### 4.2.9.1 Microscopia eletrônica de transmissão

Foram preparadas soluções diluídas dos NWC e, uma gota desta suspensão foi colocada sobre suportes ultrafinos ("*grides*") de cobre (400 mesh, Ted Pella - N° 01822) e seca a temperatura ambiente. Após 24 horas, as amostras foram coradas com solução 1,5% de acetato de uranila, por imersão dos *grides* por 2 minutos nesta solução de contraste. As análises foram

realizadas em um equipamento Tecnai™ G2 F20. O diâmetro médio bem como o comprimento médio dos NWCs foram calculados com o auxílio do programa ImageJ de pelo menos 50 medidas computadas.

#### **4.2.9.2 Difração de raios-X**

Os difratogramas de raios X dos NWC foram obtidos pelo mesmo método descrito na **seção 4.2.8.1**, bem como a determinação dos  $l_c$ .

#### **4.2.9.3 Termogravimetria**

As estabilidades térmicas dos NWC foram avaliadas pelo mesmo método descrito na **seção 4.2.8.2**, bem como a determinação das  $T_{onset}$ .



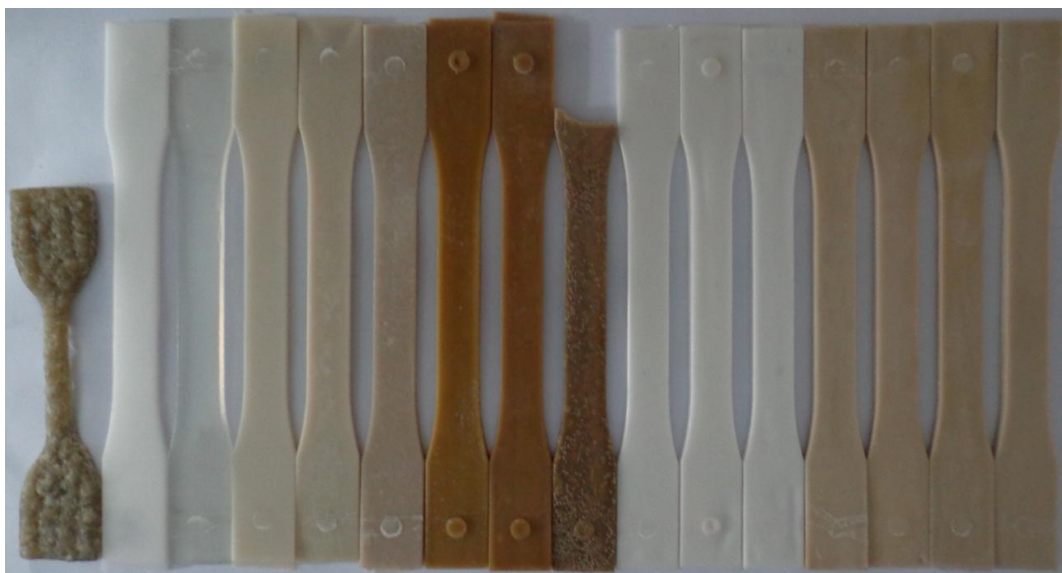
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das caracterizações dos TPS, PCL e PLA puros e de suas blendas poliméricas; da adição dos compatibilizantes obtidos nas blendas poliméricas; da extração dos NWC e, finalmente; da incorporação dos NWC em uma matriz polimérica para a obtenção de nanocompósitos biodegradáveis.

De maneira a facilitar a organização da apresentação dos resultados e suas discussões, este capítulo está dividido em 4 seções relativas aos seus respectivos temas de estudo.

### 5.1 Caracterização das blendas a partir de TPS, PCL e PLA

Os corpos de prova injetados (tipo I – ASTM D638) do PCL, PLA e das blendas poliméricas estão apresentados na Figura 5.1 abaixo. O corpo de prova do TPS (tipo IV – ASTM D638) foi obtido por extrusão e moldagem por compressão.



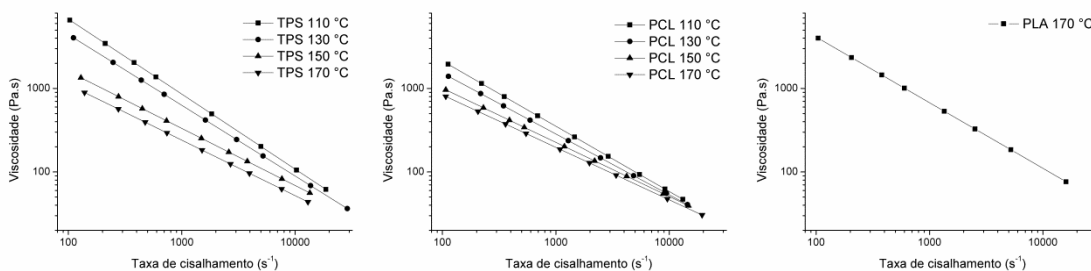
**Figura 5.1** Imagem dos corpos de prova dos TPS, PCL e PLA puros e de suas blendas poliméricas. Da esquerda para direita: TPS, PCL, PLA, TPS/PCL (25/75, 50/50, 75/25), TPS/PLA (25/75, 50/50, 75/25), PCL/PLA (25/75, 50/50, 75/25) e TPS/PCL/PLA (25/25/50, 25/50/25, 50/25/25, 33/33/33).

Os corpos de provas de PCL e PCL/PLA apresentaram-se brancos, enquanto o PLA puro apresentou-se transparente. Todos os materiais contendo TPS apresentaram coloração amareladas, sendo os TPS/PLA mais escuros.

A formulação TPS/PLA 75/25 apresentou problemas durante o processamento por extrusão e moldagem por injeção. Seu extrudado apresentou dificuldades de peletização e todos os corpos de prova fraturaram durante a etapa de extração do molde, ambos devido à alta fragilidade do material. Desta forma, não foi possível realizar os ensaios mecânicos de tração do TPS/PLA 75/25.

### 5.1.1 Comportamento reológico dos polímeros puros e blends binárias e ternárias

O comportamento reológico dos polímeros puros e das blends poliméricas foi analisado por reometria capilar. A Figura 5.2 apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento do TPS, PCL e PLA puros em diferentes temperaturas.



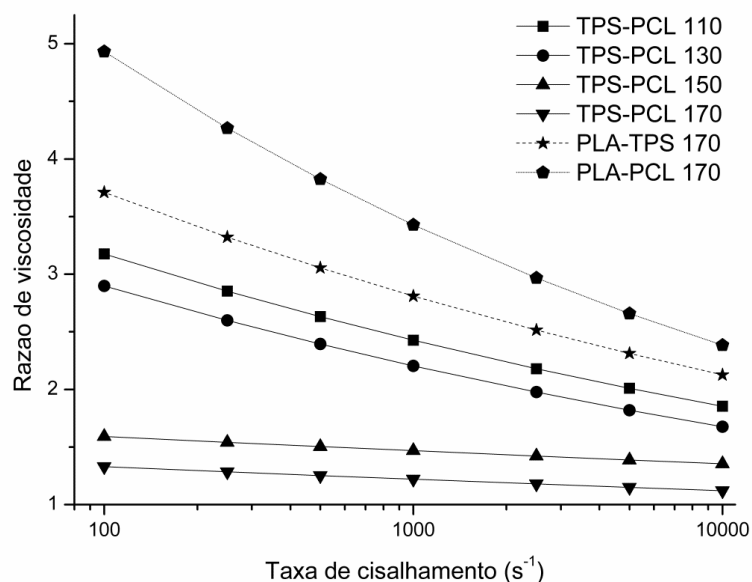
**Figura 5.2** Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas para os TPS, PCL e PLA puros em diferentes temperaturas.

A partir do comportamento das curvas viscosidade vs. taxa de cisalhamento pode ser observado que todos os polímeros puros apresentam comportamento pseudoplástico, ocorrendo a redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.



Neste ponto, vale ressaltar que não foi possível realizar as análises de reometria capilar do PLA em temperaturas inferiores a 170 °C devido ao “*overload*” durante os experimentos. Isto gerou dificuldades no entendimento dos comportamentos reológicos das blendas poliméricas e suas comparações com os polímeros puros, bem como a determinação da razão de viscosidades entre os polímeros em diferentes temperaturas. A importância das análises reológicas do PLA em temperaturas abaixo de 170 °C estaria fundamentada na temperatura de degradação térmica do TPS, que ocorre em temperaturas a partir de 140 °C (e conseqüentemente a temperatura de processamento de materiais contendo TPS não deve ultrapassar esta faixa de temperatura).

Com os resultados obtidos do comportamento reológico dos polímeros e da equação 5.1, podem ser avaliadas as razões de viscosidade ( $\eta_r$ ) em função da taxa de cisalhamento para os polímeros puros e em diferentes temperaturas; as quais estão apresentadas na Figura 5.3:



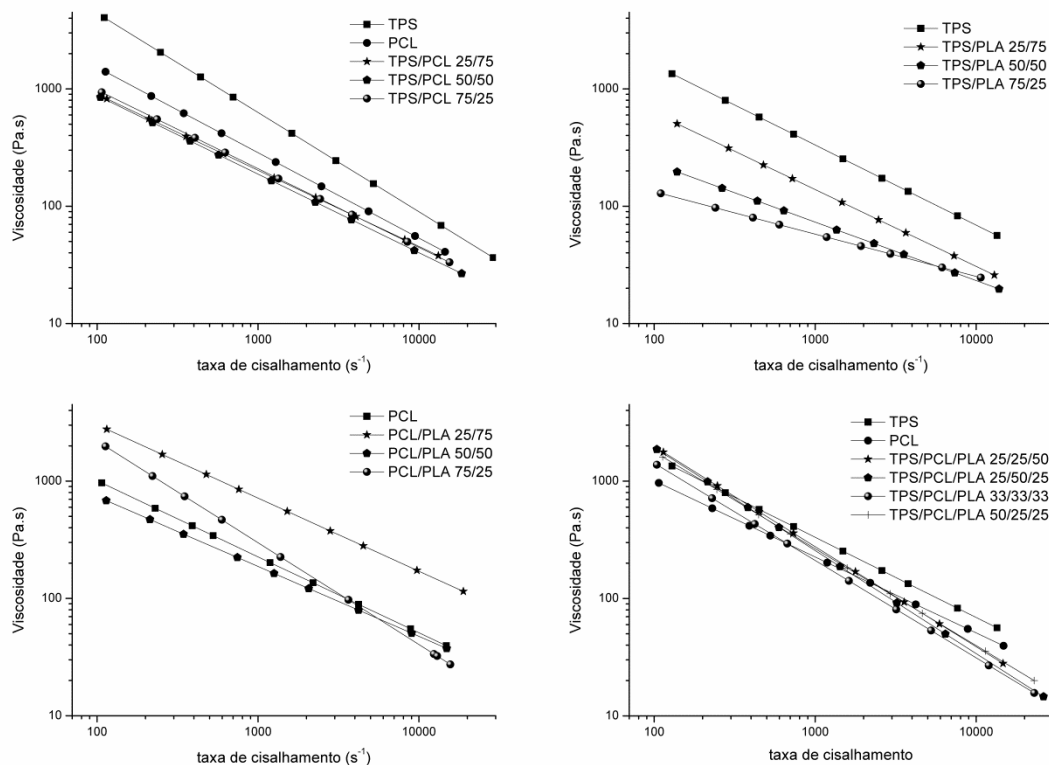
**Figura 5.3 Razão de viscosidade entre TPS e PCL, PLA e TPS e PLA e PCL em função da taxa de cisalhamento.**

Para o sistema TPS-PCL, pode ser observado que  $\eta_{TPS} > \eta_{PCL}$  em toda a faixa de taxa de cisalhamento e temperaturas analisadas. Desta forma, espera-

se que as blendas TPS/PCL apresentem morfologias com domínios de TPS dispersos em PCL. E ainda, foi observada a redução  $\eta_r$  entre o TPS e PCL com o aumento da temperatura. No entanto, como a temperatura de degradação da ureia presente no TPS está na ordem de 140 °C, não é interessante que processamento das blendas TPS/PCL ultrapasse esta temperatura.

Para ambos os sistemas, PLA – TPS e PLA – PCL, pode ser observado que  $\eta_{PLA} > \eta_{TPS}$  e  $\eta_{PLA} > \eta_{PCL}$  em toda a faixa de taxa de cisalhamento analisada a 170 °C. Lembrando que, como citado anteriormente, não foi possível obter dados de viscosidade para o PLA puro abaixo desta temperatura.

A Figura 5.4 apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das blendas poliméricas binárias e ternárias estudadas nas temperaturas de processamento.



**Figura 5.4** Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas para as blendas poliméricas a 150 °C (exceto para TPS/PCL: 130 °C).

A partir do comportamento viscosidade vs. taxa de cisalhamento pode ser observado que as blendas mantêm o comportamento pseudoplástico dos polímeros puros.

Pode ser observado que as viscosidades das blendas TPS/PCL apresentam-se reduzidas se comparadas com ambos os TPS e PCL puros. Este comportamento antagônico na viscosidade é típico de blendas imicíveis e incompatíveis. Esta redução da propriedade é causada exatamente pela ausência de interações e específicas (dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, etc) e presença de grandes tensões interfaciais entre as fases presentes no sistema [47].

As blendas TPS/PLA apresentaram uma redução ainda maior nas suas viscosidades se comparadas com o TPS puro. Esta grande diminuição de viscosidade pode estar também associada a algum tipo de mecanismo de degradação responsável pela quebra de cadeias do PLA e consequente redução da massa molar e viscosidade do PLA [94].

Já para as blendas PCL/PLA 25/75 e 75/25, a mistura entre os 2 polímeros ocasionou um aumento da viscosidade do material se comparado ao PCL puro. Porém, não é possível afirmar que este comportamento segue a “regra da adição em blendas poliméricas” [47] devido à impossibilidade de se analisar o PLA puro.

Para as blendas ternárias, suas viscosidades apresentaram-se próximas às das blendas TPS/PCL. Desta forma, a presença de PCL pôde estabilizar as propriedades reológicas dos materiais fundidos contendo simultaneamente PLA e TPS plastificado com ureia, sem que ocorra uma grande redução destes materiais se comparados com o TPS e PCL puros.

A partir das análises de reometria capilar, foi possível determinar os índices de pseudoplasticidade ( $n$ ) e as consistências dos materiais ( $K$ ). A Tabela 5.1 apresenta estes parâmetros para cada um dos materiais estudados nas suas respectivas temperaturas.

**Tabela 5.1 Consistência dos materiais (K) e índices de pseudoplasticidades (n) dos TPS, PCL e PLA puros e de suas blendas poliméricas.**

Amostras	T = 110 °C		T = 130 °C		T = 150 °C		T = 170 °C	
	K (kPa.s <sup>n</sup> )	n	K (kPa.s <sup>n</sup> )	n	K (kPa.s <sup>n</sup> )	n	K (kPa.s <sup>n</sup> )	n
TPS	308,1	0,144	218,6	0,152	37,2	0,317	23,8	0,335
PCL	77,8	0,218	43,6	0,272	19,9	0,352	15,1	0,372
PLA	#	#	#	#	#	#	104,1	0,171
TPS/PCL 25/75	76,7	0,236	17,9	0,351	#	#	#	#
TPS/PCL 50/50	39,2	0,278	19,2	0,320	#	#	#	#
TPS/PCL 75/25	104,2	0,209	21,5	0,328	#	#	#	#
TPS/PLA 25/75	#	#	#	#	12,7	0,344	0,15	0,533
TPS/PLA 50/50	#	#	#	#	2,3	0,501	0,24	0,603
TPS/PLA 75/25	#	#	#	#	0,7	0,630	0,99	0,521
PCL/PLA 25/75	#	#	#	#	53,4	0,276	1,46	0,549
PCL/PLA 50/50	#	#	#	#	27,2	0,301	0,96	0,591
PCL/PLA 75/25	#	#	#	#	95,8	0,163	0,49	0,631

TPS/PCL/PLA 25/25/50	#	#	#	#	100,2	0,148	0,12	0,579
TPS/PCL/PLA 25/50/25	#	#	#	#	109,6	0,124	0,46	0,541
TPS/PCL/PLA 50/25/25	#	#	#	#	79,9	0,170	0,19	0,512
TPS/PCL/PLA 33/33/33	#	#	#	#	64,6	0,173	0,16	0,580

A partir dos resultados de  $n$  e  $K$  do TPS e PCL puros, podem ser observadas suas dependências com a temperatura: ocorre o aumento dos valores de  $n$  com o aumento da temperatura e a redução nos valores de  $K$  com o aumento na temperatura. A consistência do material ( $K$ ), que é a viscosidade do material para taxa de cisalhamento igual a  $1 \text{ s}^{-1}$ , está relacionada com a estrutura e composição do material, ou ainda com a consistência do material no estado fundido [94]. Nota-se que a uma dada temperatura,  $K_{\text{TPS}} > K_{\text{PCL}}$  da mesma maneira que  $n_{\text{TPS}} < n_{\text{PCL}}$ . Ainda, a  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  o PLA foi o que apresentou o maior valor de  $K$  e o menor valor de  $n$ :  $104,1 \text{ kPa}\cdot\text{s}^n$  e  $0,171$ , respectivamente. As blendas TPS/PCL (a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ), PCL/PLA (a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e TPS/PCL/PLA ( $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) apresentaram valores de  $K$  na faixa de 20 a  $100 \text{ kPa}\cdot\text{s}^n$  e valores de  $n$  entre 0,1 e 0,4. Todos estes materiais mostraram-se viáveis para serem processados por extrusão e moldagem por injeção.

Por outro lado, as blendas TPS/PLA (a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ), apresentaram valores de  $K$  muito baixos, na ordem de 0,1 a  $12 \text{ kPa}\cdot\text{s}^n$ . Estes materiais apresentaram características muito ruins durante o processamento, como grande fragilidade do extrudado dificultando sua peletização assim como a quebra dos corpos de provas injetados durante a etapa de extração dos moldes de injeção (como ilustrado na Figura 5.1). Desta forma, a consistência do material pode ser associada também com as características de processabilidade do material.

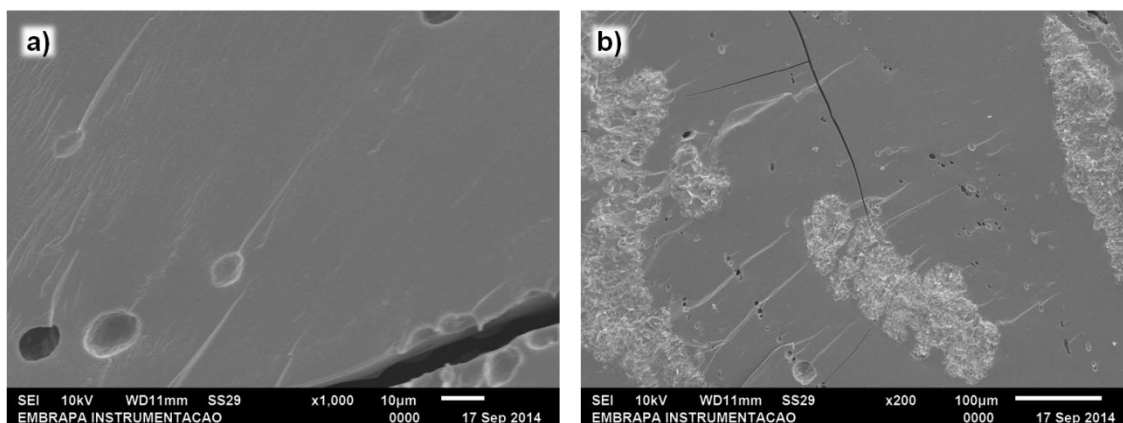
Outro item a se observar, são valores de  $n$  maiores que 0,5 para as blendas TPS/PLA (exceto TPS/PLA 25/75 à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e também para as PCL/PLA à  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  e TPS/PCL/PLA à  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ . Geralmente polímeros apresentam valores de  $n$  na ordem de 0,1 a 0,4; e valores maiores de  $n$  podem

indicar a degradação das cadeias poliméricas de um ou mais constituintes do material [94].

E desta forma, apesar da possibilidade de processamento do PLA em temperaturas inferiores a 170 °C em blendas contendo TPS plastificado com ureia e/ou PCL, parâmetros reológicos como os altos valores de  $n$  e baixos valores de  $K$  das blendas contendo PLA podem indicar que, além da dificuldade de processamento, algum componente do material está sendo degradado durante o processamento, o que acarretará em prejuízos nas propriedades finais destes materiais.

### 5.1.2 Análises morfológicas dos polímeros puros e blendas binárias e ternárias

As morfologias das superfícies de fratura frágil dos polímeros puros e das blendas poliméricas foram analisadas por MEV e estão apresentadas a seguir. A Figura 5.5 apresenta micrografias de MEV do TPS puro em diferentes escalas de aumento.

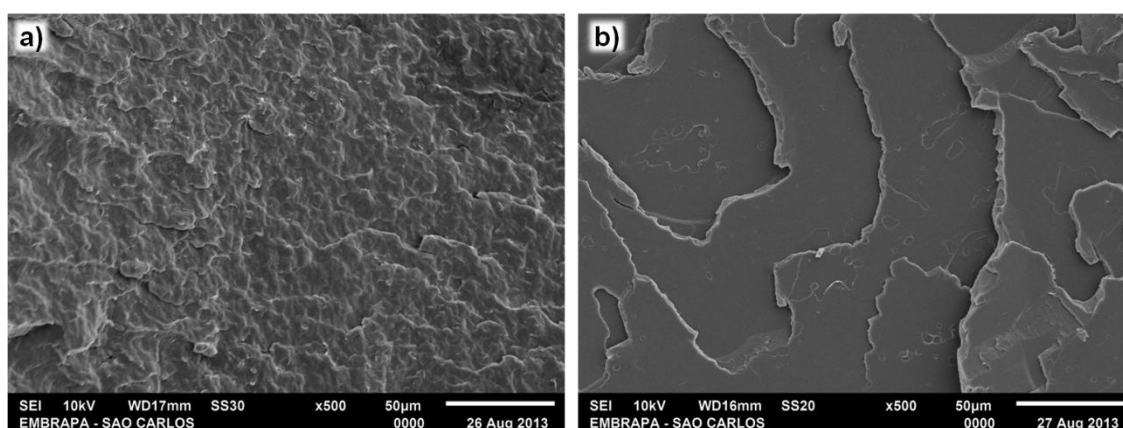


**Figura 5.5 Fotomicrografias de MEV de TPS plastificado com ureia com aumento de 1000x (a) e 200x (b).**

Pode ser observado que as estruturas originais dos grânulos de amido de milho [19] foram completamente rompidas e que ele foi plastificado com sucesso, gerando uma matriz contínua com a presença de poros na ordem de

10  $\mu\text{m}$ . Estes poros foram gerados pela evaporação de água durante o processo de extrusão. Por outro lado, pela imagem à direita (Figura 5.5b), podem ser observados domínios de ureia, a qual foi adicionada em excesso na formulação do TPS para garantir sua completa plastificação.

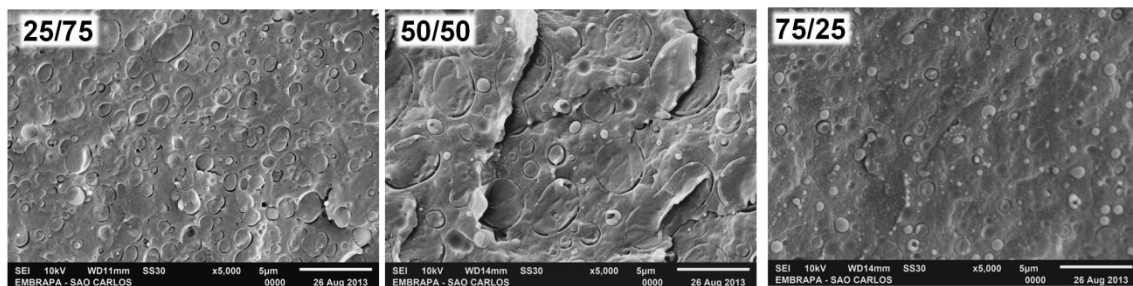
Na Figura 5.6 estão apresentadas as superfícies de fratura frágil do PCL e PLA puros.



**Figura 5.6 Fotomicrografias de MEV de PCL (a) e PLA (b) puros.**

Podem ser observadas morfologias homogêneas tanto do PCL como do PLA, assim como seus diferentes comportamentos quando submetidos à fratura. O PLA apresentou uma superfície mais lisa, típica de materiais frágeis, enquanto que o PCL apresentou rugosidades em sua morfologia, característica de um material mais dúctil.

Quando misturados, PCL e PLA formaram blendas imiscíveis com morfologias dispersas nas três formulações obtidas. Na Figura 5.7 abaixo estão apresentadas micrografias das blendas PCL/PLA com aumento de 5000x.

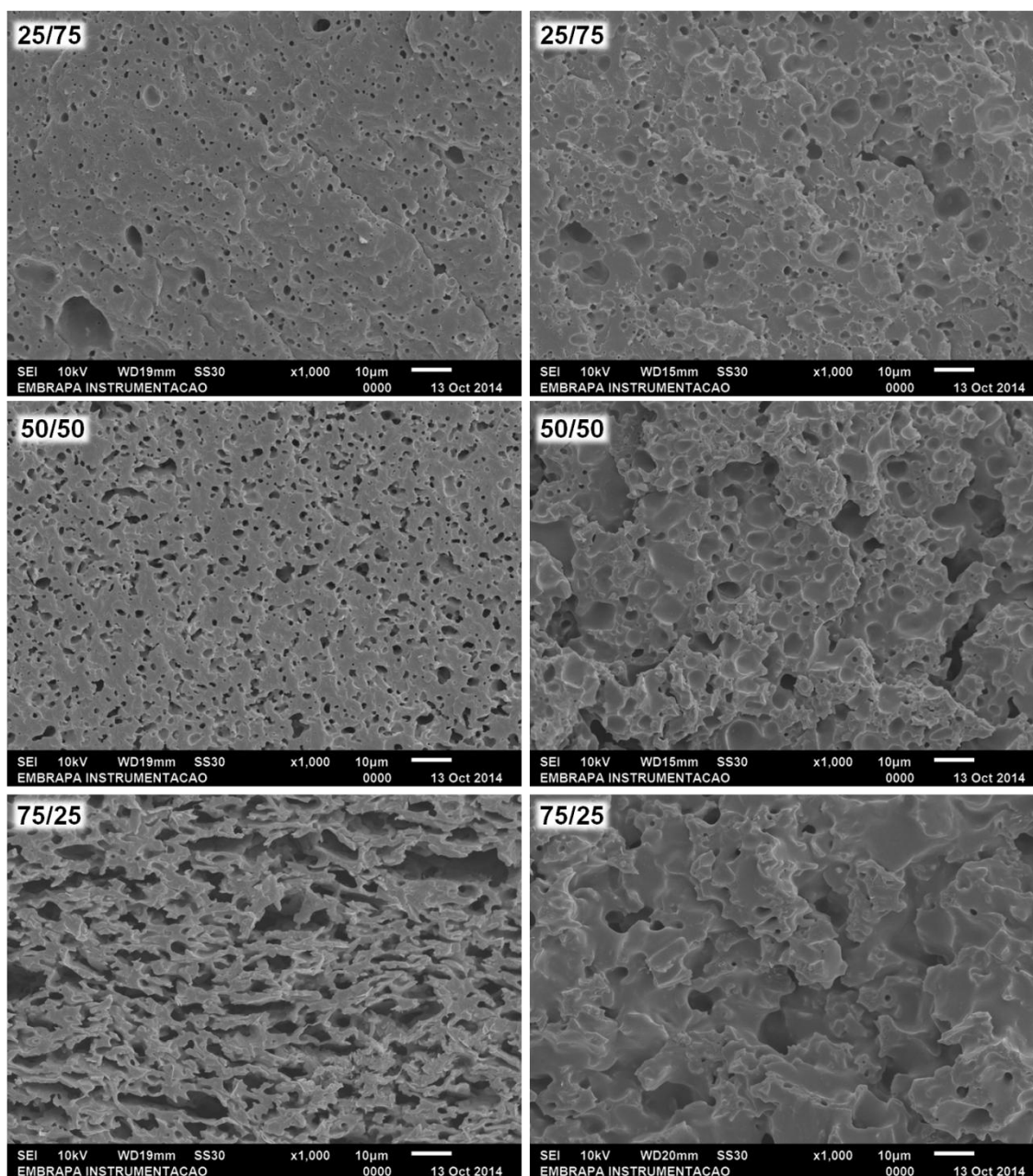


**Figura 5.7 Fotomicrografias de MEV das blendas PCL/PLA com 5000x de aumento, e suas respectivas formulações.**

Foram observados domínios, ou "gotas", de fase dispersa na ordem de 0,5 a 1  $\mu\text{m}$  para as blendas PCL/PLA 25/75 e 75/25, enquanto que para a formulação 50/50 foram observados domínios com tamanhos maiores, de até aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ . Morfologias de blendas PCL/PLA 25/75 processadas por extrusão [95] e blendas PCL/PLA 15/85 processadas em um misturador de câmara interna [119] foram estudadas e foram determinados diâmetros de gota de PCL na ordem de 1  $\mu\text{m}$ .

As imagens de MEV das blendas contendo TPS após tratamento ácido estão apresentadas a seguir. A Figura 5.8 apresenta as fotomicrografias de MEV das blendas binárias contendo TPS.





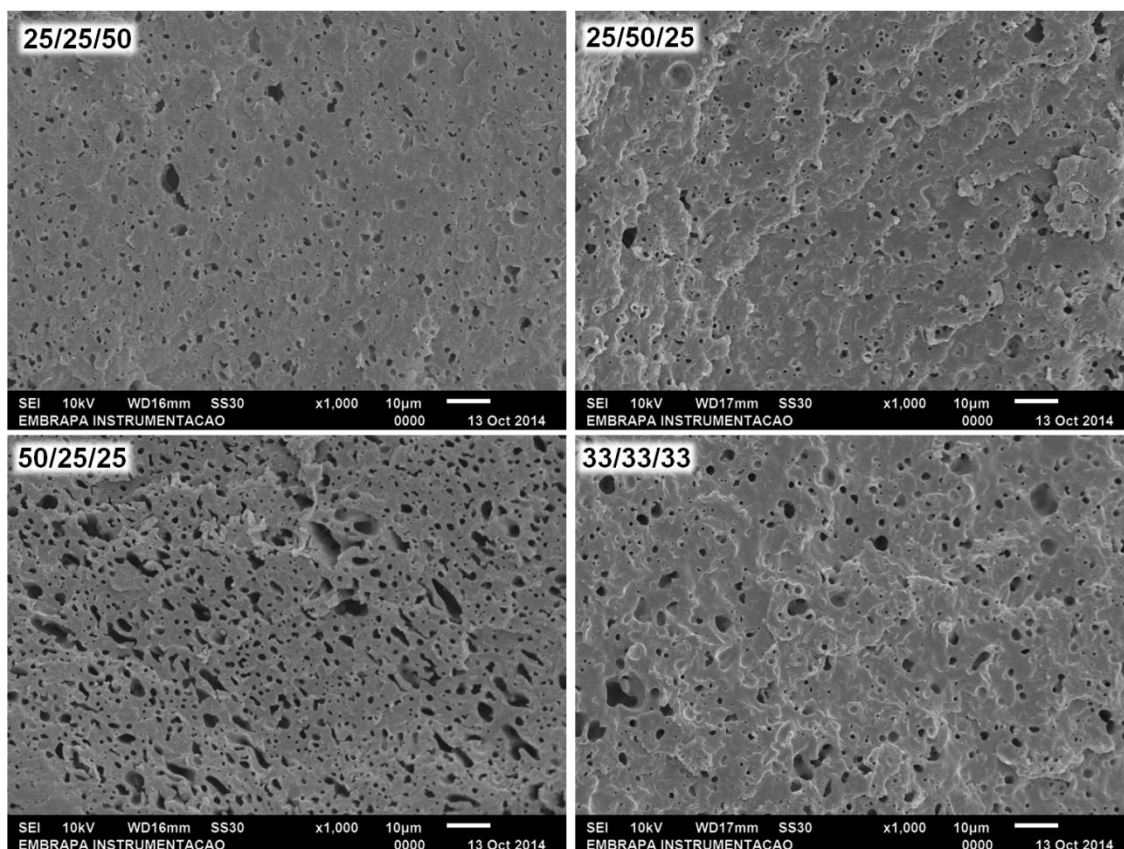
**Figura 5.8** Fotomicrografias de MEV das blendas TPS/PCL (à esquerda) e TPS/PLA (à direita) tratadas com HCl com 1000x de aumento, e suas respectivas formulações.

Nas blendas TPS/PCL pode ser observado que com o aumento do teor de TPS de 25% para 50% ocorreu o aumento do tamanho das partículas de TPS disperso na matriz contínua de PCL. Com o aumento do teor de TPS para 75%, a coalescência entre suas partículas ocorreu mais intensamente, no entanto não foi capaz de gerar uma morfologia com uma matriz contínua de TPS, e sim uma morfologia co-contínua. Como previsto pelas análises

reológicas e devido à maior viscosidade do TPS, ele se apresenta disperso no PCL até teores tão altos quanto 50%; e mesmo em teores tão altos quanto 75% de TPS não ocorreu a inversão de fase entre eles.

Nas blendas TPS/PLA, com apenas 25% de TPS presente na blenda, ele se apresenta em domínios dispersos grosseiramente em uma matriz de PLA. Pode ser verificado que o tamanho de fase do TPS na TPS/PLA 25/75 é maior que em TPS/PCL 25/75 provavelmente como resultado da maior diferença entre as viscosidades entre o TPS e o PLA nas temperaturas em que foi produzida a blenda. Já com o aumento da quantidade de TPS para 50% e 75%, as morfologias das blendas TPS/PLA 50/50 e 75/25 tornam-se ainda mais irregulares e grosseiras.

A Figura 5.9 apresenta as fotomicrografias de MEV das blendas ternárias contendo TPS.



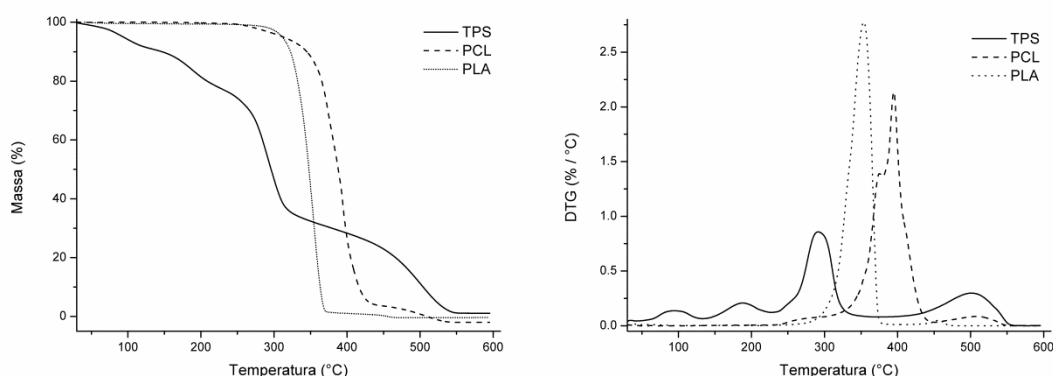
**Figura 5.9** Fotomicrografias de MEV das blendas ternárias tratadas com HCl com 1000x de aumento, e suas respectivas formulações.

