UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

# Blendas PBSA/PCL reforçadas com nanowhiskers de celulose enxertados com PCL

José Alexandre Simão

São Carlos
2013

JOSÉ ALEXANDRE SIMÃO

# Blendas PBSA/PCL reforçadas com nanowhiskers de celulose enxertadas com PCL

Versão Original

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais. Orientadora: Profa. Dra. Márcia Cristina Branciforti

São Carlos

2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

S588b

Simão, José Alexandre
Blendas PBSA/PCL reforçadas com nanowhiskers de celulose enxertadas com PCL / José Alexandre Simão ; orientadora Márcia Cristina Branciforti. -- São Carlos, 2013.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2013.

1. Poliésteres biodegradáveis. 2. Blendas. 3. Nanowhiskers de celulose. 4. Propriedades. 5. Morfologia. I. Titulo.

# FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **JOSÉ ALEXANDRE SIMÃO.**

Título da dissertação: "Blendas PBSA/PCL reforçadas com nanowhiskers de celulose enxertados com PCL".

Data da defesa: 10/09/2013

| **Comissão Julgadora:** | **Resultado:** |
|---|---|
| Prof. Dr. **Marcelo Aparecido Chinelatto (Orientador)**<br>(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC) | Aprovado. |
| Profa. Dra. **Silvia Helena Prado Bettini**<br>(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar) | Aprovado |
| Profa. Associado **Elisabete Frollini**<br>(Instituto de Química de São Carlos/IQSC) | Aprovado |

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materias:
Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

***Dedico este trabalho aos meus pais***
***José Carlos e Maria de Lourdes pela confiança,***
***apoio e suporte em todos momentos da minha vida,***
***e a Deus.***

**Agradecimentos**

A Profa. Dra. Márcia Cristina Branciforti pela orientação, discussões e apoio para realização desse trabalho.

Aos meus pais por todo apoio, suporte e carinho, com certeza nada disso seria possível sem eles.

A CAPES pela bolsa concedida.

Ao Prof. Dr. Antônio José Felix de Carvalho, pelas discussões, pelas análises de DTG, por ceder reagentes e pelo apoio.

A todos do grupo de Química Bio-Orgânica da UFSCar, em especial ao Prof. Dr. Kleber Thiago de Oliveira, por ceder um espaço do laboratório inúmeras vezes para realização de sínteses poliméricas, pelas discussões, e ao aluno de Doutorado Nicholas por todo suporte e atenção durante os experimentos.

A Embrapa, em especial ao Dr. José Manoel Marconcini e a Adriana Thomazi pela atenção e por ceder um espaço do laboratório para obtenção dos filmes poliméricos, e pelo equipamento cedido.

Ao Prof. Dr. Fabiano Vargas Pereira, e ao seu grupo, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) pelos nanowhiskers cedidos para realização desse trabalho.

A aluna de Doutorado Carol Bellani pela troca de experiências e parceria durante os experimentos.

Ao Instituto de Química de São Carlos pelo espaço concedido para realização de experimentos durante o projeto, em especial aos técnicos.

Ao parceiro de moradia Gustavo, pela amizade e bons momentos.

Ao companheiro, parceiro e amigo de discussões, ajudas e tudo mais, Vitor, que tem uma contribuição ímpar nesse trabalho.

Aos amigos de São Carlos, toda república Lado Podre, Silvio, república Minha Tia, por todos os momentos sensacionais.

A minha amada Daiane, que me falta palavras para definir sua importância durante toda caminhada, minha eterna gratidão.

A UNICAMP e ao Grupo de Físico-Química dos Polímeros pelo uso da mini- extrusora e da mini- injetora, principalmente as alunas Laura e Rose pelo suporte.

Aos funcionários do Departamento de Materiais da EESC, por toda ajuda proporcionada.

"A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus. Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável."

**Galileu Galilei**

**Resumo**

Simão, J. A. **Blendas PBSA/PCL reforçadas com nanowhiskers de celulose enxertadas com PCL.** 2013. 98p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

O presente trabalho apresenta resultados do estudo que objetivou desenvolver blendas poliméricas compostas por dois polimeros biodegradáveis, o poli (butileno succinato – co - adipato) (PBSA) copolímero de poliésteres alifáticos e a policaprolactona (PCL). O estudo desenvolveu a tecnologia para a incorporação de nanowhiskers de celulose (NWC) enxertados com PCL (NWC – g – PCL), com objetivo de melhorar a adesão nanowhisker/matrix, e otimizar as propriedades mecânicas destes polímeros. As composições utilizadas foram 30PCL/70PBSA e 50PCL/50PBSA (em % de massa), com 1, 3 e 5% de NWC – g – PCL. As blendas e compósitos foram preparadas na forma de filmes por evaporação de solvente clorofórmio (casting) e via extrusão e moldagem por injeção, e caracterizadas quanto a suas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e análise termodinâmica mecânica (DMTA), ensaio mecânico de tração e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos através das análises de espectroscopia no infravermelho (IV) e difração de raios-X (DRX) sugerem a enxertia de cadeias de PCL nos NWC. Os polímeros puros, na forma de filmes, obtidos por evaporação de solvente, apresentaram estabilidade térmica semelhantes com início de decomposição em 290°C e decomposição máxima em torno de 420°C. Os filmes dos compósitos apresentaram uma diminuição da estabilidade térmica com o aumento dos teores de NWC – g – PCL nas formulações. As curvas DSC apresentaram dois picos de fusão e de cristalização o que indica a imiscibilidade dos polímeros, as análises térmicas dos filmes, mostraram também um aumento no grau de cristalinidade conforme os teores de nanowhiskers enxertados aumentaram, isso para composição 30/70. No caso dos compósitos com composição 50/50 (PCL/PBSA) houve uma diminuição do grau de cristalinidade dos polímeros. A imiscibilidade dos polímeros nos filmes foi confirmada também através das análises DMTA onde dois picos distintos de tanδ foram encontrados, para as composições 30/70, próximos das temperaturas de transição vítrea dos dois polímeros. As mesmas composições processadas via extrusão, e corpos de prova moldados por injeção, apresentaram uma queda na estabilidade térmica detectada pelas análises TGA. Houve um aumento no grau de cristalinidade da PCL conforme maior quantidade de nanowhisker nos compósitos. A maior rigidez do material foi confirmada a partir dos ensaios mecânicos de tração, onde o módulo elástico aumentou aproximadamente duas vezes com o aumento da porcentagem de nanocargas nos compósitos, assim como a diminuição da porcentagem de alongamento e a resistência à tração não sofreu grandes alterações.

Palavras chave: Polilésteres Biodegradáveis; Blendas; Nanowhiskers de celulose; Propriedades, Morfologia.

## ABSTRACT

Simão, J. A. **Blendas PBSA/PCL reforçadas com nanowhiskers de celulose enxertadas com PCL**. 2013. 98p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

In this dissertation results of the study aimed to develop polymer blends composed of two biodegradable polymers, poly (butylene succinate - co - adipate) (PBSA) and aliphatic polyester polycaprolactone (PCL). The study developed the technology for the incorporation of cellulose nanowhiskers (NWC) grafted PCL (NWC - g - PCL), aiming to improve adherence nanowhisker / matrix, and improve mechanical properties of these polymers. The compositions used were 30PCL/70PBSA and 50PCL/50PBSA (in mass%) , with 1 , 3 and 5 % of NWC - g - PCL. The blends and composites were prepared as films by evaporation of solvent chloroform (casting) and via extrusion and injection molding, and characterized their thermal, mechanical and morphological means of differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) mechanical and thermodynamic analysis (DMTA), mechanical tests and scanning electron microscopy (SEM). The results obtained by analysis of infrared spectroscopy (IR) and X -ray diffraction (XRD) suggest the grafting of PCL chains in the NWC. The pure polymers in the form of films obtained by solvent evaporation, showed similar thermal stability with decomposition onset at 290°C and decomposition maximum at around 420 °C. The films of the composites showed a decrease in thermal stability with increased levels NWC - g - PCL in the formulations. The DSC curves show two melting peaks and crystallization which indicates immiscibility of the polymers, the thermal analysis of the film showed also an increase in degree of crystallinity as the content of grafted nanowhiskers increased , this composition to 30/70 . In the case of composites with composition 50/50 (PCL / PBSA) there was a decrease in the degree of crystallinity of polymers. The immiscibility of the polymers in the film was also confirmed by analysis DMTA where tanδ two distinct peaks were found for compositions 30/70, close to the glass transition temperatures of the two polymers. The same compositions processed via extrusion, and specimens injection molded, showed a decrease in thermal stability detected by TGA analysis. There was an increase in the degree of crystallinity of the PCL as the largest quantity of nanowhisker composites. The rigidity of the material was confirmed from the tensile test, where the elastic modulus increased approximately twice the percentage increase of nanofiller in the composites , as well as the decrease in percentage elongation and tensile strength has not changed much.



Key-words: Biodegradable polyesters, Blends, Nanowhiskers cellulose, Properties, Morphology.

## Lista de Figuras

**Figura 1 - Fluxograma esquemático com a classificação dos principais polímeros biodegradáveis (adaptada de AVÉROUS; BOQUILLON 2004).....30**

**Figura 2 - Diagrama utilizado pela European Bioplastic para definição de biopolímeros (Material coordinate system of bioplastics Prof. Dr. Ing. H.-J. Endres, FH Hannover).....31**

**Figura 3 - Estrutura do polihidroxialcanoato (PHA) .....32**

**Figura 4 - Estrutura do poli (butileno succinato - co - adipato) (PBSA) .....33**

**Figura 5 - Reação de polimerização de abertura de anel da ε-caprolatona .....34**

**Figura 6 - Estrutura molecular da celulose (n=grau de polimerização)(KLEMM et al. 2005).....38**

**Figura 7 - Ilustração das fibrilas (nanofibras) de celulose e dos nanocristais (nanowhiskers) de celulose (SILVA et al., 2009).....39**

**Figura 8 - Processo de isolamento dos nanowhiskers de celulose a partir da celulose microcristalina (MCC) (OKSMAN; MATHEW; SAIN, 2009).....40**

**Figura 9 - Esquema da Acetilação (CETIN et al., 2009) .....41**

**Figura 10 - Esquema da Silanização (XIE et al., 2010) .....43**

**Figura 11 - Esquema de enxertia “onto” e “from” (DUFRESNE, 2009).....44**

**Figura 12 - Esquema da síntese do NWC – g – PCL (GOFFIN et al., 2012).....44**

**Figura 13 - Extrusora DSM Xplore .....52**

**Figura 14 - Injetora DSM Xplore .....53**

**Figura 15 - Espectro na região de infravermelho do NWC e NWC – g – PCL.....56**

**Figura 16 - Curvas TG/DTG: (a) NWC e (b) NWC- g - PCL.....57**

**Figura 17 - Perfil de difração de raios X com deconvolução em picos dos NWC... ..... 59**

**Figura 18 - Perfil de difração de raios X com deconvolução em picos dos NWC – g - PCL ..... 59**

**Figura 19 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) NWC (BLACHECEN et al. (2013)) (b) NWC – g - PCL ..... 61**

**Figura 20 - Filmes obtidos por evaporação de solvente. ..... 62**

**Figura 21 - Curvas de (a) TG e (b) DTG para os filmes da blenda PCL/PBSA (30/70) e para os filmes da blenda PCL/PBSA/NWC – g – PCL (30/70/1/5)..... 63**

**Figura 22 - Curvas de (a) TG e (b) DTG para os filmes da blenda PCL/PBSA (50/50) e para blenda PCL/PBSA/NWC – g – PCL (50/50/1/5). ..... 63**

**Figura 23 - Curvas DSC para os filmes das blendas e compósitos: (a) resfriamento (b) aquecimento. ..... 66**

**Figura 24 - Curvas DSC para os filmes das blendas e compósitos (a) resfriamento (b) aquecimento ..... 66**

**Figura 25 - Curva tan δ para as blendas: (a) 50/50/0 (b) 50/50/1 (c) 50/50/3 (d) 50/50/5..... 69**

**Figura 26 - Curva tan δ para as blendas: (a) 30/70/0 (b) 30/70/1 (c) 30/70/3 (d) 30/70/5..... 69**

**Figura 27 - Corpos de prova obtidos para as amostras 50/50/0, 30/70/0 ..... 71**

**Figura 28 - Curvas de (a) TG e (b) DTG para a blenda PCL/PBSA (50/50) e para blenda PCL/PBSA/NWC – g – PCL (50/50/1/3/5) ..... 72**

**Figura 29 - Curvas de (a) TG e (b) DTG para a blenda PCL/PBSA (30/70) e para blenda PCL/PBSA/NWC – g – PCL (30/70/1/3/5). ..... 72**

**Figura 30 - Curvas DSC para os corpos obtidos das blendas e compósitos 50/50/0/1/3/5 (a) aquecimento (b) resfriamento ..... 75**

**Figura 31 - Curvas DSC para os corpos obtidos das blendas e compósitos 30/70/0/1/3/5 (a) aquecimento (b) resfriamento ..... 75**

**Figura 32 - Curvas tensão-deformação para a PCL e o PBSA puros ..... 77**

**Figura 33 - Curva tensão-deformação para as blendas 50/50 e 30/70 de PCL/PBSA ..... 77**

**Figura 34 - Curva tensão-deformação para a blenda 30/70 e os compósitos .... 78**

**Figura 35 - Curva tensão-deformação para a blenda 50/50 e os compósitos .... 78**

**Figura 1A - Curvas DSC para os filmes de PCL e PBSA puros ..... 89**

**Figura 2A - Curvas DSC para os filmes das blendas e compósitos 50/50/0/1/3/5... ..... 90**

**Figura 3A - Curvas DSC para os filmes das blendas e compósitos 30/70/0/1/3/5... ..... 91**

**Figura 1B - Curvas log E' e tanδ para a PCL pura ..... 92**

**Figura 2B - Curvas log E' e tanδ para o PBSA puro ..... 92**

**Figura 1C - Curvas de TG para os corpos de prova de PCL e PBSA puros ..... 93**

**Figura 1D - Curvas DSC para os corpos de prova de PCL e PBSA puros ..... 94**

**Figura 2D - Curvas DSC para os corpos obtidos das blendas e compósitos 50/50/0/1/3/5 ..... 95**

**Figura 3D - Curvas DSC para os corpos obtidos das blendas e compósitos 30/70/0/1/3/5 ..... 96**

## Lista de Tabelas

**Tabela 1 - Propriedades e características da PCL.....47**

**Tabela 2 - Propriedades e características do PBSA BIONOLLE™ 3000.....47**

**Tabela 3 - Parâmetros de processamento das blendas de PCL/PBSA e os compósitos PCL/PBSA/NWC-g-PCL.....51**

**Tabela 4 - Parâmetros da moldagem por injeção das blendas de PCL/PBSA e os compósitos.....53**

**Tabela 5 - Parâmetros da curva TG/DTG das blendas PCL/PBSA e PCL/PBSA/NWC-g-PCL.....64**

**Tabela 6 - Propriedades térmicas dos filmes das blendas PCL/PBSA e compósitos PCL/PBSA/NWC-g-PCL.....67**

**Tabela 7 - Valores Tg para PCL/PBSA e PCL/PBSA/NWC-g-PCL.....70**

**Tabela 8 - Parâmetros da curva TG/DTG das blendas PCL/PBSA e PCL/PBSA/NWC-g-PCL.....73**

**Tabela 9 - Propriedades térmicas das blendas PCL/PBSA e PCL/PBSA/NWC-g-PCL.....76**

**Tabela 10 - Propriedades mecânicas dos materiais obtidos.....79**

**Sumário**

**1. Introdução ..... 27**
**2. Revisão Bibliográfica ..... 29**
2.1 Polímeros Biodegradáveis ..... 29
2.2 Poliésteres Biodegradáveis ..... 31
2.2.1 Poli (butileno succinato - co - adipato) (PBSA) ..... 32
2.2.2 Poli(ε-caprolactona) (PCL) ..... 34
2.3 Blendas Poliméricas ..... 35
2.3.1 Métodos para preparação das Blendas ..... 37
2.3.2 Blendas contendo PCL e PBSA ..... 37
2.4 Celulose e Nanowhiskers de celulose ..... 38
2.5 Modificações na superfície da celulose ..... 41
2.5.1 Enxertia (”Grafting”) ..... 43
**3. Objetivos ..... 45**
**4. Materiais e Métodos ..... 46**
4.1 Materiais ..... 46
4.2 Métodos ..... 48
4.2.1 Obtenção dos nanowhiskers de celulose enxertados com PCL ..... 48
4.2.2 Caracterização dos NWC e dos NWC – g – PCL ..... 48
4.2.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV) ..... 48
4.2.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA) ..... 48
4.2.2.3 Difração de Raios X ..... 49
4.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ..... 49
4.2.3 Obtenção dos Nanobiocompósitos ..... 50
4.2.3.1 Obtenção dos filmes poliméricos por evaporação de solvente ..... 50
4.2.3.2 Obtenção dos corpos de prova por extrusão e moldagem por injeção 51

