

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

OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE DE ÁRVORES PIONEIRAS
AMAZÔNICAS E PROCESSAMENTO DE NANOBIOCOMPÓSITOS DE
PHBV/NANOFIBRILAS DE CELULOSE DE EUCALIPTO NO ESTADO
FUNDIDO

Beatriz Uieda

São Carlos
2014

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

OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE DE ÁRVORES PIONEIRAS
AMAZÔNICAS E PROCESSAMENTO DE NANOBIOCOMPÓSITOS DE
PHBV/NANOFIBRILAS DE CELULOSE DE EUCALIPTO NO ESTADO
FUNDIDO

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

Orientador: Dr. Alessandra de Almeida Lucas

Co-orientador: Dr. Gilberto A.F. Siqueira

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2014

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

U33o Uieda, Beatriz
Obtenção de nanofibrilas de celulose de árvores pioneiras amazônicas e processamento de nanobiocompósitos de PHEV/nanofibrilas de celulose de eucalipto no estado fundido / Beatriz Uieda. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
160 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Nanobiocompósitos. 2. Nanofibrilas. 3. PHEV. I. Título.

DEDICATÓRIA

*Aos meus tios Nilo e Maria
Por todo apoio e incentivo,
Por olharem por mim,
E por me darem forças pra continuar sempre.*

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2011).



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 dissertação de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais da candidata Beatriz Uieda, realizada em 24/11/2014:



Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas
UFSCar



Prof. Dr. José Manoel Marconcini
Embrapa



Profa. Dra. Rosário Elida Suman Bretas
UFSCar

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof. Dr. Alessandra de Almeida Lucas por todo apoio e dedicação em todo o decorrer do trabalho.

Ao meu co-orientador Dr. Gilberto Siqueira pelo auxílio e dedicação em etapas decisivas do projeto.

À UFSCar, DEMa e PPG-CEM pela possibilidade de realização do trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

Ao Dr. Cesar Beatrice pela amizade, confiança, paciência, ajuda, e pelos muitos conselhos passados no desenvolvimento de grande parte do trabalho. Não há como expressar a imensa gratidão que tenho por você.

Ao Prof. Dr. Pablo Muñoz pela amizade, paciência e muitos conhecimentos passados, tanto pessoais como profissionais.

A Prof. Dr. Ana Cristina de Souza e ao Dr. Wilson Ribeiro Neto por todo auxílio prestado e conhecimentos passados no decorrer do trabalho.

Aos técnicos do laboratório de polímeros Osvaldo, Lourival e Fernando, pelo auxílio nos equipamentos de processamento e caracterização.

Aos técnicos do Biocycle Osvaldo, Suzan e Sr. Elias, pela análise de TGA e pela injeção dos corpos de prova.

Ao Prof. Dr. José Augusto Agnelli por seus conselhos, conhecimentos e auxílios prestados em muitos momentos do trabalho. E por disponibilizar seu laboratório e seu tempo para o desenvolvimento do projeto.

A todos meus amigos da pós-graduação, em especial André, Lucas e Talita, por todo o companheirismo, paciência, amizade e colaboração nas horas boas e, principalmente, nos momentos difíceis. Foi muito importante poder contar com vocês.

E à minha família, pela paciência, carinho e companheirismo desde sempre.

RESUMO

Este trabalho buscou colaborar com a proposta de desenvolvimento de produtos de alto valor agregado, como compósitos biodegradáveis reforçados com nanofibrilas de celulose (NFC), que façam uso de espécies vegetais pioneiras amazônicas úteis na recuperação de áreas florestais degradadas. O objetivo inicial foi a obtenção de NFC de duas espécies pioneiras (*Ochroma pyramidale* e *Spathelia excelsa*) utilizando moinho de fricção. O efeito da oxidação das fibras branqueadas, mediada por catalisador 2,2,6,6-tetrametilpiperidino-1-oxilo (TEMPO), na eficiência deste processo de desfibrilação mecânica foi estudado. As NFC foram obtidas com sucesso e o processo de oxidação permitiu a obtenção de maior grau de desfibrilação. A análise de morfologia por Microscopia Eletrônica de Transmissão permitiu a observação de fibrilas de menor diâmetro e mais dispersas. O índice de cristalinidade final das mesmas foi diminuído, conforme resultados de Difração de Raio-X, mas sua estabilidade térmica não foi alterada, conforme termogravimetria. Outro objetivo deste trabalho foi desenvolver nanobiocompósitos poliméricos no estado fundido de uma matriz biodegradável poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato) (PHBV) reforçada com NFC de eucalipto disponíveis comercialmente. As NFC foram misturadas em solução aquosa na presença de poli(óxido de etileno) (PEO), e foram então liofilizadas e moídas para alimentação em extrusora de dupla rosca, seguido de moldagem por injeção. Foram avaliadas a influência da presença de NFC e PEO no índice de cristalinidade e cinética de cristalização do PHBV, e nas propriedades mecânicas de tração e impacto, térmicas, dinâmico mecânicas, reológicas e morfológicas dos nanobiocompósitos. Foi observado um incremento sutil nas propriedades mecânicas na presença das NFC, limitado pela aglomeração das mesmas durante o processo de secagem, mesmo na presença do PEO. A partir da análise térmica conclui-se que as NFC atuaram como agente nucleante na matriz de PHBV, acelerando sua cristalização. A estabilidade térmica do PHBV não foi alterada na presença de NFC e PEO, conforme termogravimetria realizada.

**OBTAINING CELLULOSE NANOFIBRILS FROM AMAZON RAIN FOREST
PIONEER TREES AND MELT COMPOUNDING OF PHBV/EUCALYPTUS
CELLULOSE NANOFIBRILS NANOBIOCOMPOSITES**

ABSTRACT

This research project aimed to develop high value-added products such as biodegradable composites reinforced with cellulose nanofibrils (CNF) making use of Amazonian pioneer plant species, useful in restoration of degraded forest areas. The initial objective was to obtain CNF from two pioneer species (*Ochroma pyramidale* and *Spathelia excelsa*) using a friction milling process. The oxidation effect of the bleached fibers mediated by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) on the efficiency of the mechanical defibrillation process was studied. CNF were successfully obtained and the oxidation process favored a higher degree of defibrillation. The morphology analysis allowed the observation of CNF with smaller diameter and more dispersed. The final crystallinity index of the oxidized CNF was decreased, according to X-ray diffraction results, but its thermal stability was not altered, as observed by thermogravimetry (TG). Another objective of this study was to develop nanocomposites of a biodegradable poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) matrix reinforced with eucalyptus CNF through melt processing. CNF were mixed in aqueous solution in the presence of poly(ethylene oxide) (PEO), and then were freeze-dried and milled for feeding in a twin-screw extruder, followed by injection molding. The influence of CNF and PEO on the crystallinity index and crystallization rate of PHBV, as well as the mechanical, thermal, dynamic-mechanical, rheological and morphological properties of the nanocomposites were evaluated. A small increase in mechanical properties in the presence of CNF was observed, limited by the agglomeration of CNF during the drying process, even in the presence of PEO. From the thermal analysis, it can be concluded that the CNF acted as a nucleating agent for PHBV, accelerating its crystallization. The thermal stability of the PHBV did not change in the presence of CNF and PEO, as revealed by TG.

PUBLICAÇÕES

- UIEDA, B.; SOUZA, A.C.; LUCAS, A.A. Efeito de diferentes tempos de hidrólise ácida em fibras de balsa. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. **Anais do congresso**. Florianópolis – SC. Setembro, 2013.

- SIYA, P.K.; SIQUEIRA, G.; UIEDA, B.; DUFRESNE, A.; BRETAS, R.E.S.; LUCAS, A.A. Obtenção de nanofibrilas de celulose a partir de fibras de espécies pioneiras da floresta amazônica. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. **Anais do congresso**. Florianópolis – SC. Setembro, 2013.

- UIEDA, B.; MENEZES, A.J.; SIQUEIRA, G.; PESSAN, L.A.; BARBOSA, A.P.; DUFRESNE, A.; LUCAS, A.A. Obtenção de nanofibrilas de celulose a partir de árvores pioneiras da Amazônia: Balsa e Surucucumirá. In: XIV Latin American Symposium of Polymers. **Anais do congresso**. Porto de Galinhas – PE. Outubro, 2014.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Árvores pioneiras.....	7
3.1.1 Balsa	8
3.1.2 Surucucumirá	8
3.2 Fibras naturais	9
3.3 Celulose	10
3.4 Nanoestruturas de celulose	12
3.4.1 Isolamento das nanoestruturas de celulose	17
3.5 Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) – PHBV.....	25
3.6 Nanocompósitos baseados em celulose.....	30
3.6.1 Nanocompósitos de PHBV e nanoestruturas de celulose.....	33
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37

4.1 Materiais	37
4.2 Métodos	41
4.2.1 Isolamento das nanofibrilas de balsa e surucucumirá.....	42
4.2.2 Caracterização das nanofibrilas de balsa e surucucumirá.....	44
4.2.3 Caracterização das nanofibrilas de celulose de eucalipto	47
4.2.4 Produção dos nanocompósitos a partir de solução (<i>casting</i>).....	48
4.2.5 Produção dos nanocompósitos no estado fundido (análise preliminar – reometria de torque).....	49
4.2.6 Produção dos nanocompósitos no estado fundido (extrusão/injeção)	51
4.2.7 Caracterização dos nanocompósitos obtidos por processamento no estado fundido (análise preliminar – reometria de torque)	53
4.2.8 Caracterização dos nanocompósitos obtidos por processamento no estado fundido (extrusão/injeção).....	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 Caracterização das nanofibrilas de balsa e surucucumirá	61
5.2 Caracterização das nanofibrilas de eucalipto.....	72
5.3 Caracterização dos nanocompósitos (análise preliminar – reometria de torque)	78
5.4 Caracterização dos nanocompósitos (extrusão/injeção)	113
6 CONCLUSÕES.....	147
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	151
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	153

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Propriedades da celulose e diversos materiais de reforço [17].....	13
Tabela 3.2 Terminologia adotada para as partículas de celulose [17].....	14
Tabela 3.3 Propriedades do PHBV em função da quantidade de HV [38].....	28
Tabela 4.1 Ficha técnica do PHBV FE-161 [50].....	38
Tabela 4.2 Ficha técnica do PHBV FE-154 [52].....	40
Tabela 4.3 Formulações das amostras processadas por reometria de torque.	51
Tabela 4.4 Formulações das amostras processadas por extrusão.	52
Tabela 4.5 Condições de injeção.....	53
Tabela 5.1 Altura e centro dos picos de difração dos espectros das fibras de balsa e surucumirá.	65
Tabela 5.2 Altura e centro dos picos de difração dos espectros das nanofibrilas de balsa.....	67
Tabela 5.3 Altura e centro dos picos de difração dos espectros das nanofibrilas de surucumirá.....	67
Tabela 5.4 Índices de cristalinidade das fibras e respectivas nanofibrilas extraídas.	67
Tabela 5.5 Altura e centro dos picos de difração dos espectros das nanofibrilas de eucalipto, com e sem tratamento com PEO.	76
Tabela 5.6 Propriedades características de reologia para as amostras obtidas no reômetro de torque.	85
Tabela 5.7 Propriedades características de DSC com taxa de resfriamento de 5°C/min das amostras obtidas no reômetro de torque.....	102

Tabela 5.8 Propriedades características de DSC com taxa de resfriamento de 10°C/min das amostras obtidas no reômetro de torque.....	103
Tabela 5.9 Propriedades características de DSC com taxa de resfriamento de 20°C/min das amostras obtidas no reômetro de torque.....	103
Tabela 5.10 Valores de E', E'' e tan δ para as amostras obtidas no reômetro de torque.....	106
Tabela 5.11 Propriedades características de reologia para as amostras obtidas por extrusão/injeção.....	116
Tabela 5.12 Propriedades características de DSC para as amostras obtidas por extrusão/injeção.....	121
Tabela 5.13 Propriedades características de DSC com taxa de resfriamento de 5°C/min das amostras obtidas por extrusão/injeção.....	128
Tabela 5.14 Propriedades características de DSC com taxa de resfriamento de 10°C/min das amostras obtidas por extrusão/injeção.....	128
Tabela 5.15 Propriedades características de DSC com taxa de resfriamento de 20 °C/min das amostras obtidas por extrusão/injeção.....	128
Tabela 5.16 Valores de E', E'' e tan δ para as amostras obtidas por extrusão/injeção.....	133
Tabela 5.17 Propriedades mecânicas de tração das amostras obtidas por extrusão/injeção.....	137

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Árvores pioneiras (a) balsa e (b) surucucumirá. Fonte: Antenor P. Barbosa, arquivos pessoais.	9
Figura 3.2 Esquema de (a) unidade de repetição de uma cadeia de celulose, mostrando a direcionalidade da ligação 1-4 e a ligação de hidrogênio intermolecular (linha pontilhada); (b) microfibrila de celulose idealizada mostrando uma das configurações sugeridas das regiões cristalinas e amorfas; e (c) nanocristais de celulose [17].....	11
Figura 3.3 Esquema da estrutura hierárquica de uma árvore [17].	12
Figura 3.4 Estrutura hierárquica de fibras lignocelulósicas e diferentes metodologias para a obtenção de nanoestruturas de celulose [18].	15
Figura 3.5 Micrografias a partir de Microscopia Eletrônica de Transmissão de <i>whiskers</i> de sisal [20].	16
Figura 3.6 Imagem a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura (A) e de Microscopia Óptica (B) de nanofibrilas de sisal [20].	16
Figura 3.7 Modificação química das superfícies das nanoestruturas de celulose: (a) tratamento com ácido sulfúrico fornece grupo éster sulfato, (b) ácidos carboxílicos halogênicos criam ligações éster, (c) anidridos ácidos criam ligações éster, (d) epóxios criam ligações éter, (e) isocianatos criam ligações uretanas, (f) oxidação com hipoclorito mediada por TEMPO cria ácidos carboxílicos, (g) ácidos acéticos halogenados criam superfícies carboximetiladas, e (h) clorosilanos criam uma camada oligomérica com silício [17].....	20
Figura 3.8 (a) Oxidação mediada por TEMPO de hidroxilas primárias em grupos carboxilato via aldeídos; (b) Oxidação regioseletiva de hidroxilas primárias C6 da celulose em grupos carboxilato C6 por oxidação TEMPO/NaBr/NaClO em água a pH 10-11 [30].	22

Figura 3.9 Modelo esquemático de oxidação de hidroxilas primárias C6 nas superfícies das microfibrilas de celulose naturais em grupos carboxilatos C6 usando o sistema TEMPO/NaBr/NaClO [30].	23
Figura 3.10 Esquema do processo de moagem por fricção por discos de moagem [32].	25
Figura 3.11 Estrutura química do (a) PHB e do (b) PHBV [37].	27
Figura 4.1 Estrutura química do PEG.	38
Figura 4.2 Estrutura química dos modificadores.	39
Figura 4.3 Reações de celulose com anidrido maleico [51].	40
Figura 4.4 Fluxograma da parte inicial do trabalho.	41
Figura 4.5 Fluxograma da parte final do trabalho.	42
Figura 4.6 Exemplo de gráfico utilizado na determinação da quantidade total de grupos carboxilato por titulação condutimétrica [53].	46
Figura 4.7 Perfil de rosca utilizado na etapa de extrusão: (a) Transporte/Fusão; (b) Malaxagem; (c) Transporte; (d) Malaxagem; (e) Transporte; (f) Compactação.	52
Figura 5.1 Curvas de perda de massa em função da temperatura por TGA para as amostras de balsa.	61
Figura 5.2 Curvas de derivada da massa em função da temperatura por TGA para as amostras de balsa.	62
Figura 5.3 Curvas de perda de massa em função da temperatura por TGA para as amostras de surucumirá.	62
Figura 5.4 Curvas de derivada da massa em função da temperatura por TGA para as amostras de surucumirá.	63

Figura 5.5 Difratoograma de Raios-X das fibras de balsa e surucucumirá.	64
Figura 5.6 Difratoograma de Raios-X das nanofibrilas de balsa, com e sem funcionalização com radical TEMPO.	66
Figura 5.7 Difratoograma de Raios-X das nanofibrilas de surucucumirá, com e sem funcionalização com radical TEMPO.	66
Figura 5.8 Variação de pH com o volume de NaOH adicionado das nanofibrilas de balsa funcionalizadas com radical TEMPO.	68
Figura 5.9 Variação de condutividade elétrica com o volume de NaOH adicionado das nanofibrilas de balsa funcionalizadas com radical TEMPO.	69
Figura 5.10 Variação de pH com o volume de NaOH adicionado das nanofibrilas de surucucumirá funcionalizadas com radical TEMPO.	69
Figura 5.11 Variação de condutividade elétrica com o volume de NaOH adicionado das nanofibrilas de surucucumirá funcionalizadas com radical TEMPO.	70
Figura 5.12 Micrografias a partir de MET com 100.000X de aumento das nanofibrilas de balsa (a) sem e (b) com funcionalização com radical TEMPO.	71
Figura 5.13 Micrografias a partir de MET com 100.000X de aumento das nanofibrilas de surucucumirá (a) sem e (b) com funcionalização com radical TEMPO.	72
Figura 5.14 Curvas de perda de massa em função da temperatura por TGA para amostras de nanofibrilas de eucalipto, com e sem tratamento com os modificadores.	73
Figura 5.15 Curvas de derivada da massa em função da temperatura por TGA para as amostras de nanofibrilas de eucalipto, com e sem tratamento com os modificadores.	73

Figura 5.16 Difratoograma de Raios-X das nanofibrilas de eucalipto, com e sem tratamento com PEO.....	75
Figura 5.17 Micrografias a partir de MET das nanofibrilas de eucalipto com (a) 80.000X e (b) 40.000X de aumento.....	77
Figura 5.18 Micrografias a partir de MET das nanofibrilas de eucalipto tratadas com PEO com (a) 80.000X e (b) 40.000X de aumento.....	77
Figura 5.19 Curvas de torque em função do tempo das amostras obtidas no reômetro de torque para cada modificador.....	79
Figura 5.20 Curvas de torque em função do tempo das amostras obtidas no reômetro de torque.....	79
Figura 5.21 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador PEO.	81
Figura 5.22 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador PEgAA.....	82
Figura 5.23 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador AM.	82
Figura 5.24 Curvas de módulo de armazenamento em função da frequência para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador PEO.	86
Figura 5.25 Curvas de módulo de perda em função da frequência para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador PEO.	86
Figura 5.26 Curvas de módulo de armazenamento em função da frequência para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador PEgAA.....	87
Figura 5.27 Curvas de módulo de perda em função da frequência para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador PEgAA.....	87

Figura 5.28 Curvas de módulo de armazenamento em função da frequência para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador AM.....	88
Figura 5.29 Curvas de módulo de perda em função da frequência para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador AM.....	88
Figura 5.30 Curvas de perda de massa em função da temperatura por TGA para as amostras obtidas no reômetro de torque.....	91
Figura 5.31 Curvas de derivada da massa em função da temperatura por TGA para as amostras obtidas no reômetro de torque.....	92
Figura 5.32 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV puro. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento..	93
Figura 5.33 Termogramas de DSC para a amostra de pó de PHBV FE-161. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.	93
Figura 5.34 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-NFC. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento..	94
Figura 5.35 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-PEO. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento..	95
Figura 5.36 Termogramas de DSC para as amostras de PHBV, PEO, e PHBV-PEO, sob taxa de resfriamento de 10°C/min. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.	96
Figura 5.37 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-NFC-PEO. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.	96
Figura 5.38 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-NFCPEO. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.	97

- Figura 5.39 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-PEgAA. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.98
- Figura 5.40 Termogramas de DSC para as amostras de PHBV, PEGAA e PHBV-PEgAA, sob taxa de resfriamento de 10°C/min. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.98
- Figura 5.41 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-NFC-PEgAA. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.....99
- Figura 5.42 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-NFCPEgAA. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.....99
- Figura 5.43 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-AM. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.100
- Figura 5.44 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-NFCAM. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.101
- Figura 5.45 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-NFCPEOAM. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.....101
- Figura 5.46 Módulo de armazenamento em função da temperatura para as amostras obtidas no reômetro de torque.....105
- Figura 5.47 Módulo de perda em função da temperatura para as amostras obtidas no reômetro de torque.105
- Figura 5.48 Curvas de $\tan \delta$ das amostras obtidas no reômetro de torque. ...106

Figura 5.49 Micrografias a partir de MEV de PHBV em pó do lote FE-161 prensado com (a) 100X e (b) 800X de aumento.	108
Figura 5.50 Micrografias a partir de MEV de PHBV em pó processado no reômetro de torque com (a) 100X e (b) 400X de aumento.	108
Figura 5.51 Micrografias a partir de MEV de PHBV-NFC processado no reômetro de torque com (a) 100X e (b) 800X de aumento.	109
Figura 5.52 Micrografias a partir de MEV de PHBV-NFC-PEO processado no reômetro de torque com (a) 100X e (b) 8000X de aumento.	110
Figura 5.53 Micrografias a partir de MEV de PHBV-NFCPEO processado no reômetro de torque com (a) 100X e (b) 2000X de aumento.	110
Figura 5.54 Micrografias a partir de MEV de PHBV-PEgAA processado no reômetro de torque com (a) 100X e (b) 4000X de aumento.	111
Figura 5.55 Micrografias a partir de MEV de PHBV-NFC-PEgAA processado no reômetro de torque com (a) 100X e (b) 800X de aumento.	112
Figura 5.56 Micrografias a partir de MEV de PHBV-NFCPEgAA processado no reômetro de torque com (a) 100X e (b) 1600X de aumento.	112
Figura 5.57 Corpos de prova de tração dos nanocompósitos obtidos por extrusão/injeção. Da esquerda para a direita: PHBV puro, PHBV pó, PHBV-PEO, PHBV-4NFC, PHBV-4NFCPEO, PHBV-8NFC, PHBV-8NFCPEO.	114
Figura 5.58 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras obtidas por extrusão/injeção.	115
Figura 5.59 Curvas de módulo de armazenamento em função da frequência para as amostras obtidas por extrusão/injeção.	117
Figura 5.60 Curvas de módulo de perda em função da frequência para as amostras obtidas por extrusão/injeção.	117

Figura 5.61 Curvas de perda de massa em função da temperatura por TGA para as amostras obtidas por extrusão/injeção.....	118
Figura 5.62 Curvas de derivada da massa em função da temperatura por TGA para as amostras obtidas por extrusão/injeção.....	119
Figura 5.63 Termogramas de DSC para as amostras obtidas por extrusão/injeção durante o primeiro ciclo de aquecimento.....	121
Figura 5.64 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV pellet injetada. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.....	122
Figura 5.65 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV pó injetada. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.....	122
Figura 5.66 Termogramas de DSC para a amostra de pó de PHBV FE-154. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.....	123
Figura 5.67 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-PEO injetada. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.....	124
Figura 5.68 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-4NFC injetada. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.....	125
Figura 5.69 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-4NFCPEO injetada. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.....	125
Figura 5.70 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-8NFC injetada. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.....	127

Figura 5.71 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-8NFCPEO injetada. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.	127
Figura 5.72 Fotografias de MOLP do (a) PHBV em pó injetado, (b) PHBV em pellet injetado, (c) PHBV-PEO, (d) PHBV-4NFC, (e) PHBV-4NFCPEO, (f) PHBV-8NFC, (g) PHBV-8NFCPEO, e (h) PHBV-8NFCPEO com maior aumento.	130
Figura 5.73 Módulo de armazenamento em função da temperatura para as amostras obtidas por extrusão/injeção. Na parte superior direita, uma magnificação do módulo na temperatura ambiente.	131
Figura 5.74 Módulo de perda em função da temperatura para as amostras obtidas por extrusão/injeção.	132
Figura 5.75 Curvas de $\tan \delta$ das amostras obtidas por extrusão/injeção.	133
Figura 5.76 Curvas de tensão versus deformação das amostras obtidas por extrusão/injeção.	135
Figura 5.77 Módulo de Young das amostras obtidas por extrusão/injeção.	135
Figura 5.78 Resistência à tração na ruptura das amostras obtidas por extrusão/injeção.	136
Figura 5.79 Elongação na ruptura das amostras obtidas por extrusão/injeção.	136
Figura 5.80 Resistência ao impacto Izod das amostras obtidas por extrusão/injeção.	138
Figura 5.81 Micrografias a partir de MEV de PHBV em pó do lote FE-154 processado por extrusão/injeção com (a) 100X e (b) 1000X de aumento.	140
Figura 5.82 Micrografias a partir de MEV de PHBV em pellet processado por extrusão/injeção com (a) 100X e (b) 1000X de aumento.	140

Figura 5.83 Micrografias a partir de MEV de PHBV-PEO processado por extrusão/injeção com (a) 100X e (b) 2000X de aumento..... 141

Figura 5.84 Micrografias a partir de MEV de PHBV-4NFC com (a) 100X, (b) 1000X e (c) 2000X de aumento, e PHBV-4NFCPEO com (d) 100X, (e) 1000X e (f) 2000X de aumento, processados por extrusão/injeção. 142

Figura 5.85 Micrografias a partir de MEV de PHBV-8NFC com (a) 100X, (b) 1600X e (c) 3200X de aumento, e PHBV-8NFCPEO com (d) 100X, (e) 1000X e (f) 2000X de aumento, processados por extrusão/injeção. 144

1 INTRODUÇÃO

Com o intuito de substituir ou, pelo menos, reduzir o uso de polímeros derivados de petróleo, que causam problemas ambientais devido a sua não-biodegradabilidade e ao gerenciamento incorreto de seus resíduos, pesquisadores têm sido cada vez mais incentivados a desenvolver materiais que estão totalmente de acordo com o emergente conceito de desenvolvimento sustentável. Assim, materiais como fibras vegetais e polímeros biodegradáveis são alternativas interessantes para o desenvolvimento de novos compósitos.

A proposição desses biocompósitos é uma das áreas abrangidas pelo *Projeto Fênix Amazônico – Renascendo das Cinzas da Destruição, uma proposta para a Construção de um Ecossistema de Empreendimentos Sustentáveis na Amazônia*. Esse projeto busca colaborar com o desenvolvimento da região amazônica procurando soluções econômica e ecologicamente viáveis, de maneira a converter a destruição sistemática da floresta, modelo atualmente em vigor, em atividades construtivas, inseridas dentro de um contexto de preservação do meio ambiente e do ser humano, que na harmonia levam ao desenvolvimento sustentável da região [1].

Nesse contexto, pesquisas relacionadas à utilização de fibras naturais estão crescendo e se destacando dentre os modificadores naturais. Sua importância é devida não apenas a capacidade funcional de substituir as fibras convencionais, mas também por apresentar várias características interessantes como abundância, baixa densidade, não toxicidade e biodegradabilidade. Além disso, elas se tornam ainda mais atrativas por serem provenientes de recursos renováveis, em razão da enorme variedade de plantas disponíveis na biodiversidade, muitas delas existentes no Brasil, e boa parte delas localizada na região amazônica.

Assim, uma das propostas do Projeto Fênix Amazônico visa o emprego de fibras de celulose provenientes de espécies vegetais pioneiras da Floresta Amazônica, utilizadas na recuperação das áreas degradadas. Essas espécies pioneiras, como surucumirá e balsa, crescem em taxas elevadas e fornecem proteção à luz direta do Sol e às chuvas, criando um ambiente propício para

que as espécies nativas sejam plantadas sob as mesmas e adquiram condições para se desenvolverem. Uma vez que as espécies nativas atinjam certo tamanho e não necessitem mais de proteção, as pioneiras devem ser retiradas, para evitar competição natural entre as espécies. A proposição de produtos de alto valor agregado destas árvores pioneiras amazônicas traz novo incentivo ao investimento na recuperação de áreas degradadas.

Fibras naturais tem como elemento estrutural a celulose, organizada como agregado de fibrilas envoltas em uma matriz de lignina. Nanofibrilas de celulose ganharam importância na área de compósitos devido a algumas de suas características como: elevado módulo de elástico, alta resistência à tração e área superficial elevada, em comparação com outras fibras comerciais [2]. No entanto, apesar das suas propriedades atraentes, estas fibras ainda não estão sendo utilizadas industrialmente, devido à baixa quantidade disponível comercialmente, às dificuldades associadas com as interações superficiais geradas pela inerente natureza polar e hidrofílica destas fibras, e ao caráter menos polar e mais hidrofóbico da maioria dos materiais termoplásticos, e ainda à aglomeração praticamente irreversível das nanoestruturas de celulose durante o processo de secagem das mesmas.

Para superar as dificuldades relativas às fortes interações interfaciais devido ao elevado número de grupamentos químicos hidroxila (OH), uma das alternativas é a submissão das fibras celulósicas a tratamentos químicos, concebidos com a finalidade de substituir seletivamente funções OH, localizadas em sua superfície, por grupos hidrofóbicos, como por exemplo carboxilato de sódio. Atualmente, o método mais direto e eficiente para promover essa modificação de superfície é através da oxidação catalítica utilizando 2,2,6,6-tetrametilpiperidino-1-oxilo (TEMPO) em meio aquoso. Essa funcionalização é realizada antes da etapa de isolamento das nanofibrilas e permite então uma melhora significativa na dispersão homogênea de nanoestruturas hidrofílicas celulósicas em matrizes poliméricas sintéticas diminuindo a ocorrência de agregação [3].

É possível também melhorar a dispersão de nanofibrilas previamente isoladas através da adsorção de surfactantes ou macromoléculas em sua

superfície, podendo ser utilizados no processamento para compatibilizar as nanoestruturas e a matriz. Poli(óxido de etileno) (PEO) já foi utilizado em trabalhos anteriores com nanowhiskers de celulose em matrizes de polietileno de baixa densidade (PEBD) [2] e poliestireno (PS) [4], obtendo bons resultados.

Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) é um copolímero biodegradável, hidrofóbico e biocompatível, e possui propriedades mecânicas similares às do polipropileno (PP) [5]. Porém, a ampla disseminação de aplicações do PHBV ainda é limitada por algumas desvantagens como custo elevado, baixa estabilidade térmica e fragilidade. Dessa forma, o uso de nanoestruturas de celulose tem sido apontado como uma opção promissora em compósitos devido à sua capacidade de reforço e propriedades mecânicas elevadas, suprindo as dificuldades de uso do polímero, além de atuar como agente nucleante, aumentando a cinética de cristalização da matriz.

Diante do cenário apresentado, o presente trabalho visa a obtenção de nanofibrilas de celulose isoladas a partir de árvores pioneiras amazônicas, e posteriormente a preparação de nanobiocompósitos de PHBV e nanofibrilas de celulose no estado fundido, utilizando o PEO como um modificador físico para facilitar a dispersão das nanofibrilas.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção de nanofibrilas de celulose a partir de espécies vegetais pioneiras (balsa e surucumirá) utilizadas para reflorestamento/recuperação de áreas degradadas da Floresta Amazônica, e de nanocompósitos de nanofibrilas de celulose de eucalipto em matriz polimérica biodegradável poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) processados no estado fundido.

Os objetivos específicos incluem:

- a avaliação da influência da oxidação mediada por TEMPO na quantidade de passes em moinho para obtenção das nanofibrilas, na morfologia, índice de cristalinidade da nanocelulose e estabilidade térmica;
- avaliação do potencial de reforço de nanofibrilas de celulose em matriz de PHBV, utilizando o processamento a partir do estado fundido;
- avaliação da influência da utilização de PEO adsorvido na superfície das nanofibrilas na dispersão e distribuição das mesmas na matriz;
- e avaliação do índice de cristalinidade do PHBV e das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e reológicas de nanocompósitos de PHBV reforçado com nanofibrilas tratadas com o modificador físico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Árvores pioneiras

A perturbação de uma floresta tropical pode ocorrer através da exploração descontrolada de minérios, madeiras, espécies vegetais e animais, além de desastres ambientais, permitindo com isso a devastação de seus recursos. Em consequência disso, a floresta desenvolve mecanismos para se recompor, através do processo natural de regeneração de árvores em clareiras [1].

Existem espécies denominadas pioneiras, ou colonizadoras, que podem tirar proveito da disponibilidade súbita de luz e espaço. Elas formam uma floresta secundária densa, fornecendo proteção ao sol e à chuva, e criando assim condições para o restabelecimento da floresta tropical complexa, massiva e duradoura por sucessão ecológica de longo prazo. Muitas espécies de plantas pioneiras podem ser cultivadas visando a colheita de fibras vegetais e madeira, inspirando-se nos sistemas naturais e tradicionais [1].

Estas árvores de madeira branca leve crescem em taxas extremamente altas, germinam e se desenvolvem em condições de bastante luminosidade, fornecendo níveis diversos de sombreamento e produção precoce de muitas sementes pequenas, e podem ser colhidas em ciclos de um ou dois anos. Sob a sombra destas árvores pioneiras de crescimento rápido, podem ser cultivadas espécies arbóreas de madeira nobre que necessitam de sombra e proteção, tem uma taxa de crescimento lento, e se desenvolvem até a formação de um dossel denso. Após a colheita das madeiras nobres, o ciclo com as árvores de madeira de árvore pioneira pode recomeçar, renovando-se assim indefinidamente o plano de produção. Este sistema de produção pode ser denominado Silvicultura de Ciclo Curto, e a retirada das espécies pioneiras torna-se importante para evitar a competição destas com as espécies nobres [1].

A revegetação é, portanto, uma estratégia de conservação fundamental para melhorar os atributos físicos e químicos dos solos, além de fornecer,

através da cobertura vegetal, a proteção necessária para diminuir a perda de sedimentos por erosão [6].

3.1.1 Balsa

A Balsa (*Ochroma pyramidale*), ilustrada na Figura 3.1(a), é uma espécie florestal nativa de regiões tropicais das Américas do Sul e Central, e no Brasil ocorre naturalmente na Amazônia. É a árvore de crescimento mais precoce no mundo, podendo atingir de 6 a 8 metros de altura já nos primeiros 12 meses. A balsa possui uma madeira de baixa densidade (0,20 a 0,35 g/cm³) devido a sua alta porosidade, conseqüentemente pode ser usada como barreira acústica e térmica. Apesar de possuir baixa densidade, apresenta grande resistência a tensões de tração e compressão [7,8].

A balsa é uma excelente opção na destinação da recomposição de áreas degradadas e de preservação permanente, graças ao seu rápido crescimento e tolerância à luminosidade. Altas temperaturas provocam aumento na porcentagem de germinação das sementes das árvores dessa espécie. Pode ser usada em grandes áreas de florestamento e reflorestamento [7,8].

3.1.2 Surucumirá

Surucumirá (*Spathelia excelsa*), ilustrada pela Figura 3.1(b), é uma árvore de casca clara, e atinge de 10 a 20 metros de altura. É encontrada na Amazônia central, Manaus, Rondônia e Mato Grosso. Esta árvore é notável por seu hábito característico que lembra uma palmeira e forma populações densas e numerosas [9].

A madeira de surucumirá pode ser colhida em ciclos muito curtos de 1-2 anos e pode ser usada para produzir um inseticida natural contra a larva do mosquito *Aedes aegypti*, com o resíduo da extração via arraste a vapor [9].

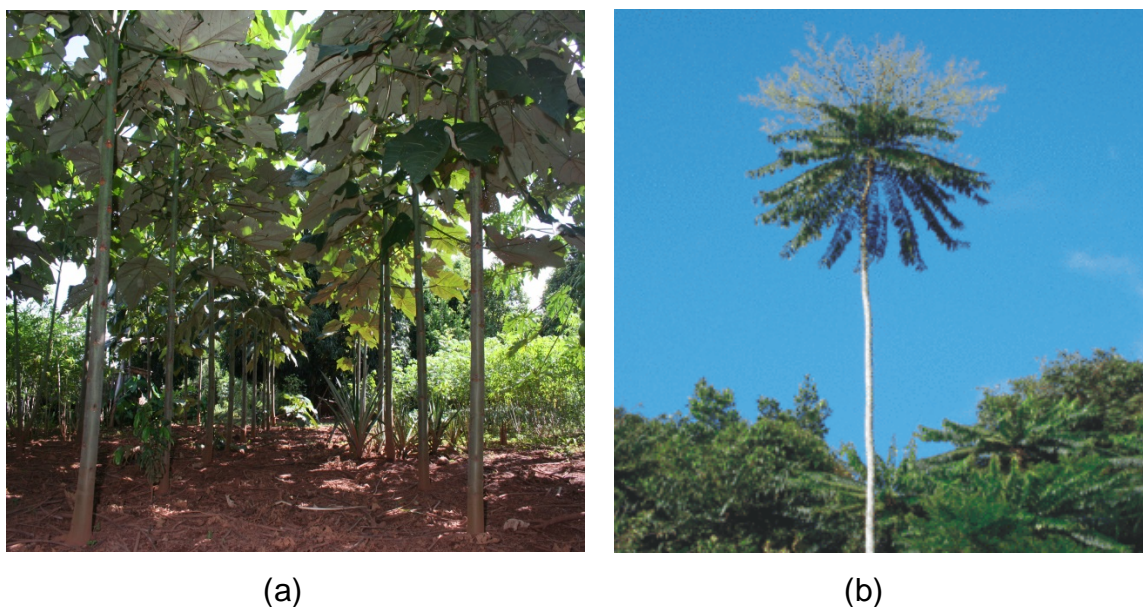


Figura 3.1 Árvores pioneiras (a) balsa e (b) surucucumirá. Fonte: Antenor P. Barbosa, arquivos pessoais.

3.2 Fibras naturais

O termo “fibras naturais” é usado para designar numerosos tipos de fibras que são naturalmente produzidas por plantas, animais e minerais [10].

Fibras naturais vegetais são basicamente constituídas de celulose, lignina e hemicelulose. Pectina, pigmentos, extrativos e substâncias inorgânicas podem ser encontradas em menores quantidades. Por essa razão, estas fibras são também referidas como fibras celulósicas ou lignocelulósicas. Portanto, cada fibra é essencialmente um composto em que as microfibrilas de celulose rígidas são embebidas em uma matriz flexível composta de lignina e hemicelulose [11].

As propriedades das fibras celulósicas são fortemente influenciadas por muitos fatores como, por exemplo, composição química, estrutura interna da fibra, dimensões celulares e defeitos, que diferem entre as diferentes partes da planta e entre diferentes plantas. As propriedades mecânicas das fibras naturais também dependem do tipo de celulose, porque cada um tem sua própria organização cristalina. A composição química das fibras naturais varia

de acordo com a sua origem [10]. Portanto, o desenvolvimento de métodos de produção de fibras com maior reprodutibilidade nas propriedades mecânicas é um grande desafio na pesquisa atual.

As fibras naturais, comparadas às fibras sintéticas, têm como vantagens o fato de serem provenientes de fonte abundante, além de apresentarem características interessantes como baixo custo, baixa densidade (valor máximo de $1,5 \text{ g/cm}^3$), menor abrasividade quando comparadas às fibras de vidro, não-toxicidade, e principalmente a biodegradabilidade [12].

Porém, as fibras naturais apresentam também algumas desvantagens como a baixa temperatura de degradação das fibras, de aproximadamente 200°C , a falta de uniformidade de propriedades, e a alta absorção de umidade [13].

Diversas pesquisas na área mostram que as fibras naturais podem substituir parcialmente ou até totalmente as fibras sintéticas em muitas aplicações, especialmente aquelas cujas condições de uso e processo são termicamente menos severas [14].

3.3 Celulose

A celulose é o polímero renovável mais onipresente e abundante no mundo, e a madeira é o recurso natural mais comercialmente explorado contendo celulose [15].

A unidade de repetição da celulose (celobiose) é composta por dois anéis de anidroglicose $((\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$; $n = 10\ 000$ a $15\ 000$, onde n é dependente da fonte de celulose) ligados entre si através de um oxigênio covalentemente ligado ao C1 de um anel de glicose e ao C4 do anel adjacente (ligação 1-4), chamada de ligação β -1,4 glicosídica [16], como pode ser visto na Figura 3.2 (a). Cada anel de anidroglicose apresenta três grupos hidroxila que possuem a habilidade de formar ligações de hidrogênio e, por isso, desempenham um papel importante na orientação do empacotamento cristalino e também governam as propriedades físicas da celulose [17].

As ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila e os oxigênios dos anéis de moléculas adjacentes são bastante estáveis e, portanto, resultam em uma configuração linear da cadeia de celulose. Durante a biossíntese, as ligações de van der Waals e as ligações de hidrogênio intermoleculares promovem um empilhamento paralelo de múltiplas cadeias de celulose formando nanocristais (ou *whiskers*) elementares que posteriormente se agregam em microfibrilas maiores (5 - 50 nm em diâmetro e vários micra em comprimento). Os nanocristais de celulose são a fase de reforço principal de plantas, árvores, algumas criaturas marinhas (tunicados), algas e bactérias. Dentro dessas fibrilas existem regiões onde as cadeias de celulose são dispostas em uma estrutura altamente ordenada (cristalina), e regiões desordenadas (amorfas). A estrutura e distribuição idealizada desses domínios cristalinos e amorfos dentro das fibrilas de celulose são mostradas através da Figura 3.2 (b). São essas regiões cristalinas contidas dentro das microfibrilas de celulose que são extraídas, resultando em nanocristais de celulose, como está apresentado na Figura 3.2 (c) [17].

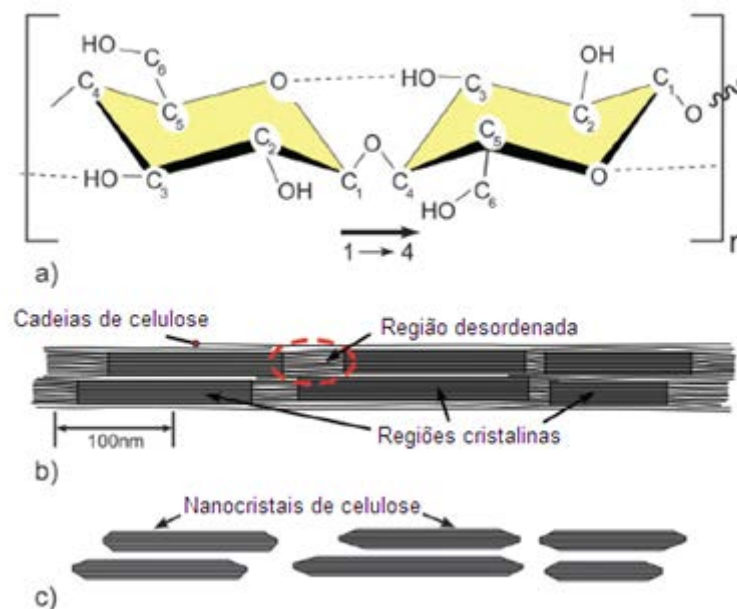


Figura 3.2 Esquema de (a) unidade de repetição de uma cadeia de celulose, mostrando a direcionalidade da ligação 1-4 e a ligação de hidrogênio intermolecular (linha pontilhada); (b) microfibrila de celulose idealizada mostrando uma das configurações sugeridas das regiões cristalinas e amorfas; e (c) nanocristais de celulose [17].

Materiais naturais constituídos de celulose desenvolvem funcionalidade, flexibilidade e alto desempenho mecânico através do modelo de estrutura hierárquica que se expande desde a escala nanométrica até dimensões macroscópicas, como pode ser observado na Figura 3.3 [17]. Assim, as madeiras e as fibras vegetais podem ser consideradas como materiais compósitos, cujo elemento reforçante é uma matriz constituída de lignina e hemicelulose.

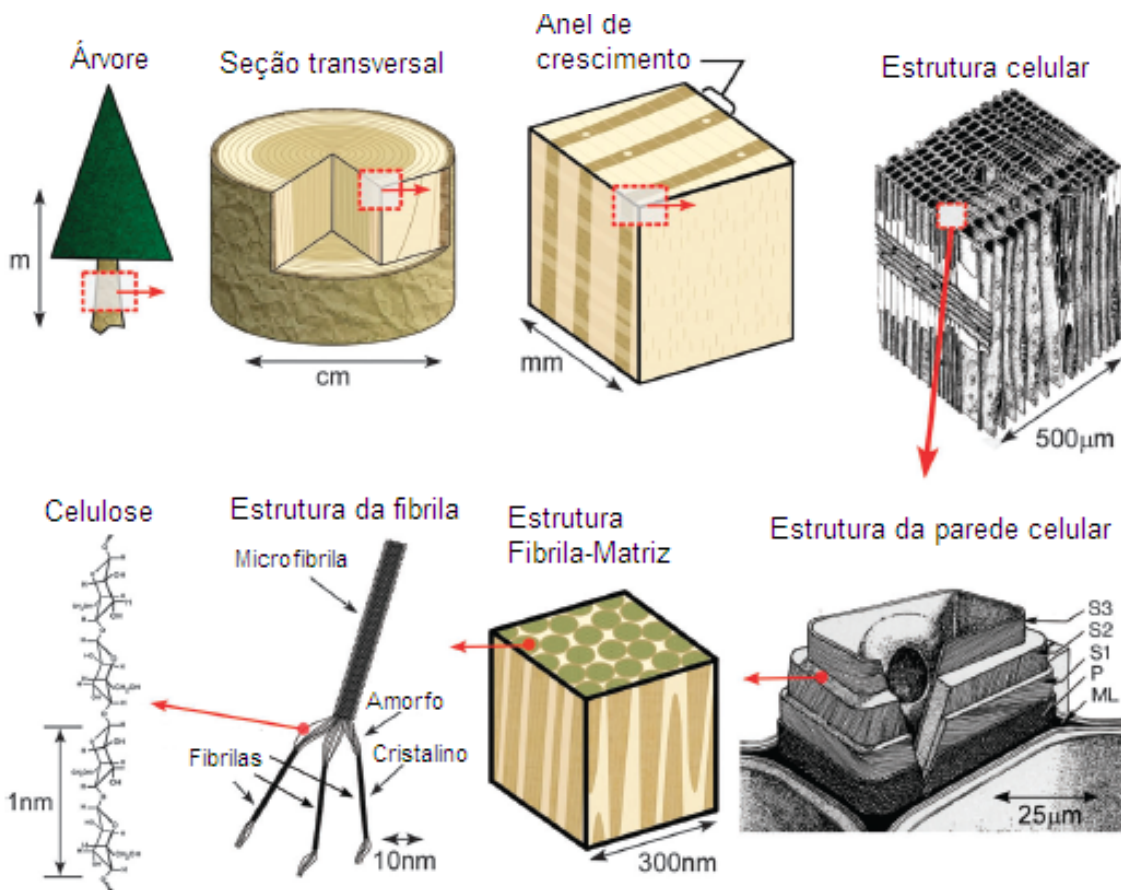


Figura 3.3 Esquema da estrutura hierárquica de uma árvore [17].

3.4 Nanoestruturas de celulose

Nanoestruturas de celulose (NCs) são materiais ideais como base para a nova indústria de compósitos biopoliméricos. A celulose cristalina tem maior módulo elástico axial do que a fibra de Kevlar, e suas propriedades mecânicas

são impressionantes e competitivas com outros materiais de reforço (Tabela 3.1). NCs tem alta razão de aspecto, baixa densidade ($1,6 \text{ g/cm}^3$), e uma superfície contendo grupos laterais hidroxila que facilitam a funcionalização. Esta funcionalização permite a adaptação química da superfície das partículas para facilitar a dispersão controlada em uma ampla variedade de matrizes poliméricas [17].

Tabela 3.1 Propriedades da celulose e diversos materiais de reforço [17].

Material	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	σ_f (GPa)	E_A (GPa)	E_T (GPa)
Fibra de Kevlar 49	1,4	3,5	124 - 130	2,5
Fibra de carbono	1,8	1,5 - 5,5	150 - 500	-
Fio de aço	7,8	4,1	210	-
Nanotubos de carbono	-	11 - 63	270 - 950	0,8 - 30
Nanowhiskers de boro	-	2-8	250 - 360	-
Celulose cristalina	1,6	7,5 - 7,7	110 - 220	10 - 50

ρ = densidade, σ_f = resistência a tração, E_A = módulo elástico na direção axial, E_T = módulo elástico na direção transversal.

Potenciais aplicações de compósitos com NCs incluem filmes de barreira transparentes, aparatos flexíveis, cargas de reforço para polímeros, implantes biomédicos e farmacêuticos, fibras e têxteis, modelos para componentes eletrônicos, membranas permeáveis de separação, baterias, supercapacitores, polímeros eletroativos, e diversas outras [17].

A nomenclatura das partículas de celulose não foi padronizada e por causa disso existe um uso inconsistente de termos na literatura para descrevê-las. No presente trabalho, uma nomenclatura consistente com tendências atuais em terminologia foi utilizada. Cada tipo de partícula é distinto, tem tamanho, razão de aspecto, morfologia, cristalinidade, estrutura cristalina, e propriedades características. A terminologia adotada neste trabalho para as várias nanoestruturas de celulose está resumida na Tabela 3.2 [11,17].

A Figura 3.4 mostra os diferentes métodos de obtenção de nanoestruturas celulósicas, bem como a estrutura hierárquica das fibras naturais [18]. Dependendo da rota utilizada podem ser obtidos nanocristais ou nanofibrilas de celulose, a partir da fibra previamente branqueada.

Tabela 3.2 Terminologia adotada para as partículas de celulose [17].

Sigla	Tipo	Dimensões (nm)		Razão de Aspecto
		Comprimento	Diâmetro	
CMC	Celulose microcristalina	>1000	>1000	~1
CMF	Celulose microfibrilada	>1000	10-40	100-150
NFC	Nanofibrila de celulose	>1000	4-20	100-150
NCC	Nanocristal de celulose	100-600	2-20	10-100

Existe uma tendência em comparar nanocristais e nanofibrilas de celulose, com o intuito de propor qual das duas opções é a mais vantajosa para utilização em compósitos. O termo “nanocristal de celulose” (*whiskers*) é usado para designar nanoestruturas alongadas cristalinas semelhantes a hastes, enquanto que a designação “nanofibrilas” pode ser usada para descrever nanoestruturas longas e flexíveis consistindo de cadeias amorfas e cristalinas alternadas. A obtenção do primeiro envolve uma etapa específica para a digestão dos domínios amorfos celulósicos, geralmente hidrólise ácida ou enzimática, enquanto que o último é obtido por tratamento mecânico sob alto cisalhamento ou alta pressão, algumas vezes associado a um tratamento químico prévio. A produção de nanocristais de celulose possui baixo rendimento e ainda um alto preço, sendo que já existem iniciativas para a produção em escala industrial. O preço praticado hoje está em cerca de 250 US\$ por libra [19], e a empresa canadense CelluForce prevê um custo de 25 US\$/kg após o escalonamento e otimização da produção. As nanofibrilas de celulose já estão sendo produzidas em escala piloto no Brasil pela Suzano – Papel e Celulose, com um potencial de produção de 100 kg/dia, com um projeto de escalonamento para grandes quantidades em cerca de 2 ou 3 anos. Ou seja, a produtividade é bem maior do que seria obtido para nanocristais, e o custo previsto é similar ao dos polímeros *commodities* (polietileno e polipropileno). Dessa forma, precisam ser exploradas possibilidades de utilização das nanofibrilas e dos nanocristais.

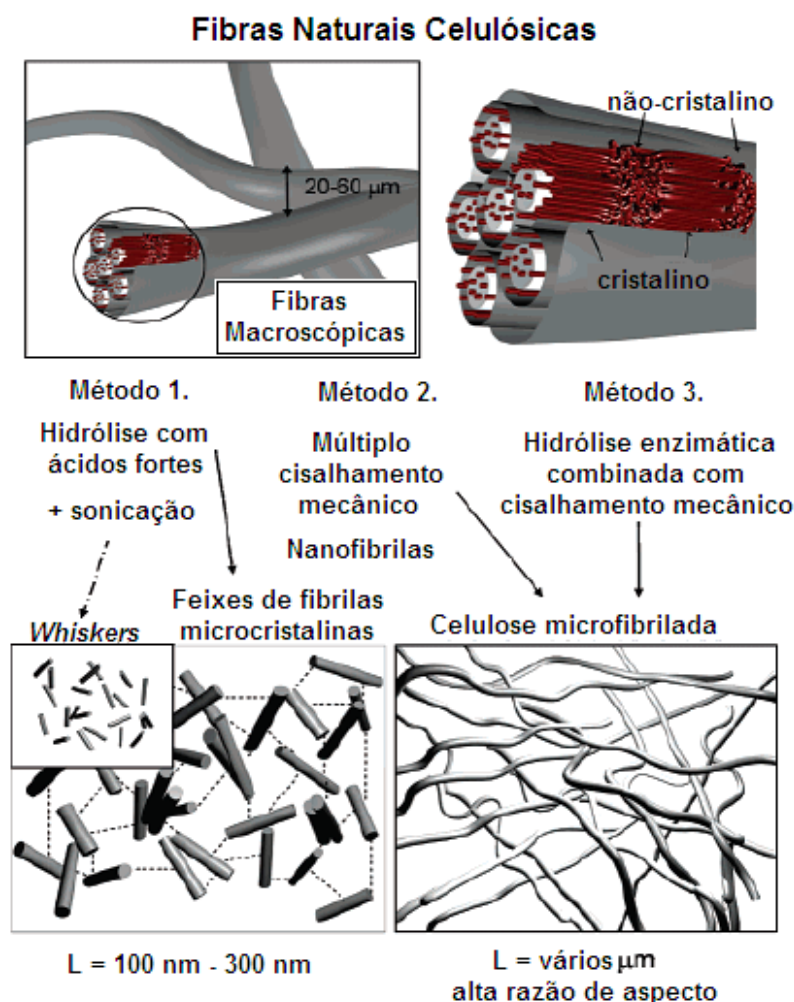


Figura 3.4 Estrutura hierárquica de fibras lignocelulósicas e diferentes metodologias para a obtenção de nanoestruturas de celulose [18].

A título de comparação, são mostradas nas Figura 3.5 e Figura 3.6 as micrografias referentes aos nanocristais e às nanofibrilas, respectivamente.