As 4 formulações das blendas ternárias apresentaram morfologias muito semelhantes entre si. Todas elas com fases contínuas compostas por PCL e PLA, e com domínios bem dispersos de TPS. Pode-se notar que os domínios de TPS em TPS/PCL/PLA 50/25/25 começam a se distanciar do formato esférico, indicando o início da maior ocorrência da coalescência dos domínios de TPS, muito semelhante como na blenda TPS/PCL 50/50.

De fato, como o comportamento reológico a 150 °C do PCL puro foi determinado muito semelhante ao da blenda PCL/PLA 50/50, as morfologias finais de uma blenda do tipo TPS/PCL 50/50 deve ser muito semelhante àquela de uma blenda TPS/PCL/PLA 50/25/25 (se considerarmos que este material é constituído por 50% de TPS e 50% de uma blenda do tipo PCL/PLA 50/50), ambas com domínios de TPS bem dispersos e com tamanhos da mesma ordem de grandeza, o qual está na faixa de 1 a 5 µm.

### 5.1.3 Propriedades térmicas dos polímeros puros e blendas binárias e ternárias

O perfil de degradação térmica e a estabilidade térmica dos polímeros puros e das blendas binárias e ternárias foram analisados por termogravimetria. A Figura 5.10 apresenta as curvas TG e DTG dos TPS, PCL e PLA polímeros puros.

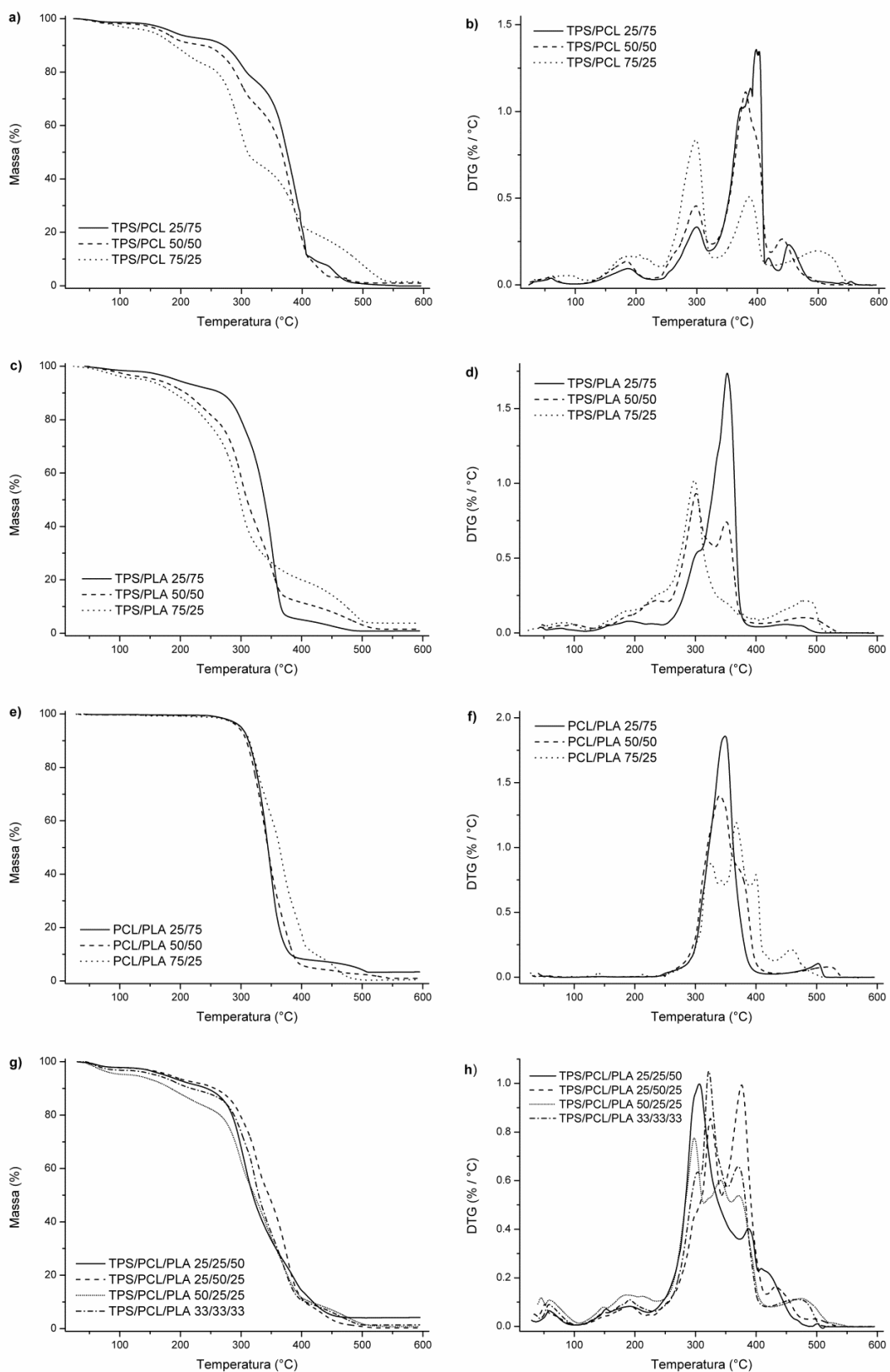


**Figura 5.10** Curvas TG e DTG dos TPS, PCL e PLA puros, sob atmosfera de ar sintéticos e taxa de aquecimento de 10 °/min.

Pode ser observado pelas curvas TG/DTG dos polímeros puros, que tanto o PCL como o PLA apresentam maior estabilidade térmica que o TPS. Ambos PCL e PLA iniciam sua degradação térmica na faixa dos 300 °C, enquanto o início da degradação térmica do amido de milho ocorre dos 230 °C.

Podem ser observados vários estágios de perda de massa através da curva TG do TPS. Com o auxílio da curva DTG, pode-se separar alguns destas etapas de perda de massa. Até aproximadamente 130°C, há uma perda de massa referente à presença de água e outros compostos voláteis. Outra perda de massa é observada entre 130 °C – 230 °C referente à ureia utilizada como plastificante do TPS. E então, a partir de 230 °C até 330 °C tem início a termodegradação do amido.

A Figura 5.11 apresenta as curvas TG e DTG das blendas binária e ternárias.



**Figura 5.11** Curvas TG e DTG das blendas poliméricas, sob atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °/min.

As curvas TG/DTG das blendas TPS/PCL (Figuras 5.11a-b) mostram uma maior perda de massa para uma mesma temperatura (até aproximadamente 300 °C) com o aumento do teor de TPS nas blendas associada à menor estabilidade térmica do TPS frente ao PCL.

As blendas TPS/PLA apresentam comportamento semelhante ao das blendas TPS/PCL (Figuras 5.11c-d) no sentido de ocorrer maior perda de massa para uma mesma temperatura (até aproximadamente 300 °C). Por outro lado, as curvas DTG destes materiais apresentam grandes reduções na altura do pico referente à degradação do PLA (em 350 °C), até a supressão quase total na blenda TPS/PLA 75/25. Este fenômeno pode ser associado à despolimerização do PLA durante processamento destes materiais, principalmente quando maiores quantidades de TPS está presente, corroborando com a hipótese levantada pelas grandes reduções de viscosidade das TPS/PLA observadas pelas análises reológicas.

As Figuras 5.11e-f apresentam as curvas TG/DTG das blendas PCL/PLA. As curvas TG apresentam perfis semelhantes entre si, e com perfis intermediários das curvas do PCL e PLA puros (Figura 5.10), havendo a sobreposição dos picos de degradação térmica do PCL e PLA nas curvas DTG das blendas PCL/PLA.

Pode ser observado também um perfil intermediário para as curvas TG/DTG das blendas ternárias (5.11g-h) se comparados com os TPS, PCL e PLA puros. Está presente um primeiro estágio perda de massa (até 230°C) referente à presença de compostos voláteis, água e ureia, assim como o segundo estágio referente à degradação térmica do amido, PCL e PLA a partir de 230 °C até aproximadamente 400 °C.

A partir das curvas DTG, é possível observar o estágio de degradação térmica da ureia com relativa resolução para todas as composições contendo TPS. Por outro lado, a sobreposição dos picos de degradação térmica do TPS, PCL e PLA torna difícil a separação do início e fim destes eventos termodegradativos.

A Tabela 5.2 apresenta a composição em termos de porcentagem de compostos voláteis, orgânicos e resíduos inorgânicos dos polímeros puros e

das blendas poliméricas, bem como as temperaturas de início de degradação da ureia presente nos materiais ( $T_{onset 1}$ ) e as temperaturas de início de degradação dos polímeros presentes no material ( $T_{onset 2}$ ).

**Tabela 5.2 Composição dos TPS, PCL e PLA puros e de suas blendas poliméricas em termos de substâncias voláteis, orgânicas e resíduos; e suas respectivas  $T_{onset 1}$  e  $T_{onset 2}$ .**

Amostra	% Voláteis (até 230 °C)	% Orgânicos (até 600 °C)	% Resíduos (600 °C)	$T_{onset 1}$ (°C)	$T_{onset 2}$ (°C)
TPS	22,85	74,06	3,09	163,1	271,0
PCL	0,40	99,47	0,13	#	352,6
PLA	0,69	97,69	1,62	#	331,2
TPS/PCL 25/75	7,28	92,22	0,50	152,1	273,9
TPS/PCL 50/50	9,72	89,15	1,13	150,8	271,7
TPS/PCL 75/25	16,17	82,31	1,52	156,4	274,9
TPS/PLA 25/75	7,52	91,70	0,78	156,0	279,8
TPS/PLA 50/50	13,95	84,55	1,50	159,8	281,6
TPS/PLA 75/25	17,12	79,13	3,75	154,3	271,2
PCL/PLA 25/75	0,47	96,25	3,28	#	320,2
PCL/PLA 50/50	0,65	98,4	0,95	#	311,9
PCL/PLA 75/25	1,1	98,54	0,36	#	323,6
TPS/PCL/PLA 25/25/50	8,99	86,89	4,12	146,5	280,2
TPS/PCL/PLA 25/50/25	8,04	91,71	0,25	152,1	295,3
TPS/PCL/PLA 50/25/25	15,61	83,45	0,94	145,8	278,8
TPS/PCL/PLA 33/33/33	10,78	87,87	1,35	154,1	282,5

Os dados da Tabela 5.2 indicam um aumento do teor de compostos voláteis (e água e ureia) em função do aumento do teor de TPS presente no material, atingindo seu máximo, 22,85 %, no próprio TPS puro. Por outro lado, tanto o PCL como o PLA, e suas blendas PCL/PLA mostraram-se pouco sensíveis à absorção de umidade.

Para todos os materiais contendo TPS, a  $T_{onset 1}$  está na faixa de 145 °C – 160 °C. A degradação térmica da ureia é um evento relevante, pois a partir

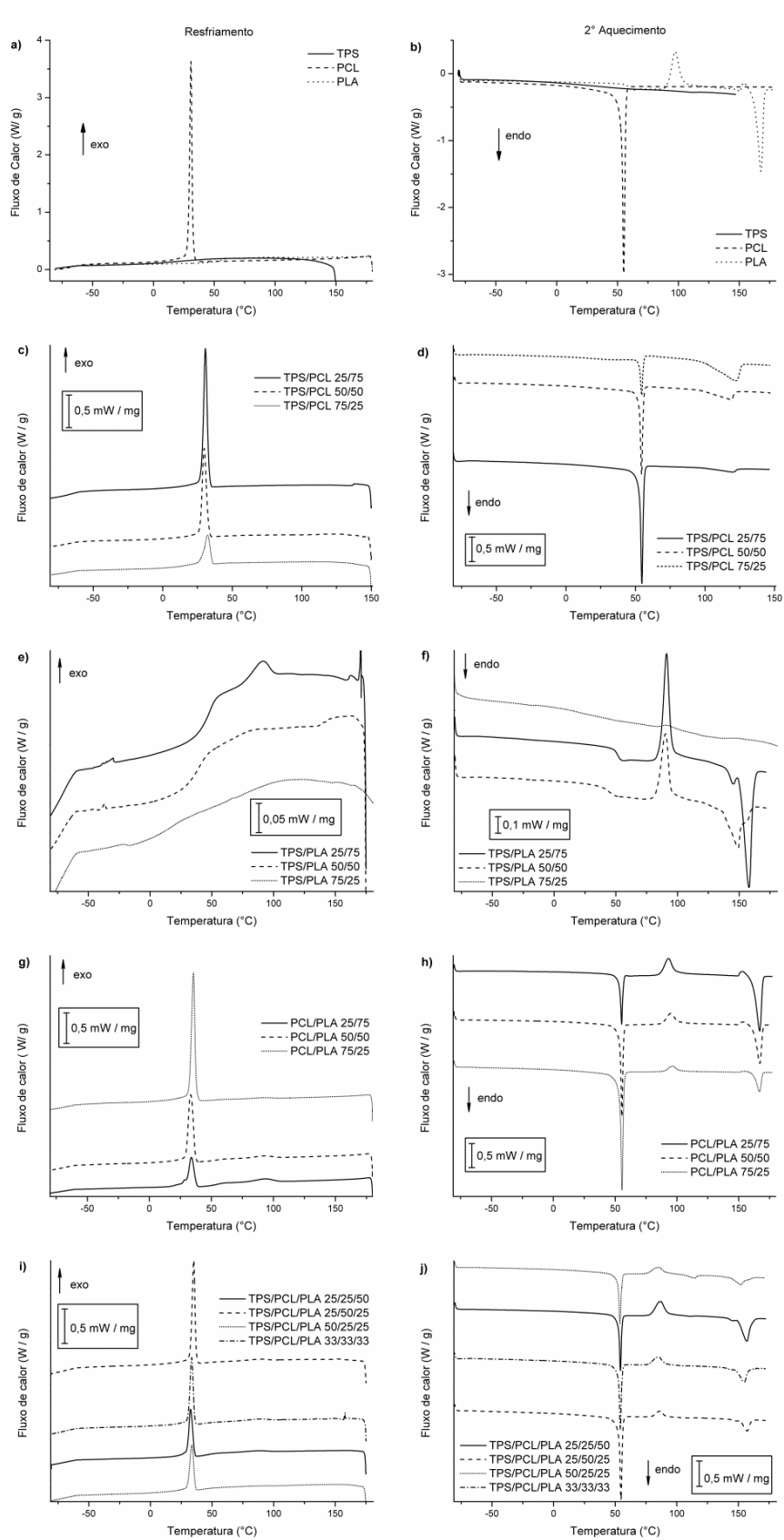
da sua degradação térmica ocorre a formação de diversos subprodutos tóxicos, entre eles o ácido ciânico, biureto e ácido cianúrico, entre outros [120]. Assim, sua temperatura de degradação pode ser encarada como um fator limitante tratando-se da sua utilização na plastificação do amido para aplicá-los em blendas poliméricas com outros materiais de temperaturas de fusão maiores que 150 °C, como é o caso do PLA. Shaber e colaboradores [121] relataram o início da degradação da ureia na faixa de 152 °C a 160 °C, com a formação do ácido ciânico (cianato de amônio), o qual reage com a ureia formando biureto a partir de 160 °C.

A partir destes resultados, pode-se apontar o desafio no processamento de materiais a partir das blendas de TPS/PLA por moldagem de injeção, visto que as temperaturas de injeção destas blendas chegaram a até 165 °C, possibilitando a formação de subprodutos tóxicos provenientes da degradação térmica da ureia. Por outro lado, as temperaturas de processamento das blendas de TPS/PCL e TPS/PCL/PLA não atingiram temperaturas tão altas quanto as suas  $T_{\text{onset } 1}$ , indicando novamente a importância da presença do PCL nestes sistemas.

Com relação às  $T_{\text{onset } 2}$  dos materiais, pode ser observado que os materiais contendo TPS apresentaram valores na faixa de 270 °C a 290 °C; enquanto que as blendas PCL/PLA apresentaram valores na ordem de 320 °C. Para todos os casos, pode-se perceber que as  $T_{\text{onset } 2}$  dos materiais estão no mínimo 100 °C acima das temperaturas de processamentos dos materiais.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para identificar as temperaturas de transição dos PCL e PLA puros e do PCL e PLA presentes nas blendas poliméricas, assim como suas cristalinidades ( $X_C$ ). A Figura 5.12 apresenta as curvas DSC do resfriamento e 2º aquecimento dos polímeros puros e das blendas binárias e ternárias.





**Figura 5.12** Curvas DSC (resfriamento e 2º aquecimento) dos TPS, PCL e PLA puros e de suas blends binárias e ternárias, a taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.

As curvas de DSC não evidenciaram qualquer transição térmica presente no TPS puro. A partir das curvas DSC apresentadas na Figura 5.12 foram determinadas as temperaturas de transição e entalpias de fusão do PCL e PLA puros e presentes nas blendas poliméricas, e estes valores estão apresentado nas Tabelas 5.3 e 5.4 a seguir.

**Tabela 5.3** Temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), de fusão ( $T_m$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) para o PCL nos diferentes materiais, bem como seu respectivo índice de cristalinidade ( $X_c$ ).

Amostra	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g de PCL)	$X_c$ (%)
PCL	30,9	55,1	44,22	32,5
TPS/PCL 25/75	30,7	54,6	39,56	38,8
TPS/PCL 50/50	33,3	55,4	25,16	37,0
TPS/PCL 75/25	32,2	54,5	10,54	31,0
PCL/PLA 25/75	33,9	55,3	14,77	43,4
PCL/PLA 50/50	33,3	55,5	28,48	41,9
PCL/PLA 75/25	35,5	55,6	41,91	41,1
TPS/PCL/PLA 25/25/50	32,5	54,2	14,78	43,5
TPS/PCL/PLA 25/50/25	35,1	54,7	27,45	40,36
TPS/PCL/PLA 50/25/25	33,6	53,9	15,30	45,0
TPS/PCL/PLA 33/33/33	33,4	55,1	16,58	36,6

A Tabela 5.3 apresenta os resultados relativos ao PCL, e mostra um aumento da sua temperatura de cristalização quando ele estava presente nas blendas, sugerindo que tanto o TPS como o PLA atuaram como agentes nucleantes para o PCL. Como o PCL cristaliza-se durante seu resfriamento, valores de  $T_c$  maiores significam maior velocidade e facilidade na sua cristalização. De fato, o PCL presente nas blendas poliméricas apresentou-se com maiores índices de cristalinidade. Já sua temperatura de fusão não sofreu diferenças significativas quando misturado ao TPS e PLA.

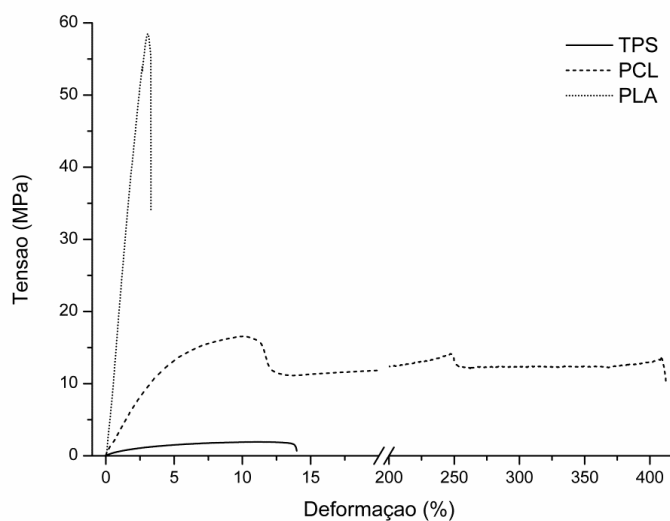
**Tabela 5.4** Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_c$ ), de fusão ( $T_m$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) para o PLA nos diferentes materiais, bem como seu respectivo índice de cristalinidade ( $X_c$ ).

Amostra	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g de PLA)	$X_c$ (%)
PLA	59,1	97,4	167,8	41,55	44,7
TPS/PLA 25/75	51,1	91,1	158,0	26,98	38,7
TPS/PLA 50/50	43,3	90,4	149,1	14,95	32,1
TPS/PLA 75/25	26,5	84,4	138,8	6,16	26,5
PCL/PLA 25/75	#	93,6	167,0	38,21	54,8
PCL/PLA 50/50	#	95,3	167,1	25,25	54,3
PCL/PLA 75/25	#	96,5	166,7	11,95	51,4
TPS/PCL/PLA 25/25/50	#	86,5	157,0	16,68	35,9
TPS/PCL/PLA 25/50/25	#	86,6	157,3	6,34	27,3
TPS/PCL/PLA 50/25/25	#	84,8	151,7	6,19	26,6
TPS/PCL/PLA 33/33/33	#	85,1	155,0	7,55	24,4

Já a Tabela 5.4 apresenta os resultados relativos ao PLA, e novamente traz indícios de degradação do PLA quando este é misturado e processado ao TPS plastificado com ureia: forte queda nos valores das temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão, assim como também em seus índices de cristalinidade. Por outro lado, o PLA quando misturado ao PCL manteve sua  $T_m$  em 167 °C, e as leves reduções nas temperaturas de cristalização podem ser associadas à maior cristalinidade do PLA quando misturado ao PCL. O PLA, ao contrário do PCL, cristaliza-se sob aquecimento, e esta menor  $T_c$  deve ser associada à maior facilidade e velocidade na cristalização do polímero. Já nas blendas ternárias, o PLA apresentou novamente reduções tanto em suas  $T_c$  como também em suas cristalinidades.

#### 5.1.4 Propriedades mecânicas dos polímeros puros e blendas binárias e ternárias

Os polímeros puros e suas blendas poliméricas foram caracterizados quanto às suas propriedades mecânicas através de ensaios de tração. As curvas de tensão–deformação dos TPS, PCL e PLA puros estão apresentadas na Figura 5.13.



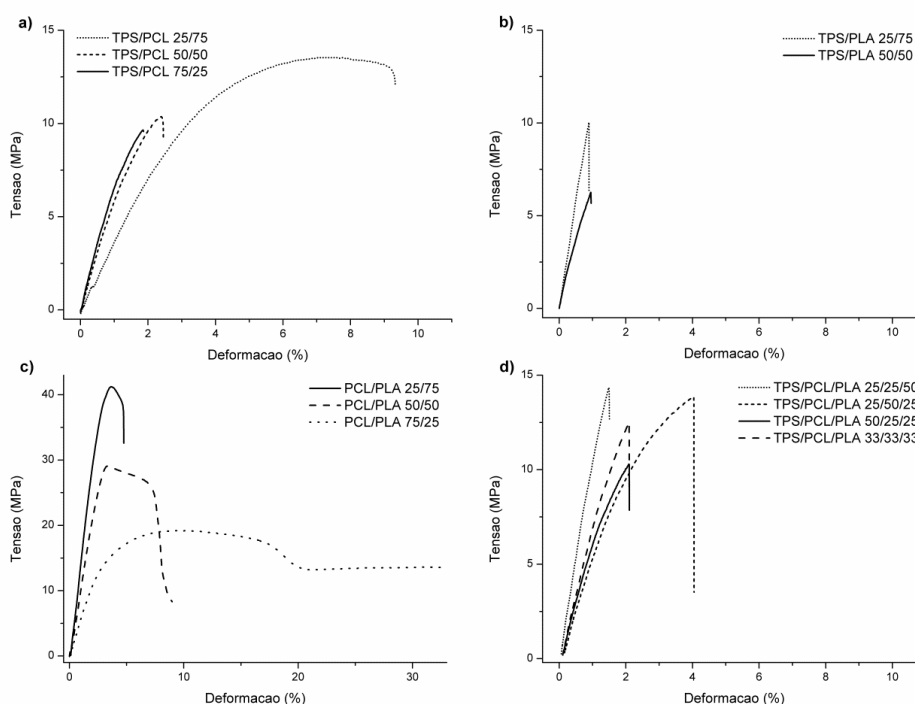
**Figura 5.13** Curvas Tensão-Deformação dos TPS, PCL e PLA puros.

Na Figura 5.13 podem ser observados os diferentes comportamentos mecânicos dos 3 polímeros puros. O PLA se comportou fragilmente, com maiores valores de resistência máxima à tração e módulo elástico (na ordem de 58 MPa e 2 GPa, respectivamente). Já o PCL é um polímero dúctil, com grande valor de deformação na ruptura, na ordem de 500 %. Ambos apresentaram comportamento e valores de propriedades mecânicas comparáveis com o descrito na literatura [30, 42]. Já o TPS apresentou valores de resistência máxima à tração e módulo elástico inferiores aos do PCL e PLA (na ordem de 2 MPa e 0,15 GPa, respectivamente), e de deformação na ruptura na ordem de 15 %.

A utilização de ureia como plastificante do amido, tornou o TPS mais rígido e resistente que um TPS obtido pela plastificação com mesmas

proporções de glicerol [19]. E ainda, os valores de propriedades mecânicas do TPS utilizado no presente trabalho encontram-se dentro da faixa de valores obtidos na literatura, onde foram utilizados plastificantes contendo grupos amida na obtenção de TPS, entre eles a ureia [122].

As curvas de tensão-deformação das blendas poliméricas estão apresentadas a seguir na Figura 5.14.



**Figura 5.14** Curvas Tensão-Deformação das blendas binárias e ternárias.

Pode ser observado que para as blendas TPS/PCL (Figura 5.14a) ocorre uma diminuição da ductilidade e resistência mecânica à tração do material com o aumento do teor de TPS.

Blendas de TPS/PLA (Figura 5.14b) apresentaram comportamento extremamente frágil, sendo que suas resistências à tração se mostraram muito abaixo dos valores do PLA puro. Vale ressaltar novamente sobre a impossibilidade de realizar os ensaios de tração do TPS/PLA 75/25 devido à fratura dos corpos de prova durante a extração do molde de injeção.

A Figura 5.14c ilustra os diferentes comportamentos mecânicos das blendas PCL/PLA. Com o aumento do teor de PLA há o aumento progressivo

da resistência máxima à tração; enquanto que com o aumento do teor de PCL ocorre o aumento da flexibilidade do material.

E finalmente, com relação às blendas ternárias (Figura 5.14d), pode ser observado o comportamento frágil dos materiais e muito semelhantes entre si.

A Tabela 5.5 apresenta os valores obtidos para a resistência máxima à tração ( $\sigma_{\max}$ ), módulo elástico (E) e deformação na ruptura ( $\epsilon$ ) dos polímeros puros e das blendas poliméricas.

**Tabela 5.5 Propriedades mecânicas dos TPS, PCL e PLA puros e suas blendas binárias e ternárias: resistência máxima à tração ( $\sigma_{\max}$ ), deformação na ruptura ( $\epsilon$ ) e módulo elástico (E).**

Amostra	$\sigma_{\max}$ (MPa)*	$\epsilon$ (%)*	E (GPa)*
TPS	1,95 ± 0,37 <sup>a</sup>	13,83 ± 2,16 <sup>a</sup>	0,14 ± 0,03 <sup>a</sup>
PCL	16,25 ± 0,29 <sup>b</sup>	509,8 ± 51,8 <sup>b</sup>	0,38 ± 0,03 <sup>b</sup>
PLA	58,56 ± 0,95 <sup>c</sup>	3,34 ± 0,29 <sup>c</sup>	2,02 ± 0,23 <sup>c</sup>
TPS/PCL 25/75	13,44 ± 0,37 <sup>b</sup>	9,84 ± 2,12 <sup>d</sup>	0,34 ± 0,04 <sup>b</sup>
TPS/PCL 50/50	10,32 ± 0,47 <sup>d</sup>	2,7 ± 0,55 <sup>c,e</sup>	0,51 ± 0,09 <sup>d</sup>
TPS/PCL 75/25	9,76 ± 0,43 <sup>d</sup>	1,87 ± 0,09 <sup>e</sup>	0,70 ± 0,05 <sup>e</sup>
TPS/PLA 25/75	9,44 ± 2,26 <sup>d</sup>	0,88 ± 0,19 <sup>f</sup>	1,59 ± 0,13 <sup>f</sup>
TPS/PLA 50/50	6,16 ± 0,67 <sup>e</sup>	0,96 ± 0,11 <sup>f</sup>	0,86 ± 0,12 <sup>e</sup>
PCL/PLA 25/75	41,20 ± 0,86 <sup>f</sup>	4,62 ± 1,41 <sup>g</sup>	1,61 ± 0,17 <sup>f</sup>
PCL/PLA 50/50	29,89 ± 0,72 <sup>g</sup>	9,15 ± 3,01 <sup>d</sup>	1,22 ± 0,08 <sup>g</sup>
PCL/PLA 75/25	19,72 ± 1,05 <sup>h</sup>	20,82 ± 4,06 <sup>h</sup>	0,67 ± 0,13 <sup>d,e</sup>
TPS/PCL/PLA 25/25/50	12,88 ± 2,79 <sup>b,d</sup>	1,38 ± 0,32 <sup>c,e</sup>	1,23 ± 0,05 <sup>g</sup>
TPS/PCL/PLA 25/50/25	13,20 ± 1,00 <sup>b,d</sup>	3,64 ± 0,53 <sup>c,e,g</sup>	0,66 ± 0,11 <sup>d,e</sup>
TPS/PCL/PLA 50/25/25	10,11 ± 0,41 <sup>b,d</sup>	2,05 ± 0,34 <sup>c,e</sup>	0,73 ± 0,03 <sup>d,e</sup>
TPS/PCL/PLA 33/33/33	12,43 ± 0,63 <sup>b,d</sup>	2,0 ± 0,23 <sup>c,e,g</sup>	0,91 ± 0,07 <sup>d,e</sup>

\* Valores são médias de 8 análises. Médias acompanhadas pela mesma letra em uma mesma coluna não diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

A partir dos resultados da Tabela 5.5 pode ser observado que o TPS, PCL e PLA possuem diferenças significativas nas 3 propriedades mecânicas testadas, como já havia sido indicado pelas curvas tensão-deformação destes materiais apresentadas na Figura 5.13.

Para as blendas TPS/PCL, foi observado um aumento do módulo elástico do material com o aumento do teor de TPS, de 0,34 GPa para até 0,70

GPa. Já para a resistência máxima a tração e deformação na ruptura, os maiores valores obtidos de ambas as propriedades foram encontrados na TPS/PCL 25/75. Com o aumento do teor de TPS para 50% houve reduções tanto na resistência máxima à tração como na deformação na ruptura do material. Por outro lado, com o aumento do teor de TPS de 50% para 75% não foram observadas alterações significativas nestas propriedades.

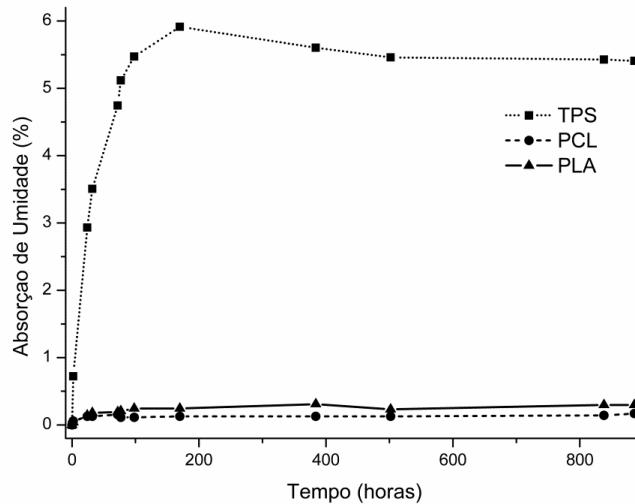
As blendas TPS/PLA apresentaram propriedades mecânicas muito inferiores se comparadas às do PLA puro. Com apenas 25% de TPS adicionado ao PLA, houve uma redução de 6x na resistência mecânica, quase 4x na deformação na ruptura e de 30% no módulo elástico. E como já indiciado pelos resultados anteriores de reologia, morfologia e análises térmicas, as propriedades das TPS/PLA mostraram-se muito abaixo daquelas do PLA puro.

As blendas PCL/PLA apresentaram-se com valores significativamente diferentes de cada uma das suas propriedades mecânicas de tração, com o aumento do módulo elástico e resistência máxima a tração com o aumento do teor de PLA, e o aumento da deformação na ruptura com o aumento do teor de PCL. E ainda, o módulo elástico destes materiais obedeceu a regra da aditividade em blendas poliméricas [47], contrariamente às outras propriedades, que se mostraram antagônicas.

Já as 4 blendas ternárias apresentaram propriedades mecânicas semelhantes entre si (com exceção do módulo elástico do TPS/PCL/PLA 25/25/50). Desta forma, não há diferenças significativas utilização de 25% até 50% de TPS nas propriedades mecânicas de tração destes materiais.

#### **5.1.5 Absorção de umidade dos polímeros puros e blendas binárias e ternárias**

As propriedades de absorção de umidade dos polímeros puros e das blendas poliméricas foram avaliadas em um ambiente com umidade controlada de  $52 \pm 3\%$ . Os resultados dos experimentos para os polímeros puros estão apresentados nas Figuras 5.15 em curvas de porcentagem de absorção de umidade em função do tempo.

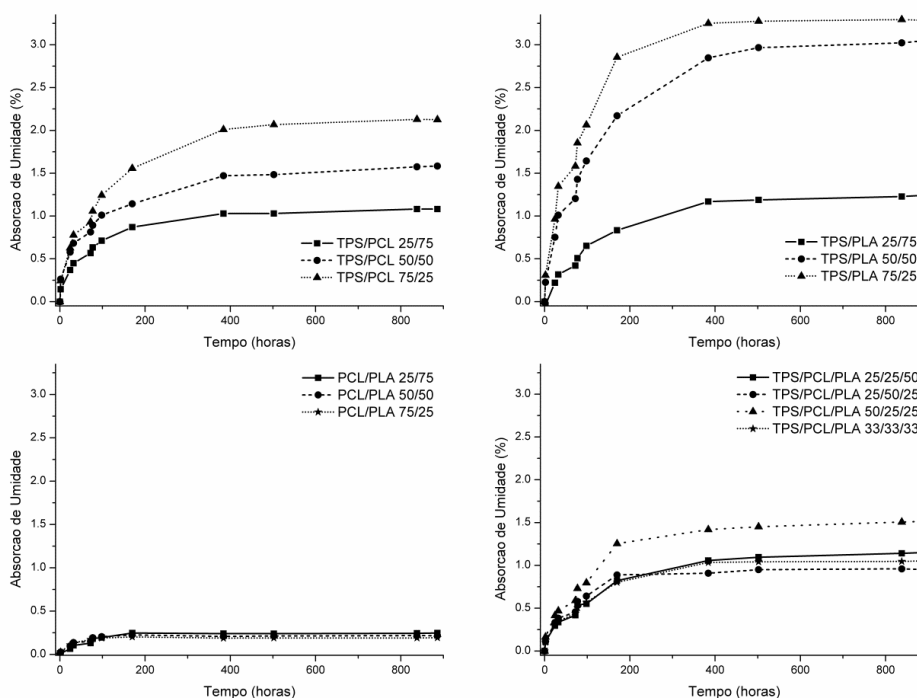


**Figura 5.15** Curvas de Absorção de umidade vs. tempo dos TPS, PCL e PLA puros.

A partir das curvas de absorção de umidade dos polímeros puros, é observado o maior caráter hidrofílico do TPS frente ao PCL e PLA. O TPS entra em equilíbrio com o ambiente de umidade controlada em cerca de 180 horas (7,5 dias) e o PCL e PLA em 72 horas (3 dias). O TPS plastificado com ureia apresentou uma redução de 55% na absorção de umidade se comparado com o TPS plastificado com glicerol, utilizando-se o mesmo teor de plastificante e condições de processamento [19].