4.2.4. Caracterização dos filmes poliméricos ..... 54
4.2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA) ..... 54
4.2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ..... 54
4.2.4.3 Análise Termodinâmica Mecânica (DMTA) ..... 54
4.2.5. Caracterização dos corpos de prova ..... 55
4.2.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA) ..... 55
4.2.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ..... 55
4.2.5.3 Ensaio Mecânico de Tração ..... 55
**5. Resultados e Discussão ..... 56**
5.1 Obtenção e Caracterização dos NWC e dos NWC – g – PCL ..... 56
5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV) ..... 56
5.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA) ..... 56
5.1.3 Difração de Raios-X ..... 58
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ..... 60
5.2 Obtenção e caracterização dos filmes poliméricos ..... 62
5.2.1 Análise Termogravimétrica dos filmes (TGA) ..... 62
5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial dos filmes (DSC) ..... 65
5.2.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica dos filmes (DMTA) ..... 68
5.3 Obtenção e caracterização dos corpos injetados ..... 71
5.3.1 Análise Termogravimétrica dos corpos obtidos (TGA) ..... 72
5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial para os corpos obtidos (DSC) ..... 74
5.3.3 Ensaio Mecânico de Tração dos corpos obtidos ..... 77
**6. Conclusão ..... 80**
**7. Referências Bibliográficas ..... 81**
**Apêndice A ..... 89**
**Apêndice B ..... 92**

**Apêndice C** ..... **93**
**Apêndice D** ..... **94**

# 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as preocupações ambientais têm estimulado ainda mais o desenvolvimento de novos materiais poliméricos biodegradáveis e derivados de recursos renováveis, com propriedades específicas para aplicações nos mais diversos segmentos. Foi a partir da conscientização ambiental que os aspectos negativos do impacto causado pelo uso excessivo de materiais poliméricos inertes ficaram claros, já que esses materiais levam centenas de anos para se degradarem (LA MANTIA; MORREALE, 2011).

Segundo o CEMPRE (Compromisso Empresarial para Reciclagem), hoje no Brasil cerca de 19% de plásticos rígidos e filmes são reciclados no país, cerca de 950mil toneladas, um número, que apesar de crescer com os anos, pode ser considerado baixo, uma vez que a maior parte desse plástico vai para os lixões ou para incineração (CEMPRE, 2013).

Os polímeros biodegradáveis ainda não são capazes de concorrer com polímeros convencionais de ampla utilização como o polipropileno (PP) e o polietileno (PE), por não possuírem as mesmas propriedades e ainda apresentarem altos custos na produção. No entanto, a demanda mundial por plásticos biodegradáveis ou bioplásticos deve superar 1 milhão de toneladas métricas em 2015. Segundo o grupo Freedonia, especialista em pesquisas, previsões e tendências de mercado, prospecta que esse mercado mundial deverá movimentar quase 3 milhões de dólares em 2015 (FRANÇA, 2012).

Nesse contexto aparece a necessidade do desenvolvimento de novos materiais versáteis e com propriedades otimizadas (YU; DEAN; LI, 2006; OKSMAN; MATHEW; SAIN, 2009). Os bionanocompósitos surgem como uma ótima alternativa para contornar alguns desses problemas pontuais.

Um material compósito é formado a partir da mistura macroscópica e racional de dois ou mais materiais, que sejam essencialmente insolúveis entre si havendo uma interface bem definida entre eles. Um nanocompósito possui um reforço nanométrico, a qual, possui ao menos uma de suas dimensões na ordem de nanômetros. No caso dos

bionanocompósitos estudados nesse trabalho o prefixo “bio” refere-se ao fato da celulose ser um polímero natural de origem vegetal e das matrizes utilizadas serem polímeros biodegradáveis.

Os principais desafios no desenvolvimento de nanocompósitos estão basicamente relacionados com a compatibilização do reforço com a matriz polimérica e com um método de processamento eficaz dos mesmos (LA MANTIA; MORREALE, 2011; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002). Portanto, o objetivo do presente trabalho foi a obtenção de compósitos poliméricos reforçados com nanowhiskers de celulose, a partir da mistura de duas matrizes poliméricas biodegradáveis, a poli(ε-caprolactona) (PCL) e o poli (butileno succinato - co - adipato) (PBSA). Visando maior compatibilização matriz-reforço e sinergia das propriedades de todos componentes da mistura, foi utilizado nanowhiskers enxertados com PCL como reforço.

O uso da PCL e do PBSA nas blendas e compósitos estudados no trabalho tem como objetivo avaliar possíveis melhoras em propriedades como, mecânicas, de biodegradabilidade, de biocompatibilidade e até mesmo se há alguma possível interação entre as cadeias poliméricas e por se tratar de uma blenda pouco estudada. As análises de biodegradabilidade e biocompatibilidade não serão tratadas nesse trabalho.

# 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1. Polímeros Biodegradáveis

Há diferentes abordagens para o conceito de biodegradabilidade, biodegradação e outras terminologias. A ABNT 15448-2 diz que biodegradação é a degradação causada por atividade biológica de ocorrência natural por ação enzimática, podendo ser aeróbia ou anaeróbica. Segundo a norma ASTM D6400-04, materiais biodegradáveis são meios capazes de sofrer decomposição em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos ou biomassa em que o mecanismo predominante é a ação enzimática de microrganismos que podem ser medidos por testes padrões, ao longo de um período específico de tempo. Diferentes classificações para polímeros biodegradáveis têm sido propostas.

Um polímero pode ainda ser classificado como compostável, que de acordo com a ASTM D6400-04, trata-se de um polímero que sofre biodegradação durante a compostagem, originando dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e biomassa, a uma taxa consistente com a de outro material compostável conhecido, e não deixando nenhum resíduo visível, distinguível ou tóxico.

A classificação de polímeros biodegradáveis em diferentes famílias foi publicada por Avérous e Boquillon (2004) (Figura 1). A primeira família é a dos agro-polímeros, os quais são obtidos da biomassa por fracionamento. A segunda família é a dos poliésteres obtidos pela fermentação da biomassa ou de plantas geneticamente modificadas, como por exemplo, a goma xantana e o polihidroxialcanoato (PHA). Polímeros da terceira família são sintetizados a partir dos monômeros obtidos da biomassa, como o poli-ácido lático (PLA). A quarta e última família são poliésteres totalmente sintetizados por processos petroquímicos de recursos fósseis como as policaprolactonas, o poli (butileno succinato-co-adipato) (PBSA), poliésteramida (PEA) e outros copoliésteres aromáticos e alifáticos. A maior parte desses polímeros biodegradáveis já é produzida comercialmente. Esses apresentam variadas propriedades e podem competir com polímeros não biodegradáveis em indústrias de diferentes ramos como a de embalagens, agricultura, cosmética, têxtil, alimentícia, entre

outras, destacando-se a sua utilização como embalagens flexíveis ou rígidas (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004).

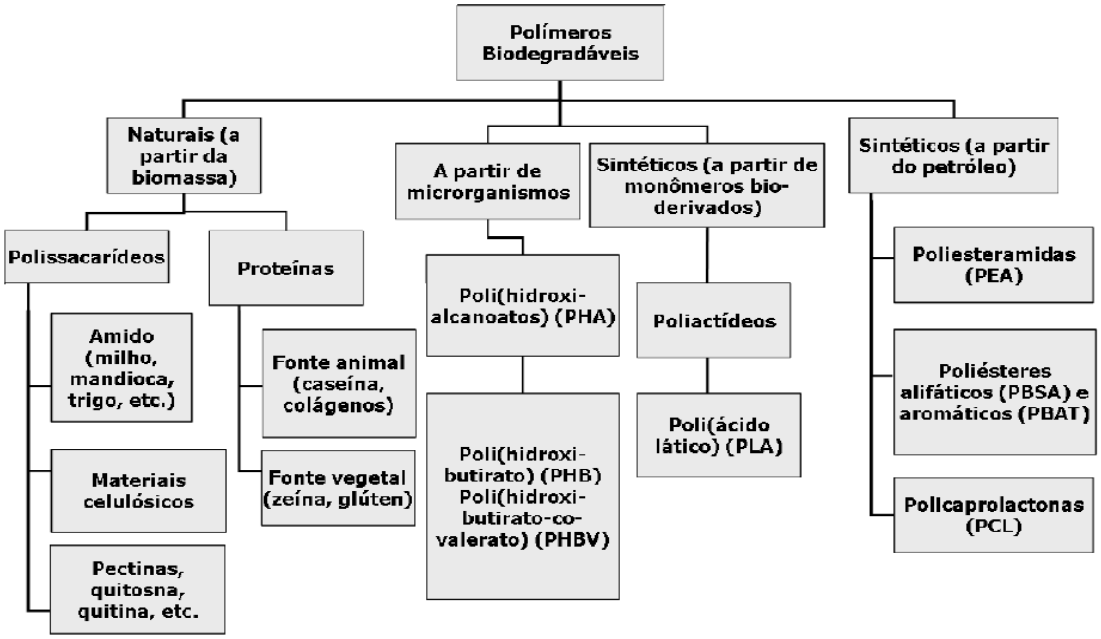



**Figura 1. Fluxograma esquemático com a classificação dos principais polímeros biodegradáveis (adaptada de AVÉROUS; BOQUILLON 2004).**

Segundo a ABNT, somente polímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis são considerados biopolímeros ou “polímeros ambientalmente amigáveis” (ABNT NBR 15448-1, Parte 1: Terminologia, 2008). Porém, a European Bioplastic, define biopolímeros como sendo biodegradáveis ou não provenientes de matérias-primas de fontes renováveis ou não, como ilustrado na figura 2.

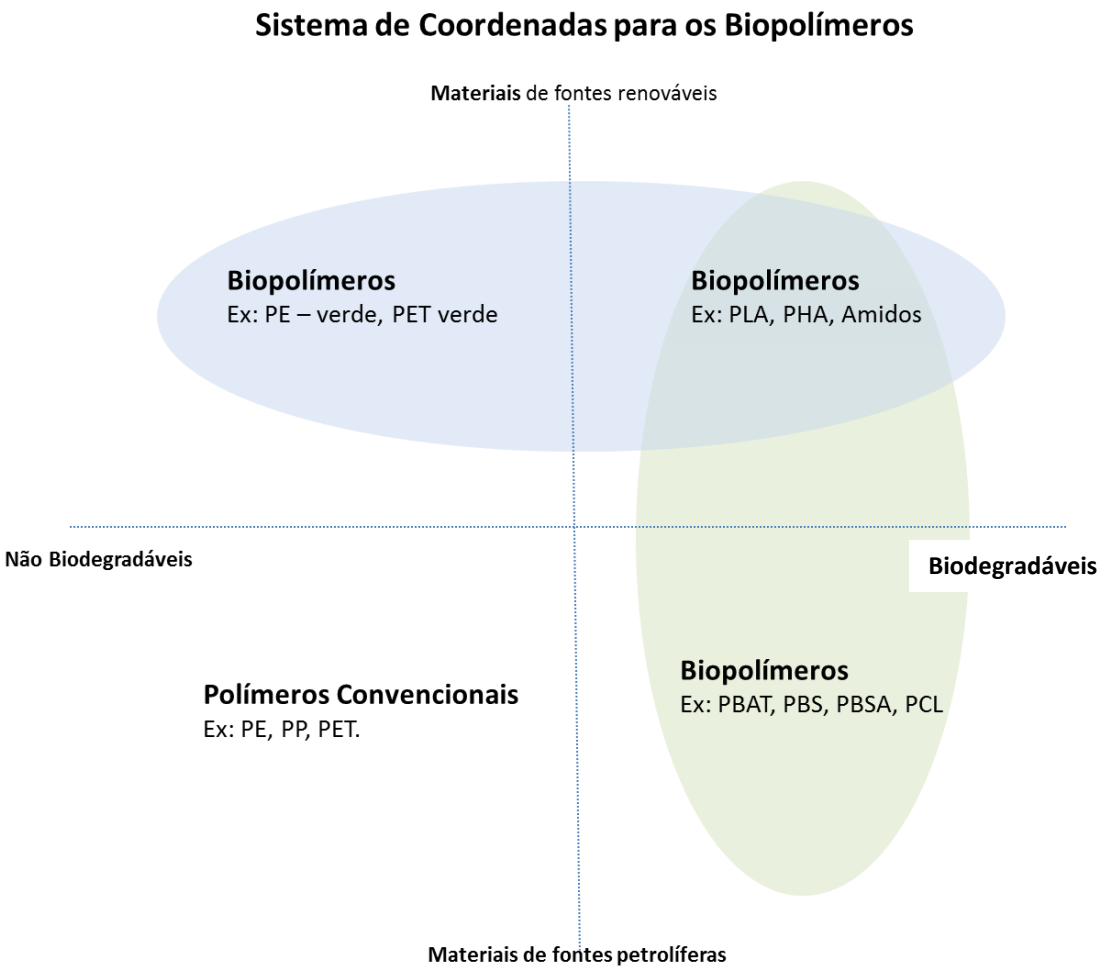



**Figura 2. Diagrama utilizado pela European Bioplastic para definição de biopolímeros (adaptado de Material coordinate system of bioplastics Prof. Dr. Ing. H.-J. Endres, FH Hannover).**

## 2.2. Poliésteres Biodegradáveis

Como já citado no texto, os poliésteres biodegradáveis se dividem basicamente em duas grandes famílias: os obtidos naturalmente, quimicamente ou por fermentação de fontes renováveis, ou agropolímeros e os poliésteres originados de reações químicas de monômeros oriundos de fontes petrolíferas, que é justamente onde se encaixa as poli (ε-caprolactonas) e o poli(butileno succinato-co-adipato) (PBSA) (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004).

Dentro da família dos agropolímeros destacam-se o ácido polilático (PLA), produzido através da fermentação de carboidratos com colônias específicas de micro-organismos (*lactobacillus),* e os polihidroxialcanoatos (PHA) (Figura 3), um grupo de polímeros constituídos pelo poli(β-hidroxibutirato) (PHB), comercializado também como o nome de Biocycle® pela PHB Industrial no Brasil, obtido por fermentação bacterial, e seu copolímero, o poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV), ambos com grande aplicação na indústria de utensílios domésticos e embalagens (CASARIN, 2004)

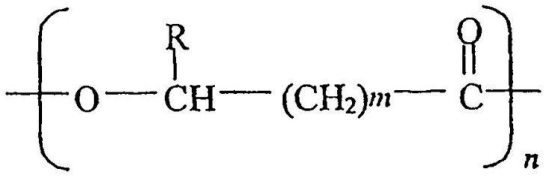



**Figura 3. Estrutura do polihidroxialcanoato (PHA).**

Na família dos poliésteres biodegradáveis e sintéticos incluem-se as poli (ε-caprolactonas) (PCL) e as poliésteres amida (PEA), além dos copoliésteres alifáticos, como poli (butileno succinato-co-adipato) (PBSA) e os aromáticos.