A produção de nanocompósitos reforçados com nanocristais de celulose leva também outro fator em consideração. Para que se consigam incrementos nas propriedades mecânicas, as nanoestruturas precisam estar próximas umas das outras. É preciso, portanto, que elas formem uma rede percolada através da matriz polimérica. Por definição teórica, uma rede percolada se forma quando a concentração volumétrica das partículas atinge um dado valor crítico chamado “limite ou concentração de percolação” Φ_c , na qual ocorre a transição entre uma comunicação inter-partículas “local” para uma comunicação inter-

partículas “infinita” [21]. Ou seja, as partículas deixam de atuar simplesmente como cargas individuais e passam a formar uma estrutura rígida em forma de rede através da matriz polimérica, devido aos contatos entre elas. Esta concentração de percolação varia com a forma e o tamanho das nanopartículas.

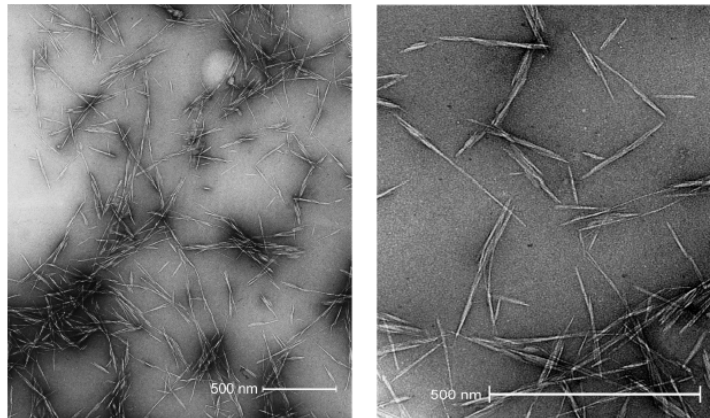


Figura 3.5 Micrografias a partir de Microscopia Eletrônica de Transmissão de *whiskers* de sisal [20].

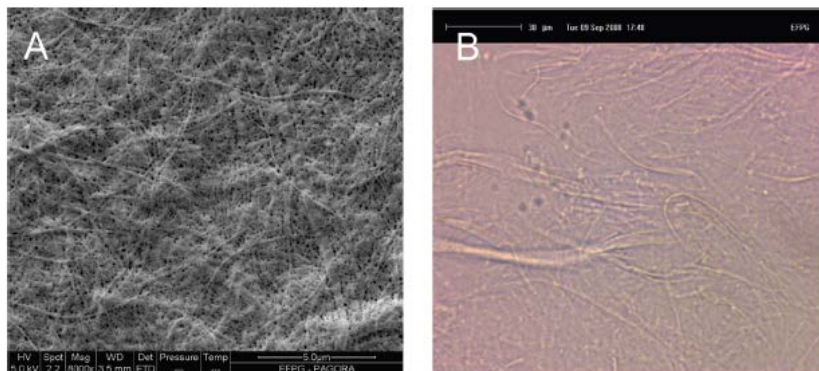


Figura 3.6 Imagem a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura (A) e de Microscopia Óptica (B) de nanofibrilas de sisal [20].

Favier e colaboradores [22] realizaram um importante trabalho com compósitos de látex reforçados com nanocristais de celulose extraídos de tunicados obtidos por *casting*. Com o propósito de entender como a rigidez elástica do compósito evoluía com o aumento da fração volumétrica dos NCC e justificar as elevadas propriedades mecânicas a altas temperaturas obtidas,

sugeriram um modelo baseado na teoria de percolação. O resultado foi a dedução de uma equação que mostra como a fração volumétrica de NCC no limite de percolação diminui drasticamente com o aumento da razão de aspecto dos nanocristais.

Do mesmo modo, Baker e seus colaboradores [23] realizaram um estudo teórico que visava estabelecer as variáveis que relacionam a geometria da nanocarga com a fração volumétrica necessária para que ocorra a percolação. O estudo conclui que quanto maior a razão de aspecto L/D da amostra, menor o limite ou concentração de percolação. Assim, partículas esféricas proporcionaram limites de percolação bem maiores do que partículas fibrilares ou aciculares. Seguindo esse raciocínio, as nanofibrilas apresentam uma razão de aspecto muito alta, pois o seu comprimento é muito maior que seu diâmetro. Dessa forma, pode-se dizer que seu limite de percolação é tão baixo que elas já estão praticamente percoladas. A dificuldade então reside na manutenção desta rede naturalmente percolada das nanofibrilas de celulose na matriz polimérica. A tendência à aglomeração das nanofibrilas após secagem cria uma condição desfavorável à sua alimentação durante o processamento no estado fundido, e sua posterior dispersão e distribuição na matriz polimérica.

3.4.1 Isolamento das nanoestruturas de celulose

O isolamento de partículas de celulose ocorre em duas etapas. O primeiro estágio é a purificação e pré-tratamento de homogeneização da fonte de celulose para que ela possa reagir mais consistentemente nos tratamentos subsequentes. Os pré-tratamentos para as madeiras e plantas envolvem a remoção parcial ou completa de materiais da matriz (hemicelulose, lignina, etc.) e o isolamento das fibras individuais [17,24].

O segundo estágio envolve a separação da celulose purificada em componentes microfibrilares e/ou cristalinos. Os três tipos básicos de separação são: tratamentos mecânicos, hidrólise ácida e hidrólise enzimática. Esses métodos podem ser usados separadamente, embora na prática, para

obter a morfologia de partícula desejada, muitos desses métodos são usados em sequência ou em combinação [17,24].

Os dois processos mais comuns para isolamento de nanoestruturas de celulose são tratamento mecânico e hidrólise ácida. O tratamento empregado na polpa de celulose purificada, obtida na primeira fase, direciona o tipo de nanoestrutura a ser obtida: hidrólise ácida para obtenção de nanocristais de celulose (NCC) ou tratamento mecânico para obtenção de nanofibrilas de celulose (NFC) [11].

Como possível parte integrante do processo, realizado durante o isolamento das nanoestruturas de celulose, é feita a funcionalização química da superfície da NC, influenciando diretamente nas propriedades de suspensão, nos processos de fabricação dos compósitos e suas propriedades resultantes. Os processos de isolamento estão detalhados a seguir.

3.4.1.1 Processo de purificação e pré-tratamento de homogeneização

O primeiro estágio de isolamento das nanoestruturas de celulose consiste de métodos de polpação e branqueamento. A polpa é formada por fibras de celulose provenientes da madeira. A liberação dessas fibras da matriz de madeira pode ser feita por duas maneiras, mecânica ou quimicamente [25].

A polpação química consiste em isolar as fibras provenientes da madeira através da remoção da matriz de lignina, que impede a separação da madeira em suas fibras componentes. A delignificação é feita pela degradação das lignomoléculas, arrastando-as para a solução e removendo-as por lavagem. Porém, não existem produtos químicos que são inteiramente seletivos para a lignina. Portanto, uma certa quantidade de carboidratos (celulose e hemicelulose) é perdida no processo. A remoção completa da lignina não é possível sem deteriorar severamente os carboidratos. Após a delignificação, uma parte da lignina ainda permanece na polpa [25].

Como etapa posterior, a polpa pode ser ainda branqueada, para obter um produto mais branco, com quantidades menores de impurezas, alto grau de

cristalinidade e melhor resistência ao envelhecimento (resistência ao amarelamento e à fragilidade). Esses efeitos são principalmente conectados a lignina na polpação química. O dióxido de cloro ClO_2 é o agente oxidante mais poderoso, e também o agente branqueador mais altamente seletivo, capaz de solubilizar a lignina residual relativamente intratável. Estágios de branqueamento subsequentes podem incluir tratamentos das fibras com diferentes produtos químicos, como por exemplo, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), dióxido de cloro (ClO_2), ozônio (O_3) ou ácido peracético ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$) [26,27].

As fibras remanescentes, depois da polpação e do branqueamento, consistem em sua maior parte de polissacarídeos, especialmente de celulose. O comprimento das fibras é tipicamente em torno de 3 mm, no caso de fibras derivadas de madeiras *softwood*, e perto de 1 mm, no caso de fibras de madeiras *hardwood*, e a razão de aspecto típica é em torno de 50:1 até 100:1 em alguns casos [24].

3.4.1.2 Funcionalização da celulose

A funcionalização química das superfícies de nanoestruturas de celulose dita as propriedades de suspensão das nanoestruturas, os processos de fabricação dos compósitos e as propriedades do compósito resultante [17].

A compatibilidade química entre o material de carga e a matriz contínua possui um papel crítico tanto na dispersão da carga na matriz como na adesão satisfatória entre as duas fases de um compósito. As superfícies dos materiais celulósicos tendem a ser incompatíveis com muitos materiais termoplásticos que são comumente utilizados na produção de compósitos, como por exemplo, polietileno, polipropileno, etc. Adicionalmente, a tendência das fibras celulósicas em absorver água pode ser considerada como indesejável em muitas aplicações potenciais dos compósitos. Muitas pesquisas têm sido feitas com relação a modificações químicas, especialmente aquelas em que as fibras celulósicas macroscópicas podem conferir menos hidrofobicidade e mais

miscibilidade com matrizes olefínicas, adicionalmente a um aumento da área de superfície efetiva [24].

Os métodos de modificação de superfície das nanoestruturas de celulose (Figura 3.7) se baseiam na funcionalidade da superfície da celulose natural envolvendo os grupos hidroxila, ou na funcionalidade derivada da síntese de nanoestruturas como uma “alavanca” para a modificação. Existem diversas pesquisas realizadas até o momento sobre modificação das nanoestruturas de celulose por causa do esforço em dispersá-las e compatibilizá-las [17]. Esterificações e silanizações são as mais comumente utilizadas na preparação de materiais celulósicos para uso em compósitos.

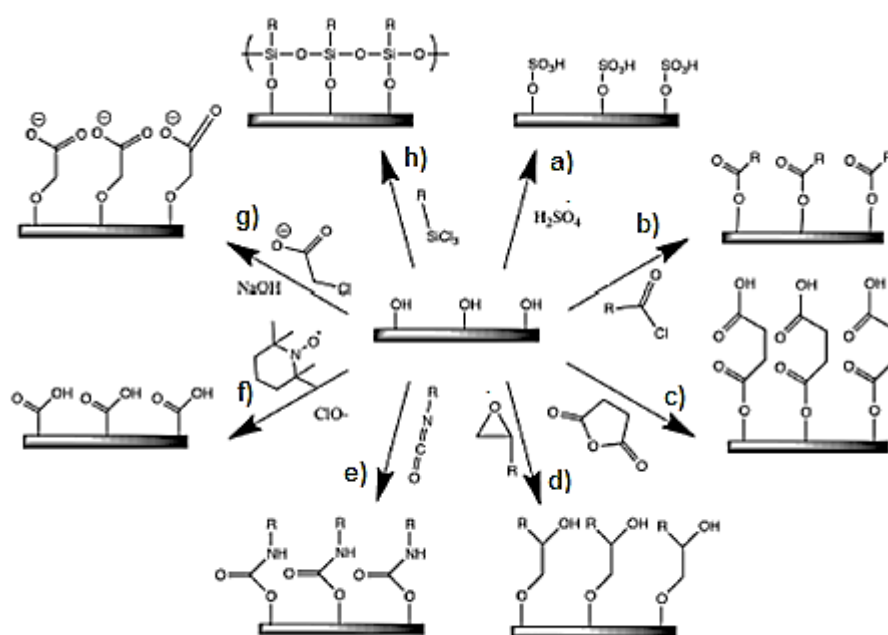


Figura 3.7 Modificação química das superfícies das nanoestruturas de celulose: (a) tratamento com ácido sulfúrico fornece grupo éster sulfato, (b) ácidos carboxílicos halogênicos criam ligações éster, (c) anidridos ácidos criam ligações éster, (d) epóxidos criam ligações éter, (e) isocianatos criam ligações uretanas, (f) oxidação com hipoclorito mediada por TEMPO cria ácidos carboxílicos, (g) ácidos acéticos halogenados criam superfícies carboximetiladas, e (h) clorosilanos criam uma camada oligomérica com silício [17].

Outras opções incluem: o uso de reagentes bifuncionais, que produzem uma funcionalidade reativa adicional à parte da molécula que reage com a

superfície da fibra; ativação da superfície, com a formação de ligações entre as fases; entre outras [24,28].

3.4.1.3 Oxidação mediada por TEMPO

Um procedimento bem conhecido para funcionalizar polissacarídeos é a conversão química eficiente e seletiva através de oxidação catalítica de grupos alcoólicos primários hidroxilas em grupos aldeído, cetona e/ou carboxílicos usando o radical estável nitroxila 2,2,6,6-tetrametilpiperidino-1-oxilo (TEMPO) em meio aquoso, a temperatura ambiente, e sob condições moderadas [29]. TEMPO e seus análogos são solúveis em água e disponíveis comercialmente [30].

Muitos estudos relacionados têm sido feitos nas últimas duas décadas. Em quase todos eles, o sistema estabelecido de NaClO/NaBr tem sido utilizado como oxidante primário. Nesse processo, TEMPO e seu cátion oxoamônio (o verdadeiro oxidante) são reduzidos para N-hidroxiderivativo que é continuamente reoxidado por hipoclorito de sódio, permitindo assim o uso de TEMPO em quantidades catalíticas [29]. De Nooy e seus colaboradores foram os primeiros a aplicar a oxidação mediada por TEMPO para polissacarídeos solúveis em água por conversão regioseletiva de hidroxilas primárias C6 para grupos carboxílicos. Nesse sistema, quantidades catalíticas de TEMPO e NaBr foram dissolvidas em soluções de polissacarídeos em pH 10-11, e a oxidação foi iniciada pela adição de solução de NaClO como oxidante primário [31]. A eficiente conversão de grupos primários hidroxilas em carboxilatos *via* aldeídos procede de acordo com o mecanismo de reação mostrado na Figura 3.8 (a) [30].

De acordo com o esquema mostrado na Figura 3.8 (b), as hidroxilas primárias C6 da celulose são oxidadas por grupos carboxilato C6 por oxidação TEMPO/NaBr/NaClO em água a pH 10-11. O processo de oxidação pode ser monitorado a partir de padrão de consumo de NaOH aquoso, que é continuamente adicionado à reação de mistura para manter o pH em 10 durante a oxidação.

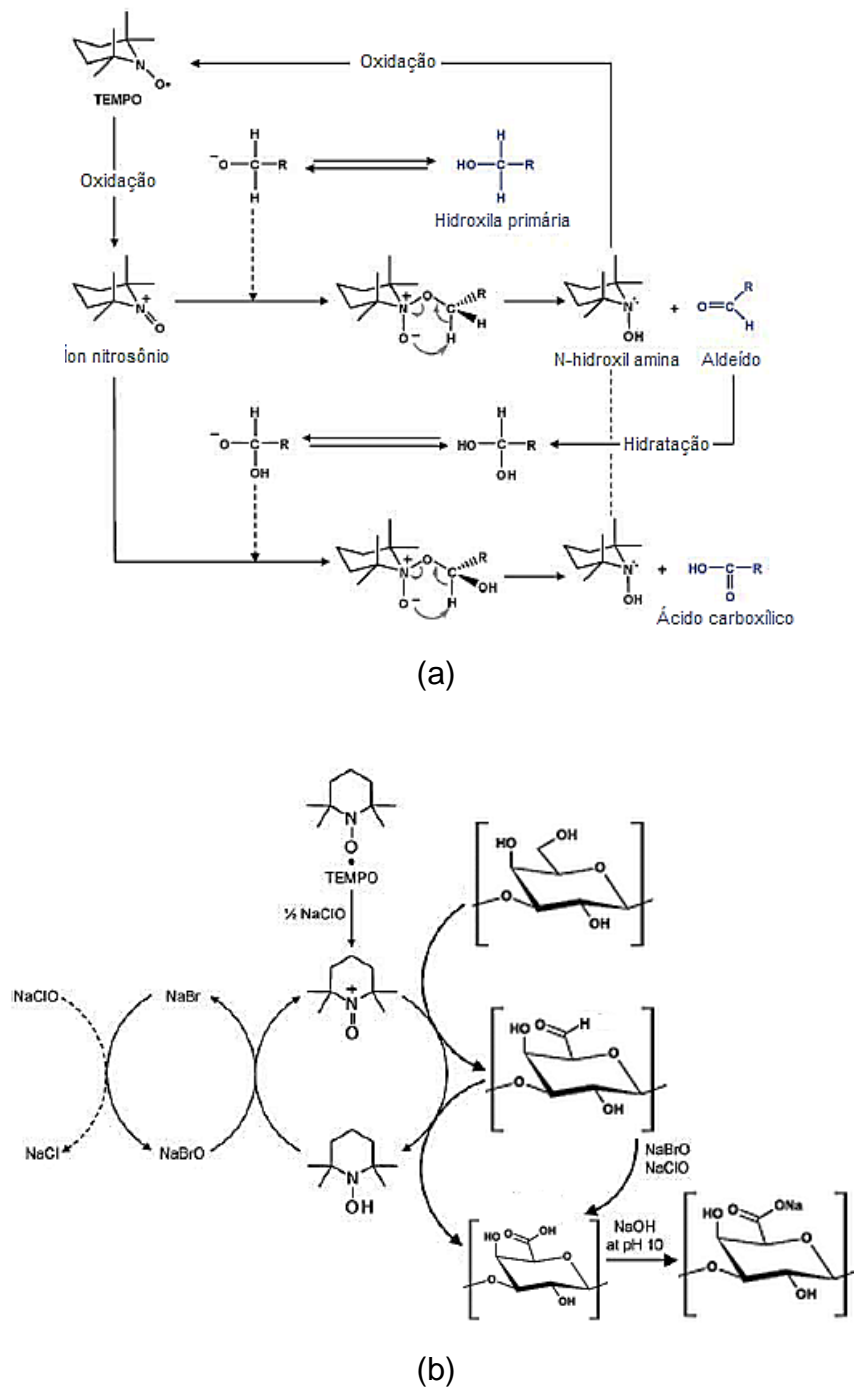


Figura 3.8 (a) Oxidação mediada por TEMPO de hidroxilas primárias em grupos carboxilato via aldeídos; (b) Oxidação regioseletiva de hidroxilas primárias C6 da celulose em grupos carboxilato C6 por oxidação TEMPO/NaBr/NaClO em água a pH 10-11 [30].

Como pode ser observado na Figura 3.9, uma em cada duas unidades de glucosil nas cadeias de celulose na superfície das microfibrilas são

convertidas em grupos carboxilato C6 por oxidação. Assim, a oxidação mediada por TEMPO é uma modificação de superfície regioesletiva de microfibrilas cristalinas de celulosas naturais e permite a formação de grupos carboxilato aniônicos em altas densidades na superfície das microfibrilas [30]. A facilidade de desintegração das nanofibrilas é atribuída às forças repulsivas interfibrilares geradas pelos grupos carboxilatos superficiais. Portanto, antes do tratamento de desintegração das celulosas nativas, essa modificação das fibrilas de celulose com radical TEMPO é comumente realizada para preparar fibrilas individualizadas sem agregação significativa. Essa modificação torna possível diminuir a adesão entre as fibrilas de celulose através da prevenção da formação de ligações de hidrogênio interfibrilares.

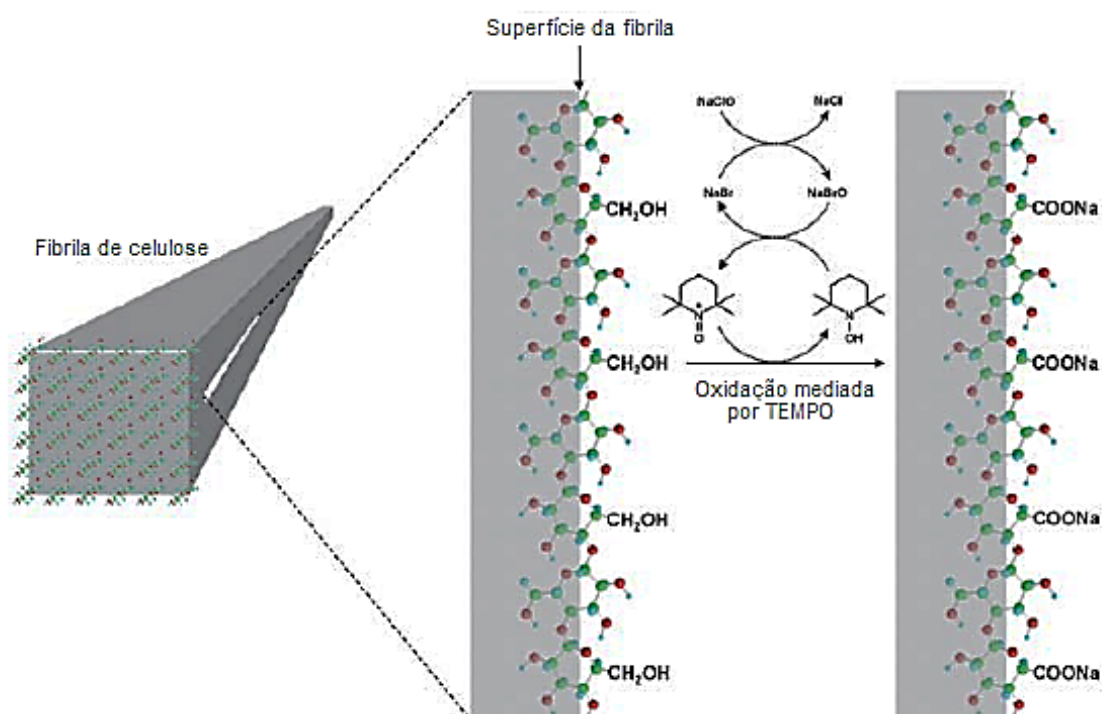


Figura 3.9 Modelo esquemático de oxidação de hidroxilas primárias C6 nas superfícies das microfibrilas de celulose naturais em grupos carboxilatos C6 usando o sistema TEMPO/NaBr/NaClO [30].

3.4.1.4 Processo de isolamento de nanofibrilas de celulose

Processos mecânicos como homogeneizadores de alta-pressão, moedores/refinadores, esmagamento criogênico, tratamentos ultrassônicos de alta intensidade e microfluidização tem sido utilizados para extrair nanofibrilas de celulose. Em geral, esses processos produzem alto cisalhamento que causa clivagem transversal ao longo do eixo longitudinal da estrutura microfibrilar da celulose, resultando na extração de nanofibrilas de celulose [17].

Um dos processos mais eficientes para se tratar mecanicamente as fibras de celulose é através de moinho de fricção por discos de moagem. O moinho possui dois discos de cerâmica não porosa com uma folga ajustável entre os discos superior e inferior. Enquanto o disco de moagem superior é fixo, o inferior rotaciona em alta velocidade. Esses discos têm superfícies ajustadas com barras e ranhuras contra as quais as fibras são submetidas a tensões cíclicas repetitivas. O material bruto é alimentado em um alimentador e disperso por força centrífuga para dentro da folga entre as pedras de moagem, onde ele é moído em partículas ultrafinas, depois de ser submetido a forças de compressão, cisalhamento e fricção. Durante a moagem, a fibrilação das fibras de celulose é obtida pela passagem da pasta de celulose branqueada, quimicamente modificada ou não, entre a pedra de moagem estática e a pedra de moagem rotativa (Figura 3.10), girando a cerca de 1500 rpm e projetada para fornecer tensão de cisalhamento para o eixo longitudinal da fibra [32].

Iwamoto e colaboradores realizaram dez passagens por tratamento de moagem e obtiveram nanofibras de celulose de 50-100 nm de extensão. Porém, observou-se que houve degradação das fibras de polpa resultantes de forças de alto cisalhamento geradas pelas pedras de moagem. Por causa da complicada estrutura multicamadas das fibras e das ligações de hidrogênio interfibrilares, o material obtido por esse método consiste de agregados de nanofibras com uma distribuição ampla em largura [32].

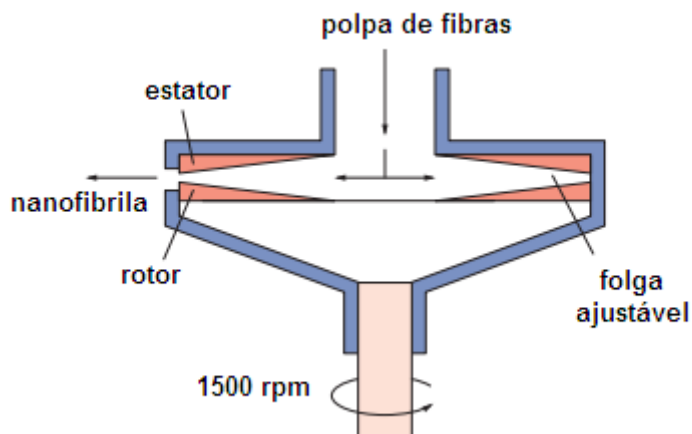


Figura 3.10 Esquema do processo de moagem por fricção por discos de moagem [32].

Um processo de extração eficiente das nanofibras de celulose da madeira, com uma largura uniforme de 15 nm, foi proposto por Abe e colaboradores usando um tratamento mecânico simples. Após remover a lignina e a hemicelulose, observou-se microscopicamente a presença de feixes de microfibrilas individualizadas de aproximadamente 15 nm de largura. Porém, como a amostra ainda manteve a configuração celular inicial, a pasta foi submetida a um tratamento mecânico. O tratamento de moagem foi realizado com material em suspensão aquosa, evitando assim que ligações de hidrogênio irreversíveis se formassem entre os feixes de celulose [32].

3.5 Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) – PHBV

Polihidroxicarboxilatos (PHAs) são naturalmente produzidos por microorganismos como uma reserva de carbono ou energia [33]. Estudos biotecnológicos revelaram que o homopolímero polihidroxibutirato (PHB) é produzido sob condições balanceadas de crescimento, quando as células se tornam limitadas de um nutriente essencial, mas são expostas a um excesso de carbono. Dependendo do substrato de carbono e do metabolismo do microorganismo, diferentes monômeros e, portanto, copolímeros, podem ser

obtidos. Embora o PHB seja o principal polímero da família dos polihidroxicanoatos, diferentes copoliésteres de poli(hidroxiacetato-co-hidroxicanoatos) podem existir, como o poli(hidroxiacetato-co-hidroxiacetato) (PHBV), poli(hidroxiacetato-co-hidroxiacetato) (PHBHx), poli(hidroxiacetato-co-hidroxiacetato) (PHBO) e poli(hidroxiacetato-co-hidroxiacetato) (PHBOd) [34]. Com o progresso na biotecnologia, é possível que bactérias recombinantes e até plantas produzam esses polímeros [33]. Porém, o processo de recuperação, isto é, as etapas de extração e purificação, são decisivas para obter um PHA altamente puro, e isso explica porque esses polímeros ainda são muito caros. Assim, de acordo com a rota de síntese, podem-se obter estruturas diferentes, isotáticas com estereosequências aleatórias para os copoliésteres bacterianos, e com blocos parcialmente estereoregulares para os copoliésteres sintéticos [34].

O polihidroxiacetato (PHA), cuja estrutura química é mostrada na Figura 3.11 (a), é um poliéster biotecnologicamente produzido que constitui uma reserva de carbono em uma ampla variedade de bactérias. Pode ser degradado para água e dióxido de carbono sob condições ambientais por uma variedade de bactérias e tem muito potencial para aplicações de plásticos degradáveis ambientalmente. Porém, ele apresenta algumas desvantagens comparadas com plásticos convencionais, por exemplo, fragilidade, janela de processabilidade estreita, e cristalização lenta. Com o intuito de melhorar essas propriedades, polihidroxiacetato e polihidroxiacetato são biossintetizados em um copolímero poli(hidroxiacetato-co-hidroxiacetato) (PHBV), cuja estrutura química é mostrada pela Figura 3.11 (b).

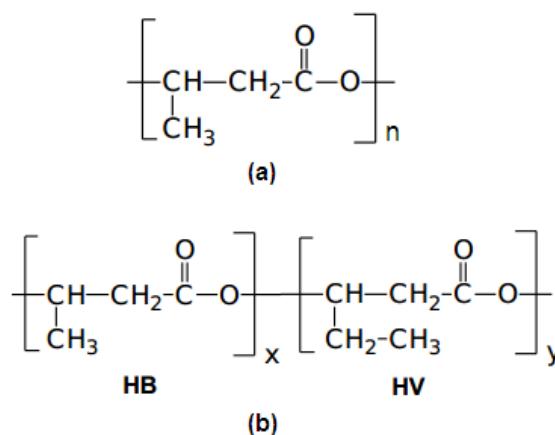


Figura 3.11 Estrutura química do (a) PHB e do (b) PHBV [37].

Copolímeros de PHBV foram primeiramente manufacturados em 1983 com a intenção de se tornarem substitutos biodegradáveis para os plásticos comumente utilizados na fabricação de diversos recipientes. As aplicações atuais e potenciais do PHB e seus copolímeros são em recipientes de óleo para motor e materiais para revestimento de papel. PHBVs são polímeros altamente cristalinos com ponto de fusão e temperatura de transição vítrea similares à do polipropileno (PP). Devido às características de biodegradabilidade, através de meios naturais e intermediários atóxicos, e a melhor processabilidade em relação ao PHB, copolímeros de PHBV tem sido desenvolvidos e comercializados como candidatos ideais para a substituição de materiais poliméricos não biodegradáveis em aplicações de mercado. Porém, o alto custo, a pequena diferença entre as temperaturas de degradação térmica e de fusão, e especialmente a baixa resistência ao impacto próximo à temperatura ambiente e abaixo dela, devido a alta cristalinidade e relativamente alta transição vítrea, tem inviabilizado sua maior aplicação comercial. Existe a possibilidade de degradação térmica em temperaturas na região do ponto de fusão (no caso do PHB, o ponto de fusão avaliado pela técnica de DSC é de 180°C). Porém, o ponto de fusão pode ser diminuído com a variação do teor de PHV (Tabela 3.3) [35,36].

A resistência ao impacto, o módulo de elasticidade, e a cristalinidade de copolímeros de PHBV, entre outras propriedades, são reguladas pela porcentagem de HV [35], como pode ser observado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Propriedades do PHBV em função da quantidade de HV [38].

Propriedades	HV (%)		
	5	8	12
Módulo de elasticidade (GPa)	1,0	0,9	0,5
Resistência à tração (MPa)	31	28	23
Deformação na ruptura (%)	8	15	35
Resistência ao impacto Izod (J/m)	60	98	200
Cristalinidade (%)	53,8	46,0	36,4
Temperatura de fusão (°C)	173,5	166,1	165,5

Copolíesteres de PHB com PHV apresentam maior flexibilidade em relação aos polímeros individuais. Os dois monômeros no copolímero cocrystalizam, um fenômeno pouco usual para comonômeros de diferentes estruturas em polímeros. Os cocrystalis se formam mais lentamente que os cristais do homopolímero PHB, a cristalinidade é então diminuída, e a temperatura de fusão é reduzida nos copolímeros. A diminuição na taxa de cristalização pode ser um problema para a produção de compósitos em relação ao tempo de processo em equipamentos de processamento típicos. Adicionalmente, as temperaturas de transição de vítrea dos copolímeros são diminuídas proporcionalmente à quantidade de comonômero incluída. Isso é benéfico ao aumento da flexibilidade de biopolíesteres [36].

Os copolímeros PHBV apresentam um fenômeno chamado de “isodimorfismo”. Os requisitos de rede do HB e as grandes unidades de HV são tais que os copolímeros não podem cristalizar em estruturas cristalinas únicas; ao invés disso, existem dois tipos de rede, a rede do PHB e a rede do PHV. Abaixo de um teor de HV de aproximadamente 40% os copolímeros cristalizam com um tipo de rede do PHB, acima disso os copolímeros adotam um tipo de rede do PHV. No ponto de transição os dois tipos de rede podem coexistir [39]. Uma consequência desse isodimorfismo é que a cristalinidade dos copolímeros HB-HV permanece consistentemente alta através de toda faixa de teor de HV. Valores de cristalinidade maiores que 60% são típicos [39].

Em comparação com outros termoplásticos semicristalinos produzidos comercialmente, PHB e os copolímeros PHBV tem densidade de nucleação notavelmente baixa na ausência de agentes nucleantes introduzidos

deliberadamente. Essa baixa densidade de nucleação, que na prática significa que é possível o crescimento de esferulitos grandes na cristalização a partir do fundido, é atribuída à pureza do polímero produzido por fermentação, e em particular à ausência de resíduos catalíticos inorgânicos. Esferulitos de dimensões grandes usualmente conduzem a uma fragilidade indesejada nos polímeros, e os polímeros de PHBV não são exceção. Além disso, uma vez que a taxa total de cristalização é dependente da taxa de crescimento do esferulito e da densidade de nucleação, a baixa densidade de nucleação alcançável através da nucleação homogênea conduz a tempos de ciclo excessivamente longos em processos de fabricação como moldagem por injeção [39].

Felizmente, existem diversos métodos pelos quais a densidade de nucleação pode ser aumentada para valores aceitáveis. Um método prático é adicionar agentes que irão atuar como sítios de nucleação heterogênea [39]. Srithep e colaboradores [40] obtiveram nanocompósitos biodegradáveis de nanofibrilas de celulose como reforço para a matriz de PHBV, e avaliaram diversas propriedades desse material, inclusive o comportamento na cristalização. Masterbatch de PHBV seco com 15% de nanofibrilas foi diluído em diversos teores de nanofibrilas por extrusão. Verificou-se que a temperatura de cristalização durante o primeiro ciclo de resfriamento foi maior com a adição de nanofibrilas. O aumento inicial seguido de diminuição das temperaturas de cristalização com aumento no teor de nanofibrilas pode ser resultado de dois fatores concorrentes: melhor nucleação de cristalização e degradação do material devido às nanofibrilas. O grau de cristalinidade do PHBV aumentou levemente no primeiro ciclo de aquecimento, mas diminuiu no segundo ciclo de aquecimento com a adição das nanofibrilas. Esse aumento na cristalinidade foi devido ao efeito nucleante das nanofibrilas. O aumento na cristalinidade de matrizes poliméricas pela adição de nanofibrilas poderia também aumentar o módulo em tração de nanocompósitos. Se as lamelas cristalinas se formarem em temperaturas mais altas, apresentarão tamanhos maiores, e poderão contribuir também para o aumento em resistência à tração e módulo de Young [41].

O homopolímero HB e os copolímeros com HV exibem taxas de degradação relativamente rápidas a temperaturas próximas ao ponto de fusão do homopolímero (180°C). Um aumento no teor de HV no copolímero leva a uma redução no ponto de fusão. A conseqüente redução na temperatura de fusão do processamento significa que, para tipos de copolímeros comercialmente importantes, pode ocorrer uma diminuição nas taxas de degradação [39].

3.6 Nanocompósitos baseados em celulose

Devido a sua abundância, biodegradabilidade e relativamente baixo custo, existe uma história significativa de utilização de fibras de celulose a partir de plantas como reforço em materiais compósitos. Porém, a aplicação de fibras celulósicas nanométricas para esse propósito é uma área de pesquisa relativamente nova [42].

Além das características mencionadas anteriormente, o uso de estruturas de celulose como fase de reforço em nanocompósitos tem outras numerosas vantagens bem conhecidas, como por exemplo, baixa densidade, natureza renovável, baixo consumo de energia, elevadas propriedades específicas, baixa abrasividade durante o processamento, superfície relativamente reativa que pode ser usada para enxertia de grupos específicos, e disponibilidade quase ilimitada. Para aplicações de reforço, assim como fibras de celulose, nanoestruturas de celulose apresentam algumas desvantagens, por exemplo, alta absorção de umidade, incompatibilidade com a maioria das matrizes poliméricas hidrofóbicas, e limitação de temperatura de processamento. De fato, materiais lignocelulósicos começam a degradar por volta de 200°C, restringindo o tipo de matriz que pode ser usada em associação com cargas naturais [16].

As propriedades de compósitos reforçados com fibras dependem de muitos fatores, incluindo tamanho da fibra, adesão fibra/matriz, fração volumétrica da fibra, razão de aspecto da fibra, orientação da fibra, e eficiência

de transferência de tensão através da interface. O teor de fibra nos compósitos é um fator crítico já que a aglomeração de fibras através de ligações de hidrogênio tende a ocorrer a elevados níveis de carregamento [41].

Uma desvantagem relacionada ao uso de nanocristais de celulose em nanocompósitos poliméricos é a sua inerente dificuldade de se dispersar em meios apolares, por causa de sua superfície polar [42]. Em outras palavras, a incorporação dessas estruturas como reforço tem sido limitada principalmente a ambientes aquosos e solventes polares. Duas técnicas diferentes podem ser usadas para preparar filmes de nanocompósitos de polissacarídeos: evaporação de solvente aquoso ou orgânico por moldagem por solução, e extrusão com nanopartículas de celulose anteriormente liofilizadas [11].

A primeira técnica é a mais comumente utilizada, e três sistemas podem ser distinguidos dependendo do polímero usado como matriz, isto é: polímeros solúveis em água, emulsões poliméricas, e polímeros não hidrossolúveis [11]. Observa-se na literatura o efetivo reforço de nanoestruturas de celulose em matrizes poliméricas na maioria dos sistemas obtidos por solução e evaporação do solvente (*casting*) [43].

Patrício e colaboradores [44] prepararam bionanocompósitos de PHB com nanocristais de celulose (NCCs) dispersando-os em plastificante polietileno glicol (PEG) e incorporando subsequentemente essa suspensão de NCCs/PEG na matriz através do método de *casting*, utilizando clorofórmio como solvente. As propriedades térmicas dos nanocompósitos indicaram um alargamento na janela de processamento em comparação com o PHB puro. Os nanocompósitos apresentaram um aumento expressivo no nível de deformação (50 vezes comparado com o PHB puro), sem uma perda significativa da resistência à tração com a incorporação de pequenas quantidades de NCCs no nanocompósito final (mais de 0,45% em peso).

A segunda maneira de obter nanocompósitos reforçados com nanopartículas de celulose é por extrusão. Do ponto de vista tecnológico, é importante realizar o processamento destes bionanocompósitos por processos convencionais de processamento de termoplásticos em escala industrial baseados principalmente em extrusão e injeção, que exigem alta produtividade

e, neste contexto, diversos desafios devem ser ainda sobrepostos. Devido à baixa temperatura de degradação térmica das nanoestruturas de celulose, um fator limitante se define na escolha de matrizes que possuam temperaturas de processamento no estado fundido inferiores às de início de degradação das nanoestruturas. Neste quesito, os biopolímeros são adequados, pois a maioria deles possui temperatura máxima de processamento em torno de 190°C. Também é preciso cuidado com as condições de processamento, em especial o perfil de elementos da rosca dupla em extrusão e velocidade de rotação da mesma, de forma a evitar o cisalhamento excessivo e assim, o aquecimento viscoso da massa polimérica.

Azouz e colaboradores [2] apresentaram um método de extrudar filmes de materiais nanocompósitos de uma matriz polimérica apolar (polietileno de baixa densidade – PEBD) e nanocristais de celulose (NCCs) utilizando polióxido de etileno de alta massa molecular (PEO). As propriedades reológicas da dispersão de NCCs nas soluções aquosas de PEO foram analisadas e um comportamento peculiar foi observado. A viscosidade da suspensão primeiro diminuía e depois aumentava com o aumento da concentração de nanocristais em teores de 3, 6 e 9% em peso. Este comportamento foi atribuído à ocorrência de adsorção das cadeias de PEO na superfície das nanofibrilas. O aumento no teor das nanoestruturas leva a um aumento na área específica disponível, e menos cadeias de PEO livres estão disponíveis na solução. A concentração de 6% em peso corresponde então a uma concentração crítica de NCCs, suficiente para absorver todas as cadeias de PEO disponíveis. Foi realizada a liofilização da dispersão de PEO adsorvido em NCC, e o liofilizado resultante foi extrudado com PEBD. Comparado com os nanocompósitos com NCCs puros, foi observada um aumento na dispersão e estabilidade térmica. Esse método simples e físico constitui uma abordagem interessante para extrudar nanocompósitos com uma matriz polimérica hidrofóbica e NCCs aplicável à escala industrial.

Dando continuidade ao trabalho anterior, Lin e Dufresne [4] usaram uma reação de carboxilação-amidação para que cadeias curtas de polietileno glicol (PEG) pudessem ser enxertadas na superfície dos nanocristais, imobilizando

as longas cadeias de PEO nos nanocristais modificados através de adsorção física e emaranhamentos. Dessa forma, duas camadas poliméricas poderiam melhorar a estabilidade térmica dos NCCs, e a superfície das cadeias poliméricas poderia promover uma dispersão e compatibilização significativa nos nanocompósitos extrudados. Análise reológica mostrou melhor adsorção de PEO nos nanocristais enxertados com PEG do que os NCCs sem modificação. Resultados de AFM e MEV revelaram dispersão homogênea e boa compatibilidade dos nanocristais modificados na matriz polimérica de poliestireno.

A extrusão é um método recente utilizado para preparar esses tipos de nanocompósitos, e por isso poucos estudos foram feitos nessa área até o momento. A conclusão a partir desses estudos é que a extração dos nanorreforços à partir de das fibras naturais e as técnicas de processamento tem sido limitadas a escala laboratorial. Portanto, será importante desenvolver novas técnicas de processamento que tornarão possível uma produção industrial. Nesse caso, seria ideal trabalhar com as estruturas de celulose secas para alimentação em larga escala. De fato, quando essas nanoestruturas de polissacarídeos são secas, fortes ligações de hidrogênio se estabelecem, e muitas vezes são formados agregados, limitando o reforço nanométrico [42]. Dessa forma, essa técnica, apesar de promissora e altamente produtiva, ainda precisa ser muito estudada, tornando-se assim mais um dos desafios do presente trabalho.

3.6.1 Nanocompósitos de PHBV e nanoestruturas de celulose

Nos últimos cinco anos, algumas pesquisas têm sido realizadas com enfoque no estudo de nanocompósitos de PHBV reforçados com nanocristais e com nanofibrilas.

Ten e colaboradores [45] investigaram as propriedades de compósitos de PHBV e nanocristais preparados por *casting*. Verificaram que os nanorreforços são agentes de nucleação eficazes do PHBV devido ao

decréscimo da temperatura de cristalização a frio, determinada por DSC e também por meio da microscopia óptica. O módulo de armazenamento desse polímero aumentou com a adição dos nanocristais, especialmente em temperaturas acima da T_g do PHBV. Mais recentemente, este mesmo grupo [46] mostrou que na presença de 2,3% de nanocristais na constituição do compósito a resistência à tração passou de 27 MPa para 36 MPa e o módulo elástico de 1,3 para 2,0 MPa. Nessa concentração, o módulo de armazenamento aumentou de 1,8 GPa para cerca de 3,4 GPa a 10 °C. Para as outras concentrações testadas não foram verificados aumentos nas propriedades mecânicas uma vez que, por MET, constatou-se uma aglomeração dos nanocristais.

Yu e colaboradores [47] verificaram que os nanocristais são bastante efetivos como agente de nucleação do PHBV, induzindo a um aumento na temperatura de fusão cristalina. A cinética de cristalização não-isotérmica mostrou que a taxa de cristalização total do PHBV nos nanocompósitos foi mais alta do que a do PHBV puro. Por outro lado, foi verificada uma diminuição na cristalinidade e no tamanho dos esferulitos de PHBV. Além disso, medidas de ângulo de contato mostraram o aumento da hidrofiliabilidade dos nanocompósitos a base de PHBV.

Yu e colaboradores [48] continuaram o trabalho anterior preparando nanocompósitos a base de PHBV e nanocristais. Foram observados aumentos nas propriedades mecânicas da matriz, como o aumento de 149% na tensão de ruptura e 250% no módulo de Young obtidos para o nanocompósito com 10% em massa de nanocristais, comparado ao PHBV puro. Segundo os autores, essas melhorias significativas foram atribuídas ao elevado módulo e alta resistência dos NCC como reforço nanométrico, e principalmente às interações por ligações de hidrogênio intermoleculares fortes estabelecidas entre os nanocristais de celulose e a matriz de PHBV, e induzidas pela obtenção de excelentes dispersões de NCCs na matriz de PHBV pelo procedimento de troca de solvente.

Jiang e colaboradores [49] prepararam nanocristais de celulose (NCCs) a partir de celulose microcristalina (CMC). Compósitos de PHBV/NCC foram

fabricados pelo método *casting* usando N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente. Foram obtidas dispersões homogêneas de nanocristais na presença de polietileno glicol (PEG) como compatibilizante, e os compósitos exibiram maiores resistências à tração e módulos, e um aumento na temperatura de transição vítrea. Fez-se também uma tentativa de processamento dos compósitos de PHBV/NCC por extrusão e moldagem por injeção. Apesar do uso de PEG, aglomerados de NCC se formaram durante a liofilização e não puderam ser quebrados e bem dispersos pelo processo de extrusão. Como resultado, os nanocompósitos processados por extrusão exibiram uma diminuição na resistência à tração e a temperatura de transição vítrea permaneceu constante. CMC também foi tratada por homogeneizador mecânico de alta velocidade para reduzir o tamanho de partícula para a escala nanométrica. Essa CMC homogeneizada (HCMC) foi incorporada ao PHBV por extrusão e injeção nas mesmas condições. Os compósitos obtidos tiveram propriedades similares às dos compósitos de PHBV/NCC devido a pobre dispersão do HCMC.

Srithep e colaboradores [40] prepararam nanocompósitos de PHBV e nanofibrilas de celulose por processamento no estado fundido. Propriedades mecânicas, comportamento na cristalização, solubilidade de dióxido de carbono, estabilidade térmica e degradação foram avaliados. As nanofibrilas aumentaram o módulo do PHBV de 1,7 GPa, referente ao PHBV puro, para 3,2 GPa, referente ao PHBV com 10% de nanofibrilas. Porém a tenacidade diminuiu à medida em que o teor de nanofibrilas aumentou. Verificou-se que a adição de nanofibrilas ao PHBV aumentou a temperatura de cristalização e de transição vítrea, mas também causou a degradação hidrolítica do PHBV, provavelmente devido à umidade residual das nanofibrilas.

Apesar dos estudos realizados até o momento, a literatura nessa área é ainda escassa e essa ciência é por enquanto incipiente. Portanto, deve-se enfatizar que há muito a ser feito até que se consigam resultados relevantes e promissores, e que possam levar esses materiais a uma maior abrangência de consumo e utilização em escala industrial.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Isolamento e funcionalização das nanofibrilas de celulose

As nanofibrilas de celulose foram isoladas a partir de resíduos de madeiras de árvores pioneiras da Amazônia. A madeira da árvore de balsa (*Ochroma pyramidale*) foi doada pela empresa Orion Madeira Balsa, de Santa Cruz da Conceição – SP, e a de surucucumirá (*Spathelia excelsa*) foi retirada da reserva científica de Duque, do INPA, próximo a Manaus – AM, ambas na forma de pó de serra.

Os produtos químicos hidróxido de sódio, ácido acético, e clorito de sódio, utilizados na preparação das nanofibrilas de celulose, foram adquiridos pela Sigma-Aldrich (Brasil).

Para funcionalização das fibras foi utilizado 2,2,6,6-tetrametilpiperidino-1-oxilo (TEMPO) adquirido pela Sigma-Aldrich (Brasil). Os reagentes brometo de sódio, hidróxido de sódio e ácido clorídrico, utilizados na reação de oxidação, foram adquiridos pela Sigma-Aldrich (Brasil); o hipoclorito de sódio, usado na mesma reação, foi adquirido pela São Carlos Química.

Produção dos nanocompósitos a partir de solução (casting)

Para a preparação das formulações por *casting* foi utilizado como matriz polimérica o PHBV em pó do lote FE-161. O solvente utilizado para o PHBV foi o clorofórmio, adquirido pela Sigma-Aldrich (Brasil).

As nanofibrilas de celulose que atuariam como fase de reforço foram as extraídas da Amazônia (isoladas e funcionalizadas) na parte inicial do trabalho.

Como dispersante foi utilizado o polietileno glicol (PEG), de massa molar 200 g/mol, adquirido pela Sigma-Aldrich (Brasil). Sua estrutura química está mostrada na Figura 4.1.

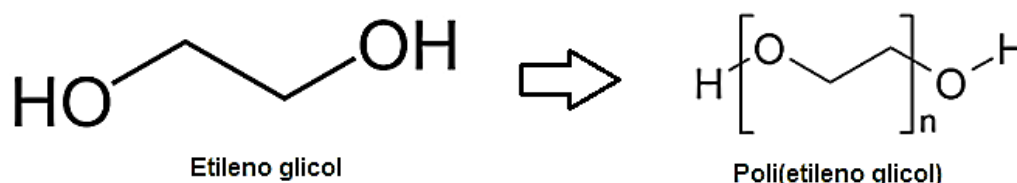


Figura 4.1 Estrutura química do PEG.

Produção dos nanocompósitos a partir do fundido (análise preliminar – reometria de torque)

Para a preparação das formulações por reometria de torque no misturador de câmara interna de marca Haake foi utilizado como matriz o PHBV em pó da fermentação FE-161, com 5 % em mol de monômero hidroxivalerato, produzido pela PHB Industrial S/A localizada em Serrana-SP. Suas propriedades e características gerais encontram-se listadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Ficha técnica do PHBV FE-161 [50].

Propriedades	Valores
Densidade (ASTM D792)	1,23 g/cm ³
Índice de fluidez (ASTM D1238, 190 °C, 2,160 g)	pó: 11,3 g/10min extrudado: 11,5 g/10min
Resistência à tração (ASTM D638)	30,2 MPa
Alongamento na ruptura em tração (ASTM D638)	3,86 %
Módulo de elasticidade em tração (ASTM D638)	2,76 GPa
Resistência ao impacto Izod com entalhe (ASTM D256, 23 °C)	14,7 J/m
% de cristalinidade	47 %
Temperatura de fusão	170,9 °C
Teor de cinzas	0,42 %

Devido a pouca quantidade de nanofibrilas obtidas no processo de extração, foi necessário adquirir uma quantidade maior para ser utilizada na produção dos nanocompósitos a partir do estado fundido. Dessa forma, foi fornecido cerca de 5 kg de nanofibrilas de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) suspensas em água pela Suzano Papel e Celulose.

Como modificadores físicos do sistema, foram utilizados poli(óxido de etileno) (PEO) – Polyox™ WSR 301, polietileno graftizado com ácido acrílico

(PEgAA) - Hypod™ 1000, e anidrido maleico (AM). O PEO e o PEgAA foram doados pela Dow Brasil Sudeste Industrial Ltda, e o AM foi adquirido pela Sigma-Aldrich (Brasil). Suas estruturas químicas estão mostradas na Figura 4.2. A justificativa de escolha do PEO e PEgAA como modificadores do sistema é devido a possibilidade de formação de ligações secundárias entre os grupos funcionais polares presentes em suas moléculas e a superfície altamente polar da celulose, deixando uma sequência etilênica livre, que auxiliaria na dispersão e diminuiria a agregação das nanofibrilas. O anidrido maleico já foi utilizado em trabalhos anteriores [51] e também apresentaria reações com a superfície da celulose, como pode ser visualizado na Figura 4.3.

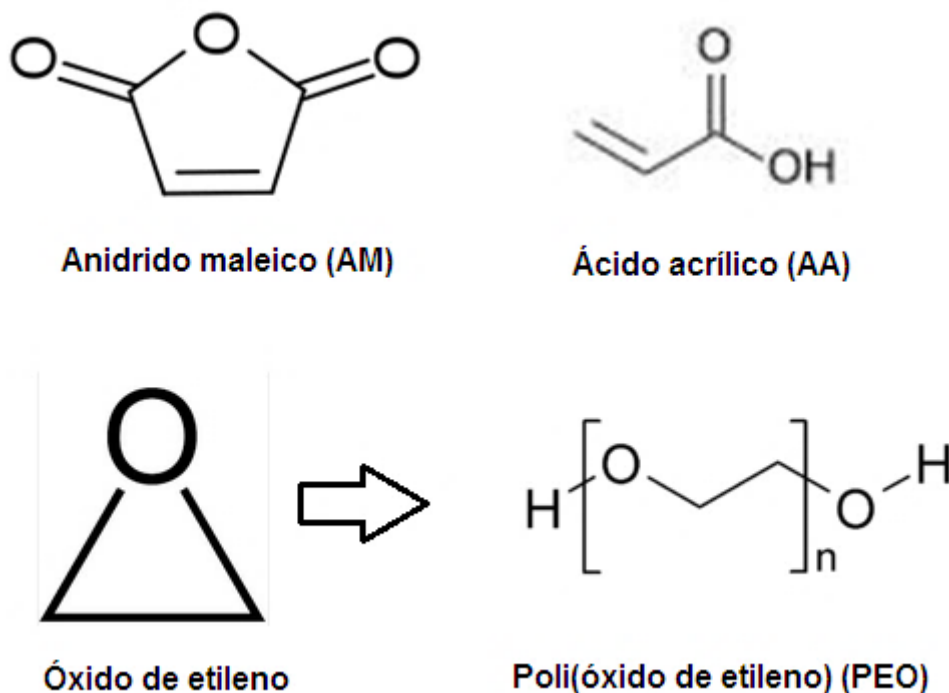


Figura 4.2 Estrutura química dos modificadores.

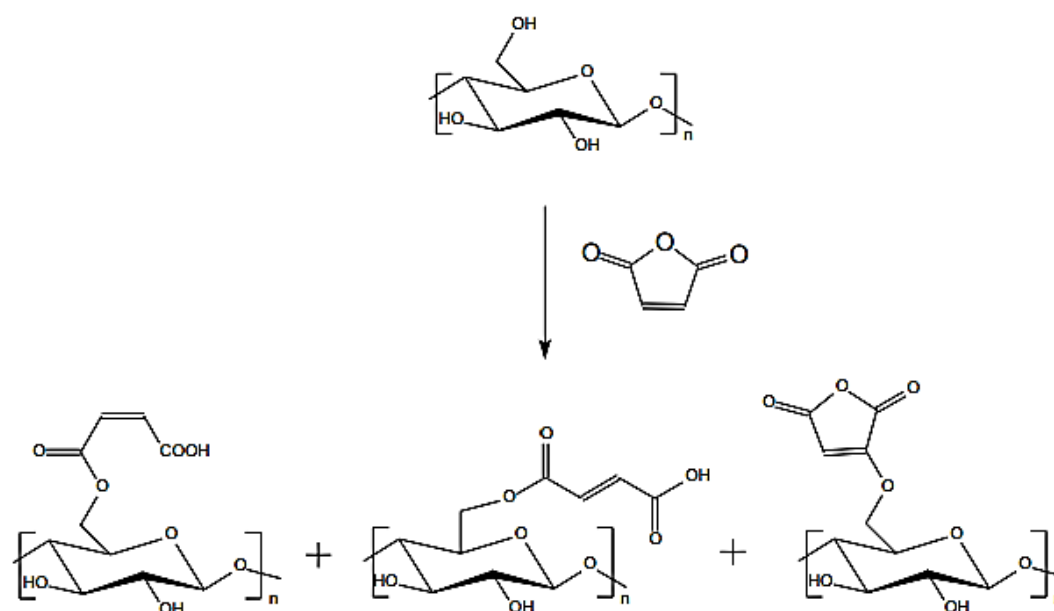


Figura 4.3 Reações de celulose com anidrido maleico [51].