As curvas de absorção de umidade em função do tempo para as blendas poliméricas estão apresentadas na Figura 5.16.

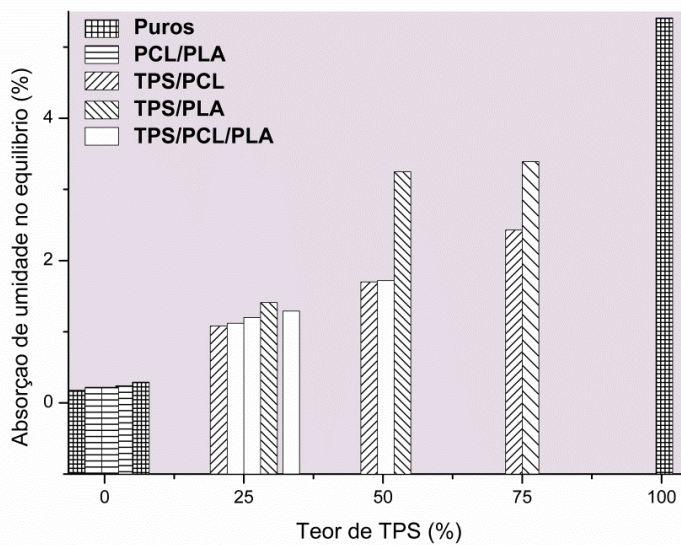




**Figura 5.16** Curvas de Absorção de umidade vs. tempo das blendas binárias e ternárias.

As blendas poliméricas apresentaram valores intermediários de absorção de umidade no equilíbrio se comparados aos seus componentes puros. As blendas de PCL/PLA absorveram entre 0,22% e 0,25% de umidade. As blendas binárias de TPS também apresentaram valores intermediários absorção de umidade se comparados com seus componentes puros, sendo as blendas TPS/PCL apresentaram valores entre 1,1% a 2,4%; e as blendas de TPS/PLA apresentaram valores no intervalo de 1,4% a 3,4%. E finalmente, as blendas ternárias apresentaram valores de absorção de umidade entre 1,1% a 1,7%.

A Figura 5.17 apresenta um gráfico comparativo entre os valores de absorção de umidade das blendas poliméricas em função do teor de TPS presente em cada material.



**Figura 5.17** Valores do teor de absorção de umidade no equilíbrio em função do teor de TPS presente nos materiais.

De acordo com os dados da Figura 5.17, pode ser observado que para um mesmo teor de TPS nas blendas, há uma menor absorção de umidade das blendas de TPS/PCL se comparadas com TPS/PLA, principalmente em teores de 50% e 75% de TPS. Isto pode estar associado à melhor interação entre o TPS e PCL, gerando uma menor quantidade de vazios em sua estrutura, dificultando a absorção e a difusão de água no interior do material.

E ainda, a absorção de umidade das blendas ternárias foi semelhante às daquelas das blendas TPS/PCL e mais baixas que daquelas TPS/PLA para um mesmo teor de TPS, indicando que nestes sistemas o PCL também foi capaz de suprimir a absorção de água, provavelmente promovendo uma melhor interação entre os componentes e preenchendo vazios estruturais.

Finalizando esta etapa do estudo das blendas a partir de TPS, PCL e PLA, foram apresentadas propriedades reológicas, morfológicas, térmicas, mecânicas e de sensibilidade à umidade destes materiais. Se por um lado foram evidenciados os problemas e dificuldade de se obter blendas a partir de PLA e TPS plastificado com ureia, as blendas de TPS e PCL se comportaram adequadamente durante o processamento por extrusão e moldagem por injeção. O PCL também apresentou um papel importante durante o

processamento das blendas TPS/PCL/PLA. Desta forma, fica indicado o potencial na utilização de TPS e PCL no desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis.

E, para se avançar no estudo, foram selecionadas as blendas **TPS/PCL 75/25**, **TPS/PCL 50/50** e **TPS/PCL/PLA 50/25/25** com base em suas propriedades, boas características de processabilidade e altos teores de TPS.

## 5.2 Efeitos da adição de compatibilizante nas blendas poliméricas

Os corpos de prova injetados (tipo I – ASTM D638) das blendas compatibilizadas estão apresentados na Figura 5.18 a seguir.



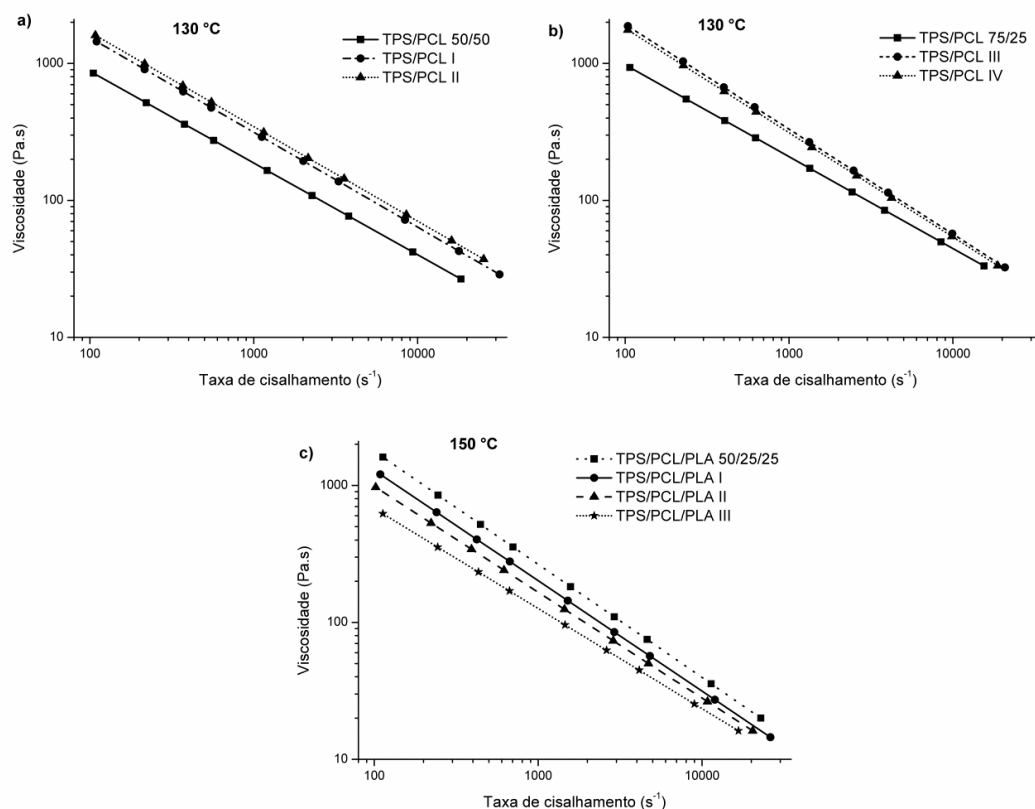
Figura 5.18 Imagem dos corpos de prova das blendas compatibilizadas. Da esquerda para direita: TPS/PCL (I, II, III e IV) e TPS/PCL/PLA (I, II e III).

Os corpos de provas das blendas compatibilizadas apresentaram alterações de cores se comparadas com os corpos de prova das blendas poliméricas originais (Figura 5.1). As TPS/PCL I e II e TPS/PCL/PLA I apresentaram-se com cores amareladas, enquanto que as TPS/PCL III e IV e TPS/PCL/PLA II e III apresentaram coloração entre tons de verde e marrom. Quanto ao processo de moldagem por injeção, nenhuma amostra apresentou dificuldades durante o processamento.

A variação de cor entre os corpos de provas injetados das blendas poliméricas e das blendas poliméricas compatibilizadas deve-se à incorporação dos agentes compatibilizantes, os quais apresentaram colorações amareladas. O estudo detalhado da obtenção dos compatibilizantes com diferentes teores de iniciador L101 está apresentado e discutido no **Apêndice A**.

### 5.2.1 Comportamento reológico das blendas compatibilizadas

O comportamento reológico das blendas compatibilizadas foi analisado por reometria capilar. A Figura 5.19 apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das blendas compatibilizadas e das suas respectivas formulações sem compatibilizante para auxiliar na comparação.



**Figura 5.19** Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas para as blendas TPS/PCL compatibilizadas a 130 °C e TPS/PCL/PLA compatibilizadas a 150 °C.

A partir das curvas de viscosidade vs. taxa de cisalhamento pode ser observado que a presença dos compatibilizantes nas blendas manteve o comportamento pseudoplástico dos materiais.

A presença do PCLgMA nas blendas TPS/PCL resultou em aumentos na viscosidade do material, seja quando estava substituindo 10% ou 20% (m/m) o PCL. Já com relação às blendas TPS/PCL/PLA compatibilizadas, a presença do PCLgMA causou uma redução inicial da viscosidade se comparada com a blenda sem compatibilizante.

Os aumentos na viscosidade das blendas de TPS/PCL causados pela presença do PCLgMA indica a formação de novos tipos interações entre o TPS e o PCL. A partir destas possíveis novas interações interfásicas, podem ocorrer impedimentos ao escorregamento entre elas, causando assim um aumento na resistência ao fluxo do material, levando a um aumento em sua viscosidade [55].

E ainda, as adições de PLAGMA causaram novas reduções na viscosidade das blendas TPS/PCL/PLA compatibilizada. Estas reduções provavelmente foram causadas pela menor viscosidade do PLAGMA frente aos outros componentes das blendas.

A partir das análises de reometria capilar foi possível determinar os índices de pseudoplasticidade ( $n$ ) e as consistências dos materiais ( $K$ ) das blendas compatibilizadas. A Tabela 5.6 apresenta estes parâmetros para cada um dos materiais estudados nas suas respectivas temperaturas.

**Tabela 5.6 Consistência dos materiais (K) e índices de pseudoplasticidades (n) das blendas compatibilizadas.**

Amostras	T = 130 °C		T = 150 °C	
	K (kPa.s <sup>n</sup> )	n	K (kPa.s <sup>n</sup> )	n
TPS/PCL 50/50*	19,2	0,330	#	#
TPS/PCL I	37,4	0,308	#	#
TPS/PCL II	40,6	0,310	#	#
TPS/PCL 75/25*	21,5	0,329		
TPS/PCL III	65,8	0,234		
TPS/PCL IV	60,4	0,238		
TPS/PCL/PLA 50/25/25 *	#	#	79,9	0,171
TPS/PCL/PLA I	#	#	52,8	0,194
TPS/PCL/PLA II	#	#	34,6	0,227
TPS/PCL/PLA III	#	#	19,7	0,269

\* Os dados destas amostras foram obtidos da Tabela 5.1.

A presença do PCLgMA nas blendas TPS/PCL gerou um aumento nas consistências destes materiais, atingindo valores tão altos quanto 40,6 kPa.s<sup>n</sup> e 65,8 kPa.s<sup>n</sup> para TPS/PCL II e TPS/PCL III, respectivamente. Já com relação aos valores de n, houve pequenas reduções se comparadas com as blendas TPS/PCL não compatibilizadas.

Já com relação às blendas ternárias, a presença do PCLgMA causou uma primeira redução na consistência do material se comparada com a blenda sem compatibilizante. E ainda, as adições posteriores de PLAGMA causaram reduções extras na consistência do material. Estas adições de PCLgMA e PLAGMA ocasionaram um leve aumento nos índices de pseudoplasticidade, atingindo valores de até 0,269.

Fazendo um comparativo entre os parâmetros reológicos n e K com características de processabilidade, assim como na **seção 5.1.1**, todas as blendas compatibilizadas tiveram características adequadas de processamento por extrusão e moldagem por injeção. E neste caso, todos os materiais apresentam valores de  $n < 0,4$  e  $K > 19$  kPa.s<sup>n</sup>.

### 5.2.2 Análises morfológicas das blendas compatibilizadas

Fotomicrografias de MEV das blendas compatibilizadas foram obtidas após o tratamento das amostras com HCl, e estão apresentadas a seguir. As Figuras 5.20 e 5.21 apresentam, respectivamente, imagens das blendas TPS/PCL I e II e TPS/PCL/PLA compatibilizadas. Para melhor comparação, estão também apresentadas as imagens de MEV das respectivas blendas originais.

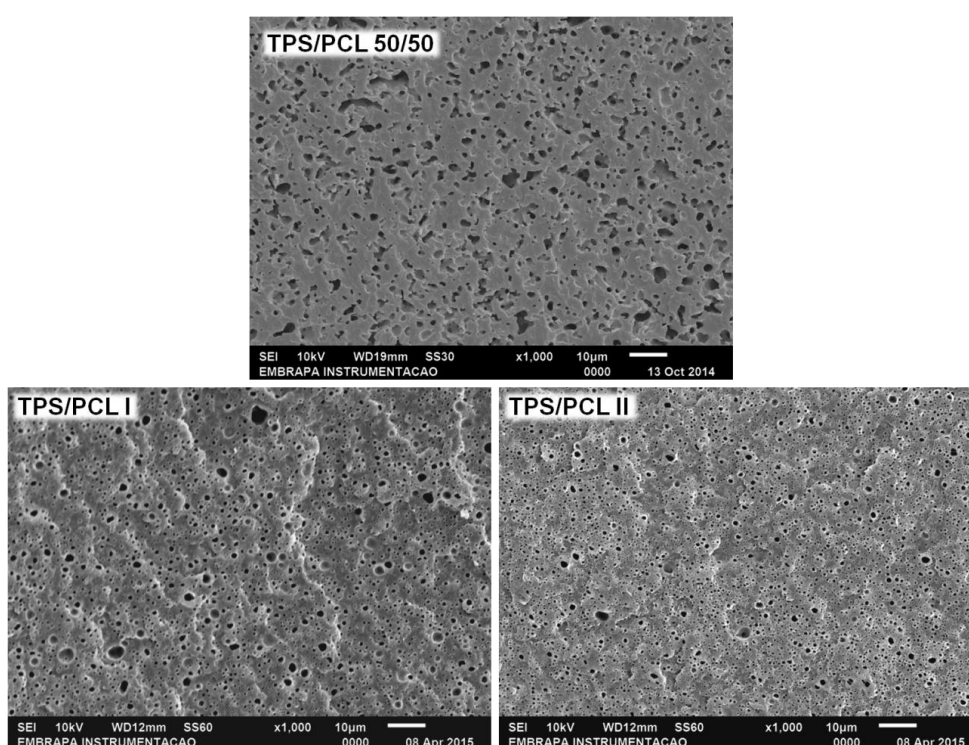
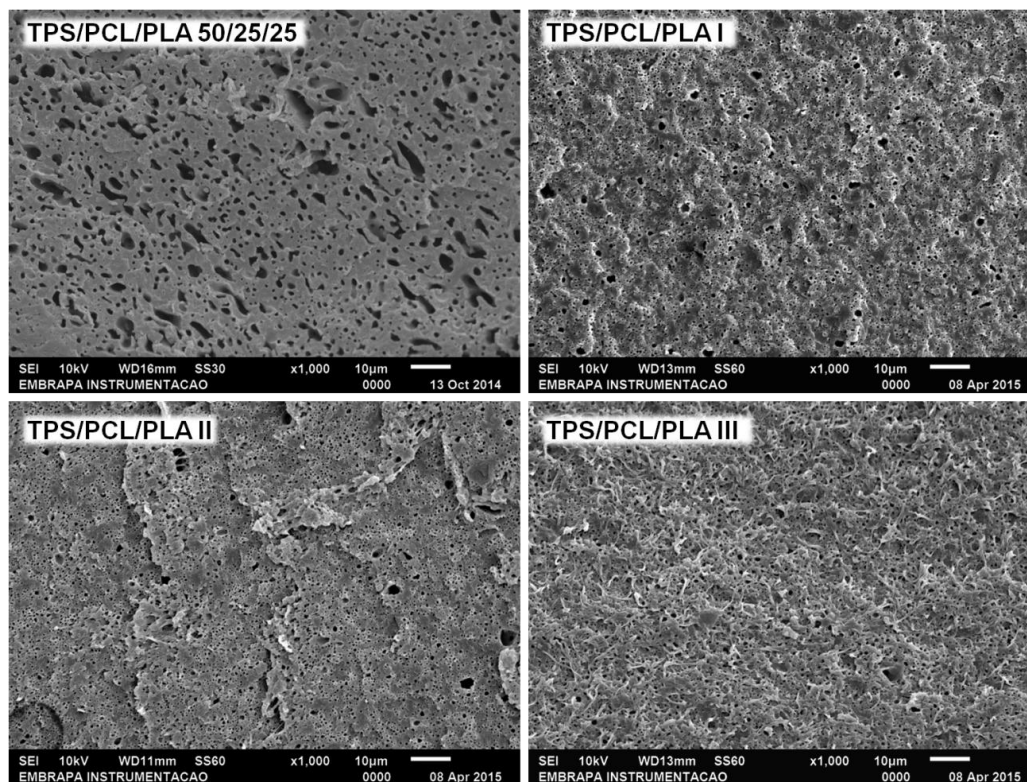


Figura 5.20 Fotomicrografias de MEV das blendas TPS/PCL 50/50, TPS/PCL I e TPS/PCL II, com 1000x de aumento.



**Figura 5.21** Fotomicrografias de MEV das blendas TPS/PCL/PLA 50/25/25, TPS/PCL/PLA I, TPS/PCL/PLA II e TPS/PCL/PLA III, com 1000x de aumento.

Pode ser observado pelas imagens de MEV que o TPS está bem disperso em todos os materiais, resultando em domínios de TPS com tamanhos menores e mais homogêneos que aqueles das respectivas blendas sem a presença dos compatibilizantes PCLgMA e PLAgMA. Desta forma, as utilizações de ambos PCLgMA e PLAgMA foram eficientes na supressão da coalescência dos domínios de TPS, gerando menores tamanhos de gotas de TPS e diminuindo a tensão interfacial entre o TPS e os outros componentes das blendas.

Para uma análise quantitativa mais específica e esclarecedora, foram determinados os diâmetros das partículas de TPS nas blendas TPS/PCL e TPS/PCL/PLA, e a Tabela 5.7 apresenta os valores médios dos diâmetros da fase TPS nestes materiais.



**Tabela 5.7 Medidas dos diâmetros médios dos domínios de TPS nas blendas TPS/PCL e TPS/PCL/PLA compatibilizadas e não compatibilizadas.**

<b>Material</b>	<b>Diâmetro médio (<math>\mu\text{m}</math>)*</b>
TPS/PCL 50/50	$2,05 \pm 1,27^a$
TPS/PCL I	$0,93 \pm 0,41^b$
TPS/PCL II	$0,79 \pm 0,34^b$
TPS/PCL/PLA 50/25/25	$2,43 \pm 1,32^a$
TPS/PCL/PLA I	$0,74 \pm 0,42^b$
TPS/PCL/PLAII	$0,74 \pm 0,48^b$
TPS/PCL/PLA III	$0,64 \pm 0,28^b$

\* Valores são médias de pelo menos 50 medidas. Médias acompanhadas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Pode ser observado que a presença do PCLgMA reduziu significativamente o tamanho dos domínios de TPS nas blendas TPS/PCL I e II em mais de 100%. A presença de PCLgMA nas blendas TPS/PCL/PLA também resultou em uma diminuição do tamanho dos domínios de TPS nestes materiais, no entanto a presença de PLAGMA nestes materiais não surtiu efeitos adicionais na fase TPS.

Os resultados de medida de diâmetros dos domínios de TPS foram convertidos em histogramas, e estão apresentados no **Apêndice B**. Pelos histogramas podem ser observadas distribuições mais estreitas para os diâmetros dos domínios de TPS das blendas compatibilizadas se comparadas com as respectivas blendas não compatibilizadas, denotando uma maior homogeneidade da morfologia dos materiais como foi apontado pelas imagens de MEV. Este é um importante parâmetro no desenvolvimento de blendas poliméricas, visto menores tamanhos de gotas estão associados ao efeito de compatibilização de blendas imiscíveis. Uma vez que o compatibilizante deve atuar na interface dos componentes da blenda, reduzindo a tensão interfacial entre eles, é capaz de suprimir o fenômeno da coalescência na fase dispersa. Consequentemente, a compatibilização de blendas poliméricas resulta em uma dispersão mais homogênea e mais estável da fase dispersa. [52, 123].

A Figura 5.22 apresenta fotomicrografias de MEV de TPS/PCL 75/25, TPS/PCL III e IV.

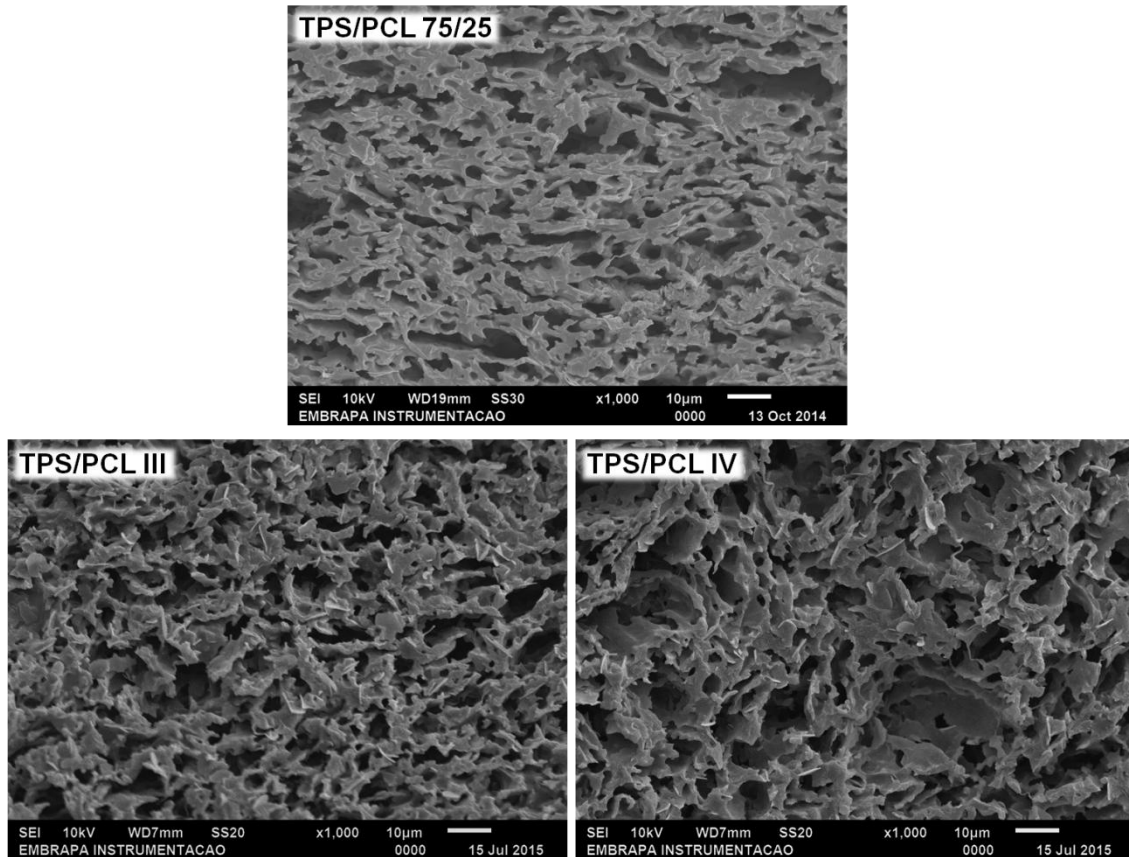
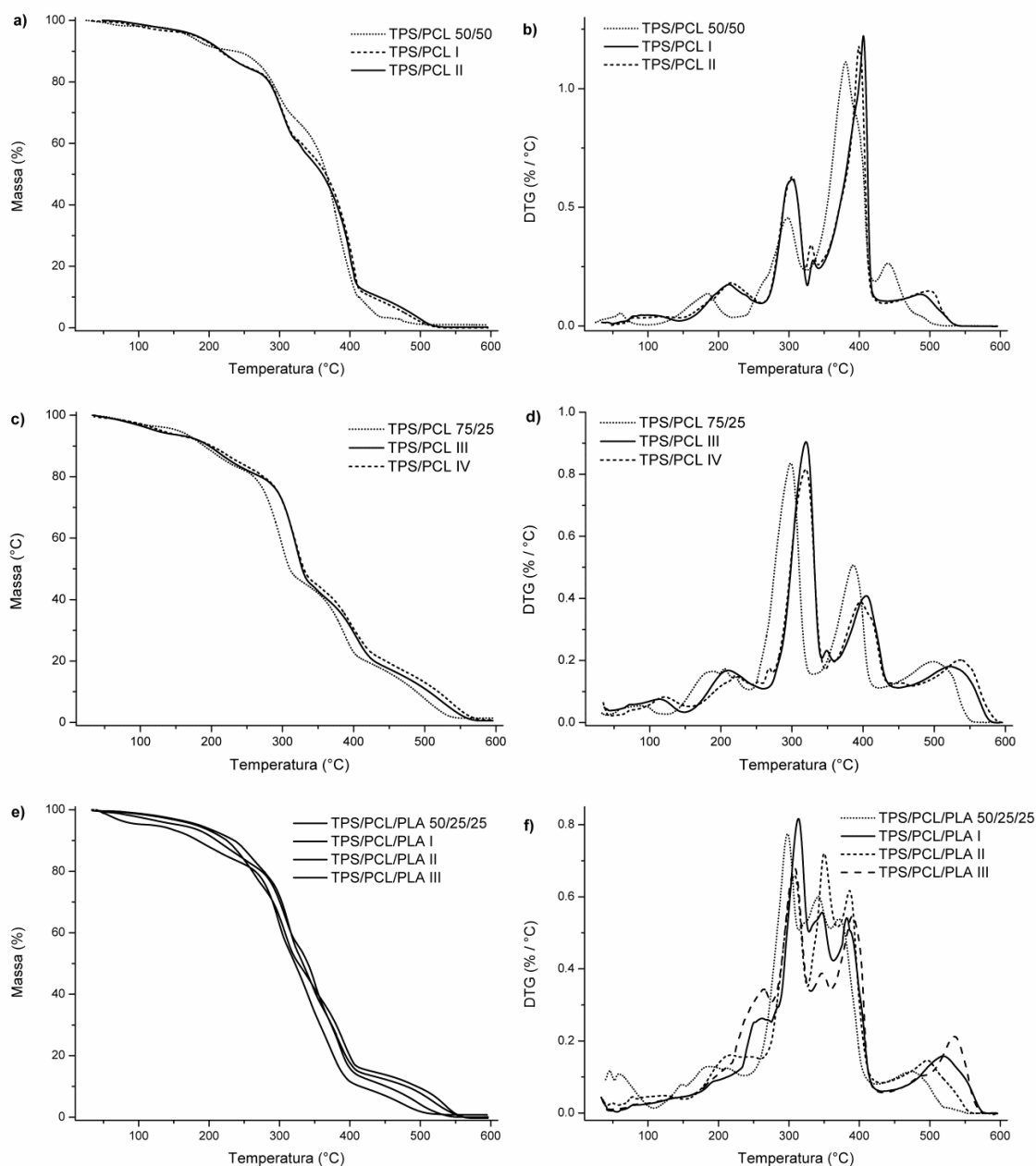


Figura 5.22 Fotomicrografias de MEV das blendas TPS/PCL 75/25, TPS/PCL III e TPS/PCL IV, com 1000x de aumento.

Pode ser observado pelas imagens da Figura 5.22 que a presença do PCLgMA nas blendas TPS/PCL com altos teores de TPS (75% de TPS) não altera a morfologia destes materiais. Assim, as blendas compatibilizadas mantiveram as morfologias co-contínuas da TPS/PCL 75/25 com finos domínios de PCL menos viscoso entre as fases de TPS mais viscoso.

### 5.2.3 Propriedades térmicas das blendas compatibilizadas

Os perfis de degradação térmica das blendas compatibilizadas foram analisados por termogravimetria, e a Figura 5.23 apresenta suas curvas TG e DTG, juntamente com a respectiva blenda sem compatibilizante para efeito de comparação.



**Figura 5.23** Curvas TG e DTG das blendas poliméricas compatibilizadas, sob atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °/min.

Pelas curvas TG/DTG das blendas compatibilizadas podem ser observados aumentos nas estabilidades térmicas dos materiais pela presença de PCLgMA nas blendas TPS/PCL e TPS/PCL/PLA.

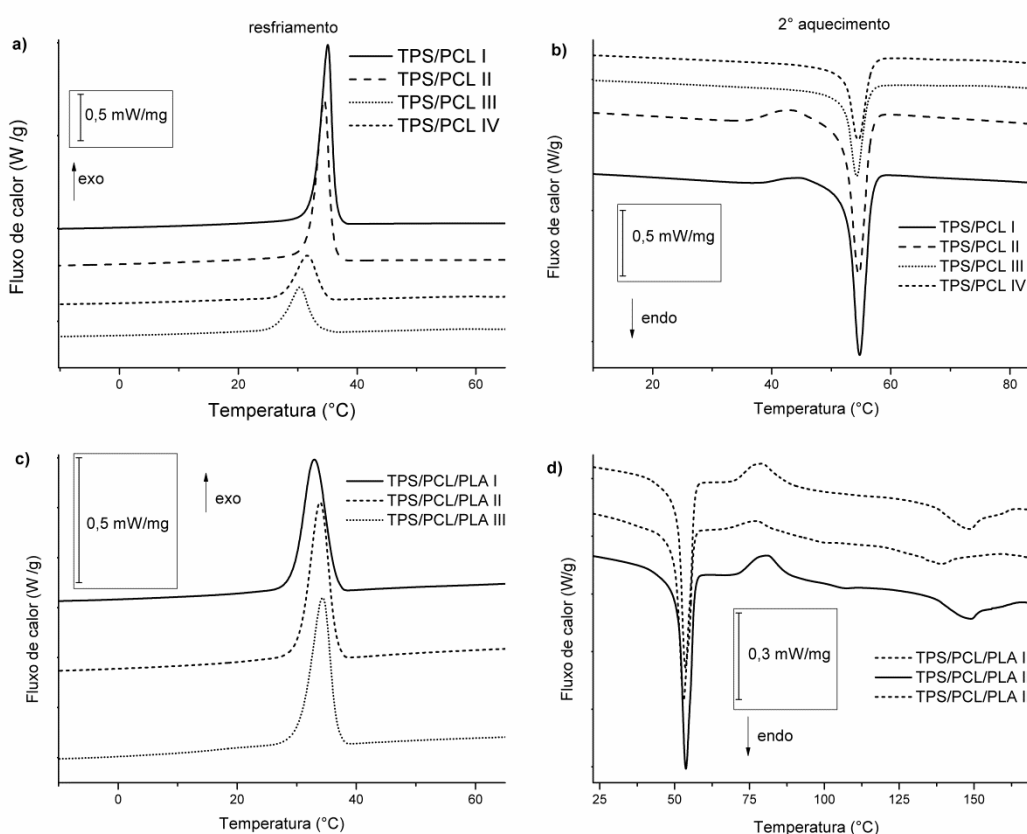
Com relação às curvas DTG dos TPS/PCL (Figuras 5.23b e 5.23d), pode ser observado um deslocamento de aproximadamente 30 °C para maiores temperaturas dos picos DTG, referentes à ureia, ao amido e ao PCL em

aproximadamente 180 °C, 300 °C e 400 °C respectivamente. Além destes acréscimos, também são observados aumentos nas temperaturas de início de degradação de cada um destes eventos nas curvas DTG com a presença de PCLgMA.

Nas blendas ternárias compatibilizadas, a presença de PCLgMA causou efeito semelhante ao descrito acima. Já a presença de PLAGMA, independentemente do teor adicionado às blendas ternárias, não causou efeitos nos comportamentos térmicos dos materiais. Todas as blendas TPS/PCL/PLA compatibilizadas apresentaram comportamentos semelhantes entre si.

De acordo com os resultados observados pelas curvas TG/DTG, a presença de PLAGMA aparenta não interferir nas estabilidades térmicas das blendas com TPS. Por outro lado, o PCLgMA foi capaz de aumentar a estabilidade térmica não só das blendas TPS/PCL como também das TPS/PCL/PLA. Apesar de não haver relatos a respeito de alterações na estabilidade térmica de materiais similares a estes (como blendas compatibilizadas e não compatibilizadas a partir de TPS, PCL e PLA), já foi relatado que a utilização de compatibilizantes como PEgMA em blendas a partir de PE e TPS foi capaz de aumentar a estabilidade térmica do TPS presente no material [124]. Este aumento na estabilidade térmica pode ser explicado pela formação de uma interfase estável entre o TPS e o outro componente polimérico, melhorando a adesão interfacial de ambos, acarretando em uma diminuição de vazios estruturais e conseqüentemente, alterando a estabilidade térmica do material.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para identificar as temperaturas transição do PCL e PLA presentes nas blendas poliméricas compatibilizadas, bem como suas respectivas cristalinidades ( $X_c$ ). A Figura 5.24 apresenta suas curvas DSC do resfriamento e 2º aquecimento.



**Figura 5.24** Curvas DSC (resfriamento e 2º aquecimento) das blendas compatibilizadas, a taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.

As curvas DSC das blendas compatibilizadas de TPS/PCL e TPS/PCL/PLA apresentaram comportamentos semelhantes entre si e também com suas respectivas blendas sem compatibilização. Para efeito de comparação, as Tabelas 5.8 e 5.9 apresentam os valores de  $T_C$ ,  $T_m$ ,  $\Delta H_m$  e  $X_C$  do PCL e do PLA presentes nas blendas compatibilizadas, respectivamente, e também apresenta estes valores para o PCL e PLA nas blendas não compatibilizadas.

**Tabela 5.8** Temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), de fusão ( $T_m$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) para o PCL presente nas blendas poliméricas compatibilizadas, bem como seu respectivo índice de cristalinidade ( $X_c$ ).

Amostra	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g de PCL)	$X_c$ (%)
PCL	30,9	55,1	44,22	32,5
TPS/PCL 50/50*	33,3	55,4	25,16	37,0
TPS/PCL I	35,1	54,7	27,27	40,1
TPS/PCL II	34,5	54,6	26,77	39,4
TPS/PCL 75/25*	32,2	54,5	10,54	31,0
TPS/PCL III	30,3	54,3	8,62	25,3
TPS/PCL IV	31,4	54,4	8,75	24,7
TPS/PCL/PLA 50/25/25 *	33,6	54,2	15,30	45,0
TPS/PCL/PLA I	33,0	53,7	14,71	43,3
TPS/PCL/PLA II	34,0	53,9	14,07	41,4
TPS/PCL/PLA III	34,3	53,1	15,40	45,3

\* Os dados destas amostras foram obtidos da Tabela 5.3.

**Tabela 5.9** Temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), de fusão ( $T_m$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) para o PLA presente nas blendas poliméricas compatibilizadas, bem como seu respectivo índice de cristalinidade ( $X_c$ ).

Amostra	$T_c$ PLA (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g de PLA)	$X_c$ (%)
PLA*	97,4	167,8	41,55	44,7
TPS/PCL/PLA 50/25/25 *	84,8	151,7	6,19	26,6
TPS/PCL/PLA 50/25/25 I	78,0	148,2	4,97	21,4
TPS/PCL/PLA 50/25/25 II	79,9	147,0	4,34	18,7
TPS/PCL/PLA 50/25/25 III	76,9	138,5	4,07	17,5

\* Os dados desta amostra foram obtidos da Tabela 5.4.