Devido às funcionalidades apresentadas e por estarem quase sempre ligados ao avanço no desenvolvimento de novos materiais para aplicações na medicina e no meio-ambiente, os poliésteres e copoliésteres alifáticos são considerados materiais promissores e atualmente são os que mais chamam atenção dentro da classe de polímeros biodegradáveis (SAKANAKA, 2007; ALBERTSSON; VARMA, 2002).

### 2.2.1. Poli (butileno succinato - co - adipato) (PBSA)

Os copoliésteres alifáticos biodegradáveis são formados através da reação de policondensação de dióis, como o 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol, com ácidos dicarboxílicos alifáticos, por exemplo, o ácido adípico, ácido sebácico ou succínico. A Showa Denko (Japão) desenvolveu uma série de polibutilenos succinatos (PBS) e poli butilenos succinato - co -adipatos (PBSA) comercializados desde 1991, recebendo o nome de Bionolle Series™. O PBSA (Figura 4) é sintetizado a partir da reação de glicóis, como o etileno glicol e 1,4-butanodiol com ácidos succínico e adípico. Por se tratar de um polímero semicristalino, onde as cadeias alifáticas conferem caráter

hidrofóbico (TSERKI et al., 2006a), possui propriedades mecânicas semelhantes as poliolefinas, podendo ser processado em equipamentos utilizados para polietileno e polipropileno, com temperaturas em torno de 100 a 230°C (FUJIMAKI, 1997; NIKOLIC; DJONLAGIC, 2001).

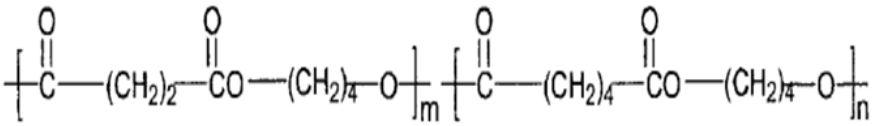


**Figura 4 - Estrutura do poli (butileno succinato - co - adipato) (PBSA).**

O escopo de aplicação do PBSA está crescendo. Primeiramente utilizado na agricultura e atualmente também em utensílios domésticos, na medicina, como curativos, implantes e sistemas de liberação gradual de medicamentos no organismo (FUJIMAKI, 1997).

A biodegradabilidade desses copoliésteres depende da estrutura química de suas cadeias, ou seja, o quanto os grupos éster das cadeias principais são hidrolisáveis, portanto, susceptíveis à ataques microbianos, devido ao impedimento estérico de cadeias maiores. Outros fatores que afetam a biodegradabilidade são massa molecular, grau de cristalinidade, quanto menos cristalino o polímero for, mais biodegradável será, devido a dificuldade de microrganismos penetrarem em sistemas mais organizados, e algumas características morfológicas influenciam diretamente. Adicionalmente, polímeros com menores temperaturas de fusão, portanto menos cristalinos, são geralmente mais susceptíveis à biodegradação pelo fato de apresentarem mais cadeias flexíveis que podem se encaixar em sítios ativos das enzimas (ZHAO et al., 2005).

Em Tserki et al. (2006b) o PBSA foi processado juntamente com fibras lignocelulósicas (linho, cânhamo e madeira) com as superfícies tratadas de duas formas diferentes, acetilação e propionação, utilizando anidrido maleico como compatibilizante entre as fibras tratadas e o PBSA. Foi observada uma melhora significativa na incorporação das fibras na matriz e na resistência a tração do compósito. Houve ainda uma diminuição da absorção de água do material e um acréscimo na taxa de biodegradação do material processado.

O ácido acrílico também foi utilizado como compatibilizante do PBSA com casca de arroz como reforço. Houve uma melhora significativa nas propriedades mecânicas e na dispersão do reforço na matriz na presença do ácido acrílico como compatibilizante. A taxa de degradação aumentou com o aumento do conteúdo de casca de arroz nas misturas e também foi maior para as misturas que utilizaram ácido acrílico como compatibilizante (WU, 2012).

### 2.2.2. Poli(ε-caprolactona) (PCL)

A poli(ε-caprolactona) (PCL) foi um dos primeiros polímeros sintetizados na década de 1930. Tornou-se disponível comercialmente a partir da necessidade de se identificar polímeros sintéticos capazes de serem degradados por microrganismos. A PCL é hidrofóbica, com um grau de cristalinidade na ordem de 50%, sendo que a cristalinidade tende a diminuir com o aumento da massa molecular. Sua temperatura de transição vítrea está em torno de -60°C e sua boa solubilidade e baixo ponto de fusão (60 $^{o}$C) permitem utilizá-la como plastificante em blendas poliméricas (GASSNER; OWEN, 1994), porém, esse baixo ponto de fusão pode dificultar seu processamento. A PCL é produzida através da polimerização de abertura de anel da ε-caprolactona, ilustrada na figura 6 (WOODRUFF; HUTMACHER, 2010).

**Figura 5. Reação de polimerização de abertura de anel da ε-caprolatona.**

A biocompatibilidade da PCL esta estimulando uma extensa pesquisa sobre sua potencial aplicação no campo biomédico. Nás décadas de 70 e 80 houve um grande interesse nas pesquisas de polímeros reabsorvíveis. Foi então que a PCL e seus copolímeros começaram a ser utilizados em medicamentos de liberação lenta no organismo. O interesse nesse polímero resurge a partir de pesquisas em polímeros biodegradáveis (WOODRUFF; HUTMACHER, 2010).

Uma das formas de se avaliar a degradação da PCL é através da degradação em meio alcalino. Trata-se de um método muito utilizado por permitir acelerar a degradação do polímero e simular condições específicas do ambiente bioquímico celular de pH básico, no caso da PCL ser utilizado em aplicações biomédicas em seres humanos (BARBANTI; ZAVAGLIA; DUEK, 2006).

O uso do anidrido maleico como compatibilizante também é uma boa alternativa para o PCL, otimizando a adesão de reforços ricos em grupos hidroxila (NITZ et al., 2000; ARBELAIZ et al., 2006).

## 2.3. Blendas Poliméricas

Blendas são materiais poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre os polímeros. Misturas poliméricas homogêneas dificilmente são formadas, devido à imiscibilidade inerente à maioria dos pares de polímeros, resultante de fatores termodinâmicos. Neste caso são formadas então as blendas imiscíveis, que poderão, no entanto, através de modificações químicas ou de aditivos, formar sistemas com propriedades úteis, originando blendas compatíveis (AKCELRUD, 2007).

A diferença entre as blendas miscíveis e imiscíveis se manifesta em termos das suas aparências - blendas miscíveis são transparentes enquanto as imiscíveis são opacas – e quanto a propriedades como a temperatura de transição vítrea – blendas miscíveis apresentem uma $T_g$, única intermediária entre aquela dos componentes individuais, enquanto as blendas imiscíveis exibem $T_g$s separadas, sendo uma característica de cada componente.

As blendas imiscíveis podem ser modificadas por meio de reações químicas e da adição de aditivos de modo que apresentem propriedades úteis e nesse caso são designadas de blendas compatíveis.

A miscibilidade não é uma necessidade imprescindível para a aplicação técnica da blenda, outra característica a compatibilidade deve ser levada em conta.

Os termos miscível e imiscível estão relacionados às propriedades intrínsecas e

termodinâmicas dos polímeros distintos, designando respectivamente um sistema homogêneo ou heterogêneo. Por outro lado, os termos compatível e incompatível se referem às características de desempenho do material, independentemente de suas características morfológicas.

Para uma blenda ser miscível ou imiscível é necessário analisar o comportamento da energia livre de Gibbs de mistura, $\Delta G_m$, dada por:

$$\Delta \mathbf{G_m} = \Delta \mathbf{H_m} - \mathbf{T}\Delta \mathbf{S_m} \qquad \text{Equação (1)}$$

Se $\Delta G_m$ for positivo para qualquer proporção entre os componentes, a mistura será imiscível (fases separadas e puras). Um erro comum é assumir que basta $\Delta G$ apresentar um valor negativo para se ter uma blenda miscível. Deve-se levar em conta também a forma da curva de coexistência.

O desenvolvimento de blendas poliméricas é muito útil quando se deseja um material com propriedades e aplicações específicas. Outro fator importante é a relativa facilidade de obtenção de uma blenda, quando comparada com a síntese de novos polímeros.

### 2.3.1. Métodos para preparação das Blendas

Neste trabalho dois métodos para preparo das blendas foram utilizados:

- **Evaporação de solvente** – os polímeros são dissolvidos separadamente em um solvente comum. Após a completa dissolução, as duas soluções são misturadas e agitadas até a completa homogeneização (FELISBERTI, 1998).

- **Mistura mecânica no estado fundido** - Dois ou mais polímeros são misturados em temperaturas elevadas em uma extrusora que provoca o cisalhamento. Os elementos constituintes são misturados por uma ou duas roscas sem fim, que é responsável por forças mecânicas de cisalhamento e que garante a distribuição homogênea dos constituintes. A desvantagem deste método é que a alta temperatura pode degradar o material, resultando em um produto com propriedades mecânicas inferiores (ROSA; FILHO, 2003).

### 2.3.2. Blendas contendo PCL e PBSA

A mistura polimérica entre PCL e PBSA foi estudada por John, Mani e Bhattacharya (2002), que indicaram uma interação dos grupos funcionais ésteres através de ligações de hidrogênio, tratando-se, porém, de uma blenda imiscível. Houve um aumento considerável na cristalinidade da mistura e as propriedades mecânicas foram melhoradas.

A blenda de PCL com amido termoplástico (TPS) reforçada com fibras de sisal, tratadas com hidróxido de sódio, processada via extrusão, apresentou uma forte adesão matriz/fibra. Nas amostras com 10% (em massa) de fibra houve um aumento da cristalinidade e uma menor capacidade de absorção de água, sendo que a adição de fibra na mistura PCL/TPS fez com que o compósito apresentasse uma taxa de degradação média se comparada a PCL e TPS puros (CAMPOS et al., 2013).

O estudo da miscibilidade, morfologia e comportamento térmico da blenda de PBSA e poli (L – ácido lático) (PLLA), preparadas por evaporação de solvente em

diferentes composições foi investigada por Wang e Mano (2007). Os dois polímeros mostraram-se imiscíveis, fato evidenciado por duas transições vítreas independentes e fusão bifásica.

PCL e PHBV formam uma blenda imiscível e a taxa de cristalização do PHBV diminui com o aumento da PCL na mistura (QIU et al., 2005).

## 2.4. Celulose e Nanowhiskers de celulose

A celulose, um polissacarídeo linear de alta massa molar média, é o principal constituinte estrutural das plantas, sendo responsável pela estabilidade e resistência das fibras. A celulose é formada pela ligação repetida de blocos de D-glicose através de ligações β – D – 1,4 glicosídicas, ou seja, entre os grupos hidroxilas (OH) equatoriais dos carbonos C4 e C1. São esses grupos OH que conferem a celulose seu caráter hidrofílico e cristalinidade, ao formar ligações de hidrogênio intermoleculares. A figura 6 mostra a estrutura molecular da celulose (KLEMM et al. 2005).

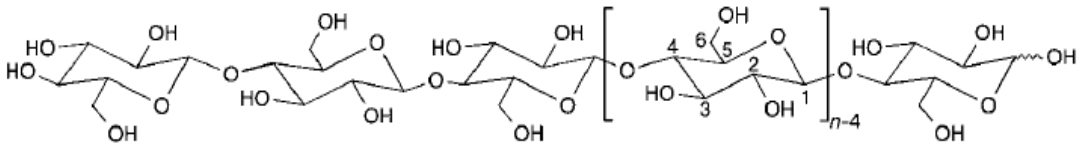



**Figura 6. Estrutura molecular da celulose (n=grau de polimerização) (KLEMM et al. 2005).**

O interesse por nanopartículas de celulose provenientes de fontes renováveis tem crescido principalmente por causa das características mecânicas excepcionais desses materiais, dos benefícios ambientais e do baixo custo (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005). Geralmente, dois tipos de nanoreforços podem ser produzidos através da celulose: nanofibras (também chamadas de microfibras ou microfibrilas) e os nanowhiskers (NWC) (também chamados de nanocristais), (Figura 8). As nanofibras contem tanto a fase não cristalina como a cristalina da celulose e os nanowhiskers são descritos como regiões monocristalinas isoladas de celulose (KLEMM et al. 2005).

Outro fator que difere nanowhiskers de nanofribras de celulose é a razão de aspecto (L/D), ou seja, a razão entre o comprimento (L) e o diâmetro (D). Nanowhiskers apresentam uma razão de aspecto entre 10-100, já as fibrilas entre 100-150nm,

indicando os menores diâmetros dos nanowhiskers e os altos valores de comprimento para as nanofibras (KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012).

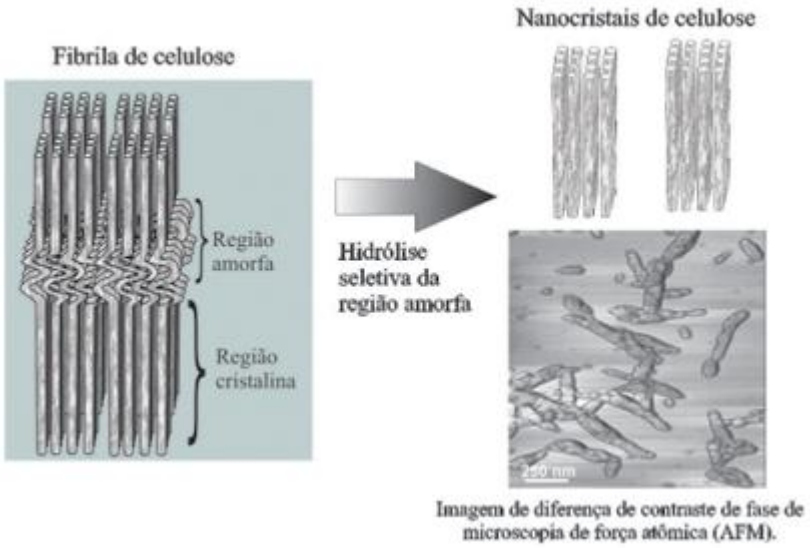



**Figura 7. Ilustração das fibrilas (nanofibras) de celulose e dos nanocristais (nanowhiskers) de celulose (SILVA et al., 2009).**

Os nanowhiskers ou nanocristais podem ser obtidos de várias fontes, basicamente, qualquer material a base de celulose pode ser utilizado, como por exemplo, fibras in natura, madeira, caules, entre outros, porém, a celulose microcristalina (MCC) vem sendo utilizada com frequência como a principal fonte devido seu alto grau de pureza. O processo de extração dos nanowhiskers consiste em uma hidrólise ácida (ácido clorídrico e ácido sulfúrico), seguida de centrifugação e diálise para neutralizar o ácido do processo, como ilustrado na figura 8. Já as nanofibras de celulose são produzidas através de refinamento mecânico, ou seja, uma moagem através de altas taxas de cisalhamento seguidas por uma homogeneização de alta pressão (OKSMAN; MATHEW; SAIN, 2009).