Produção dos nanocompósitos a partir do fundido (extrusão/injeção)

Para a produção de nanocompósitos foi utilizado como matriz o PHBV da fermentação FE-154, devido à quantidade insuficiente do lote anterior e indícios de degradação observados durante reometria de torque e corroborados por análise de índice de fluidez, que apresentou valor bem maior do que o referenciado pela ficha técnica. As propriedades e características gerais são bastante semelhantes às do PHBV FE-161 e encontram-se listadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Ficha técnica do PHBV FE-154 [52].

Propriedades	Valores
Densidade (ASTM D792)	1,23 g/cm ³
Índice de fluidez (ASTM D1238, 190 °C, 2,160 g)	pó: 7,8 g/10min extrudado: 8,3 g/10min
Resistência à tração (ASTM D638)	34,1 MPa
Alongamento na ruptura em tração (ASTM D638)	3,23 %
Módulo de elasticidade em tração (ASTM D638)	2,98 GPa
Resistência ao impacto Izod com entalhe (ASTM D256, 23 °C)	24,1 J/m
% de cristalinidade	46 %
Temperatura de fusão	169 °C
Teor de cinzas	0,10 %

As nanofibrilas utilizadas como fase de reforço na produção dos nanocompósitos foram fornecidas pela Suzano Papel e Celulose, também devido à quantidade insuficiente das nanofibrilas extraídas na primeira parte do trabalho.

Como modificador físico foi utilizado o PEO – Polyox™ WSR 301, que obteve os melhores resultados na análise preliminar feita por reometria de torque, no misturador de câmara interna Haake.

4.2 Métodos

O procedimento experimental que foi seguido no presente trabalho foi resumido em dois fluxogramas, que seguem abaixo de acordo com as Figura 4.4 e Figura 4.5:

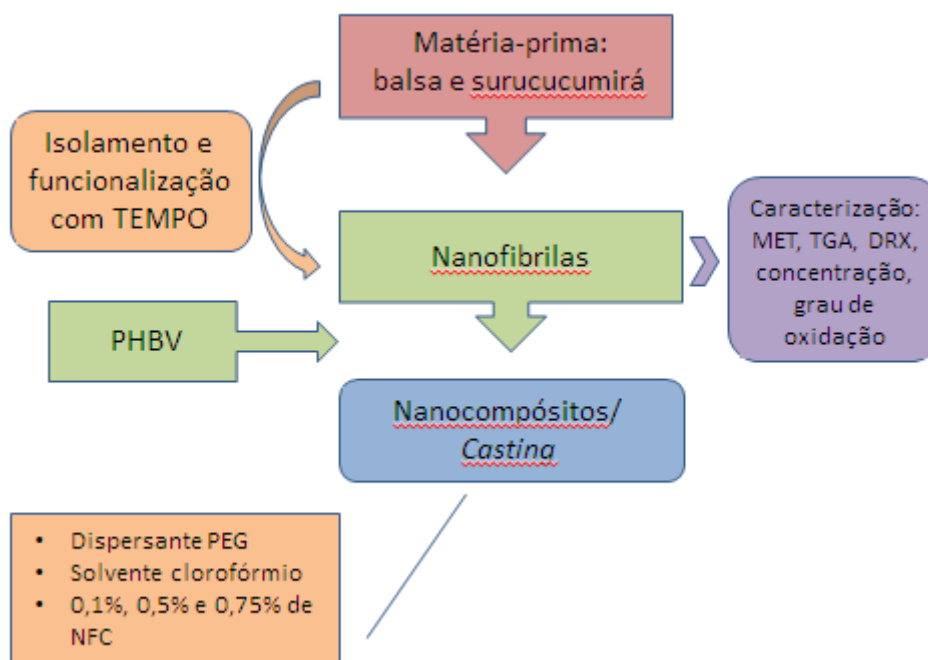


Figura 4.4 Fluxograma da parte inicial do trabalho.

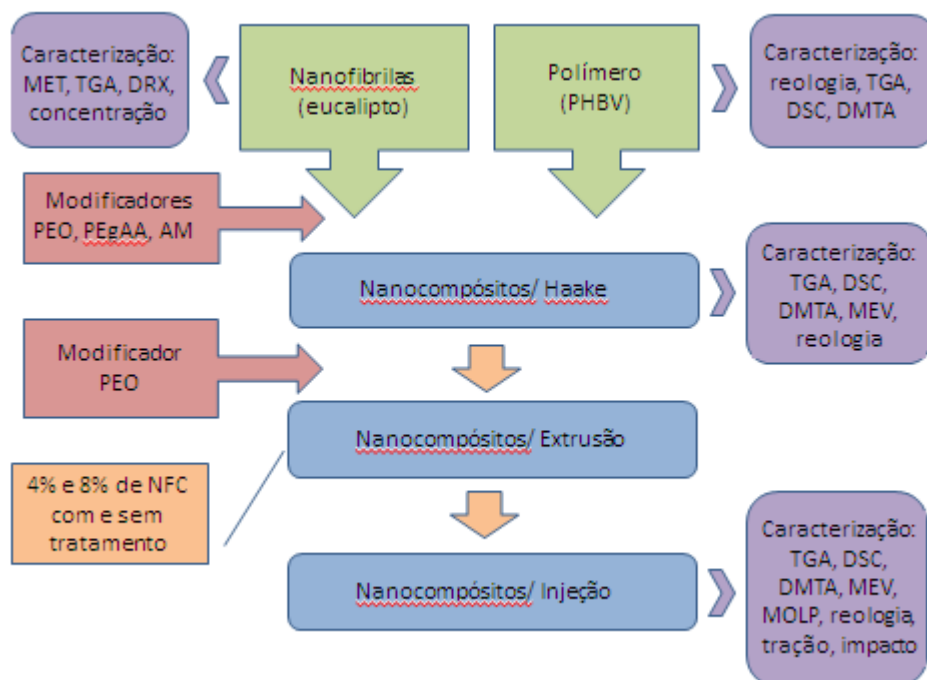


Figura 4.5 Fluxograma da parte final do trabalho.

4.2.1 Isolamento das nanofibrilas de balsa e surucumirá

Para o isolamento das nanoestruturas foi feita inicialmente a separação da matéria-prima por peneiramento para obtenção de menor tamanho de fibra e maior uniformidade de tamanho entre elas. Foram utilizadas peneiras de MESH 16, 48, 80 e 100, que correspondem a 1190, 315, 180 e 150 micra, respectivamente. Analisou-se a quantidade e o tamanho das fibras retidas em cada peneira. As retidas na peneira de MESH 80 apresentaram boa quantidade e tamanho adequado, sendo escolhidas, portanto, para ser utilizadas nas etapas seguintes de extração. Essa etapa de peneiramento foi sucedida pelas etapas de tratamento alcalino, branqueamento, funcionalização e moagem de fricção.

Primeiramente, o material foi imerso em água destilada por 1 hora a 90°C para retirada de materiais solúveis. A razão de massa/volume nesta fase foi de 1:30. Posteriormente, o tratamento alcalino foi feito com solução de NaOH 1N na temperatura de 90°C sob agitação mecânica por 3 horas. Este

processo foi repetido 4 vezes com lavagens intermediárias do material com água destilada. No último ciclo o material foi lavado com água destilada até atingir pH neutro, e depois foi filtrado. Em seguida, foi feita uma lavagem com solução tampão composta por ácido acético e hidróxido de sódio a temperatura ambiente e sob agitação por 1 hora.

O branqueamento foi feito com solução de clorito de sódio, hidróxido de sódio e ácido acético. O tratamento foi feito por 3 horas a 90°C, sob agitação constante, e repetido 2 vezes. O material foi lavado com água destilada até pH neutro, e depois foi filtrado. A razão de massa/volume nesta fase foi de 1:30.

A funcionalização foi feita a partir de uma suspensão da fibra branqueada em água a 2% m/v (50 g de polpa de celulose em 2,5 L de água). A seguir, foi feita a solubilização dos reagentes em água. Solubilizou-se 0,8 g de reagente TEMPO (0,016 g TEMPO/ 1 g celulose) em 200 mL de água, sob agitação constante, por 1 hora. Solubilizou-se também 5 g de NaBr (0,1 g NaBr/ 1 g celulose) em 100 mL de água, sob agitação constante. Após essa etapa, os reagentes foram adicionados à suspensão de fibras branqueadas em água e foram mantidos sob agitação mecânica por 20 minutos. A seguir, foi adicionado aos poucos 130 mL de NaClO 10 mmol e mantido sob agitação por 2 horas, controlando o pH em torno de 10 com adição de gotas solução aquosa de NaOH 5% m/m. Imediatamente após este período foi adicionado 100 mL de etanol para interrupção da reação e o pH corrigido para 7 com solução de HCl 0,5 M. A suspensão foi filtrada e lavada com água destilada em abundância.

As nanofibrilas de celulose foram obtidas através de tratamento via cisalhamento por moagem de fricção a partir de uma suspensão de celulose de concentração 1% m/m, sob velocidade constante de 2500 rpm, com equipamento Masuko Supermasscolloider, cuja distância entre os discos era de 200 micra. Como resultado, obtém-se uma suspensão de nanofibrilas em água, sendo que o número de passagens necessárias depende da observação da mudança do aspecto aquoso e branco da solução para um estado de gel translúcido.

4.2.2 Caracterização das nanofibrilas de balsa e surucucumirá

Inicialmente foi determinada a concentração da suspensão de nanofibrilas em água e, posteriormente, uma quantidade das mesmas foi liofilizada para caracterização com relação a sua morfologia, resistência térmica, cristalinidade e grau de oxidação.

Determinação da concentração:

Alíquotas da suspensão de nanofibrilas em água com e sem funcionalização com radical TEMPO foram coletadas em triplicata para a secagem a 80°C por 24 horas em estufa com circulação de ar para a determinação da concentração. Foram feitas 3 pesagens do material seco e, por fim, determinou-se uma concentração de $0,70 \pm 0,06$ % em massa de nanofibrilas de balsa, $0,25 \pm 0,05$ % em massa de nanofibrilas de balsa com TEMPO, $0,75 \pm 0,03$ % em massa de nanofibrilas de surucucumirá, e $0,45 \pm 0,09$ % em massa de nanofibrilas de surucucumirá com TEMPO.

Análise térmica:

A estabilidade térmica tanto das nanofibrilas de celulose, com e sem tratamento de funcionalização, quanto dos pós de madeira balsa e surucucumirá, foi acompanhada por análise termogravimétrica (TGA) utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo Q50, na faixa de 25°C a 800°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min. Foi utilizado cerca de 10-20 mg de material de amostra e um cadinho de platina na realização das análises.

Índice de Cristalinidade:

A fração cristalina presente nas nanofibrilas obtidas, com e sem tratamento de funcionalização, assim como nos pós da madeira balsa e de surucucumirá foi determinada com o auxílio da técnica de difratometria de Raio-X de alto ângulo (WAXD). O difratômetro utilizado foi da marca Siemens – modelo 5005, operado com 40 kV e 40 mA, e a varredura da amostra na faixa de 2θ entre 4 e 40°, com velocidade de 2°/min.

O índice de cristalinidade das nanofibrilas foi medido aplicando o método Segal. É um processo empírico que usa técnicas de ajuste e transmissão, medindo a intensidade de interferência no plano cristalino [002] e o espalhamento amorfo em $2\theta = 18^\circ$. O índice de cristalinidade é dado pela Equação 4.1 a seguir:

$$ICr = \left[1 - \left(\frac{I_{am}}{I_{002}} \right) \right] * 100 \quad (4.1)$$

onde ICr é o índice de cristalinidade, I_{am} é a intensidade do halo amorfo, e I_{002} é a intensidade máxima de difração.

Grau de Oxidação:

O teor de grupos carboxilato nas nanofibrilas após a funcionalização com radical TEMPO foi determinado pelo método de titulação por condutividade elétrica. 5 mL de cloreto de sódio (NaCl) a 0,05M foram adicionados a 0,03 g de nanofibrilas suspensas em 85 mL de água sob agitação contínua. O sal NaCl é adicionado ao recipiente da titulação a fim de manter a força iônica e melhorar a precisão da determinação. Ácido clorídrico (HCl) foi adicionado a mistura para ajustar o pH para 2,7 – 2,8, e então a mistura foi titulada por adições de 200 μ L de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,04M enquanto a condutividade iônica da solução foi medida com auxílio de um condutímetro de bancada Gehaka CG2500. Esse procedimento continuou até o pH da suspensão atingir 11. O teor de cargas negativas foi determinado a partir da linha média da curva que mostra a condutividade iônica versus volume de NaOH adicionado. O grau de oxidação (DO) das nanofibrilas de celulose oxidadas por TEMPO referentes ao número médio de carboxilas por unidade de anidroglicose foi calculado de acordo com a Equação (4.2):

$$DO = \frac{162 * (V2 - V1) * c}{w - 36 * (V2 - V1) * c} \quad (4.2)$$

Onde V_1 e V_2 são os volumes de NaOH adicionados para neutralização de ácidos forte e fraco, respectivamente; c é a concentração de NaOH (mol.L^{-1}); e w é a massa seca das nanofibrilas. A Figura 4.6 mostra um exemplo de gráfico a partir do qual os valores são obtidos.

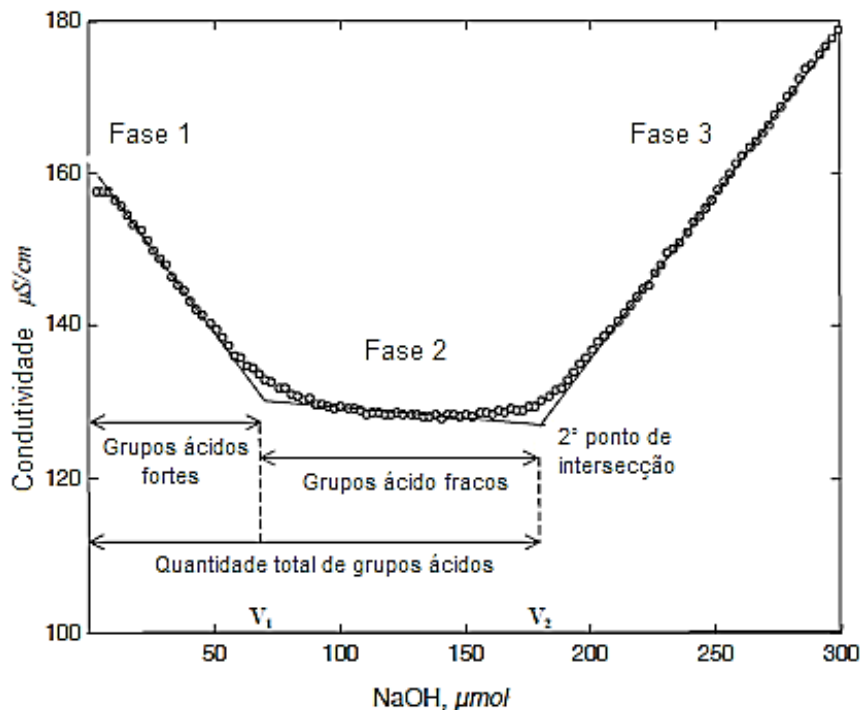


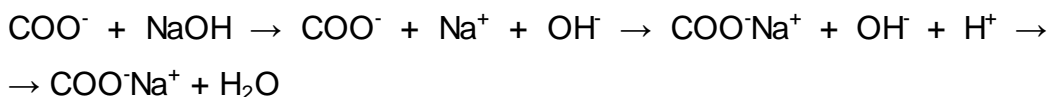
Figura 4.6 Exemplo de gráfico utilizado na determinação da quantidade total de grupos carboxilato por titulação condutimétrica [53].

Durante a Fase 1, a condutividade da solução diminui quando os grupos ácidos fortes são neutralizados com NaOH. Na Fase 2, ocorre a neutralização dos grupos carboxílicos durante o qual a condutividade permanece essencialmente inalterada. Os íons sódio (Na^+) adicionados são absorvidos como contra-íons para os grupos ácidos carboxílicos, e os prótons dissociados são neutralizados pelos íons hidróxido (OH^-) adicionados. Já na Fase 3, a acumulação de NaOH em excesso leva a um aumento na condutividade. As equações que regem as etapas de titulação condutimétrica são mostradas abaixo:

- Primeira etapa: adição de HCl

$$\text{COO}^-\text{Na}^+ + \text{HCl} \rightarrow \text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{NaCl}$$

- Fases 1 e 2: adição de NaOH



Análise morfológica:

A morfologia das nanofibrilas de celulose com e sem tratamento de funcionalização foi observada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), através do equipamento FEI Magellan 400L operado no modo transmissão.

Uma gota de uma suspensão diluída de nanofibrilas de celulose em água foi introduzida em uma grade de cobre revestida de carbono. A seguir, a amostra foi tingida com uma gota de acetato de uranila 2%, e foi deixada para secar por 24 horas em um dessecador.

4.2.3 Caracterização das nanofibrilas de celulose de eucalipto

Inicialmente foi determinada a concentração da suspensão de nanofibrilas em água e, posteriormente, uma quantidade das mesmas foi liofilizada para caracterização com relação a sua morfologia, resistência térmica e cristalinidade.

Determinação da concentração:

Alíquotas da suspensão de nanofibrilas em água foram coletadas em triplicata para a secagem a 80°C por 24 horas em estufa com circulação de ar para a determinação da concentração. Foram feitas 3 pesagens do material seco e, por fim, determinou-se uma concentração de $2,06 \pm 0,04$ % em peso de nanofibrilas.

Análise térmica:

A estabilidade térmica das nanofibrilas de celulose foi analisada conforme descrito para as NFC de balsa e surucumirá.

Índice de Cristalinidade:

A fração cristalina presente nas nanofibrilas foi determinada conforme descrito para as NFC de balsa e surucucumirá.

Análise morfológica:

A morfologia das nanofibrilas de celulose foi observada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), através do equipamento FEI Magellan 400L operado no modo transmissão. O procedimento de preparação das amostras foi o mesmo descrito para as NFC de balsa e surucucumirá.

4.2.4 Produção dos nanocompósitos a partir de solução (*casting*)

Devido a quantidade insuficiente de nanofibrilas de celulose extraídas das árvores pioneiras da Amazônia para ser utilizada no processamento dos nanocompósitos com PHBV por extrusão, foi feita uma tentativa de obter filmes pelo método de *casting*. Esse método consiste em misturar o polímero a fibra e evaporar o solvente em condições adequadas, sob uma superfície plana, até a formação de um filme fino.

Inicialmente o pó de PHBV foi solubilizado em clorofórmio (5% m/v) a 50 °C, sob agitação constante até a completa dissolução do polímero. Uma quantidade determinada de nanofibrilas foi dispersa em água com auxílio de um ultrassom de ponteira. A seguir, as nanofibrilas foram misturadas ao polietileno glicol (PEG). O PEG foi utilizado como agente dispersante das nanofibrilas. O PEG e as nanofibrilas apresentam fortes ligações de hidrogênio entre si, possibilitando a dispersão do reforço no plastificante. Portanto, as nanofibrilas foram dispersas em PEG por troca de solvente através de evaporação da água para obter concentrações desejadas de nanofibrilas em PEG de 0,66, 3,33 e 5%. As dispersões preparadas de nanofibrilas em PEG foram adicionadas ao polímero PHBV (solução em clorofórmio), mantendo uma quantidade de PEG em PHBV constante e igual a 15% para todas as amostras. As dispersões foram deixadas sob agitação constante por 2 horas para

preparar concentrações de nanofibrilas nos nanocompósitos de 0,1, 0,5, e 0,75%. Não foi possível aumentar mais a quantidade de nanofibrilas, pois a viscosidade do sistema durante a etapa de troca de solvente se torna muito alta conforme a água vai evaporando, e em um determinado momento o agitador magnético não consegue mais girar e o PEG queima no fundo do recipiente. Por fim, a solução foi vertida em placas de Petri, que foram deixadas em uma caixa saturada de solvente clorofórmio e com uma pequena abertura para saída de ar, até que todo o solvente fosse evaporado para formar filmes estáveis. O solvente residual foi removido posteriormente a 40 °C por 1 dia.

Porém, observou-se uma quantidade considerável de problemas durante o processo de *casting*. Um dos maiores problemas encontrados foi a solubilização do PHBV em clorofórmio, que não foi totalmente completa, originando filmes com aparência ruim e quebradiços. Outro fator limitante foi com relação a evaporação do solvente, que foi bem difícil de ser controlada devido a variações climáticas de umidade e temperatura ambientes, e dificuldade no controle da saída de ar. E finalmente, a concentração das nanofibrilas nos nanocompósitos fica limitada a baixos teores, devido a limitação da dispersão em PEG. Dessa forma, optou-se por não seguir adiante com esse procedimento. A alternativa encontrada foi adquirir nanofibrilas em grande quantidade já prontas e em suspensão aquosa de uma empresa e usá-las no processo de extrusão.

4.2.5 Produção dos nanocompósitos no estado fundido (análise preliminar – reometria de torque)

A avaliação preliminar por reometria de torque foi feita para determinar as melhores condições de processamento e de mistura, bem como o modificador mais eficiente. Foi determinado a partir de estudos feitos em trabalhos anteriores [54] que seria utilizado nanofibrilas de celulose (NFC) em um teor de 4% em massa no compósito, e um modificador em um teor de 1% em peso no compósito. Portanto, a razão de celulose:PEO é de 80:20. Isso

significa que apenas parte da superfície das nanofibrilas é coberta com cadeias de PEO adsorvidas. Foram testados 3 tipos de compatibilizantes: poli(óxido de etileno) (PEO), polietileno graftizado com ácido acrílico (PEgAA), e anidrido maleico (AM).

O PEO foi fornecido na forma de pó branco fino, e precisou ser solubilizado em água para ser utilizado. A solução foi feita em uma concentração de 1,25% m/v de modificador em água, sob agitação constante, por 4 dias. Os béqueres em que foram preparadas as soluções foram recobertos com papel alumínio para prevenir que ocorresse foto-oxidação. Depois que as soluções de PEO foram preparadas, as suspensões de nanofibrilas foram adicionadas a elas, e essa mistura foi deixada sob agitação constante por 1 dia [55].

O PEgAA foi fornecido na forma de suspensão em água. Para a determinação da concentração da suspensão, alíquotas desse material foram coletadas em triplicata para a secagem a 80 °C por 24 horas em estufa com circulação de ar. Foram feitas 3 pesagens do material seco e, por fim, determinou-se uma concentração de $59,3 \pm 0,1$ % em massa de PEgAA em água. Preparou-se então uma mistura de PEgAA (concentração de 1% em massa no compósito) e nanofibrilas e deixou-se sob agitação constante por 1 dia.

O AM foi fornecido na forma de grânulos. Esse modificador (concentração de 1% em massa no compósito) foi adicionado diretamente à suspensão de nanofibrilas em água e essa mistura foi deixada sob agitação constante por 1 dia.

A seguir, foi feita a liofilização das nanofibrilas em suspensão aquosa e das nanofibrilas com os modificadores em solução. As amostras foram congeladas em nitrogênio líquido e colocadas em um liofilizador por 3 dias. Devido à consistência compacta e porosa das nanofibrilas obtidas desse processo, foi necessário realizar uma moagem em liquidificador para melhorar a dispersão das mesmas nos nanocompósitos. As NFC resultantes foram armazenadas em um dessecador.

O PHBV foi seco previamente em estufa com circulação de ar a 90 °C por 5 h. As nanofibrilas puras e com tratamentos de modificadores foram secas em estufa a vácuo a 60 °C por 5 h. A baixa temperatura de secagem das nanofibrilas, comparadas a do polímero, deve-se ao fato de o PEO apresentar baixo ponto de fusão.

As formulações foram então preparadas em uma câmara de Haake, Rheomix 600, equipadas com rotores tipo roller 3600, utilizando 70% do volume da câmara. As condições de processamento utilizadas foram: temperatura de processamento de 180°C, velocidade dos rotores de 100 rpm, tempo de fusão do PHBV de 5 minutos. Foram preparadas as seguintes formulações, de acordo com a Tabela 4.3:

Tabela 4.3 Formulações das amostras processadas por reometria de torque.

Nome da amostra	Formulação
PHBV puro	Pó de PHBV processado
PHBV-NFC	PHBV processado com NFC
PHBV-PEO	PHBV processado com PEO
PHBV-NFC-PEO	PHBV, NFC e PEO adicionados simultaneamente
PHBV-NFCPEO	PHBV processado com NFC previamente tratada com PEO
PHBV-PEgAA	PHBV processado com PEgAA
PHBV-NFC-PEgAA	PHBV, NFC e PEgAA adicionados simultaneamente
PHBV-NFCPEgAA	PHBV processado com NFC previamente tratada com PEgAA
PHBV-AM	PHBV processado com AM
PHBV-NFCAM	PHBV processado com NFC previamente tratada com AM
PHBV-NFCPEOAM	PHBV processado com NFC previamente tratada com PEO e AM

4.2.6 Produção dos nanocompósitos no estado fundido (extrusão/injeção)

Extrusão:

Os nanocompósitos foram preparados em uma extrusora de bancada de rosca dupla co-rotacional (diâmetro de 19 mm e L/D de 25) da marca *B&P Process Equipment and Systems*, modelo MP19, de perfil ilustrado pela Figura 4.7.

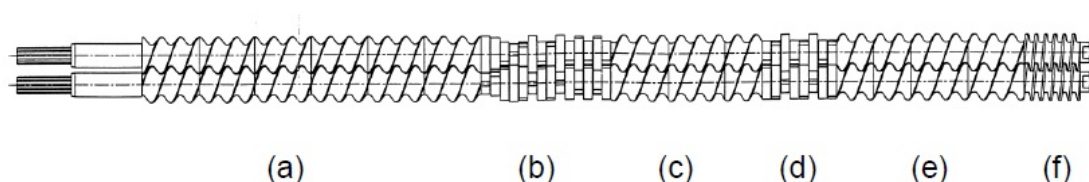


Figura 4.7 Perfil de rosca utilizado na etapa de extrusão: (a) Transporte/Fusão; (b) Malaxagem; (c) Transporte; (d) Malaxagem; (e) Transporte; (f) Compactação.

O perfil de temperaturas utilizado foi de 130/165/165/150/170 °C, do alimentador até a saída da matriz. Foi utilizada uma vazão de alimentação de 0,6 kg/h, um torque de 45-50% (torque menor para as formulações sem NFC, e maior para as com NFC), e uma velocidade de rotação das roscas de 40 rpm.

As condições de secagem foram as mesmas utilizadas na análise preliminar por reometria de torque.

De acordo com os resultados obtidos nas análises térmicas e reológicas das formulações feitas no reômetro de torque, foram escolhidas 4 delas para serem processadas na extrusora, sendo que 2 foram repetidas mudando a concentração das nanofibrilas no compósito. Portanto, foram feitas as seguintes formulações, de acordo com a Tabela 4.4:

Tabela 4.4 Formulações das amostras processadas por extrusão.

Nome da amostra	Formulação
PHBV puro	Pó de PHBV processado
PHBV-PEO	PHBV processado com PEO
PHBV-4NFC	PHBV processado com 4% de NFC
PHBV-4NFCPEO	PHBV processado com 4% de NFC previa/e tratada com 1% de PEO
PHBV-8NFC	PHBV processado com 8% de NFC
PHBV-8NFCPEO	PHBV processado com 8% de NFC previa/e tratada com 2% de PEO

Injeção:

As composições extrudadas foram granuladas após a saída da matriz, e secas em estufa com circulação de ar a 60 °C por 12 h, para a seguir serem moldadas por injeção para confecção de corpos de prova. Foi injetado também o pó de PHBV FE-154 a título de comparação. Corpos de prova normatizados foram preparados para os ensaios mecânicos de tração e impacto. Foi utilizada

uma injetora da marca Romi, modelo 130, com força de fechamento máxima de 130 ton, uma rosca de diâmetro de 45 mm, e um L/D de 24, do laboratório Biocycle.

Foram utilizados os seguintes parâmetros de injeção constantes: Vazão de 25 cm³/s, volume de dosagem de 37 cm³, pressão de recalque de 40 bar, tempo de recalque de 4 s, tempo de resfriamento de 25 s, e temperatura do molde de 50 °C. Os demais parâmetros foram alterados dependendo da formulação, de acordo com a Tabela 4.5 a seguir:

Tabela 4.5 Condições de injeção.

	PHBV pellet	PHBV pó	PHBV-PEO	PHBV-4NFC	PHBV-4NFC PEO	PHBV-8NFC	PHBV-8NFC PEO
Temperatura zona 1 (°C)	153	153	153	153	153	153	153
Temperatura zona 2 (°C)	167	167	167	167	167	167	167
Temperatura zona 3 (°C)	169	169	169	169	169	169	169
Temperatura zona 4 (°C)	185	185	185	180	180	180	180
Pressão de injeção (bar)	70	70	70	75	75	75	75
Tempo de injeção (s)	8	8	8	9	9	9	9
Contra-pressão (bar)	0	0	0	2	2	2	2

4.2.7 Caracterização dos nanocompósitos obtidos por processamento no estado fundido (análise preliminar – reometria de torque)

A caracterização dos nanocompósitos obtidos no Haake foi feita através da avaliação do índice de cristalinidade da celulose, efeito das NFC na cristalização do PHBV, propriedades térmicas dinâmico mecânicas (DMTA), térmicas (TGA) e reológicas, e a morfologia foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ensaio reológico:

Os ensaios reológicos a baixas taxas de cisalhamento foram realizados com o auxílio de um reômetro de tensão controlada da *TA Instruments*, modelo AR-G2, utilizando placas paralelas com diâmetro de 25,0 mm distando entre si de 1,0 mm. As análises foram conduzidas a uma temperatura de 180 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio. Esses ensaios foram feitos para a obtenção das curvas de viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) em regime permanente de cisalhamento. O tempo necessário para se atingir o regime permanente de cisalhamento foi previamente medido para cada amostra a partir de ensaios de stress overshooting. Também foram obtidas curvas de módulo de armazenamento (G') e de perda (G'') em regime oscilatório de cisalhamento em função da frequência aplicada (ω), pelas quais foi possível obter a inclinação das curvas a baixíssimas frequências. Todos esses ensaios foram realizados aplicando-se uma deformação dentro do regime viscoelástico linear.

Análise térmica:

Para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos preparados no Haake, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) em um equipamento da *TA Instruments* – modelo Q50, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 800 °C, sob atmosfera de nitrogênio. As amostras analisadas foram secas a 60 °C por 1 dia antes da realização do teste. Foi utilizada uma quantidade de 10 a 20 mg de amostra e um cadinho de platina em cada ensaio.

Cristalinidade e efeito na cristalização:

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi conduzida com o intuito de obter o índice de cristalinidade dos nanocompósitos a partir de sua fusão, obter as temperaturas características de fusão (T_m), início de fusão ($T_{m, onset}$), cristalização (T_c), início de cristalização ($T_{c, onset}$), e avaliar o efeito de cada modificador utilizado na produção dos nanocompósitos.

Amostras de 5 a 10 mg foram colocadas em placas de alumínio e inseridas em um equipamento que opera no modo de fluxo de calor Q2000 da *TA Instruments*. O primeiro aquecimento foi realizado de -40 a 200 °C a uma taxa de 10 °C/min e mantido por 3 min a 200 °C para apagar qualquer história térmica anterior. A etapa de resfriamento foi feita em 3 taxas diferentes – 5, 10 e 20 °C/min – para analisar melhor o comportamento térmico de cada amostra. Em seguida, realizou-se um segundo aquecimento até 200 °C. A temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m), e a entalpia aparente de fusão (ΔH_f) foram determinadas a partir das curvas de DSC. O grau de cristalinidade (X_c) das amostras foi calculado pela Equação 4.2:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f(\text{amostra})}{\Delta H^\circ(\text{PHBV})} \times \frac{100}{w} \quad (4.2)$$

onde ΔH° (PHBV) é a entalpia de fusão por grama de 100% cristalino (hipoteticamente cristal perfeito: 109 J/g) e w é a fração em peso do PHBV nos nanocompósitos [40].

Análise térmica dinâmico mecânica:

A análise térmica dinâmico mecânica (DMTA) foi realizada com o intuito de obter os gráficos do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e da tangente de perda ($\tan \delta$), em função da temperatura, para a determinação das temperaturas de transição vítrea e para avaliar a influência das nanofibrilas e dos compatibilizantes na matriz polimérica biodegradável.

As amostras preparadas no Haake foram prensadas em uma prensa hidráulica da marca Marconi, MA098/AR15/E, a uma temperatura de 180 °C, utilizando um molde retangular com espessura, largura e comprimento de aproximadamente 3, 13 e 30 mm, respectivamente. Inicialmente foi aplicada uma carga de 1 ton por 5 s e aliviada a pressão. Repetiu-se três vezes esse processo. Depois, foi aplicada uma carga de 3 ton por 20 s e aliviada a pressão. Repetiu-se duas vezes esse processo. Por último, foi aplicada uma carga de 4 ton por 40 s, e após esse tempo o sistema de resfriamento foi ligado

até que se atingisse uma temperatura de 30 °C, para então retirar o molde e desmoldar os corpos de prova.

As medidas da análise dinâmico mecânicas foram conduzidas com um equipamento DMA Q800 da *TA Instrument*, no modo *single cantilever*. Durante o teste, os corpos de prova foram aquecidos a uma taxa de 3 °C/min de -60 °C até 120 °C com uma frequência de 1 Hz e uma deformação de 0,02%.

Análise morfológica:

A caracterização morfológica dos nanocompósitos obtidos no Haake foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (Phillips, modelo XL-30 FEG), a fim de verificar o grau de dispersão das nanofibrilas na matriz polimérica e a influência de cada compatibilizante. As amostras utilizadas foram as preparadas no ensaio de DMTA, que posteriormente foram criofaturadas em nitrogênio líquido e metalizadas com fina camada de ouro eletrodepositada. Também foi preparada uma amostra de pó do PHBV do lote FE-161 através de prensagem para análise comparativa.

4.2.8 Caracterização dos nanocompósitos obtidos por processamento no estado fundido (extrusão/injeção)

A caracterização dos nanocompósitos obtidos por extrusão/injeção foi feita através da avaliação do índice de cristalinidade, efeito da presença do PEO e das nanofibrilas na cristalização do PHBV, propriedades mecânicas (sob tração e impacto), térmicas dinâmico mecânicas (DMTA), térmicas (TGA) e reológicas, e a morfologia foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ensaio reológicos:

Os ensaios reológicos a baixas taxas de cisalhamento foram realizados com o auxílio de um reômetro de tensão controlada da *TA Instruments*, modelo AR-G2, utilizando placas paralelas com diâmetro de 25,0 mm distando entre si

de 1,0 mm. As análises foram conduzidas a uma temperatura de 180 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio.

Análise térmica:

A análise termogravimétrica (TGA) dos nanocompósitos obtidos por extrusão/injeção foram realizadas em um equipamento da *TA Instruments* – modelo Q50, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 800 °C, sob atmosfera de nitrogênio. As amostras analisadas foram secas a 60 °C por 1 dia antes da realização do teste. Foi utilizada uma quantidade de 10 a 20 mg de amostra e um cadinho de platina em cada ensaio.

Cristalinidade e efeito na cristalização:

O índice de cristalinidade e as temperaturas características de fusão e cristalização foram obtidos através de DSC. Também foi avaliado o possível efeito nucleante que as nanofibrilas podem exercer nos nanocompósitos e o seu efeito na cristalização.

Amostras de 5 a 10 mg foram colocadas em placas de alumínio e inseridas em um equipamento de fluxo de calor Q2000 da *TA Instruments*. O primeiro aquecimento foi realizado de -40 a 200 °C a uma taxa de 10 °C/min e mantido por 3 min a 200 °C para apagar qualquer história térmica anterior. A etapa de resfriamento foi feita em 3 taxas diferentes – 5, 10 e 20 °C/min – para analisar melhor o comportamento térmico de cada amostra. Em seguida, realizou-se um segundo aquecimento até 200 °C.

Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP):

As amostras foram previamente microtomadas em um micrótomo da Microm, modelo HM 360, na região central dos corpos de prova de tração, com espessura de 10 µm, velocidade de corte de 10 mm/min e em temperatura ambiente. Estas amostras microtomadas foram analisadas em um microscópio óptico de luz polarizada Leica, modelo DMRXP. As imagens foram analisadas no software Image-Pro Plus, versão 4.5, da MediaCybernetics, utilizando aumentos de 50 a 400X.

Análise térmica dinâmico mecânica:

As amostras moldadas por injeção foram cortadas para obter os corpos de prova retangulares de dimensões 17,6 mm por 12,7 mm por 3,2 mm. As medidas da análise dinâmico mecânicas foram conduzidas com um equipamento DMA Q800 da *TA Instrument*, no modo *single cantilever*. Durante o teste, os corpos de prova foram aquecidos a uma taxa de 3 °C/min de -60 °C até 120 °C com uma frequência de 1 Hz e uma deformação de 0,02%.

Ensaio mecânicos:

Testes mecânicos de tração e de impacto foram realizados a fim de estudar a modificação nas propriedades mecânicas da matriz de PHBV devido à incorporação das nanofibrilas de celulose, com e sem tratamento com PEO.

Testes de tração foram realizados com os corpos de prova moldados por injeção de acordo com a norma de ensaio ASTM D638 [56]. O módulo de Young, a resistência a tração na ruptura e a alongação na ruptura foram medidas a temperatura ambiente (25 °C) e condições atmosféricas controladas (umidade relativa de 50 ± 5%) em um equipamento de testes mecânicos Instron. Os ensaios foram realizados em todas as amostras usando uma carga inicial de 0,5 N e uma velocidade de ensaio constante de 5 mm/min. Foram testados cinco corpos de prova de cada formulação e a média dos resultados foi calculada e relatada.

Os testes de impacto foram realizados com corpos de prova moldados por injeção e entalhados de acordo com a norma de ensaio ASTM D256 [57].

Análise morfológica:

A caracterização morfológica dos nanocompósitos obtidos por extrusão/injeção foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (Phillips, modelo XL-30 FEG), a fim de verificar o grau de dispersão das nanofibrilas na matriz polimérica, bem como se houve adesão satisfatória entre as duas fases, caracterizando uma boa compatibilização. As amostras fraturadas no ensaio de

tração foram cortadas em tamanho adequado e metalizadas com fina camada de ouro eletrodepositada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das nanofibrilas de balsa e surucucumirá

Análise térmica:

A estabilidade térmica das fibras de balsa e de surucucumirá, bem como das nanofibrilas obtidas das mesmas, com e sem funcionalização com radical TEMPO, foram examinadas usando TGA. Os resultados para a balsa estão apresentados nas Figura 5.1 e Figura 5.2, e para a surucucumirá nas Figura 5.3 e Figura 5.4.

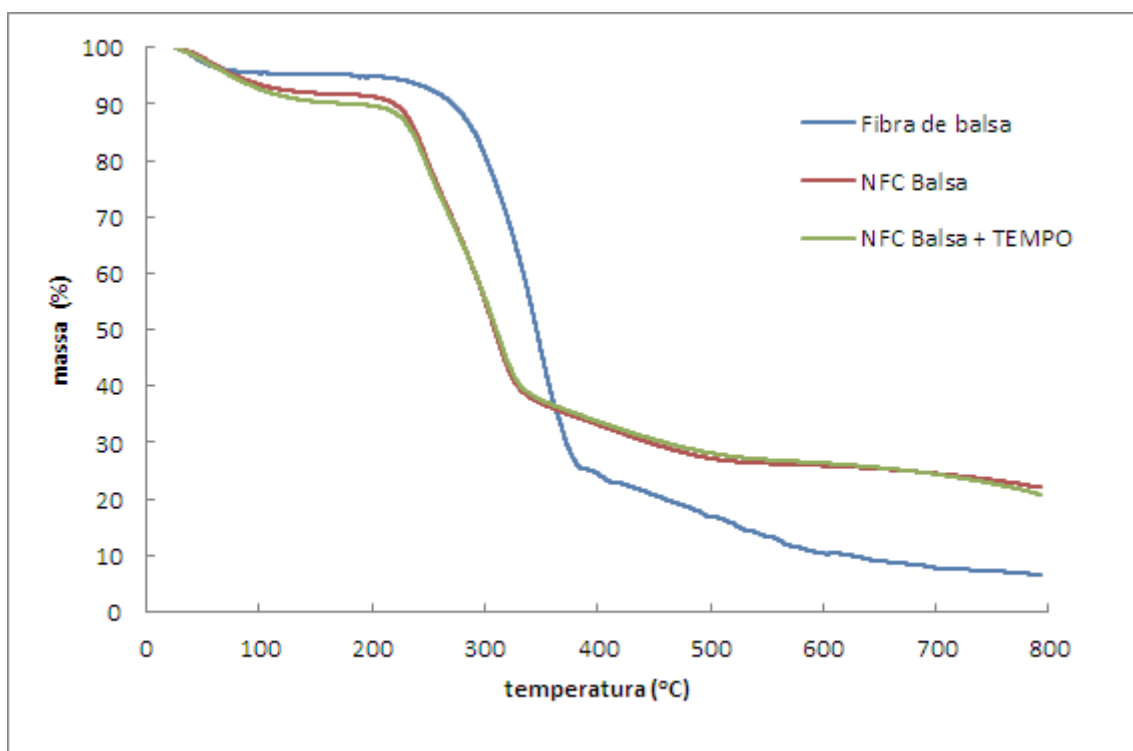


Figura 5.1 Curvas de perda de massa em função da temperatura por TGA para as amostras de balsa.

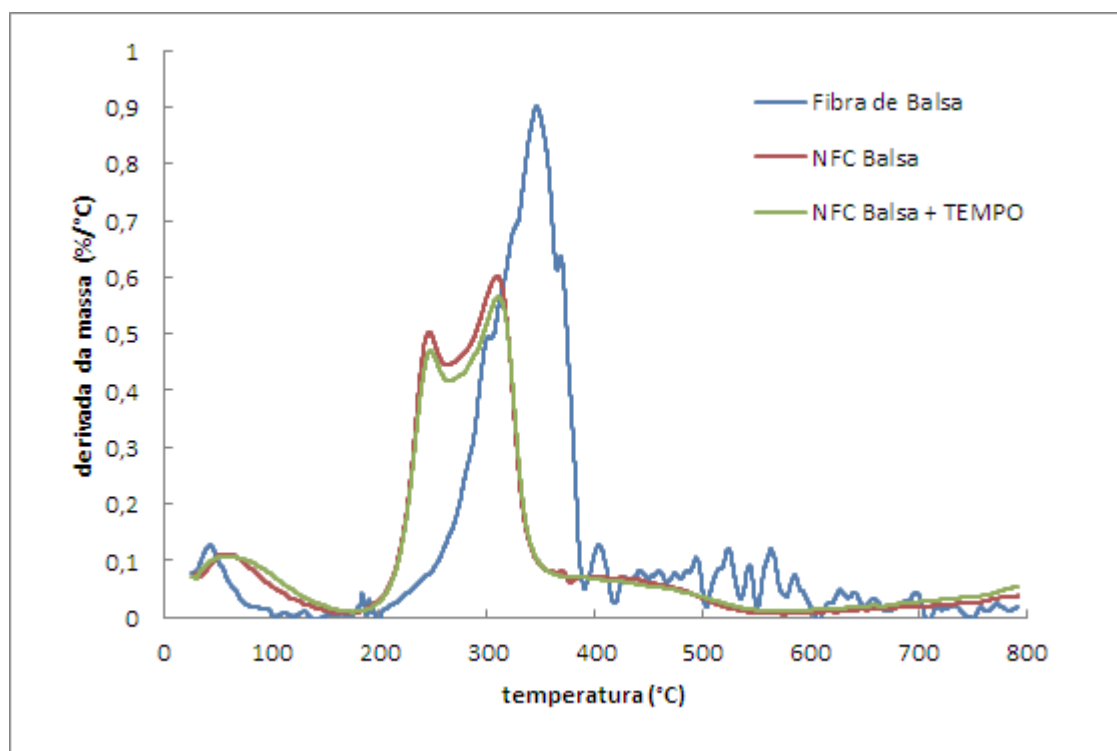


Figura 5.2 Curvas de derivada da massa em função da temperatura por TGA para as amostras de balsa.

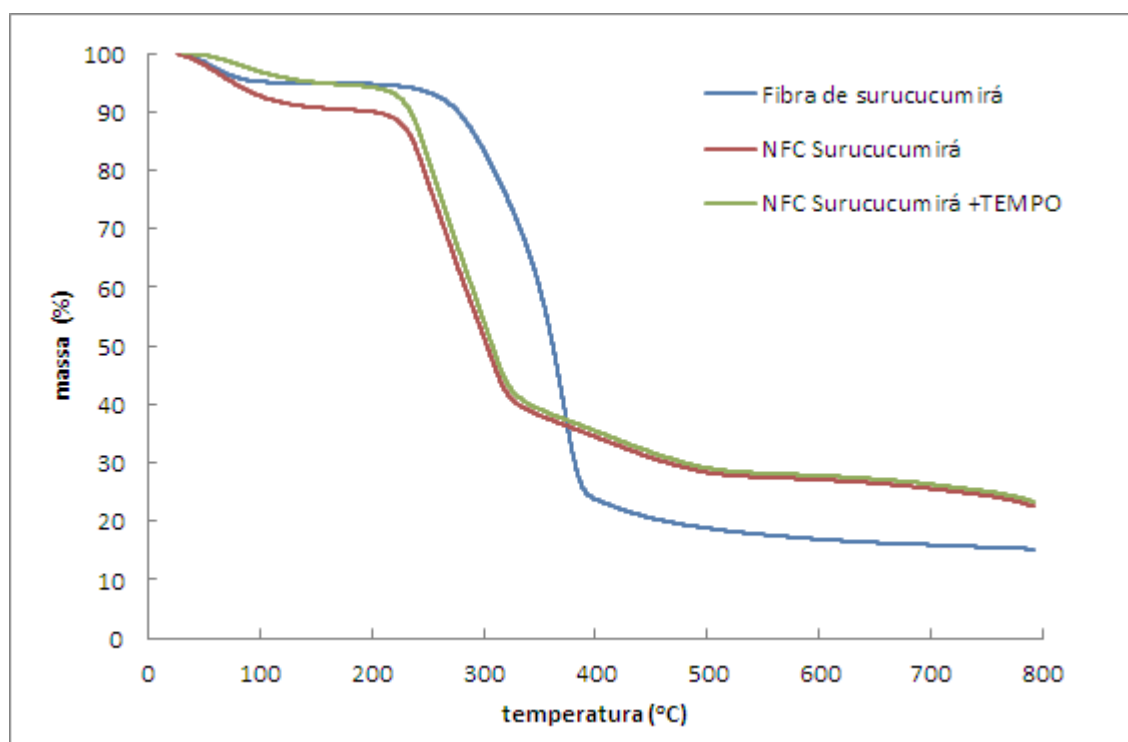


Figura 5.3 Curvas de perda de massa em função da temperatura por TGA para as amostras de surucumirá.

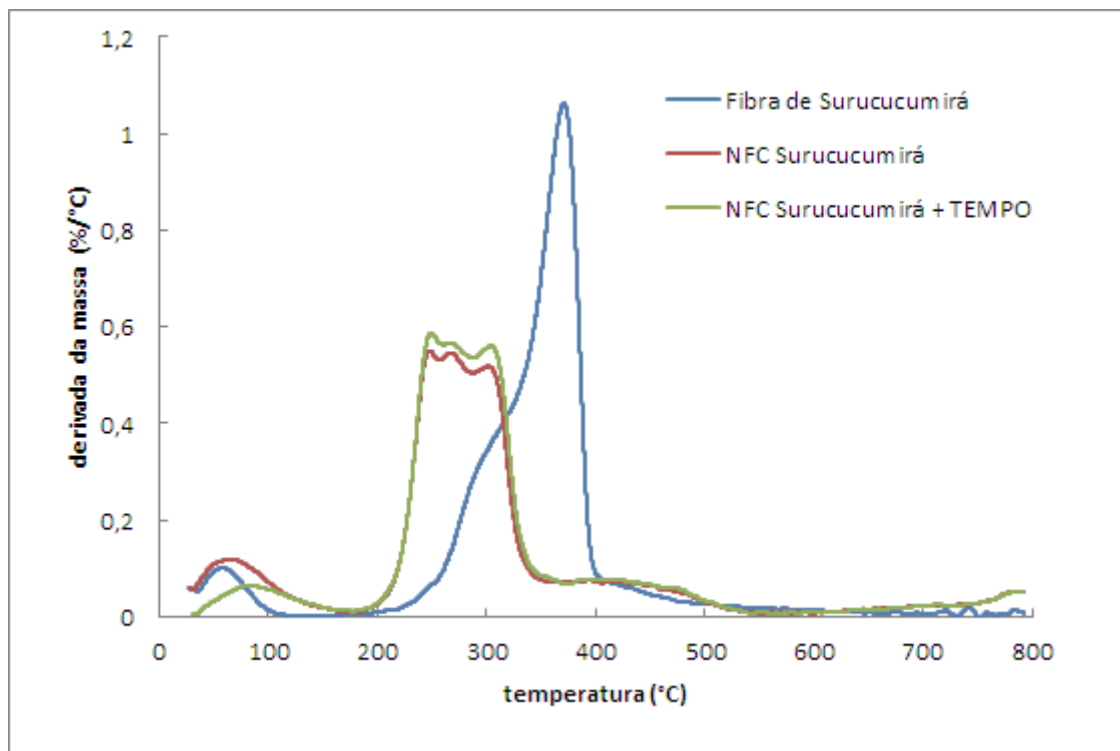


Figura 5.4 Curvas de derivada da massa em função da temperatura por TGA para as amostras de surucumirá.

Pela Figura 5.1, observa-se uma pequena variação de massa (aproximadamente 5%) entre 50 e 100 °C para a fibra de balsa, devido à remoção de umidade e voláteis. Pode-se notar também uma variação acentuada de massa a partir de aproximadamente 250 °C, devido à decomposição da hemicelulose e celulose. O conteúdo de resíduo a 800 °C é de aproximadamente 5%. Com relação às nanofibrilas de celulose, a variação de massa devido à remoção de umidade ocorre na mesma faixa de temperatura, porém em maior quantidade (aproximadamente 10%). Nota-se também que a variação acentuada de massa ocorre a uma temperatura menor, aproximadamente 200°C. O conteúdo de resíduo a 800°C é de aproximadamente 20%. Ambas as curvas das nanofibrilas com e sem funcionalização com radical TEMPO apresentam praticamente o mesmo comportamento. As curvas de derivada da massa (Figura 5.2) mostram mais claramente esses valores de temperatura e porcentagem mencionados. A

diferença entre a perda de massa da fibra de celulose com relação às nanofibrilas extraídas da mesma pode ser explicada pela remoção de grande parte da lignina presente na fibra, no processo de branqueamento. A quantidade de material decomposto é maior para as nanofibrilas, que contêm menos lignina. A literatura confirma que a decomposição da lignina extraída se estende ao longo de toda faixa de temperatura, começando desde abaixo de 200°C e persistindo até acima de 700°C [58]. Porém, a lignina presente na fibra tende a iniciar sua decomposição em torno de 280°C, protegendo a celulose e encapsulando-a na fibra “in natura”.

A Figura 5.3 mostra que o comportamento das curvas de perda de massa, tanto para a fibra de surucucumirá quanto para as nanofibrilas com e sem modificação de superfície, foram praticamente iguais às curvas da balsa. Apenas o conteúdo de resíduo da fibra de surucucumirá a 800°C, de aproximadamente 15%, foi maior comparado à de balsa. As curvas de derivada da massa (Figura 5.4) evidenciam esses valores mencionados.

Índice de Cristalinidade:

A Figura 5.5, bem como a Tabela 5.1, mostram os resultados de Difração de Raio-X (DRX) para as fibras de balsa e surucucumirá.

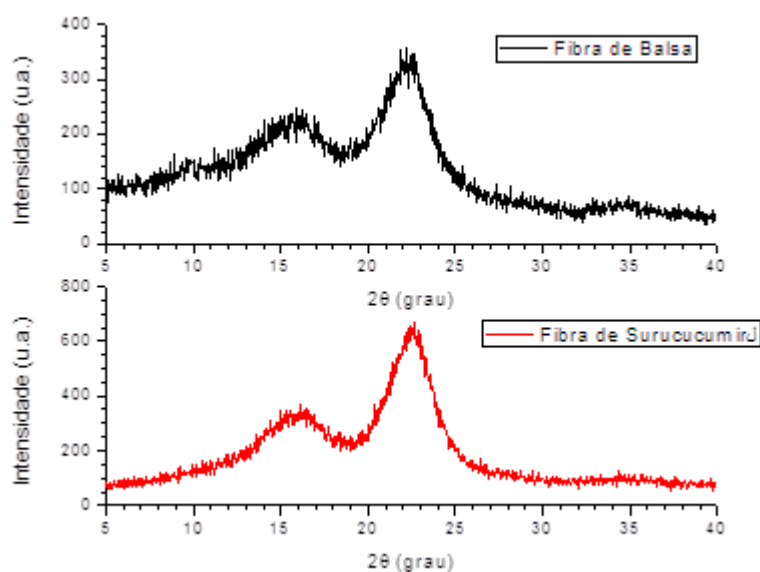


Figura 5.5 Difratoograma de Raios-X das fibras de balsa e surucucumirá.