A presença de PCLgMA nas blendas TPS/PCL tiveram diferentes efeitos no PCL de acordo com o teor de TPS que estava presente no material: para as blendas TPS/PCL I e II a presença do PCLgMA acelerou o processo de cristalização do PCL, elevando a  $T_c$  do PCL, assim como seus  $X_c$  nestas blendas. Já nas blendas TPS/PCL III e IV, o PCLgMA auxiliou na restrição da cristalização do PCL, diminuindo suas  $T_c$  e  $X_c$  nestes materiais. Desta forma, com altos teores de TPS, a presença do PCLgMA é capaz de restringir o movimento de reorganização das cadeias de PCL, diminuindo suas cristalinidades.

Já com relação ao PCL presente nas blendas ternárias compatibilizadas, o PCLgMA parece não ter exercido nenhum tipo de efeito. Por outro lado, com relação ao PLA nestes materiais, a presença de ambos, PCLgMA e PLAGMA, causaram reduções nas temperaturas de cristalização, de fusão e também em sua cristalinidade, podendo estas reduções estar associadas à degradação do PLA.

#### 5.2.4 Propriedades mecânicas das blendas compatibilizadas

As blendas poliméricas compatibilizadas foram avaliadas quanto às suas propriedades mecânicas através de ensaios de tração. Suas curvas tensão-deformação estão apresentadas na Figura 5.25, juntamente com as curvas das respectivas blendas sem compatibilizante para efeito de comparação.

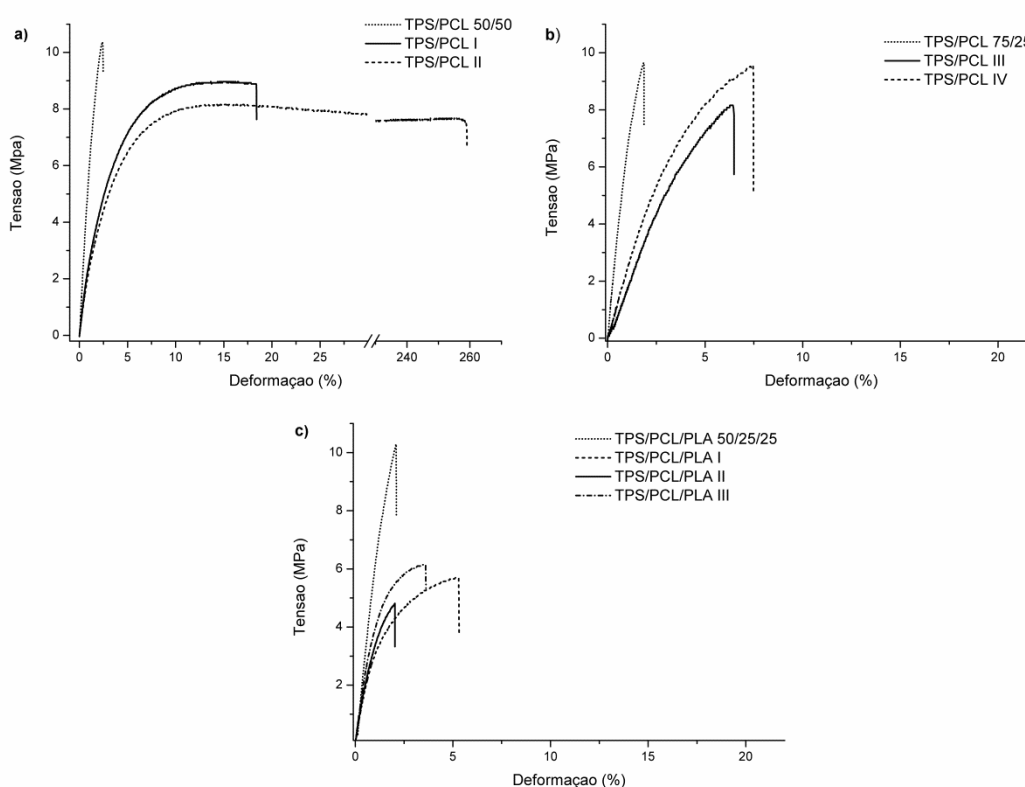


Figura 5.25 Curvas tensão-deformação das blendas compatibilizadas.

Pelas curvas de tensão-deformação apresentadas na Figura 5.25a-b, pode ser observado que a adição do PCLgMA nas blendas TPS/PCL aumentou a ductilidade dos materiais sem alterações nas resistências máxima à tração.

Já com relação às blendas TPS/PCL/PLA, a adição de PCLgMA e de PLAGMA causaram uma redução na resistência máxima à tração destes materiais, independentemente do teor e do tipo de compatibilizante adicionado. E ainda, não foram observados aumentos expressivos na ductilidade destes materiais.

A Tabela 5.10 apresenta os valores obtidos para a resistência máxima à tração ( $\sigma_{max}$ ), módulo elástico (E) e deformação na ruptura ( $\epsilon$ ) das blendas poliméricas compatibilizadas.

**Tabela 5.10 Propriedades mecânicas das blendas compatibilizadas: resistência máxima à tração ( $\sigma_{max}$ ), deformação na ruptura ( $\epsilon$ ) e módulo elástico (E).**

Amostra	$\sigma_{max}$ (MPa) <sup>#</sup>	$\epsilon$ (%) <sup>#</sup>	E (GPa) <sup>#</sup>
TPS/PCL 50/50*	10,3 ± 0,47 <sup>a</sup>	2,72 ± 0,55 <sup>a</sup>	0,51 ± 0,09 <sup>a</sup>
TPS/PCL I	9,27 ± 1,72 <sup>a</sup>	14,61 ± 4,39 <sup>b</sup>	0,31 ± 0,03 <sup>b</sup>
TPS/PCL II	8,64 ± 0,37 <sup>a</sup>	232,6 ± 57,4 <sup>c</sup>	0,29 ± 0,01 <sup>b</sup>
TPS/PCL 75/25*	9,76 ± 0,43 <sup>a</sup>	1,87 ± 0,09 <sup>a</sup>	0,70 ± 0,05 <sup>c</sup>
TPS/PCL III	8,80 ± 0,77 <sup>a</sup>	6,88 ± 0,87 <sup>d</sup>	0,25 ± 0,08 <sup>b</sup>
TPS/PCL IV	9,38 ± 1,46 <sup>a</sup>	6,42 ± 0,59 <sup>d</sup>	0,26 ± 0,07 <sup>b</sup>
TPS/PCL/PLA 50/25/25*	10,11 ± 0,41 <sup>a</sup>	1,91 ± 0,34 <sup>a</sup>	0,73 ± 0,03 <sup>c</sup>
TPS/PCL/PLA I	5,81 ± 0,79 <sup>b</sup>	5,61 ± 0,39 <sup>d</sup>	0,39 ± 0,01 <sup>b,d</sup>
TPS/PCL/PLA II	4,68 ± 0,87 <sup>b</sup>	2,21 ± 0,71 <sup>a,d</sup>	0,45 ± 0,06 <sup>d</sup>
TPS/PCL/PLA III	5,72 ± 0,26 <sup>b</sup>	3,42 ± 0,47 <sup>a,d</sup>	0,47 ± 0,02 <sup>d</sup>

\* As propriedades mecânicas destes foram obtidas a partir da Tabela 5.5.

# Valores são médias de 6 repetições. Médias acompanhadas pela mesma letra em uma mesma coluna não diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey.

Pelos dados apresentados na Tabela 5.10, pode ser observado que a presença de PCLgMA nas blendas TPS/PCL não alteraram significativamente suas resistências máximas à tração e resultaram em reduções nos seus módulos elásticos. E ainda, com a presença de PCLgMA nas blendas TPS/PCL houveram aumentos significativos nos valores de deformação na ruptura destes materiais: as blendas TPS/PCL I e II atingindo valores de  $\epsilon = 14,6\%$  e



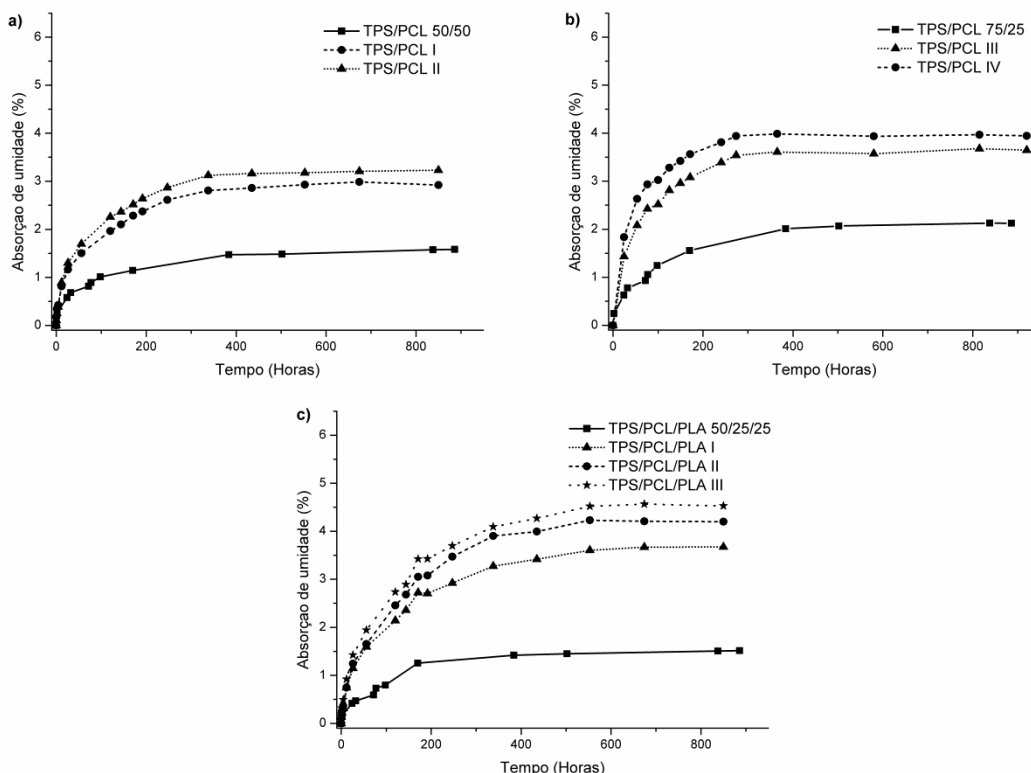
232%, respectivamente, contra apenas  $\epsilon = 2,7 \%$  para TPS/PCL 75/25. Já para blendas TPS/PCL III e IV, a presença de PCLgMA gerou aumentos de mais de 3x nos valores de  $\epsilon$  destes materiais, atingindo  $\epsilon = 6,9 \%$  contra apenas 1,9 para a TPS/PCL 75/25.

Já com relação às blendas TPS/PCL/PLA, a utilização de PCLgMA foi capaz de gerar um aumento na deformação na ruptura do material, e também causou reduções na resistência à tração e no módulo elástico. Por outro lado, a presença de PLAgMA não foi capaz de resultar em incrementos em nenhuma das propriedades mecânicas de tração se comparada com a blenda TPS/PCL/PLA 50/25/25; pelo contrário, houve reduções significativas tanto na resistência máxima à tração como também no módulo elástico.

Desta forma, a estratégia de substituição de diferentes teores de PCL e PLA por seus respectivos polímeros funcionalizados com anidrido maleico não foi eficiente na compatibilização da blenda ternária TPS/PCL/PLA. No entanto, as estratégias de substituição de PCL por PCLgMA nas blendas TPS/PCL 50/50 e 75/25 foram eficientes no aumento da ductilidade destes materiais sem comprometer a resistência à tração deles.

### **5.2.5 Absorção de umidade das blendas compatibilizadas**

As propriedades de absorção de umidade das blendas poliméricas compatibilizadas foram avaliadas em um ambiente com umidade controlada de  $52 \pm 3\%$ . Os resultados dos experimentos estão apresentados na Figura 5.26 em curvas de porcentagem de absorção de umidade em função do tempo.



**Figura 5.26** Curvas de Absorção de umidade vs. tempo das blendas compatibilizadas.

A partir das curvas de absorção de umidade vs. tempo pode ser observado que a presença de PCLgMA e PLAGMA aumentou a sensibilidade à umidade das blendas compatibilizadas se comparadas com seus respectivos materiais sem compatibilizantes. A blenda TPS/PCL 50/50 teve seu equilíbrio com o ambiente úmido deslocado de 1,6% para 2,9% e 3,2% nas blendas TPS/PCL I e II, respectivamente. A blenda TPS/PCL 75/25 teve seu equilíbrio com o ambiente úmido deslocado de 2,2% para 3,6% e 3,9% nas blendas TPS/PCL III e IV, respectivamente. E finalmente, a blenda TPS/PCL/PLA 50/25/25 teve seu equilíbrio com o ambiente úmido deslocado de 1,5% para 3,7%, 4,2% e 4,5% nas blendas TPS/PCL/PLA I, II e III, respectivamente.

Estes aumentos na absorção de umidade das blendas compatibilizadas podem ser explicados pela adição dos compatibilizantes PCLgMA e PLAGMA, os quais possuem em suas cadeias os grupos succínicos ligados, formando assim substâncias com caráter mais hidrofílico que os PCL e PLA originais.

Concluindo-se esta etapa do estudo da utilização de PCLgMA e PLAGMA como compatibilizantes nas blendas TPS/PCL 50/50, 75/25 e TPS/PCL/PLA 50/25/25, foi verificado os efeitos das suas utilizações nas propriedades reológicas, morfológicas, térmicas, mecânicas e de sensibilidade à umidade destes materiais. A utilização de PCLgMA mostrou-se útil em alterar as propriedades de blendas TPS/PCL tornando-os mais dúcteis e estáveis termicamente.

Para se avançar no estudo de desenvolvimento de nanocompósitos biodegradáveis, foi selecionada a blenda **TPS/PCL III** com base em suas propriedades mecânicas, boa processabilidade aliados e mais alto teor de TPS.

### **5.3 Caracterização dos NWC de gravatá e macaúba**

Nesta seção estão apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização dos NWC de gravatá e macaúba. As amostras **gra\_b2**, **gra\_b2\_2x**, **mac\_b3** e **mac\_b3\_2x** foram escolhidas como matérias primas para as extrações de NWC com base no estudo apresentado no **Apêndice C**.

Os NWC obtidos a partir de gravatá (NWCg) e de macaúba (NWCm) via hidrólise ácida em diferentes tempos de hidrólise e após secagem por liofilização estão apresentados na Figura 5.27.



**Figura 5.27** Imagens dos NWCg e NWCm com suas respectivas codificações

Os NWC apresentam com coloração com tons mais claros e escuros de marrom. Os NWCg apresentam cores mais escuras conforme o aumento do tempo de hidrólise (de 15 até 75 minutos). Já os NWCm apresentaram diferenças de tonalidade menos intensas.

Para se investigar a morfologia dos NWC foram realizadas análises de MET. As micrografias obtidas por MET das amostras de NWCg e NWCm estão apresentadas nas Figuras 5.28 e 5.29, respectivamente.

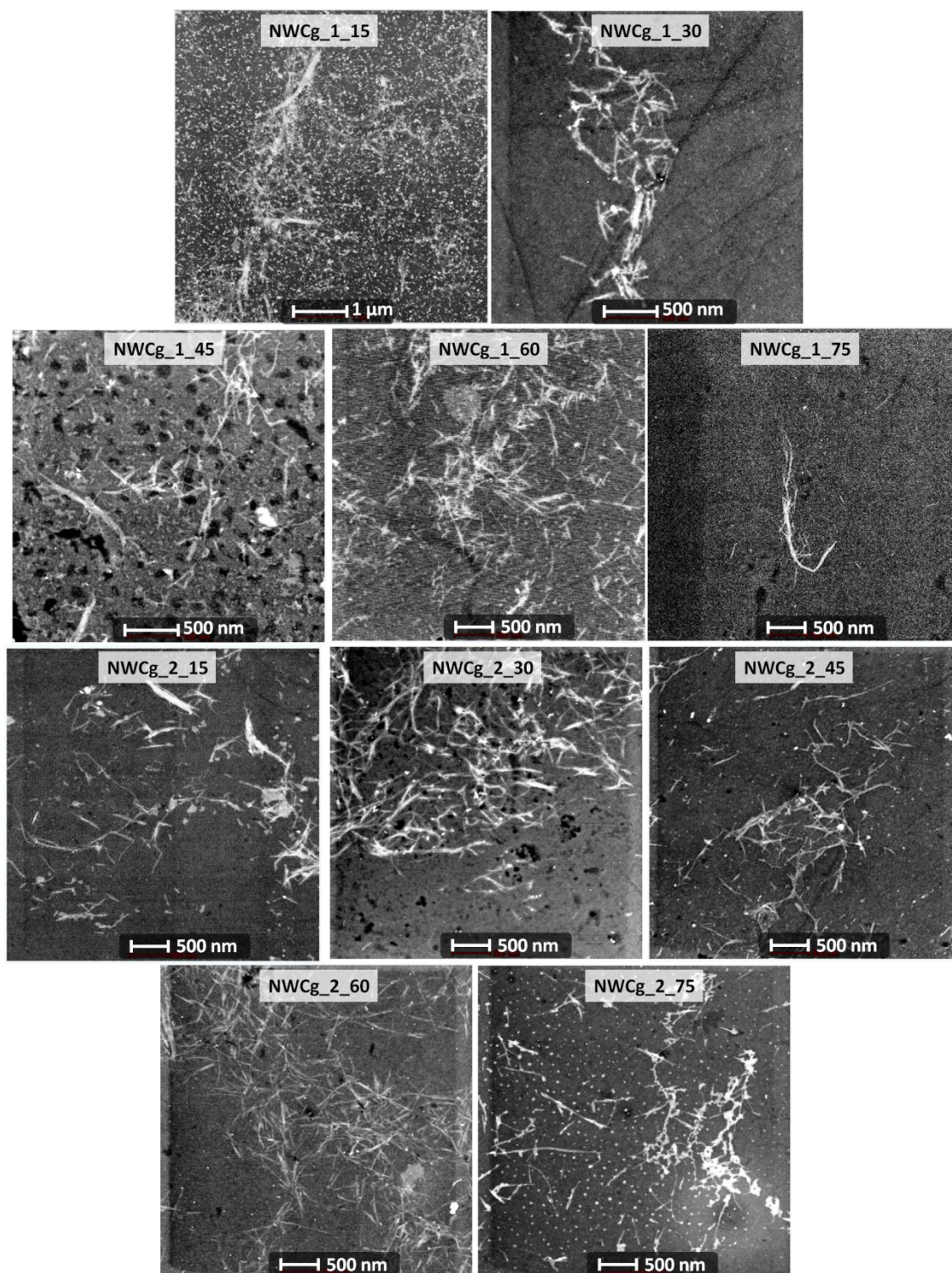
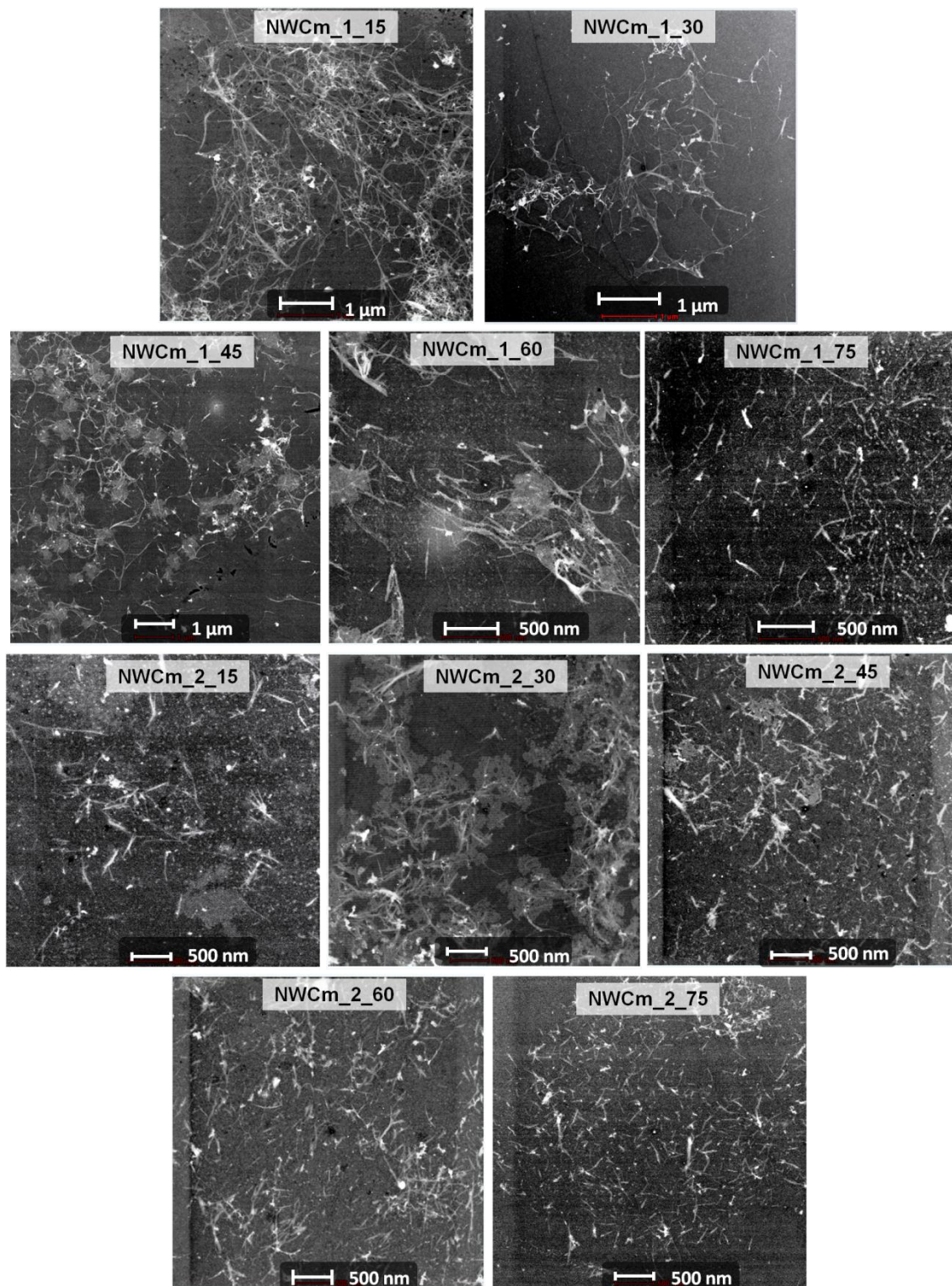


Figura 5.28 Fotomicrografias de MET das amostras de NWCg com suas respectivas codificações e escalas de aumento.



**Figura 5.29** Fotomicrografias de MET das amostras de NWCm com suas respectivas codificações e escalas de aumento.

A partir das imagens de MET foi possível observar NWC individuais, revelando seus formatos aciculares em escala nanométrica, muito similares às

de outros NWC obtidos a partir de outras fontes vegetais como algodão, rami, trigo, curauá, sisal, entre outros [81, 82, 91].

A partir das imagens de MET foram determinados os comprimentos e diâmetros dos NWC, bem com a razão L/D deles, os quais estão apresentados na Tabela 5.11 e 5.12.

**Tabela 5.11 Valores de  $I_C$ ,  $T_{onset}$  e dimensões dos NWCg.**

Amostra	$I_C$ (%)	$T_{onset}$ (°C)	Comprimento* (nm)	Diâmetro* (nm)	L/D
NWCg_1_15	80,1	268,6	581,6 ± 143,2 <sup>a</sup>	69,0 ± 21,9 <sup>a</sup>	8,4 ± 3,4
NWCg_1_30	80,0	259,2	321,5 ± 92,6 <sup>b</sup>	30,5 ± 8,1 <sup>b</sup>	10,5 ± 4,1
NWCg_1_45	82,3	264,2	344,7 ± 102,4 <sup>b</sup>	32,5 ± 9,7 <sup>b</sup>	10,6 ± 4,5
NWCg_1_60	76,5	250,3	289,3 ± 60,0 <sup>b,c</sup>	22,0 ± 3,5 <sup>c</sup>	13,1 ± 3,4
NWCg_1_75	73,3	235,1	257,3 ± 71,6 <sup>c,d</sup>	19,0 ± 7,6 <sup>c</sup>	13,5 ± 6,6
NWCg_2_15	86,9	276,5	373,3 ± 86,4 <sup>b,e</sup>	35,7 ± 8,2 <sup>b</sup>	10,4 ± 3,4
NWCg_2_30	86,7	258,5	385,9 ± 89,9 <sup>b,e</sup>	28,9 ± 7,2 <sup>b</sup>	13,3 ± 4,5
NWCg_2_45	88,5	263,5	383,4 ± 90,8 <sup>b,e</sup>	19,9 ± 3,9 <sup>c</sup>	19,3 ± 5,9
NWCg_2_60	84,3	249,0	282,3 ± 69,7 <sup>b,c,d</sup>	19,0 ± 3,5 <sup>c</sup>	14,9 ± 4,6
NWCg_2_75	81,9	240,6	217,4 ± 84,5 <sup>c,d</sup>	23,9 ± 8,4 <sup>c</sup>	9,1 ± 4,8

\* Valores são médias de 6 repetições. Médias acompanhadas pela mesma letra em uma mesma coluna não diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey.

**Tabela 5.12 Valores de  $I_C$ ,  $T_{onset}$  e dimensões dos NWCm.**

Amostra	$I_C$ (%)	$T_{onset}$ (°C)	Comprimento* (nm)	Diâmetro* (nm)	L/D
NWCm_1_15	77,9	230,5	498,6 ± 100,5 <sup>a</sup>	35,5 ± 6,8 <sup>a</sup>	14,0 ± 3,9
NWCm_1_30	79,1	230,2	462,5 ± 126,4 <sup>a</sup>	34,4 ± 12,2 <sup>a</sup>	13,4 ± 6,0
NWCm_1_45	81,1	231,0	428,5 ± 83,1 <sup>a,b</sup>	34,1 ± 7,5 <sup>a</sup>	12,6 ± 3,7
NWCm_1_60	82,8	227,8	359,1 ± 93,7 <sup>c</sup>	30,1 ± 8,4 <sup>a</sup>	11,9 ± 4,6
NWCm_1_75	79,7	224,6	230,8 ± 69,7 <sup>d</sup>	21,9 ± 4,2 <sup>b</sup>	10,5 ± 3,8
NWCm_2_15	82,9	234,7	410,5 ± 99,3 <sup>a,b,c</sup>	40,2 ± 11,9 <sup>c</sup>	10,2 ± 4,0
NWCm_2_30	82,9	237,7	377,2 ± 86,7 <sup>a,b,c</sup>	33,5 ± 7,2 <sup>a</sup>	11,3 ± 3,5
NWCm_2_45	85,9	237,7	303,6 ± 82,0 <sup>e</sup>	27,3 ± 7,7 <sup>a</sup>	11,1 ± 4,3
NWCm_2_60	80,4	230,6	237,7 ± 50,2 <sup>d</sup>	22,4 ± 4,7 <sup>b</sup>	10,6 ± 3,1
NWCm_2_75	77,1	194,8	171,3 ± 40,9 <sup>f</sup>	15,3 ± 4,3 <sup>c</sup>	11,2 ± 4,1

\* Valores são médias de 6 repetições. Médias acompanhadas pela mesma letra em uma mesma coluna não diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey.

A partir dos valores médios dos comprimentos e dos diâmetros dos NWC, pode ser observado que há uma relação entre as dimensões dos NWC com o tempo de hidrólise. Com o aumento do tempo de hidrólise, há a redução do comprimento e também do diâmetro dos NWC. Pode ser observado também que o número de branqueamentos que a fibra foi submetida anteriormente à etapa da hidrólise interfere apenas nas dimensões dos NWC quando estes foram obtidos em tempos mais curtos de hidrólise (15 minutos, por exemplo). Já em tempos maiores de hidrólise, o número de branqueamentos da fibra não altera significativamente os valores médios dos comprimentos e diâmetros dos NWC, como é o caso, por exemplo, do NWCg\_1\_75 e NWCg\_2\_75.

O modo como as dimensões dos NWC se alteraram em função do tempo de hidrólise e do número de branqueamentos que as fibras foram submetidos pode ser melhor visualizada na forma de histogramas. As Figuras 5.30 e 5.31 apresentam os histogramas das medidas de comprimento e diâmetro dos NWCg e NWCm, respectivamente.



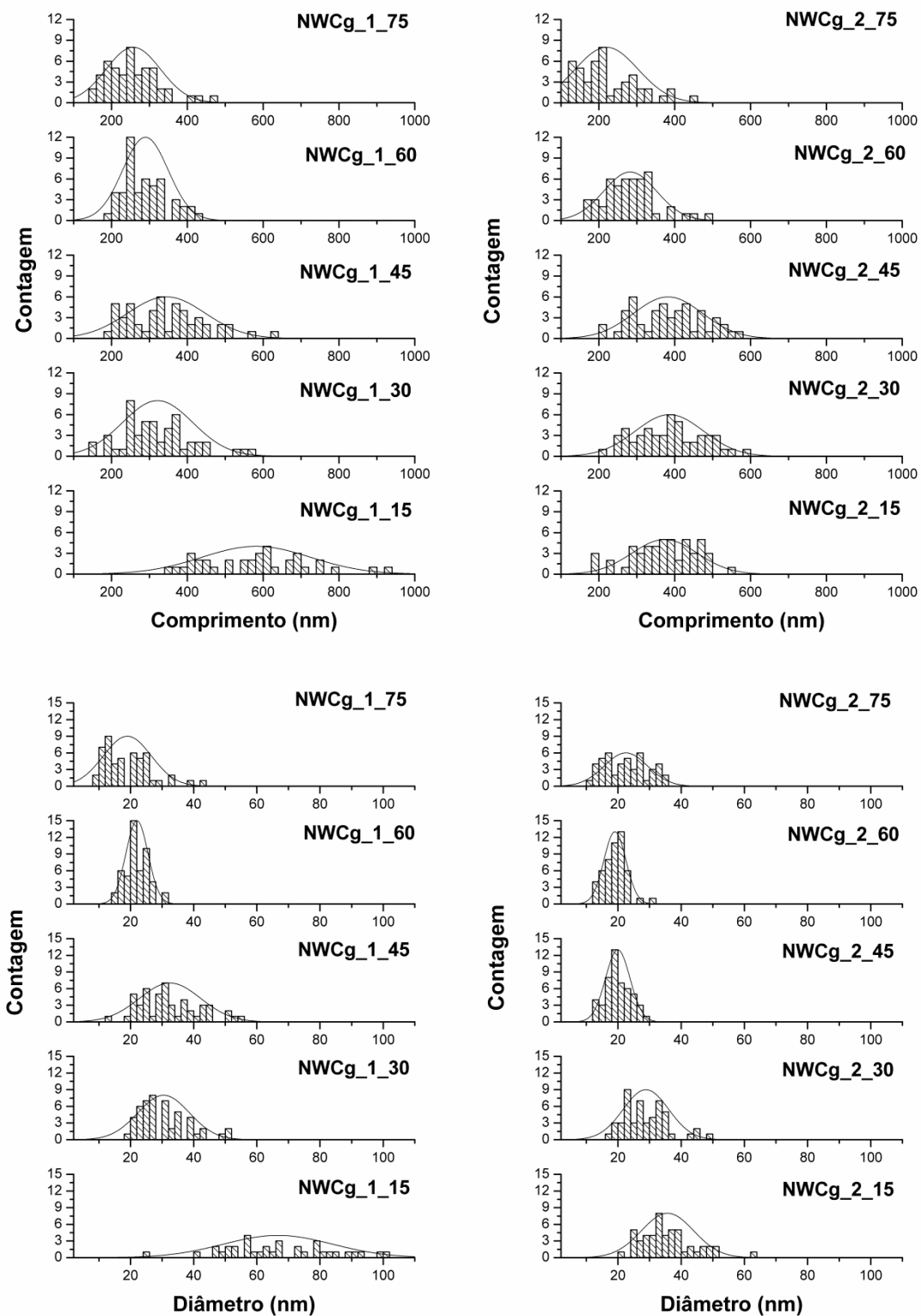


Figura 5.30 Histogramas com as medidas de comprimento e de diâmetros dos NWCg.

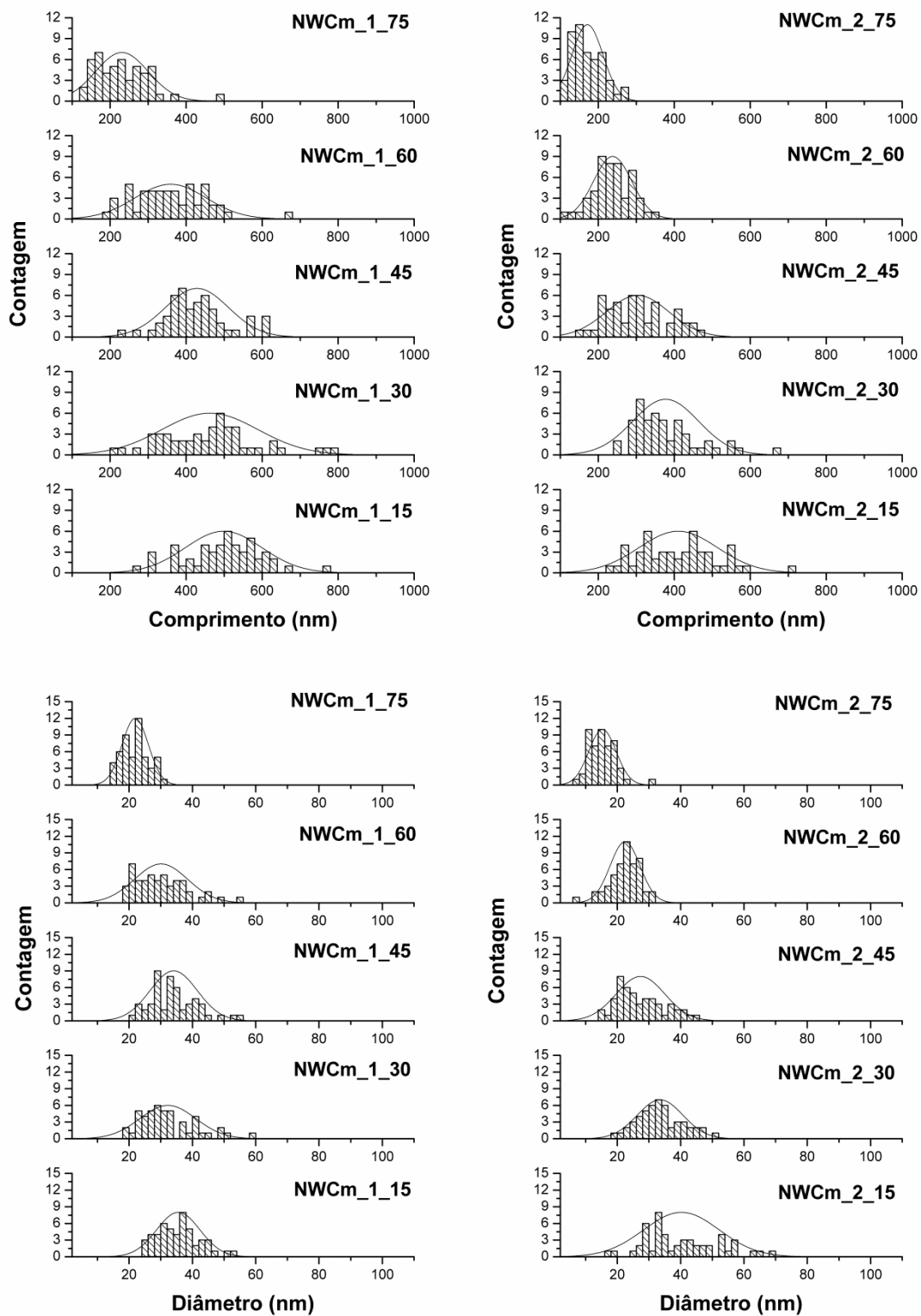


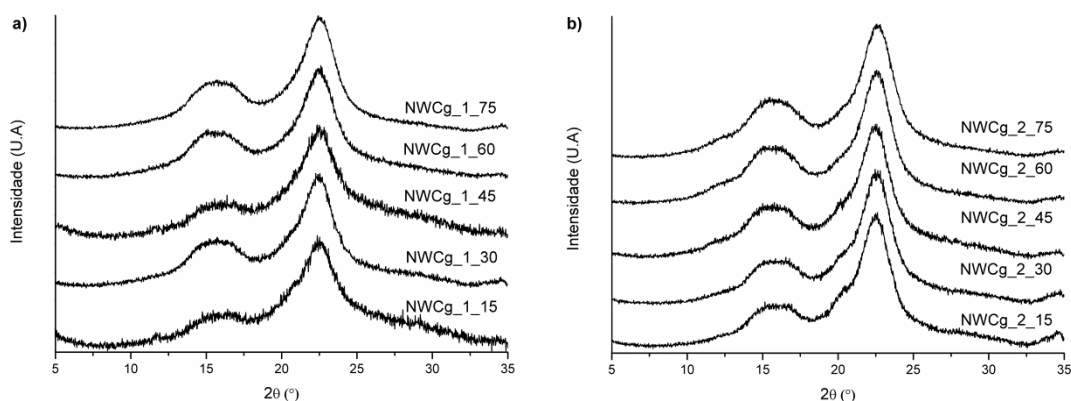
Figura 5.31 Histogramas com as medidas de comprimento e de diâmetro dos NWCm.