Os NWC consistem em partículas com elevada cristalinidade e uma área de superfície específica elevada. A cristalinidade e as dimensões dos NWC dependem da origem das fibras de celulose, assim como do procedimento utilizado para obtê-los. Os NWC são biodegradáveis, têm baixa densidade e caráter renovável. Por esses motivos a incorporação dos mesmos em matrizes poliméricas tem sido apontada como

altamente eficiente, melhorando o desempenho de polímeros, mesmo quando em baixas concentrações (BONDESON; MATHEW; OKSMAN, 2006).

**Figura 8. Processo de isolamento dos nanowhiskers de celulose a partir da celulose microcristalina (MCC) (OKSMAN; MATHEW; SAIN, 2009).**

O módulo elástico teórico dos NWC é de 167, 5 GPa o que os torna uma opção interessante para o reforço de materiais termoplásticos. Porém, o aumento da rigidez da matriz termoplástica também irá depender da relação L/D dos NWC (MORELLI et al., 2012; KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012).

Nanocompósitos de PLA reforçados com nanofibras de celulose, nas porcentagens em peso de 1%, 3% e 5% de nanofibras, foram preparados via extrusão dupla rosca. As amostras foram processadas a partir de um “masterbatch”, ou seja, uma pré-mistura com concentração elevada de nanofibras, com o objetivo de otimizar a dispersão do reforço na matriz. Os resultados obtidos indicaram um melhora significativa no módulo de elasticidade e no módulo de armazenamento, obtidos através de ensaios de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e com o acréscimo de reforço o pico tanδ foi deslocado para temperaturas mais elevadas, indicando um aumento na temperatura de transição vítrea do PLA (JANOOBI et al., 2010).

Um estudo comparando o anidrido maleico e o ácido butanoico como compatibilizantes para a matriz PCL e microfibras de celulose foi realizado por Haque et al.(2012). Ambos foram indicados como excelentes compatibilizantes, pois houve uma melhora significativa na adesão fibra/matriz se comparado com a amostra sem

compatibilizar. Porém, os resultados dos ensaios mecânicos indicam o anidrido maleico como um melhor agente compatibilizante, havendo um aumento no módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento na ruptura.

## 2.5. Modificações na superfície da celulose

Devido à natureza hidrofílica da celulose, os nanowhiskers não podem ser dispersos uniformemente na maioria das matrizes poliméricas apolares, como por exemplo, os poliésteres alifáticos, o objeto de estudo nesse trabalho. Consequentemente, a modificação da superfície dos NWC é de grande interesse.

Muitos métodos têm sido propostos: acetilação, silanização, e a enxertia ou "grafting". A acetilação, consiste em fazer reagir os grupos hidroxilas (OH) da celulose com um reagente que vai promover a formação de grupos acetila ($CH_3CO$), tornando a superfície do NWC mais hidrofóbica. A acetilação homogênea da superfície da microfibrila de celulose é utilizada para modificar suas propriedades físicas, preservando sua morfologia (JONH; ANANDJIWALA, 2008).

Resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a acetilação não alterou a morfologia das microfibrilas (RODIONOVA et al., 2010).

O acetato de vinila (Figura 9) foi utilizado na acetilação de nanowhiskers e os resultados indicaram que, na primeira fase da reação, somente a superfície do NWC foi modificada. Porém, o aumento do tempo de reação levou os nanowhiskers a maiores níveis de acetilação, resultando na alteração da morfologia e queda da cristalinidade dos NWC (CETIN et al., 2009).

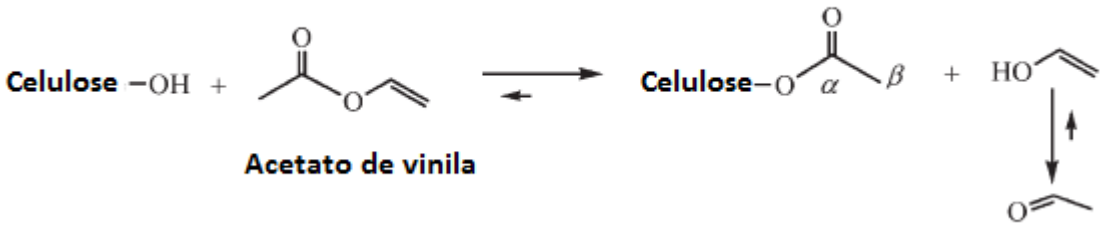



**Figura 9. Esquema da Acetilação (CETIN et al., 2009)**

O PBSA combinado com fibras lignocelulósicas modificadas a partir da acetilação e com o uso de anidrido maleico como compatibilizante apresentou melhoras significativas em suas propriedades mecânicas. Uma importante redução na absorção de água também foi observada (TSERKI et al., 2006b).

Os agentes de acoplamento geralmente melhoraram a interação na região de interface e ofereceram uma boa aderência. Entre os vários agentes de acoplamento, o acoplamento de silanos se mostra eficaz na modificação da interface fibra/matriz. A eficiência do tratamento com silano é ainda maior quando utilizado em conjunto com o tratamento alcalino, pois gera sítios mais reativos na superfície da fibra tratada. Os silanos podem reduzir o número de grupos hidroxila na celulose na presença de umidade, pelo fato de hidrolisar-se e formar silanóis que reagem com os grupos OH da celulose, formando ligações covalentes estáveis. Consequentemente, forma-se uma rede de ligações cruzadas entre a matriz e a fibra, como ilustrado na figura 10 (KALIA; KAITH; KAUR, 2009; XIE et al., 2010).

O isocianato de octadecila foi utilizado como modificador da superfície de microfibrilas e nanowhiskers, obtendo-se resultados satisfatórios na melhoria de propriedades mecânicas devido a otimização na adesão fibra/matriz (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009; HASSAN et al., 2012).

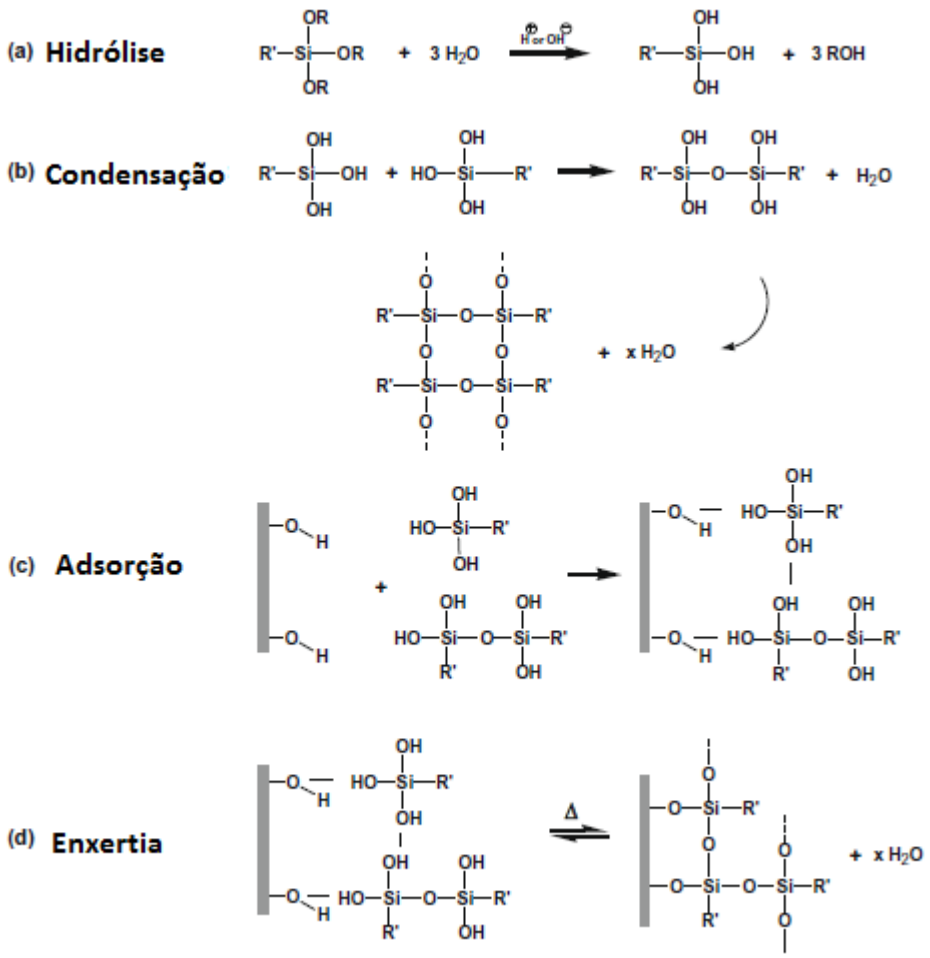



**Figura 10. Esquema da Silanização (XIE et al., 2010)**

### 2.5.1. Enxertia (*"Grafting"*)

Trata-se da enxertia do polímero de interesse, na superfície do NWC. Há duas formas de enxertia, o "grafting onto" e o "grafting from", ilustrados na figura 11, onde o "onto" é realizado a partir do polímero e de um agente de acoplamento e o "from" a partir do monômero de interesse e um iniciador ou catalisador, para que a reação de polimerização ocorra na superfície do NWC (DUFRESNE, 2009).

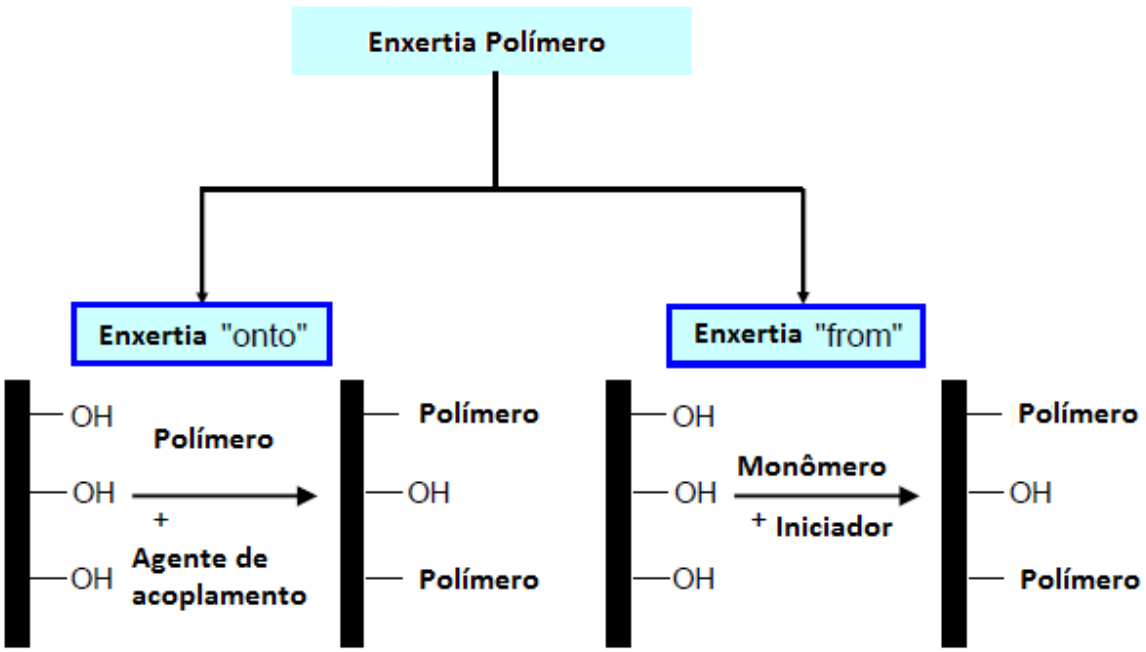



**Figura 11. Esquema de enxertia "onto" e "from" (DUFRESNE, 2009).**

Através da polimerização por abertura de anel é realizado o enxerto da poli(ε-caprolactona) na superfície do NWC. Esse método vem sendo utilizado em vários estudos com o objetivo de reforçar a PCL. A figura 12 ilustra um esquema de síntese do NWC graftizado com PCL (NWC – g – PCL), realizado da forma "from" (HABIBI et al., 2008; GOFFIN et al.,2011; GOFFIN et al.,2012).

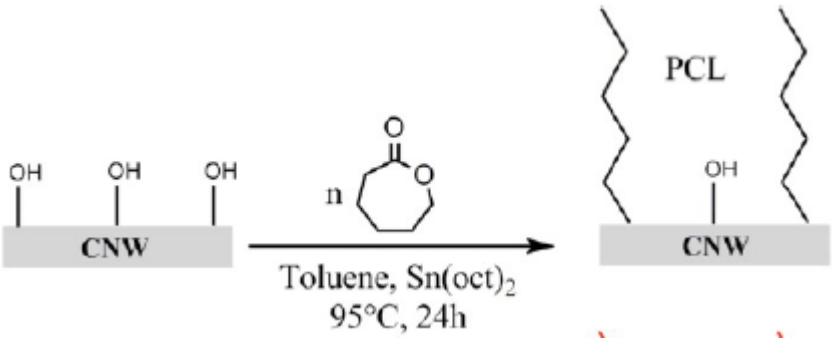



**Figura 12. Esquema da síntese do NWC – g – PCL (GOFFIN et al., 2012).**

Habibi et al. (2008) relatou excelentes resultados através da enxertia bem sucedida de poli(ε-caprolactona) em NWC através do "grafting from" e posterior adesão na matriz PCL, as análises indicaram que não houve alteração na cristalinidade

da PCL e foi observado um aumento considerável no módulo elástico da PCL reforçada com NWC – g - PCL.

Cadeias de PLA foram enxertadas na superfície de NWC extraídos da folha de rami e incorporados em matriz de PLA. Foi demonstrada a efetividade da enxertia e a melhoria nas propriedades dos compósitos com o aumento da compatibilidade entre os nanowhiskers e a matriz polimérica (GOFFIN et al., 2011).

NWC enxertados com PCL e PLA foram utilizados para compatibilizar a blenda binária formada por esses polímeros. Os resultados apresentam uma melhora significativa na compatibilização do PCL com o PLA quando utilizados NWC enxertados com ambos os polímeros, se comparados com amostras contendo NWC enxertados apenas com um dos polímeros (GOFFIN et al.,2012).

## 3. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi a obtenção de novos materiais bionanocompósitos biodegradáveis a partir da mistura de dois polímeros biodegradáveis (PCL e PBSA) reforçados com nanowhiskers de celulose enxertados com PCL, procurando conhecer as propriedades destes compósitos e suas características de processabilidade de acordo com teor de NWC – g – PCL incorporada às matrizes de PCL e PBSA.

Além disso, procurou-se o entendimento da correlação estrutura – propriedades dos bionanocompósitos a partir do comportamento térmico, mecânico e morfológico do material.

# 4. MATERIAIS E MÉTODOS

## 4.1. Materiais

A PCL utilizada para o desenvolvimento do trabalho foi adquirido da Sigma-Aldrich e suas propriedades e características estão na tabela 1. O PBSA foi gentilmente fornecido pela Showa Denko K.K. com o nome comercial de BIONOLLE™ 3000 e suas propriedades e características fornecidas pelo fabricante estão na tabela 2. O solvente utilizado para obtenção dos filmes foi o clorofórmio (98%) adquirido da Synth. Para reações de copolimerização por enxertia o tolueno (99%) e heptano (98%) foram adquiridos da Synth, o catalisador, etilhexanoato de estanho (II) ($Sn(Oct)_2$, 95%) e o monômero ε-caprolactona (ε-CL, 99%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os nanowhiskers foram extraídos a partir da polpa do eucalipto em hidrólise de ácido sulfúrico, sendo gentilmente cedidos pelo grupo do professor Fabiano Vargas Pereira do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), e a enxertia foi realizada no laboratório de Química Bio-Orgânica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (DQ/UFSCar).