Tabela 5.1 Altura e centro dos picos de difração dos espectros das fibras de balsa e surucucumirá.

	Fibra de Balsa		Fibra de Surucucumirá	
	2 θ	Altura	2 θ	Altura
1	15,91	94,96	16,10	174,35
2	22,15	230,62	22,60	491,49

Pode-se observar que as fibras apresentaram típicos picos de difração em aproximadamente 15 e 23°, referentes à unidade cristalina da Celulose I, que é definida pela célula unitária triclinica (Celulose I $_{\alpha}$) e pela célula unitária monoclinica (I $_{\beta}$). O pico de 15° é referente ao plano [110] ou [110], e o pico de 23° é referente ao plano [002] [59].

O índice de cristalinidade das fibras de balsa e surucucumirá foi medido aplicando o método Segal, dado pela Equação 4.1. Os valores encontrados foram de 58,8% para a fibra de balsa, e 64,5% para a fibra de surucucumirá.

As Figura 5.6 e Figura 5.7, bem como as Tabela 5.2 e Tabela 5.3, mostram os resultados de Difração de Raio-X (DRX) para as nanofibrilas de balsa e surucucumirá, respectivamente, com e sem funcionalização com radical TEMPO.

Pode-se observar que as nanofibrilas também apresentaram típicos picos de difração em aproximadamente 15 e 23°, referentes à unidade cristalina da Celulose I.

O índice de cristalinidade das nanofibrilas foi medido utilizando a Equação 4.1, e os valores obtidos foram de 61,4% para as nanofibrilas de balsa, 59,4% para as nanofibrilas de Balsa + TEMPO, 66,8% para as nanofibrilas de surucucumirá, e 57,2% para as nanofibrilas de surucucumirá + TEMPO.

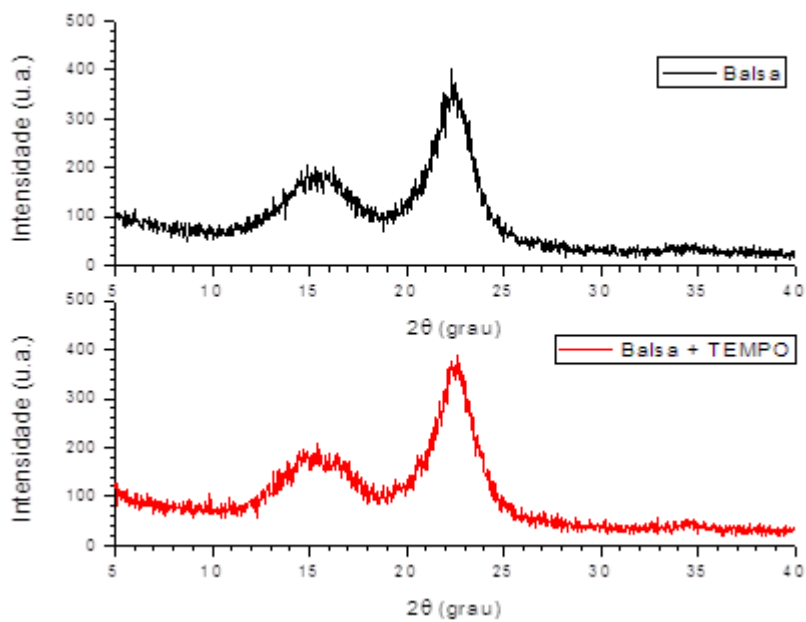


Figura 5.6 Difratoograma de Raios-X das nanofibrilas de balsa, com e sem funcionalização com radical TEMPO.

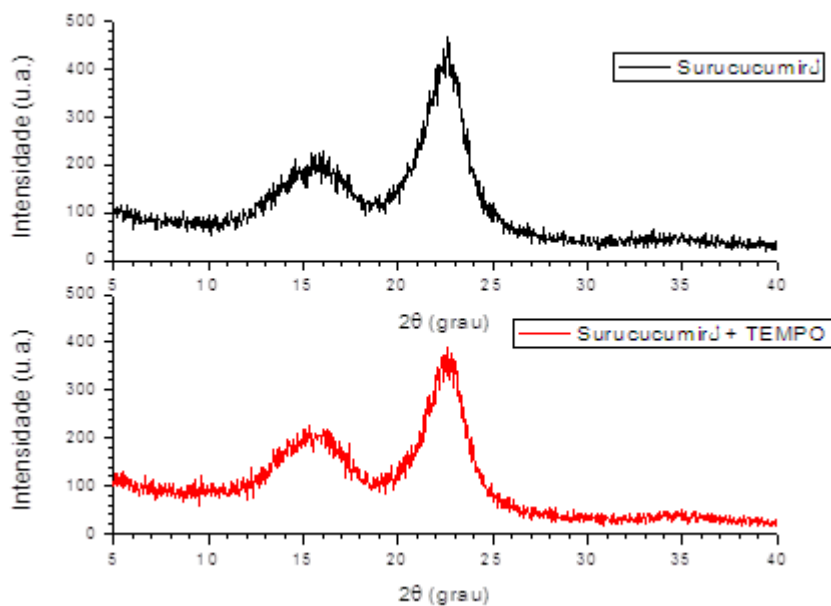


Figura 5.7 Difratoograma de Raios-X das nanofibrilas de surucucumirá, com e sem funcionalização com radical TEMPO.

Tabela 5.2 Altura e centro dos picos de difração dos espectros das nanofibrilas de balsa.

	NFC Balsa		NFC Balsa + TEMPO	
	2 θ	Altura	2 θ	Altura
1	14,86	128,47	15,43	130,82
2	22,34	332,84	22,63	321,86

Tabela 5.3 Altura e centro dos picos de difração dos espectros das nanofibrilas de surucucumirá.

	NFC Surucucumirá		NFC Surucucumirá + TEMPO	
	2 θ	Altura	2 θ	Altura
1	16,07	124,90	15,34	132,46
2	22,60	376,50	22,57	309,25

A diminuição do índice de cristalinidade das nanofibrilas com modificação de superfície em relação às não modificadas pode ser explicada devido à reação de funcionalização, que desfez e refez os cristais, aumentando consequentemente o teor amorfo.

O índice de cristalinidade da celulose obtido para as fibras foi menor do que para as respectivas nanofibrilas extraídas de cada uma delas. O leve aumento de cristalinidade das nanofibrilas indica a remoção de grande parte do conteúdo amorfo da fibra (hemicelulose e lignina) e outros resíduos amorfos após as reações químicas do processo de extração. A Tabela 5.4 compila os resultados de índice de cristalinidade das amostras analisadas.

Tabela 5.4 Índices de cristalinidade das fibras e respectivas nanofibrilas extraídas.

Amostras	Índice de Cristalinidade (%)
Fibra de Balsa	58,8
Fibra de Surucucumirá	64,5
NFC Balsa	61,4
NFC Balsa + TEMPO	59,4
NFC Surucucumirá	66,8
NFC Surucucumirá + TEMPO	57,2

Grau de Oxidação:

O teor de grupos carboxilato foi determinado pelo método de titulação condutimétrica. As Figura 5.8 e Figura 5.10 mostram a variação do pH com o volume de NaOH adicionado, e as Figura 5.9 e Figura 5.11 mostram a variação da condutividade com o volume de NaOH adicionado, para as nanofibrilas de balsa e surucucumirá funcionalizadas com radical TEMPO.

O grau de oxidação (DO) das nanofibrilas de celulose referente ao número médio de carboxilas por unidade de anidrogucose foi calculado de acordo com a Equação 4.2. Para a nanofibrila de balsa com reagente TEMPO foi obtido um valor de 0,35 mmol/g, e para a nanofibrila de surucucumirá com reagente TEMPO foi obtido um valor de 0,43 mmol/g. O teor de carboxilato de 0,35 mmol/g corresponde a aproximadamente um grupo de carboxilato por 18 unidades repetitivas de monômero de celulose em média. Já o teor de 0,43 mmol/g corresponde a aproximadamente um grupo de carboxilato por 15 unidades repetitivas de monômero.

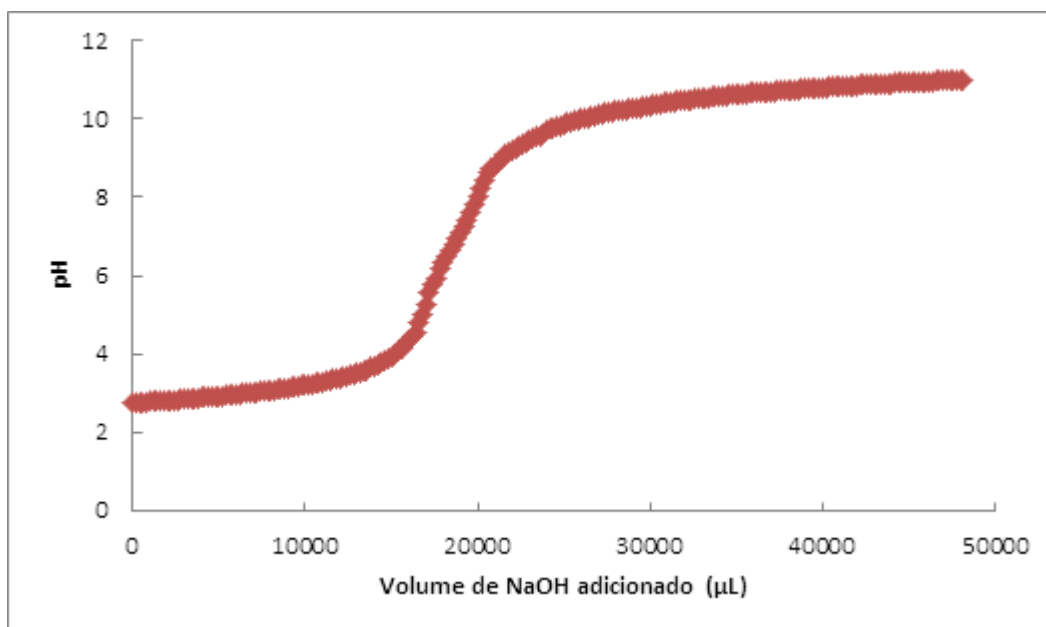


Figura 5.8 Variação de pH com o volume de NaOH adicionado das nanofibrilas de balsa funcionalizadas com radical TEMPO.

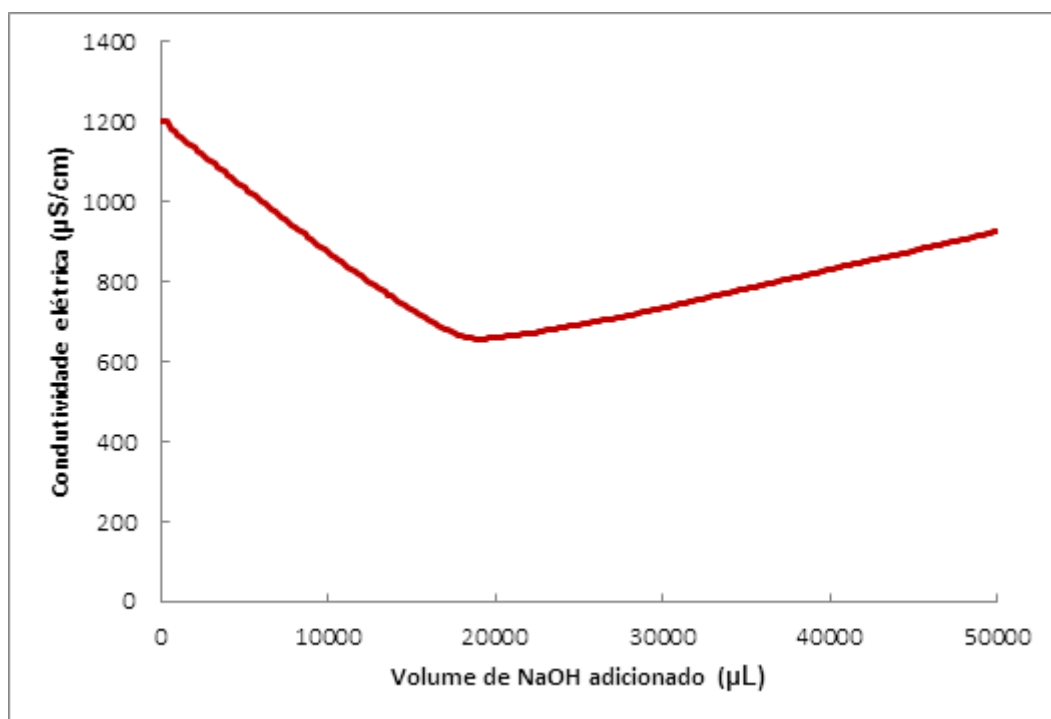


Figura 5.9 Variação de condutividade elétrica com o volume de NaOH adicionado das nanofibrilas de balsa funcionalizadas com radical TEMPO.

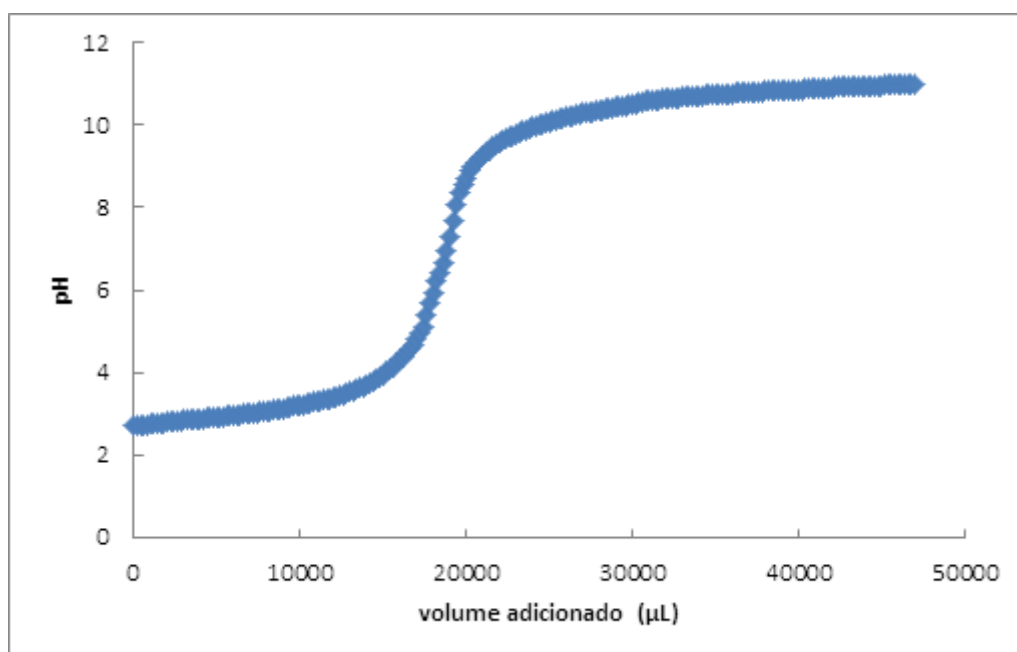


Figura 5.10 Variação de pH com o volume de NaOH adicionado das nanofibrilas de surucumirá funcionalizadas com radical TEMPO.

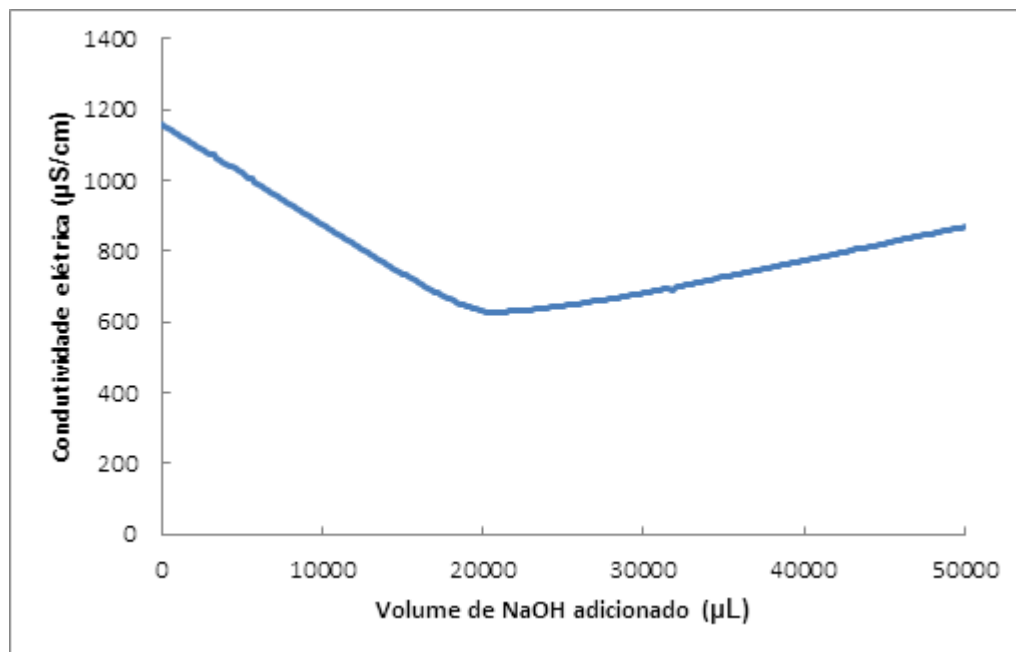


Figura 5.11 Variação de condutividade elétrica com o volume de NaOH adicionado das nanofibrilas de surucucumirá funcionalizadas com radical TEMPO.

Embora quantidades significativas de grupos carboxilato tenham se formado pela reação de oxidação, a cristalinidade foi pouco modificada, como pode-se observar pelos resultados de DRX. Esses resultados mostram que os grupos carboxilato não se formam dentro dos cristalitos de celulose I durante a oxidação com radical TEMPO; as quantidades significativas de grupos carboxilatos estão presentes em sua maioria nas superfícies do cristal e em regiões desordenadas. Assim, embora o teor de carboxilato de, por exemplo, 0,43 mmol/g, corresponda a uma unidade de grupo carboxilato por 15 unidades de monômero em média, as superfícies do cristal e as regiões desordenadas tem grupos carboxilato com densidades muito maiores [60].

Saito e Isogai realizaram a reação de oxidação por um período de 24 horas. Observaram que o teor de carboxilato aumentou com o aumento do tempo de oxidação, porém nenhum aumento evidente foi notado durante a oxidação de 4 a 24 h [60]. O presente trabalho utilizou um tempo de oxidação de 2 h, e possivelmente poderia ter obtido teores de grupos carboxilato mais

altos se prolongasse o tempo de oxidação. Um maior número de grupos carboxilato na superfície das nanofibrilas implicaria em maior repulsão entre os grupos, ocasionando melhor dispersão e menor aglomeração das nanofibrilas. Essa tentativa pode ser uma sugestão para um trabalho futuro.

Análise morfológica:

As nanofibrilas de balsa e surucucumirá, com e sem tratamento com TEMPO, foram observadas através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), e as micrografias obtidas estão mostradas a seguir.

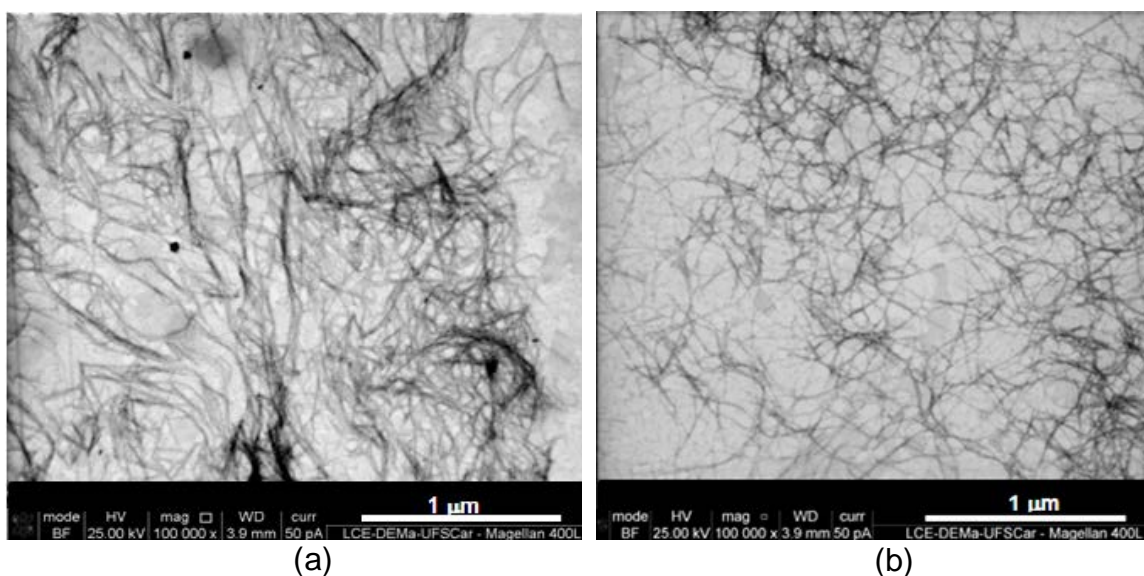


Figura 5.12 Micrografias a partir de MET com 100.000X de aumento das nanofibrilas de balsa (a) sem e (b) com funcionalização com radical TEMPO.

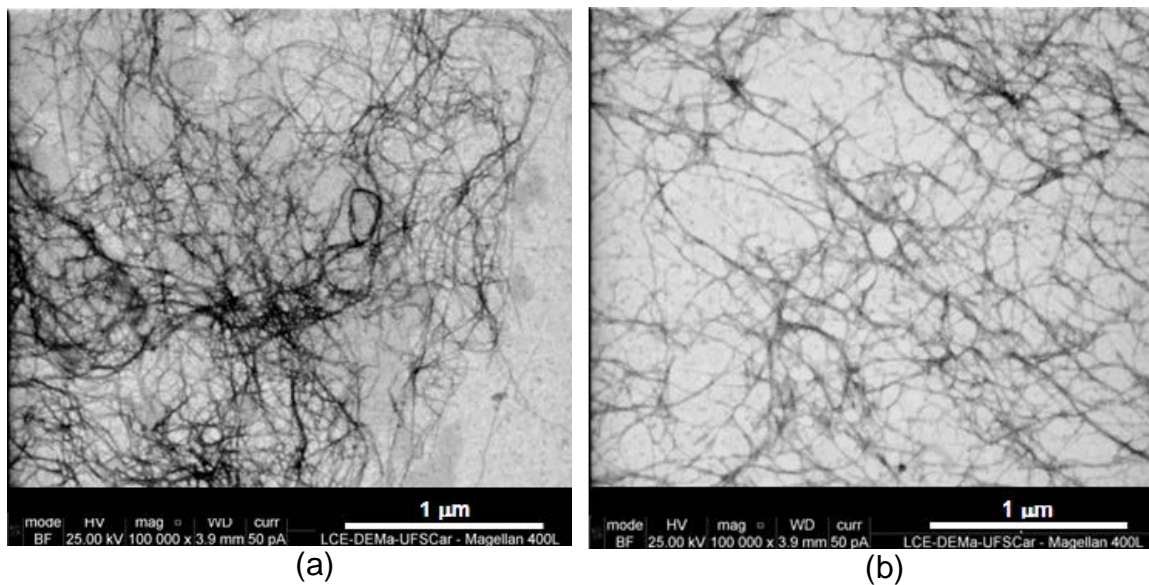


Figura 5.13 Micrografias a partir de MET com 100.000X de aumento das nanofibrilas de surucucumirá (a) sem e (b) com funcionalização com radical TEMPO.

De acordo com as Figura 5.12 (a) e Figura 5.13 (a), pode-se observar que as nanofibrilas de balsa e de surucucumirá que não sofreram funcionalização com radical TEMPO evidenciaram uma boa desfibrilação, mas com a presença de alguns feixes de fibrilas que não foram desfeitos. Já as que foram submetidas à modificação de superfície, mostradas pelas Figura 5.12 (b) e Figura 5.13 (b), ficaram mais dispersas no meio. As altas razões de aspecto, as larguras uniformes, e a boa dispersão das nanofibrilas indicam claramente as vantagens de utilizar nanofibrilas funcionalizadas com radical TEMPO em aplicações em campos de alta tecnologia.

5.2 Caracterização das nanofibrilas de eucalipto

Análise térmica:

Foi investigada a estabilidade térmica das nanofibrilas de celulose de eucalipto que foram utilizadas na análise preliminar por reometria de torque, com e sem tratamento de compatibilizantes. Experimentos de TGA foram

conduzidos para averiguar essa propriedade. Os resultados estão representados pela Figura 5.14 e Figura 5.15.

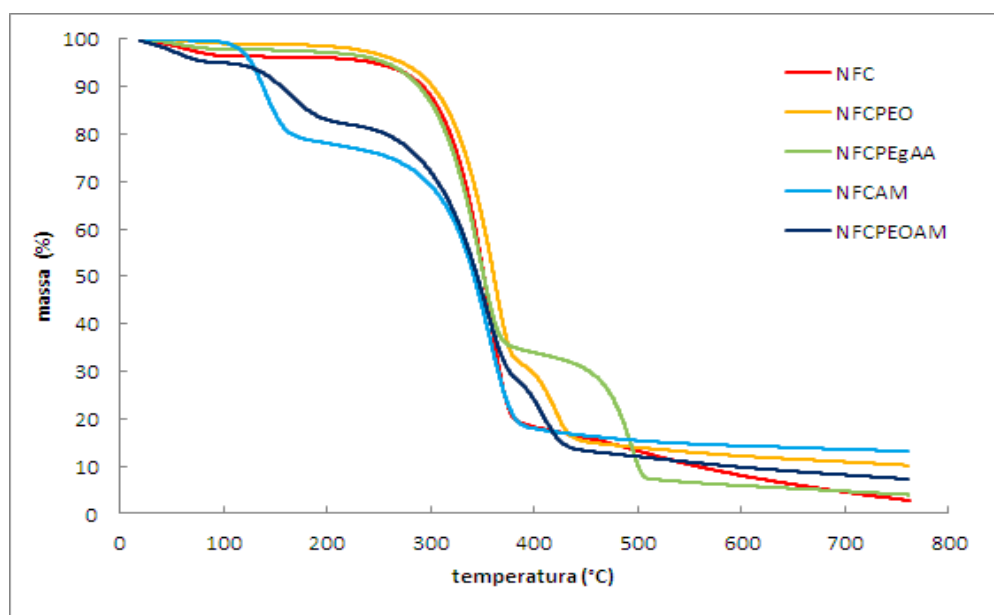


Figura 5.14 Curvas de perda de massa em função da temperatura por TGA para amostras de nanofibrilas de eucalipto, com e sem tratamento com os modificadores.

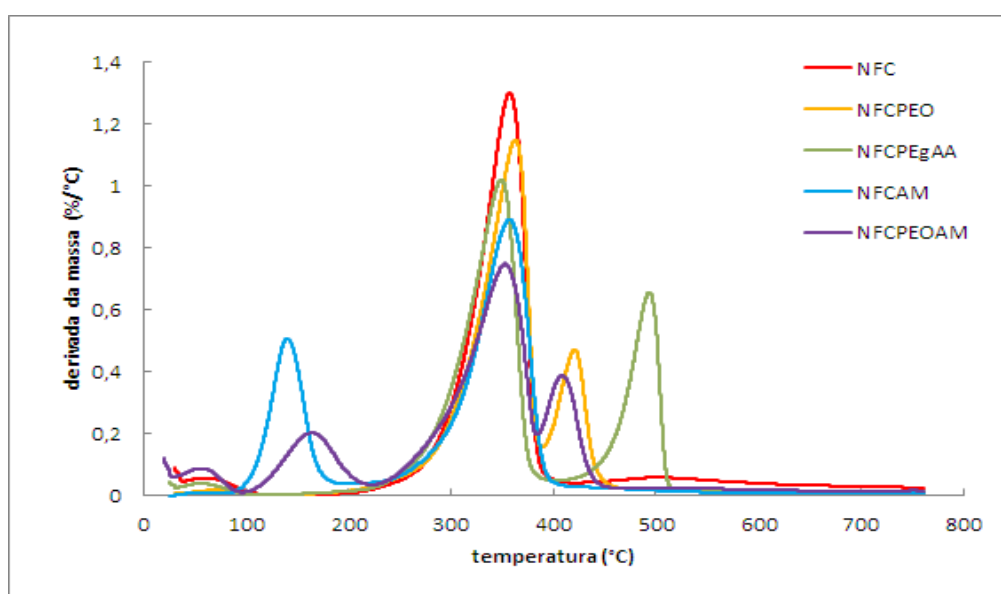


Figura 5.15 Curvas de derivada da massa em função da temperatura por TGA para as amostras de nanofibrilas de eucalipto, com e sem tratamento com os modificadores.

A amostra de NFC sem modificador apresenta uma pequena variação de massa (aproximadamente 5%) até 100 °C, correspondente a remoção de umidade residual no material. Uma variação de massa mais acentuada se inicia por volta dos 240 °C, até que aos 350 °C resta apenas cerca de 20% da quantidade inicial da amostra. A massa continua diminuindo até restar menos que 5% aos 800 °C.

Para a NFC tratada com PEO, o comportamento de degradação térmica é significativamente diferente. A perda de massa em baixa temperatura é bem menos acentuada, provavelmente devido a natureza menos hidrofílica do material. Além disso, o processo de degradação foi deslocado para temperaturas um pouco maiores e ocorre em uma faixa de temperatura mais estreita. Isso é provavelmente atribuído ao papel de proteção que as cadeias de PEO desempenham na superfície das nanofibrilas. Observa-se também um processo de degradação em duas etapas. A variação de massa que se inicia a temperatura mais baixa, em torno de 260 °C é mais provavelmente atribuída a degradação da celulose, e a variação de massa que se inicia a temperatura mais alta, em torno de 380 °C, é possivelmente atribuída a degradação do PEO. A porcentagem residual de massa em 450 °C é de 15% e tende a cair até 10% em 800 °C.

No caso da NFC tratada com PEgAA, o comportamento de degradação térmica é parecido com o do tratamento com PEO, mas com algumas peculiaridades. A variação de massa em baixas temperaturas é bem pequena, provavelmente devido a natureza menos hidrofílica do material. A degradação térmica ocorre em duas etapas. A primeira variação de massa se inicia em aproximadamente 250°C, sendo atribuída a degradação da celulose, e a segunda variação de massa se inicia em 370°C, provavelmente devido a degradação do PEgAA. Aos 500°C resta em torno de 8% de massa residual, que se mantém praticamente constante até os 800°C.

A NFC compatibilizada com AM teve um comportamento distinto dos tratamentos com PEO e com PEgAA, porém ainda apresenta duas etapas de degradação térmica. A primeira variação de massa a 100°C é possivelmente

atribuída a degradação do AM, e a segunda variação de massa gradual na faixa de 200-400°C é provavelmente devido a degradação da celulose. Em 800°C, a massa residual é em torno de 15%.

Finalmente, a NFC com tratamento de compatibilização com PEO e AM apresentou comportamento de degradação térmica em três etapas. Ocorreu uma perda de massa a baixas temperaturas devido a remoção de umidade residual do material. Em aproximadamente 100°C se iniciou uma etapa de variação de massa, atribuída a degradação do AM. Na faixa de 200-380°C ocorre outra etapa de variação de massa, possivelmente devido a degradação da celulose. E a última etapa de variação de massa se inicia em 380°C, podendo ser devido a degradação do PEO. Uma porcentagem de massa residual de 10% é encontrada em 800°C. As curvas de derivada da massa evidenciam as temperaturas e porcentagens mencionadas.

Índice de cristalinidade:

A Figura 5.16 e a Tabela 5.5 mostram os resultados de Difração de Raio-X para as nanofibrilas de eucalipto, com e sem tratamento com PEO.

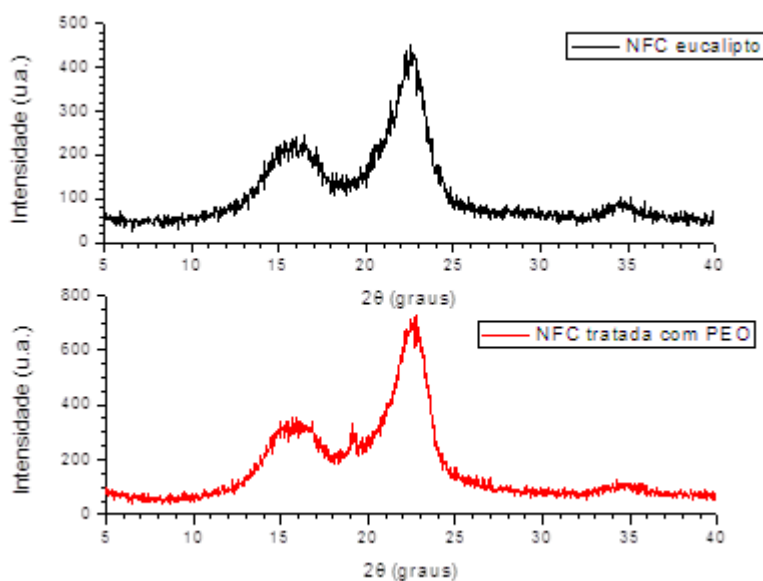


Figura 5.16 Difratoograma de Raios-X das nanofibrilas de eucalipto, com e sem tratamento com PEO.

Tabela 5.5 Altura e centro dos picos de difração dos espectros das nanofibrilas de eucalipto, com e sem tratamento com PEO.

	NFC eucalipto		NFC tratada com PEO	
	2 θ	Altura	2 θ	Altura
1	16,49	145,85	15,69	179,14
2	22,54	353,63	22,73	569,79

Podemos observar através da Figura 5.16 e da Tabela 5.5, que as nanofibrilas apresentaram típicos picos de difração em aproximadamente 15 e 23°, referentes à unidade cristalina da Celulose I. Dessa forma, foi possível calcular o grau de cristalinidade através da Equação 4.1. Os valores obtidos foram de 58,7% para a nanofibrila sem tratamento, e 68,6% para a nanofibrila tratada com PEO. Esse aumento de cristalinidade da amostra com modificador em relação à amostra pura pode ser devido a uma imprecisão da técnica ou à cristalização do PEO; porém essa possível cristalização do modificador não causaria uma diferença (aumento) tão grande no grau de cristalinidade das nanofibrilas.

Análise morfológica:

Foi realizada análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das nanofibrilas de celulose de eucalipto, com e sem tratamento com modificador PEO, que foram utilizadas no processamento dos nanocompósitos por extrusão. As Figura 5.17 e Figura 5.18 a seguir mostram os resultados obtidos.

De acordo com a Figura 5.17, podemos observar somente a presença das nanofibrilas. Nota-se também que elas se encontram emaranhadas entre si. Já na Figura 5.18, observa-se provavelmente a presença do PEO adsorvido na superfície das nanofibrilas, identificado por pequenos pontos pretos. Nas micrografias apresentadas, o PEO parece estar bem distribuído e disperso por toda a rede de nanofibrilas, mesmo em uma baixa concentração de solução.

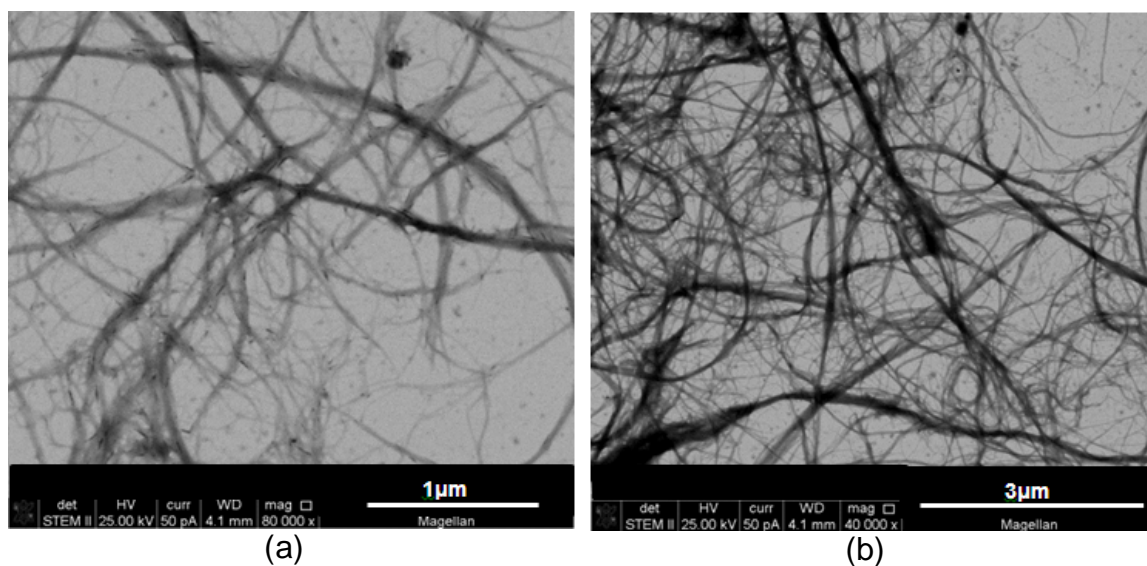


Figura 5.17 Micrografias a partir de MET das nanofibrilas de eucalipto com (a) 80.000X e (b) 40.000X de aumento.

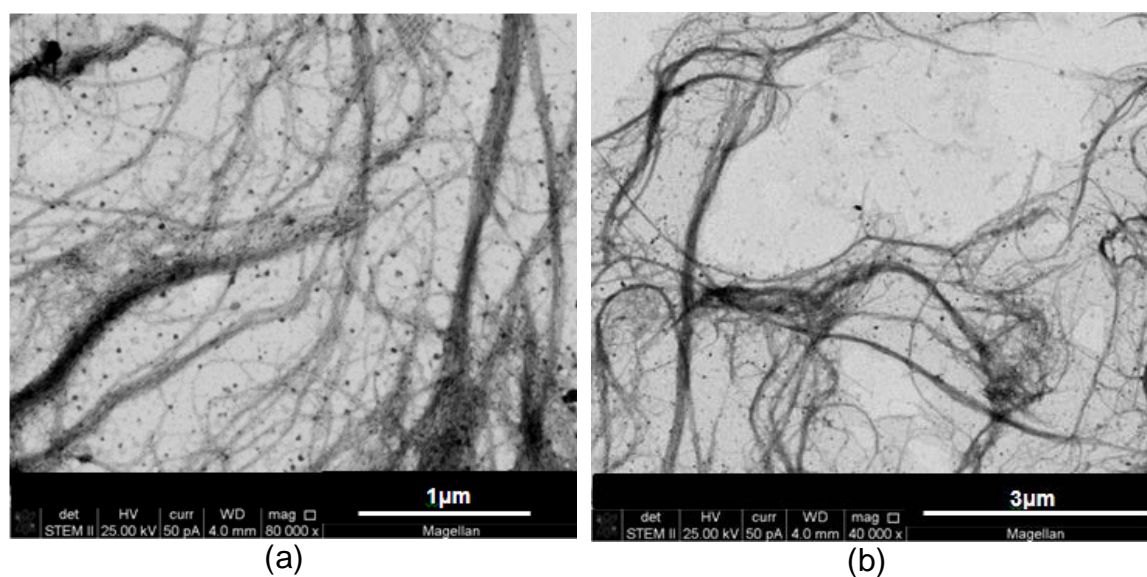


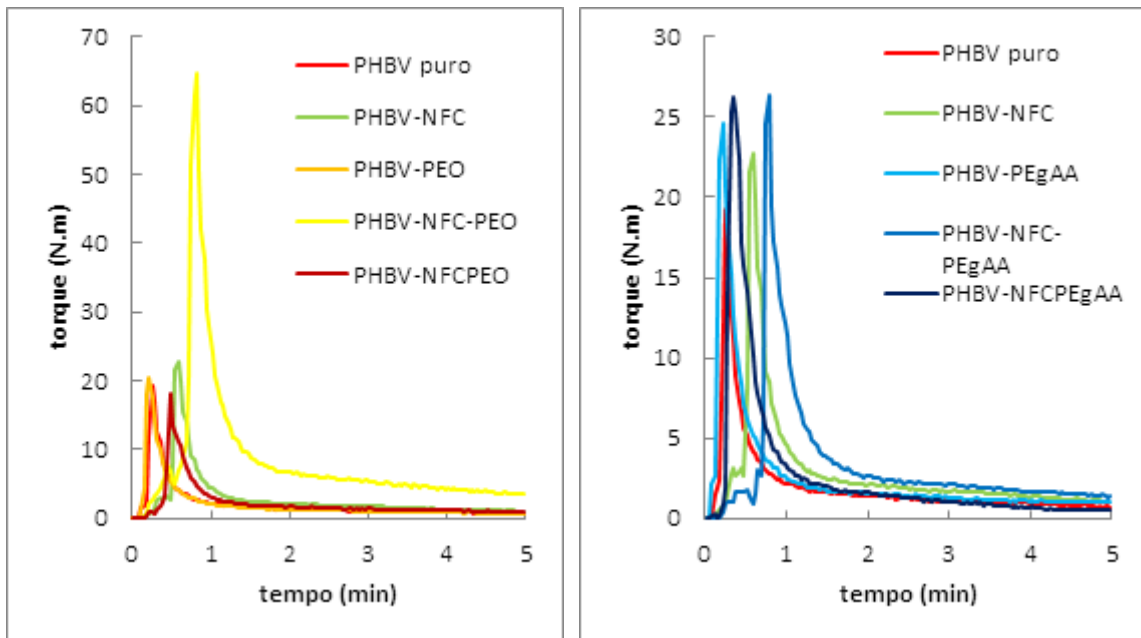
Figura 5.18 Micrografias a partir de MET das nanofibrilas de eucalipto tratadas com PEO com (a) 80.000X e (b) 40.000X de aumento.

Observa-se também que as dimensões/diâmetros das nanofibrilas de eucalipto fornecidas pela Suzano são bem maiores do que as das nanofibrilas de balsa e surucumirá extraídas no presente trabalho. Portanto, as mesmas apresentaram um menor grau de desfibrilação.

5.3 Caracterização dos nanocompósitos (análise preliminar – reometria de torque)

Torque:

Com o objetivo de decidir qual modificador seria o mais adequado e quais as melhores condições de processamento que seriam utilizadas na extrusão, foi realizada a reometria de torque das amostras. Os resultados de torque separados por modificador são mostrados na Figura 5.19 e os compilados são apresentados pela Figura 5.20. O aquecimento viscoso gerado durante os processamentos apresentou valores de aproximadamente 10°C para todas as amostras. Isso significa que nem as nanofibrilas nem os modificadores incorporados interferiram no aquecimento viscoso da matriz polimérica.



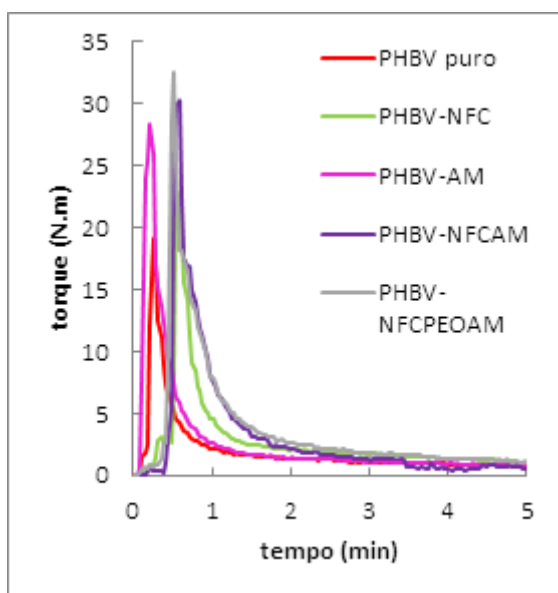


Figura 5.19 Curvas de torque em função do tempo das amostras obtidas no reômetro de torque para cada modificador.

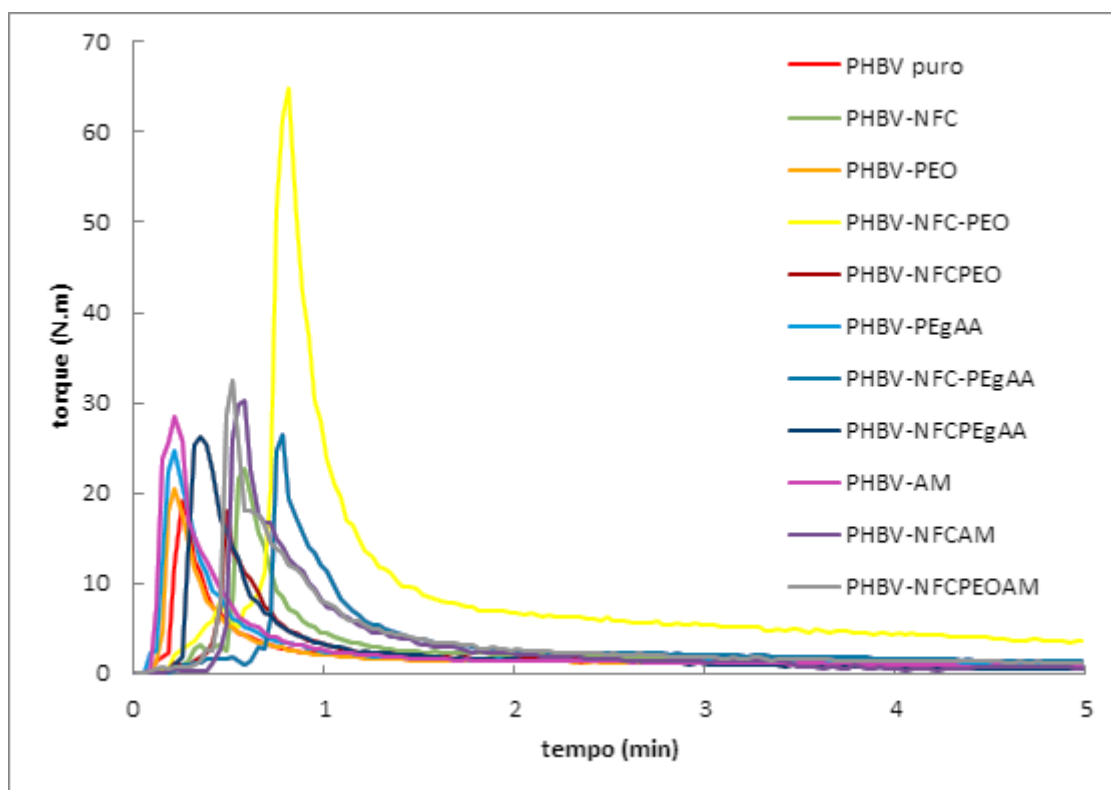


Figura 5.20 Curvas de torque em função do tempo das amostras obtidas no reômetro de torque.

Pela Figura 5.19, podemos observar que o modificador PEGAA, tanto adicionado sozinho ao PHBV quanto tratado com NFC e adicionado ao polímero, apresentou curvas de torque parecidas com a do PHBV puro. Os valores máximos ficaram em torno de 25 N.m para os nanocompósitos com PEGAA, e em torno de 20 e 23 N.m para o PHBV puro e com NFC respectivamente. O modificador AM, tanto adicionado sozinho ao PHBV quanto tratado com NFC e PEO e adicionado ao polímero, apresentou curvas de torque com valores de máximo maiores que os do polímero puro, ficando em torno de 30 N.m. Já o modificador PEO, tanto adicionado sozinho ao PHBV quanto tratado com NFC e adicionado ao polímero, apresentou quase todas as curvas parecidas com a do PHBV, com um valor máximo de torque em torno de 20 N.m. Porém, a curva de torque do PHBV com PEO e NFC adicionados separadamente apresentou um valor máximo de torque bem maior do que o do polímero puro, chegando a cerca de 65 N.m. Esse alto valor pode ter sido devido a dificuldade de alimentação dos componentes no Haake. Nas demais misturas, primeiramente foi adicionado o polímero, aguardando a sua fusão, e somente depois foram adicionados os demais componentes; porém neste caso todos os componentes foram adicionados no mesmo instante, não tendo sido aguardada a fusão do polímero para a incorporação da nanofibrila, o que pode ter resultado este elevado pico de torque.

A medida que as formulações eram obtidas, era feita também uma análise visual da mistura e dispersão das nanofibrilas com os modificadores na matriz polimérica. Foi observado que o nanocompósito de PHBV com NFC tratada com PEO obteve a melhor dispersão das nanofibrilas no polímero, possivelmente devido ao tratamento superficial com o modificador que as NFC foram submetidas. As demais análises reológicas, térmicas, termodinâmico mecânicas, e morfológicas foram feitas posteriormente para confirmar a escolha do PEO que seria utilizado no tratamento com as nanofibrilas, na etapa de produção dos nanocompósitos por extrusão.

Ensaio reológico:

A presença e a intensidade de interações entre os componentes nos compósitos foram analisadas por estudos das propriedades reológicas a baixas taxas de cisalhamento nos regimes permanente e oscilatório. As Figura 5.21, Figura 5.22, e Figura 5.23 apresentam as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em ensaios realizados a 180°C, para o PHBV, para as misturas com os modificadores (PEO, PEGAA e AM) e para os compósitos contendo as nanofibrilas de celulose (NFC).

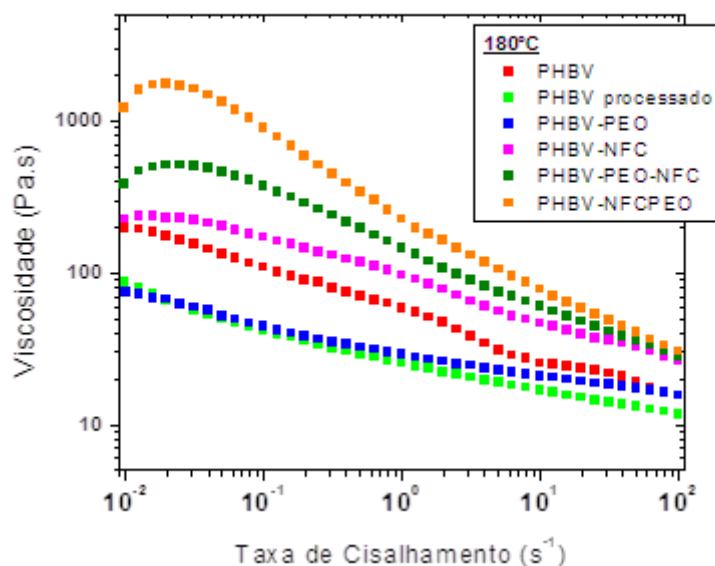


Figura 5.21 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador PEO.

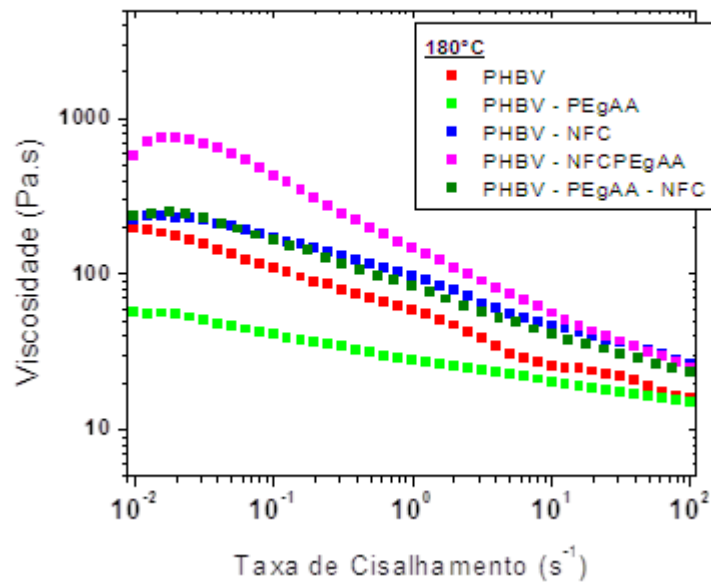


Figura 5.22 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador PEGAA.

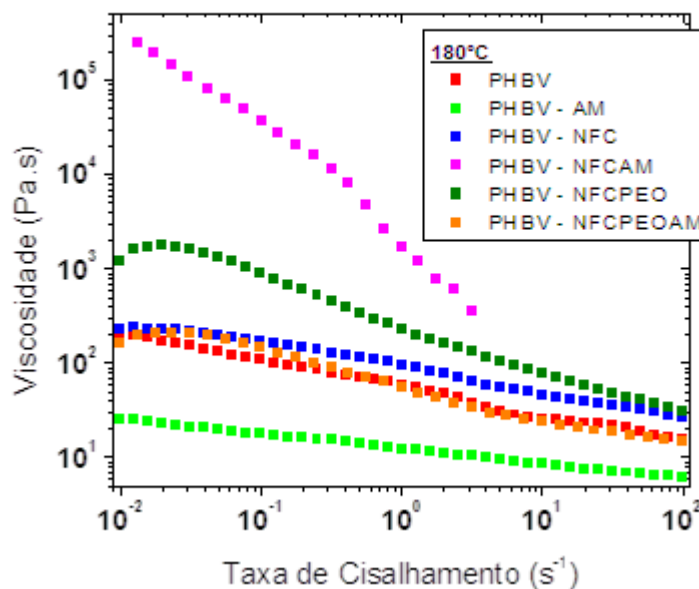


Figura 5.23 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador AM.

Durante o processamento do PHBV diversos tipos de degradação podem ocorrer (térmica, mecânica e/ou química) e o principal fenômeno

observado é a cisão de cadeia (diminuição da massa molar). A cisão das moléculas de PHBV pode ocorrer devido ao aumento da temperatura durante o processamento (aquecimento viscoso), decorrente do maior atrito entre os materiais utilizados e entre os componentes da câmara de mistura. A presença de longas fibras de celulose, que podem sofrer apenas uma pequena deformação na temperatura de processamento, promove um aumento do cisalhamento no interior dos equipamentos de processamento. Além disso, a umidade residual presente nas nanofibrilas pode causar a hidrólise do PHBV.