Pode ser observado pelos histogramas que com o aumento do tempo de hidrólise, tanto o comprimento como o diâmetro apresentaram faixas de valores menores e menos dispersos, o que deve resultar em materiais com comprimentos e diâmetros mais uniformes.

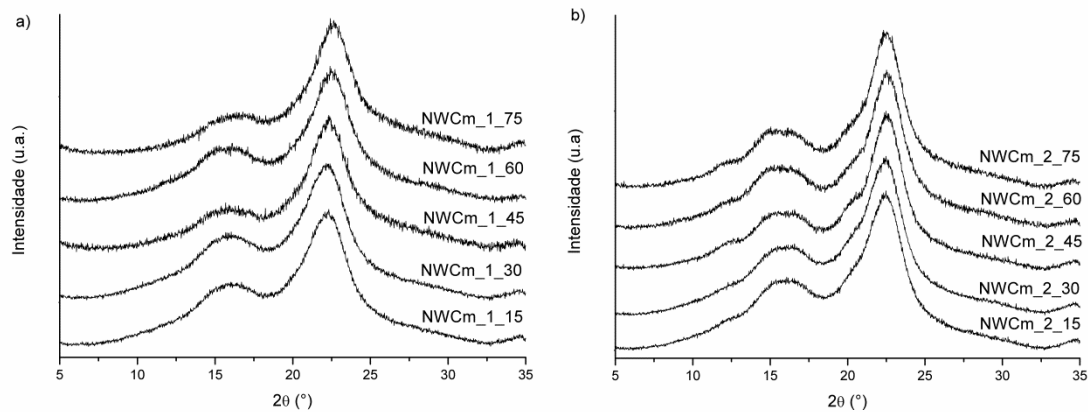
Com as medidas de comprimento e de diâmetro dos NWC, foram calculadas suas razões de aspecto (L/D), o qual é um importante parâmetro com relação à utilização destas cargas como reforço em matrizes poliméricas [89, 90]. Foram determinados valores de L/D na faixa de 8 a 19, sendo que o NWCg\_2\_45 apresentou o maior valor de L/D. Estes valores estão na faixa de valores determinados para outras fontes vegetais, como sisal, curauá e algodão [81, 83, 125].

E assim, de acordo com a equação 3.9, os limites de percolação,  $\phi_c$ , para os NWCg\_2\_45 e NWCm\_1\_15 são 3,6% e 5,0%, respectivamente. Estes NWC foram os NWCg e NWCm que apresentaram maiores L/D e, conseqüentemente, estão susceptíveis aos menores valores de  $\phi_c$ .

Com relação às estruturas cristalinas dos NWC obtidos, foram realizadas análises de DRX para sua investigação. As Figuras 5.32 e 5.33 apresentam os difratogramas de DRX dos NWCg e NWCm, respectivamente.



**Figura 5.32 Perfis de DRX dos NWCg obtidos após 1 (a) ou 2 (b) branqueamentos da fibra de gravatá.**

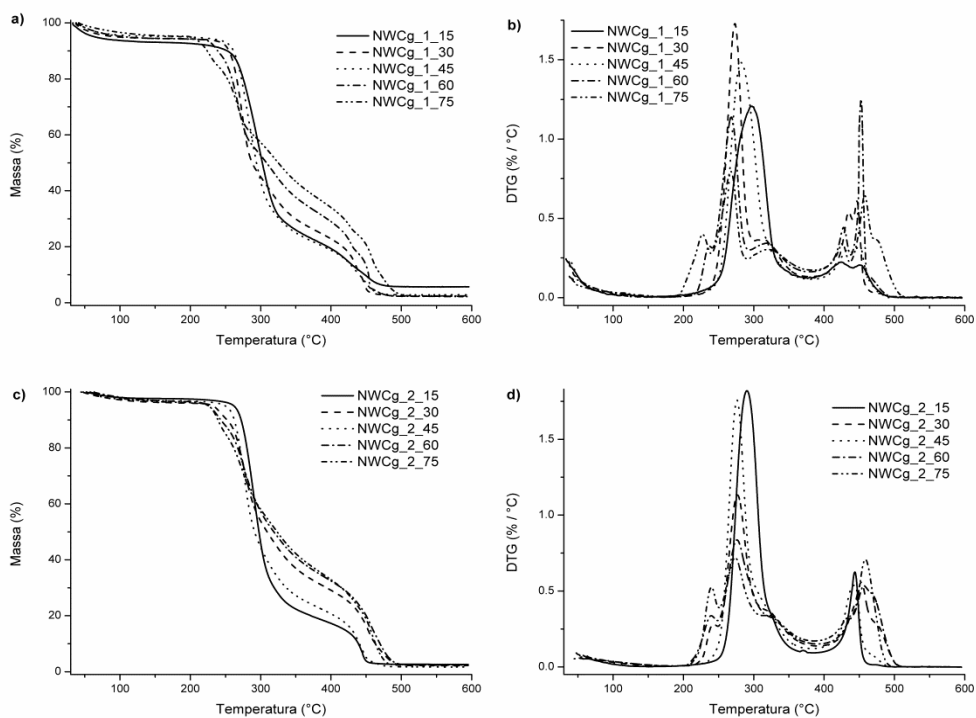


**Figura 5.33** Perfis de DRX dos NWCm obtidos após 1 (a) ou 2 (b) branqueamentos da fibra de macaúba.

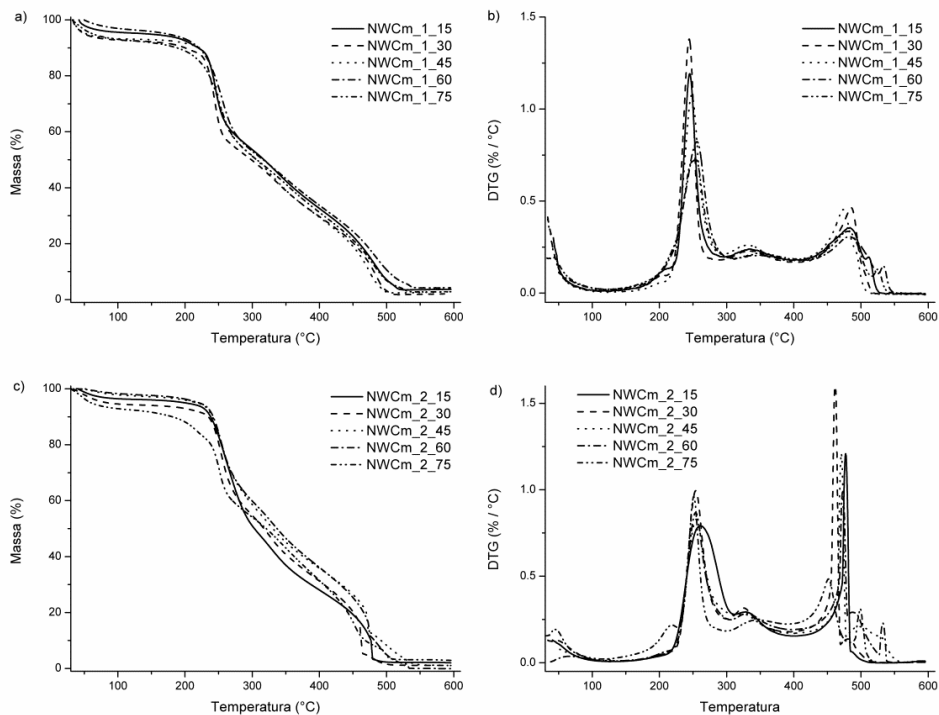
Os perfis de DRX dos NWCg e NWCm são semelhantes entre si, apresentando picos característicos de estrutura de celulose tipo I, com picos de difração em  $2\theta = 15^\circ$ ,  $17^\circ$  e  $22,7^\circ$  [71]. Além disso, os NWC apresentaram os mesmos picos característicos que suas fibras de origem (Figura C.2), demonstrando que a hidrólise ácida não alterou a estrutura cristalina da celulose das fontes vegetais utilizada. Por outro lado a hidrólise com ácido forte tem a capacidade de remover componentes não celulósicos das fibras vegetais e também parte da fração amorfa de celulose, restando os NWC altamente cristalinos.

Os índices de cristalinidade dos NWC foram determinados através da deconvolução em picos dos seus difratogramas de DRX (apresentados no **Apêndice D**) e os valores determinados estão apresentados nas Tabelas 5.11 e 5.12 para os NWCg e NWCm, respectivamente. Após a hidrólise ácida houve um aumento nos  $lc$  se comparados com as fibras branqueadas utilizadas para obtenção dos NWC. No entanto, após maiores tempos de hidrólise (a partir de 60 minutos) os valores de  $lc$  foram reduzidos, indicando uma possível destruição dos cristais de celulose. Para ambas as fontes, gravatá e macaúba, foram encontrados os maiores valores de  $lc$  por volta dos 45 minutos de hidrólise ácida.

O comportamento térmico dos NWC foi avaliado por termogravimetria, e as curvas TG/DTG dos NWCg e NWCm estão apresentadas nas Figuras 5.34 e 5.35, respectivamente.



**Figura 5.34** Curvas TG e DTG dos NWCg, em atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °C/min.



**Figura 5.35** Curvas TG e DTG dos NWCm, em atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os NWC apresentaram uma etapa inicial de perda de massa, até aproximadamente 120 °C, associada à evaporação de água. A partir daí, ocorre um patamar estável até aproximadamente 200 °C, onde é iniciada a degradação termooxidativa da celulose presente nos NWC. É observado que os NWC degradam termicamente de 50°C a 80 °C antes que suas respectivas fibras branqueadas (Figura C.3). Este fenômeno está associado à incorporação de grupos sulfatos na estrutura da celulose, e estes exercem um efeito catalítico na reação de degradação térmica da celulose [126]. Desta forma, NWC obtidos pela hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico degradam termicamente em temperaturas inferiores que suas fibras vegetais de origem. E assim, com o maior tempo de hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico, maior é o nível de sulfatação da celulose, e menor a estabilidade térmica da NWC.

As  $T_{\text{onset}}$  dos NWC foram determinadas e estão apresentadas nas Tabelas 5.11 e 5.12, para os NWCg e NWCm, respectivamente. Os NWCg apresentaram estabilidades térmicas maiores que os NWCm, comparando-se mesmos tempos de hidrólise e mesmos números de branqueamentos das

fibras de origem. Os valores determinados de  $T_{onset}$  dos NWCg variaram entre 235 °C a 276 °C, enquanto que para os NWCm variam entre 195 °C a 237 °C. O comportamento mais estável frente à degradação térmica do gravatá em comparação à macaúba se repetiu para os NWC, assim como ocorreu com as suas fibras “*in natura*” e pré-tratadas.

Concluindo-se esta etapa do estudo da extração de NWC de gravatá e macaúba, foram avaliadas suas propriedades morfológicas, estruturais e térmicas variando-se o tempo de hidrólise das fibras e também verificando as diferenças causadas pelo número de branqueamentos que as fibras foram submetidas antes da hidrólise ácida.

O **NWCg\_2\_45** foi o NWC que apresentou maior L/D e estabilidade térmica, sendo adequadas para incorporação em matrizes poliméricas. Desta forma, o **NWCg\_2\_45** será utilizado na etapa final deste trabalho para o desenvolvimento de nanocompósitos biodegradáveis utilizando como matriz polimérica o **TPS/PCL III**.

#### 5.4 Caracterização dos nanocompósitos biodegradáveis

Os corpos de prova injetados (tipo I – ASTM D638) dos nanocompósitos estão apresentados na Figura 5.36 abaixo.

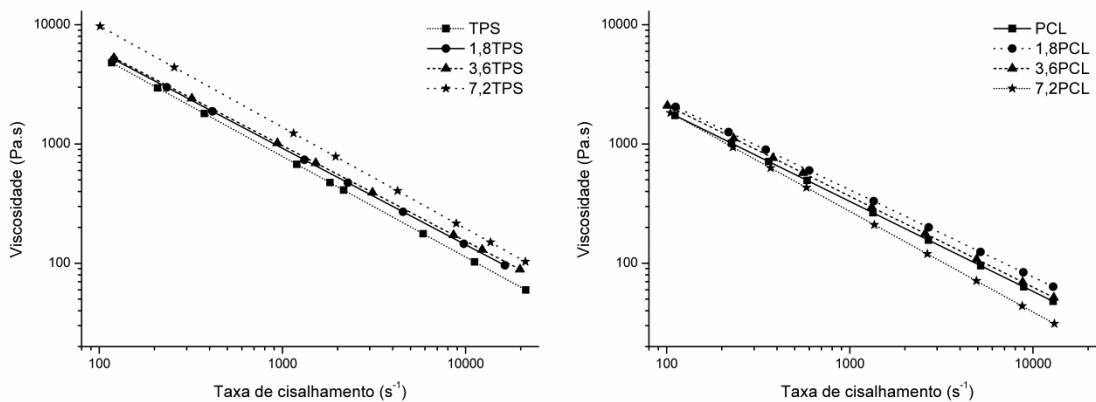


Figura 5.36 Imagem dos corpos de prova dos nanocompósitos. De cima para baixo: TPS/PCL 75/25, TPS/PCL III, 1,8TPS/PCL, 3,6TPS/PCL e 7,2TPS/PCL.

Com a adição dos NWCg\_2\_45 e em maiores teores, os nanocompósitos adquiriram cores mais escuras, puxadas para o marrom, que é própria das cor dos NWCg\_2\_45. Esta alteração de cor e escurecimento dos nanocompósitos com mais altos teores de NWCg\_2\_45 pode indica certo nível de aglomeração dos NWC presentes nos nanocompósitos.

#### 5.4.1 Comportamento reológico dos nanocompósitos

O comportamento reológico dos nanocompósitos obtidos das incorporações de NWCg\_2\_45 no TPS e PCL puros e na blenda TPS/PCL III foram analisados por reometria capilar. A Figura 5.37 apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos nanocompósitos de TPS e de PCL puros a 130 °C.



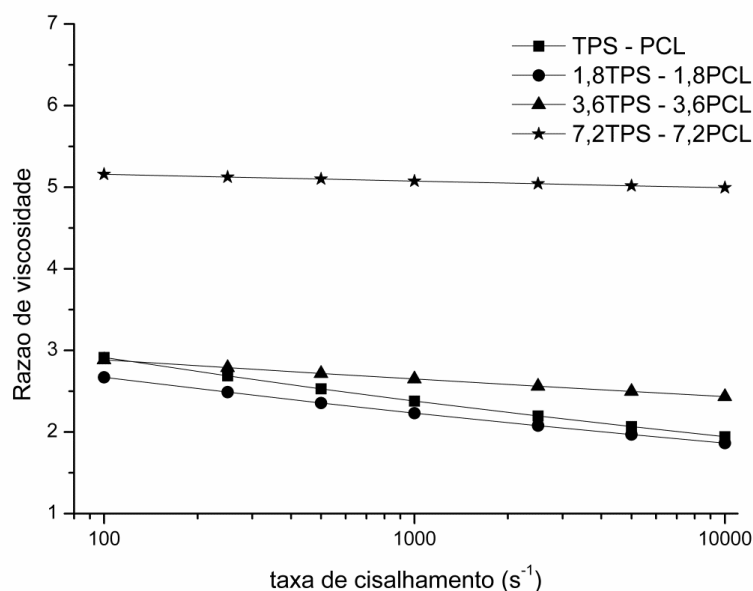
**Figura 5.37** Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas para os nanocompósitos de TPS e PCL a 130 °C.

As curvas viscosidade vs. taxa de cisalhamento aponta que as incorporações de NWCg\_2\_45 no TPS e no PCL puros mantiveram o comportamento pseudoplástico dos polímeros puros. E ainda, ocorreu o aumento da viscosidade do TPS com o aumento do teor de NWCg\_2\_45 adicionado, indicando uma boa adesão entre a matriz de TPS e os NWC incorporados, juntamente a uma boa dispersão dos NWCg\_2\_45 mesmo em teores tão altos quanto 7,2%. Para o PCL e com a adição de até 3,6% de



NWCg\_2\_45, também ocorreu um aumento de viscosidade. Por outro lado, em teores mais altos de NWCg\_2\_45 houve uma redução da viscosidade, indicando a ocorrência de aglomerados de NWC no PCL [127].

A partir dos resultados obtidos do comportamento reológico destes materiais e da equação 5.1, puderam ser avaliadas as razões de viscosidade ( $\eta_r$ ) entre eles em função da taxa de cisalhamento; as quais estão apresentadas na Figura 5.38:



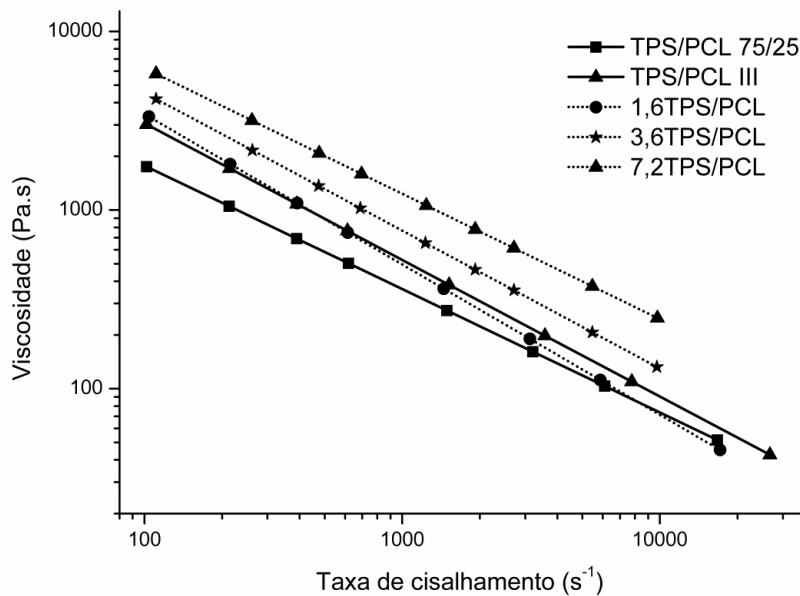
**Figura 5.38 Razões de viscosidade em função da taxa de cisalhamento entre os nanocompósitos de TPS e de PCL a 130 °C.**

Pode ser observado que para mesmos teores de NWCg\_2\_45 incorporados ao TPS e ao PCL,  $\eta_{TPS} > \eta_{PCL}$  em toda a faixa de taxa de cisalhamento analisada. Desta forma, pode ser esperado que a morfologia dos nanocompósitos a partir das blendas de TPS/PCL resulte em fases de TPS dispersas em PCL, assim como nas blendas TPS/PCL 75/25 e TPS/PCL III.

E ainda, quando 7,2% de NWCg\_2\_45 está presente tanto no TPS como no PCL, os valores de  $\eta_r$  assumem valores muito altos. Estes grandes valores de  $\eta_r$  podem prejudicar o desenvolvimento morfológico das nanocompósitos

[47] produzidos a partir da incorporação de altos teores de NWCg\_2\_45 na matriz de TPS/PCL III (7,2TPS/PCL).

A Figura 5.39 apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos nanocompósitos obtidos a partir das blendas TPS/PCL a 130 °C.



**Figura 5.39** Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, obtidas para os nanocompósitos das blendas de TPS e PCL a 130 °C.

Pode ser observado que a presença dos NWCg\_2\_45 nas blendas de TPS e PCL manteve o comportamento pseudoplástico dos materiais. A presença dos NWCg\_2\_45 resultou em aumentos na viscosidade dos materiais a partir de teores de 3,6% de NWCg\_2\_45.

Ainda com relação às análises de reometria capilar, foi possível determinar os índices de pseudoplasticidade ( $n$ ) e as consistências ( $K$ ) dos nanocompósitos obtidos. A Tabela 5.13 apresenta estes parâmetros para os nanocompósitos a 130 °C.

**Tabela 5.13 Consistência dos materiais (K) e índices de pseudoplasticidades (n) dos nanocompósitos.**

Amostras	T = 130 °C	
	K (kPa.s <sup>n</sup> )	n
TPS	265,7	0,157
1,8TPS	246,4	0,191
3,6TPS	243,2	0,200
7,2TPS	490,6	0,150
PCL	60,8	0,245
1,8PCL	64,4	0,269
3,6PCL	71,1	0,237
7,2PCL	92,1	0,157
TPS/PCL 75/25	42,7	0,309
TPS/PCL III	103,8	0,235
1,8TPS/PCL	166,7	0,158
3,6TPS/PCL	159,0	0,228
7,2TPS/PCL	158,7	0,297

As incorporações de NWCg\_2\_45 tanto nos TPS e PCL puros como também nas blendas TPS/PCL resultaram em aumentos nos valores de K. Outros autores relataram comportamento semelhante com relação à adição de nanoargilas em outros polímeros [128, 129], inclusive em blendas reativas de TPS e PCL [130].

Já com relação aos valores de n, não pode ser observado um comportamento bem definido com relação à incorporação de NWCg\_2\_45 nos diferentes materiais. Já foi proposto que, uma vez que as alterações nos emaranhados das cadeias poliméricas são representadas pelo comportamento pseudoplástico de alguns materiais, o índice pseudoplástico n é uma medida do grau de emaranhamento e/ou da habilidade das cadeias de um dado polímero se desemaranhar sob cisalhamento. Polímeros com baixos valores de n desemaranham-se facilmente e, portanto apresentam um maior caráter não-Newtoniano se comparados com polímeros com altos valores de n, como o polibutadieno [131].

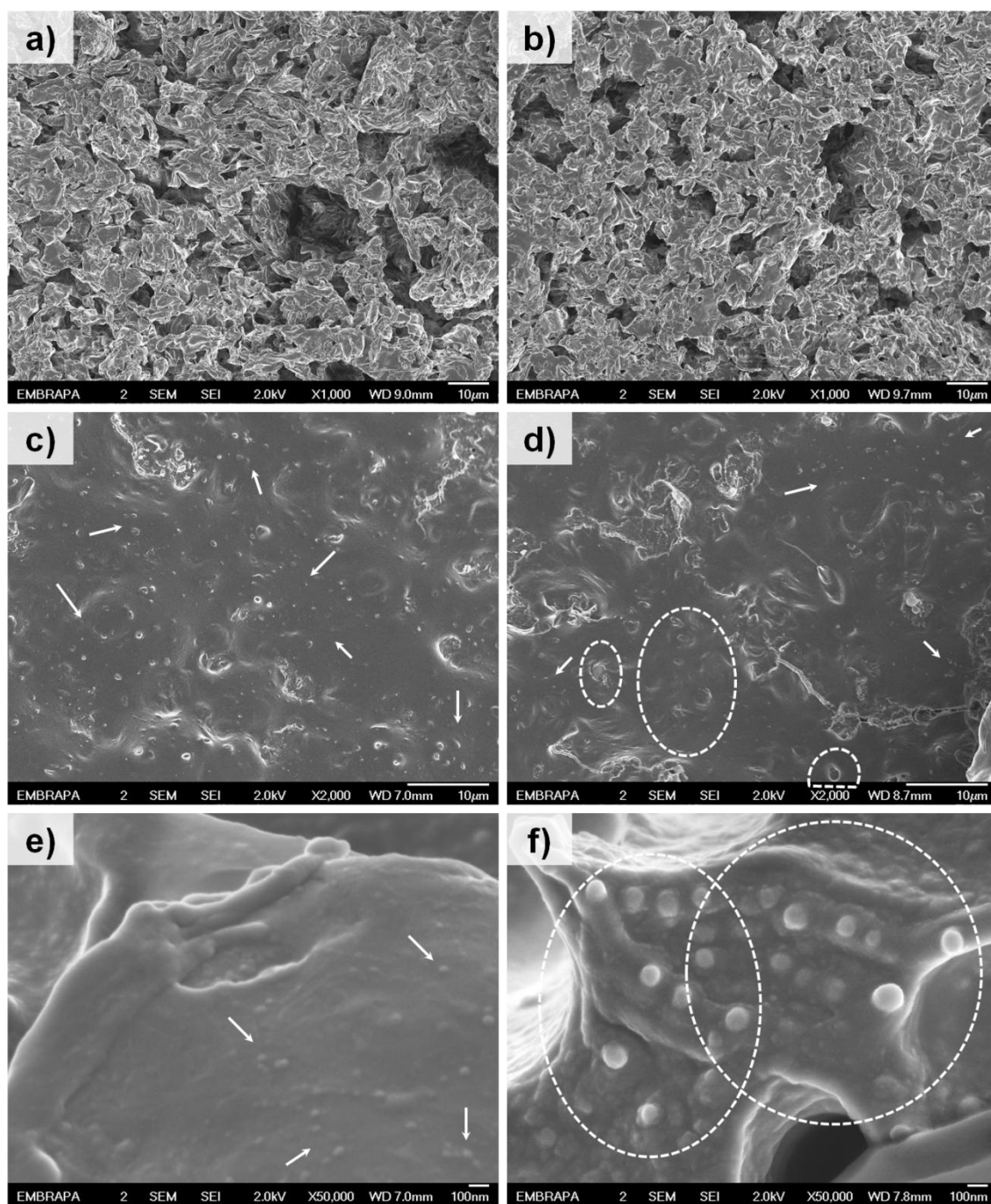
Assim, a presença dos NWCg\_2\_45 está atuando de duas maneiras distintas nos materiais: ao mesmo tempo em que obstruiu o emaranhamento

das cadeias poliméricas e/ou até dificultando o desemaranhamento sob cisalhamento (aumentando os valores de  $n$ ); também auxiliou no alinhamento das cadeias durante o cisalhamento (diminuindo valores de  $n$ ). Este auxílio no alinhamento das cadeias poliméricas pode ter sido ocasionado por interações entre a celulose dos NWC e grupos hidroxila do TPS e do PCL. Este tipo de comportamento, onde a presença de nanoreforços reduz os valores de  $n$  de matrizes poliméricas já foi encontrado na literatura [130].

Finalmente, fazendo um comparativo entre os parâmetros reológicos  $n$  e  $K$  com características de processabilidade, assim como nas **seções 5.1.1 e 5.2.1**, todos os nanocompósitos tiveram características adequadas de processamento por extrusão e moldagem por injeção. E neste caso, todos os materiais apresentam valores de  $n < 0,4$  e  $K > 64 \text{ kPa}\cdot\text{s}^n$ .

#### **5.4.2 Análises morfológicas dos nanocompósitos**

As morfologias das superfícies de fratura frágil dos nanocompósitos 1,8TPS/PCL e 7,2TPS/PCL foram analisadas por MEV-FEG e estão apresentadas a seguir na Figura 5.40.



**Figura 5.40** Fotomicrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos 1,8TPS/PCL (à esquerda) e 7,2TPS/PCL (à direita) com seus respectivos aumentos. Imagens acima e abaixo são de amostras tratadas com HCl, e ao centro são amostras não tratadas com HCl.

Pode ser observado pelas imagens das Figuras 5.40a e 5.40b que a presença dos NWCg\_2\_45 não alterou a morfologia dos nanocompósitos 1,8TPS/PCL e 7,2TPS/PCL se comparadas com aquelas das blends TPS/PCL 75/25 compatibilizadas e não compatibilizadas, ou seja, os nanocompósitos

apresentaram morfologias co-contínuas com finos domínios de PCL entre os domínios de TPS mais viscoso.

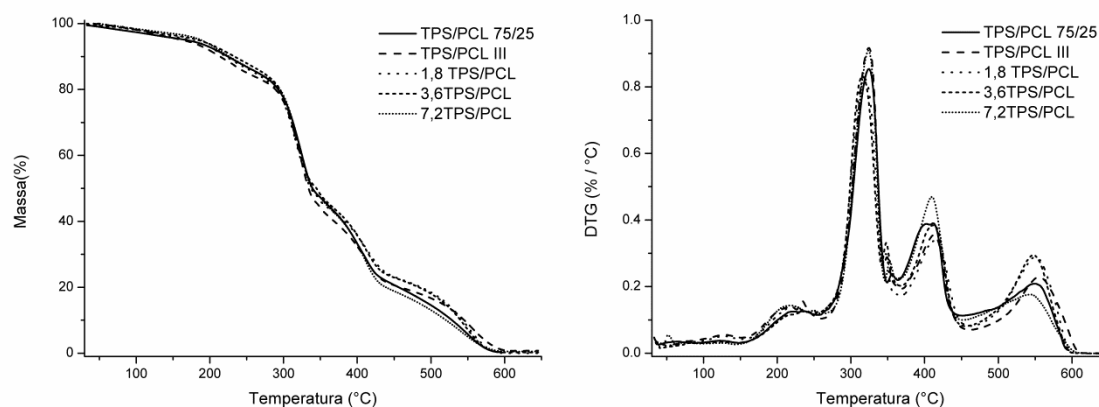
Considerando-se as imagens de MEV-FEG dos nanocompósitos com maiores aumentos, pode ser observado como os NWCg\_2\_45 (indicados por setas) estão dispersos e distribuídos, tanto no TPS (Figuras 5.40c-d) como no PCL (Figuras 5.40e-f). Os NWCg\_2\_45 apresentam-se bem dispersos e bem distribuídos, tanto no TPS como no PCL, quando presentes em pequenas quantidades. Quando estão presentes em maiores quantidades, ainda apresentaram-se bem distribuídos pelas matrizes de TPS e de PCL, porém podem ser observadas estruturas aglomeradas dos NWCg\_2\_45 (circuladas nas Figuras 5.40d e f), especialmente no PCL.

A formação de aglomerados de NWC em matrizes poliméricas pode ocorrer devido à presença de fortes interações intermoleculares presentes nos NWC, prejudicando sua dispersão [17, 86], sendo reconhecido que a má dispersão e má distribuição de cargas de reforços podem prejudicar algumas das propriedades mecânicas em nanocompósitos. De fato, há o relato na literatura da formação de estruturas aglomeradas de NWC obtidos a partir de algodão em uma matriz de TPS plastificado com glicerol em teores acima de 3,5% (m/m) de NWC [111]. Além disso, também já foi relatada a má distribuição dos NWC em matrizes poliméricas de EVA utilizando teores inferiores a 5% (m/m) de NWC [82].

Neste sentido, foi confirmado pelas imagens de MEV-FEG a obtenção de uma boa dispersão e uma boa distribuição dos NWCg\_2\_45 na matriz de TPS plastificado com ureia em teores desde 1,8% até 7.2% de NWC. Já com relação à matriz de PCL, foi possível a obtenção de uma boa dispersão e de uma boa distribuição com apenas 1,8% de NWCg\_2\_45. Por outro lado, com o aumento do teor de NWCg\_2\_45, a dispersão dos NWC foi prejudicada, provavelmente devido à natureza mais hidrofóbica típica do PCL.

### 5.4.3 Propriedades térmicas dos nanocompósitos

Os perfis de degradação térmica dos nanocompósitos obtidos a partir da blenda TPS/PCL foram analisados por termogravimetria, e a Figura 5.41 apresenta suas curvas TG/DTG, assim como as curvas TG/DTG das TPS/PCL 75/25 e TPS/PCL III.



**Figura 5.41** Curvas TG/DTG dos nanocompósitos obtidos da blenda TPS/PCL, sob atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os comportamentos térmicos de todos os materiais apresentam-se semelhantes entre si. São observadas perdas de massa referentes à evaporação de água, degradação da ureia e das cadeias de amido e de PCL, como já descrito na **seção 5.1.3**. A presença dos NWCg\_2\_45 não interferiu nos perfis de degradação térmica dos nanocompósitos, e seus picos de degradação térmica aparecem sobrepostos aos picos referentes à ureia e ao amido nas curvas DTG.

A Tabela 5.14 apresenta as temperaturas de início de degradação da ureia presente nos materiais ( $T_{\text{onset 1}}$ ) e as temperaturas de início de degradação dos polímeros presentes no material ( $T_{\text{onset 2}}$ ).

**Tabela 5.14  $T_{onset 1}$  e  $T_{onset 2}$  dos nanocompósitos obtidos a partir da blenda TPS/PCL.**

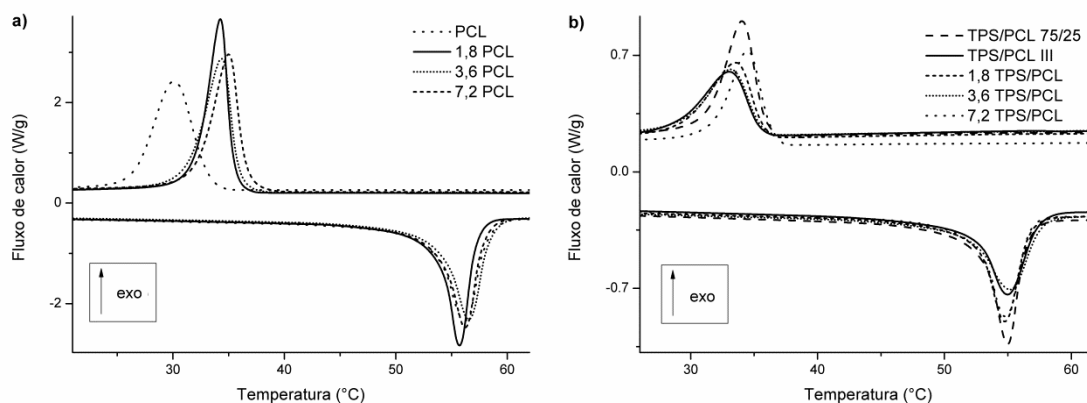
<b>Amostra</b>	<b><math>T_{onset 1}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{onset 2}</math> (°C)</b>
TPS/PCL 75/25	185,9	300,6
TPS/PCL III	181,9	301,5
1,8TPS/PCL	186,4	296,7
3,6TPS/PCL	188,2	296,7
7,2TPS/PCL	185,5	299,4

Os dados da Tabela 5.14 confirmam que a incorporação dos NWCg\_2\_15 nas blendas TPS/PCL não interferiu no comportamento e estabilidade térmica dos materiais.