**Tabela 1 - Propriedades e características do PCL.**

| Propriedade/Característica | Valor |
|---|---|
| **Densidade (g/cm$^3$)** | 1,15 |
| **Temperatura de fusão cristalina Tm (°C)** | 58-60 |
| **Grau de cristalinidade (%)** | 56 |
| **Temperatura de transição vítrea Tg (°C)** | -60 |
| **Massa Molar média Mw (g/mol)** | 70.000 |

**Tabela 2 - Propriedades e características do PBSA BIONOLLE™ 3000.**

| Propriedade/Característica | Valor |
|---|---|
| **Densidade (g/cm$^3$)** | 1,23 |
| **Temperatura de fusão cristalina Tm (°C)** | 94 |
| **Grau de cristalinidade (%)** | 20-35 |
| **Temperatura de transição vítrea Tg (°C)** | -45 |
| **Massa Molar média Mw (g/mol)** | 60.000 |

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Enxertia dos nanowhiskers de celulose

Seguindo método descrito por Habibi et al. (2008) para enxertia ¨from¨, o tolueno foi destilado para remover a água residual e 50ml desse destilado foram adicionados à 1g de NWC, previamente seco em estufa. O sistema foi mantido sob agitação para dispersar os NWC na solução de tolueno, o sistema todo em banho de óleo mineral a 120°C, então adicionou-se 8ml do monômero ε-caprolactona e 200µl do catalisador $Sn(Oct)_2$. A reação ocorreu durante 24h em atmosfera de argônio, sendo interrompida com a adição de algumas gotas de solução 1M de ácido clorídrico. Utilizou-se heptano para precipitar o NWC – g – PCL, por fim, a solução foi filtrada a vácuo para remover possíveis cadeias de PCL que não foram enxertadas foi utilizado o tolueno na dispersão e centrifugação do NWC – g – PCL. Finalmente o NWC – g – PCL foi seco em estufa a vácuo por 24h a 30ºC.

### 4.2.2. Caracterização dos NWC e dos NWC – g – PCL

#### 4.2.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As amostras de NWC e NWC – g – PCL, foram caracterizadas utilizando-se um equipamento da marca PerkinElmer Spectrum 1000, na região de 650 a 4000 $cm^{-1}$, utilizando o método de refletância. As amostras foram previamente secas em estufa com circulação de ar a 100°C por 4 h.

#### 4.2.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas dos NWC e NWC – g – PCL foram realizadas no equipamento da marca PerkinElmer modelo Pyris 1TGA. Utilizaram-se amostras com massa de aproximadamente 8,0 mg, colocadas em porta-amostra de platina.

Realizaram-se corridas no intervalo 25°C a 600°C, com razão de aquecimento de 10°C.min$^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL.min$^{-1}$.

#### 4.2.2.3. Difração de Raios- X

As análises de difração de raios-X de altos ângulos (DRX) do NWC e do NWC – g – PCL foram realizadas utilizando-se um difratômetro Rotaflex, modelo RU200B, câmara multipurpose, com radiação CuKα de comprimento de onda λ = 1,54056 Å, operando a 40kV e 80mA, com 2θ variando entre 3 e 40$^{o}$, a uma taxa de 1$^{o}$/min. O índice de cristalinidade (Ic) das amostras foi obtido através da deconvolução matemática dos picos dos difratogramas obtidos e calculado através da equação 1 (OH et al, 2005).

$$\mathbf{Ic\ (\%) = (1- A_a/A_t)*100} \qquad \text{Equação (2)}$$

onde $A_a$ é a área das bandas amorfas; e $A_t$ é a área da soma de todos os picos incluindo o curva do amorfo.

#### 4.2.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos compósitos e blendas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se o modo de transmissão, em equipamento MEV-FEG da marca FEI Company, modelo Magellan 400L. Preparou-se uma solução diluída dos whiskers e uma gota desta suspensão foi colocada sobre suportes (grides) ultrafinos de cobre (400 mesh, Ted Pella) e deixada secar a temperatura ambiente. Transcorridas 24 horas, as amostras foram coradas com solução 2% de acetato de uranila, por imersão dos grides por 2 minutos nesta solução de contraste.

### 4.2.3. Obtenção dos Nanobiocompósitos

Resultados preliminares tem demonstrado (MACHADO et al., 2012; SILVA; PEREIRA; DRUZIAN, 2012; PATRICIO et al., 2013) que a obtenção de nanobiocompósitos em filmes obtidos por evaporação de solvente (casting) é importante do ponto de vista científico, pois fornece uma dimensão precisa do potencial de reforço dos NWC em matrizes poliméricas. Quaisquer estudos da incorporação dos NWC em polímeros por processos convencionais são inovadores e de grande contribuição para área de nanobiocompósitos. Assim sendo, a incorporação de NWC por extrusão e por moldagem por injeção em diferentes matrizes poliméricas estão em estudos e resultados promissores tem sido publicados (OKSMAN; MATHEW; SAIN, 2009; BONDESON; OKSMAN, 2007; DRUZIAN et al. 2012; JIANG et al., 2008; HORÁCIO et al., 2011).

#### 4.2.3.1. Obtenção dos filmes poliméricos por evaporação de solvente

Inicialmente, foram preparadas soluções de PCL a 10% m/v e PBSA na mesma concentração a temperatura ambiente, utilizando clorofórmio como solvente e uma suspensão com diferentes concentrações de NWC – g – PCL (1%, 3% e 5% em massa), utilizando o mesmo solvente. Em seguida foram misturadas diferentes proporções de cada uma das soluções e mantidas sob agitação, de maneira a obter as composições de 100/0/0, 0/100/0, 50/50/0, 30/70/0, 50/50/1, 50/50/3, 50/50/5, 30/70/1, 30/70/3, 30/70/5 m/m/m de PCL/PBSA/NWC – g – PCL, as composições foram escolhidas baseadas em estudos anteriores (JOHN; MANI; BHATTACHARYA, 2002; JANOOBI et al., 2010; GOFFIN et al.,2012; BELLANI et al., 2013).

A suspensão foi adicionada na solução do polímero mantendo-se as proporções e em seguida a mistura foi submetida durante 5 min em ultrassom de ponteira com 20% de intensidade (Branson Digital Sonifier®) e banho de gelo. Posteriormente, verteu-se as diferentes misturas em placas de Petri, deixando as mesmas secarem a temperatura ambiente por 3 dias e à 40°C em estufa durante 4 dias para formação dos filmes compósitos

#### 4.2.3.2. Obtenção dos corpos de prova por extrusão e moldagem por injeção

As composições foram as mesmas utilizadas nos filmes poliméricos obtidos por evaporação de solvente (100/0/0, 0/100/0, 50/50/0, 30/70/0, 50/50/1, 50/50/3, 50/50/5, 30/70/1, 30/70/3, 30/70,5 m/m de PCL/PBSA/NWC – g – PCL), devido aos resultados promissores obtidos.

As blendas de PCL/PBSA e o compósitos reforçados com NWC – g - PCL foram processadas em uma extrusora DSM, modelo DSM Xplore, dupla-rosca co-rotantes, com roscas cônicas, e com 3 zonas de aquecimento (Figura 13). As condições de processamento para cada formulação estão apresentadas na tabela 3.

**Tabela 3 - Parâmetros de processamento das blendas de PCL/PBSA e dos compósitos PCL/PBSA/NWC-g-PCL.**

| Composição da Blenda (%) PCL/PBSA/NWC-g-PCL | Velocidade da rosca (RPM) | Temperatura das Zonas de Aquecimento (°C) | | |
|---|---|---|---|---|
| 100/0/0 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| 0/100/0 | 80 | 100 | 110 | 100 |
| 50/50/0 | 80 | 100 | 110 | 100 |
| 30/70/0 | 80 | 100 | 110 | 100 |
| 50/50/1 | 80 | 100 | 100 | 100 |
| 50/50/3 | 80 | 100 | 110 | 100 |
| 50/50/5 | 80 | 100 | 110 | 100 |
| 30/70/1 | 80 | 100 | 110 | 100 |
| 30/70/3 | 80 | 100 | 110 | 100 |
| 30/70/5 | 80 | 100 | 110 | 100 |

**Figura 13. Extrusora DSM Xplore.**

Para injeção utilizou-se uma injetora da DSM modelo Xplore (Figura 14), com capacidade para 15g de material, pressão máxima de 16bar e utilizando um molde para ensaio mecânico de tração segundo a norma ASTM 1708, os parâmetros de injeção para cada formulação estão descritos na tabela 4.

**Tabela 4 - Parâmetros da moldagem por injeção das blendas de PCL/PBSA e dos compósitos.**

| Composição da Blenda (%) PCL/PBSA/NWC-g-PCL | Temp. Molde (°C) | Temp. Injeção (°C) | Pressão Injeção (bar) | Tempo injeção (s) | Tempo recalque (s) | Tempo resfriamento no molde (s) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **100/0/0** | 35 | 70 | 3 | 3 | 1 | 90 |
| **0/100/0** | 40 | 100 | 4 | 5 | 2 | 60 |
| **50/50/0** | 40 | 100 | 4 | 5 | 2 | 60 |
| **30/70/0** | 40 | 100 | 4 | 5 | 2 | 60 |
| **50/50/1** | 40 | 100 | 4 | 5 | 2 | 60 |
| **50/50/3** | 40 | 100 | 4 | 5 | 2 | 60 |
| **50/50/5** | 40 | 100 | 4 | 5 | 2 | 60 |
| **30/70/1** | 40 | 100 | 4 | 5 | 2 | 60 |
| **30/70/3** | 40 | 100 | 4 | 5 | 2 | 60 |
| **30/70/5** | 40 | 100 | 4 | 5 | 2 | 60 |

**Figura 14. Injetora DSM Xplore.**

### 4.2.4. Caracterização dos filmes poliméricos

#### 4.2.4.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas dos filmes foram realizadas no equipamento da marca PerkinElmer modelo Pyris 1TGA. Utilizaram-se amostras com massa de aproximadamente 7,0 mg colocadas em porta-amostra de platina. Realizaram-se corridas no intervalo 25°C a 600°C, com razão de aquecimento de 10 °C.min$^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL.min$^{-1}$.

#### 4.2.4.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de DSC dos filmes foi realizada no equipamento da marca PerkinElmer modelo DSC 8000. Foi utilizada amostra com massa de aproximadamente 9,0 mg colocadas em portas-amostra de alumínio, realizando-se um aquecimento no intervalo de -70ºC a 150 °C, com razão de aquecimento de 10°C.min$^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 20 mL.min$^{-1}$.

#### 4.2.4.3. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As análises para os filmes foram realizadas no equipamento da marca PerkinElmer modelo DMA 8000. A faixa de temperatura utilizada foi de -100ºC a 120ºC com frequência de 1Hz, amplitude de 0,1%, distância entre as garras de 10mm e taxa de aquecimento de 2ºC.min$^{-1}$, as amostras de geometria retangular e dimensões de 8mm de largura, 0,25mm de espessura e distância entre as garras de 10mm, o ensaio utilizado foi o de tensão.

### 4.2.5. Caracterização dos corpos de prova

#### 4.2.5.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas dos compósitos e blendas foram realizadas no equipamento da marca PerkinElmer modelo Pyris 1TGA. Utilizaram-se amostras com massa de aproximadamente 8,0 mg, colocadas em porta-amostra de platina. Realizaram-se corridas no intervalo 25°C a 600°C, com razão de aquecimento de 10 °C.min$^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL.min$^{-1}$.

#### 4.2.5.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de DSC dos compósitos e blendas foram realizadas no equipamento da marca PerkinElmer modelo DSC 8000. Foi utilizada amostra com massa de aproximadamente 7,0 mg, colocadas em portas-amostra de alumínio, realizando-se um aquecimento no intervalo de -70ºC a 150 °C, com razão de aquecimento de 10°C.min$^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL.min$^{-1}$.

#### 4.2.5.3. Ensaio Mecânico de Tração

Foram avaliadas as propriedades mecânicas do PBSA e PCL puros, das blendas e dos compósitos formulados com diferentes teores de NWC – g – PCL acondicionados em ambiente com umidade relativa de 53 ± 2% por 48h com corpos de prova obtidos por moldagem via injeção segundo a ASTM 1708. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL3000 segundo a norma ASTM D638. Os ensaios foram realizados com velocidade de 5 mm.min$^{-1}$ e com célula de carga de 500 kgf com o objetivo de determinar o módulo elástico (E), resistência à tração ($\sigma_{max}$) e deformação na ruptura ($\varepsilon$).

# 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 5.1. Obtenção e Caracterização dos NWC e dos NWC – g – PCL

### 5.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros na região de infravermelho do NWC e do NWC – g – PCL estão apresentados na figura 15.

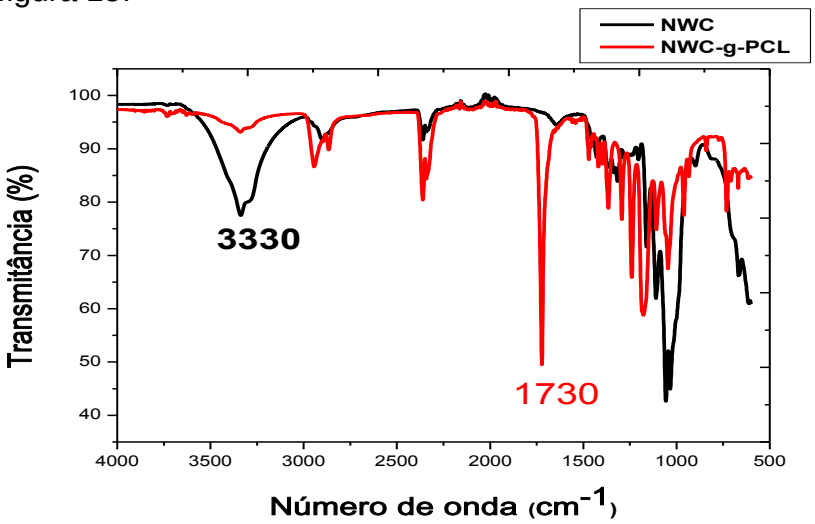
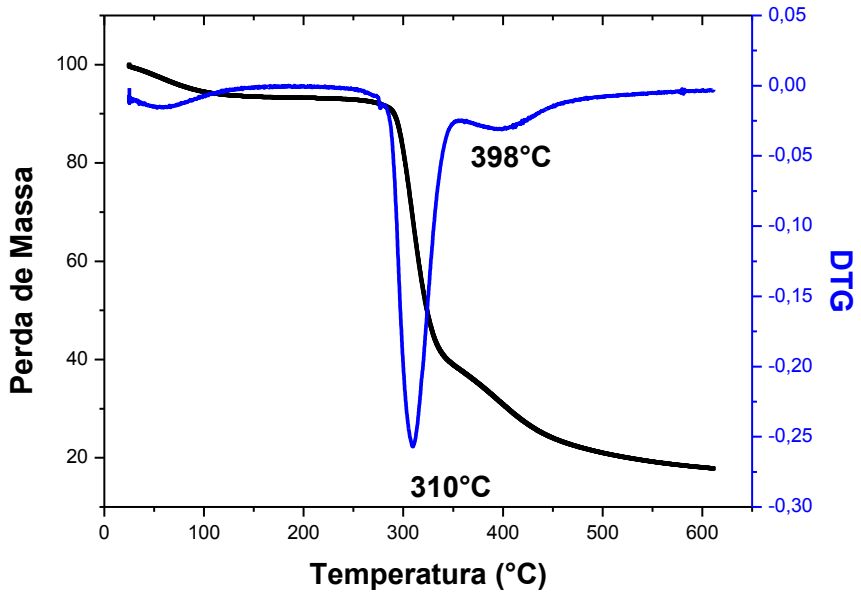



**Figura 15. Espectro na região de infravermelho do NWC e NWC – g – PCL.**

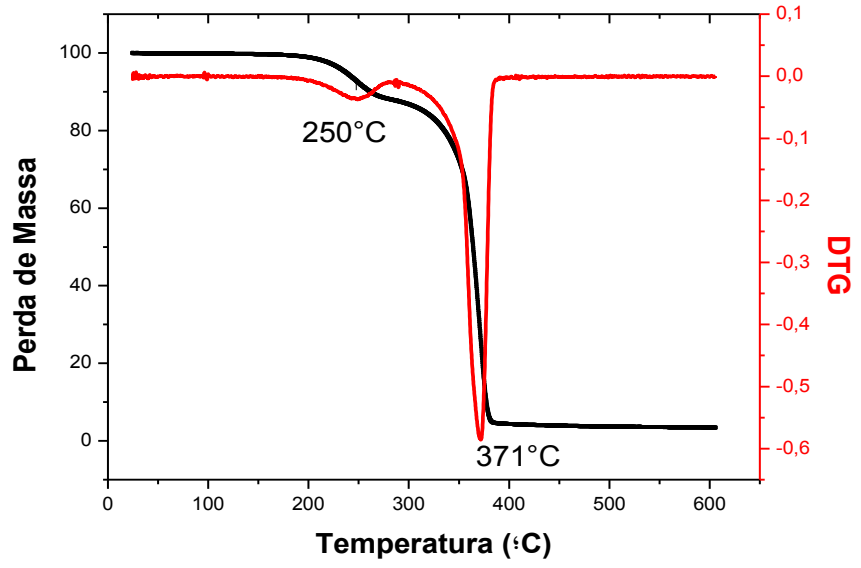
O que sugere a enxertia efetiva da PCL na superfície dos NWC é o aparecimento da banda em 1730cm$^{-1}$ característico da função da deformação axial da carbonila (C=O) presente no poliéster (PCL) e uma menor intensidade da banda de deformação axial das ligações OH, em 3330cm$^{-1}$ (HABIBI et al. 2008; GOFFIN et al., 2011; GOFFIN et al., 2012).