Inicialmente pode-se observar uma forte queda nos valores de viscosidade do PHBV após o processamento, devido à sua degradação por cisão de cadeia, conforme os valores contidos na Tabela 5.6. As misturas com os modificadores possuem sempre um valor de viscosidade que é inferior ao do PHBV processado. Levando em consideração os efeitos das condições de processamento no reômetro de torque, que é necessário para a produção dessas misturas, é possível afirmar que a presença dos modificadores reduz o valor da viscosidade do sistema. Modificadores se alojam entre as moléculas de PHBV, reduzindo as interações intermoleculares entre elas, causando então uma queda na viscosidade. O anidrido maleico apresenta também uma forte tendência em acelerar o processo de degradação por cisão de cadeia do PHBV, reduzindo a sua massa molar média e o levando a valores de viscosidade extremamente baixos. Os modificadores também atuam reduzindo levemente o comportamento pseudoplástico das misturas em taxas de cisalhamento mais elevadas, como pode ser observado a partir da análise dos índices da Lei das Potências (n).

Analisando o comportamento reológico dos compósitos, nota-se que os maiores valores de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento são para aqueles produzidos com nanofibrilas de celulose previamente tratadas com um modificador. É importante ressaltar que para esses compósitos, duas etapas de mistura foram necessárias. Após a primeira etapa (tratamento das nanofibrilas) os modificadores estavam mais fortemente ligados à superfície das nanofibrilas e, após a segunda etapa (mistura no reômetro de torque) as interações entre o PHBV e a NFC puderam ser aprimoradas em relação aos demais compósitos,

com ou sem modificador. As nanofibrilas tratadas com PEO mostraram uma maior interação com a matriz polimérica, provocando o maior aumento na viscosidade e o maior aumento no comportamento pseudoplástico nos compósitos analisados.

O uso do PEGAA também se mostrou bastante eficiente como modificador no sistema PHBV/NFC; porém, apresentou aumentos levemente inferiores na intensidade das interações entre os componentes dos compósitos, como pode ser observado nos valores de viscosidade na Tabela 5.6. Talvez isso possa ter ocorrido devido à maior interação entre o PEO e as nanofibrilas, comparada com as interações entre o PEGAA e as NFC. Outra hipótese seria o fato das moléculas de PEO recobrirem mais eficientemente a superfície das nanofibrilas, permitindo que a eficiência do tratamento seja superior quando se utiliza este modificador.

Por fim, o uso do anidrido maleico mostrou comportamentos distintos quando utilizado no tratamento prévio das nanofibrilas e quando adicionado ao PHBV. Na matriz polimérica este modificador acelera o seu processo de degradação, conforme já discutido. Porém, ao ser misturado apenas com as nanofibrilas de celulose ele promove uma interação extremamente forte entre as suas superfícies gerando a formação de grandes aglomerados que, após a mistura com PHBV no reômetro de torque, não puderam ter os seus tamanhos significativamente reduzidos, obtendo-se no final um compósito com péssimo nível de dispersão e de distribuição. Notou-se a tendência de formação de uma rede percolada, devido à ausência de um platô newtoniano a baixas taxas de cisalhamento e à existência de uma tensão de cisalhamento crítica para iniciar o escoamento do material, típico de um fluido de Bingham. Após essa tensão crítica, o comportamento desse sistema se torna altamente pseudoplástico, mesmo nessas baixas taxas de cisalhamento. Portanto, observa-se que o AM promove um grande aumento de viscosidade no compósito com nanofibrilas previamente tratada, mas com uma acentuada queda destes valores com o aumento da taxa de cisalhamento, pois conforme as moléculas de AM migram da superfície das NFC para o PHBV, este começa a sofrer forte degradação. Quando se utilizou o AM para aumentar ainda mais as interações entre NFC e

PHBV na presença de PEO, observou-se que efeito semelhante, pois houve uma queda significativa de viscosidade, provocada pela degradação do PHBV.

Tabela 5.6 Propriedades características de reologia para as amostras obtidas no reômetro de torque.

Material	η_i (Pa.s)	n	Decl. G'	Decl. G''	ω_0 (rad/s)
PHBV FE - 161	198 ^(b)	0,72	0,05	0,12	-
PHBV processado	86 ^(b)	0,79	0,10	0,07	-
PHBV – NFC	225 ^(a)	0,72	-0,38	0,08	0,04
PHBV – PEO	74 ^(b)	0,83	-0,11	0,19	-
PHBV – PEO – NFC	514 ^(c)	0,62	-0,25	-0,18	0,12
PHBV – NFCPEO	1748 ^(c)	0,54	-0,10	-0,05	1,38
PHBV – PEgAA	56 ^(a)	0,85	-0,08	0,17	0,08
PHBV – PEgAA – NFC	248 ^(a)	0,70	-0,42	-0,32	0,18
PHBV – NFCPEgAA	757 ^(c)	0,58	-0,02	0,23	0,76
PHBV – AM	25 ^(b)	0,84	-0,03	-0,18	-
PHBV – NFCAM	243000 ^(b)	0,04	1,75	0,80	0,15
PHBV - NFCPEOAM	205 ^(c)	0,60	3,50	2,40	5,68

η_i é o valor da viscosidade (a) no platô newtoniano, (b) na taxa de $0,01s^{-1}$ ou (c) no ponto de máximo da curva reológica.

Sabe-se que a resposta viscoelástica de compósitos depende do grau de dispersão das nanocargas e que as inclinações de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na zona terminal vêm sendo utilizadas por muitos autores [61-63] para se avaliar a dispersão de uma nanopartícula, bem como se verificar a formação de possíveis estruturas percoladas. As curvas de módulo de armazenamento (G') em função da frequência de oscilação (ω) dos polímeros, das misturas com modificador e dos compósitos encontram-se nas Figura 5.24, Figura 5.26 e Figura 5.28, e as de módulo de perda (G'') em função da frequência de oscilação (ω) encontram-se nas Figura 5.25, Figura 5.27 e Figura 5.29. Os valores de declividade das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, na região de baixas frequências (zona terminal), estão contidos na Tabela 5.6.

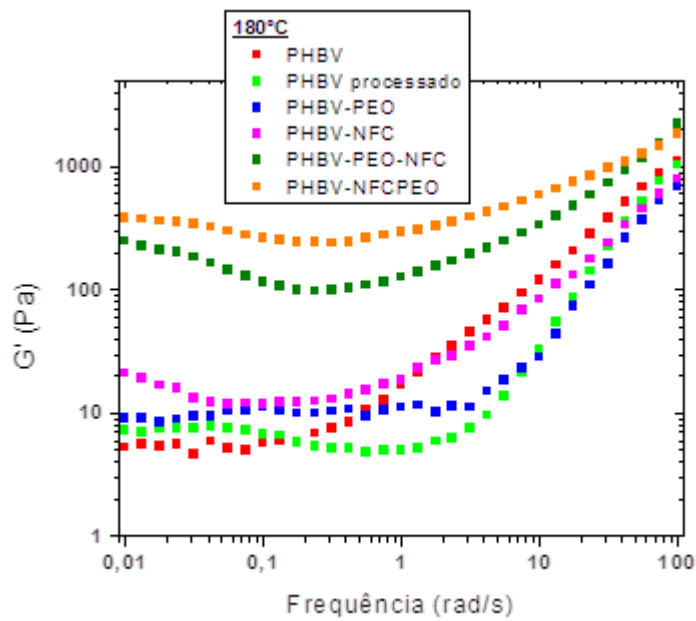


Figura 5.24 Curvas de módulo de armazenamento em função da frequência para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador PEO.

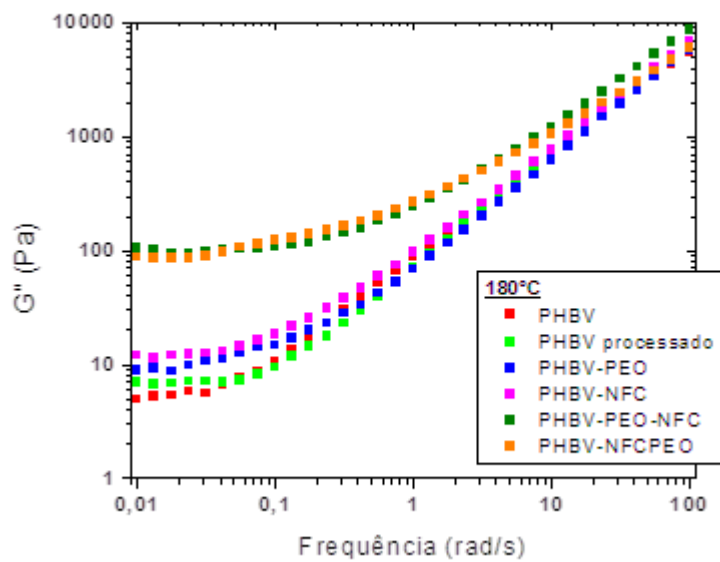


Figura 5.25 Curvas de módulo de perda em função da frequência para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador PEO.

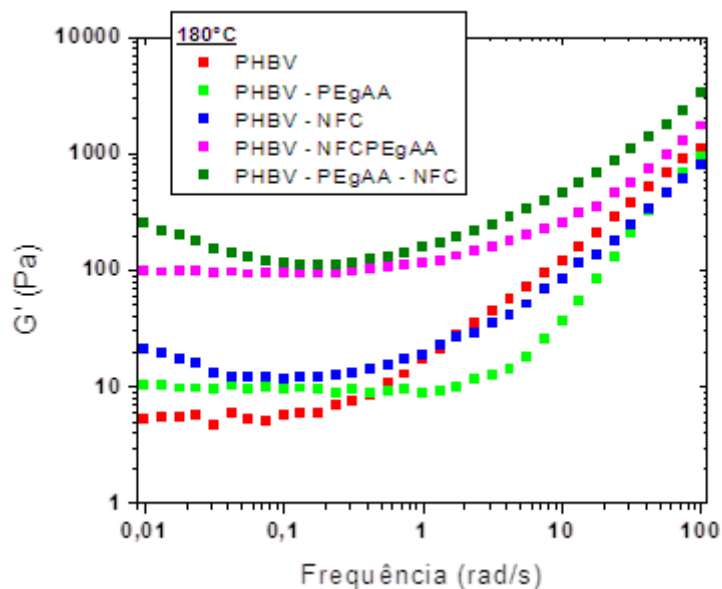


Figura 5.26 Curvas de módulo de armazenamento em função da frequência para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador PEGAA.

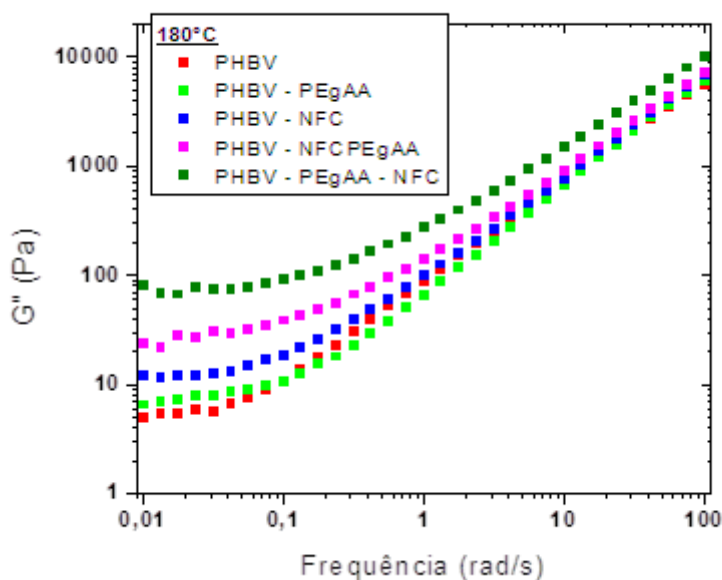


Figura 5.27 Curvas de módulo de perda em função da frequência para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador PEGAA.

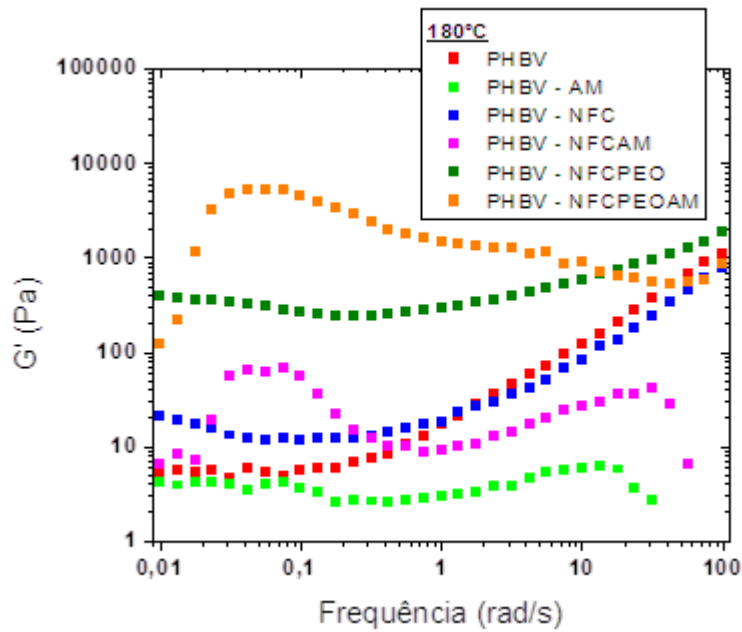


Figura 5.28 Curvas de módulo de armazenamento em função da frequência para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador AM.

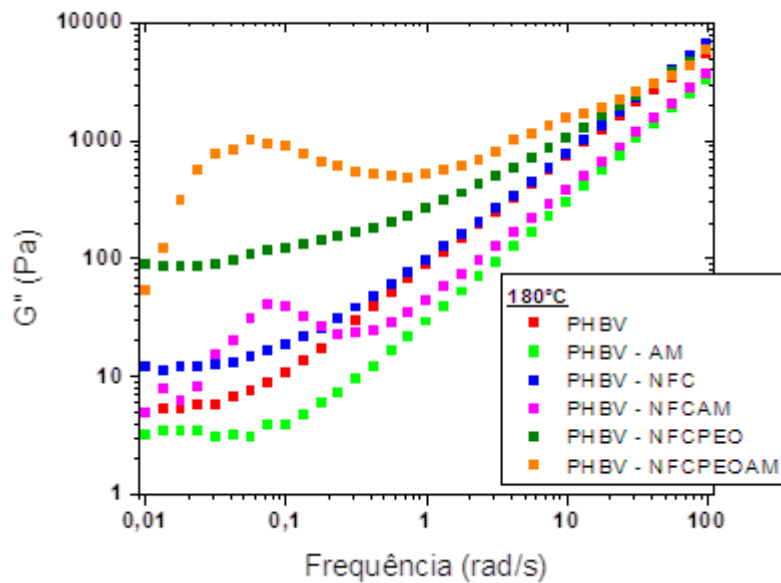


Figura 5.29 Curvas de módulo de perda em função da frequência para as amostras obtidas no reômetro de torque com modificador AM.

O PHBV puro apresenta um comportamento distinto da grande maioria dos termoplásticos comumente utilizados. As declividades das curvas de G' e G'' apresentam valores muito próximos a zero, enquanto que o esperado seria inclinações de aproximadamente 2 e 1 para as curvas de G' e G'' , respectivamente. Este mesmo comportamento se manteve para o PHBV processado no reômetro de torque, além de uma queda nos valores dos módulos na maior parte do intervalo de frequência avaliado.

Para as misturas de PHBV com os modificadores PEO e PEGAA, nota-se que os valores de G' e G'' aumentaram em relação ao PHBV puro; porém, sofreram uma acentuada queda após a adição de AM à matriz polimérica. Novamente, a partir desses resultados, foi observado o efeito da degradação promovida pelo AM ao PHBV, enquanto que os demais modificadores promoveram um aumento nas intensidades das interações intermoleculares, conferindo às misturas uma característica levemente mais elástica em comparação ao polímero puro. Com relação às declividades iniciais das curvas, percebe-se uma tendência inicial de queda nos valores de G' e G'' , a baixíssimas frequências de oscilação, com posterior estabilização e seguida de rápido crescimento.

Para os compósitos produzidos com nanofibrilas de celulose previamente tratadas, observa-se que os valores de G' são sempre bastante superiores ao do PHBV puro, pois as nanofibrilas puderam interagir de forma eficiente com as cadeias da matriz polimérica, aumentando as interações intermoleculares, conferindo um comportamento mais elástico ao sistema. Esse aumento em G' é mais acentuado com a adição da nanofibrila previamente tratada com PEO.

Quando as nanofibrilas são tratadas com anidrido maleico, os valores de G' e G'' apresentam um comportamento bastante diferenciado daqueles previstos na literatura. Os valores iniciais são muito próximos aos do PHBV puro, e nota-se a existência de um pico em ambas as curvas, logo após a zona terminal. A ocorrência desse pico pode ser devido a reação química de reestruturação de NFC com AM, levando a formação de gel. Por fim, ambos os módulos tendem a zero em elevadas frequências de solitação. Dessa forma,

é possível avaliar o efeito dos grupos polares do AM no aumento das interações entre as superfícies das nanofibrilas, que ocorre em baixas frequências e estão relacionadas às relaxações de longo alcance (λ_1). Por causa do longo comprimento das nanofibrilas, há uma tendência muito grande delas interagirem fortemente entre si e com a matriz polimérica, e a presença do AM deve ter aprimorado essas interações. Porém, ao entrar em contato com a matriz polimérica durante a mistura, as pequenas moléculas do AM que não estão fortemente ligadas às NFC irão migrar e promover a degradação do PHBV, levando à queda de ambos os módulos. Nas NFC tratadas com PEO e AM, nota-se inicialmente um efeito sinérgico na melhora das interações físicas; mas com o aumento da frequência o efeito da degradação da matriz promovida pelo AM torna-se predominante.

Na presença da nanofibrilas, com ou sem modificador, observa-se um ponto de cruzamento (ω_0) entre as curvas de G' e G'' , conforme já discutido. Este cruzamento ocorre normalmente em baixas frequências de oscilação, na transição da zona terminal (comportamento viscoso) para o platô elastomérico, onde se define o tempo de relaxação de longo alcance, relacionado com o tempo de relaxação das macromoléculas. Os valores obtidos para os compósitos estão na Tabela 5.6. Estes tempos de relaxação são altamente influenciados pelo ancoramento promovido pelas nanofibrilas entre si e na matriz polimérica e pela presença dos modificadores. Os menores tempos de relaxação (maiores valores de ω_0) foram observados para os compósitos com nanofibrilas tratadas com PEO, mostrando mais uma vez a sua eficiência como modificador neste sistema. Para as nanofibrilas tratadas com PEO e AM, o tempo de relaxação foi o menor (aproximadamente 0,2 s), indicando uma melhora nas interações promovidas pelo AM em comparação as nanofibrilas tratadas apenas com PEO, antes que o processo de degradação da matriz se torne predominante.

Análise térmica:

A estabilidade térmica do PHBV e seus nanocompósitos com NFC e modificadores produzidos em análise preliminar por reometria de torque

(Haake) foi examinada utilizando TGA. Os resultados da análise encontram-se nas Figura 5.30 e Figura 5.31.

As curvas de TGA mostram que a amostra de PHBV em pó apresentou menor temperatura de início de degradação térmica (aproximadamente 220°C) que as formulações produzidas por reometria de torque. Esse resultado corrobora as suspeitas de degradação do material e confirma a necessidade da troca do lote para o posterior processamento dos nanocompósitos em extrusora. Outra possível explicação seria devido ao fato de a área superficial do pó ser muito maior do que a do material processado, considerando os materiais que são inseridos no equipamento para a realização das análises.

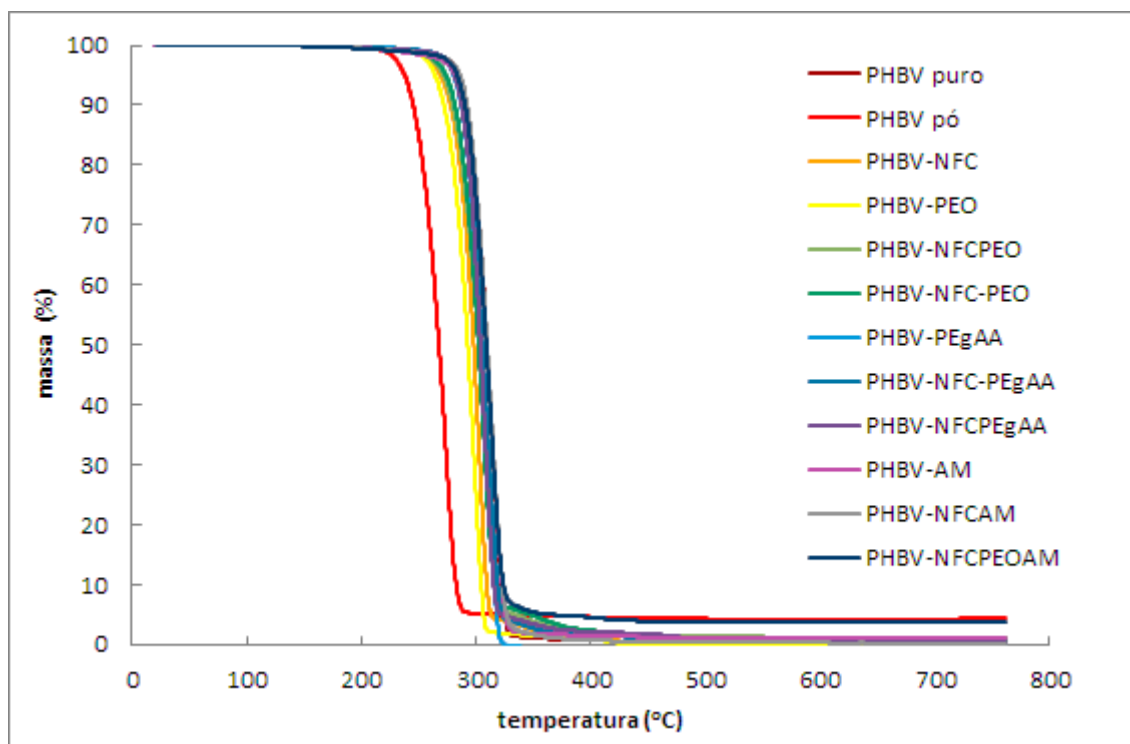


Figura 5.30 Curvas de perda de massa em função da temperatura por TGA para as amostras obtidas no reômetro de torque.

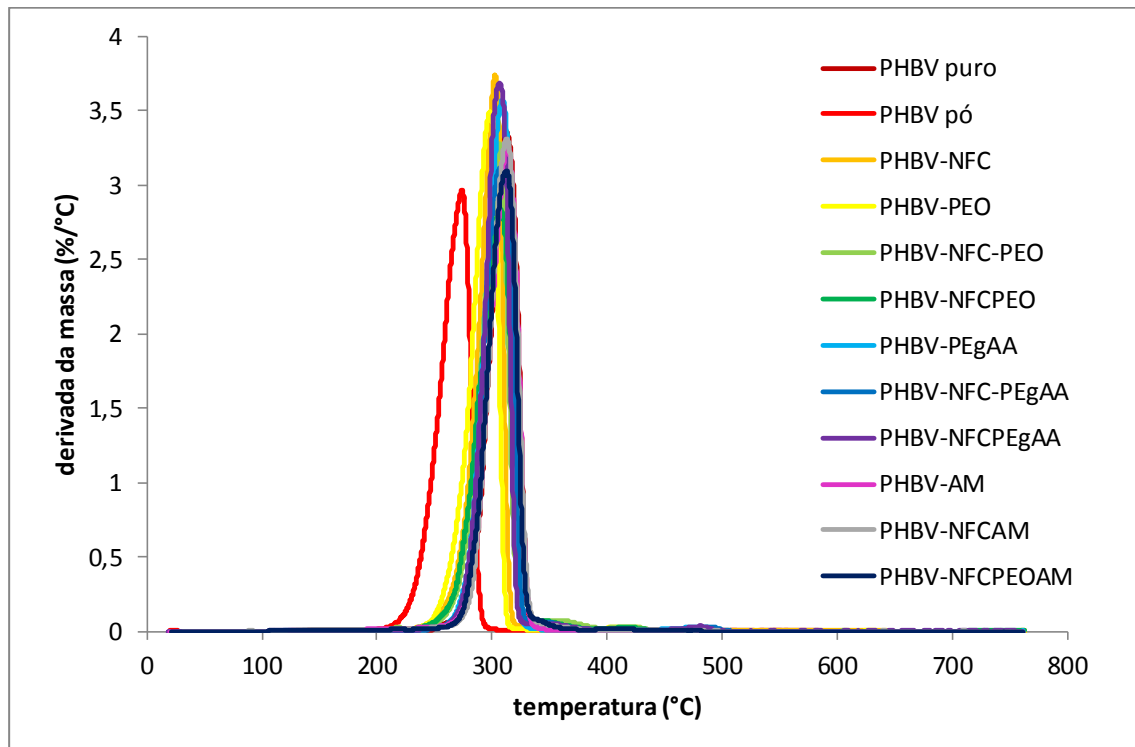


Figura 5.31 Curvas de derivada da massa em função da temperatura por TGA para as amostras obtidas no reômetro de torque.

As demais curvas de TGA das amostras de PHBV com NFC, PHBV com modificadores, e PHBV com NFC tratada com modificadores, apresentaram praticamente o mesmo comportamento de degradação térmica, com temperatura de início de variação de massa em torno de 270-300°C. O percentual de massa residual a 800°C foi praticamente nulo para todas as amostras, exceto para o PHBV em pó e PHBV com NFC tratada com PEO e AM, que apresentaram em torno de 5% de resíduo sólido. Esses valores de porcentagens e temperaturas ficam mais claros quando observados pelas curvas de derivada da massa (Figura 5.31).

Cristalinidade e efeito na cristalização:

As Figuras a seguir mostram os termogramas de DSC para o PHBV e seus nanocompósitos obtidos por reometria de torque. Foram plotadas as curvas de resfriamento e segundo aquecimento, e as amostras foram submetidas a 3 diferentes taxas de resfriamento. A partir dessas curvas,

analisou-se o efeito de cada modificador na cristalinidade e o efeito na cristalização dos nanocompósitos.

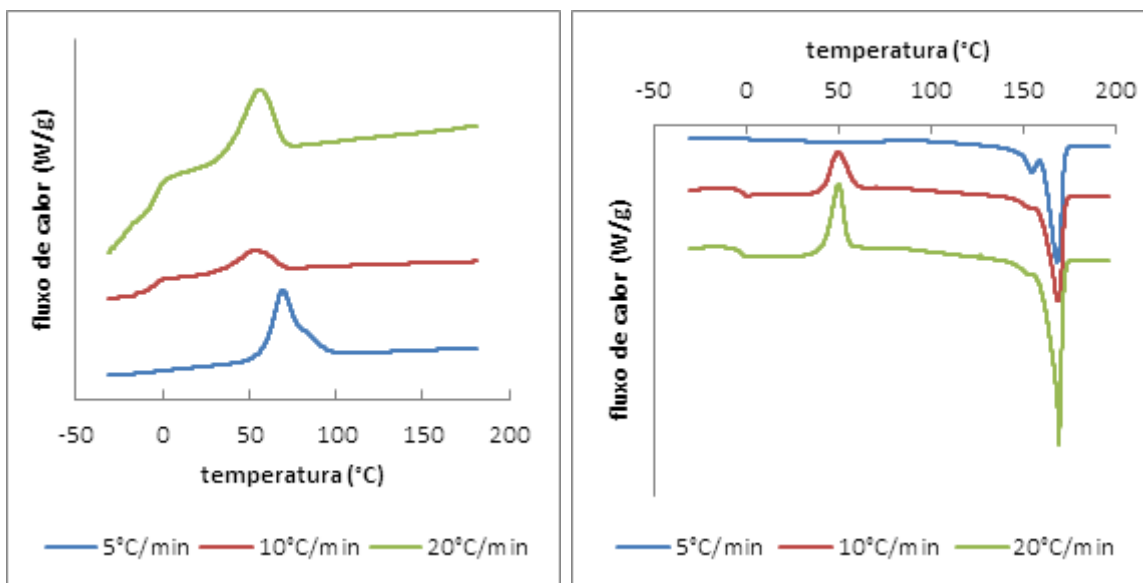


Figura 5.32 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV puro. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

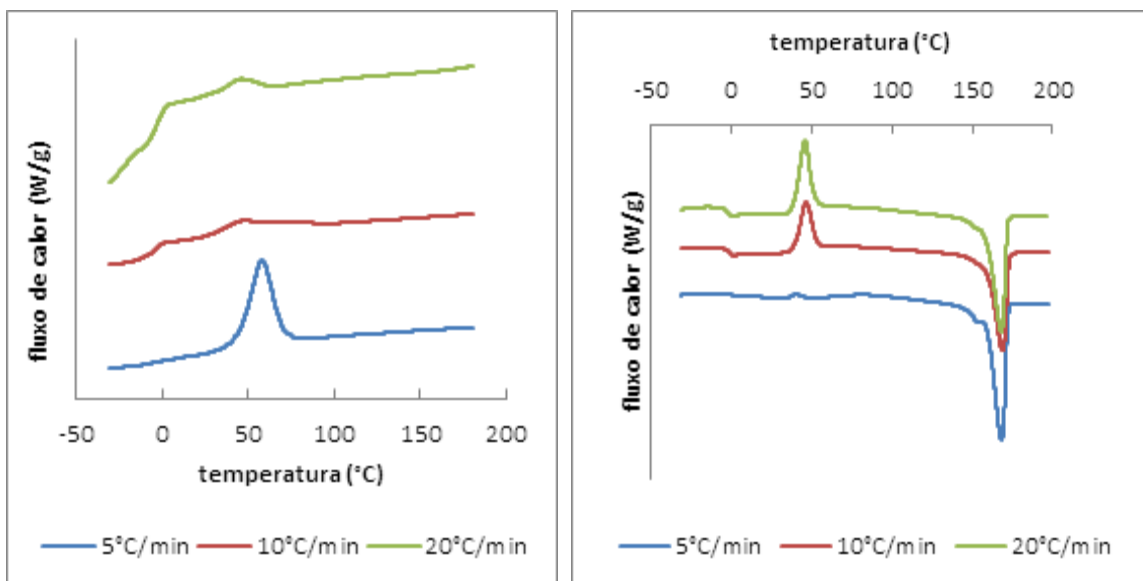


Figura 5.33 Termogramas de DSC para a amostra de pó de PHBV FE-161. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

As Figura 5.32 e Figura 5.33 mostram as curvas de DSC para as amostras de PHBV puro obtido por reometria de torque e de pó de PHBV do lote FE-161, que tiveram praticamente o mesmo comportamento térmico. O PHBV apresenta cristalização a frio somente a taxas de resfriamento mais altas (10 e 20°C/min) e encontra dificuldades para cristalizar a partir do fundido. Esses resultados corroboram a proposição de degradação desse lote de PHBV, uma vez que a degradação pode ter destruído alguns sítios de nucleação do polímero, permitindo que ele cristalizasse em menor taxa. Dessa forma, podemos dizer então que o PHBV possui taxa de cristalização lenta, e as nanofibrilas podem ser adicionadas a ele com o intuito de aumentar essa taxa.

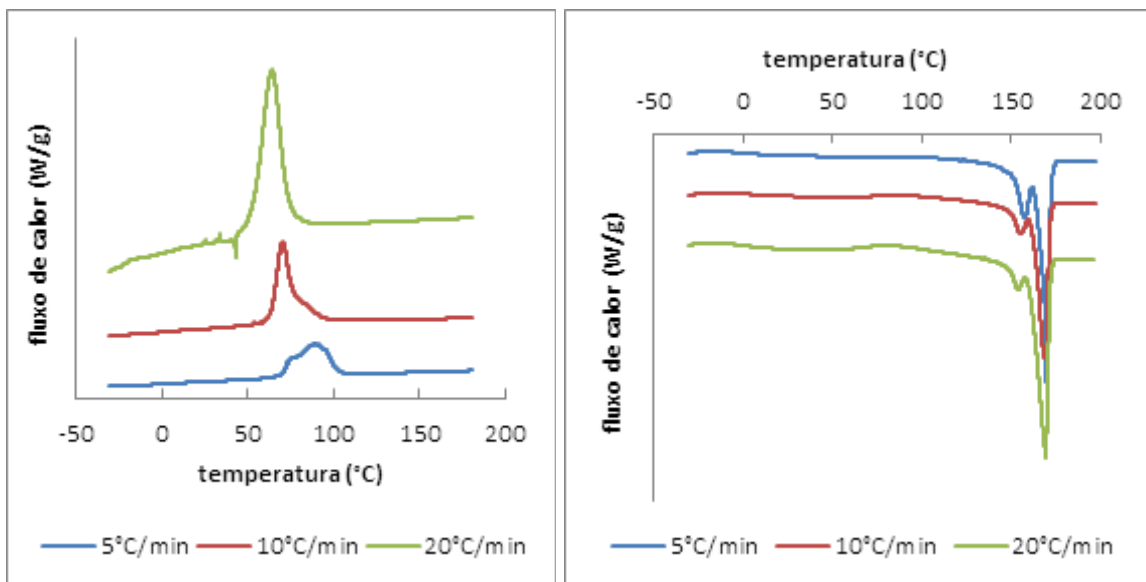


Figura 5.34 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-NFC. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

A curva de DSC para a amostra de PHBV com 4% de nanofibrilas mostrada na Figura 5.34 já apresentou um comportamento diferente ao do polímero puro. Nesse caso, não ocorre cristalização a frio, e toda a porção cristalina se forma durante a etapa de resfriamento, sendo que em taxas de resfriamento mais rápidas o nanocompósito cristaliza com mais facilidade. Isso

serve como indício de que as nanofibrilas atuaram como agente nucleante no polímero, como era esperado. Houve também o aparecimento de dois picos de fusão, que podem ser explicados pelas nanofibrilas atuarem como sítios de nucleação, permitindo o crescimento de esferulitos de tamanhos diferentes que fundem a diferentes temperaturas.

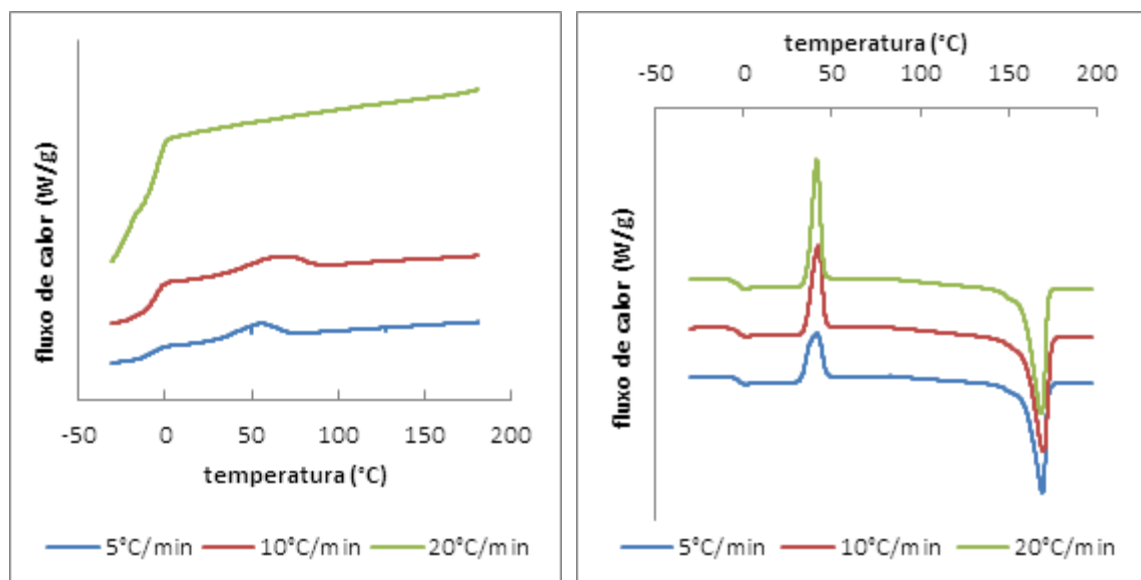


Figura 5.35 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-PEO. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

As curvas de DSC da amostra de PHBV somente com PEO apresentadas pela Figura 5.35 e Figura 5.36 mostram que esse modificador utilizado diminuiu a taxa de cristalização do polímero, permitindo que o mesmo cristalizasse somente a frio. Dessa forma, pode-se dizer que o PEO atuou de forma a diminuir a nucleação do PHBV. Observa-se também que há apenas a ocorrência de um pico de cristalização no resfriamento, indicando que a cristalização ocorreu de forma homogênea.

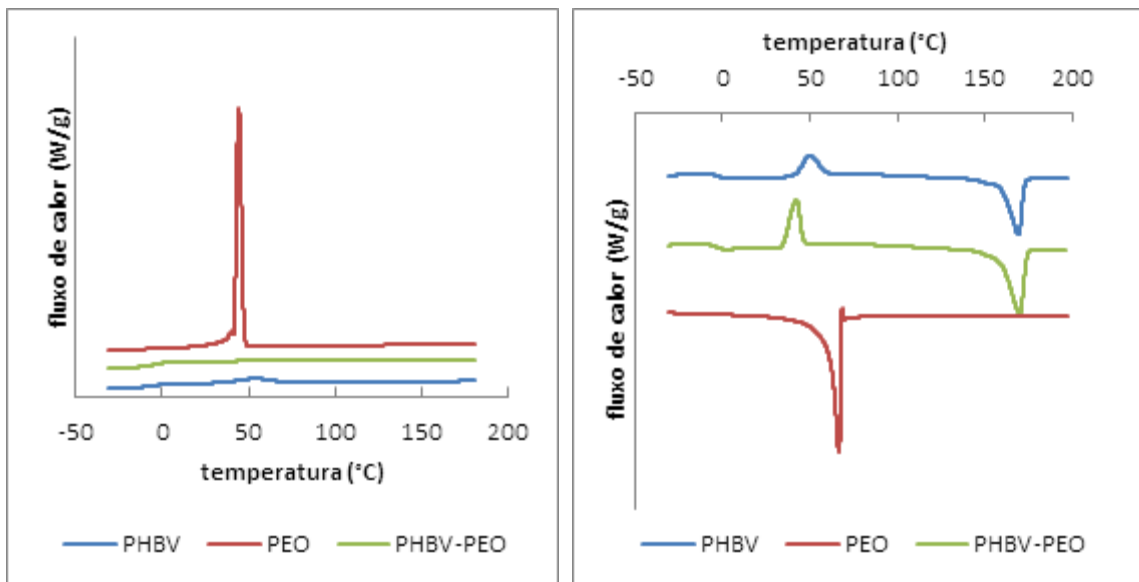


Figura 5.36 Termogramas de DSC para as amostras de PHBV, PEO, e PHBV-PEO, sob taxa de resfriamento de 10°C/min. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

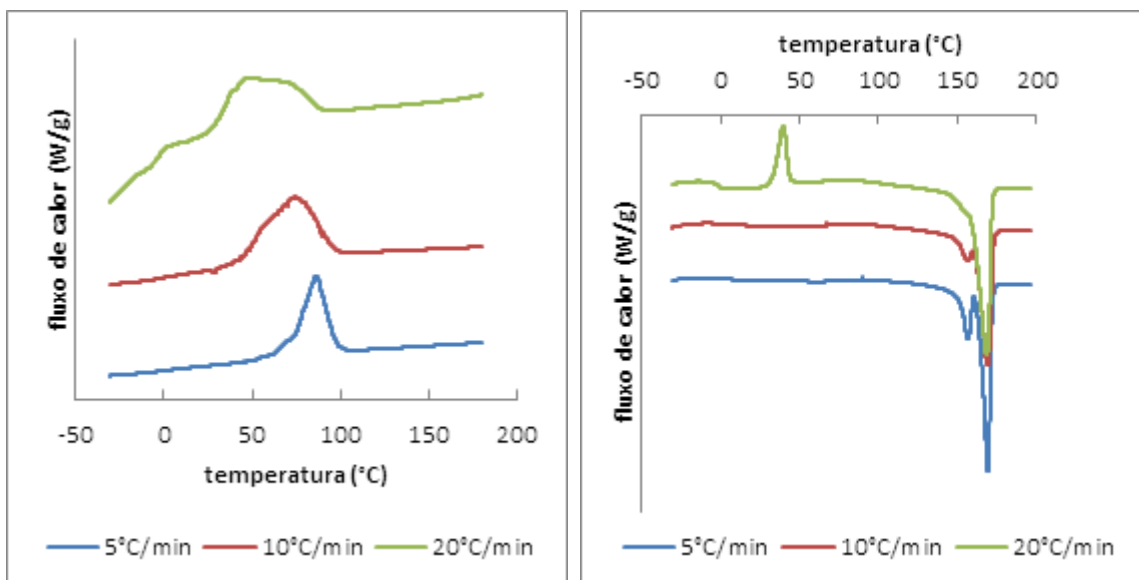


Figura 5.37 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-NFC-PEO. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

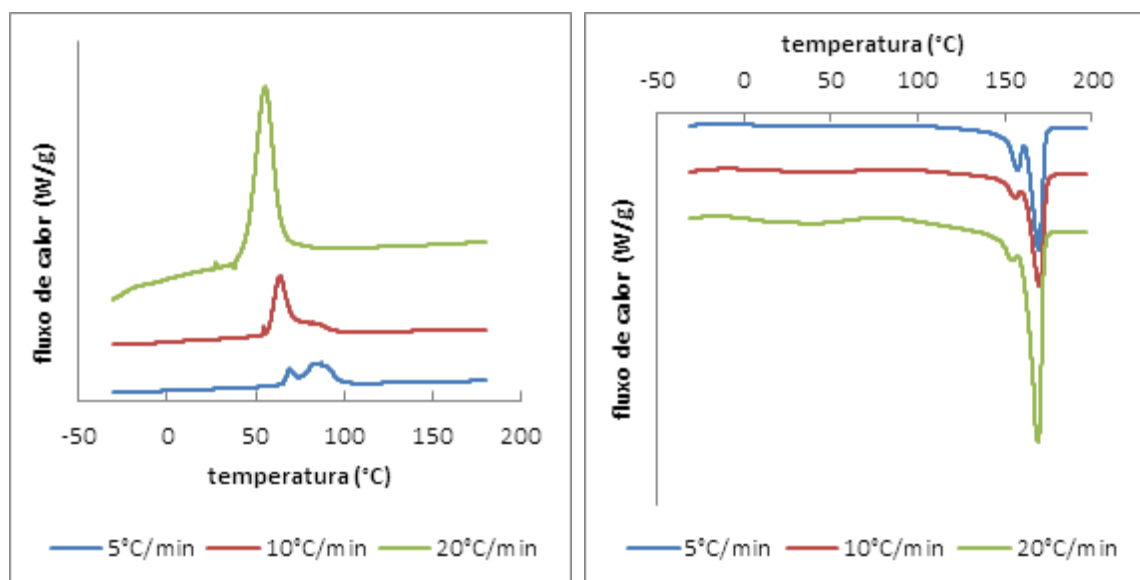


Figura 5.38 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-NFCPEO. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

A amostra de PHBV com NFC e PEO adicionados separadamente no Haake, mostrada pela Figura 5.37, apresentou diferença nas curvas de DSC comparada com a amostra de PHBV com NFC tratada com o PEO. Quando adicionados separadamente (Figura 5.38) há a soma de efeitos do PEO e das NFC, ou seja, a taxa de resfriamento é diminuída por causa da presença do PEO, fazendo com que a amostra ainda apresente cristalização a frio a uma taxa de resfriamento alta; porém, ainda há um aumento da cristalinidade proporcionado pela adição das nanofibrilas, denotado pelos picos formados na etapa de resfriamento. Quando a nanofibrila é tratada com o PEO, ela apresenta praticamente o mesmo comportamento térmico no compósito que a nanofibrila pura. Isso nos diz que o tratamento foi eficiente e proporcionou melhoria no processo de cristalização.

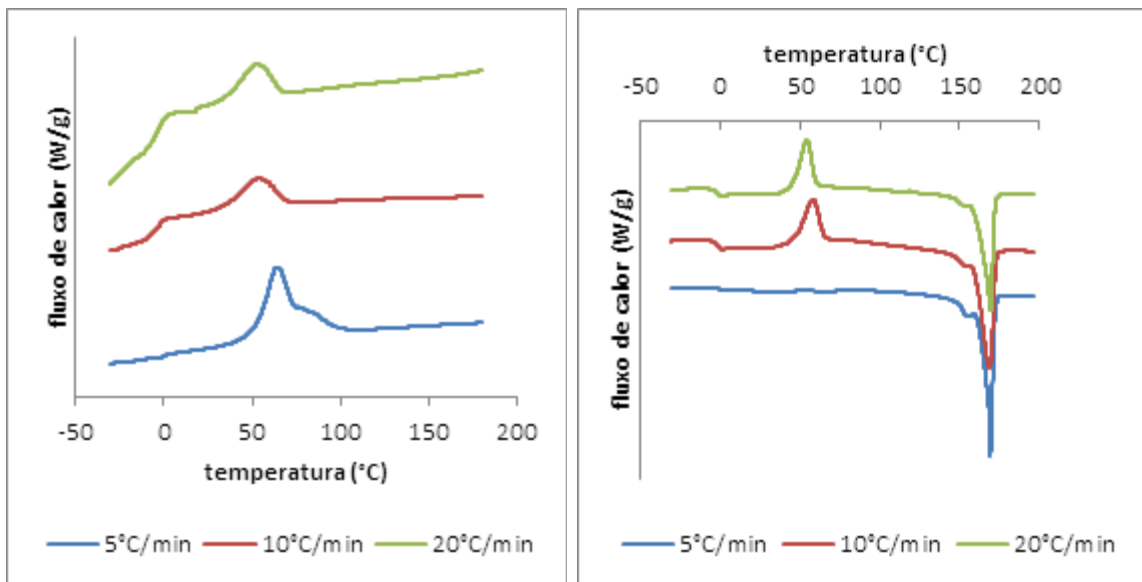


Figura 5.39 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-PEgAA. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

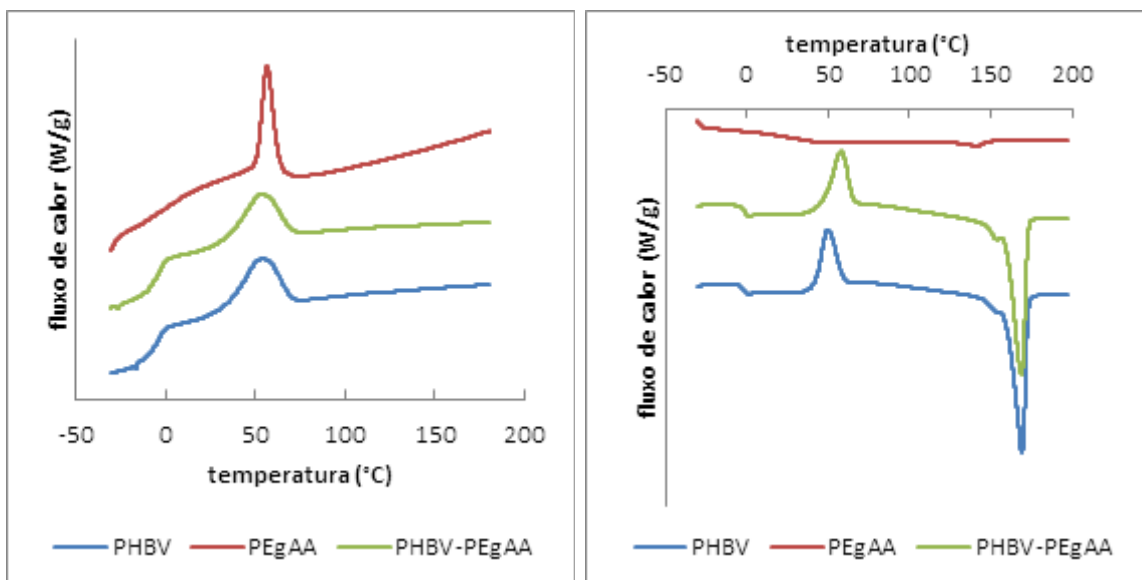


Figura 5.40 Termogramas de DSC para as amostras de PHBV, PEgAA e PHBV-PEgAA, sob taxa de resfriamento de 10°C/min. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

Pela observação da curva de DSC da amostra de PHBV apenas com o PEGAA, mostradas na Figura 5.39 e Figura 5.40, podemos observar que o modificador praticamente manteve o comportamento térmico do polímero puro.

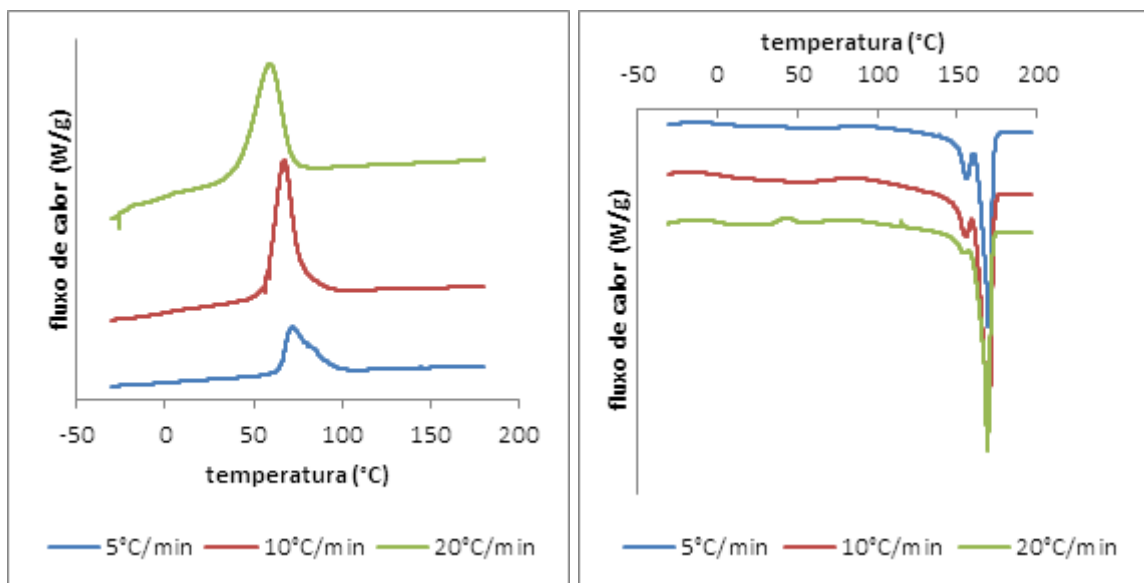


Figura 5.41 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-NFC-PEGAA. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

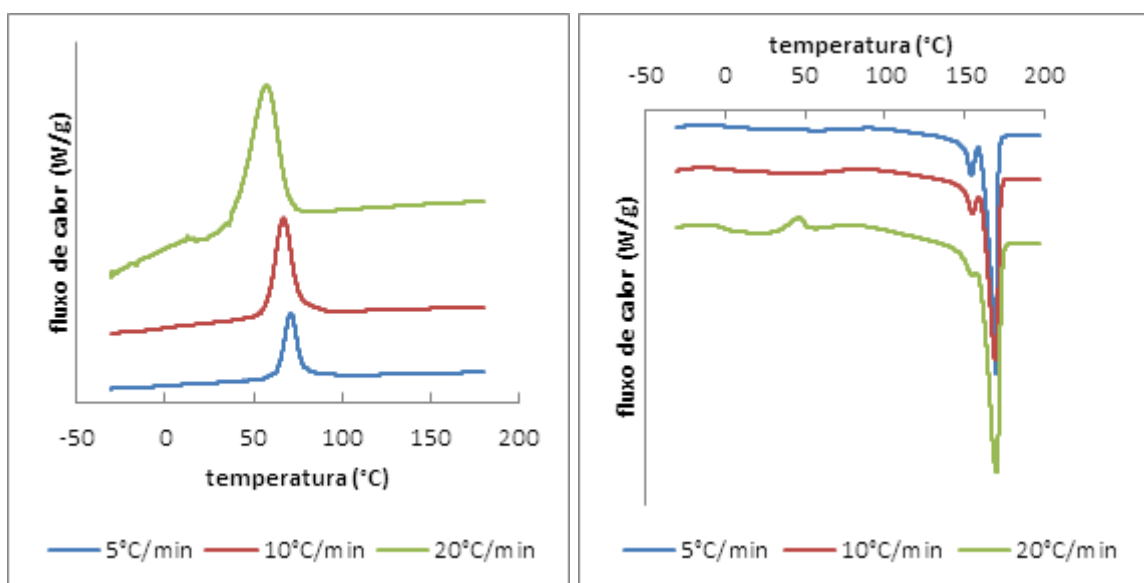


Figura 5.42 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-NFCPEgAA. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

As curvas de DSC das amostras de PHBV com NFC e PEGAA adicionados separadamente (Figura 5.41) e de PHBV com NFC tratado com PEGAA (Figura 5.42) apresentam praticamente o mesmo comportamento térmico entre si. As nanofibrilas tiveram uma grande atuação na cristalização desses nanocompósitos, no sentido que quase não houve cristalização a frio, apenas à alta taxa de resfriamento, e houve um aumento no pico de cristalização na etapa de resfriamento. Há também a presença dos dois picos de fusão que aparecem com a adição das nanofibrilas. Através dos termogramas mostrados nas Figuras, podemos dizer que o PEGAA pouco influenciou na cristalinidade e teve pouco efeito na cristalização dos nanocompósitos.