Vale ressaltar que, comparando-se as  $T_{onset1}$  e  $T_{onset2}$  do TPS/PCL75/25 apresentados na Tabela 5.14 com os dados da Tabela 5.2, é observado um acréscimo da ordem de 30 °C destes valores. Esta diferença está relacionada aos diferentes tipos de amidos utilizados nestas etapas do trabalho: Amidex 3001® durante o estudo das blendas poliméricas e Maizena® no desenvolvimento dos nanocompósitos. O amido Maizena®, por se tratar de um produto destinado à alimentação, provavelmente deve conter estabilizantes e outros tipos de aditivos.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para identificar as temperaturas de transição do PCL presentes nos nanocompósitos, bem como suas respectivas cristalinidades ( $X_C$ ). A Figura 5.42 apresenta as curvas DSC do resfriamento e 2º aquecimento dos nanocompósitos com PCL puro e com as blendas TPS/PCL.





**Figura 5.42** Curvas DSC dos nanocompósitos a partir de PCL puro (a) e a partir das blendas TPS/PCL (b), com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Pode ser observado que a incorporação de NWCg\_2\_45 ao PCL puro (Figura 5.42a) deslocou a  $T_c$  do PCL para maiores temperaturas, acelerando seu processo de cristalização. Já com relação aos nanocompósitos produzidos a partir das blendas TPS/PCL, o efeito da incorporação de NWCg\_2\_45 não está apresentado de maneira tão óbvia na Figura 5.42b.

A Tabela 5.15 apresenta os valores de  $T_c$ ,  $T_m$ ,  $\Delta H_m$  e  $X_c$  tanto do PCL presente nos nanocompósitos a partir de PCL puro como também do PCL presente nos nanocompósitos a partir das blendas TPS/PCL.

**Tabela 5.15** Temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), de fusão ( $T_m$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) para o PCL presente nanocompósitos, bem como seu respectivo índice de cristalinidade ( $X_c$ ).

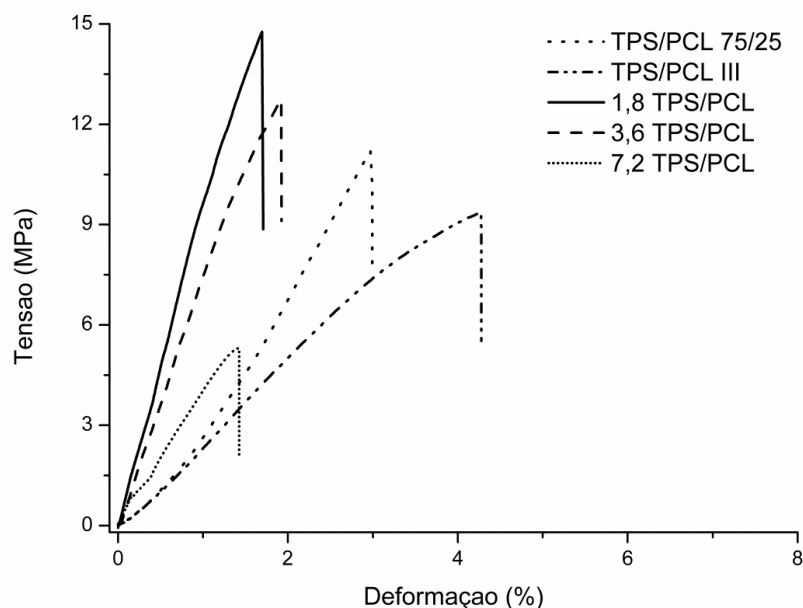
Amostra	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ PCL (J/g de PCL)	$X_c$ (%)
PCL	30,1	56,2	44,41	32,7
1,8PCL	34,3	55,8	47,91	35,8
3,6PCL	34,3	56,5	49,29	37,6
7,2PCL	35,0	56,2	50,03	39,3
TPS/PCL 75/25	34,0	54,9	12,88	37,9
TPS/PCL III	33,9	54,9	12,00	35,3
1,8TPS/PCL	33,5	54,7	12,47	37,3
3,6TPS/PCL	33,1	55,2	11,86	36,2
7,2TPS/PCL	34,4	54,8	12,51	39,6

Como citado anteriormente, a presença de NWCg\_2\_45 aumentou a  $T_c$  do PCL, acelerando seu processo de cristalização e também aumentando seus  $X_c$ . Desta forma, os NWCg\_2\_45 agiram como agentes nucleantes na matriz de PCL. Já suas  $T_m$  não sofreram alterações significativas com a incorporação dos NWCg\_2\_45.

Já com relação ao PCL presente nos nanocompósitos a partir da blenda TPS/PCL, ocorreu primeiramente o aumento da cristalinidade do PCL com a presença do TPS; seguida de uma pequena redução pela presença do compatibilizante PCLgMA, o qual foi capaz de restringir a mobilidade do PCL devido à criação de interações mais fortes entre o TPS e o PCL. Já com a presença de NWCg\_2\_45 nestes materiais, o PCL novamente apresentou maiores cristalinidades com o aumento do teor de NWCg\_2\_45. Por fim, suas  $T_m$  não sofreram alterações significativas com a incorporação dos NWCg\_2\_45.

#### **5.4.4 Propriedades mecânicas dos nanocompósitos**

Os nanocompósitos obtidos a partir das blendas TPS/PCL foram caracterizados quanto às suas propriedades mecânicas através de ensaios de tração. Suas curvas tensão–deformação estão apresentadas na Figura 5.43.



**Figura 5.43** Curvas tensão-deformação dos nanocompósitos obtidos a partir da blenda TPS/PCL.

Pelas curvas tensão-deformação dos nanocompósitos pode ser observado um aumento na resistência máxima à tração dos materiais com até 3,6% de NWCg\_2\_45. Com mais altos teores, o nanocompósito apresenta uma redução em sua resistência máxima à tração.

A Tabela 5.16 apresenta os valores obtidos para a resistência máxima à tração ( $\sigma_{\max}$ ), módulo elástico (E) e deformação na ruptura ( $\epsilon$ ) dos nanocompósitos obtidos a partir da blenda TPS/PCL.

**Tabela 5.16** Propriedades dos nanocompósitos obtidos a partir da blenda TPS/PCL: resistência máxima à tração ( $\sigma_{\max}$ ), deformação na ruptura ( $\epsilon$ ) e módulo elástico (E).

Amostra	$\sigma_{\max}$ (MPa) <sup>#</sup>	$\epsilon$ (%) <sup>#</sup>	E (GPa) <sup>#</sup>
TPS/PCL 75/25	9,79 ± 1,62 <sup>a</sup>	3,01 ± 0,47 <sup>a</sup>	0,37 ± 0,04 <sup>a</sup>
TPS/PCL III	8,12 ± 0,82 <sup>a</sup>	3,67 ± 0,51 <sup>b</sup>	0,23 ± 0,03 <sup>b</sup>
1,8TPS/PCL	14,36 ± 0,69 <sup>b</sup>	1,62 ± 0,16 <sup>c</sup>	1,12 ± 0,04 <sup>c</sup>
3,6TPS/PCL	12,49 ± 0,85 <sup>b</sup>	1,91 ± 0,44 <sup>c</sup>	0,90 ± 0,09 <sup>d</sup>
7,2TPS/PCL	5,75 ± 0,92 <sup>c</sup>	1,63 ± 0,26 <sup>c</sup>	0,60 ± 0,09 <sup>e</sup>

<sup>#</sup> Valores são médias de 6 repetições. Médias acompanhadas pela mesma letra em uma mesma coluna não diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey.

Pela análise dos valores das propriedades mecânicas dos nanocompósitos, pode ser observado que com apenas 1,8% de NWCg\_2\_45, o material sofreu um aumento de quase 80% em sua resistência à tração e de quase 5x no módulo elástico, atingindo valores de 14,4 MPa e 1,1 GPa, respectivamente. Por outro lado, sua deformação na ruptura foi reduzida pela metade.

Já com o aumento do teor de NWCg\_2\_45, não houve alterações significativas na resistência à tração e deformação na ruptura, e sim uma leve redução no módulo elástico. E finalmente, com 7,2% de NWCg\_2\_45, todas estas propriedades mecânicas sob tração sofreram reduções significativas.

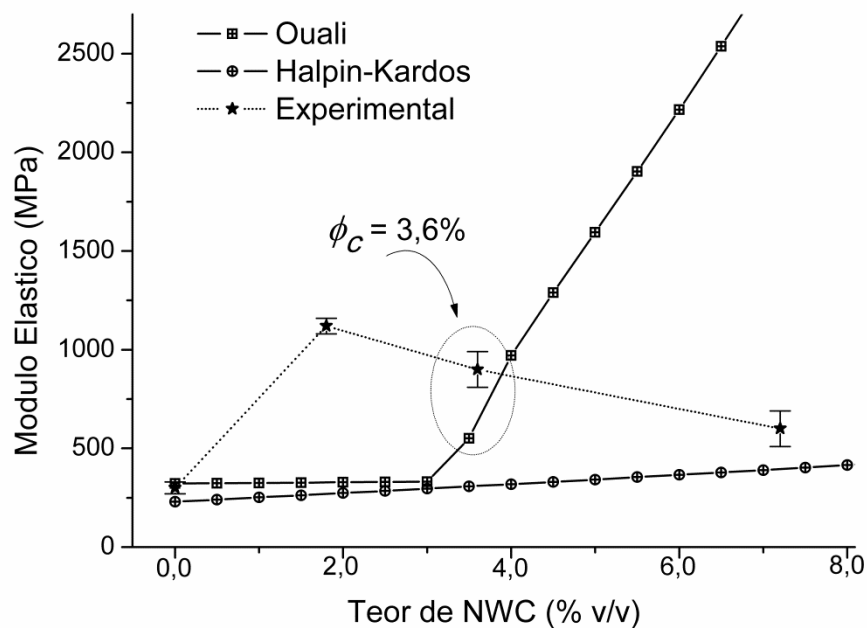
Os aumentos nos valores das propriedades mecânicas dos nanocompósitos produzidos neste trabalho apresentam algumas vantagens se comparados com outros materiais relativamente semelhantes já estudados e encontrados na literatura. Com a incorporação de teores tão altos quanto 20% (m/m) de fibras de gravatá "*in natura*" em uma matriz de TPS, os maiores valores de módulo elástico e resistência máxima à tração foram de 0,09 GPa e 6,52 MPa, respectivamente [19]. Em blendas TPS/PCL 80/20 reforçadas com fibras de sisal, foram relatados valores de 3,8 MPa e 0,2 GPa para resistência máxima à tração e módulo elástico, respectivamente [132]. E ainda, blendas de TPS/pectina 50/50 reforçadas com NWC obtidos a partir de bagaço de cana, com teores desde 1% (m/m) até 15% (m/m), apresentaram valores máximos de módulo elástico e resistência à tração de 0,13 GPa e 4,9 MPa [133]. Os TPS utilizados em todos estes trabalhos citados anteriormente foram obtidos pela plastificação com glicerol e amido de milho regular.

De acordo com teoria de reforço mecânico em compósitos e nanocompósitos [88 - 90], esperava-se que ocorresse uma relação diretamente proporcional entre o teor de reforços incorporados na matriz e o módulo elástico do novo material, porém isto não foi observado. O aumento no módulo elástico com uma menor quantidade de carga adicionada à matriz indica uma boa adesão matriz-carga de reforço, com boa dispersão e distribuição dos NWCg\_2\_45 por toda a matriz de TPS/PCL. Já com maiores quantidades de carga, sugere-se que tenha ocorrido a aglomeração dos NWCg\_2\_45;

prejudicando sua distribuição e transferência de tensões para matriz, o que conseqüentemente causou a redução do módulo elástico do material.

Os modelos de Halpin-Kardos [88] e de Ouali [89, 90] foram utilizados simulando a previsão da determinação do módulo elástico dos nanocompósitos, e foram comparados com os valores obtidos experimentalmente. Para isso, o limite de percolação dos NWCg\_2\_45 foi estimado de acordo com a equação (3.9) como sendo  $\phi_c = 3,6\%$ . A densidade e módulo elástico dos NWCg\_2\_45 foram estimados como  $1,6 \text{ g/cm}^3$  e  $140 \text{ GPa}$ , respectivamente [74].

A Figura 5.44 apresenta os valores experimentais dos módulos elásticos dos nanocompósitos e os valores teóricos previstos e estimados pelos modelos de Halpin-Kardos e de Ouali.



**Figura 5.44** Módulo Elástico em função do teor de NWC: comparação entre os valores experimentais e os previstos pelos modelos de Halpin-Kardos e de Ouali.

A partir da análise da Figura 5.44, pode ser observado que na região do limite de percolação, o valor do módulo elástico obtido experimentalmente para o 3,6TPS/PCL está próximo e levemente deslocado para a esquerda do valor

do módulo elástico previsto pelo modelo de Ouali. Já para maiores quantidades incorporadas de NWCg\_2\_45, o valor experimental aproxima-se daquele previsto pelo modelo de Halpin-Kardos. Por outro lado, para menores quantidades incorporadas de NWCg\_2\_45, o valor do módulo elástico obtido experimentalmente encontra-se muito acima do valor previsto por ambos os modelos.

Desta maneira, pode-se inferir que a aglomeração dos NWC causada por suas maiores quantidades no nanocompósito, fez com que estes aglomerados de NWC atuassem como reforços micrométricos (ou fibras curtas), e não como reforços nanométricos. E portanto, tiveram um menor efeito no aumento do módulo elástico se comparado com o previsto pela incorporação dos NWCg\_2\_45.

Em contrapartida, o drástico aumento do módulo elástico se comparado com os modelos teóricos observados para o 1,8TPS/PCL pode ser explicado pelos NWC bem dispersos e bem distribuídos pela matriz de TPS/PCL aliado às semelhanças químicas estruturais entre o amido e a celulose, favorecendo fortes interações entre eles.

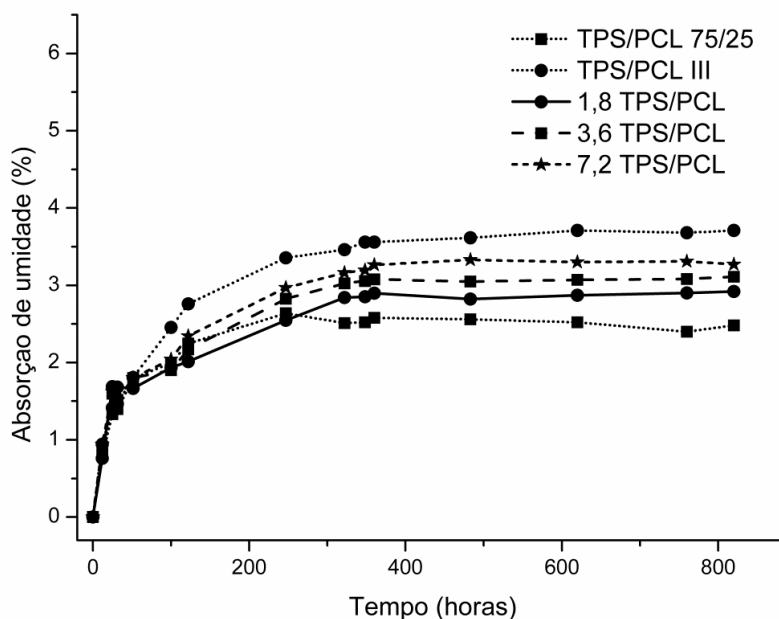
E ainda, o desvio à esquerda do valor do módulo elástico experimental do 3,6TPS/PCL com relação ao previsto pelo modelo de Ouali pode ser justificado por uma possível superestimação do valor do  $\phi_c$  dos NWCg\_2\_45. Esta superestimação do  $\phi_c$  pode ser explicada por possíveis diferenças nos valores calculados de L/D dos NWCg\_2\_45, os quais foram extraídos em 2 momentos distintos com 1 diferença no método de extração: no primeiro momento, os NWCg\_2\_45 foram extraídos em pequenas quantidades (sob agitação magnética) para serem caracterizados (**seção 5.3**); enquanto que no segundo momento, os NWCg\_2\_45 foram extraídos em grande quantidade (utilizando agitador mecânico e com mais alta velocidade de agitação) para serem utilizados na fabricação dos nanocompósitos.

Assim, com maiores valores de L/D dos NWCg\_2\_45, menores valores de  $\phi_c$  seriam calculados, o que deslocaria para a esquerda a curva de Ouali do módulo elástico vs. teor de NWC. Este deslocamento faria com que os valores

dos módulos elásticos obtidos experimentalmente para o 1,8TPS/PCL e 3,6TPS/PCL se aproximassem do previsto teoricamente.

#### 5.4.5 Absorção de umidade dos nanocompósitos

As propriedades de absorção de umidade dos nanocompósitos obtidos a partir das blendas de TPS/PCL foram avaliadas em um ambiente com umidade controlada de  $52 \pm 3\%$ . Os resultados dos experimentos estão apresentados na Figura 5.45 em curvas de porcentagem de absorção de umidade em função do tempo.



**Figura 5.45** Curvas de absorção de umidade vs. tempo dos nanocompósitos obtidos a partir das blendas TPS/PCL.

A partir das curvas de absorção de umidade dos nanocompósitos pode ser observado que a presença dos NWCg\_2\_45 nos nanocompósitos foi capaz de reduzir a absorção de umidade dos materiais se comparado com a TPS/PCL III. A partir da adição dos NWCg\_2\_45, os nanocompósitos tiveram

seus equilíbrios de absorção de umidade reduzidos para 2,9%, 3,1% e 3,3% quando adicionados 1,8%, 3,6% e 7,2% de NWCg\_2\_45, respectivamente.

Esta diminuição da sensibilidade à umidade está relacionada à presença dos NWC, os quais formam fortes ligações de hidrogênio entre si e também com a matriz de TPS, dificultando a absorção de água por esses sistemas [134].



## 6 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho de doutorado demonstraram a possibilidade de obtenção de blendas binárias e ternárias a partir de TPS plastificado com ureia, PCL e PLA e da obtenção de nanocompósitos biodegradáveis a partir de uma blenda de TPS/PCL reforçada com NWC de gravatá.

Amido de milho regular foi plastificado com sucesso utilizando ureia como plastificante. O TPS obtido apresentou comportamento pseudoplástico e uma morfologia homogênea. Sua temperatura de degradação térmica foi limitada pela ureia, mas mesmo assim, pôde ser aplicado com êxito na produção de blendas binárias e ternárias com PCL e de nanocompósitos. Suas propriedades mecânicas, como módulo elástico e resistência máxima a tração, e resistência à absorção de umidade mostraram-se superiores a de outros TPS obtidos pela plastificação com glicerol.

Menores viscosidades das blendas binárias e ternárias contendo TPS que as dos seus componentes puros foram apontadas pelas análises reológicas que, através destas, pôde-se relacionar parâmetros reológicos como índice de pseudoplasticidade e consistência com características de processabilidade dos materiais. Blendas de TPS/PLA apresentaram péssimas características de processabilidade, enquanto que o PCL mostrou-se eficiente em auxiliar o processamento de materiais contendo simultaneamente TPS plastificado com ureia e PLA.

Análises de MEV confirmaram a imiscibilidade das blendas poliméricas obtidas, com TPS disperso em matrizes formadas por PCL, PLA ou por ambos (no caso das blendas ternárias). E ainda, TPS apresentou-se melhor disperso em matrizes com PCL devido também à menor razão de viscosidade entre eles.

As blendas contendo TPS apresentaram  $T_{onset}$  na faixa de 150 °C, fornecendo uma larga janela de processamento às blendas TPS/PCL e, por outro lado, dificultando o processamento de blendas TPS/PLA. Além disso, análises DSC indicaram a degradação do PLA nas blendas TPS/PLA pelas

significativas reduções em suas  $T_m$ ,  $T_g$ . Já nas blendas ternárias, com a presença do PCL, este fenômeno não foi observado.

As blendas as binárias e ternárias mostraram-se incompatíveis mecanicamente, e a simples utilização de PCL e de PLA não foi traduzida em aumentos significativos na ductibilidade e resistência mecânica aos materiais. As blendas TPS/PCL apresentaram aumentos nos seus módulos elásticos e reduções nas deformações na ruptura com o aumento do teor de TPS. O aumento de 50% para 75% do teor de TPS nas blendas TPS/PCL não resultou em diminuições nas resistências à tração destes materiais. As blendas ternárias apresentaram propriedades mecânicas muito semelhantes com a utilização desde 25% até 50% de TPS.

PCL e PLA foram funcionalizados com anidrido maleico via extrusão reativa com sucesso. Foram obtidos rendimentos de até 1,71% e 0,78% para os PCLgMA e PLAgMA, respectivamente; e foram confirmadas alterações em suas estruturas por FTIR e DSC.

A eficiência da utilização de PCLgMA nas blendas TPS/PCL foi confirmada por alterações nas propriedades destes materiais. A presença de PCLgMA nas blendas TPS/PCL levou ao aumento das viscosidades destes materiais, indicando a formação de novas interações entre o TPS e PCL. Além disso, a presença dele nas blendas TPS/PCL 50/50 modificou suas morfologias, reduzindo pela metade o diâmetro médio do TPS disperso no PCL devido à menor tensão interfacial entre ambos. A presença de PCLgMA nas blendas TPS/PCL foi capaz de aumentar em até 30°C a estabilidade térmica destes materiais.

E ainda, ensaios mecânicos mostraram um aumento drástico na deformação da ruptura das blendas TPS/PCL compatibilizadas, atingindo valores de até 230% para o TPS/PCL II. Já a presença do PCLgMA nas blendas TPS/PCL 75/25 aumentou suas deformações na ruptura em quase 4x. As resistências máximas à tração das blendas TPS/PCL compatibilizadas não foram influenciadas negativamente nem pela presença do PCLgMA nem com relação aos teores de TPS presentes no material.

Com relação às blendas ternárias compatibilizadas, o PCLgMA foi capaz de reduzir o tamanho dos diâmetros do TPS na blenda ternária compatibilizada, acompanhada de um aumento de quase 3 vezes na deformação na ruptura do material porém, ocasionou a queda pela metade da resistência máxima à tração do material. Já com a presença de PLAGMA, não foi observada nenhuma melhoria nas propriedades dos materiais testados.

NWC foram extraídos a partir de fibras de macaúba e de gravatá com sucesso pela primeira vez. Análises de MET confirmaram a obtenção de estruturas com dimensões nanométricas e com formatos aciculares. O aumento do tempo de hidrólise resultou tanto na diminuição dos comprimentos (entre 580 e 190 nm) e diâmetros (entre 69nm e 15nm) dos NWCg e NWCm, como também em uma maior homogeneidade das suas dimensões.

Os índices de cristalinidade dos NWC começaram a sofrer reduções a partir de 45 minutos de hidrólise, indicando que tempos maiores de hidrólise ácida seriam capazes de degradar os cristais celulósicos dos NWCg e NWCm. As estabilidades térmicas dos NWC foram determinadas entre 195 °C e 260 °C. Os NWCg mostraram-se mais estáveis termicamente que os NWCm, e o aumento do tempo de hidrólise reduz a estabilidade térmica dos NWC. Estas estabilidades térmicas indicaram o potencial de aplicação destes NWC em matrizes poliméricas, como TPS/PCL, para o desenvolvimento de nanocompósitos biodegradáveis.

O NWCg\_2\_45 apresentou  $T_{\text{onset}} = 263$  °C e  $L/D = 19,3$ , tornando-se o NWC mais indicado dentre os estudados para ser utilizado no desenvolvimento dos nanocompósitos biodegradáveis.

As presenças dos NWC nos nanocompósitos mantiveram o comportamento pseudoplástico dos materiais e aumentaram as viscosidades e consistências dos nanocompósitos obtidos a partir do TPS e da blenda TPS/PCL. Os nanocompósitos obtidos a partir da blenda TPS/PCL apresentam valores de  $n < 0,4$ ,  $K > 64$  kPa.s<sup>n</sup> e características muito boas de processamento por extrusão e injeção.

A presença de NWCg\_2\_45 no nanocompósitos não alterou a estabilidade térmica dos nanocompósitos e foi capaz de aumentar a resistência à absorção de água da matriz de TPS/PCL III.

Os ensaios mecânicos dos nanocompósitos mostraram aumentos de 80% na resistência máxima à tração e de 5x no módulo elástico, atingindo valores de 14,4 MPa e 1,1 GPa respectivamente, quando apenas 1,8% (m/m) de NWCg\_2\_45 estava presente. Por outro lado, aumentos no teor de NWCg\_2\_45 para 3,6% (m/m) não alteraram significativamente suas propriedades. Já o aumento ainda maior no teor de NWCg\_2\_45 (7,2TPS/PCL) levou a uma redução no módulo elástico e resistência à tração, indicando a má dispersão na matriz de TPS/PCL dos NWC quando presentes em mais altos teores.

Em resumo, este trabalho demonstrou o potencial da utilização de matrizes biodegradáveis ricas em TPS e de novas fontes de obtenção de nanowhiskers de celulose para a produção de nanocompósitos com propriedades diferenciadas de seus materiais de partidas, e que podem ser obtidos por métodos convencionais de processamento de polímeros.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Investigar a utilização de ureia como plastificante em outros tipos de amido, como amidos cerosos;
- Incorporar outras substâncias, como sais minerais e outros nutrientes ao TPS, visando a produção de novos insumos agrícolas;
- Avaliar propriedades mecânicas sob flexão, compressão e impacto destes materiais a base de TPS, PCL e NWC;
- Avaliar propriedades de barreiras de nanocompósitos a partir de blendas biodegradáveis de TPS/PCL;
- Desenvolver modificações dos NWC visando melhorar tanto a interação com poliésteres biodegradáveis, como o PCL, e também torná-los menos suscetíveis à aglomeração durante o processamento por extrusão.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.276/277, p.1-24, 2000.

[2] PARKER, R.; RING, S. G. The physical chemistry of starch (Capítulo 24) p. 591-604. Em: Polysaccharides, structural diversity and functional versatility. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc., 2005. 1204 p.

[3] HULLEMAN, S. H. D.; KALISVAART, M. G.; JANSEN, F. H. P.; FEIL, H.; VLIEGENTHART, J. F. G. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-molded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, p. 351-360, 1999.

[4] DUBOIS, P.; KRISHNAN, M.; NARAYAN, R. Aliphatic polyester grafted starch-like polysaccharides by ring-opening polymerization. **Polymer**, v. 40, p. 3091–3100, 1999.

[5] AVEROUS, L.; MORO, L.; DOLE, P.; FRINGANT, C. Properties of thermoplastic blends: Starch-polycaprolactone. **Polymer**, v. 41, p. 4157–4167, 2000.

[6] SINGH, R. P.; PANDEY, J. K.; RUTOT, D.; DEGÉE, Ph.; DUBOIS, Ph. Biodegradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/ starch blends and composites in composting and culture environments: The effect of compatibilization on the inherent biodegradability of the host polymer. **Carbohydrate Research**, v. 338, p. 1759–1769, 2003.

[7] Di FRANCO, C. R.; CYRAS, V. P.; BUSALMEN, J. P.; RUSECKAITE, R. A.; VÁZQUEZ, A. Degradation of polycaprolactone/ starch blends and composites with sisal fibre. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 95–103, 2004.

[8] VERTUCCIO, L.; GORRASI, G.; SORRENTINO, A.; VITTORIA, V. Nanoclay reinforced PCL/starch blends obtained by high energy ball milling. **Carbohydrate Polymer**, v. 75, p. 172-179, 2009.

[9] LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, p.145-152, 1998.

[10] JUN, C. L. Reactive blending of biodegradable polymers: PLA and starch. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 8, p. 33–37, 2000.

[11] MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 515–526, 2001.

[12] MARTIN, O.; AVÉROUS, L. Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v. 42, p. 6209–6219, 2001.

[13] PARK, J. W.; IM, S. S.; KIM, S. H.; KIM, Y. H. Biodegradable polymer blends of poly(L-lactic acid) and gelatinized starch. **Polymer Engineer and Science**, v. 40, p. 2539–2550, 2000.

[14] RATTO, J. A.; STENHOUSE, P. J.; AUERBACH, M.; MITCHELL, J.; FARRELL, R. Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system. **Polymer**, v. 40, p.6777–6788, 1999.

[15] WANG, N.; YU, J.; Ma, X. Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion. **Polymer International**, v.56, p.1440-1447, 2007.

[16] PAUL, D. R.; Robeson, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v.49, p.3187-3204, 2008.

[17] SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite Field. **Biomacromolecules**. V.6, p.612-626, 2005.

[18] SIMAO, J. A. Compósitos de amido termoplástico com fibras vegetais. 2009, 49p. Monografia (conclusão do curso de Química), Instituto de Química de São Carlos, USP, 2009.

[19] CARMONA, V. B. Desenvolvimento de compósitos biodegradáveis a partir de amido termoplástico e fibras vegetais. 103p. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, 2011.

[20] SAWADA, H. ISO Standard activities standardization of biodegradability of plastics – development of test methods and definitions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59. p. 365-370, 1998.



[21] DE PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros, 2.ed., p. 201-2012, 2008.

[22] VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v. 15, p. 208-213, 1997.

[23] BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 23, p. 85-112, 1998.

[24] TESTER, F. R.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 151-161, 2004.

[25] 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: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 268-273, 2005.

[26] AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. **Journal of Macromolecular Science-Polymer**, v. C24, p. 231-274, 2004.

[27] MA, X. F.; YU, J. G.; & Ma, Y. B. Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic wheat flour. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 111– 116, 2005.

[28] CORRADINI, E.; TEIXERA, E. M.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. Amido termoplástico. Embrapa Instrumentação Agropecuária, 27 p. ISSN 1518-7179;30, 2007.

[29] VAN NATTA, F. J.; HILL, J.W.; CARRUTHERS, W.H. Polymerization and ring formation,  $\epsilon$ -caprolactone and its polymers. **Journal of American Chemical Society**, v. 56, p. 455-459, 1934.

[30] LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 3484 – 3504, 2009.

[31] SINHA, V. R.; BANSAL, K.; KAUSHIK, R.; KUMRIA, R.; TREHAN, A. Poly- $\epsilon$ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview. **International Journal of Pharmaceutics**, v.278, p.1-23, 2004.

[32] CHANDRA, R.; RUTSGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v.23, p.1273-1335, 1998.

[33] OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v.27, p.87-103, 2002.

[34] NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biodegradable polymers as biomaterials. **Progress in Polymer Science**, v.32, p.762-98, 2007.

[35] IKADA, Y.; TSUJI, H. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. **Macromolecular Rapid Communication**, v.21, p.117-132, 2000.

[36] CHEN, D. R.; BEI, J. Z.; WANG, S.G. Polycaprolactone microparticles and their biodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, v.67, p.455-459, 2000.

[37] JOSHI, P.; MADRAS, G. Degradation of polycaprolactone in supercritical fluids. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p.1901-1908, 2008.

[38] JENKINS, M. J.; HARRISON, K. L.; SILVA, M. M. C. G.; WHITAKER, M. J.; SHAKESHEFF, K. M.; HOWDLE, S. M. Characterisation of microcellular foams produced from semi-crystalline PCL using supercritical carbon dioxide. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 3145-3151, 2006.

[39] HEDRICK, J. L.; MABITANG, T.; CONNOR, E. F.; GLAUSER, T.; VOLKSEN, W.; HAWKER, C. J.; LEE, V. Y.; MILLER, R. D. Application of Complex Macromolecular Architectures for Advanced Microelectronic Materials. **Chemistry A – European Journal**, v. 8, p. 3308-3319, 2002

[40] TSUJI, H.; IKADA, Y. Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly(L-lactide) and poly(E-caprolactone) in phosphate-buffered solution. **Journal of Applied Polymer Science**, v.67, p.405-415, 1998.

[41] VERT, M.; SCHWARCH, G.; COUDANE, J. Present and future of PLA polymers. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v.32, p787-796, 1995.

[42] NAMPOOTHIRI, K. M.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. An overview of the recent developments on polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, v.101, p.8493-8501, 2010.

[43] SODERGARD, A.; STOLT, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. **Progress in Polymer Science**, v.27, p.1123-1163, 2002.

[44] MULLER, R-J. Biopolymers, General Aspects and Special Applications. Capítulo 12: Biodegradability of polymers: regulations and methods for testing. Wiley Publishers, 2008.

[45] GHORPADE, V. M.; GENNADIOS, A.; HANNA, M. A. Laboratory composting of extruded poly (lactic acid) sheets. **Bioresource Technology**, v.76, p.57–61, 2001.

[46] PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. Polymer Blends. Vol. 1: Formulations, New York, John Wiley&Sons, 2000.

[47] UTRACKI, L. A. Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology, New York, Hanser Publishers, Oxford University Press, 1989.

[48] ELMENDORP, J. J. A study on polymer blending microrheology, **Polymer Engineering and Science**, v.26, p.418-426, 1986.

[49] LYU, S. P.; BATES, F. S.; MACOSKO, C. W. Coalescence in polymer blends during shearing. **Aiche Journal**, v.46, p.229-238, 2000.

[50] TAYLOR, G. I. The formation of emulsions in definable fields of flow. **Proceedings of the Royal Society London A**, v.146, p.501-523, 1934.

[51] SUNDADARAJ, U.; MACOSKO, C. W. Drop breakup and coalescence in polymer blends – the effects of concentration and compatibilization. **Macromolecules**, v.28, p.2647-2657, 1995.

[52] MACOSKO, C. W. Morphology development and control in immiscible polymer blends. **Macromolecular Symposia**, v.149, p.171-184, 2000.

[53] DEMARQUETTE, N. R. Tensão interfacial entre polímeros. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção de Livre-Docência, 1999.

[54] WU, S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects. **Polymer Engineering and Science**, v.27, p.335-343, 1987.

[55] KONING, C.; DUIN, M. V.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. Strategies for compatibilization of polymer blends. **Progress in Polymer Science**, v.23, p.707-757, 1998.

[56] THOMPSON, M.; TZOGANAKIS, C.; REMPEL, G. Terminal functionalization of polypropylene via the Alder Ene reaction. **Polymer**, v.39, p.327-334, 1998.

[57] RAQUEZ, J.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer based compositions. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.293, p.447-470, 2008.

[58] AZIZI, H.; GHASEMI, I. Reactive extrusion of polypropylene: production of controlled-rheology polypropylene (CRPP) by peroxide-promoted degradation. **Polymer Testing**, v.23, p.137-143, 2004.

[59] HU, G.; SUN, Y.; LAMBLA, M. Devolatilization: a critical sequential operation for in situ compatibilization of immiscible polymer blends by one step reactive extrusion. **Polymer Engineering & Science**, v.36, p.676-684, 1996.

[60] TZOGANAKIS, C. Reactive extrusion of polymers: a review. **Advances in Polymer Technology**, v.9, p.321-330, 1989.

[61] FAGURY, R. G. V. Avaliação De Fibras Naturais Para a Fabricação de Compósitos: Açai, Coco e Juta. 83p. (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Pará, 2005.