### 5.1.2. Análises Termogravimétricas (TGA)

As análises termogravimétricas foram utilizadas para determinar a estabilidade térmica dos NWC puros e NWC – g – PCL. Na figura 16 (a) e (b) as curvas de análise térmica (TG e DTG) para o NWC e o NWC – g - PCL são apresentadas, respectivamente.




(a)




(b)

**Figura 16. Curvas TG/DTG: (a) NWC e (b) NWC – g – PCL.**

O NWC possui cerca de 6% de água e produtos voláteis, sua degradação tem início em torno de 260°C e atinge o máximo de degradação em 310°C, um segundo

estágio de perda de massa se inicia em torno de 350°C com máximo de degradação em 398°C, esses dois estágios de perda de massa estão relacionados ao tempo de hidrólise durante a extração dos NWC, regiões dos cristais de celulose que não se ligaram a grupos sulfatos, do ácido sulfúrico, possuem maior estabilidade térmica (TEIXEIRA et al. 2011; TEODORO et al. 2011). Em temperaturas acima de 590°C restam apenas resíduos, cerca de 18%, todos os valores estão coerentes com encontrados na literatura (MORELLI et al. 2012).

Para o NWC – g – PCL a primeira queda da curva em 235°C, indicando a primeira perda de massa, não é relatada na literatura para nanowhiskers enxertados, possíveis explicações são cadeias de PCL menores que não foram enxertadas e removidas. Em seguida inicia-se a degradação da NWC, em torno de 300ºC, através da curva DTG fica clara a temperatura de perda de massa máxima em torno de 370ºC.

Houve um pequeno aumento na estabilidade térmica do NWC com a enxertia de cadeias de PCL em sua estrutura, isso deve-se principalmente ao fato da PCL possuir maior estabilidade térmica que o NWC, ou seja, se decompõe em temperaturas maiores, influenciando esse comportamento do NWC, ou seja, “protegendo” o NWC da decomposição térmica.

### 5.1.3. Difração de Raios- X (DRX)

As análises de raios- X foram utilizadas para determinar estrutura cristalina e cristalinidade dos NWC puros e dos NWC – g – PCL. Os perfis de difração com os picos de deconvolução dos nanowhiskers podem ser observados nas figuras 17 e 18. Nas figuras estão indicados os índices de cristalinidade (Ic) e os coeficientes de determinação ($r^2$).

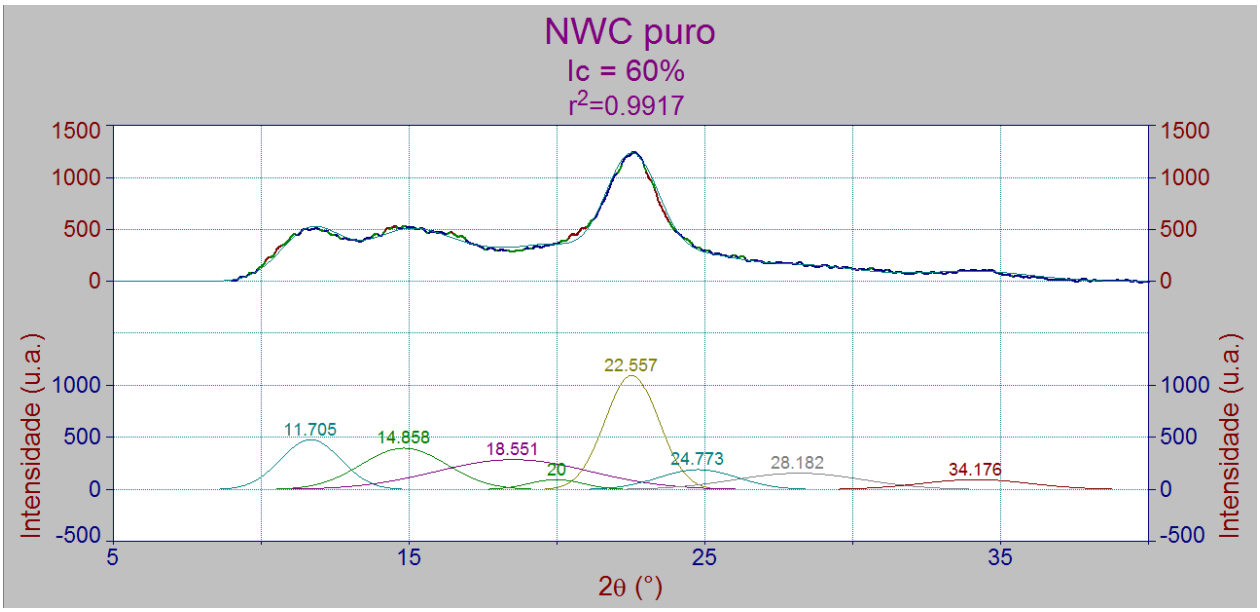



**Figura 17. Perfil de difração de raios- X com deconvolução em picos dos NWC.**

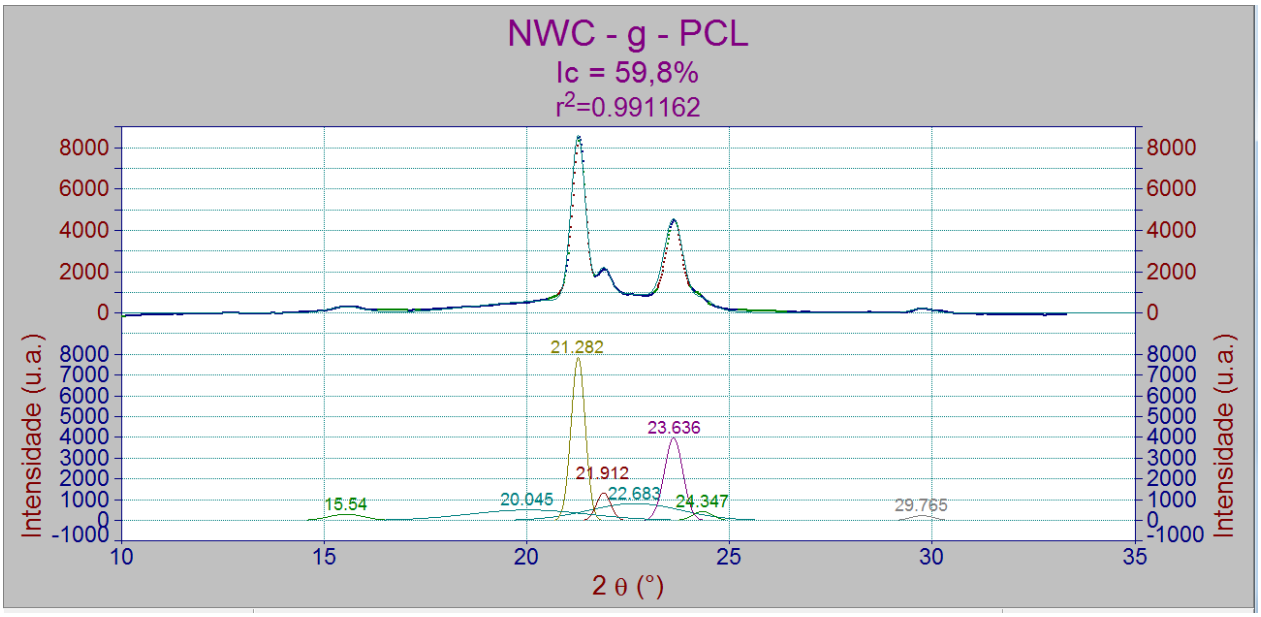



**Figura 18. Perfil de difração de raios- X com deconvolução em picos dos NWC – g - PCL.**

Avaliando-se o perfil do difratograma dos NWC notam-se os picos característicos da estrutura da celulose em torno de 12° (101), 15° (001), 22,5° (002) e 34° (040) (MORELLI et al., 2012; KLEMM et al., 2005), e um índice de cristalinidade de 60%, valor similar à outros reportados na literatura (MORELLI et al.; TEODORO et al., 2011).

Para o NWC – g – PCL, somadas as porcentagens de cristalinidade das cadeias de PCL enxertadas e do NWC não houve mudanças no valor do índice de cristalinidade se comparado com o NWC puro (Ic = 60% para o NWC e 59,8% para o NWC – g – PCL). Observa-se na figura 18 os picos característicos da estrutura da PCL em torno de 21°, 22° e 23° atribuídos aos planos (110) e (200) (HAQUE et al., 2012) e o surgimento do pico em torno de 15° referente a celulose (HAQUE et al., 2012).

### 5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 19 mostra as imagens de MEV obtidas para os NWC e os NWC – g – PCL, a imagem para os NWC foi retirada de Blachechen et al., por se tratar exatamente dos mesmos nanowhiskers utilizados nesse trabalho (MORELLI et al., 2013).

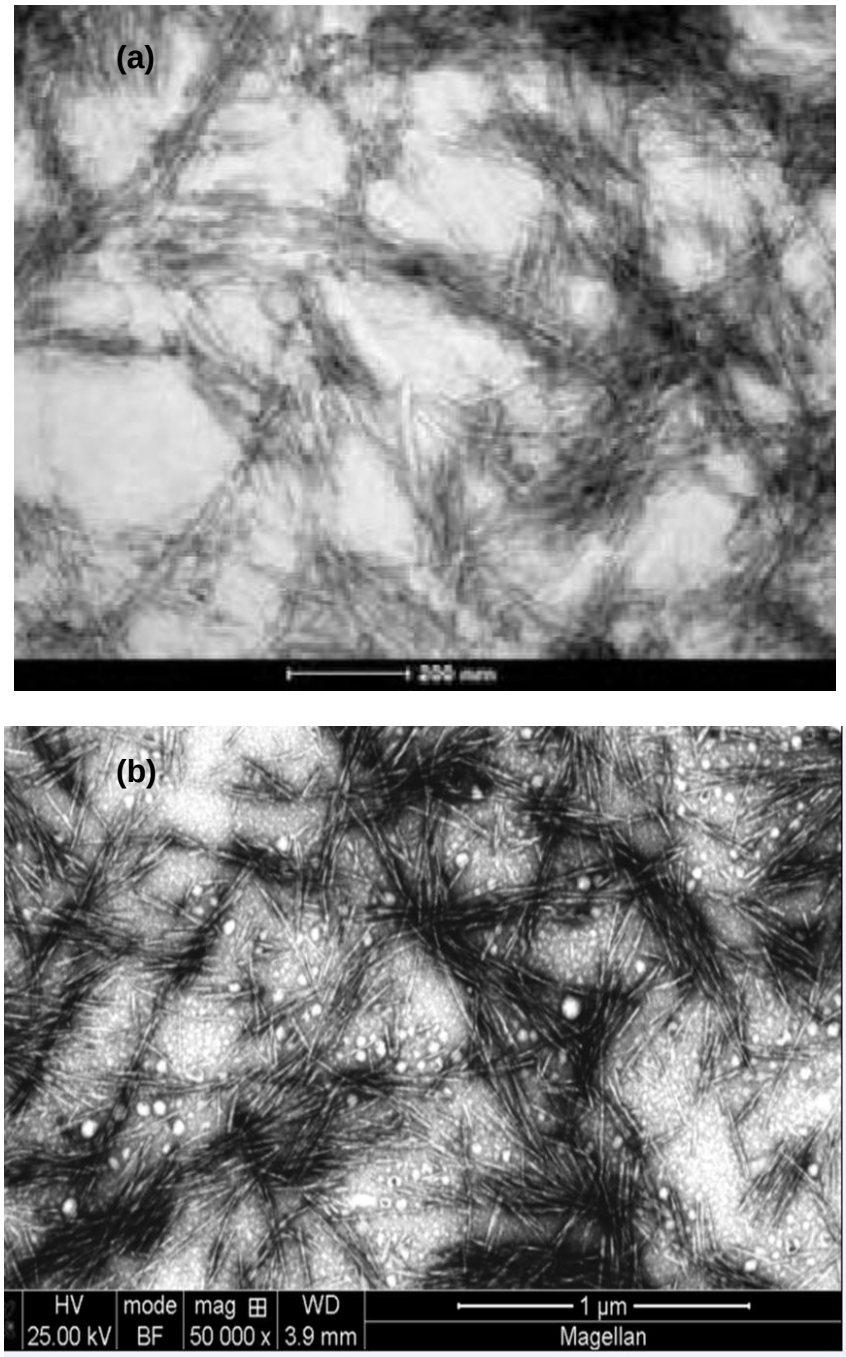



**Figura 19. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) NWC (BLACHECEN et al. (2013)) (b) NWC – g - PCL.**

Observa-se a forma acicular típicas de nanowhiskers de celulose em ambas imagens, o que indica que a possível enxertia não alterou a morfologia dos NWC (MORELLI et al. 2012; TEODORO et al. 2011; HABIBI et al. 2008). Os valores médios de comprimento (L) e diâmetro (D) para esses NWC foram reportados em Mesquita et

al. 2012, sendo 145 ± 25nm para o L e 6 ± 1,5nm para o D, sendo a razão de aspecto (L/D) de 24,16, típica de nanowhiskers (MORELLI et al. 2012; TEODORO et al. 2011; KHALIL et al. 2012).

## 5.2. Obtenção e caracterização dos filmes poliméricos

Os filmes obtidos foram fotografados e algumas imagens são apresentadas na figura 20. Alguns filmes apresentaram homogeneidade após o período de secagem e análise visual, porém, outros apresentaram marcas ou imperfeições em sua superfície.