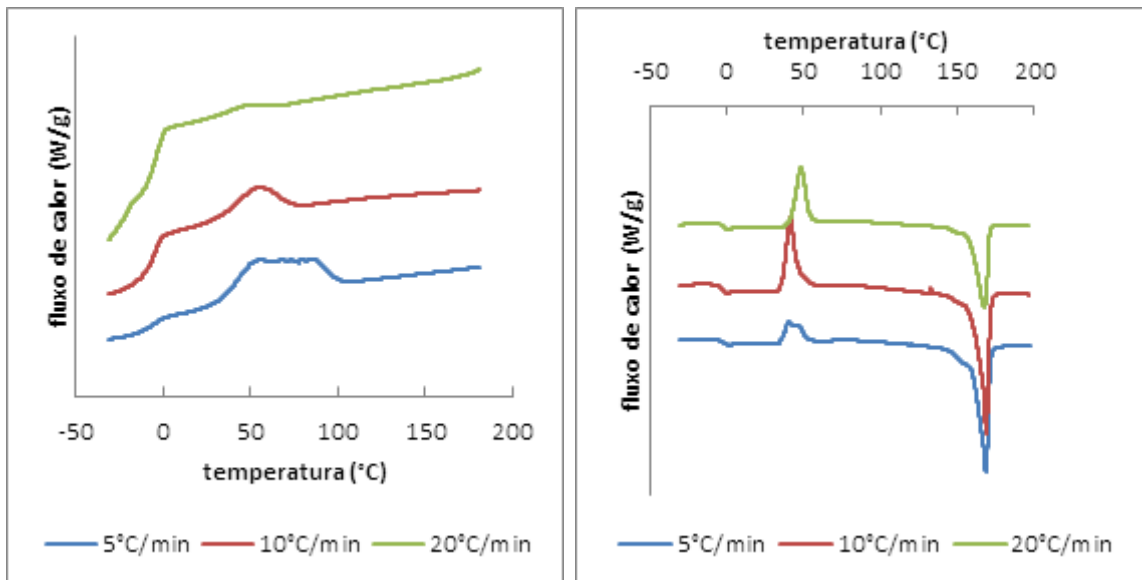


Figura 5.43 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-AM. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

Pela observação das curvas de DSC da amostra de PHBV apenas com AM, mostradas na Figura 5.43, nota-se que esse modificador diminuiu a taxa de cristalização do polímero. Isso pode ser identificado pela presença do pico de cristalização a frio em todas as taxas de resfriamento, sendo que a taxas

mais altas, quase toda a cristalização ocorre na etapa de aquecimento. Há também a ocorrência de apenas um pico de fusão, o que caracteriza boa homogeneidade.

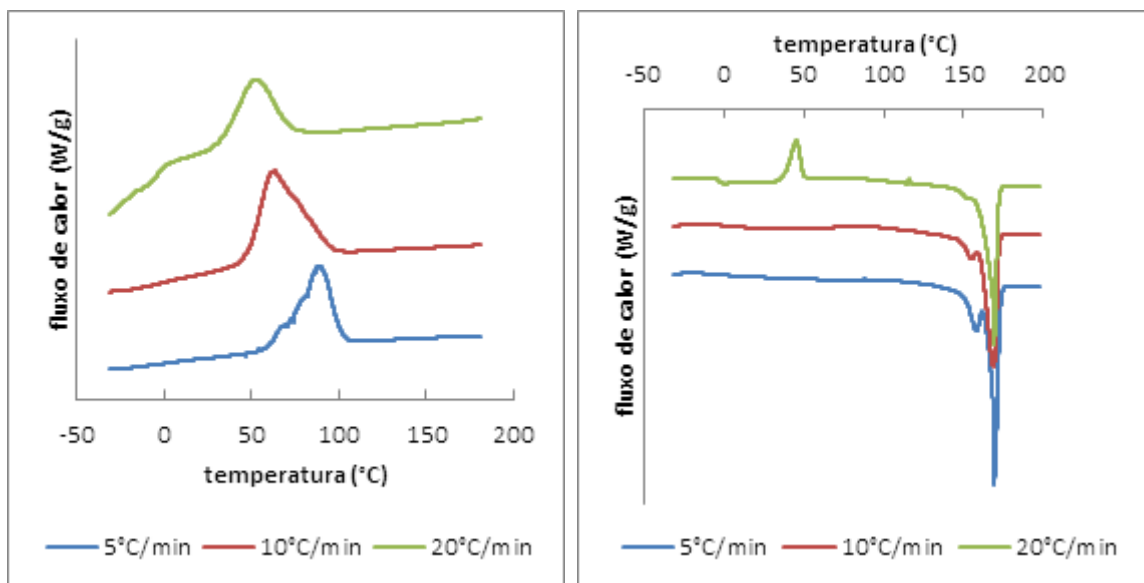


Figura 5.44 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-NFCAM. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

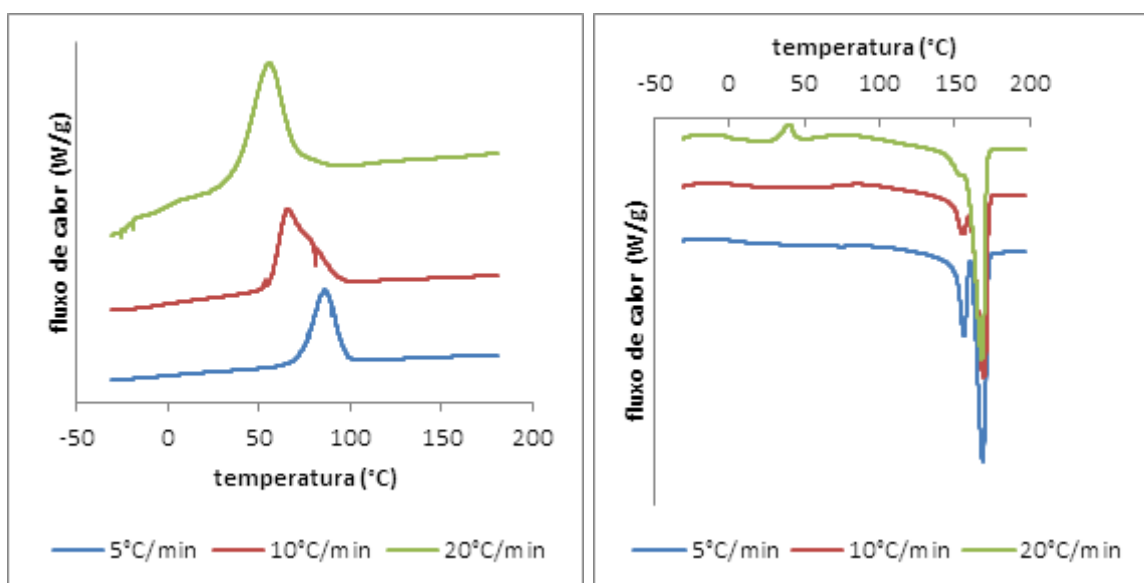


Figura 5.45 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-NFCPEOAM. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

As amostras de PHBV com NFC tratada com AM (Figura 5.44), e de PHBV com NFC tratada com PEO e AM (Figura 5.45) apresentaram praticamente o mesmo comportamento térmico. Os efeitos opostos dos modificadores e das nanofibrilas se somam, prevalecendo o efeito das nanofibrilas. O PEO e o AM diminuem a cinética de cristalização, sendo que ainda há um pico de cristalização a frio à taxa de resfriamento mais alta. A NFC aumenta a cristalinidade do polímero, evidenciada pelo aumento dos picos de cristalização na etapa de resfriamento. Também há a ocorrência de dois picos de fusão, característicos da adição de NFC no nanocompósito.

As Tabela 5.7,

Tabela 5.8 e Tabela 5.9 mostram as temperaturas e entalpias obtidas através das curvas de DSC em 3 taxas de resfriamento, para o PHBV e seus nanocompósitos com NFC processados em reômetro de torque e com os 3 tipos de modificadores utilizados.

Tabela 5.7 Propriedades características de DSC com taxa de resfriamento de 5°C/min das amostras obtidas no reômetro de torque.

amostra	resfriamento				aquecimento						
	T _{c, onset}	T _{c1}	T _{c2}	ΔH _c	T _c	ΔH _c	T _{m, onset}	T _{m1}	T _{m2}	ΔH _m	X _c
PHBV puro	100,7	-	68,9	62,6	-	-	132,7	155	168,6	77,61	71,2
PHBV pó	79,4	-	57,4	49,6	41,3	1	134,2	154,7	168,3	72,83	66,8
PHBV-NFC	108,1	76,2	89,6	62,6	-	-	129,5	157,6	169,6	70,71	67,6
PHBV-PEO	73,5	-	53,7	21,9	41,3	29	137,5	152,6	169,1	68,68	63
PHBV-NFC-PEO	105,2	-	86,2	59,4	-	-	129,2	156,7	169,3	72,25	69
PHBV-NFCPEO	107,6	69,3	87	60,1	-	-	124,7	157,3	169,6	74,39	71,1
PHBV-PEgAA	106,1	-	63,7	58,3	-	-	133,3	155,5	169,4	70,8	64,9
PHBV-NFC-PEgAA	103,7	-	71,9	59	-	-	126,8	155,8	169,4	69,94	66,8
PHBV-NFCPEgAA	94,5	-	70,9	61,2	-	-	132,1	154,1	168,9	77,2	73,8
PHBV-AM	99	-	52,2	48,6	40,3	16	130,7	154,4	168,6	69,95	64,2
PHBV-NFCAM	109,3	-	88,1	68,5	-	-	133,9	157,9	169,3	72,98	69,7
PHBV-NFCPEOAM	105,2	-	85,61	64,5	-	-	126,2	156,1	168,8	71,47	68,3

Tabela 5.8 Propriedades características de DSC com taxa de resfriamento de 10°C/min das amostras obtidas no reômetro de torque.

amostra	resfriamento				aquecimento						
	T _{c, onset}	T _{c1}	T _{c2}	ΔH _c	T _c	ΔH _c	T _{m, onset}	T _{m1}	T _{m2}	ΔH _m	X _c
PHBV puro	71,4	-	52,7	22,9	49,7	28,1	138,1	154,1	169,2	64,4	59,1
PHBV pó	89,7	-	46	17,5	39,7	26,6	131,6	-	168,9	60,3	55,3
PHBV-NFC	103,5	-	70,3	59,3	-	-	136,9	155,8	169	73,7	70,5
PHBV-PEO	89,6	-	65,7	24,3	42,2	34,8	136,3	-	169,7	71,5	65,6
PHBV-NFC-PEO	103,1	-	73,6	55,1	-	-	129,2	156,4	169	65	62,1
PHBV-NFCPEO	101,9	63,5	83,3	49,7	-	-	128,6	155,5	169,7	67,3	64,4
PHBV-PEgAA	72,6	-	53,7	10,6	58,1	32,2	135,1	153,8	168,8	71,8	65,9
PHBV-NFC-PEgAA	100,2	-	67,2	53,1	-	-	134,8	155,2	169,3	66,6	63,7
PHBV-NFCPEgAA	94,2	-	67,1	50,1	-	-	133,6	154,7	169,1	69,2	66,1
PHBV-AM	72,3	-	51,7	16,8	41,3	38	137,8	152,9	168,9	72,7	66,7
PHBV-NFCAM	101	-	61,7	55,5	-	-	132,7	155	168,6	71,4	68,2
PHBV-NFCPEOAM	100,2	-	65,2	53,2	-	-	134,5	155,5	169,1	69,6	66,5

Tabela 5.9 Propriedades características de DSC com taxa de resfriamento de 20°C/min das amostras obtidas no reômetro de torque.

amostra	resfriamento				aquecimento						
	T _{c, onset}	T _{c1}	T _{c2}	ΔH _c	T _c	ΔH _c	T _{m, onset}	T _{m1}	T _{m2}	ΔH _m	X _c
PHBV puro	74,1	-	55,4	34,3	50,2	29,2	136,6	153,2	169,5	73,3	67,3
PHBV pó	59,9	-	44,6	21,1	45,9	39,5	137,8	152,6	168	74,2	68,0
PHBV-NFC	88,9	-	63,9	53,9	-	-	135,4	154,1	169,4	72,2	69
PHBV-PEO	-	-	-	-	41,4	43,1	137,8	-	168,6	76	69,7
PHBV-NFC-PEO	91,3	-	46,6	45,8	39,5	17	131,3	153,2	168,3	71,9	68,7
PHBV-NFCPEO	82,7	-	55,3	49	-	-	134,2	153,5	169,3	73,5	70,2
PHBV-PEgAA	69,3	-	51,4	25,3	54,3	33,5	137,2	153,8	169,6	70,7	64,9
PHBV-NFC-PEgAA	78,5	-	59	42,7	43,6	2,8	135,7	155,2	168,9	70,2	67,1
PHBV-NFCPEgAA	77,6	-	57	51,9	45,9	3,6	133,6	154,4	169,8	73	66,9
PHBV-AM	-	-	-	-	48,4	42,5	131,3	152,6	167,6	72,4	66,5
PHBV-NFCAM	79,1	-	51,2	40,8	45,4	21	138,1	154,1	169,3	73,2	69,9
PHBV-NFCPEOAM	86,5	-	55,1	50,9	39,6	4,3	136,9	154,7	168,1	72	68,8

Pode-se observar que com o aumento da taxa de resfriamento, houve o aparecimento do pico de cristalização para mais amostras analisadas. Nota-se também que para a amostra de NFC tratada com PEO há a ocorrência de dois picos de cristalização a partir do fundido a baixas taxas de resfriamento. Com relação a cristalinidade, a maioria dos nanocompósitos com NFC apresentou aumento no grau de cristalinidade, e a presença das nanofibrilas acelerou a cristalização do sistema, observado pelo aumento das temperaturas de início e picos de cristalização, corroborando a proposição de que as nanofibrilas podem atuar como agente nucleante.

Nesse estudo de cristalinidade e comportamento térmico, o AM mostrou ser o modificador menos eficaz. Já o PEO e o PEgAA tiveram bons resultados quando incorporados às nanofibrilas.

Análise térmica dinâmico mecânica:

As Figura 5.46, Figura 5.47 e Figura 5.48, e a Tabela 5.10 mostram os resultados de DMTA do PHBV e seus nanocompósitos obtidos por reometria de torque. O módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E''), e a tangente de perda ($\tan \delta$) foram plotados para todas as amostras e os resultados estão mostrados a seguir.

Através da Figura 5.46 e da Tabela 5.10, podemos observar que a maioria das amostras possui módulo de armazenamento igual ou menor que o do polímero puro. As amostras de PHBV com PEO e de PHBV com AM apresentaram módulos bem mais baixos comparados ao do PHBV sem modificador, atuando como plastificantes no nanocompósito. A queda drástica de módulo da amostra de PHBV com AM pode indicar ocorrência de transesterificação. Acima de T_g , a amostra de PHBV com NFC e PEO exibiu um módulo maior que o do puro, apresentando um aumento de 25% a 110°C, sendo que abaixo da T_g esse valor era de apenas 8% a 0°C. Os nanocompósitos com modificador PEgAA apresentaram resultados indiferentes nesse ensaio, com módulos praticamente iguais ao do polímero puro. Dessa

forma, o modificador PEO mostrou-se como uma boa opção para ser utilizada na etapa seguinte de produção dos nanocompósitos por extrusão e injeção.

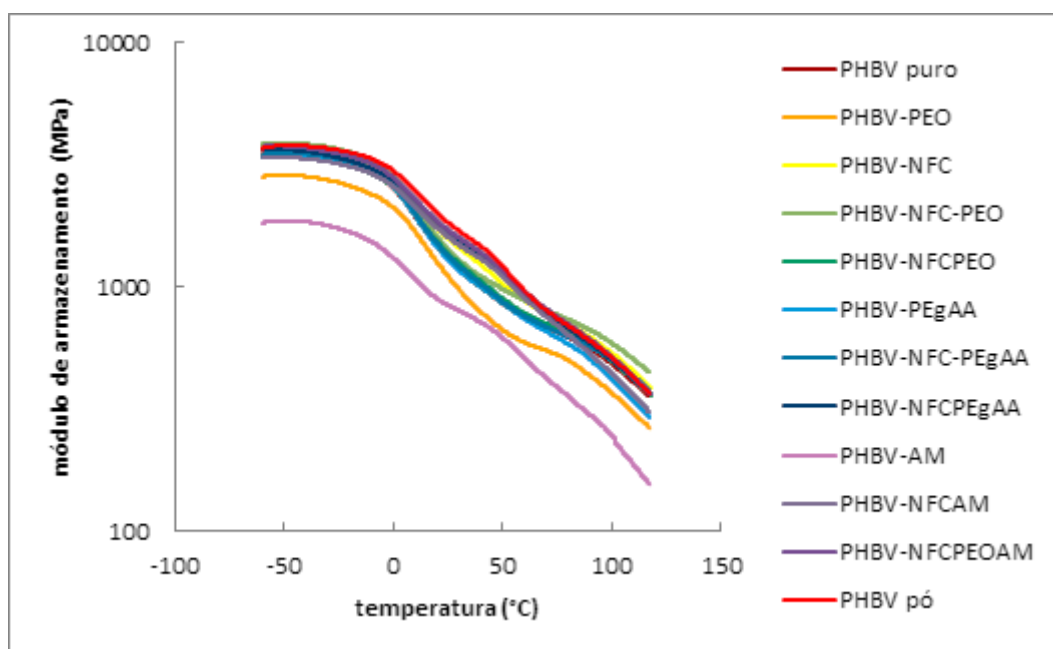


Figura 5.46 Módulo de armazenamento em função da temperatura para as amostras obtidas no reômetro de torque.

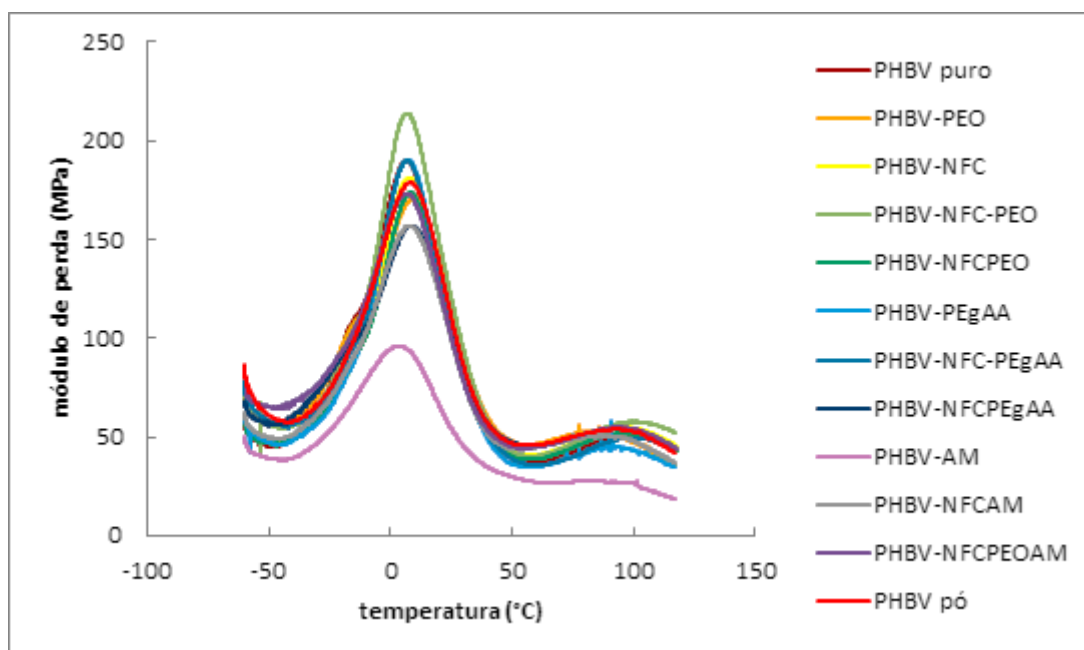


Figura 5.47 Módulo de perda em função da temperatura para as amostras obtidas no reômetro de torque.

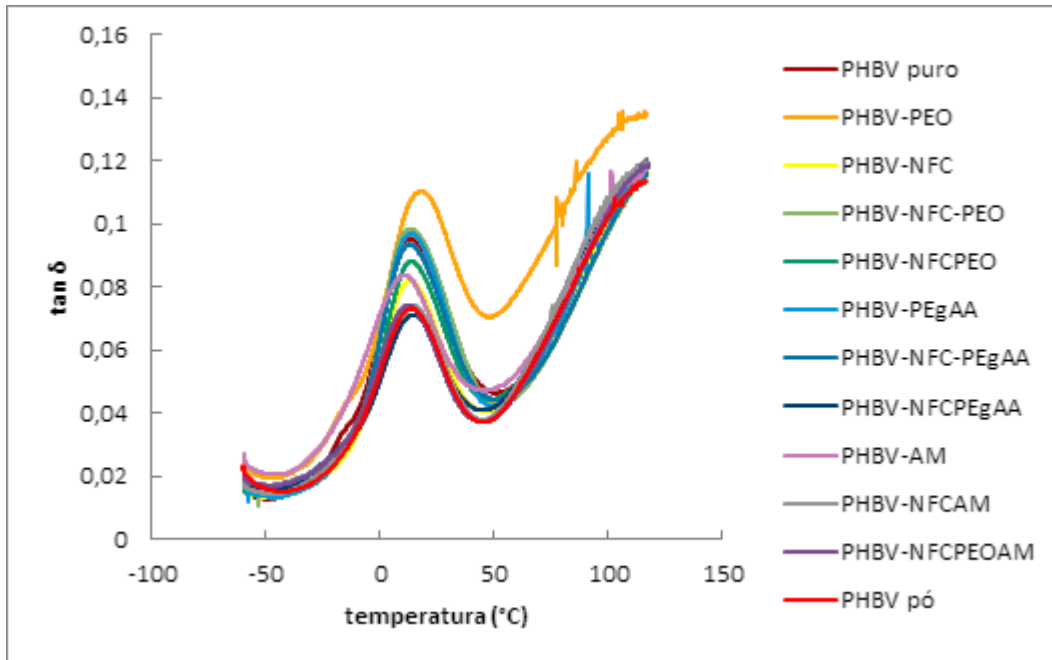


Figura 5.48 Curvas de $\tan \delta$ das amostras obtidas no reômetro de torque.

Tabela 5.10 Valores de E' , E'' e $\tan \delta$ para as amostras obtidas no reômetro de torque.

	E' (MPa) 0°C	E' (MPa) 25°C	E' (MPa) 110°C	T_g (°C) por E''	T_g (°C) por $\tan \delta$
PHBV puro	2546,0	1316,7	407,9	6,5	13,0
PHBV pó	2991,6	1839,7	423,8	8,1	13,4
PHBV-PEO	2117,5	1111,5	305,4	9,4	17,9
PHBV-NFC	2787,8	1580,5	450,2	7,5	13,5
PHBV-NFC-PEO	2844,1	1434,1	506,1	6,4	13,1
PHBV-NFCPEO	2565,8	1382,9	418,6	7,9	13,7
PHBV-PEgAA	2567,8	1300,6	342,6	6,7	13,3
PHBV-NFC-PEgAA	2620,6	1345,7	428,3	6,9	13,1
PHBV-NFCPEgAA	2723,9	1684,7	420,9	8,6	14,3
PHBV-AM	1316,7	841,6	186,7	3,7	10,7
PHBV-NFCAM	2584,4	1606,4	358,6	7,9	14,0
PHBV-NFCPEOAM	2813,9	1714,3	428,5	5,8	11,9

A temperatura de transição vítrea (T_g) do PHBV e seus nanocompósitos foi obtida através das curvas de $\tan \delta$ (Figura 5.48). Pode ser observado que com a adição de NFC, o pico relacionado a T_g se desloca para maiores temperaturas. Isso pode ser interpretado como a diminuição do processo de

relaxação com a adição das nanofibrilas, atribuído a limitação da mobilidade da cadeia dentro da matriz polimérica. A presença do PEO no PHBV aumentou sua T_g , e esse efeito pode ser explicado devido a alta polaridade do compatibilizante, que provoca uma atração das cadeias entre si, aumentando as forças secundárias e dificultando a mobilidade das cadeias [64]. Porém, a adição das NFC juntamente com o PEO à matriz de PHBV, faz com que o valor da T_g praticamente se iguale ao do polímero puro. Nesse caso, o PEO age como plastificante e, adsorvido na superfície das nanofibrilas e na matriz, promove um aumento na mobilidade das cadeias. Já a presença do PEGAA no PHBV não modificou sua T_g , mesmo com a incorporação das nanofibrilas. O AM, diferentemente dos demais compatibilizantes, ao ser adicionado ao PHBV diminuiu sua T_g , relacionado ao aumento no processo de relaxação por causa do seu efeito plastificante. Com a adição das nanofibrilas, a T_g volta a apresentar maiores valores, devido a restrição na mobilidade das cadeias. Os valores de T_g obtidos por módulo de perda (Figura 5.47) apresentaram uma diminuição quando comparados aos obtidos por $\tan \delta$, porém eles mantem o mesmo padrão para todas as amostras analisadas.

As temperaturas de transição vítrea de todas as amostras preparadas por reometria de torque tiveram valores em torno de 10 a 20°C, sendo que a maioria, inclusive o polímero puro, apresentou T_g de 13°C. Esses valores são bem menores do que os anteriormente encontrados na literatura para o PHBV, que apresentava T_g em 20 a 30°C aproximadamente [40,45]. Isso também é um indício de que o polímero proveniente do lote FE-161 estaria degradado, já que a degradação provoca uma diminuição no tamanho das cadeias poliméricas, fazendo com que elas ganhem mobilidade à temperaturas mais baixas devido a diminuição do comprimento da cadeia a ser movimentada, diminuindo a T_g .

Análise morfológica

A morfologia das amostras do pó de PHBV e das formulações preparadas por reometria de torque foram analisadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias resultantes estão apresentadas

nas Figuras abaixo. Optou-se por não realizar a análise para as amostras com modificador AM, pois as mesmas já tinham apresentado resultados ruins nos outros ensaios, e foram desconsideradas como opção.

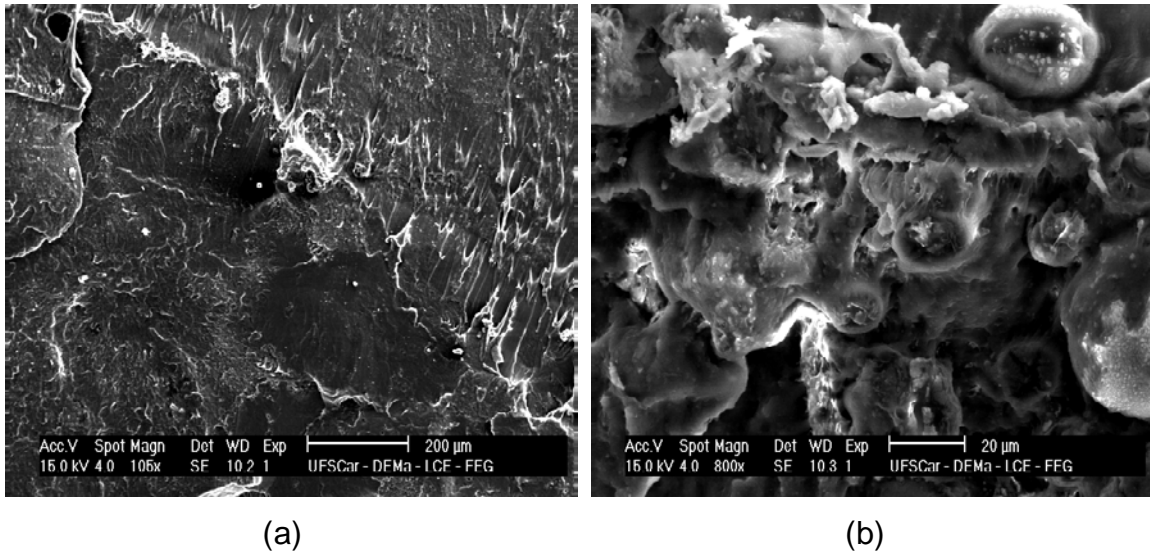


Figura 5.49 Micrografias a partir de MEV de PHBV em pó do lote FE-161 prensado com (a) 100X e (b) 800X de aumento.

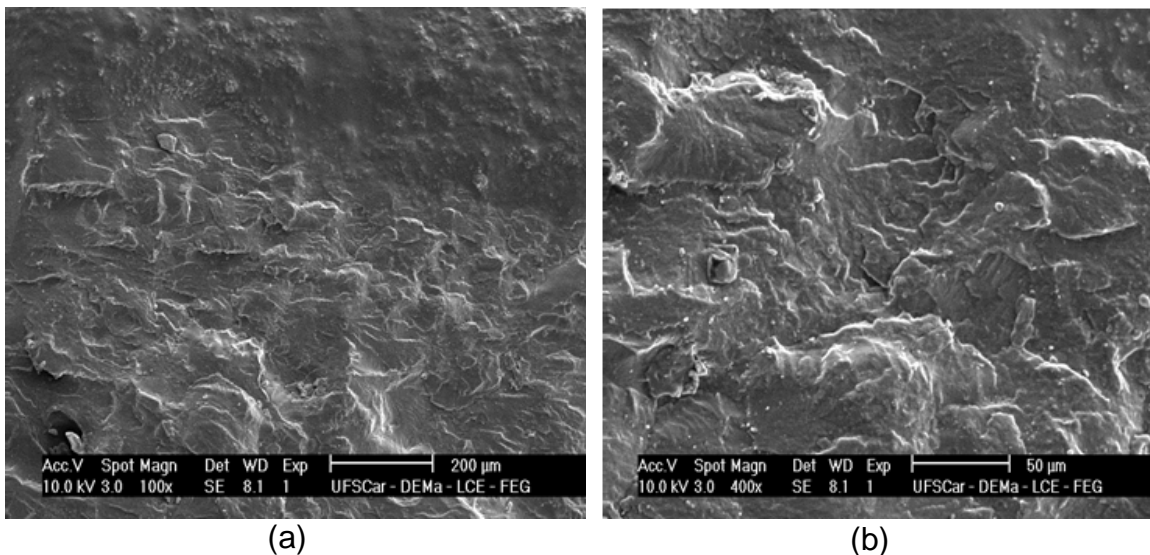


Figura 5.50 Micrografias a partir de MEV de PHBV em pó processado no reômetro de torque com (a) 100X e (b) 400X de aumento.

Podemos observar pela Figura 5.49 e Figura 5.50 que as amostras de PHBV puro e em pó apresentaram uma superfície de fratura plana, típica de

fratura frágil. O aumento da região de fratura da amostra em pó revela a presença de alguns grânulos, que não fundiram durante a prensagem para preparação da amostra.

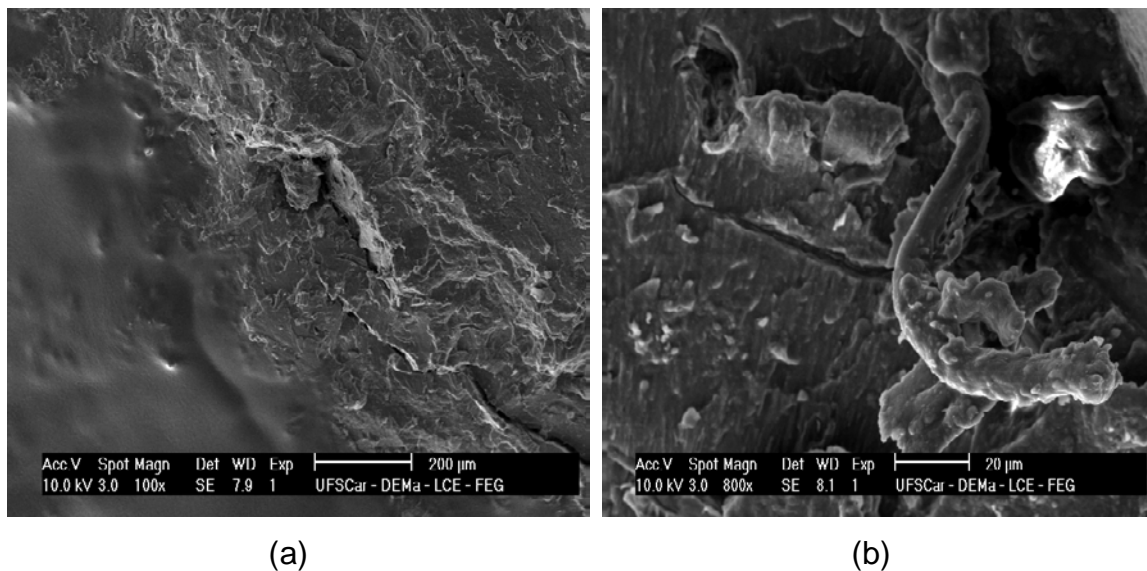


Figura 5.51 Micrografias a partir de MEV de PHBV-NFC processado no reômetro de torque com (a) 100X e (b) 800X de aumento.

A micrografia da amostra de PHBV com NFC, mostrada pela Figura 5.51, revela uma superfície de fratura um pouco mais rugosa, devido a presença das nanofibrilas. Uma magnificação da região nos mostra as fibras recobertas de polímero projetando-se para fora da matriz, causada pelo puxamento durante a fratura criogênica. Observamos também algumas depressões, que podem ser atribuídas ao espaço deixado pelas nanofibrilas ao serem arrancadas da matriz, denotando uma pobre compatibilidade entre o polímero e a nanofibrila sem tratamento com modificador. Observa-se ainda que as nanofibrilas estão aglomeradas, formando microfibras dentro da matriz de PHBV.

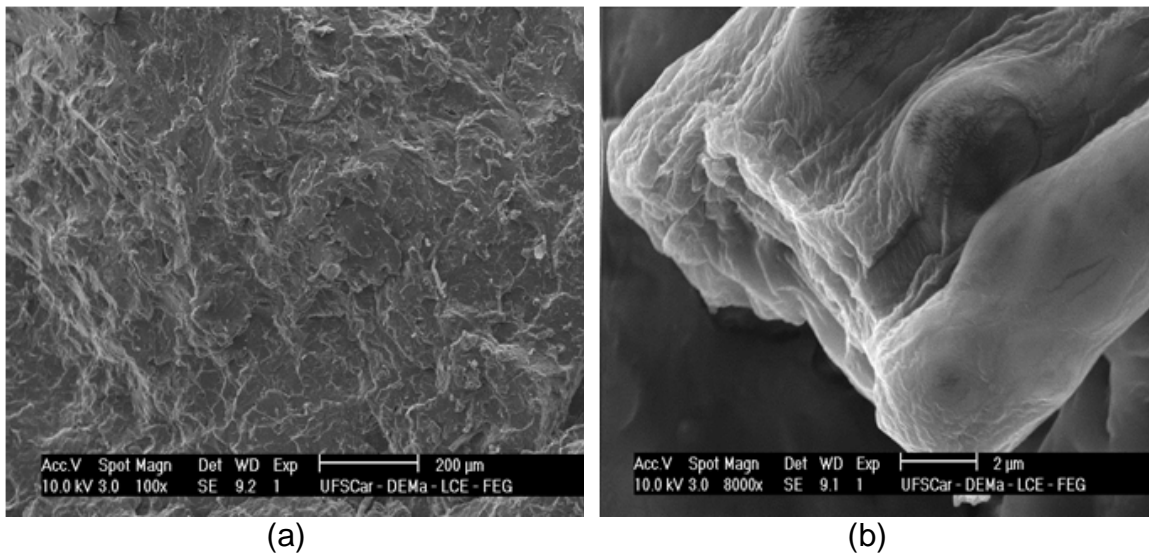


Figura 5.52 Micrografias a partir de MEV de PHBV-NFC-PEO processado no reômetro de torque com (a) 100X e (b) 8000X de aumento.

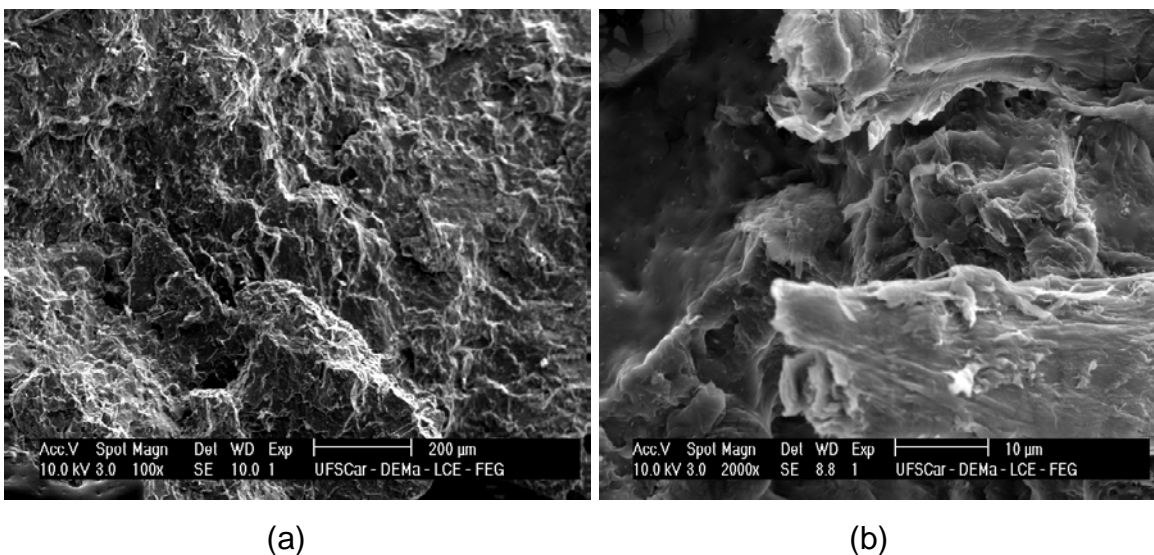


Figura 5.53 Micrografias a partir de MEV de PHBV-NFCPEO processado no reômetro de torque com (a) 100X e (b) 2000X de aumento.

As micrografias referentes às amostras de PHBV com NFC e PEO, mostradas pela Figura 5.52 e Figura 5.53, revelam uma superfície de fratura rugosa, devido a presença das nanofibrilas, e com alguns relevos, atribuídos a ação do modificador no ato da fratura. Ele atua como plastificante, promovendo certa deformação à amostra, quando solicitada. Observa-se ainda a presença de aglomerados de NFC, formando fibras na ordem de micra.

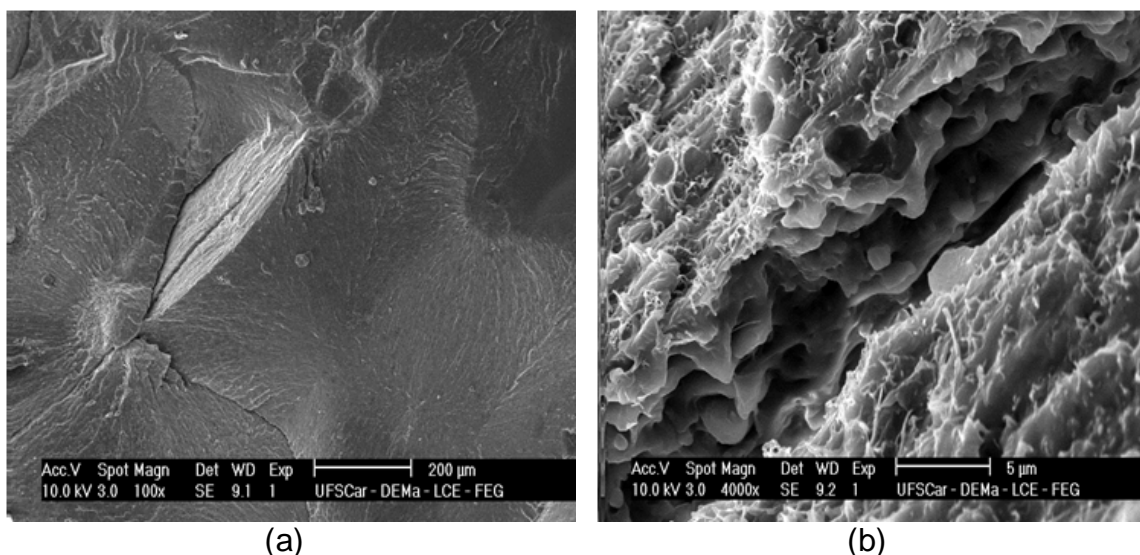


Figura 5.54 Micrografias a partir de MEV de PHBV-PEgAA processado no reômetro de torque com (a) 100X e (b) 4000X de aumento.

A micrografia da amostra de PHBV com PEGAA (Figura 5.54) apresenta uma superfície de fratura bastante plana, diferente das demais amostras. Isso pode ser atribuído a uma propagação de trincas bem rápida durante a fratura criogênica, indicando fragilidade do material. Uma magnificação da região nos permite observar que há diversas linhas brancas, que provavelmente representam o PEGAA.

As micrografias da amostra de PHBV com NFC e PEGAA, mostradas pela Figura 5.55 e Figura 5.56, revelam uma superfície de fratura um pouco mais rugosa, devido a presença de nanofibrilas. Quando é adicionado somente o PEGAA, ou quando este é adicionado separadamente das NFC ao PHBV, pode-se observar a formação de algumas bolas. Não se sabe ao certo a origem de seu aparecimento, mas essa estrutura é observada apenas na presença desse modificador, podendo ser atribuída a algum efeito que este causa em contato com a matriz polimérica. A Figura 5.56(b) mostra a magnificação da região de fratura do PHBV com NFC tratada com PEGAA. Observa-se claramente um aglomerado de nanofibrilas sendo projetado para fora da matriz, e a região de contato entre a NFC e o polímero é praticamente contínua, não apresentando espaço entre elas. Dessa forma, pode-se dizer que houve boa

compatibilidade entre a NFC e o PHBV, indicando que o tratamento com o PEGAA obteve sucesso.

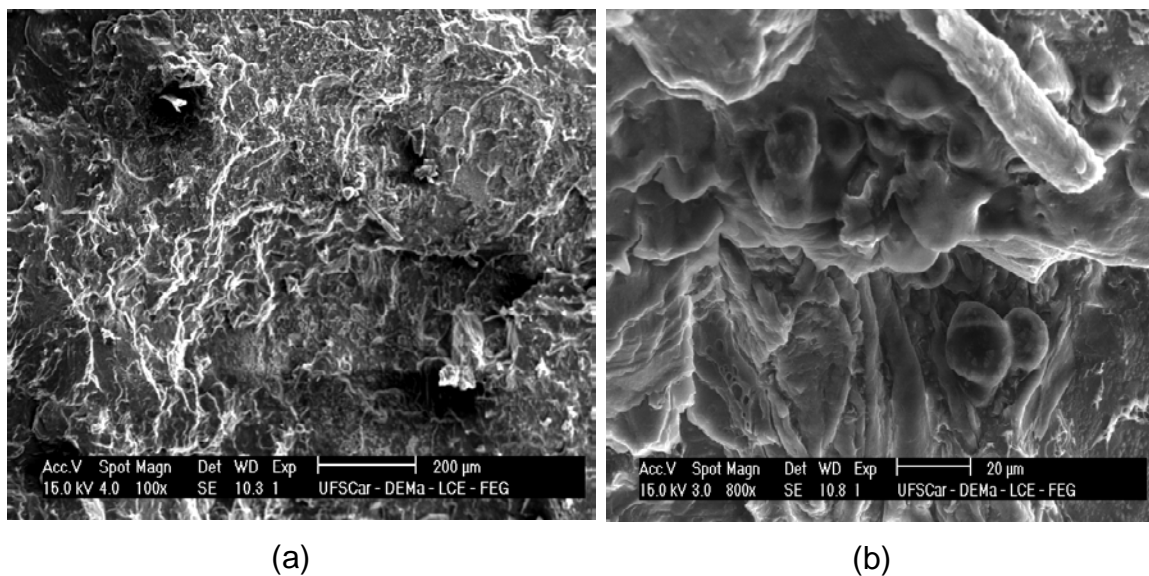


Figura 5.55 Micrografias a partir de MEV de PHBV-NFC-PEGAA processado no reômetro de torque com (a) 100X e (b) 800X de aumento.

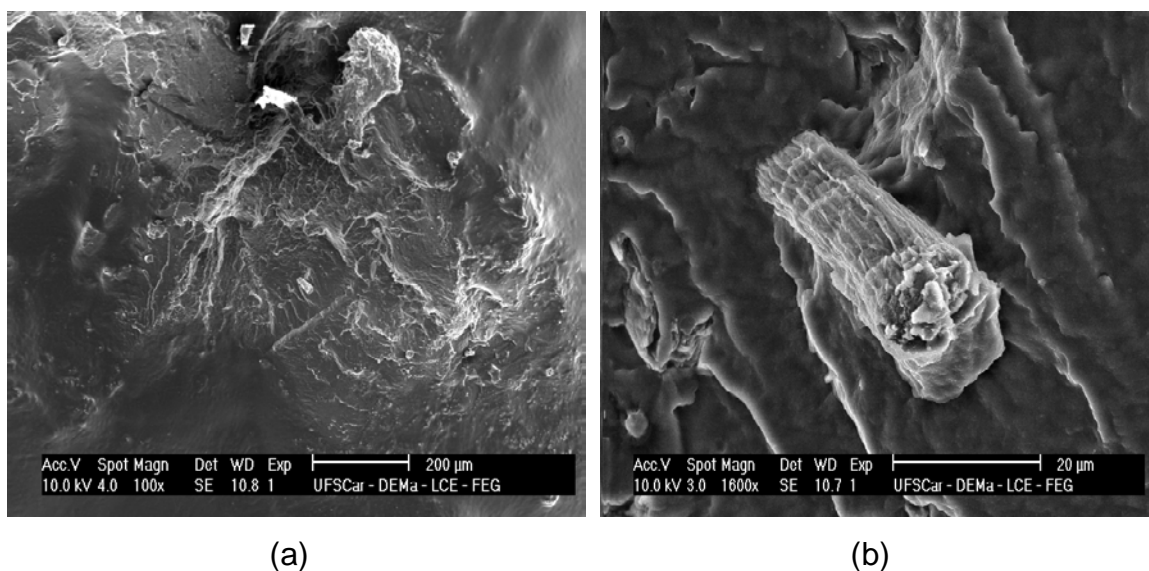


Figura 5.56 Micrografias a partir de MEV de PHBV-NFC-PEGAA processado no reômetro de torque com (a) 100X e (b) 1600X de aumento.

Após a caracterização das amostras obtidas por reometria de torque, pode-se concluir que os modificadores PEO e PEGAA foram bastante eficazes,

e os tratamentos com as nanofibrilas renderam melhorias em diversas propriedades. Porém, optou-se por realizar a extrusão e moldagem por injeção dos nanocompósitos apenas com o PEO, que na análise visual feita após a reometria de torque apresentou melhor aspecto e dispersão, e também por apresentar melhores propriedades reológicas e termomecânicas.

5.4 Caracterização dos nanocompósitos (extrusão/injeção)

Análise visual:

Após a obtenção dos nanocompósitos por injeção, foram tiradas fotos dos corpos de prova que seriam utilizados para realizar os ensaios mecânicos. Comparou-se a aparência dos mesmos quanto a dispersão das fibras e a influência do modificador. A Figura 5.57 mostra os corpos de prova de tração de todas as amostras injetadas.

Observa-se pela Figura 5.57 que os corpos de prova apresentaram praticamente a mesma coloração de caramelo, sendo que os com 4% de nanofibrilas, com e sem tratamento com PEO, aparentaram ser mais escuros que os demais, possivelmente devido a quantidade relativa de nanofibrilas incorporadas em cada formulação. Os corpos de prova do nanocompósito com maior teor de NFC apresentaram coloração mais clara talvez pelo fato de as nanofibrilas serem brancas, o que pode influenciar na coloração final.



Figura 5.57 Corpos de prova de tração dos nanocompósitos obtidos por extrusão/injeção. Da esquerda para a direita: PHBV puro, PHBV pó, PHBV-PEO, PHBV-4NFC, PHBV-4NFCPEO, PHBV-8NFC, PHBV-8NFCPEO.

Nota-se também que os nanocompósitos de PHBV com NFC sem tratamento com modificador apresentaram aglomeração de nanofibrilas em diversos pontos dos corpos de prova. Isso já não ocorre com frequência nos nanocompósitos de PHBV e NFC com PEO. Apesar de ainda existirem alguns aglomerados de nanofibrilas, não era tão recorrente e aparecia apenas em alguns pontos isolados dos corpos de prova. Essa análise visual é o primeiro indício que a modificação com o PEO teve o efeito desejado e promoveu uma melhor dispersão das nanofibrilas nos nanocompósitos.

Ensaio reológico

A Figura 5.58 apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em ensaios realizados a 180°C, para o lote de PHBV utilizado na produção dos compósitos contendo as nanofibrilas de celulose.

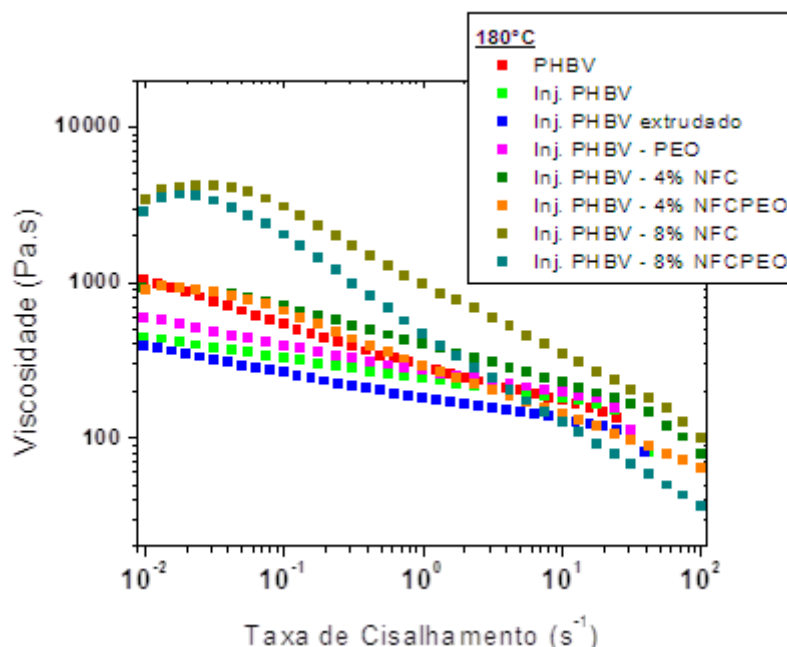


Figura 5.58 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras obtidas por extrusão/injeção.

Inicialmente pode-se observar um aumento de aproximadamente uma ordem de grandeza no valor inicial de viscosidade, em comparação com o outro lote de PHBV utilizado anteriormente nas misturas no reômetro de torque. No entanto, o comportamento das curvas reológicas segue sempre a mesma tendência já observada para o lote anterior: uma forte queda nos valores de viscosidade do PHBV após o processamento, devido à sua degradação por cisão de cadeia, conforme os valores contidos na Tabela 5.11. A mistura com o modificador PEO possui também um valor de viscosidade menor que o do PHBV extrudado, indicando a ação plastificante deste no PHBV. Analisando o comportamento reológico dos compósitos, nota-se que os maiores valores de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento são para aqueles produzidos com 8% em massa de nanofibrilas de celulose. Quando foi realizado o tratamento prévio das nanofibrilas com PEO foi observado uma leve queda nos valores de

viscosidade, em comparação ao compósito preparado a partir da mistura com nanofibrilas sem tratamento. Novamente, o efeito de redução das interações intermoleculares no PHBV promovido pela presença do PEO deve ter causado este comportamento. Já com a presença de 4% em massa de nanofibrilas, o aumento da viscosidade foi muito inferior, permanecendo com um valor próximo ao do PHBV puro. Observa-se ainda que as amostras contendo 8% de NFC apresentaram comportamento de fluido de Bingham.

Tabela 5.11 Propriedades características de reologia para as amostras obtidas por extrusão/injeção.

Material	η_i (Pa.s)	n	Decl. G'	Decl. G''	ω_0 (rad/s)
PHBV FE - 154	1030 ^(b)	0,74	-0,08	0,59	-
Inj. PHBV	443 ^(b)	0,87	-0,09	0,22	-
Inj. PHBV extrudado	391 ^(b)	0,84	-0,13	-0,10	-
Inj. PHBV – PEO	592 ^(b)	0,83	-0,12	0,18	0,03
Inj. PHBV – 4% NFC	923 ^(b)	0,76	-0,03	0,52	0,04
Inj, PHBV – 4% NFCPEO	596 ^(c)	0,67	-0,29	-0,23	0,07
Inj. PHBV – 8% NFC	4170 ^(c)	0,53	0,67	0,54	1,01
Inj. PHBV – 8% NFCPEO	3646 ^(c)	0,42	0,04	0,08	0,83

η_i é o valor da viscosidade (a) no platô newtoniano, (b) na taxa de $0,01s^{-1}$ ou (c) no ponto de máximo da curva reológica.

As curvas de módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência de oscilação (ω) para o novo lote de PHBV, a mistura com o modificador PEO e os compósitos com nanofibrilas de celulose encontram-se na Figura 5.59 e Figura 5.60, respectivamente. Os valores de declividade das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, na região de baixas frequências (zona terminal), estão contidos na Tabela 5.11.

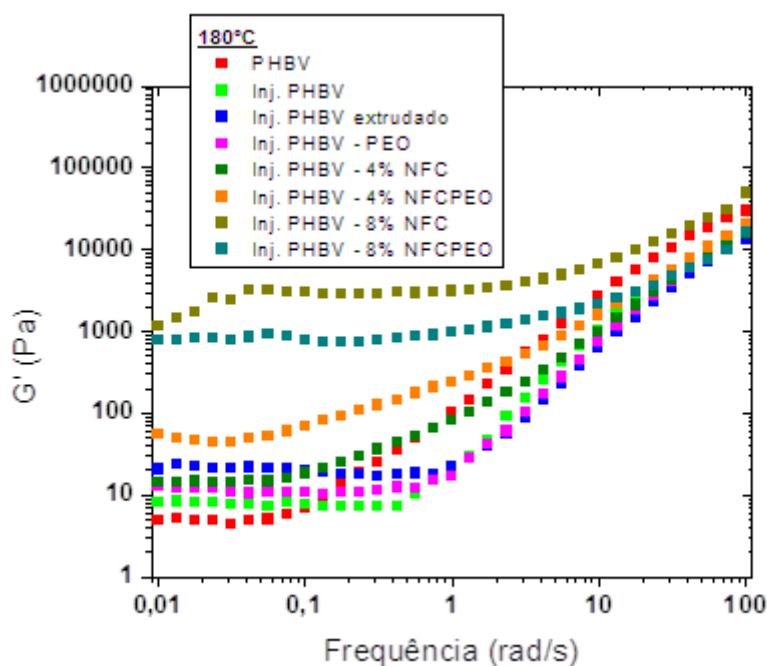


Figura 5.59 Curvas de módulo de armazenamento em função da frequência para as amostras obtidas por extrusão/injeção.