[62] DENCE, C. W.; REEVE, D.W. Pulping bleaching: Principles and Practice. Atlanta: Tappi, 1996.

[63] FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions . Walter de Gruyter, USA, 1989.

[64] BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composite Reinforced with Celulose Based Fibers. **Progress in Polymer Science**, v.24, p.200-272, 1999.

[65] KHEDARI, J.; WATSANASATHAPORN, P.; HIRUNLABH, J. Development of fibrebase soil-cement block with low thermal conductivity. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, p. 111-116, 2005.

[66] REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural byproducts for applications. **Trends in Biotechnology**, v.23, p. 22-27, 2005.

[67] SANTOS, A. M. Estudo de compósitos híbridos polipropileno / fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia. 90p. (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, 2006.

[68] VAN DAM, J. E. G. Process for production of high density/high performance binderless boards from hole coconut husk. Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. **Industrial Crops and Products**. v.19, p. 207-216, 2004.

[69] POTT, A.; POTT, V. J. Plantas do Pantanal. Brasília, DF: CPAP e SPI, 320p. 2004.

[70] ATALLA, R. H.; VANDERHART, D. L. The role of solid state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy in studies of the nature of native celluloses. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 15, p. 1-19, 1999.

[71] KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FICK, H-P.; BOHN, A. Cellulose : Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie**, v.44, p. 3358-3393, 2005.

[72] NISHIYAMA, Y.; SUGIYAMA, J.; CHANZY, H.; LANGAN, P. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose Ia from synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of American Chemical Society**, v. 125, p. 14300-14306, 2003.

[73] KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie**, v. 50, p. 5438-5466, 2011.

[74] EICHHORN, S.J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. **Soft Matter**, v.7, p.303-315, 2011.

[75] FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLE, J. Y. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. **Macromolecules**, v.28, p.6365-6367, 1995.

[76] ARAKI, J.; KUGA, S. Effect of trace electrolyte on liquid crystal type cellulose microcrystals. **Langmuir**, v.17, p.4493-4496, 2001.

[77] ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. **Journal of Wood Science**, v.45, p.258-261, 1999.

[78] BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, v.13, p.171-180, 2006.

[79] TEIXEIRA, E. M.; CORREA, A. C.; MANZOLI, A.; LEITE, F. L.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C. Celulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v.17, p.595-606, 2010.

[80] 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**, v.10, p.425-432, 2009.

[81] TEODORO, K. B. R.; TEIXEIRA, E. M.; CORREA, A. C.; de CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v.21, p.280-285, 2011.

[82] CORREA, A. C. Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA. 130p. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, 2010.

[83] SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v.32, p.661-671, 2009.

[84] JORDAN, J.; JACOB, K. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. S.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocomposites – a review. **Materials Science and Engineering A**, v.393, p.1-11, 2005.

[85] VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Polymer nanocomposites: status and opportunities. **Materials Research Society Bulletin**, v.26, p.394-401, 2001.

[86] WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**. V.63, p.1259-1264, 2003.

[87] OKSMAN, K.; MATHEW, A. P.; BONDESON, D.; KVIEN, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. **Composites Science and Technology**. V.66, p.2776-2784,2006.

[89] HALPIN, J. C.; KARDOS, J. L. Moduli of crystalline polymers employing composites theory. **Journal of Applied Physics**. v.43, p.2235-2241, 1972.

[88] TAKAYANAGI, M.; UEMURA, S.; MINAMI, S. Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of a crystalline polymer. **Journal of Polymer Science**. v.5, p.113-122, 1964.

[90] OUALI, N.; CAVAILLE, J. Y.; PEREZ, J. Elastic, viscoelastic and plastic behavior of multiphase polymer blends. **Plastic and Rubber Processing and Applications**, v.16, p.55-60, 1991.

[91] SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v.2, p.728-765, 2010.

[92] SHIN, B.; LEE, S.; SHIN, Y.; BALAKRISHANAN, S.; NARAYAN, R. Rheological, mechanical and biodegradation studies on blends of thermoplastic starch and polycaprolactone. **Polymer Engineering and Science**, v.44, p.1429-1438, 2004.

[93] LI, G.; FAVIS, B. D. Morphology Development and Interfacial Interactions in Polycaprolactone/Thermoplastic-Starch Blends. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.211, p.321-333, 2010.

[94] WANG, N.; YU, J. G.; CHANG, P. R.; MA, X. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 109–118, 2008.

[95] SARAZIN, P.; LI, G.; ORTS, W. J.; FAVIS, B. D. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. **Polymer**, v.49, p.599-609, 2008.

[96] KALAMBUR, S.; RIZVI, S. S. H. An overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v.22, p.39-58, 2006.

[97] JOHN, J.; TANG, J.; YANG, Z.; BHATTACHARYS, M. Synthesis and characterization of anhydride-functional polycaprolactone. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.35, p.1139-1148, 1997.

[98] WU, C-S. Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite. **Polymer Degradation and Stability**, v.80, p.127-134, 2003.

[99] CARLSON, D.; NIE, L.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v.72, p.477-485, 1999.

[100] HAMAD, W. On the development and applications of cellulosic nanofibrillar and nanocrystalline materials. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.85, p.513-519, 2006.

[101] BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, v.6, p.1048-1054, 2005.

[102] ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.142, p.75-82, 1998.

[103] REVOL, J-F.; GODBOUT, L.; DONG, X-M.; GRAY, D. G. Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites; phase separation and magnetic field orientation. **Liquid Crystals**, v.16, p.127-134, 1994.

[104] REVOL, J-F. On the cross-sectional shape of cellulose crystallites in *Valonia ventricosa*. **Carbohydrate Polymers**, v.2, p.123-134, 1982.

[105] TERECH, P.; CHAZEAU, L.; CAVAILLE, J. Y. A small-angle scattering study of cellulose whiskers in aqueous suspensions. **Macromolecules**, v.32, p.1872-1875, 1999.

[106] HANLEY, S. J.; GIASSON, J.; REVOL, J-F.; GRAY, D. G. Atomic force microscopy of cellulose microfibrils: comparison with transmission electron microscopy. **Polymer**, v.33, p.4639-4642, 1992.



[107] TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C.; CORREA, A. C.; PALADIN, P. D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, v.20, p.264-268, 2010.

[108] KUMAR, A. P.; SINGH, R. P. Biocomposites of cellulose reinforced starch: Improvement of properties by photo-induced crosslinking. **Bioresource Technology**, v.99, p.8803-8809, 2008.

[109] TEIXEIRA, E. M.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. S. S.; CORRADINI, E.; BELGACEM, N. M.; DUFRESNE, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v.78, p.422-431, 2009.

[110] TEIXEIRA, E. M.; LOTTI, C.; CORREA, A. C.; TEODORO, K. B. R.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Thermoplastic corn starch reinforced with cotton cellulose nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.120, p2428-2433, 2011.

[111] HABIBI, Y.; GOFFIN, A-L.; SCHILTZ, N.; DUQUESNE, E.; DUBOIS, P.; DUFRESNE, A. Bionanocomposites based on poly( $\epsilon$ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. **Journal of Materials Chemistry**. v.18, p.5002-5010, 2008.

[112] IWATAKE, A.; NOGI, M.; YANO, H. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. **Composites Science and Technology**, v.68, p.2103-2106, 2008.

[113] HUNEAULT, M. A.; LI, H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. **Polymer**, v.48, p.270-280, 2007.

[114] MARTINS, M. A.; TEIXEIRA, E. M.; CORREA, A. C.; FERREIRA, M.; MATTOSO, L. H. C. Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers. **Journal of Materials Science**, v.46, p.7858-7864, 2011.

[115] KESEL, C. D.; LEFEVRE, C.; NAGRY, J. B.; DAVID, C. Blends of polycaprolactone with polyvinylalcohol: a DSC, optical microscopy and solid state NMR study. **Polymer**, v. 40, p.1969-1978, 1999.

[116] FISCHER, E. W.; STERZEL, H. J.; WEGNER, G. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. **Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift fur Polymere**, v. 251, p.980-990, 1973.

[117] NABAR, Y.; RAQUEZ, J. M.; DUBOIS, P.; NARAYAN, R. Production of starch foams by twin-screw extrusion: effect of maleated poly(butylene adipate-co-terephthalate) as a compatibilizer. **Biomacromolecules**, v.6, p.807-817, 2005.

[118] OH, S. Y.; YOO, D. I.; SHIN Y.; KIM, H. Y.; CHUNG, Y. S.; PARK, W. H.; YOUK, J. H. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 2376-2391, 2005.

[119] TAKAYAMA, T.; TODO, M.; TSUJI, H. Effect of annealing on the mechanical properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI polymer blends. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.4, p.255-260, 2011.

[120] BERNHARD, A. M.; PEITZ, D.; ELSENER, M.; WOKAUN, A.; KRÖCHER, O. Hydrolysis and thermolysis of urea and its decomposition byproducts biuret, cyanuric acid and melamine over anatase TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.115-116, p.129-137, 2012.

[121] SCHABER, P. M.; COLSON, J.; HIGGINS, S.; THIELEN, D.; ANSPACH, B.; BRAUER, J. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. **Thermochemica Acta**, v.424, p.131-142, 2004.

[122] 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**, v.77, p.376-383, 2009.

[123] CANTO, L. B.; HAGE Jr, E.; PESSAN, L. A. Effects of the molecular structure of impact modifier and compatibilizer on the toughening of PBT/SBS/PS-GMA Blends. **Journal of Applied Polymer Science**. v.102, p.5795-5807, 2006.

[124] WANG, S.; YU, J.; YU, J. Compatible thermoplastic starch/polyethylene blends by one-step reactive extrusion. **Polymer International**. v.54, p.279-285, 2005

[125] ROOHANI, M.; HABIBI, Y.; BELGACEM, N.M.; EBRAHIM, G.; KARIMI, A.N.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. **European Polymer Journal**, v.44, p.2489-2498, 2008.

[126] ROMAN, M.; WINTER, W.T. Effect of sulphate groups from sulphuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules**, v.5, p1671-1677, 2004.

[127] ZOPPE, J. O.; PERESIN, M. S.; HABIBI, Y.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J. Reinforcing poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanofiber with cellulose nanocrystals. **Applied Materials and Interfaces**. v.1, p.1996-2004, 2009.

[128] HYUN, Y. H.; LIM, S. T.; CHOI, H. J.; JHON, M. S. Rheology of poly(ethylene oxide)/organoclay nanocomposites. **Macromolecules**. v.34, p.8034-8093, 2004.

[129] GU, S. Y.; REN, J.; WANG, Q. F. Rheology of poly(propylene)/Clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**. v.91, p.2427-2434, 2004.

[130] KALAMBUR, S.; RIZVI, S. S. H. Rheological behavior of starch-polycaprolactone (PCL) nanocomposite melts synthesized by reactive extrusion. **Polymer Engineering and Science**. v.46, p. 650-658, 2006.

[131] WILLET, J. L.; MILLARDT, M. M.; JASBERG, B. K. Extrusion of waxy maize starch: melt rheology and molecular weight degradation of amylopectin. **Polymer**. v.38, p.5983-5989, 1997.

[132] CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; IMAM, S. H.; KLAMCZYNSKI, A.; ORTIS, W. J.; WOOD, D. H.; WILLIAMS, T. G.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M.; MATTOSO, L. H. C. Morphological, mechanical properties and biodegradability of biocomposite thermoplastic starch and polycaprolactone reinforced with sisal fibers. **Journal of Reinforced Plastics & Composites**. v.31, p.573-581, 2012.

[133] MOREIRA, F. K. V. Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose. 181p. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, 2010.

[134] ANGLÈS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whisker nanocomposite. 1. Structural analysis. **Macromolecules**. v.33, p.8344-8353, 2000.

[135] Hwang, W. H.; Lee, S. B.; Lee, C. K.; Lee, J. Y.; Shim, J. K.; Selke, S. E. M.; Soto-Valdez, H.; Matuana, L.; Rubino, M. Grafting of maleic anhydride on poly(L-lactic acid). Effects on physical and mechanical properties. **Polymer Testing**, v. 31, p.333-344, 2012.

[136] Khatiwala, V. K.; Shekar, N.; Aggarwal, S.; Mandal, U. K. Biodegradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) film by *Alcaligenes faecalis*. **Journal of Polymer and the Environment**, v. 16, p. 61-67, 2008.

[137] Garlotta, D. A literature review of poly(lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, p. 63-84, 2001.

[138] DETYOTHIN, S.; DELKE, S. E. M.; NARAYAN, R.; RUBINO, M. Reactive functionalization of poly(lactic acid), PLA: Effects of the reactive modifier, initiator and processing conditions on the final grafted maleic anhydride content and molecular weight of PLA. **Polymer Degradation and Stability**, v.98, p. 2697-2708, 2013.

[139] THYGESEN, A.; ODDERSHEDE, J.; LILHOLT, H.; THOMSEN, A. B.; STAHL, K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. **Cellulose**, v.12, p.563-576, 2005.

[140] TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G.; Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of brazilian coconut fibers. **Composites Part A**. v. 38, p.1710-1721, 2007.

[141] LIU, W.; MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; ASKEL, P.; MISRA, M. Effects of alkali treatment on the structure, morphology and thermal properties of native grass fibers as reinforcements for polymer matrix composite. **Journal of Materials Science**, v.39, p.1051-1054, 2004.

## Apêndice A

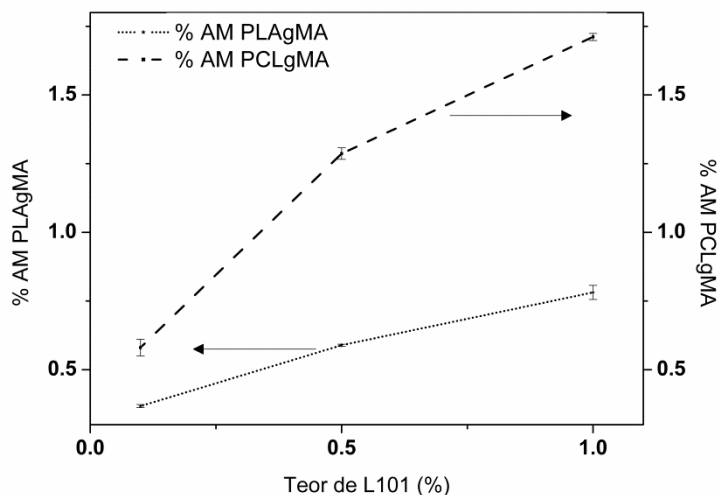
A seguir estão apresentados e discutidos os resultados da funcionalização do PCL e PLA com anidrido maleico com diferentes teores de L101. A Figura A.1 abaixo apresenta as amostras dos PCLgMA e PLAGMA.



Figura A.1 Imagens dos PCLgMA e PLAGMA obtidos.

Tanto os PCLgMA como os PLAGMA apresentaram aspectos opacos e amarelados.

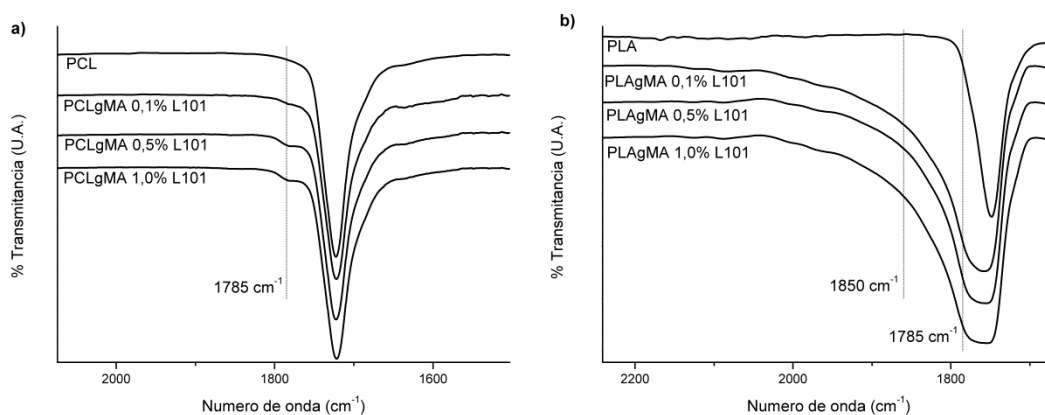
Os rendimentos das reações de funcionalização do anidrido maleico no PCL e PLA foram determinados pela titulação dos seus produtos purificados. A Figura A.2 apresenta os rendimentos das reações de funcionalização de anidrido maleico para o PCL e PLA em função do teor do iniciador L101.



**Figura A.2** Rendimento das reações de funcionalização de PCL e PLA com anidrido maleico (%) em função do teor de L101 (%).

Para ambos PCL e PLA, houve um aumento nos valores de % AM com o aumento do teor de L101 utilizado, apresentando valores entre 0,37 % a 0,78% para os PLAGMA e de 0,58 % a 1,71 % para os PCLgMA. Estes valores estão no intervalo daqueles encontrados na literatura para a reação de funcionalização de PLA, PCL ou outros poliésteres com anidrido maleico [97, 99, 117, 135].

A presença do anidrido maleico ligado às cadeias de PCL e PLA foi identificada por FTIR, e a Figura A.3 apresenta seus espectros.

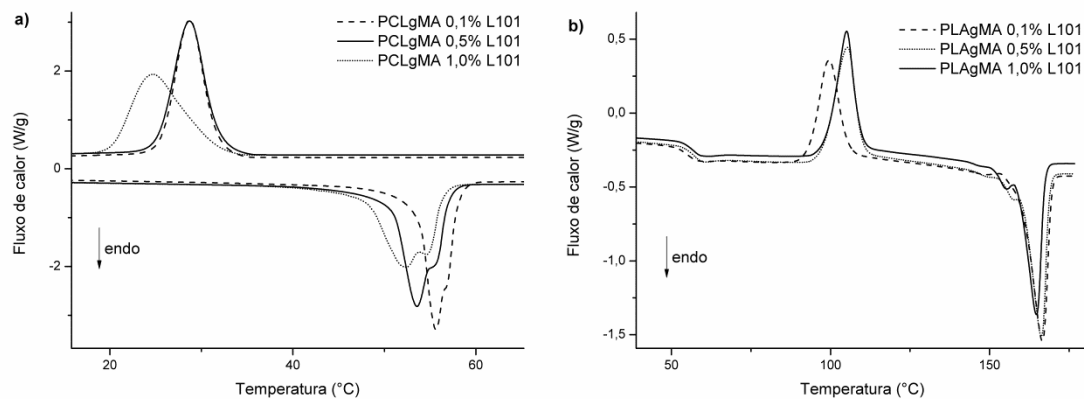


**Figura A.3** Espectros de FTIR dos PCLgMA (a) e PLAGMA (b), com os respectivos PCL e PLA puros.

Tanto os espectros do PCL e do PLA como também dos seus produtos funcionalizados após a extrusão reativa (PCLgMA e PLAgMA) apresentam bandas características de poliésteres alifáticos (não observáveis no intervalo de  $2200\text{ cm}^{-1}$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ ). Na região de  $800\text{ cm}^{-1}$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$  estão presentes bandas referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-C e C-O; e na região entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H [136 – 138]. Além destas, podem ser observadas nos espectros FTIR da Figura A.3 as bandas referentes à ligação C=O em  $1725\text{ cm}^{-1}$  do PCL e em  $1750\text{ cm}^{-1}$  do PLA.

Podem ser observados o surgimento de uma banda pouco intensa em  $1785\text{ cm}^{-1}$  com relação aos PCLgMA e o alargamento da banda em  $1750\text{ cm}^{-1}$  com relação aos PLAgMA, sobrepondo as bandas em  $1785\text{ cm}^{-1}$  e  $1850\text{ cm}^{-1}$  deste último. Estudos com poliésteres como PLA, PCL e PBAT mostraram o surgimento de bandas de pequena intensidade em  $1785\text{ cm}^{-1}$  e média intensidade em  $1850\text{ cm}^{-1}$  relativas, respectivamente, aos estiramentos simétricos das ligações C=O do anidrido succínico (forma na qual o anidrido maleico apresenta seu anel com suas ligações C-C saturadas) e aos estiramentos assimétricos das ligações C=O presente no anidrido succínico [97, 117, 136].

Os PCLgMA e PLAgMA foram caracterizados por DSC a fim de identificar suas propriedades térmicas e verificar alterações comparados com o PCL e PLA puros. Suas curvas DSC estão apresentados na Figura A4.



**Figura A.4** Curvas DSC dos PCLgMA (resfriamento e 2º aquecimento) (a) e dos PLAGMA (2º aquecimento) (b), a taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.

Pelas curvas DSC dos PCLgMA pode ser observado o alargamento dos picos de fusão destes materiais e um alargamento também do pico de cristalização do PCLgMA 1,0%L101 juntamente com o deslocamento do pico para menores temperaturas, indicando alterações nas estruturas destes materiais.

Com relação aos PLAGMA, pode ser notado um deslocamento dos picos de cristalização destes materiais para maiores temperaturas, sem haver alterações em seus formatos.

A Tabela A.1 apresenta os valores das temperaturas de cristalização, de fusão, de transição vítrea (apenas para PLA e PLAGMA) e entalpia de fusão para os PCLgMA e PLAGMA, bem como seu respectivos índice de cristalinidade.



**Tabela A.1** Temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), de fusão ( $T_m$ ), de transição vítrea ( $T_g$ )\* e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) para os PCLgMA e PLAGMA, bem como seu respectivos índice de cristalinidade ( $X_c$ ).

Amostra	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
PCL*	#	30,9	55,1	44,22	32,5
PCLgMA 0,1% L101	#	28,7	55,6	38,89	28,6
PCLgMA 0,5% L101	#	28,7	53,5	39,20	28,9
PCLgMA 1,0% L101	#	24,7	52,2	35,74	26,3
PLA*	59,1	97,5	167,8	41,55	44,7
PLAgMA 0,1% L101	53,9	99,3	166,6	39,22	42,2
PLAgMA 0,5% L101	55,5	105,5	166,6	36,78	35,5
PLAgMA 1,0% L101	55,9	105,2	163,9	36,94	39,7

\* Os dados para os PCL e PLA puros foram obtidos a partir das Tabelas 6.3 e 6.4, respectivamente.

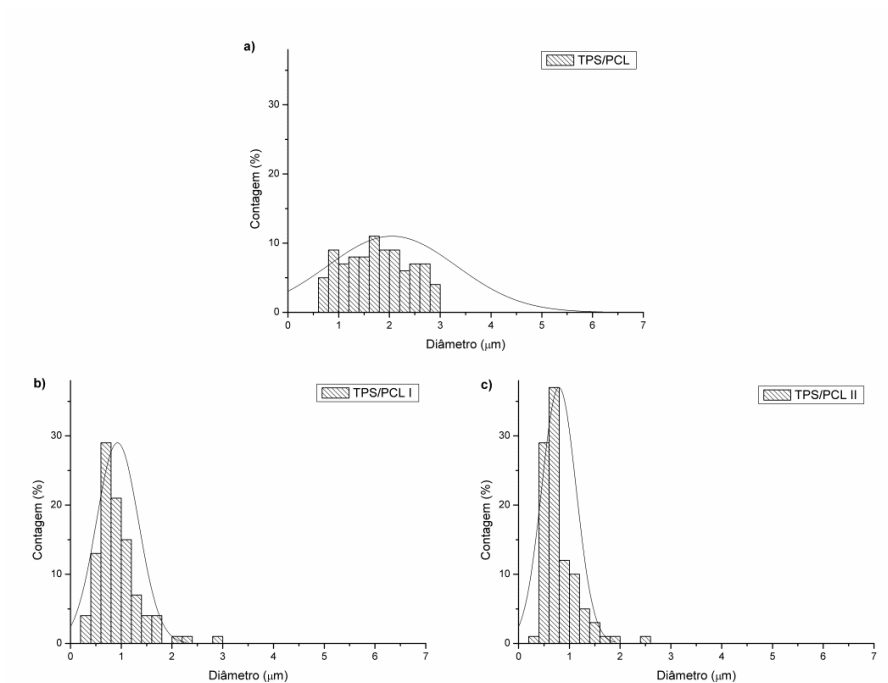
Com a reação de funcionalização do anidrido maleico no PCL e PLA espera-se um maior desordenamento das cadeias de ambos os polímeros, causado seja pela adição de um grupo funcional à estrutura polimérica ou pela quebra aleatória das cadeias causadas pela presença do iniciador L101. Desta forma, as reduções observadas nas  $T_c$  e  $X_c$  dos PCLgMA frente ao PCL pode ser associada à menor velocidade e menor facilidade do material se cristalizar, causadas pela maior quantidade de defeitos e espaçamentos em sua estrutura gerados pelos grupos anidrido succínico introduzidos na estrutura do PCL.

Os PLAGMA apresentaram reduções nos valores das  $T_g$ , a qual é associada à maior mobilidade das cadeias poliméricas. Esta mobilidade pode ser atribuída tanto à presença dos grupos succínicos na cadeia do PLA como também às cisões de cadeias provocadas pelo iniciador L101. A presença destes grupos funcionais no PLA e também a maior heterogeneidade no tamanho de suas cadeias podem contribuir no aumento da  $T_c$  dos PLAGMA, no sentido de retardar suas cristalizações. Já as cisões das cadeias de PLA podem ser identificadas tanto pelas quedas nas suas  $T_g$  e  $T_m$ , como também pelo forte alargamento de banda observado em seus espectros FTIR.

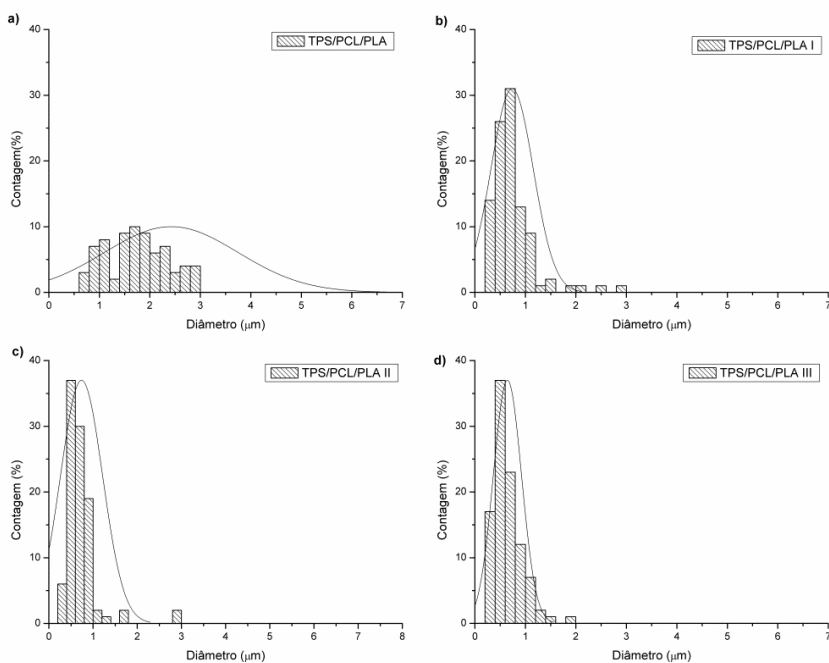
Concluindo-se o estudo e a partir dos resultados obtidos, optou-se por utilizar os **PCLgMA 1%L101** e **PLAgMA 1%L101** na etapa de compatibilização das blendas TPS/PCL 50/50, 75/25 e TPS/PCL/PLA 50/25/25, o qual está apresentado na **seção 6.2**.



## Apêndice B



**Figura B.1** Histogramas com as medidas do diâmetro dos domínios de TPS nas blendas TPS/PCL 50/50 (a), TPS/PCL I (b) e TPS/PCL II (c).



**Figura B.2** Histogramas com as medidas do diâmetro dos domínios de TPS nas blendas TPS/PCL/PLA 50/25/25 (a), TPS/PCL/PLA I (b), TPS/PCL/PLA II (c) e TPS/PCL/PLA III (d).



## Apêndice C

A seguir estão apresentados e discutidos os resultados obtidos dos pré-tratamentos de mercerização e branqueamento das fibras de gravatá e macaúba, visando a posterior extração de NWC. Ressalta-se que os tratamentos de branqueamento de ambas as fibras só foram realizados após a caracterização prévia das fibras mercerizadas, com o intuito de se determinar a concentração de NaOH utilizada na solução de peróxido alcalino utilizada durante os branqueamentos.

As fibras de gravatá e macaúba foram submetidas a diferentes processos de mercerização e branqueamento, e as imagens das amostras estão apresentadas na Figura C.1.



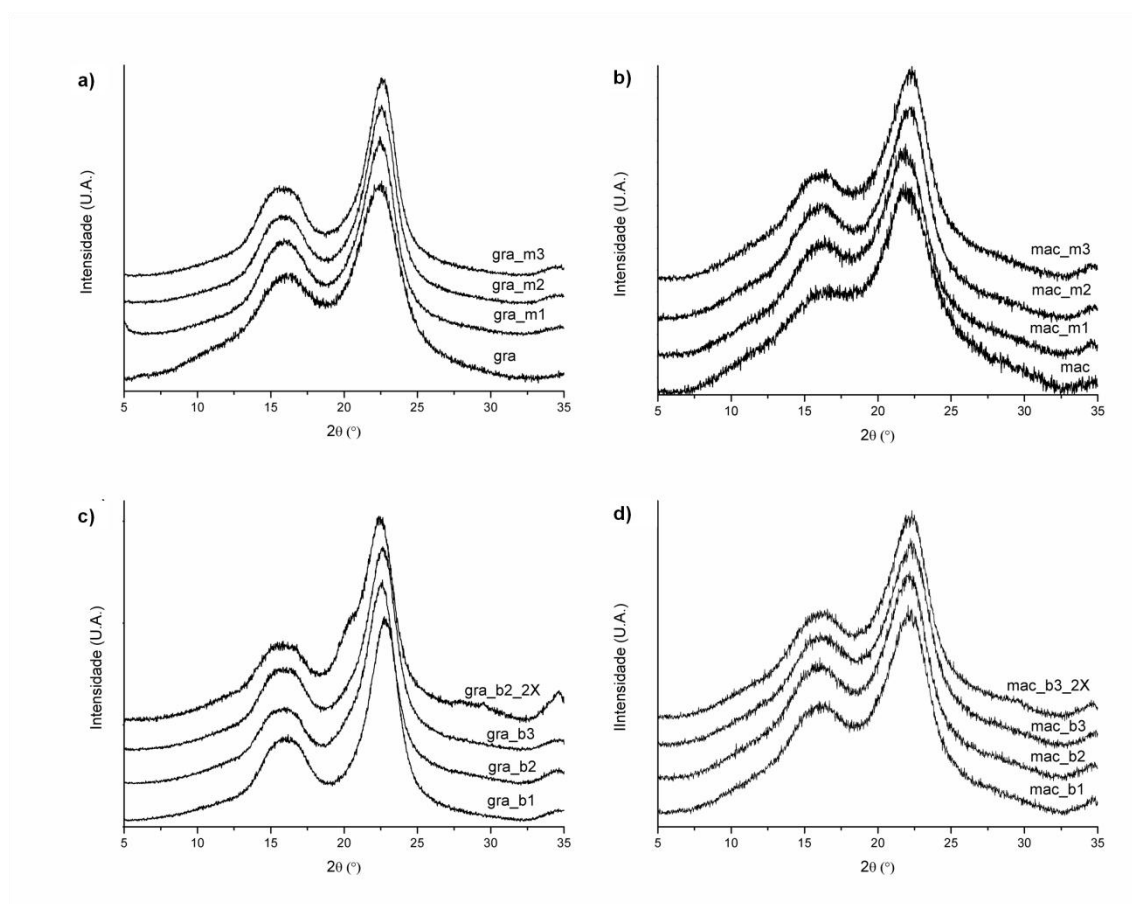
**Figura C.1** Imagens das fibras de gravatá e de macaúba "in natura", mercerizadas e branqueadas, com suas respectivas codificações.

Pode ser observado um clareamento gradativo das fibras de gravatá e macaúba conforme a concentração de NaOH foi aumentada durante os tratamentos de mercerização. A utilização de peróxido alcalino nos tratamentos de branqueamento levou a clareamentos ainda mais intensos, especialmente para as fibras de macaúba. Isto pode ser considerado como um indício da

eficiência dos tratamentos na retirada de compostos como hemicelulose e lignina das fibras de gravatá e macaúba.

O  $I_C$  de fibras vegetais pode ser relacionado com seus teores de celulose [139]. Desta forma, sua determinação por DRX, técnica de rápida realização e interpretação, é um bom parâmetro para a seleção da concentração de NaOH em tratamentos em fibras vegetais, assim como a solução de peróxidos alcalinos nos tratamentos de branqueamento

Os perfis de difração das fibras de gravatá e macaúba "*in natura*", mercerizadas e branqueadas estão apresentados na Figura C.2, e os perfis de DRX individuais de cada fibra com suas respectivas deconvoluções em picos estão apresentados no **Anexo D**.



**Figura C.2** Perfis de DRX das fibras de gravatá e macaúba "*in natura*", mercerizadas e branqueadas.

Os perfis de difração de DRX das fibras são semelhantes entre si e apresentam picos característicos de estrutura de celulose tipo I, com picos de difração em  $2\theta = 15^\circ$ ,  $17^\circ$  e  $22,7^\circ$  [71]. Com o aumento da concentração de NaOH para os tratamentos de mercerização (Figura C.2a-b) e com o aumento da concentração de  $H_2O_2$  nos posteriores tratamentos de branqueamento (Figura C.2c-d) pode ser observado um estreitamento e definição dos picos cristalinos, indicando a retirada de materiais amorfos, como hemicelulose e lignina por exemplo.

De fato, foi observado o aumento dos  $I_C$  com o aumento da concentração de NaOH para os tratamentos de mercerização e também com o aumento da concentração de  $H_2O_2$  nos posteriores tratamentos de branqueamento, como apresentado pela Tabela C.1:

**Tabela C.1**  $T_{onset}$ , teores de resíduos e  $I_C$  das fibras de gravatá e de macaúba "in natura", mercerizadas e branqueadas.