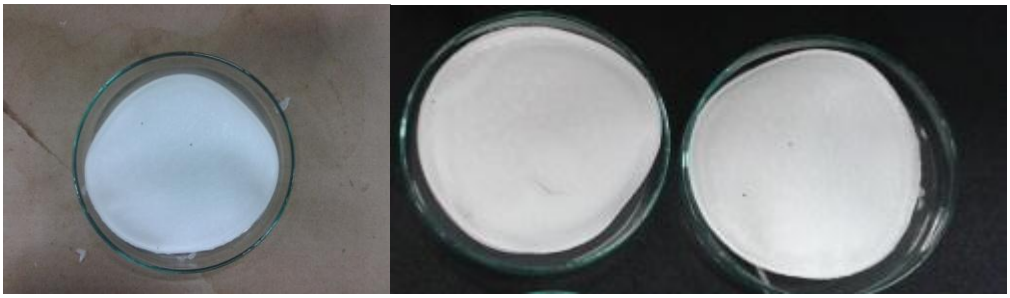


**Figura 20. Filmes obtidos por evaporação de solvente nas composições 50/50/1/3/5.**

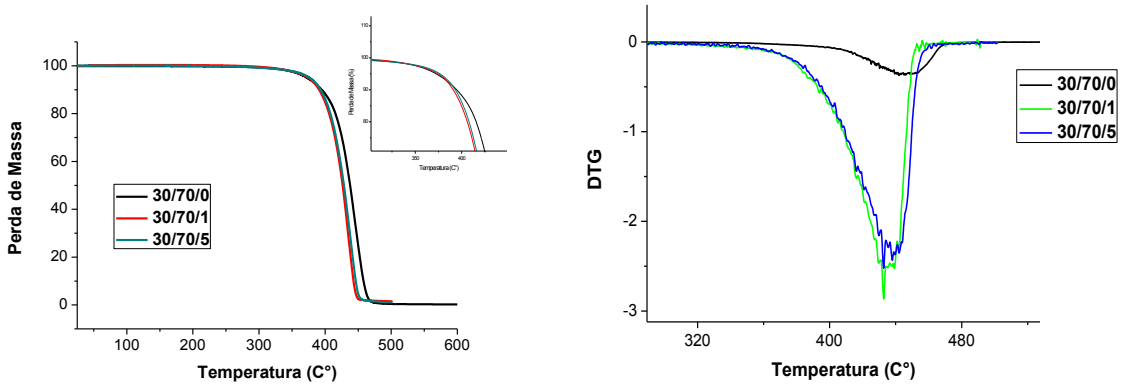
### 5.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos filmes obtidos por evaporação de solvente foi determinada a partir das análises termogravimétricas, onde as temperaturas Ti, Tonset, Tf e Tdegmáx foram determinadas com o auxílio do software Pyris Manager. Tonset foi determinada pelo encontro do prolongamento do patamar da curva TG com o prolongamento da reta tangente à curva TG no ponto de máxima velocidade de perda de massa (Tdegmáx).

Ti é a temperatura onde se tem início a degradação térmica e Tf é definida como a primeira temperatura onde cessa a perda de massa do material, restando somente resíduo. A seguir as curvas TG e DTG das blendas com composição de 50/50 e 30/70 (PCL/PBSA) e reforçadas com 1% e 5% de NWC – g – PCL são apresentadas nas figuras 21 e 22.

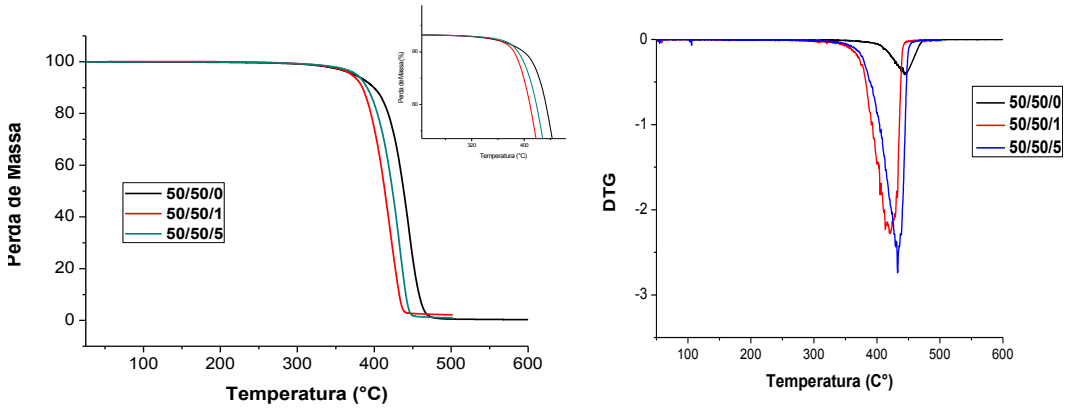
Segundo Casarin (2004) e Nikolic, Djonlagic (2001) a degradação térmica da PCL e do PBSA puros ocorre em temperaturas próximas e em dois estágios, o primeiro

de 290°C a 400°C, após a perda de voláteis como a água, onde ocorre a degradação térmica das cadeias poliméricas através da quebra de ligações químicas. E em temperaturas acima de 500°C restam apenas substâncias geradas a partir da degradação dos polímeros, com alta estabilidade térmica.




(a) (b)

**Figura 21. Curvas de (a) TG e (b) DTG para os filmes da blenda PCL/PBSA (30/70) e para os filmes da blenda PCL/PBSA/NWC – g – PCL (30/70/1/5).**




(a) (b)

**Figura 22. Curvas de (a) TG e (b) DTG para os filmes da blenda PCL/PBSA (50/50) e para blenda PCL/PBSA/NWC – g – PCL (50/50/1/5).**

Devido à proximidade nas temperaturas de início de degradação, 284°C e 295°C (Tabela 5) para a PCL e o PBSA respectivamente, e a proximidade nas temperaturas de degradação máxima 430°C para a PCL e 424°C para o PBSA, não é possível observar nas curvas e TG e DTG duas quedas na perda de massa como é comum em blendas poliméricas.

A partir das figuras 20 e 21 é possível afirmar que com o acréscimo de NWC – g – PCL houve uma diminuição na temperatura de degradação das blendas de ambas composições (50/50 e 30/70), essa estabilidade térmica menor das blendas deve-se ao fato do NWC – g - PCL degradar em uma temperatura menor do que a da blenda, que segundo as curvas TG e DTG obtidas, possuem uma temperatura de início de perda de massa em torno de 230°C (discutido na seção 5.1.2.), a blenda 50/50/0 e 30/70/0 possuem temperaturas de início de degradação em torno de 245°C e 252°C respectivamente (JIANG et al., 2008; TEN, 2011; HAQUE, 2012).

**Tabela 5. Parâmetros da curva TG/DTG das blendas PCL/PBSA e PCL/PBSA/NWC-g-PCL.**

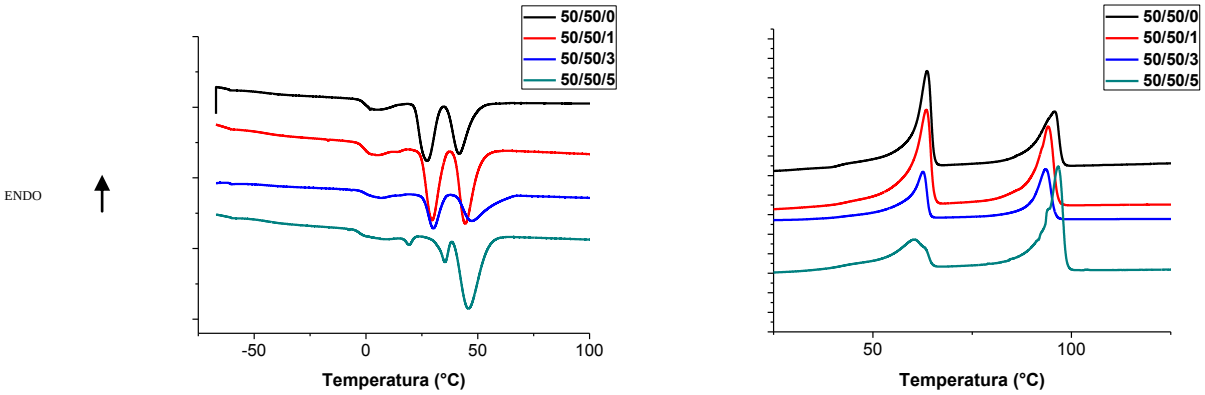
| Composição da Blenda PCL/PBSA/NWC-g-PCL (%) | $T_i$ (°C) | $T_f$ (°C) | Resíduos (%) | Voláteis (%) | Massa (%) | $T_{degmáx}$ (°C) | $T_{onset}$ (°C) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 50/50/0 | 245 | 499 | 0,502 | 0,15 | 99,35 | 445 | 419 |
| 30/70/0 | 252 | 517 | 0,344 | 0,28 | 99,37 | 441 | 413 |
| 50/50/1 | 235 | 492 | 2,186 | 0,07 | 97,74 | 421 | 390 |
| 50/50/5 | 231 | 491 | 1,038 | 0,14 | 98,82 | 432 | 406 |
| 30/70/1 | 220 | 491 | 1,615 | 0,07 | 98,31 | 435 | 407 |
| 30/70/5 | 224 | 492 | 1,189 | 0,04 | 98,76 | 438 | 407 |

### 5.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos filmes

A calorimetria exploratória diferencial foi empregada para identificar temperatura de fusão ($T_m$), temperatura de cristalização ($T_c$), e calcular as entalpias de fusão ($\Delta H_m$), de cristalização ($\Delta H_c$) e o grau de cristalinidade ($X_C$) da PCL e do PBSA puros e para estes polímeros nas blendas e compósitos estudados. Todas as propriedades foram calculadas com o auxílio do software Pyris Manager e são apresentadas na tabela 3. O grau de cristalinidade foi calculado de acordo com a equação 3, utilizando os valores de $\Delta H_m^0$ (entalpia de fusão do polímero hipoteticamente 100% cristalino) de 116,9 J/g (NIKOLIC; DJONLAGIC, 2001) para o PBSA, e 136 J/g (AVELLA et al., 2002) para PCL. As primeiras curvas de aquecimento e resfriamento obtidas para as amostras estão apresentadas nas figuras 23 e 24.

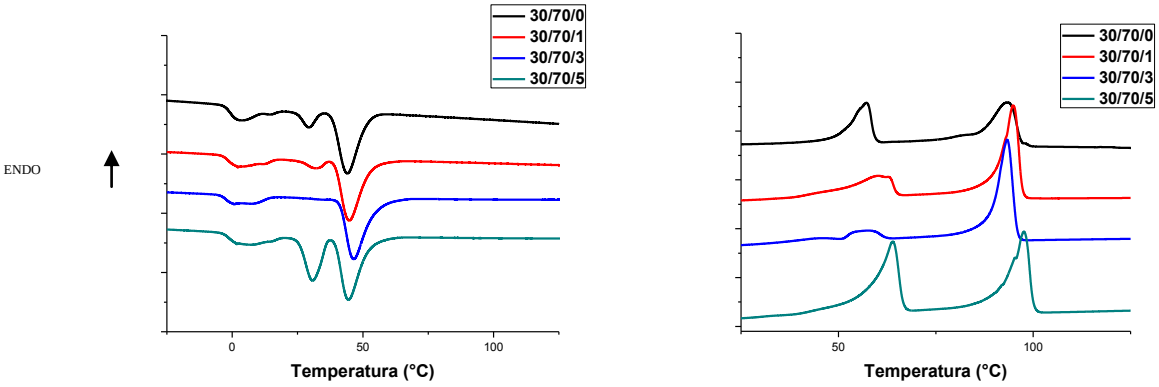
$$\mathbf{X_c = ([\Delta H_m] / W \times [\Delta H_m^0]) \times 100} \qquad \text{Equação (3)}$$

Onde W é a fração mássica de cada polímero na blenda.




(a) (b)

**Figura 23. Curvas DSC para os filmes das blendas e compósitos: (a) resfriamento (b) aquecimento.**




(a) (b)

**Figura 24. Curvas DSC para os filmes das blendas e compósitos: (a) resfriamento (b) aquecimento.**

.

**Tabela 6. Propriedades térmicas dos filmes das blendas PCL/PBSA e compósitos PCL/PBSA/NWC-g-PCL.**

| Composição da Blenda PCL/PBSA/NWC-g-PCL (%) | $T_m$ (°C) | $T_c$ (°C) | $\Delta H_m$ (J/g) | $\Delta H_c$ (J/g) | $X_c$ (%) PCL | $X_c$ (%) PBSA |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 100/0/0 | 58 | 29 | 60,70 | -42,88 | 45 | ---- |
| 0/100/0 | 91 | 34 | 46,12 | -19,86 | --- | 39,7 |
| 50/50/0 | 64/96 | 27/41 | 40,71/26,51 | -20,08/-20,55 | 60 | 45 |
| 30/70/0 | 57/93 | 29/44 | 17,66/25,72 | -4,81/-30,00 | 43 | 32 |
| 50/50/1 | 63/94 | 29/44 | 35,56/28,48 | -18,99/-22,38 | 52 | 49 |
| 50/50/3 | 62/93 | 30/47 | 29,97/28,60 | -15,00/-24,33 | 44 | 49 |
| 50/50/5 | 60/97 | 35/46 | 21,52/41,36 | -4,29/-30,92 | 32 | 71 |
| 30/70/1 | 60/95 | 32/45 | 21,45/40,38 | -3,07/-32,78 | 52 | 50 |
| 30/70/3 | ----/93 | -----/47 | ----/46,25 | ----/-38,26 | --- | 57 |
| 30/70/5 | 64/98 | 31/44 | 35,77/33,34 | -13,92/-25,59 | 87 | 41 |

A PCL e o PBSA na forma de filmes possuem valores de temperatura de fusão próxima a valores fornecidos pelos fabricantes (Tabelas 1 e 2) e de valores encontrados na literatura, as curvas DSC para os polímeros puros estão no apêndice A. (WOODRUFF, 2010; NIKOLIC; DJONLAGIC, 2001).

Pode-se notar que as blendas apresentaram dois picos de fusão distintos, um pico em torno de 60°C e outro em torno de 90°C referentes à PCL e ao PBSA, respectivamente. A presença de dois picos nestas temperaturas sugere uma imiscibilidade entre os poliésteres (CASARIN, 2004; SAKANAKA, 2007).

A PCL e o PBSA não sofreram grandes alterações em seus pontos de fusão com a formação da blenda 50/50 e uma diminuição na entalpia de fusão. Sendo a PCL mais cristalina do que o PBSA, com o aumento da porção cristalina, ou seja, com o acréscimo de PCL no PBSA, há então esse ligeiro aumento na temperatura de fusão, fato que é comprovado analisando-se o grau de cristalinidade ($X_c$) da PCL pura e na blenda 50/50 o valor aumenta de 45% para 60%.

O comportamento contrário é observado na blenda 30/70 onde há uma diminuição da contribuição da cristalinidade da PCL na mistura com o PBSA e, portanto, há uma diminuição no ponto de fusão em relação à blenda 50/50.

Os compósitos com composição 50/50, a PCL e o PBSA não sofreram grandes alterações em seus pontos de fusão com a incorporação de NWC – g – PCL na blenda. O grau de cristalinidade ($X_c$) da PCL na blenda 50/50 diminui se compararmos com os compósitos dessa mesma composição e para o PBSA os valores de grau de

cristalinidade quase não se alteram, exceto para composição 50/50/5 onde o valor de $X_c$ é de 71%.

Nos compósitos com composição 30/70 houve um ligeiro aumento da temperatura de fusão do PCL já para o PBSA os valores não sofreram grandes alterações com o aumento da porcentagem de NWC – g – PCL. O grau de cristalinidade aumentou para ambos os polímeros passando de 43% para 87% no caso da PCL.