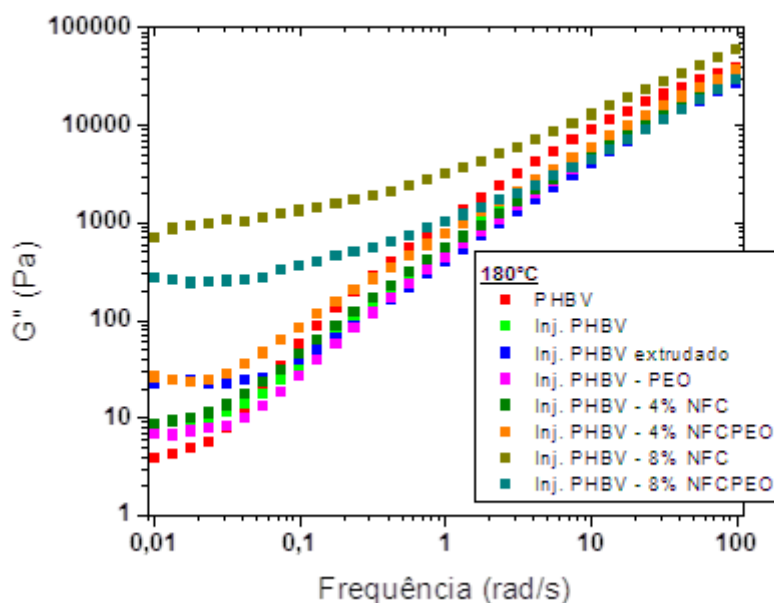


Figura 5.60 Curvas de módulo de perda em função da frequência para as amostras obtidas por extrusão/injeção.

O novo lote de PHBV apresentou o mesmo comportamento do lote anterior: declividades das curvas de G' e G'' na zona terminal com valores

muito próximos a zero. Para os compósitos produzidos com nanofibrilas de celulose observou-se que os valores de G' são sempre bastante superiores ao do PHBV puro. Esse aumento em G' é mais acentuado com a adição de 8% em massa de nanofibrilas previamente tratadas com o modificador PEO. Nos compósitos injetados também observou-se um ponto de cruzamento (ω_0) entre as curvas de G' e G'' . Os valores obtidos para os compósitos estão na Tabela 5.11. Estes tempos de relaxação, obtidos a partir destes cruzamentos, mostram que o aumento do teor de nanofibrilas no PHBV eleva o emaranhamento e as interações intermoleculares de um modo geral, devido a natureza já emaranhada das nanofibrilas.

Análise térmica:

A estabilidade térmica do PHBV e seus nanocompósitos com NFC e NFC tratada com PEO, obtidos através de extrusão e injeção, foi analisada através de TGA. A Figura 5.61 e Figura 5.62 mostram os resultados obtidos.

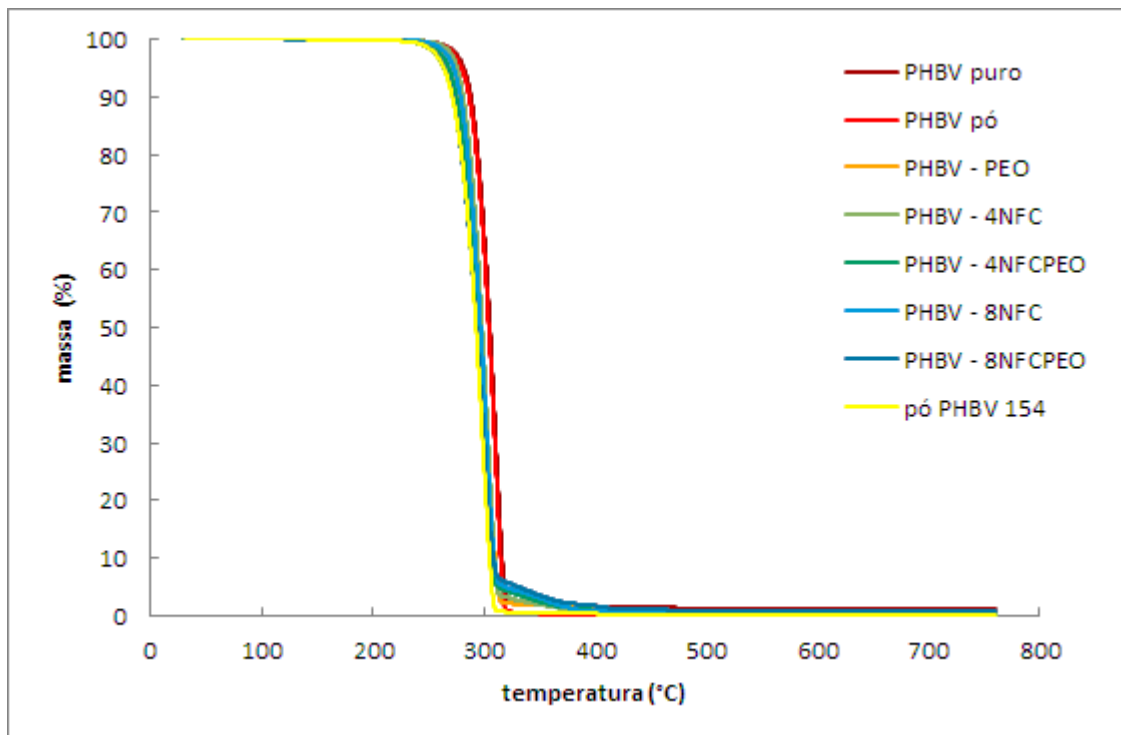


Figura 5.61 Curvas de perda de massa em função da temperatura por TGA para as amostras obtidas por extrusão/injeção.

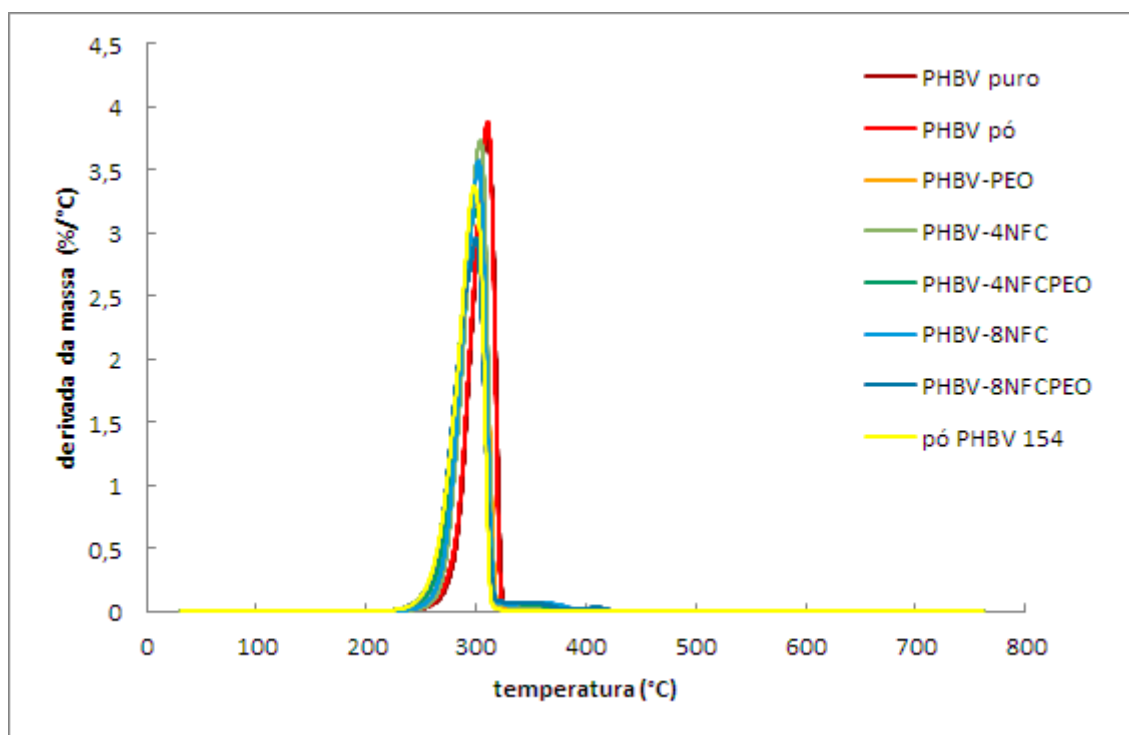


Figura 5.62 Curvas de derivada da massa em função da temperatura por TGA para as amostras obtidas por extrusão/injeção.

De acordo com a Figura 5.61, nota-se que as curvas de TGA das amostras são bastante semelhantes entre si, diferenciando apenas em alguns aspectos. Isso pode ser explicado pois a faixa de temperatura de degradação do PHBV e da celulose presente nas nanofibrilas apresenta valores próximos. Apesar do PEO apresentar temperatura de início de degradação maior (em torno de 350°C), sua concentração é baixa nos nanocompósitos e não influenciou no processo geral de degradação.

A amostra de PHBV em pó apresentou comportamento de degradação térmica bem parecido com as amostras processadas, o que não foi observado na análise preliminar por reometria de torque. Esse resultado confirma que a troca do lote foi feita com sucesso por suspeitas de degradação do último. A temperatura de início de variação de massa é de aproximadamente 270°C para todas as amostras, e se estende até por volta de 300°C, mostrando uma faixa de degradação térmica estreita. Nessa temperatura, os nanocompósitos de PHBV com NFC apresentaram resíduo percentual proporcional à concentração de nanofibrilas incorporadas ao polímero. Ou seja, as formulações com 4% de

NFC, com e sem tratamento com PEO, apresentaram resíduo a 300°C de 4%, e as formulações com 8% de NFC, com e sem tratamento com PEO, apresentaram resíduo a 300°C de 8%. Até por volta de 400°C a massa continuou diminuindo até que atingiu um valor praticamente nulo para todas as amostras. Essas porcentagens e temperaturas são evidenciadas pelas curvas de derivada de massa (Figura 5.62)

Cristalinidade e efeito na cristalização:

Já está bem estabelecido por pesquisas na área que fibras e outros reforços em compósitos podem atuar como sítios de nucleação e, desse modo, afetar na cinética de cristalização das matrizes poliméricas [40]. As propriedades térmicas do PHBV e seus nanocompósitos, incluindo cristalização e comportamento sob fusão, foram investigadas usando DSC. Como o PHBV tem baixa estabilidade térmica e sofre degradação térmica que pode levar a uma redução da massa molar, dois ciclos de aquecimento e um de resfriamento foram realizados para que comparações proveitosas pudessem ser feitas. Também foram testadas 3 taxas diferentes de resfriamento.

Os dados obtidos do primeiro ciclo de aquecimento de DSC, apresentados na Tabela 5.12 e na Figura 5.63, incluem o efeito da história térmica prévia das amostras moldadas por injeção, que foram submetidas a um rápido resfriamento durante o processo de moldagem.

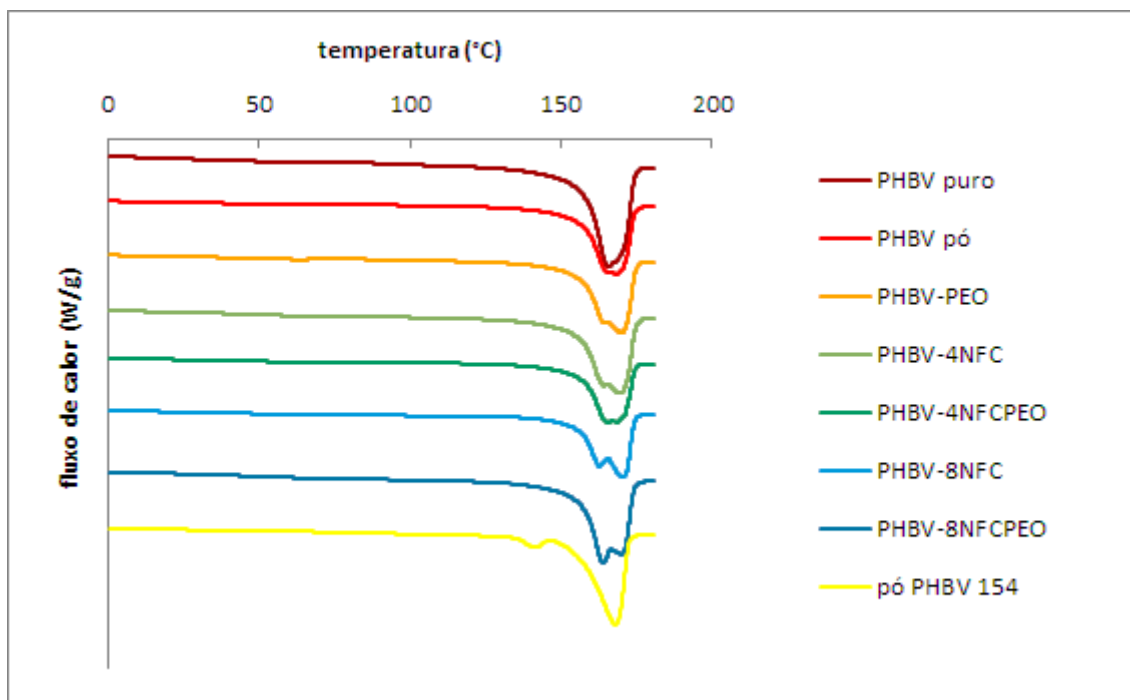


Figura 5.63 Termogramas de DSC para as amostras obtidas por extrusão/injeção durante o primeiro ciclo de aquecimento.

Tabela 5.12 Propriedades características de DSC para as amostras obtidas por extrusão/injeção.

	$T_{m, \text{onset}}$	T_{m1}	T_{m2}	ΔH_m	X_c
PHBV pellet	127,4	-	165,6	77,9	71,5
PHBV pó	123	-	168,7	76,1	69,8
PHBV-PEO	121,2	164,4	170	75,3	69,1
PHBV-4NFC	121,5	163,8	168,9	77,3	73,9
PHBV-4NFCPEO	122,1	-	165,5	73,5	70,2
PHBV-8NFC	119,1	162,7	170,6	76,5	76,3
PHBV-8NFCPEO	123,6	163,8	170,1	74,3	74,1

Observa-se que no primeiro ciclo de aquecimento não são observadas curvas relativas a processos de cristalização a frio para nenhuma das amostras. O PHBV apresenta apenas uma curva de fusão, com uma única temperatura de início de fusão ($T_{m, \text{onset}}$) e uma única temperatura máxima de fusão (T_m).

Os ciclos de resfriamento e segundo aquecimento foram plotados nas Figuras abaixo e os dados resultantes foram listados nas Tabela 5.13, Tabela 5.14 e Tabela 5.15.

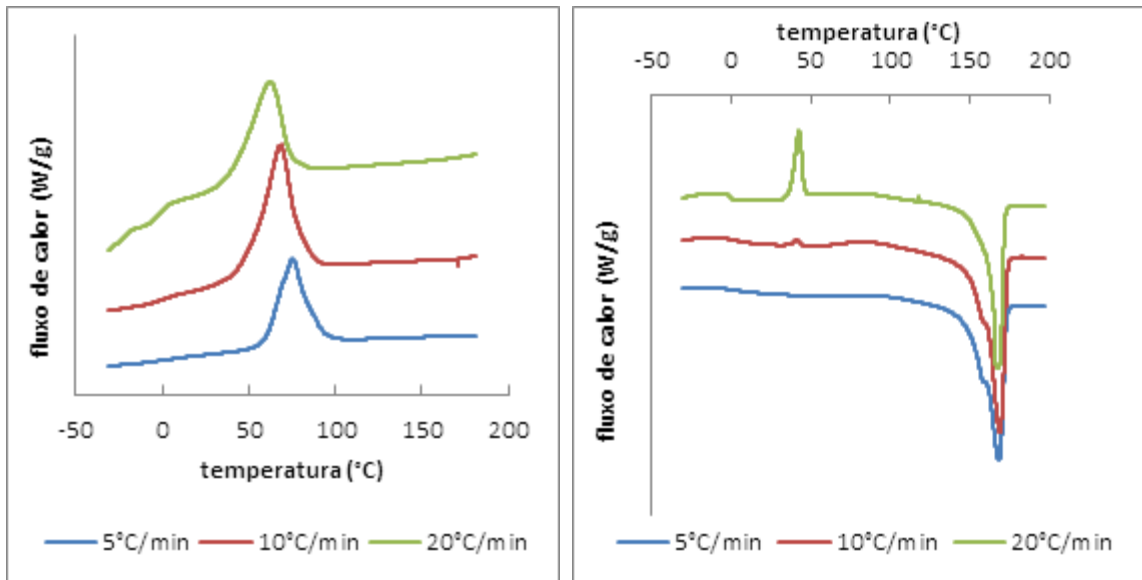


Figura 5.64 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV pellet injetada. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

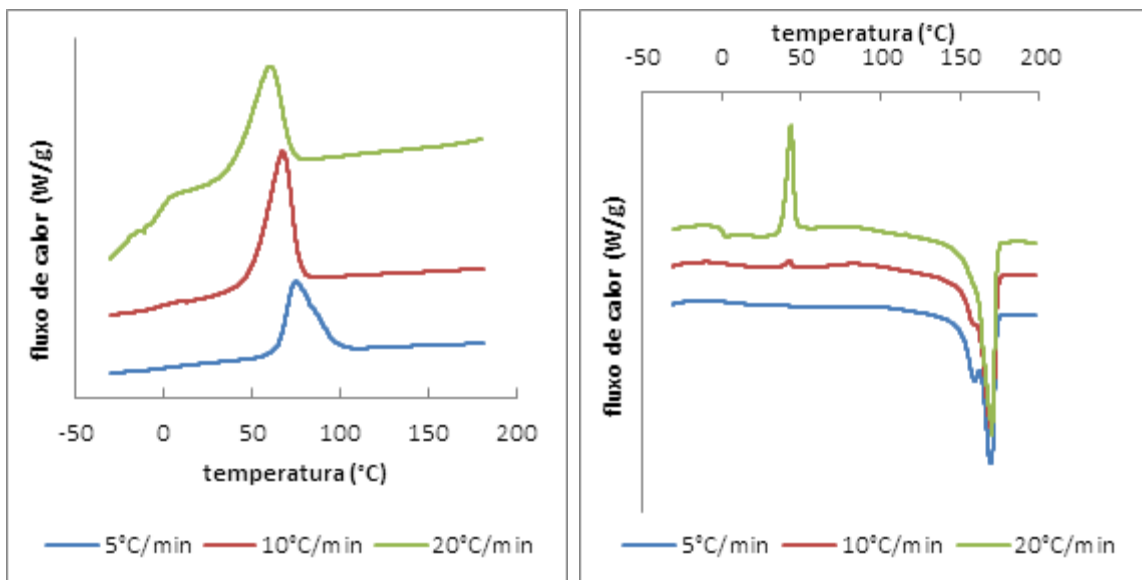


Figura 5.65 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV pó injetada. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

As curvas de DSC para as amostras de PHBV em pellet (Figura 5.64) e em pó (Figura 5.65) injetadas apresentam praticamente o mesmo

comportamento térmico. Com uma taxa de resfriamento mais lenta ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) o PHBV consegue cristalizar inteiramente a partir do fundido, e nenhuma cristalização a frio na etapa de aquecimento é observada. Já em uma taxa de resfriamento intermediária ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) o PHBV cristaliza quase inteiramente a partir do fundido, mas pode-se observar a formação de um pequeno pico referente a cristalização a frio na etapa de aquecimento. E finalmente, com uma taxa de resfriamento mais rápida ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) apenas uma parte da cristalização ocorre a partir do fundido, a outra parte acontece a frio na etapa de aquecimento. Através das curvas de DSC, também pode-se notar que, com uma taxa de resfriamento mais lenta, há a tendência de formação de um segundo pico de fusão. Os cristais de PHBV com menor perfeição/ menor espessura de lamela fundem a temperaturas mais baixas e, subsequentemente, recristalizam atingindo maior perfeição, que eventualmente fundem a temperatura maior. A medida que se aumenta a taxa de resfriamento, há a tendência de formação de apenas um pico de fusão. Portanto, dessa análise térmica conclui-se que o PHBV tem uma taxa de cristalização lenta, e a presença de nanofibrilas nos nanocompósitos pode aumentar essa taxa.

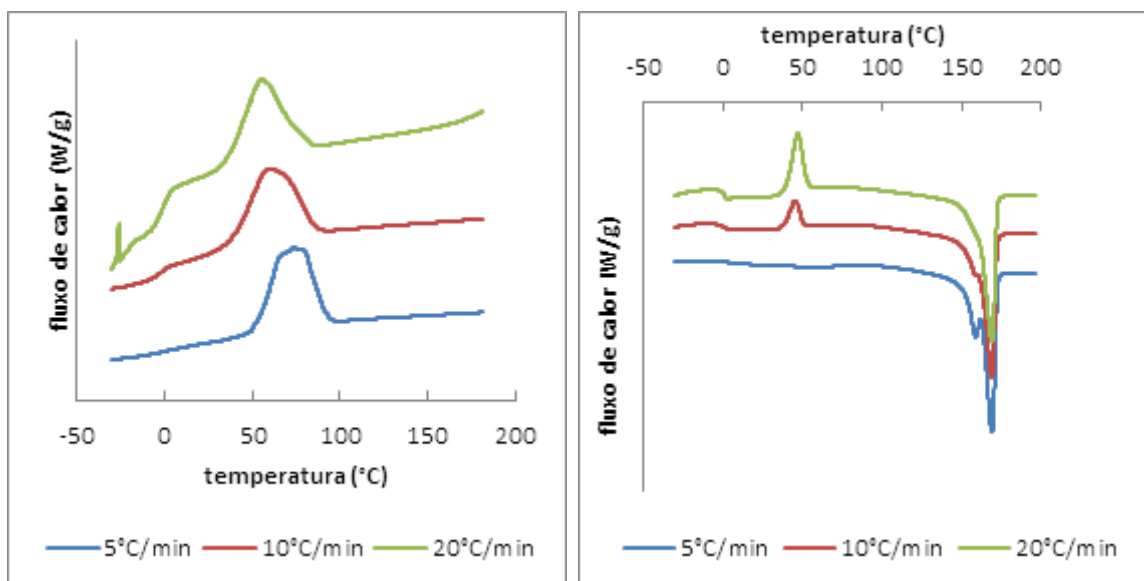


Figura 5.66 Termogramas de DSC para a amostra de pó de PHBV FE-154. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

O pó de PHBV utilizado na extrusão e injeção dos nanocompósitos também foi analisado por DSC. Como mostrado na Figura 5.66, os picos endotérmicos que ocorrem entre 160 e 180°C, são atribuídos ao processo de fusão do PHBV, e o pico exotérmico que ocorre entre 30 e 60°C é atribuído a cristalização a frio do polímero. Um pico exotérmico, que ocorre entre 50 e 100°C durante o resfriamento, corresponde a cristalização do PHBV.

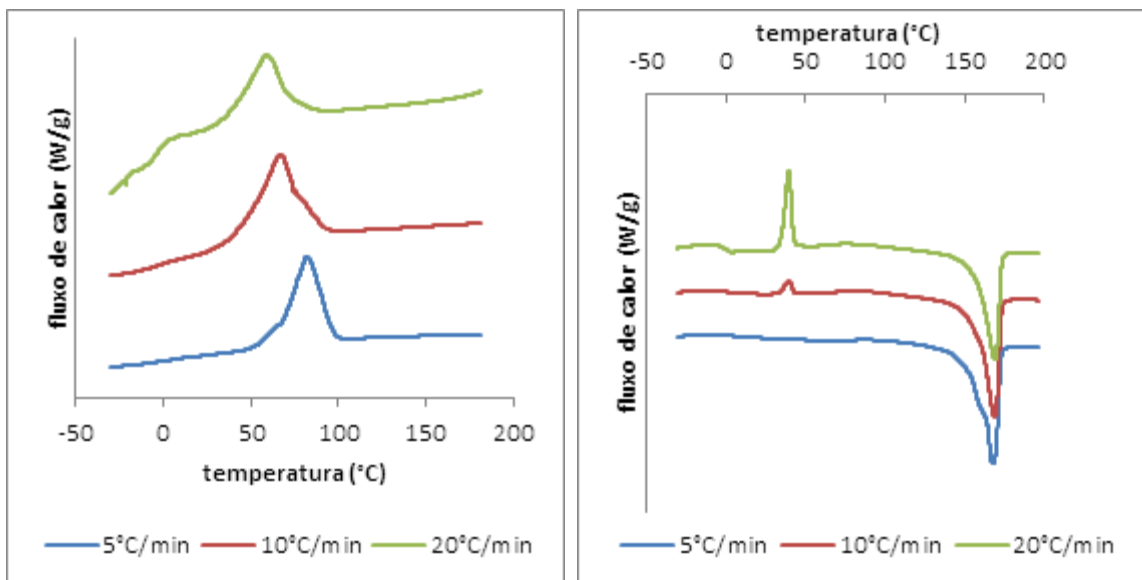


Figura 5.67 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-PEO injetada. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

De acordo com as curvas de DSC para a amostra de PHBV com PEO injetada (Figura 5.67), à taxas de resfriamento mais lentas não ocorre cristalização no segundo aquecimento, pois toda a cristalização possível já ocorreu durante os resfriamentos mais lentos. E a medida que se aumenta a taxa de resfriamento, o pico de cristalização a frio já é observado. Pode-se observar também que o PEO tende a diminuir a cristalinidade do PHBV, uma vez que os picos de cristalização e fusão são menores, e mesmo a baixas taxas de resfriamento, não há o aparecimento de dois picos de fusão no aquecimento. Essa diminuição pode ser atribuída a atuação do PEO como agente plastificante na matriz, afastando as moléculas e dificultando assim o

empacotamento das cadeias. A miscibilidade entre PEO e PHBV também poderia reduzir a cristalinidade do PHBV, pois possuem estruturas químicas diferentes e formas de cristalização diferentes.

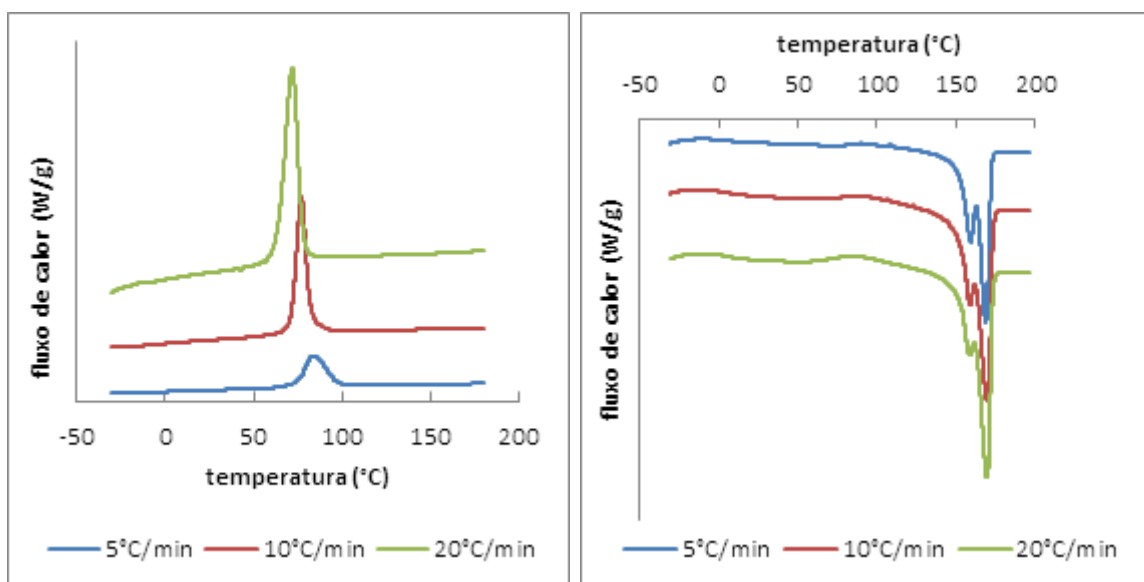


Figura 5.68 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-4NFC injetada. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

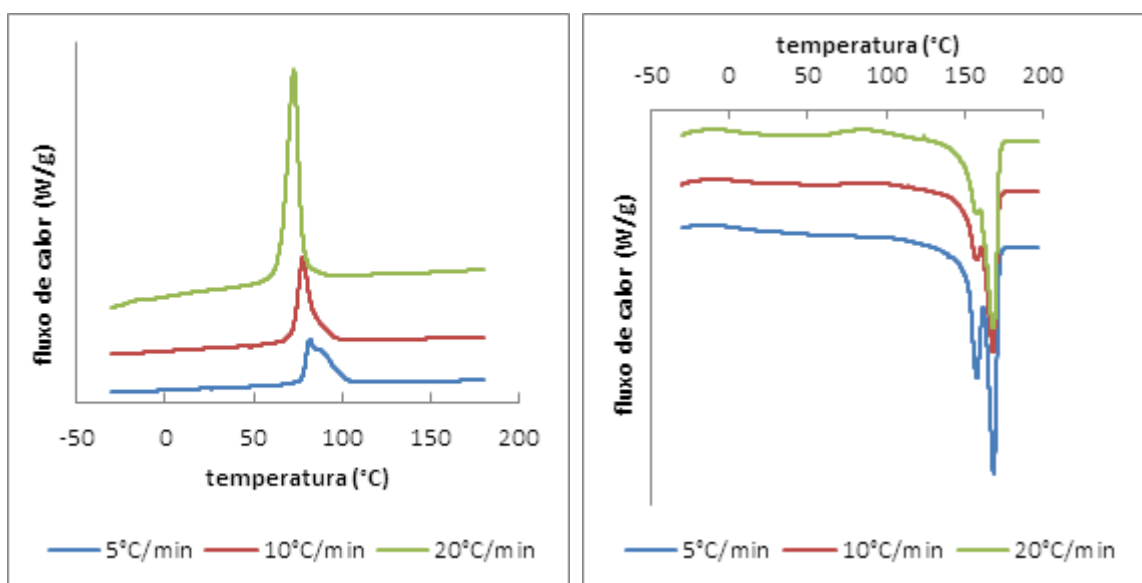


Figura 5.69 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-4NFCPEO injetada. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

A Figura 5.68 e Figura 5.69 mostram as curvas de DSC das amostras de PHBV com 4% de NFC, sem e com tratamento com PEO, respectivamente. As curvas fornecem clara evidência que as nanofibrilas atuam como agente nucleante. Diferentemente das curvas de DSC da amostra de PHBV puro, a cristalização dessas amostras ocorre somente a quente, não sendo observado nenhum pico de cristalização a frio, mesmo a taxas de resfriamento mais altas. Observa-se também que os picos de cristalização se tornaram mais estreitos e maiores, quando comparados ao PHBV puro. Com a presença das nanofibrilas, há definitivamente o aparecimento de dois picos de fusão, sendo que a taxas de resfriamento mais lentas, os dois picos ficam mais evidenciados. Isso pode ser explicado pelas nanofibrilas induzirem o crescimento de esferulitos de tamanhos diferentes, e por isso alguns fundem a temperatura diferente de outros. A presença de PEO pareceu evidenciar ainda mais o aparecimento de dois picos de fusão, porém isso é notado apenas a menores taxas de resfriamento. O PEO adsorvido na superfície das nanofibrilas parece induzir a formação de esferulitos pequenos e irregulares, por isso nota-se uma maior entalpia no primeiro pico de fusão, indicando uma maior quantidade desse tipo de esferulito em comparação com o PHBV puro.

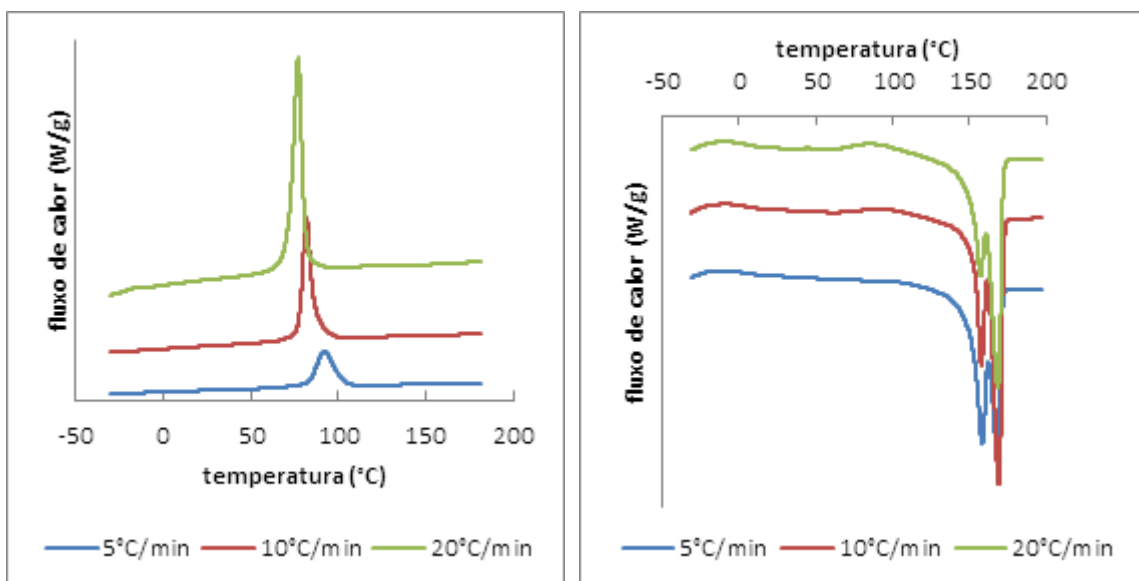


Figura 5.70 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-8NFC injetada. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

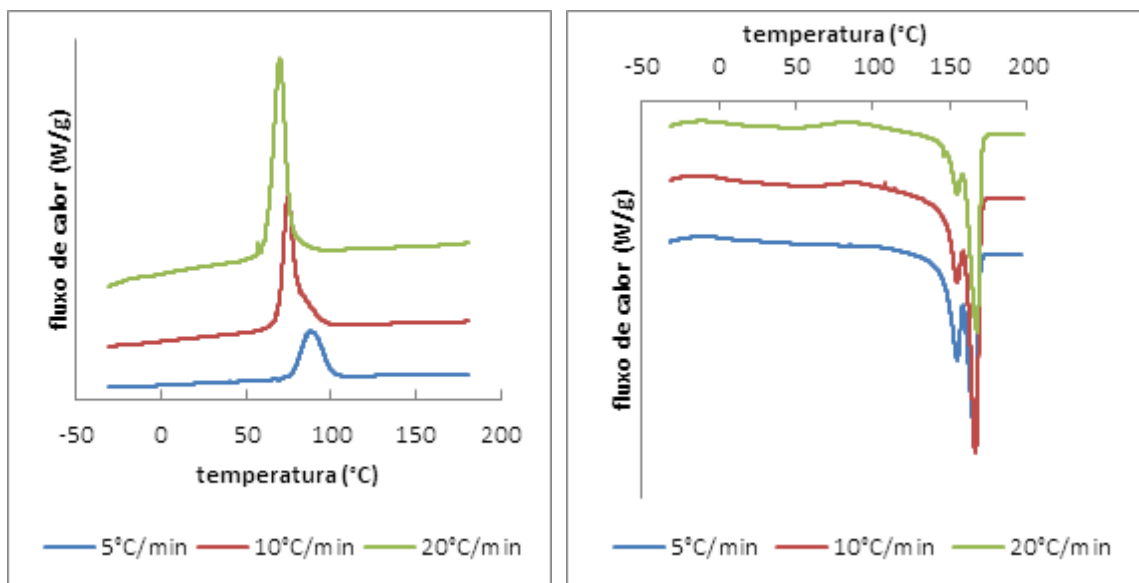


Figura 5.71 Termogramas de DSC para a amostra de PHBV-8NFCPEO injetada. A curva da esquerda representa o resfriamento, e a da direita, o segundo aquecimento.

A Figura 5.70 e Figura 5.71 mostram as curvas de DSC para as amostras de PHBV com 8% de NFC, sem e com tratamento com PEO, respectivamente. Podemos observar que com o aumento do teor de nanofibrilas, o aparecimento de dois picos de fusão fica ainda mais evidente, e essa manifestação é ainda maior a baixas taxas de resfriamento. Já no caso das nanofibrilas com tratamento de modificador, os dois picos de fusão apresentam menor entalpia. Há, portanto, a soma de dois efeitos opostos. As NFC agem como agentes nucleantes, aumentando a taxa de cristalização e induzindo a formação de um maior número de esferulitos, porém de menor tamanho. Já o PEO impede que a nucleação de alguns esferulitos ao se inserir entre as cadeias, dificultando seu empacotamento.

Tabela 5.13 Propriedades características de DSC com taxa de resfriamento de 5°C/min das amostras obtidas por extrusão/injeção.

amostra	resfriamento			aquecimento						
	T _c , onset	T _c	ΔH _c	T _c	ΔH _c	T _m , onset	T _{m1}	T _{m2}	ΔH _m	X _c
PHBV pellet	100,7	74,7	62,4	-	-	129,2	158,8	168,6	75	68,8
PHBV pó	104,3	74,9	64,6	-	-	131	159,1	168,9	77,7	71,3
PHBV-PEO	103,4	81,4	66,3	-	-	131,9	160,3	167,9	75,5	69,3
PHBV-4NFC	104,6	83,4	68,5	-	-	131,6	159,1	168,6	77,6	74,1
PHBV-4NFCPEO	111,1	91,7	64	-	-	125,3	157,9	167,9	74,5	74,3
PHBV-8NFC	107,9	81,8	62,6	-	-	130,4	157,9	168,7	75,4	72,1
PHBV-8NFCPEO	107,6	87,3	67,8	-	-	125	154,7	165,8	74,8	74,6
Pó-PHBV154	97,5	73	59,8	-	-	129,2	159,1	169,2	74,3	68,1

Tabela 5.14 Propriedades características de DSC com taxa de resfriamento de 10°C/min das amostras obtidas por extrusão/injeção.

amostra	resfriamento			aquecimento						
	T _c , onset	T _c	ΔH _c	T _c	ΔH _c	T _m , onset	T _{m1}	T _{m2}	ΔH _m	X _c
PHBV pellet	95	68,7	57,8	42,1	0,9	132,4	158,2	168,9	74,7	68,5
PHBV pó	83,6	67,3	52,7	42,6	1,1	131,8	158,8	169,4	72,9	66,9
PHBV-PEO	94,2	66,1	53,2	39,5	3,7	133,6	-	168,8	74,6	68,4
PHBV-4NFC	97,2	77,2	61,5	-	-	129,8	158,8	170,2	72,9	69,7
PHBV-4NFCPEO	100,2	81,7	59,9	-	-	128	157,3	168,7	69,8	69,6
PHBV-8NFC	101,9	77,9	62,1	-	-	130,7	157,6	168,1	72,9	69,7
PHBV-8NFCPEO	101	74,7	61,4	-	-	131	154,4	166,3	72,3	72,1
Pó-PHBV154	89,2	59,2	42,8	45,3	10,7	130,4	158,8	169	71,8	65,8

Tabela 5.15 Propriedades características de DSC com taxa de resfriamento de 20 °C/min das amostras obtidas por extrusão/injeção.

amostra	resfriamento			aquecimento						
	T _c , onset	T _c	ΔH _c	T _c	ΔH _c	T _m , onset	T _{m1}	T _{m2}	ΔH _m	X _c
PHBV pellet	86,2	62	46,6	42,8	16,4	136,6	-	168,2	72,5	66,5
PHBV pó	78,5	60,2	39,6	43,4	21,4	137,8	-	170,3	73,9	67,8
PHBV-PEO	85,9	58,3	40,8	39,4	23,5	138,1	-	169,1	74,6	68,5
PHBV-4NFC	86,8	71,9	53,9	-	-	135,4	158,5	169,6	71,8	68,7
PHBV-4NFCPEO	95,1	77	52,8	-	-	131,6	157	168,4	69,5	69,4
PHBV-8NFC	95,4	72,8	53,2	-	-	135,1	157,3	168,5	70,5	67,3
PHBV-8NFCPEO	94,2	69,9	53,3	-	-	131,3	154,3	167,6	72,2	71,9

Pó-PHBV154	86,5	54,6	39,1	46,9	24,9	128,3	-	169,1	73,5	67,5
------------	------	------	------	------	------	-------	---	-------	------	------

Os dados mostram que não há pico de cristalização a frio para nenhuma das amostras sob baixa taxa de resfriamento (5°C/min). Porém, com o aumento da taxa de resfriamento, há o aparecimento do pico de cristalização a frio, sendo que quanto maior a taxa, maior a entalpia do pico, conforme esperado.

Os dados das Tabelas também fornecem uma evidência clara de que as nanofibrilas atuam como agente nucleante para o PHBV, aumentando a temperatura de cristalização. Com a incorporação de 4 e 8% de nanofibrilas, o grau de cristalinidade aumentou com relação ao PHBV puro, e o maior valor foi encontrado para a amostra de PHBV com 8% de PHBV com tratamento de modificador PEO.

Os valores de cristalinidade observados a partir do primeiro ciclo de aquecimento mostram o efeito da cristalização induzida por fluxo na moldagem por injeção, uma vez que os mesmos são maiores do que aqueles obtidos no segundo ciclo de aquecimento, após as amostras terem sido submetidas a condições quiescentes de cristalização. Uma exceção ocorreu quando a taxa de resfriamento utilizada foi muito baixa (5°C/min), o que permitiu a obtenção de grau de cristalinidade semelhante ao da moldagem por injeção.

Portanto, observa-se pelas Tabelas e pelas Figuras que o PEO retarda a cristalização do PHBV, o que está de acordo com o efeito de plastificante previamente observado. Por outro lado, a presença das NFC acelera a cristalização do sistema, sendo as temperaturas de início e picos de cristalização maiores que os do PHBV puro. Do ponto de vista tecnológico, esta aceleração no processo de cristalização é benéfica para a diminuição do tempo de solidificação do material sob processamento a partir do estado fundido, diminuindo os tempos de processo, o que é bastante desejável para o PHBV, já que este um polímero degradável e com baixa estabilidade térmica.

Microscopia Óptica de Luz Polarizada

A Figura 5.72 mostra as fotografias de MOLP do PHBV e seus nanocompósitos injetados.

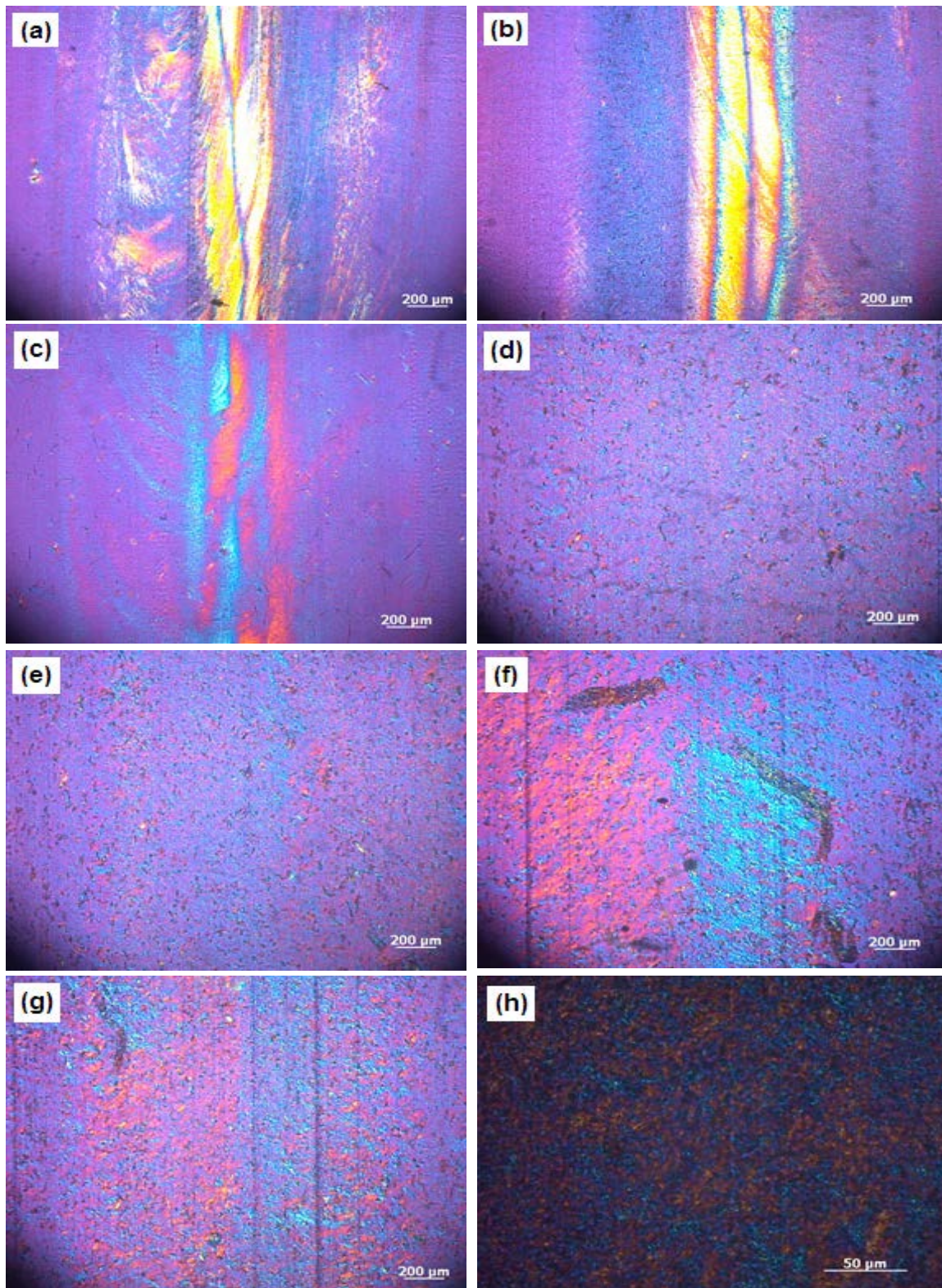


Figura 5.72 Fotografias de MOLP do (a) PHBV em pó injetado, (b) PHBV em pellet injetado, (c) PHBV-PEO, (d) PHBV-4NFC, (e) PHBV-4NFCPEO, (f) PHBV-8NFC, (g) PHBV-8NFCPEO, e (h) PHBV-8NFCPEO com maior aumento.

Observa-se pelas micrografias que há um padrão de comportamento de cristalização das amostras. Para as amostras de PHBV injetadas, com ou sem nanofibrilas, observa-se a existência de estruturas cristalinas bastante refinadas, sendo muito difícil a determinação de suas dimensões por meio desta técnica. Para os nanocompósitos de PHBV com NFC, com ou sem a modificação superficial, nota-se também a existência de pequenos aglomerados de nanofibrilas.

Análise térmica dinâmico mecânica:

As propriedades viscoelásticas do PHBV e seus nanocompósitos foram analisadas através de DMA. Os módulos de armazenamento (E') e de perda (E''), e a tangente de perda ($\tan \delta$) de todas as amostras estão mostradas nas Figura 5.73, Figura 5.74 e Figura 5.75, e na Tabela 5.16.

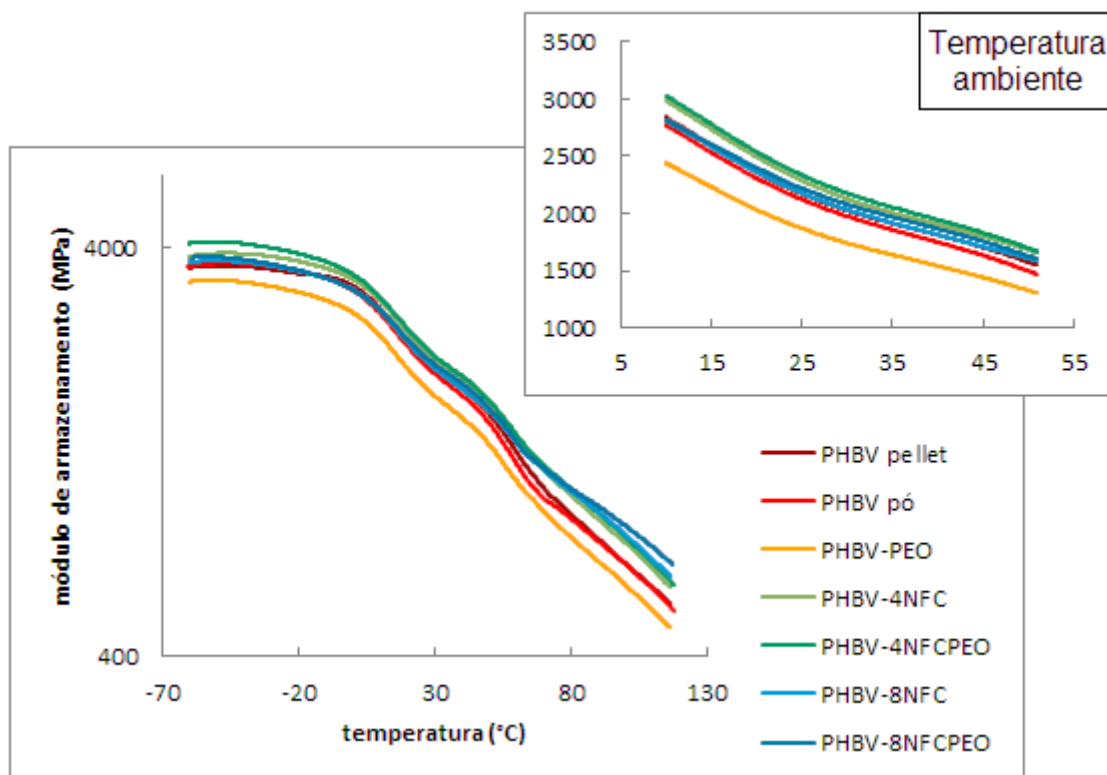


Figura 5.73 Módulo de armazenamento em função da temperatura para as amostras obtidas por extrusão/injeção. Na parte superior direita, uma magnificação do módulo na temperatura ambiente.

Pode-se observar pela Figura 5.73 e pela Tabela 5.16 que o módulo de armazenamento das amostras de PHBV com NFC foram superiores ao de PHBV puro. Em temperatura ambiente, os nanocompósitos com 4% de nanofibrilas apresentaram maiores valores de módulo. Porém, acima da temperatura ambiente, os nanocompósitos com 8% de nanofibrilas foram os que apresentam melhores resultados. Abaixo da T_g , houve um pequeno aumento no módulo, mas o aumento mais significativo ocorreu acima da temperatura de transição vítrea da matriz com a adição de NFC. Por exemplo, o módulo do PHBV com 4% de NFC tratada com PEO aumentou 15% a 0°C, enquanto o módulo do PHBV com 8% de NFC tratada com PEO aumentou 25% a 110°C. Esse pequeno aumento do módulo pode ser atribuído a presença de pequenos aglomerados de nanofibrilas que estão fortemente ligados a matriz polimérica. Caso houvesse a formação de uma rede percolada das nanofibrilas, o aumento no módulo poderia ter sido muito maior. Observa-se também pela Figura 5.73 que o PHBV apenas com PEO apresentou valor de módulo menor do que o do polímero puro, comprovando-se assim o caráter plastificante do modificador.

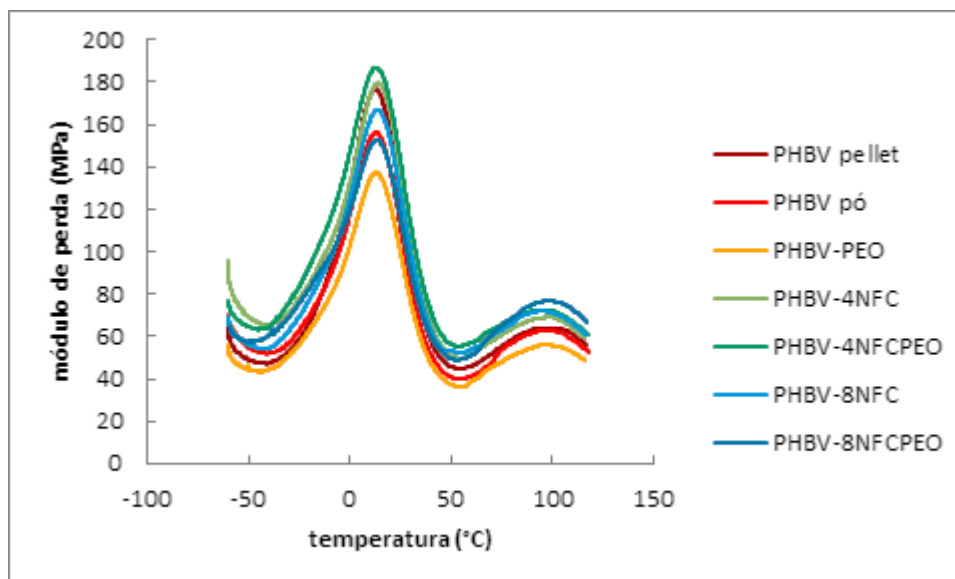


Figura 5.74 Módulo de perda em função da temperatura para as amostras obtidas por extrusão/injeção.

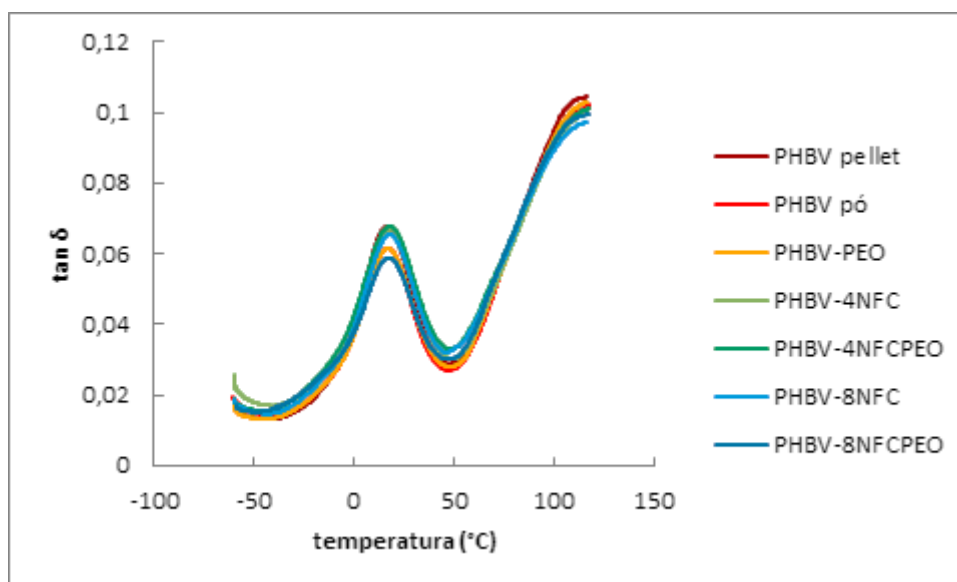


Figura 5.75 Curvas de $\tan \delta$ das amostras obtidas por extrusão/injeção.