Amostra	$T_{onset}$ ( $^\circ C$ )	Resíduos (%)	$I_C$ (%)
gra	244,33	3,3	58,4
gra_m1	276,30	2,3	69,2
gra_m2	304,29	2,1	77,3
gra_m3	314,02	1,1	76,6
gra_b1	307,11	1,3	80,7
gra_b2	310,73	1,4	81,6
gra_b3	311,09	1,3	79,2
gra_b2_2X	302,50	1,3	86,1
mac	233,2	10,9	55,4
mac_m1	268,5	2,6	64,7
mac_m2	279,3	2,3	64,7
mac_m3	281,8	2,3	70,8
mac_b1	282,1	2,6	73,7
mac_b2	282,5	2,3	75,7
mac_b3	277,7	2,3	77,3
mac_b3_2X	284,2	1,1	82,7

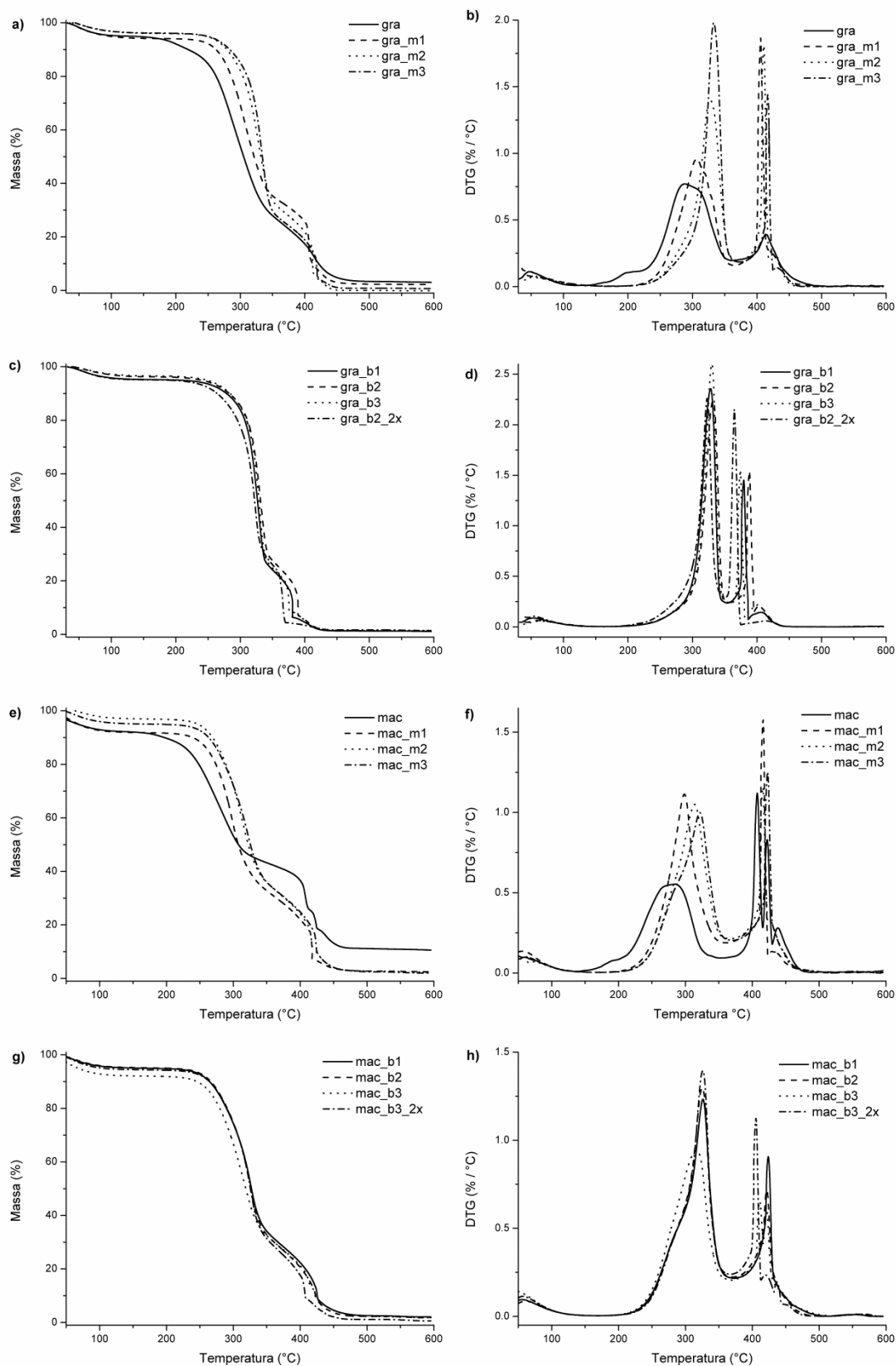
Para o gravatá, pode ser observado que o aumento da concentração de NaOH durante a mercerização foi eficiente no aumento do  $I_C$  utilizando solução com até 5% de NaOH (m/v), atingindo  $I_C = 77,3\%$  para a gra\_m2. Com isso, utilizou-se solução 5% de NaOH (m/v) para a solução de peróxido alcalino utilizada durante os branqueamentos. Dentre as fibras branqueadas de

gravatá, houve o aumento do  $I_C$  com aumento da concentração de  $H_2O_2$  até 5% (v/v), atingindo 81,6% de cristalinidade para a gra\_b2. Com a repetição deste processo de branqueamento, foi determinado  $I_C = 86,1\%$  para a gra\_b2\_2x.

Para a macaúba, a utilização da solução 10% NaOH (m/v) durante a mercerização gerou o maior  $I_C$  (70,8% para a mac\_m3). Com isso, utilizou-se solução 10% de NaOH (m/v) para a solução de peróxido alcalino utilizada durante os branqueamentos. Dentre as fibras branqueadas de macaúba, a solução de peróxido alcalino com 10% de  $H_2O_2$  (v/v) resultou no maior  $I_C$  (77,3% para a mac\_b3); e com a repetição deste processo de branqueamento, foi determinado  $I_C = 82,7\%$  para a mac\_b3\_2x.

Pela Tabela C.1, ainda pode ser observado que os tratamentos de mercerização e branqueamento foram eficientes no aumento das estabilidades térmicas das fibras. A  $T_{onset}$  do gravatá teve um aumento de até 70 °C quando tratado com solução 10% de NaOH (m/v), atingindo  $T_{onset} = 314$  °C. Os outros tratamentos resultaram em materiais com  $T_{onset}$  na faixa de 276 a 310 °C. As fibras de macaúba tiveram suas estabilidades térmicas aumentadas em até 50 °C ( $T_{onset} = 284$  °C para a mac\_b3\_2x). As  $T_{onset}$  do restante das fibras de macaúba foram determinadas na faixa entre 268 °C a 282 °C. A Figura C.3 apresenta as curvas TG/DTG das fibras de gravatá e macaúba e seus comportamentos térmicos.





**Figura C.3** Curvas TG/DTG das fibras de gravatá e de macaúba "in natura", mercerizadas e branqueadas, em atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

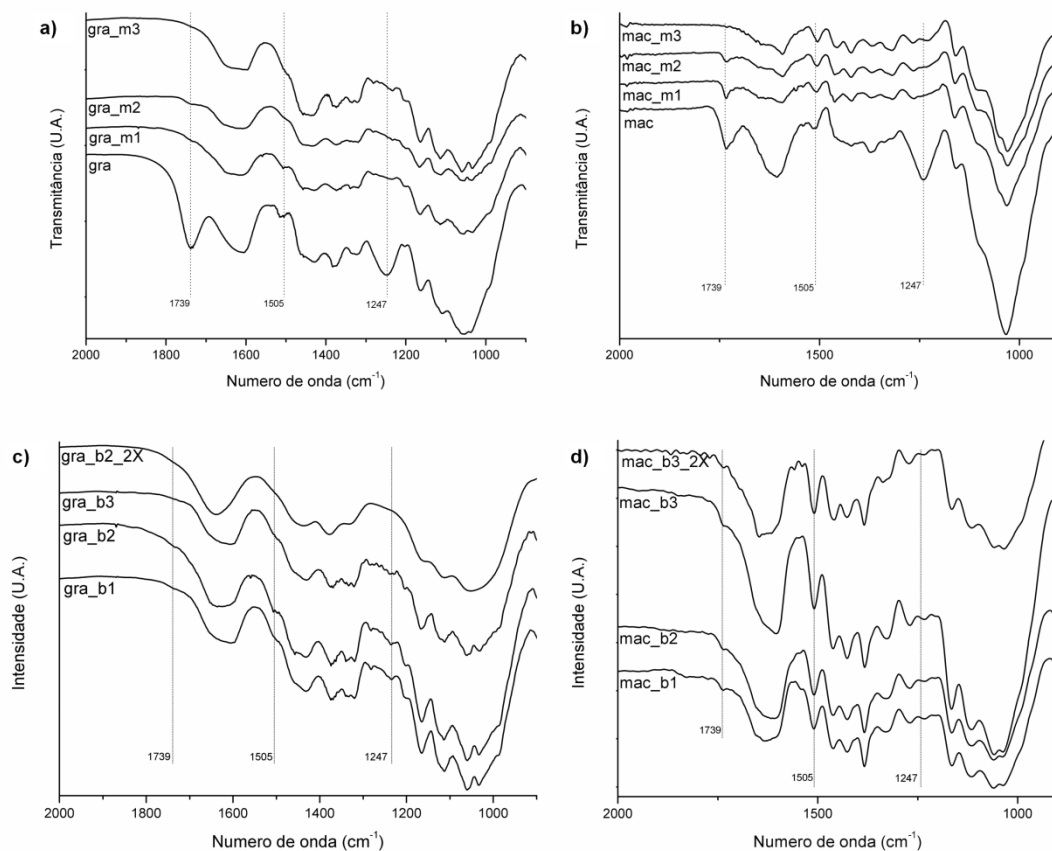
De uma maneira geral, há uma primeira etapa de perda de massa que ocorre entre a temperatura ambiente e 160 °C, a qual é atribuída à presença de água absorvida ou ligada às fibras.

Entre 160 e 500 °C ocorre a perda de massa atribuída à degradação térmica de compostos orgânicos, como celulose, hemicelulose e lignina. Dentre estes, a hemicelulose é o componente de menor estabilidade térmica, a qual é degradada entre 180 e 260 °C. A celulose é degradada termicamente entre 240 °C e 350 °C, e a lignina entre 280 °C e 400 °C. Em temperaturas superiores, são degradados os subprodutos da degradação da celulose, hemicelulose, e lignina [140].

É observada uma maior estabilidade térmica para as fibras mercerizadas e branqueadas, assim como também é observado o estreitamento e uma melhor definição dos picos DTG. Isto indica que estes tratamentos foram eficientes na retirada de compostos como hemicelulose e lignina, como indicado pelas análises de DRX.

O FTIR pode ser utilizado na caracterização de fibras vegetais devido à presença de bandas características na região do IR de seus principais constituintes: celulose, hemicelulose e lignina. Estes componentes são compostos principalmente por alcanos e grupos aromáticos, além de diferentes grupos funcionais contendo oxigênio, como éster, cetona e álcool [140, 141]. Desta forma, o FTIR é uma técnica útil no acompanhamento do efeito de tratamentos químicos em fibras vegetais.

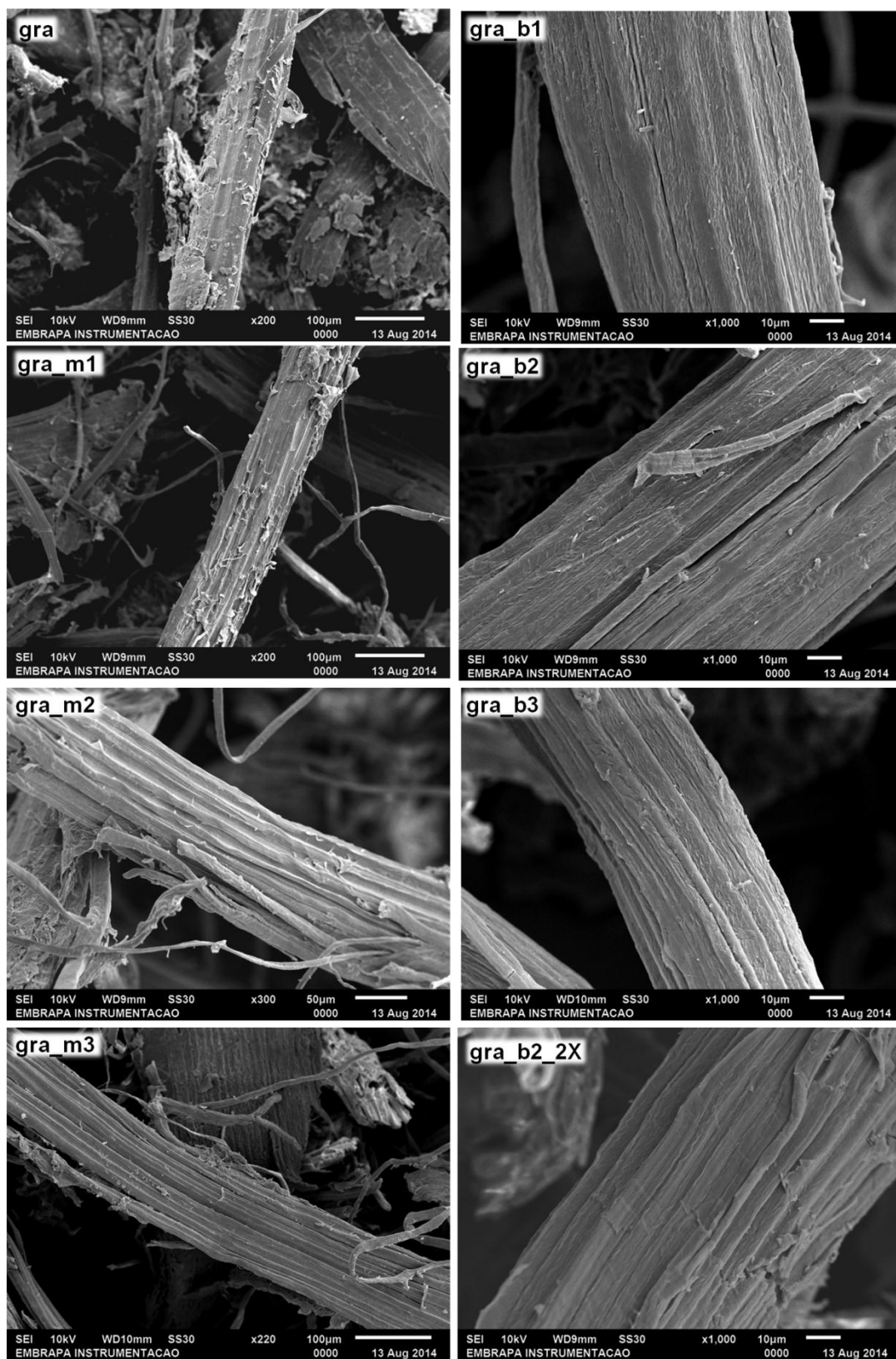
A Figura C.4 apresenta os espectros de FTIR das fibras de gravatá e macaúba "*in natura*", mercerizadas e branqueadas. Nos espectros também estão indicados os números de onda de absorção de três bandas características de importância para nosso caso: 1739  $\text{cm}^{-1}$ , 1505  $\text{cm}^{-1}$  e 1247  $\text{cm}^{-1}$ . Elas são relativas, respectivamente, ao estiramento das ligações C=O de ésteres e ácidos carboxílicos provenientes da hemicelulose, às ligações de C=C de anéis benzênicos presentes na lignina, e ao estiramento das ligações C=O de grupos acetil pertencentes à lignina [140, 141].



**Figura C.4 Espectros de FTIR das fibras de gravatá e de macaúba “in natura”, mercerizadas e branqueada.**

Pode ser observado pelos espectros de FTIR que as 3 bandas citadas foram totalmente ou parcialmente suprimidas (com exceção a banda em 1505 cm<sup>-1</sup> para a macaúba), confirmando a retirada de hemicelulose e lignina das fibras de gravatá e macaúba.

Para observar as superfícies das fibras antes e depois dos tratamentos, análises de MEV foram realizadas. As Figuras C.5 e C.6 apresentam imagens de MEV para as fibras “in natura”, mercerizadas e branqueadas para o gravatá e a macaúba, respectivamente.



**Figura C.5** Fotomicrografias de MEV das superfícies das fibras de gravatá “in natura” e mercerizadas (à esquerda) e branqueadas (à direita).

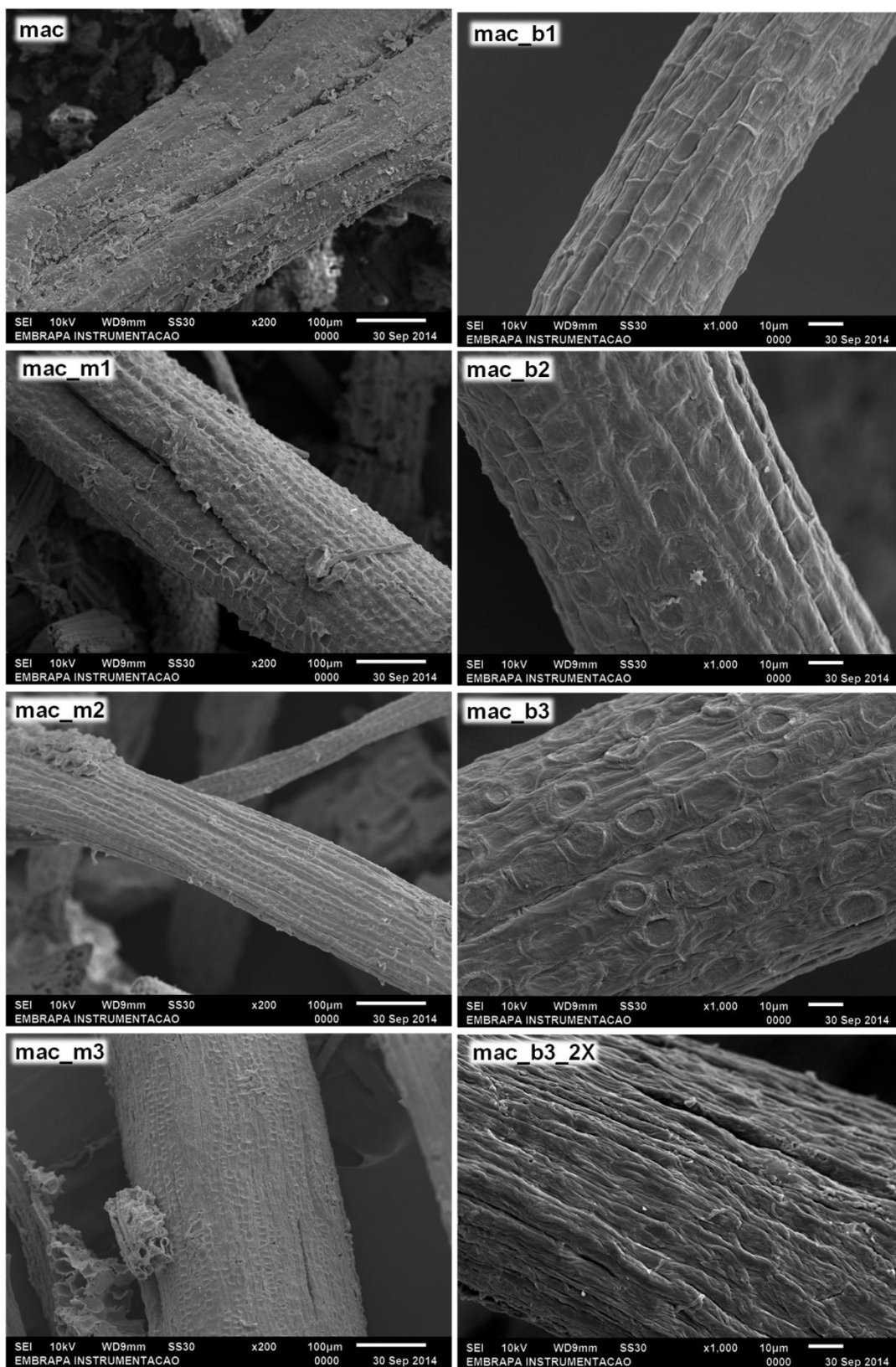


Figura C.6 Fotomicrografias de MEV das superfícies das fibras de macaúba “in natura” e mercerizadas (à esquerda) e branqueadas (à direita).

As superfícies das fibras de gravatá e macaúba antes dos tratamentos apresentam-se recobertas por impurezas próprias das fibras, como ceras e outros tipos de ácidos graxos. Pode ser observado também que os tratamentos de mercerização foram capazes de retirar parcialmente estas impurezas, expondo as fibras celulósicas. Com os tratamentos de branqueamento, estes processos de limpeza e exposição fibrilar foram maximizados, como era o proposto inicialmente. Esta maior exposição das fibras celulósicas é importante para que o ataque ácido durante a etapa de hidrólise ácida seja mais eficiente, aumentando o rendimento de NWC com um tempo de reação menor.

Concluindo-se este estudo e a partir dos resultados obtidos, optou-se por utilizar as **gra\_b2**, **gra\_b2\_2x**, **mac\_b3** e **mac\_b3\_2x** na etapa de extração de NWC por apresentarem maiores teores de celulose exposição fibrilar, o qual está apresentado na **seção 6.3**.

## Apêndice D

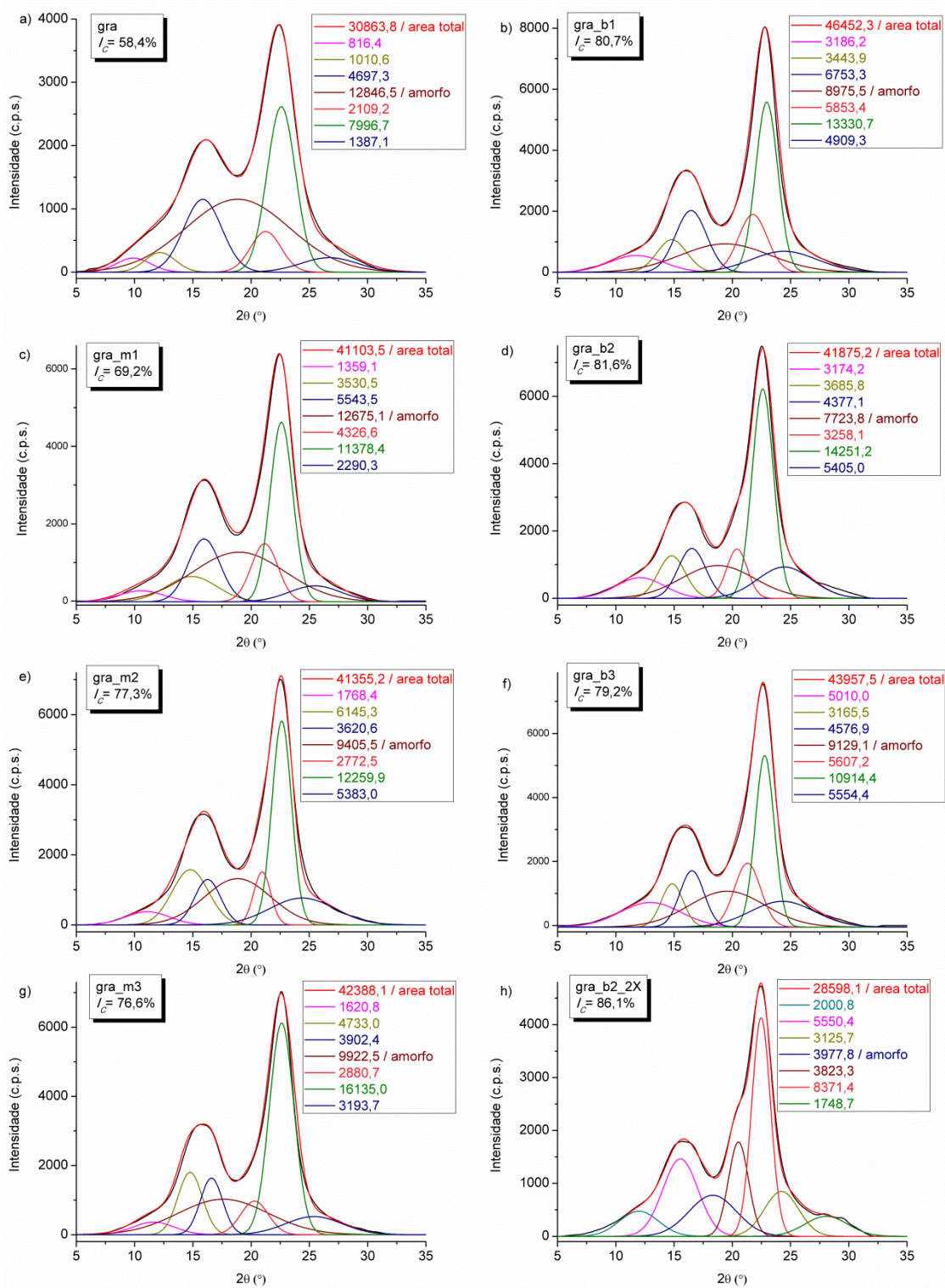
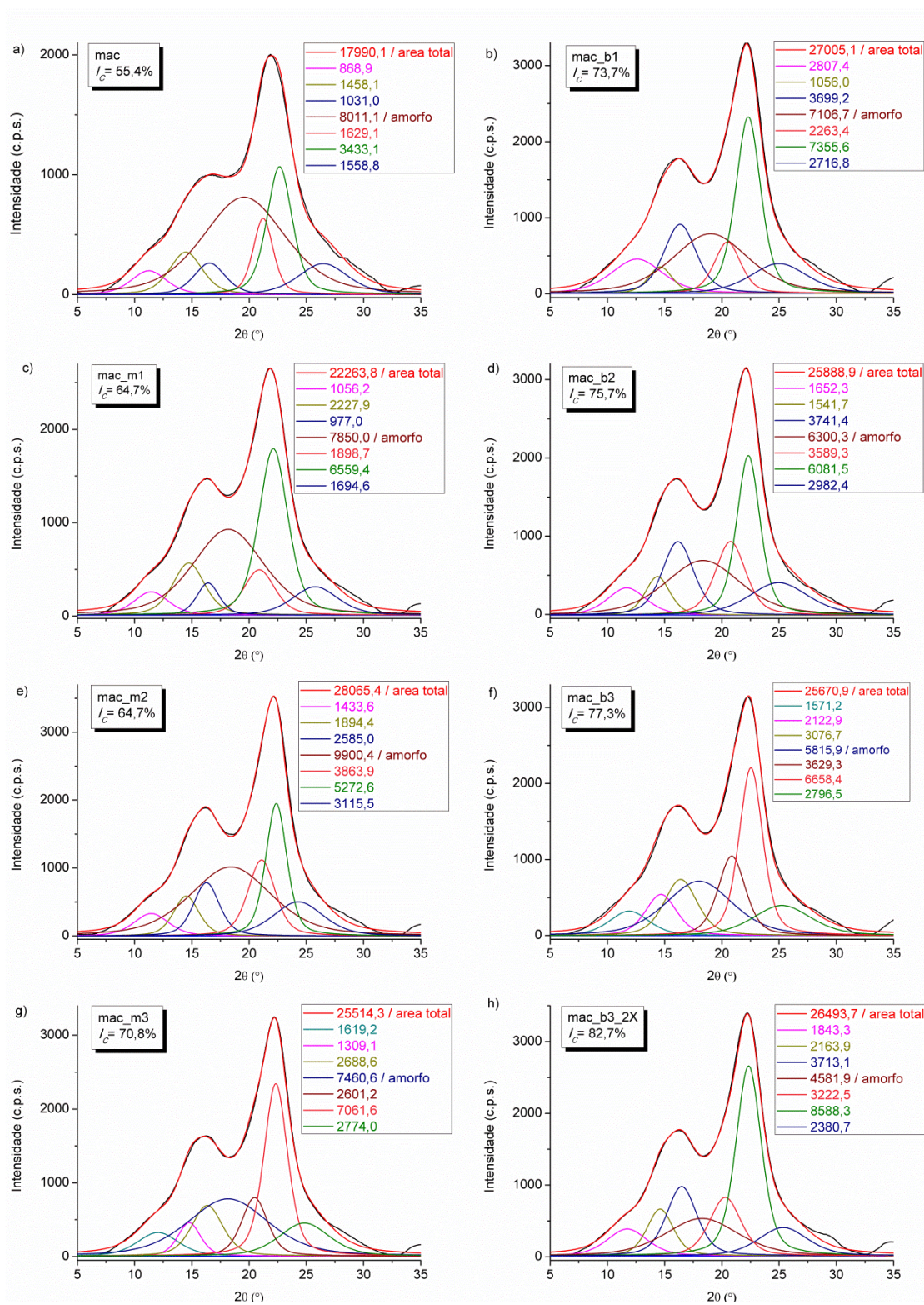


Figura D.1 Deconvoluções em picos dos difratogramas de DRX das fibras de gravatá “*in natura*”, mercerizadas e branqueadas.



**Figura D.2** Deconvoluções em picos dos difratogramas de DRX das fibras de macaúba “*in natura*”, mercerizadas e branqueadas.



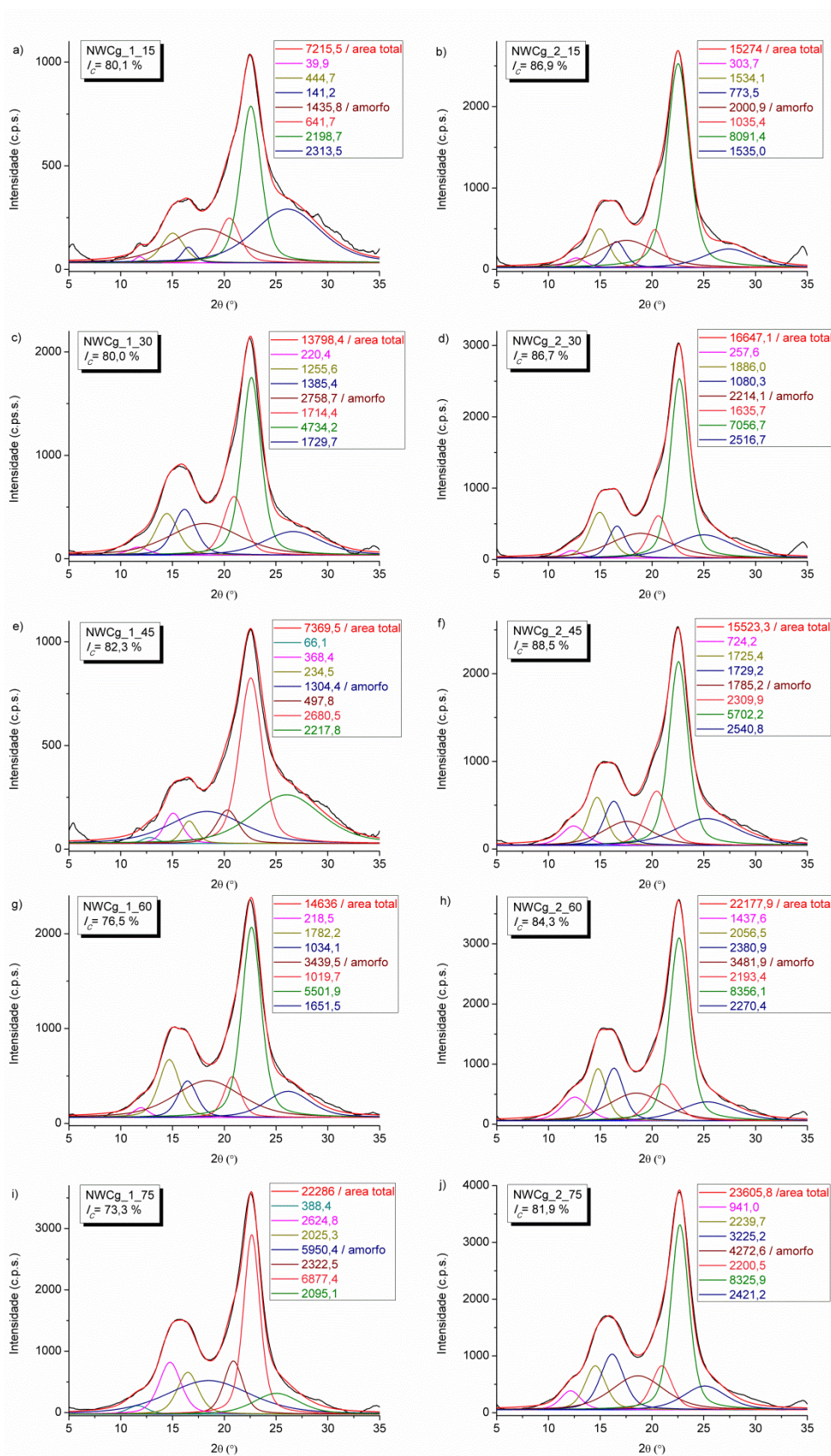


Figura D.3 Deconvoluções em picos dos difratogramas de DRX dos NWCg.

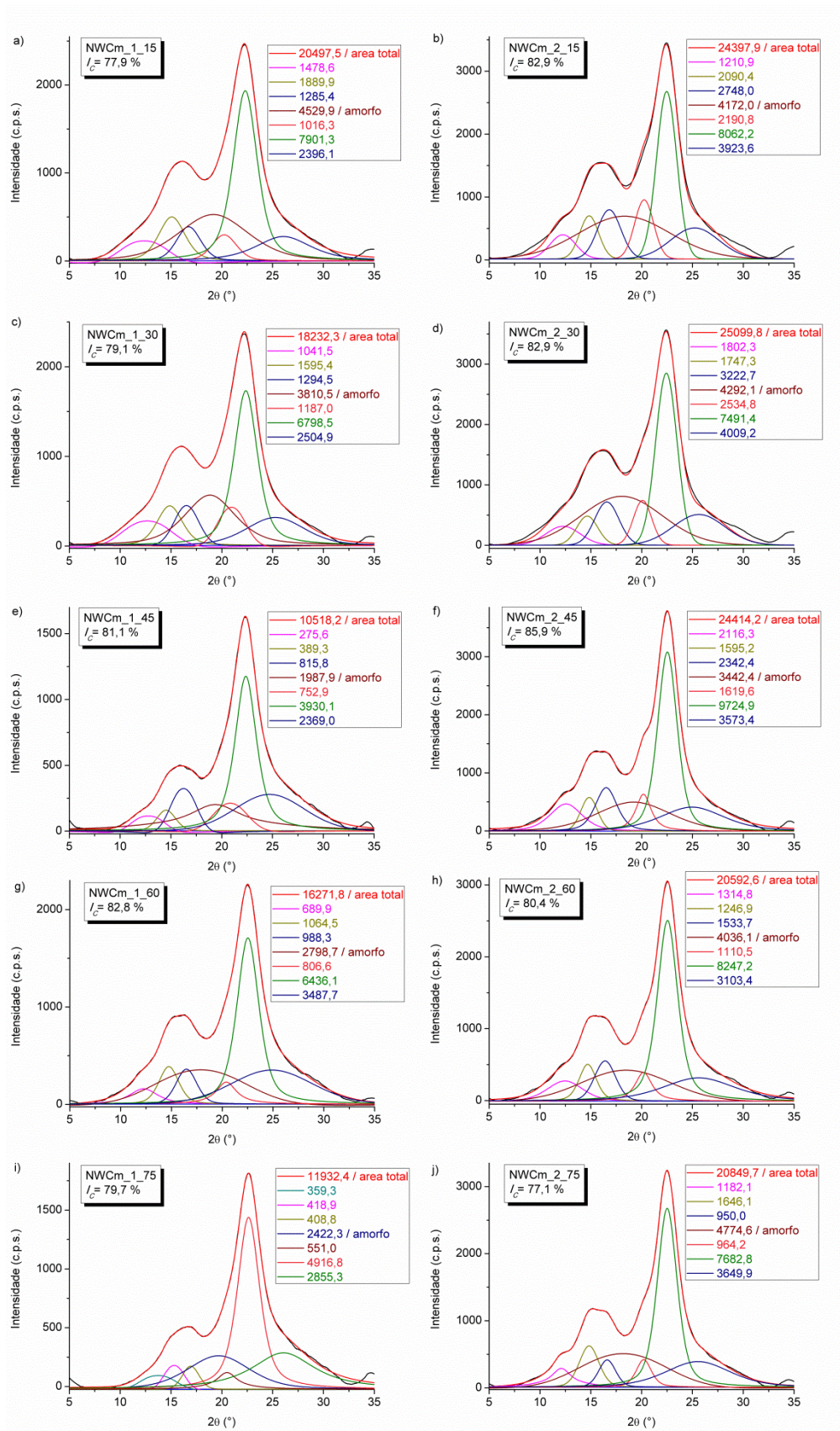


Figura D.4 Deconvoluções em picos dos difratogramas de DRX dos NWCm.