Tabela 5.16 Valores de E' , E'' e $\tan \delta$ para as amostras obtidas por extrusão/injeção.

	E' (MPa)			T_g (°C) por E''	T_g (°C) por $\tan \delta$
	0 °C	25 °C	110 °C		
PHBV pellet	3229,7	2170,8	591,0	12,7	16,6
PHBV pó	3150,4	2118,1	585,4	12,9	17,0
PHBV-PEO	2777,1	1865,3	520,2	13,0	16,9
PHBV-4NFC	3359,6	2288,7	655,9	14,1	18,0
PHBV-4NFCPEO	3443,5	2334,1	676,4	13,1	17,6
PHBV-8NFC	3166,3	2177,7	690,9	13,6	17,8
PHBV-8NFCPEO	3163,1	2215,5	741,2	13,8	17,1

A temperatura de transição vítrea (T_g) apresentada na Tabela 5.16, que pode ser obtida pelos picos das curvas de $\tan \delta$ na Figura 5.75, aumentou com a incorporação de NFC. Também pode-se notar que a magnitude do processo de relaxação diminuiu com o aumento do teor de NFC e um leve deslocamento da posição do pico para temperaturas mais altas foi observada em consequência da adição das nanofibrilas, que pode ser atribuído a limitação da mobilidade da cadeia dentro da matriz polimérica causada pela fase de reforço. De modo contrário, mas seguindo o mesmo raciocínio, a magnitude do processo de relaxação aumentou com a adição de PEO a matriz polimérica, que pode ser atribuída ao aumento da mobilidade da cadeia dentro da matriz,

causada pela natureza plastificante do compatibilizante. O PEO se alojou entre as cadeias poliméricas, afastando-as umas das outras. Esse afastamento reduz as forças de atração intermolecular secundária, aumentando a mobilidade das cadeias, ou seja, lubrificando-as. Essa lubrificação molecular reduz o nível energético necessário para dar mobilidade à cadeia toda, por conseguinte, reduzindo a temperatura de transição vítrea do polímero. Já os nanocompósitos de PHBV com NFC tratadas com PEO não tiveram nem alteração no processo de relaxação, possivelmente devido a anulação dos efeitos opostos que as nanofibrilas e o PEO causam na matriz polimérica. Os valores de T_g calculados por módulo de perda (Figura 5.74) foram menores do que os calculados por $\tan \delta$, porém seguiram praticamente o mesmo padrão para todas as amostras.

As temperaturas de transição vítrea encontradas pelos picos das curvas de $\tan \delta$ apresentam valores em torno de 16 e 17°C. Esses valores são maiores do que aqueles apresentados para as amostras processadas por reometria de torque, e são condizentes com os encontrados na literatura [40,45].

Ensaio de tração:

Ensaio de tração do PHBV puro, PHBV com PEO e seus nanocompósitos com NFC foram realizados nos corpos de prova moldados por injeção de acordo com a norma ASTM D638 tipo V. As curvas representativas de tensão-deformação estão mostradas na Figura 5.76.

Propriedades como módulo de Young, resistência a tração na ruptura, e alongação na ruptura foram obtidas das curvas acima e os resultados são apresentados na Figura 5.77, Figura 5.78, e Figura 5.79, e na Tabela 5.17.

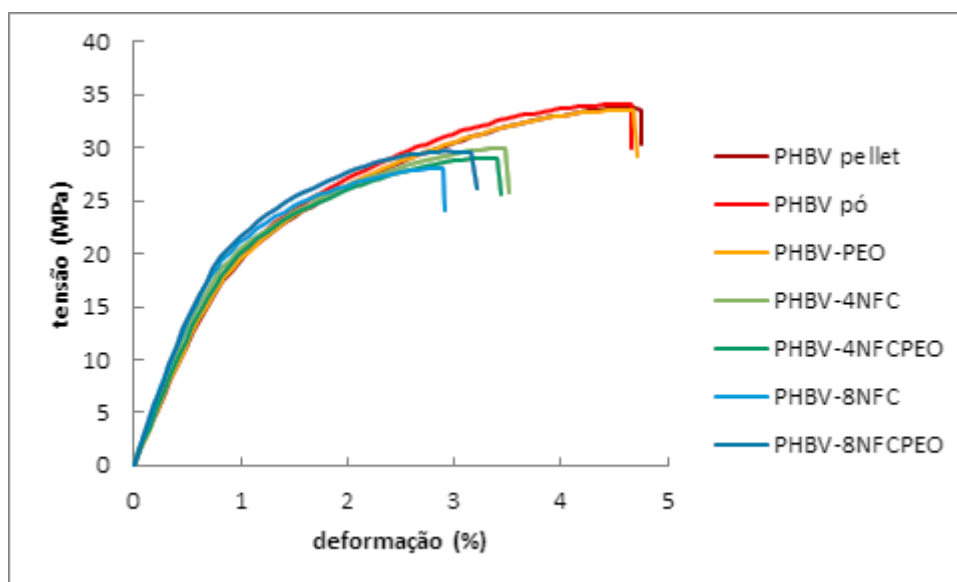


Figura 5.76 Curvas de tensão versus deformação das amostras obtidas por extrusão/injeção.

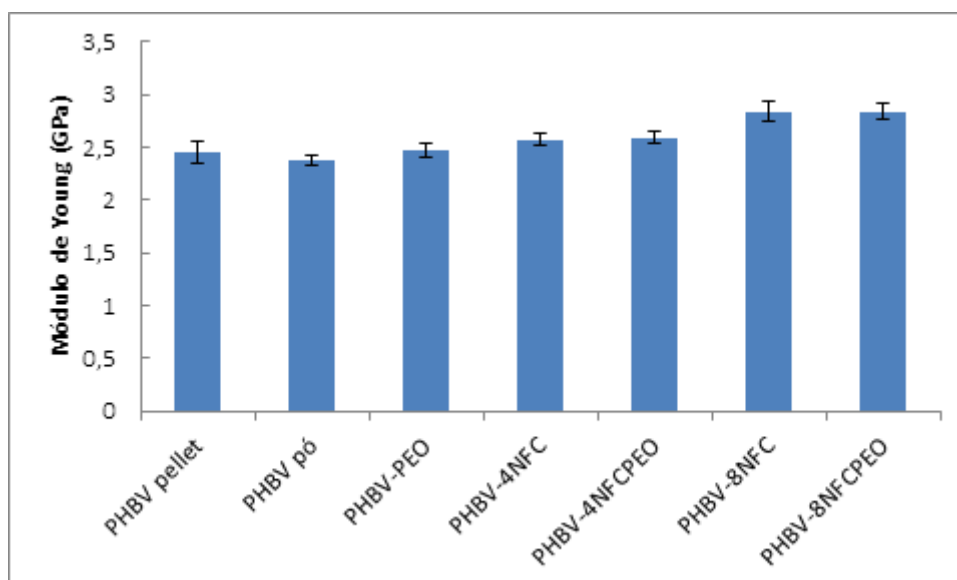


Figura 5.77 Módulo de Young das amostras obtidas por extrusão/injeção.

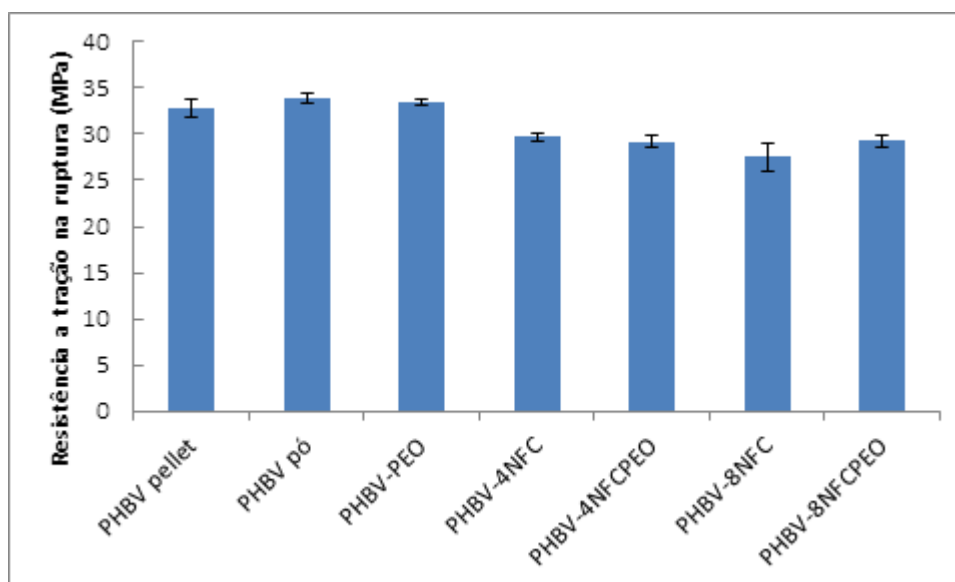


Figura 5.78 Resistência à tração na ruptura das amostras obtidas por extrusão/injeção.

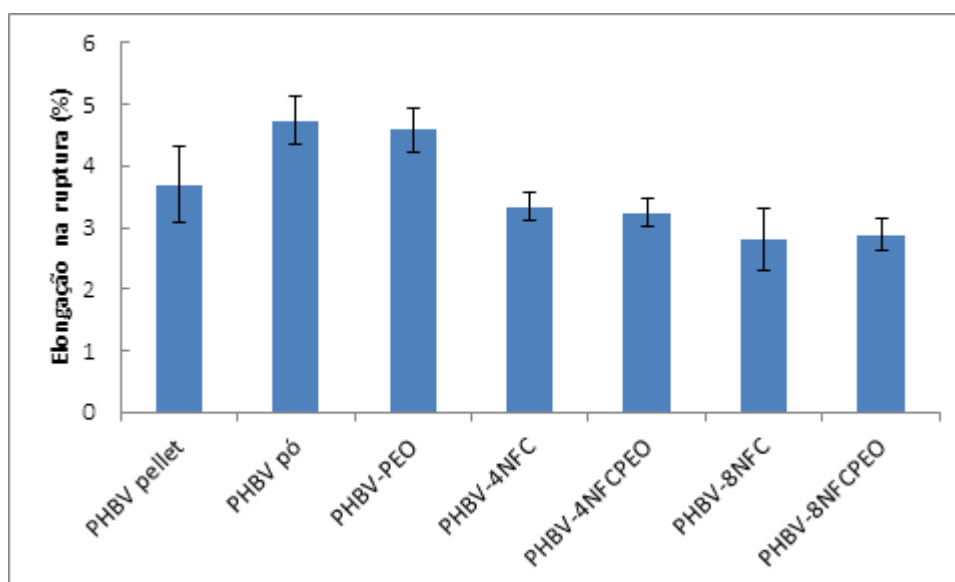


Figura 5.79 Elongação na ruptura das amostras obtidas por extrusão/injeção.

Tabela 5.17 Propriedades mecânicas de tração das amostras obtidas por extrusão/injeção.

Amostra	Módulo de Young (GPa)	Resistência a tração na ruptura (MPa)	Elongação na ruptura (%)
PHBV pellet	2,45 ± 0,10	32,82 ± 0,97	3,69 ± 0,62
PHBV pó	2,38 ± 0,05	33,87 ± 0,53	4,74 ± 0,38
PHBV-PEO	2,47 ± 0,06	33,49 ± 0,37	4,58 ± 0,37
PHBV-4NFC	2,57 ± 0,06	29,66 ± 0,45	3,34 ± 0,24
PHBV-4NFCPEO	2,59 ± 0,06	29,18 ± 0,6	3,24 ± 0,23
PHBV-8NFC	2,84 ± 0,09	27,51 ± 1,44	2,81 ± 0,51
PHBV-8NFCPEO	2,84 ± 0,08	29,24 ± 0,61	2,88 ± 0,26

De acordo com a Figura 5.77 e a Tabela 5.17, nota-se que o módulo de Young do PHBV puro aumentou ligeiramente com a incorporação de NFC e também com a quantidade incorporada. Com a adição de 4% de NFC, o módulo aumentou 5%, e com a adição de 8% de NFC, o módulo aumentou 15% em relação ao PHBV puro. Esse aumento é possivelmente devido, ao menos parcialmente, à cristalização induzida pela adição de nanofibrilas a matriz polimérica. Outra possível explicação para o aumento do módulo é pela presença de pectina na superfície das nanofibrilas. De acordo com Dufresne e colaboradores [65], pectinas agem como um aglutinante entre as nanofibrilas de celulose, melhorando o mecanismo de transferência de carga para o reforço. Esse mecanismo de ligação é controlado por ligação de hidrogênio e/ou ligações covalentes entre pectinas, hemicelulose, e nanofibrilas de celulose. Como o aumento de módulo foi muito pequeno, ele pode ter sido devido apenas à presença das nanofibrilas, uma vez que não foram realizadas análises para a detecção da pectina. Portanto, o aumento no módulo não foi tão significativo devido à presença de alguns aglomerados de nanofibrilas, e por isso não foi obtido o reforço esperado. A adição de PEO ao polímero puro e às nanofibrilas não teve qualquer influência sobre o módulo.

Em geral, a resistência a tração na ruptura (Figura 5.78) de compósitos reforçados tende a ser menor que a do polímero puro. Além disso, a deformação na ruptura (Figura 5.79) do PHBV puro diminui com o aumento da quantidade de NFC e independente da presença ou não de modificador. A elongação da ruptura diminuiu cerca de 10% com a adição de 4% de

nanofibrilas, e em torno de 20% com a adição de 8% de nanofibrilas. A adição de PEO aumentou a elongação na ruptura em relação ao polímero puro, atuando como plastificante para o PHBV na concentração utilizada. A pequena diminuição na resistência a tração na ruptura e a diminuição na elongação na ruptura nos compósitos pode ser atribuída a uma fragilização causada por alguns aglomerados de NFC presentes nos nanocompósitos, que levam a formação de pontos concentradores de tensão, além do possível fato das nanofibrilas apresentarem uma menor capacidade de deformação.

Ensaio de impacto:

Ensaio de resistência ao impacto pendular, com corpo de prova entalhado e ensaiado na geometria Izod, foram conduzidos nas amostras de PHBV e seus nanocompósitos. O resultado do teste está mostrado na Figura 5.80.

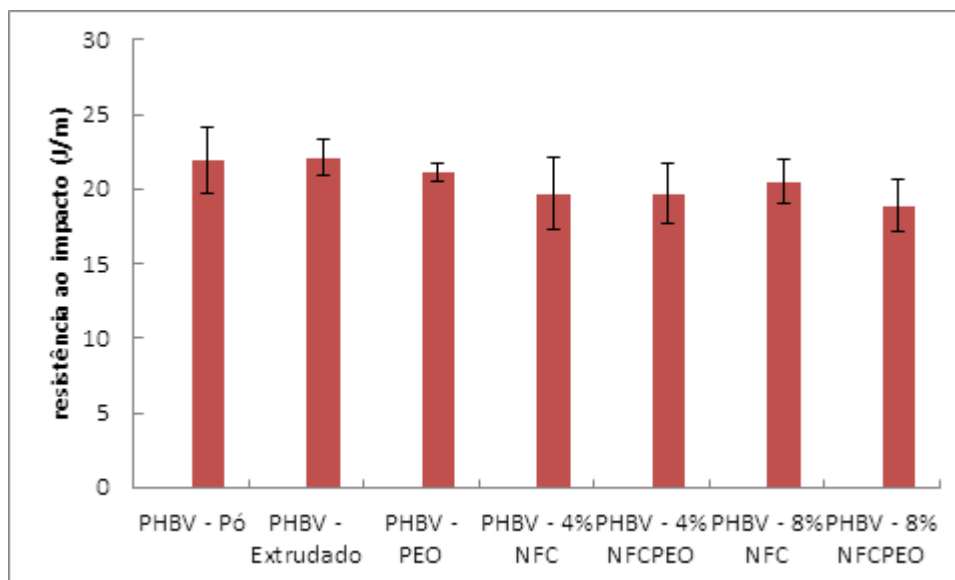


Figura 5.80 Resistência ao impacto Izod das amostras obtidas por extrusão/injeção.

Como pode ser visto pela Figura, a resistência ao impacto não foi muito alterada com a adição das nanofibrilas, porém existiu uma leve tendência à diminuição. Considerando o desvio padrão de cada amostra, pode-se dizer que

todas elas apresentaram praticamente os mesmos valores. Dessa forma, esse resultado pode ser explicado pela soma de dois efeitos opostos. São eles [66]:

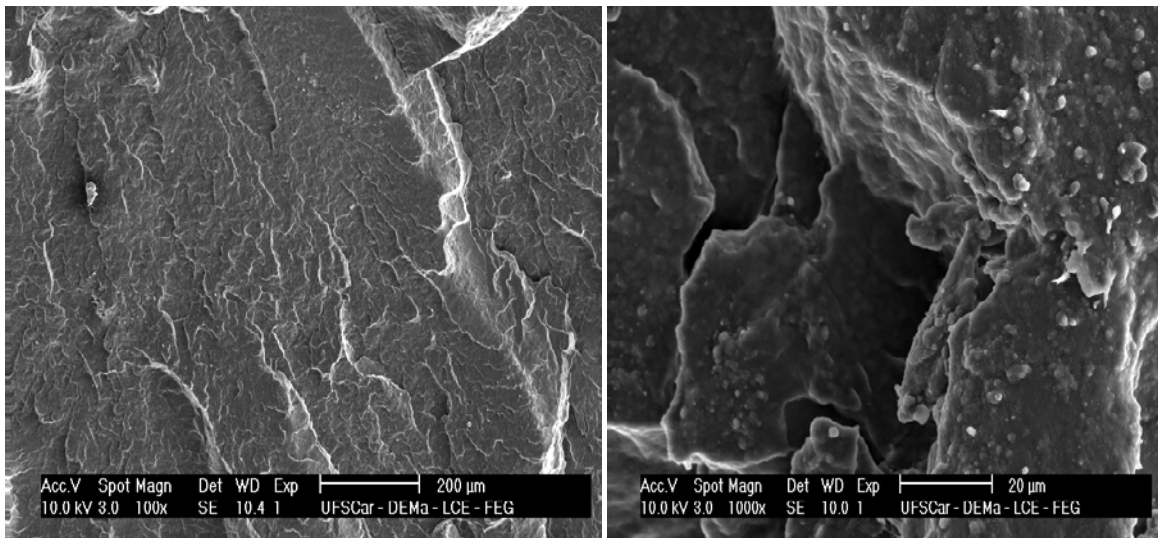
PHBV reforçado com nanofibrilas, com e sem tratamento de compatibilizante, teria suas propriedades de impacto melhoradas devido a certos fatores como um número menor de descontinuidades na matriz para nanofibrilas longas em relação a nanowhiskers curtos de mesmo teor. Isso acarreta em redução dos pontos concentradores de tensão a partir dos quais trincas rápidas se propagam. Outro fator seria a maior área de contato para nanofibrilas longas e, portanto, maior energia de impacto dissipada no trabalho de desacoplamento interfacial, atrito e arrancamento de NFC da matriz. Além disso, a resistência ao impacto aumentaria se a força de impacto estiver perpendicular à orientação dos reforços. Assim, a propagação de trincas encontraria barreiras, sendo dificultada.

PHBV reforçado com nanofibrilas, com e sem tratamento de compatibilizante, teria sua resistência ao impacto diminuída devido a aglomerações de NFC que apareceram nos corpos de prova ensaiados. Essas aglomerações, mesmo que em menor quantidade quando as nanofibrilas foram submetidas a tratamento com PEO, atuariam como pontos concentradores de tensão, a partir dos quais as trincas se propagam.

Dessa forma, como houveram fatores que aumentariam a resistência ao impacto, e também os que a diminuiriam, eles se somaram e foram anulados, sendo que prevaleceu uma leve diminuição dessa propriedades nos nanocompósitos reforçados com nanofibrilas de celulose.

Análise morfológica:

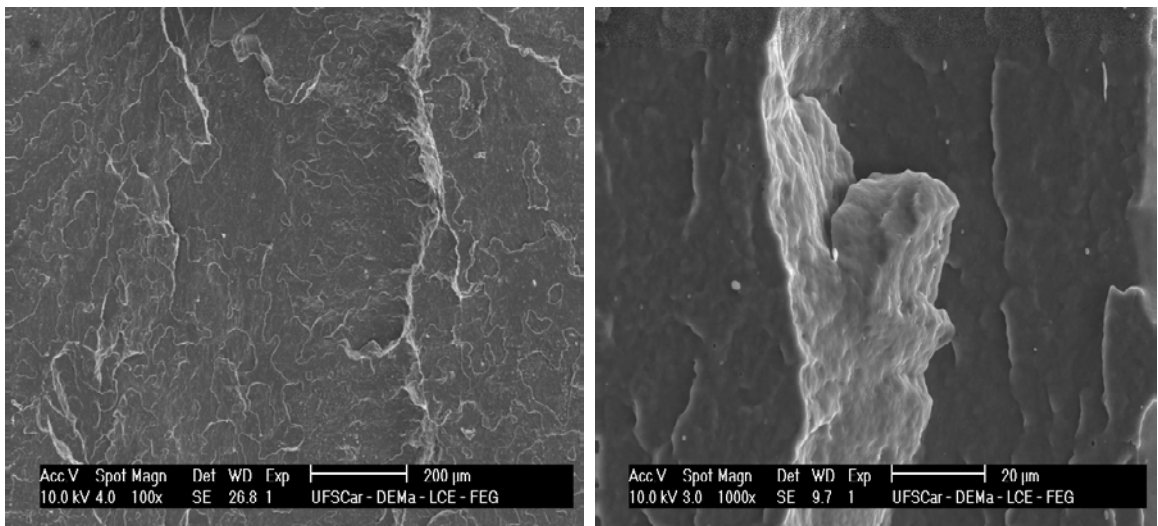
A superfície de fratura do ensaio de tração do PHBV e seus nanocompósitos foi observada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias obtidas são mostradas nas Figuras a seguir, com aumentos revelando uma visão geral da amostra e também uma ampliação de alguma região mais importante.



(a)

(b)

Figura 5.81 Micrografias a partir de MEV de PHBV em pó do lote FE-154 processado por extrusão/injeção com (a) 100X e (b) 1000X de aumento.



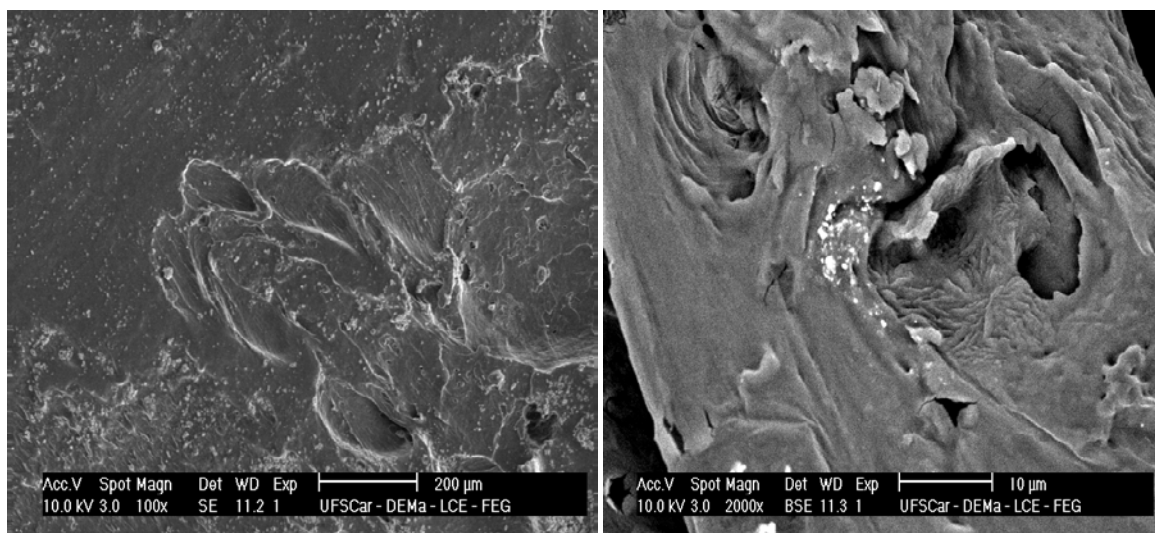
(a)

(b)

Figura 5.82 Micrografias a partir de MEV de PHBV em pellet processado por extrusão/injeção com (a) 100X e (b) 1000X de aumento.

Podemos observar pela Figura 5.81 e Figura 5.82 que a superfície de fratura das amostras de PHBV em pó e em pellet injetadas são planas, típicas de fratura frágil, característica do polímero em questão. No caso do polímero

em pó injetado, uma ampliação da região de fratura mostra ainda a presença de alguns grânulos, identificados por pontos brancos na superfície. Isso já não é notado na amostra de PHBV em pellet injetado, que apresenta maior homogeneidade da superfície de fratura.



(a)

(b)

Figura 5.83 Micrografias a partir de MEV de PHBV-PEO processado por extrusão/injeção com (a) 100X e (b) 2000X de aumento.

A Figura 5.83 mostra a micrografia da amostra de PHBV com PEO. Observa-se que com a incorporação do modificador, a superfície de fratura apresentou um aspecto diferente do polímero puro, aparentando ter sofrido uma certa deformação. Esse efeito pode ser atribuído à presença do PEO, que age como plastificante no nanocompósito.

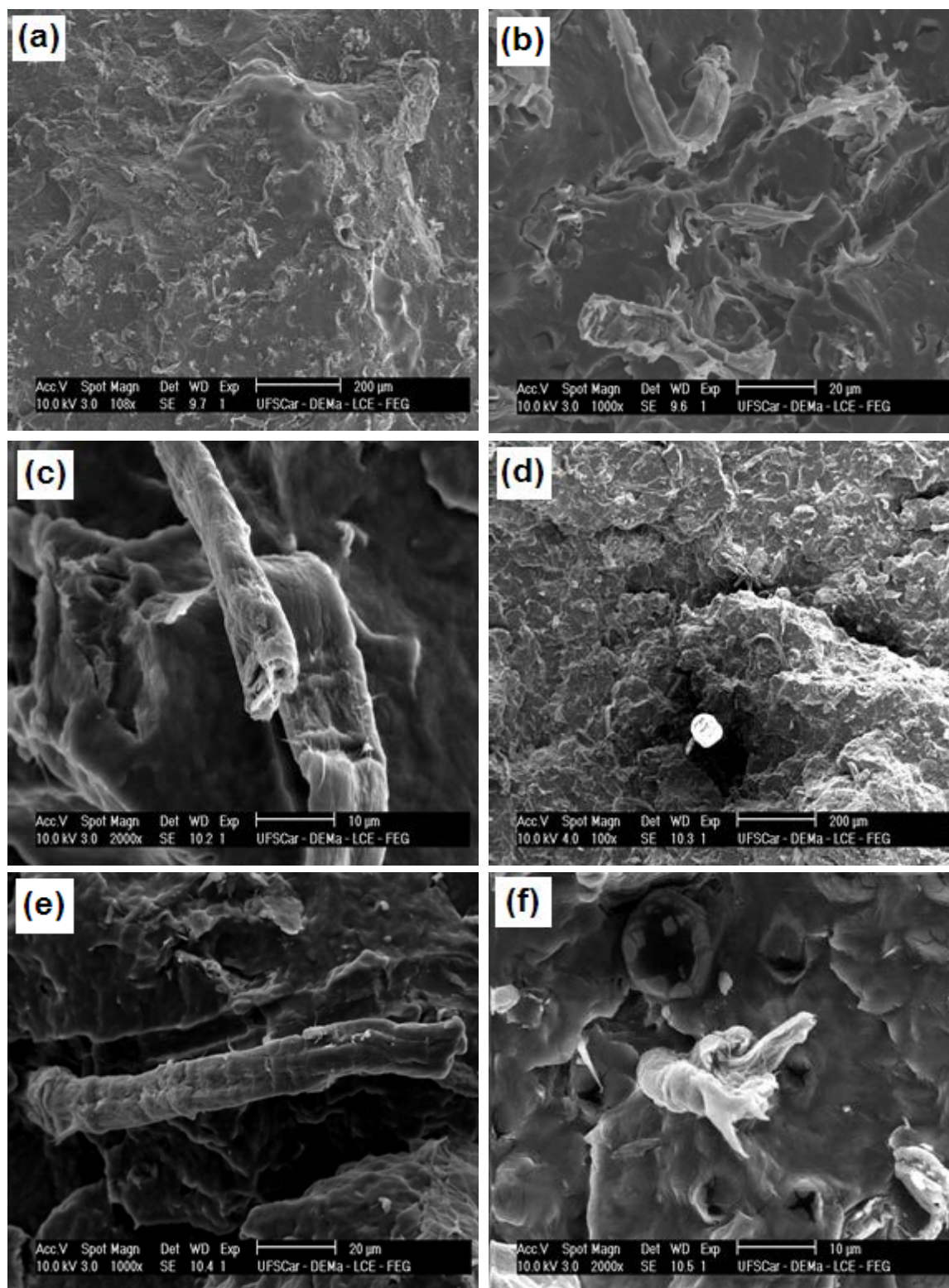


Figura 5.84 Micrografias a partir de MEV de PHBV-4NFC com (a) 100X, (b) 1000X e (c) 2000X de aumento, e PHBV-4NFCPEO com (d) 100X, (e) 1000X e (f) 2000X de aumento, processados por extrusão/injeção.

A Figura 5.84 (a) e Figura 5.84 (d) mostram uma visão geral da superfície de fratura das amostras de PHBV com 4% de nanofibrilas sem e com tratamento com PEO, respectivamente. Podemos observar que, comparados com a amostra pura, as micrografias revelam uma superfície de fratura mais rugosa, devido a presença das nanofibrilas. Com a presença do modificador, parece ter havido um grau maior de deformação. Ampliando a região de fratura, nota-se a presença das fibras quebradas projetando-se para fora da amostra, como resultado do ensaio de tração. As fibras podem ser identificadas como longos filamentos com irregularidades na superfície, mostrando que estão bastante aglomeradas devido ao processo de secagem realizado. Na Figura 5.84 (b) nota-se também algumas depressões na superfície da amostra de PHBV com 4% de NFC, atribuídas ao espaço deixado pelas nanofibrilas ao serem puxadas e arrancadas no ensaio de tração. Essas depressões caracterizam uma fraca adesão das nanofibrilas na matriz, por não apresentarem tratamento com compatibilizante. Na Figura 5.84 (e) e Figura 5.84 (f) já pode-se notar que a região de contato entre a matriz e as NFC é contínua, e não tem espaço entre elas. Isso denota uma boa compatibilidade fornecida pelo PEO, o que evidencia a ocorrência do tratamento superficial na nanofibrila.

As micrografias mostradas na Figura 5.85 (a) e Figura 5.85 (d) da região de fratura das amostras de PHBV com 8% de NFC, com e sem tratamento com PEO, mostram uma superfície mais rugosa do que a encontrada com 4% de NFC, devido ao maior teor de nanofibrilas,. A Figura 5.85 (c) mostra claramente um aglomerado de nanofibrilas encontrada na amostra, e observa-se a presença do polímero recobrimo a mesma, como pode ser visto pela parte de baixo da NFC, em que há um material se descolando dela. Infelizmente nas amostras que contém PEO não é possível distingui-lo nas micrografias. Porém, sabe-se que pela boa compatibilidade que ele conferiu à matriz polimérica e à nanofibrila de reforço, e pelas outras caracterizações feitas anteriormente, que ele está de certa forma adsorvido na superfície das nanofibrilas, e que o tratamento de modificação pode ser considerado bem sucedido.

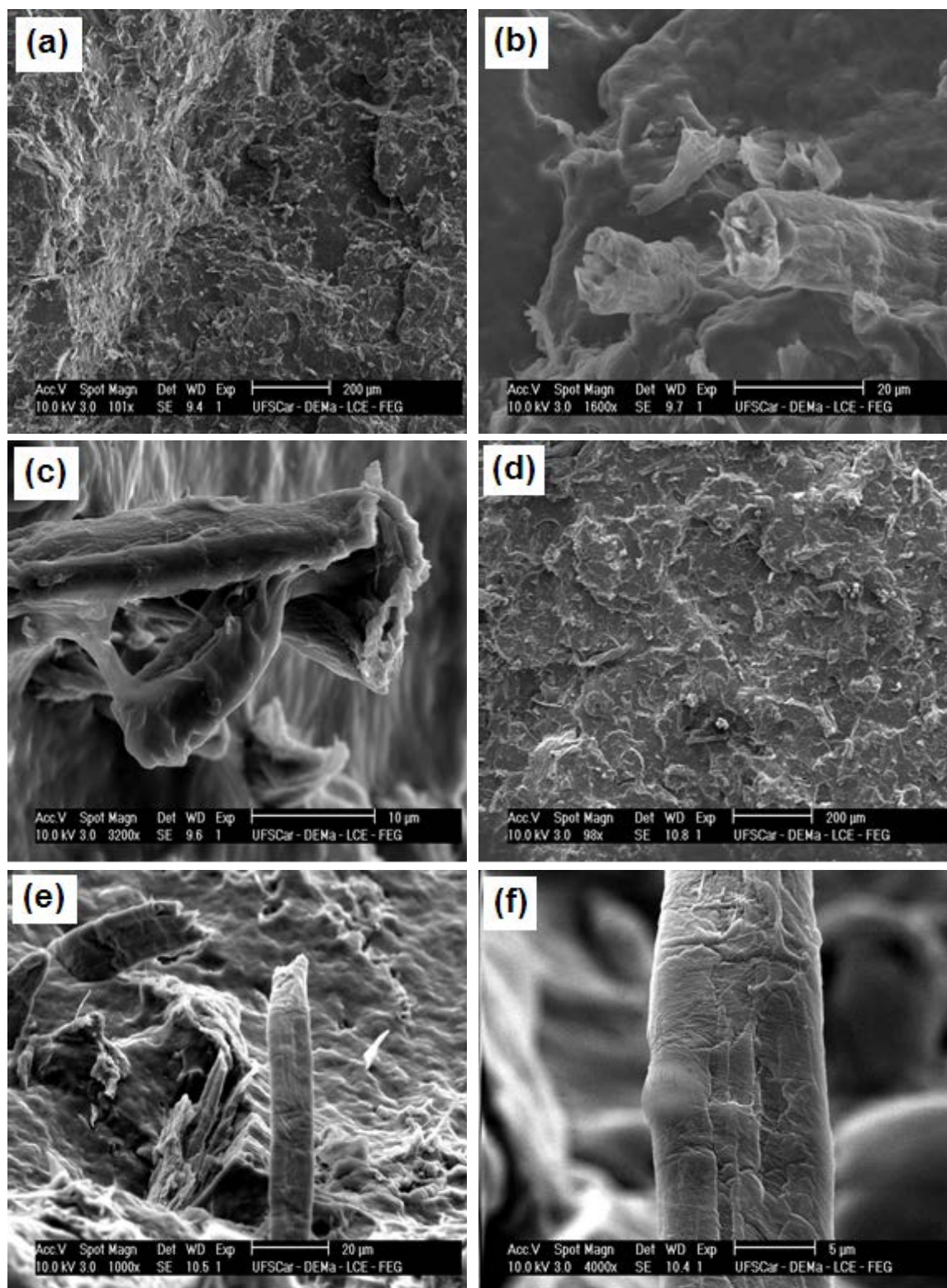


Figura 5.85 Micrografias a partir de MEV de PHBV-8NFC com (a) 100X, (b) 1600X e (c) 3200X de aumento, e PHBV-8NFCPEO com (d) 100X, (e) 1000X e (f) 2000X de aumento, processados por extrusão/injeção.

O uso de outras condições durante o tratamento superficial com o modificador PEO, tais como temperatura e concentração, poderia ter levado a melhorias ainda mais significativas nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Dessa forma, o poli(óxido de etileno) é uma opção promissora para ser utilizada como modificador físico de superfície das nanofibrilas de celulose.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidas nanofibrilas de celulose de espécies vegetais pioneiras amazônicas (balsa e surucucumirá) funcionalizadas com radical TEMPO. Foi analisada a estabilidade térmica, o índice de cristalinidade, o grau de oxidação e a morfologia das NFC obtidas.

Curvas de TGA indicam que não houve variação significativa de perda de massa entre as nanofibrilas com e sem modificação superficial. Já os resultados de DRX mostraram diminuição no grau de cristalinidade das NFC com radical TEMPO em relação às sem tratamento, devido ao impedimento estérico causado pela substituição de grupos superficiais hidroxilas por carboxilas. Os valores de grau de oxidação das nanofibrilas funcionalizadas foram compatíveis com os encontrados na literatura, e mostraram eficácia no tratamento superficial. Com relação à morfologia, as NFC com TEMPO se apresentaram mais dispersas e menos aglomeradas do que as sem funcionalização. Desse modo, conclui-se que o tratamento superficial anterior à passagem no moinho de fricção obteve êxito, considerando que grupos carboxílicos são inseridos na estrutura da nanocelulose tornando-a mais reativa e melhorando a dispersão e a compatibilidade das nanofibrilas de celulose em matrizes poliméricas.

As nanofibrilas de celulose de eucalipto fornecidas pela Suzano Papel e Celulose, com e sem tratamento com modificadores, também foram analisadas quanto à estabilidade térmica, índice de cristalinidade, e morfologia. Através das curvas de TGA foi possível concluir que as NFC tratadas com os modificadores PEO e PEGAA apresentaram estabilidade térmica, adequada, diferentemente do apresentado pelo AM, que diminuiu a temperatura de início de perda de massa nas NFC. As medidas do índice de cristalinidade apresentaram valores maiores para as nanofibrilas tratadas com PEO com relação às não tratadas, devido a possível soma das cristalinidades do PEO e das NFC. Pela análise morfológica foi possível observar a presença do PEO como pontos pretos na superfície das nanofibrilas, o que comprova a adsorção do modificador nas NFCs.

Foi realizada uma análise preliminar de produção dos nanobiocompósitos de nanofibrilas de celulose da Suzano em matriz de PHBV por reometria de torque. Três compatibilizantes (PEO, PEgAA e AM) foram testados. As curvas de torque apresentaram praticamente o mesmo comportamento para todas as amostras analisadas, com exceção do PHBV com NFC e PEO adicionados separadamente, que apresentou um torque bem maior do que os demais, possivelmente devido à metodologia utilizada para a alimentação dos materiais no equipamento. Ensaio reológico revelaram uma queda na viscosidade e aumento no G' e G'' do PHBV com a adição dos modificadores. As nanofibrilas tratadas com PEO mostraram a melhor interação com a matriz polimérica, provocando o maior aumento na viscosidade e na pseudoplasticidade, e o menor tempo de relaxação. O AM, por sua vez, acelerou o processo de degradação do polímero. Através da análise de DSC, foi observado que as nanofibrilas atuaram como agente nucleante para o PHBV, acelerando o processo de cristalização e aumentando o índice de cristalinidade, agindo como sítios de nucleação para o crescimento de esferulitos de tamanhos diferentes que fundem a diferentes temperaturas. O módulo de armazenamento medido por DMTA apresentou valores para a amostra de PHBV com NFC e PEO maiores do que os demais, significando que este modificador se mostrou bastante eficaz quando tratado com as nanofibrilas e adicionado ao polímero. A T_g , obtida pelas curvas de $\tan \delta$, apresentou valores menores do que o esperado para o pó de PHBV, o que enfatiza o início de degradação já observado nos ensaios reológicos e térmicos. Através das micrografias de MEV, observou-se que as amostras de PHBV puro apresentaram superfície de fratura lisa e plana, enquanto que a amostra com NFC mostrou um aspecto rugoso. Com a presença de PEgAA, a morfologia apresentou uma aparência bastante peculiar, porém não foi identificada sua origem.

Após a extrusão e injeção dos corpos de prova, os nanobiocompósitos de PHBV e NFC, com e sem tratamento com PEO, foram caracterizados quanto ao aspecto visual, reologia, estabilidade térmica, cristalinidade e efeito

na cristalização, propriedades termodinâmico mecânicas, propriedades mecânicas de tração e impacto, e morfologia.

O aspecto visual das amostras de PHBV com as nanofibrilas tratadas apresentaram melhor dispersão e distribuição, em comparação com as amostras com nanofibrilas sem tratamento, que continham alguns aglomerados visíveis a olho nu. Conclui-se, portanto, que o PEO foi eficaz como agente modificador. Ensaio reológico mostraram que o comportamento das curvas reológicas seguiu a mesma tendência observada para as amostras obtidas no Haake. Nanocompósitos de PHBV com 8% de NFC obtiveram os maiores valores de viscosidade e de G' e G'' , apresentando comportamento de fluido de Bingham. As curvas de TGA apresentaram praticamente o mesmo comportamento de estabilidade térmica para todas as amostras. O índice de cristalinidade e o efeito na cristalização foram medidos por DSC e os resultados foram bastante coerentes com os obtidos pela análise preliminar por reometria de torque. As nanofibrilas atuaram como agentes nucleantes, e, com o aumento do teor incorporado na no polímero, essa proposição torna-se mais evidente. Fotos de MOLP foram tiradas para comprovar essa observação. O módulo de armazenamento calculado por DMTA apresentou maiores valores para a amostra de PHBV com 4% de NFC tratada com PEO a baixas temperaturas, e para a de PHBV com 8% de NFC tratada com PEO a altas temperaturas. Esse aumento no módulo também foi observado pelos ensaios de tração, que apresentaram valores 15% maiores para a amostra de PHBV com 8% de NFC com compatibilizante, comparado à amostra de polímero puro. Observou-se uma leve diminuição na resistência e na elongação na ruptura com a adição das nanofibrilas, como já era esperado. Ensaio de impacto não revelaram mudanças significativas de uma amostra para a outra. Finalmente, a análise morfológica dos nanocompósitos extrudados e injetados apresentaram as mesmas evidências encontradas nos obtidos por reometria de torque.

A conclusão final do trabalho foi que, apesar de melhorias em termos de cristalinidade e propriedades mecânicas, o uso de nanofibrilas de celulose em compósitos com polímeros biodegradáveis não é tão vantajoso quanto se esperava. Comparado aos nanocristais de celulose, as nanofibrilas são bem

atraentes devido a maior facilidade de obtenção e melhor dispersão nos compósitos. Porém, assim como os NCCs, apresentam algumas adversidades que limitam seu uso: hidroflicidade e aglomeração praticamente irreversível após a secagem. Dessa forma, a utilização de nanoestruturas de celulose em nanobiocompósitos processados no estado fundido ainda necessita de muito esforço em pesquisa e desenvolvimento.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar o processamento de nanocompósitos de PHBV e nanofibrilas de balsa e surucucumirá com reagente TEMPO, e averiguar as propriedades resultantes.

Analisar outros tipos de compatibilizantes para o nanocompósito.

Preparar nanocompósitos com outros teores de nanofibrilas.

Estudar outros métodos de alimentação das nanofibrilas na extrusora, para evitar aglomeração.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARINELLI, A.L.; MONTEIRO, M.R.; AMBRÓSIO, J.D.; BRANCIFORTI, M.C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE A.D. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.
- [2] AZOUZ, K.B; RAMIRES, E.C.; FONTEYNE, W.V.D.; KISSI, N.E.; DUFRESNE, A. Simple Method for the Melt Extrusion of a Cellulose Nanocrystal Reinforced Hydrophobic Polymer. **ACS Macro Letters**, n. 1, p. 236-240, 2012.
- [3] SBIAI, A.; KADDAMI, H.; SAUTEREAU, H.; MAAZOUZ, A.; FLEURY, E TEMPO-mediated oxidation of lignocellulosic fibers from date palm leaves. **Carbohydrate Polymers**, n. 86, p. 1445-1450, 2011.
- [4] LIN, N.; DUFRESNE, A. Physical and/or chemical compatibilization of extruded cellulose nanocrystal reinforced polystyrene nanocomposites. **Macromolecules**, 46, p. 5570-5583, 2013.
- [5] TEN, E.; JIANG, L.; WOLCOTT, M.P. Preparation and properties of aligned poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites. **Carbohydrate Polymers**, n. 92, p. 206-213, 2013.
- [6] PEREIRA, J.S.; RODRIGUES, S.C. Crescimento de espécies arbóreas utilizadas na recuperação de área degradada. **Caminhos de Geografia**, v. 13, n. 41, p. 102–110, 2012.
- [7] BARBOSA, A. P.; CAMPOS, M. A. A.; SAMPAIO, B; NAKAMURA, S. & GONÇALVES, C.Q. B. – “Crescimento de duas espécies florestais pioneiras, Pau-de-balsa (*Ochroma lagopus Sw*) e Caroba (*Jacaranda copaia D. Don*), usadas para recuperação de áreas degradadas pela agricultura na Amazônia central, Brasil”. **Acta Amazônia**, v. 33, n. 3, p. 477-482, 2003.
- [8] balsa-rr-projpoupverde.blogspot.com.br/2011/04/conhecendo-o-pau-de-balsa.html. Acessado julho 28, 2013.

- [9] MARTINS, M.A.; COSTA, N.C.; MARCONCINI, J.M.; LUCAS, A.A.; MATTOSO, L.H.C. Caracterização estrutural e térmica das fibras de surucucumirá e marupá. Fourth Amazon Green Materials, 2012.
- [10] BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, n. 24, p. 221-274, 1999.
- [11] SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, n. 2, p. 728-765, 2010.
- [12] 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**, n. 38, p. 1710-1721, 2007.
- [13] ROSA, M.F.; MEDEIROS, E.S.; MALMONGE, J.A.; GREGORSKI, K.S.; WOOD, D.F.; MATTOSO, L.H.C.; GLENN, G.; ORTS, W.J.; IMAM, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, n. 81, 83-92, 2010.
- [14] Medeiros ES. Uso Tecidos Fibras Vegetais Melhoria Das Propriedades Materiais Plásticos. Disponível em: http://biblioteca.universia.net/html_bura/ficha/params/title/uso-tecidos-fibras-vegetais-melhoria-das-propriedades-materiaisplasticos/id/51960838.html. Acessado julho 26, 2013.
- [15] EICHHOM, S.J.; DUFRESNE, E.A.; ARANGUREN, E.M.; MARCOVICH, N.E.; CAPADONA, J.R.; ROWAN, S.J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, J.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A.N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A.S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L.A.; PEJIS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, n. 45, p. 1-33, 2010.
- [16] 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**, n. 6, p. 612-626, 2005.

- [17] MOON, R.J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chem. Soc. Rev.**, n. 40, p. 3941-3994, 2011.
- [18] PAAKKO, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKANEN, A.; AHOLA, S.; OSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P.T.; IKKALA, O.; LINDSTROM, T. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 1934-1941, 2007.
- [19] <http://umaine.edu/> Acessado outubro 31, 2014.
- [20] 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.
- [21] BROADBENT, S.R.; HAMMERSLEY, J.M. Percolation Processes. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. v. 53, n. 3, p. 629-641, 1957.
- [22] FAVIER, V.; DENDIEVEL, R.; CANOVA, G.; CAVAILLE, J.Y.; GILORMINI, P. Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: Case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers. **Acta Materialia**, v. 45, n. 4, p. 1557-1565, 1997.
- [23] BAKER, D.R.; PAUL, G.; SCREENIVASAN, S.; STANLEY, H.E. Continuum percolation threshold for interpenetrating squares and cubes. **Physical Review E**, v.66, 046136, 2002.
- [24] HUBBE, M.A.; ROJAS, O.J.; LUCIA, L.A.; SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: a review. **Bioresources**, n. 3, p. 929-980, 2008.
- [25] KHALIL, H.P.S.A.; BHAT, A.H.; YUSRA, I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, n. 87, p. 963-979, 2012.

- [26] EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. Pulp and paper chemistry and technology. 2009.
- [27] SJOSTROM, E.; Wood chemistry: fundamentals and applications. 1993.
- [28] MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: na overview. **Composite Interfaces**, v. 8, n. 5, p. 313-343, 2001.
- [29] ARACRI, E.; VALLS, C.; VIDAL, T. Paper strength improvement by oxidative modification of sisal cellulose fibers with laccase–TEMPO system: Influence of the process variables. **Carbohydrate Polymers**, n. 88, p. 830-837, 2012.
- [30] ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, v. 3, n. 71, 2011.
- [31] DE NOOY, A.E.J.; BESEMER, A.C.; BEKKUM, H. Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans. **Carbohydrate Research**, n. 269, 89-98, 1995.
- [32] DUFRESNE, A. Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials. Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 2012.
- [33] MADISON, L.L.; HUISMAN, G.W. Metabolic Engineering of Poly(3-Hydroxyalkanoates): From DNA to Plastic. **Microbiology and molecular biology reviews**, p. 21–53, 1999.
- [34] BORDES, P.; POLLET E.; AVEROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, n. 34, p. 125-155, 2009.
- [35] MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; HINRICKSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, p. 1–24, 2000.
- [36] MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. 2005.
- [37] ZAIQ, C.F.M. Obtenção de nanocompósitos de whiskers de celulose com PHBV. Relatório de projeto de pesquisa, 2013.

- [38] CASARIN, S. A. Blendas de PHBV e PCL para uso em dispositivos de osteossíntese. Tese de Doutorado, 2010.
- [39] SCOTT, G.; GILEAD, D. Degradable Polymers. 1995.
- [40] SRITHEP, Y.; ELLINGHAM, T.; PENG, J.; SABO, R.; CLEMONS, C.; TURNG, L.S.; PILLA, S. Melt compounding of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/nanofibrillated cellulose nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 1439-1449, 2013.
- [41] SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, n. 17, p. 459–494, 2010.
- [42] OKSMAN, K.; MATHEW, A.P.; BONDESON, D.; KVIEN, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology**, n. 66, p. 2776–2784, 2006.
- [43] PEREIRA, F.V.; PAULA, E.L.; MESQUITA, J.P.; LUCAS, A.A.; MANO, V. Bio-based nanocomposites obtained by incorporation of cellulose nanocrystals into biodegradable polymers through casting, layer-by-layer or electrospinning methods. **Química Nova (Impresso)**, v. 37, p. 1209-1219, 2014.
- [44] PATRÍCIO, P.S.; PEREIRA, F.V.; SANTOS, M.C.; SOUZA, P.P.; ROA, J.P.B.; OREFICE, R.L. Increasing the elongation at break of polyhydroxybutyrate biopolymer: effect of cellulose nanowhiskers on mechanical and thermal properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 127, p. 3613-3621, 2013.
- [45] TEN, E.; TURTLE, J.; BAHR, D.; JIANG, L.; WOLCOTT, M. Thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites. **Polymer**, n. 51, p. 2652-2660, 2010.
- [46] TEN, E.; BAHR, D.F.; LI, B.; JIANG, L.; WOLCOTT, M.P. Effects of Cellulose Nanowhiskers on Mechanical, Dielectric, and Rheological Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Cellulose Nanowhisiker Composites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 2941–2951, 2012.

- [47] YU, H.; QIN, Z.; ZHOU, Z. Cellulose nanocrystals as green fillers to improve crystallization and hydrophilic property of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 21, p. 478–484, 2011.
- [48] YU, H.; QIN, Z.; LIU, Y.; CHEN, L.; LIU, N.; ZHOU, Z. Simultaneous improvement of mechanical properties and thermal stability of bacterial polyester by cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 971–978, 2012.
- [49] JIANG, L.; MORELIUS, E.; ZHANG, J.; WOLCOTT, M.; HOLBERY, J. Study of the poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisker composites prepared by solution casting and melt processing. **Journal of Composite Materials**, v. 42, n. 24, p. 2629–2645, 2008.
- [50] PHB INDUSTRIAL. Ficha técnica do PHBV FE-161.
- [51] MELO, J.C.P. Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos – adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos. Dissertação de mestrado, 2007.
- [52] PHB INDUSTRIAL. Ficha técnica do PHBV FE-154.
- [53] SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. Total acid group content. SCAM-CM 65:02, 2002.
- [54] KONDO, D.L. Processamento e caracterização do sistema PBAT/nTPS obtido por processamento reativo. Relatório final de iniciação científica, 2013.
- [55] PEREDA, M.; KISSI, N.E.; DUFRESNE, A. Extrusion of polysaccharide nanocrystal reinforced polymer nanocomposites through compatibilization with poly(ethylene oxide). **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2014.
- [56] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D638-10.
- [57] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D256-10.

- [58] YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, 86, p. 1781-1788, 2007.
- [59] TOMAZ, R.M.A.G.; BITTENCOURT, E.; SABINO, N.P.; KONDO, J.I. Determinação dos índices de cristalinidade de fibras celulósicas. **Bragantia**, 53, 1, p. 121-126, 1994.
- [60] SAITO, T.; ISOGAI, A. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures on the water-insoluble fractions. **Biomacromolecules**, 5, p. 1983-1989, 2004.
- [61] MARINI, J.; BRETAS, R.E.S. Influence of shape and surface modification of nanoparticle on the rheological and dynamic-mechanical properties of polyamide 6 nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 53, p. 1512-1528, 2013.
- [62] MARINI, J.; BRANCIFORTI, M.C.; VERCELINO ALVES, R.M.; BRETAS, R.E.S. Effect of EVA as compatibilizer on the mechanical properties, permeability characteristics, lamellae orientation, and long period of blown films of HDPE/Clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science (Print)**, v. 118, p. 3340-3350, 2010.
- [63] BEATRICE, C.A.G.; SANTOS, C.R.; BRANCIFORTI, M.C.; BRETAS, R. E.S. Nanocomposites of polyamide 6/residual monomer with organic-modified montmorillonite and their nanofibers produced by electrospinning. **Materials Research** (São Carlos. Impresso), v. 15, p. 611-621, 2012.
- [64] CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos Polímeros - Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros. 2ª Edição. ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- [65] DUFRESNE, A.; CAVAILLE, J.Y.; VIGNON, M.R. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, n. 6, p. 1185-1194, 1997.

- [66] SOUSA, J.A.; HAGE JUNIOR, E. Compósitos de Termoplásticos. Núcleo de Excelência em Reologia e Processamento de Polímeros. São Carlos, 2009.