Os resultados do grau de cristalinidade podem sugerir que para os compósitos com composição 50/50, onde os valores diminuíram para a PCL, a incorporação pode ter sido ruim, já para as composições 30/70 o grau de cristalinidade aumentou o que pode indicar uma contribuição dos NWC – g – PCL na rigidez das cadeias. (JIANG et al., 2008; GOFFIN et al. 2012; GOFFIN et al. 2011; BONDESON; OKSMAN, 2007).

Quanto à temperatura de cristalização da fase cristalina do nanocompósito, pode-se observar na tabela 6, que a adição de NWC – g – PCL causa um ligeiro aumento na Tc em relação as blendas puras, ou seja, no resfriamento, começam a se formar cristais em temperaturas mais altas que na blenda pura. Este fato pode ser atribuído à atuação dos nanowhiskers como agente nucleante no nanocompósito, induzindo a formação de cristais em temperaturas superiores, ou pode ser devido também à interação das nanofibras com a blenda de forma a restringir a mobilidade das cadeias poliméricas (HAQUE et al., 2012; JIANG et al., 2008).

### 5.2.3. Análise Termodinâmica Mecânica (DMTA) dos filmes

A técnica DMTA por ser mais sensível que o DSC é usualmente utilizada para determinação da temperatura de transição vítrea ($T_g$), pois, além de ser aquecida, a amostra é também solicitada mecanicamente.

O pico da curva de tan δ foi utilizado para determinar a transição vítrea dos polímeros presentes nas blendas estudadas (CANEVAROLO JR., 2003).

O método utilizado para realização das análises DMTA foi a solicitação mecânica por tração. As curvas DMTA para as blendas e compósitos estão representadas nas figuras 25 e 26.

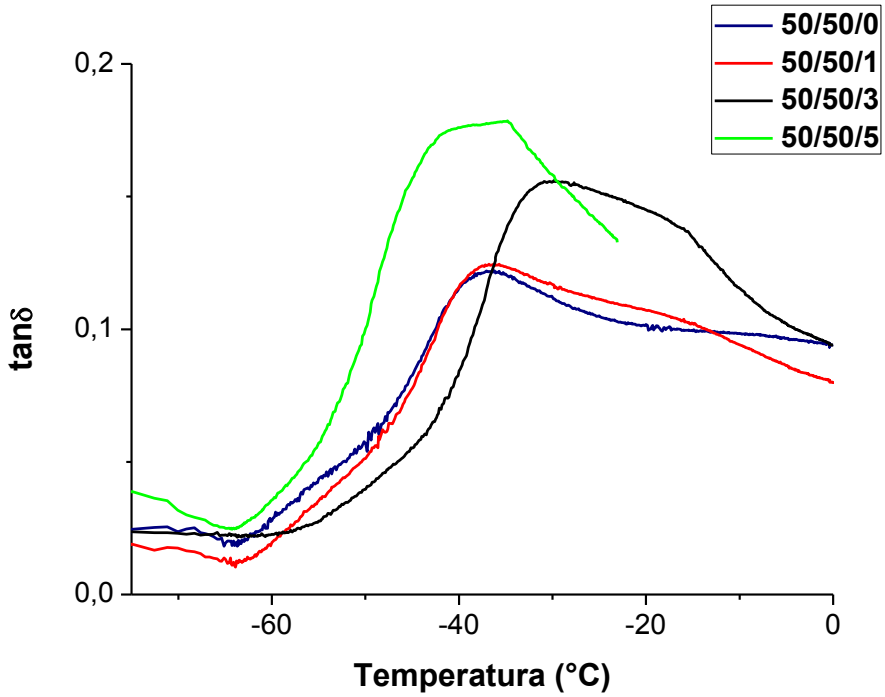



**Figura 25. Curva tan δ para as blendas: 50/50/0, 50/50/1, 50/50/3, 50/50/5.**

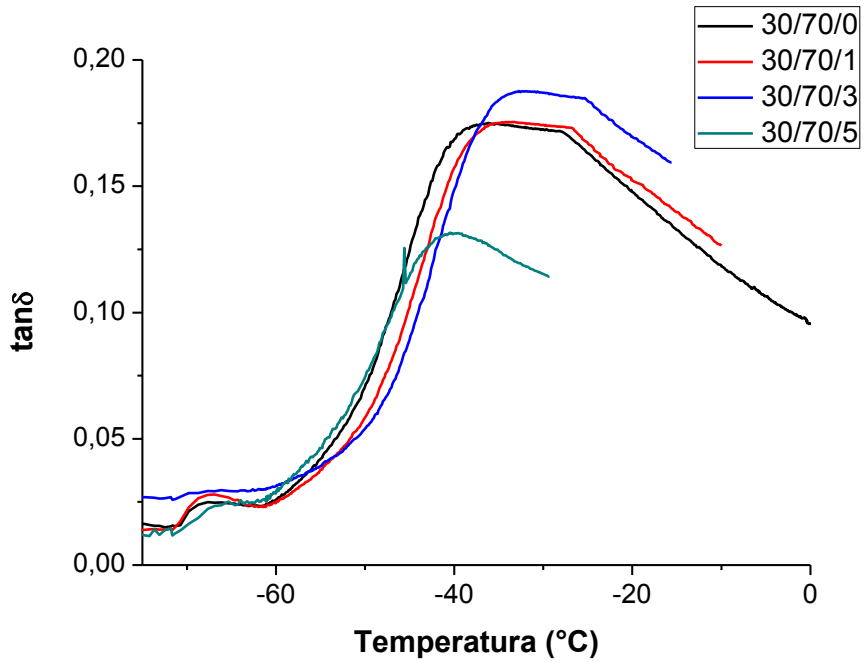



**Figura 26. Curva tan δ para as blendas: 30/70/0, 30/70/1, 30/70/3, 30/70/5.**

As curvas tanδ para os dois polímeros puros estão no apêndice B. Foram encontrados valores de temperatura de transição vítrea próximos a valores encontrados na literatura sendo para o PBSA um valor de $T_g$ igual à -38°C (NIKOLIC; DJONLAGIC, 2001) e para a PCL -42°C (DUARTE et al., 2006; SUAVE et al., 2010). No caso das blendas, para composição 30/70 foram detectadas duas $T_{g's}$, correspondentes a PCL e ao PBSA, o que caracteriza a imiscibilidade dos polímeros na blenda, assim como foi verificado através das análises de DSC. Para composição 50/50 não foi possível detectar dois picos na curva, possivelmente houve a sobreposição dos picos, já que os polímeros apresentam valores de $T_g$ próximos. Os valores das $T_g$'s são apresentados na tabela 7.

**Tabela 7. Valores $T_g$ e Tan δ para as amostras.**

| Composição da Blenda PCL/PBSA/NWCgPCL(%) | $T_g$(°C) |
|---|---|
| 100/0/0 | -42 |
| 0/100/0 | -38,4 |
| 50/50/0 | ---/-36,1 |
| 30/70/0 | -67,5/-36,3 |
| 50/50/1 | ---/-37,2 |
| 50/50/3 | ---/-34,7 |
| 50/50/5 | ---/-29,0 |
| 30/70/1 | -64,9/-35,3 |
| 30/70/3 | -65,1/-34,7 |
| 30/70/5 | -63,2/-40,1 |

Observa-se para os compósitos com composição 30/70 um deslocamento das $T_g$'s da PCL e do PBSA para maiores temperaturas, exceto na formulação 30/70/5 onde para o PBSA a $T_g$ diminuiu, os aumentos nas temperaturas de transição vítrea sugerem que o efeito de reforço das nanofibras levou à restrição da mobilidade das cadeias poliméricas, efeito que é mais acentuado na PCL devido a sua maior interação com os NWC enxertados com as mesmas cadeias. Esse efeito foi observado por Janoobi et al. (2010).

## 5.3. Obtenção e caracterização dos corpos injetados

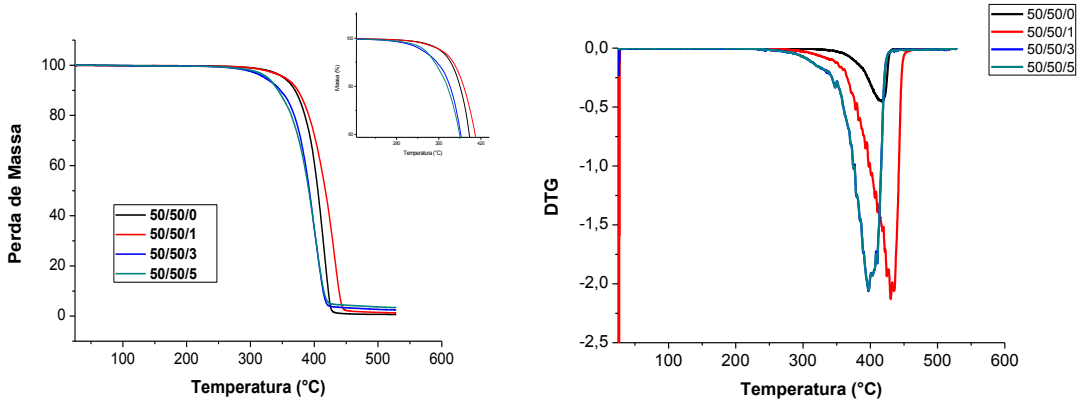
O processamento das blendas e dos compósitos por extrusão e moldagem por injeção resultou em corpos de prova homogêneos e de coloração branca e opaca. Houve mudança nos parâmetros de processamento somente para a PCL pura devido a sua alta viscosidade e baixo ponto de fusão (60°C), sendo inviável processá-la a 110°C como foi o caso das outras composições.

A maior dificuldade encontrada no processamento de nanocompósitos é a quantidade de material disponível para extrusão e injeção de todas as formulações, como é o caso dos NWC – g – PCL que é obtido em pequenas quantidades. Esse desafio fez com que as blendas e compósitos fossem processados em equipamentos com capacidade para pequenas massas e que simulam as condições de equipamentos utilizados em larga escala (JANOOBI et al. 2010; JIANG et al. 2008; OKSMAN; MATHEW; SAIN, 2009; TEN, 2011; MACHADO et al. 2012). Exemplos dos corpos de prova obtidos de acordo com a norma ASTM 1708 são apresentados na figura 27.

**Figura 27. Corpos de prova obtidos para as amostras 50/50/0 e 30/70/0.**

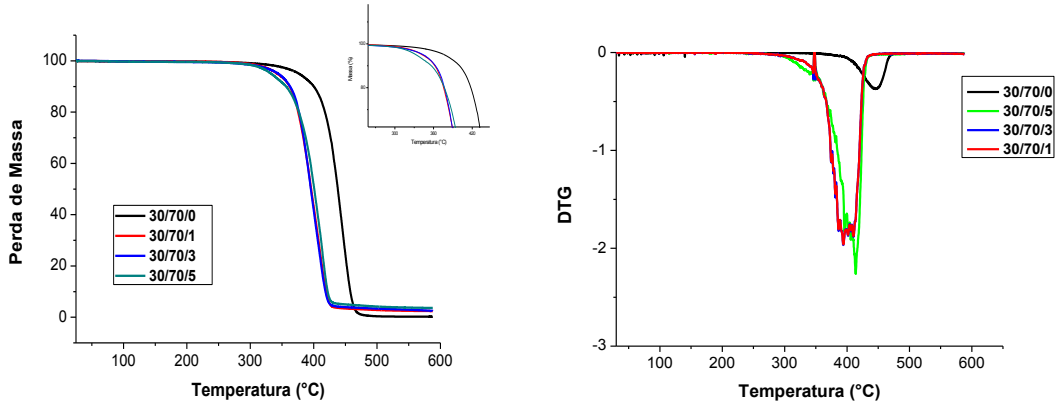
### 5.3.1. Análises Termogravimétricas (TGA) dos corpos obtidos

Da mesma forma como determinado para os filmes, as análises termogravimétricas foram realizadas para determinar a estabilidade térmica das blendas e compósitos obtidos a partir da extrusão e moldagem por injeção. As mesmas temperaturas ($T_i$, $T_{onset}$, $T_f$ e $T_{degmáx}$) foram determinadas com o auxílio do software Pyris Manager. As curvas obtidas são mostradas nas figuras 28 e 29.




(a) (b)

**Figura 28. Curvas de (a) TG e (b) DTG para a blenda PCL/PBSA (50/50) e para blenda PCL/PBSA/NWC – g – PCL (50/50/1/3/5).**




(a) (b)

**Figura 29. Curvas de (a) TG e (b) DTG para a blenda PCL/PBSA (30/70) e para blenda PCL/PBSA/NWC – g – PCL (30/70/1/3/5).**

A PCL e o PBSA puros na forma de corpos injetados apresentaram degradação térmica muito semelhante ao observado para os filmes (seção 5.2.2.), ou seja, após a saída de substâncias voláteis em temperaturas menores, os polímeros iniciam a degradação em temperaturas próximas em torno de 280°C, atingindo uma temperatura de degradação máxima de 446°C para a PCL e 451°C para o PBSA, a quebra de ligações só tem fim em temperaturas acima de 500°C restando apenas resíduos, as curvas são apresentadas no apêndice C (Tabela 8). Valores próximos aos encontrados em outros estudos (HAQUE et al., 2012; LEE; LEE, 2005)

Para ambas as blendas (50/50 e 30/70) não foi possível detectar os estágios de degradação para os polímeros separadamente, assim como ocorreu com os filmes, devido a proximidade das temperaturas de degradação da PCL e do PBSA.

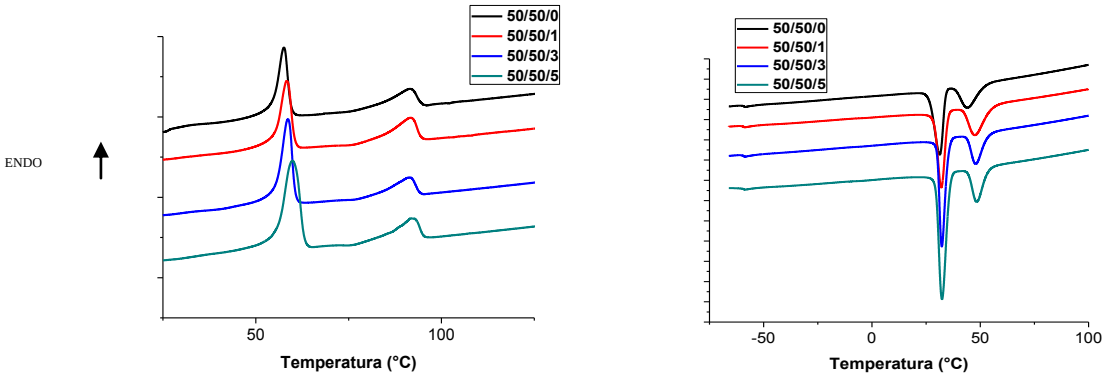
Para os compósitos com o aumento do teor de nanowhiskers nas composições, tanto 50/50 como 30/70, há uma diminuição na estabilidade térmica, fato que fica evidenciado a partir dos valores de temperatura inicial de degradação ($T_i$) apresentados na tabela 8, onde os valores de $T_i$ são menores para os compósitos se comparados com as blendas puras, isso ocorre pelo mesmo motivo descrito para os filmes, devido a temperatura de início de degradação para o NWC – g – PCL (discutido na seção 5.2.1.) ser menor (em torno de 230°C) que de ambos os polímeros que compõe a blenda, induzindo a PCL e o PBSA iniciarem suas degradações em temperaturas menores (JIANG et al., 2008; HAQUE et al., 2012; HASSAN et al., 2012).

**Tabela 8. Parâmetros da curva TG/DTG das blendas PCL/PBSA e PCL/PBSA/NWC-g-PCL.**

| Composição da Blenda PCL/PBSA/NWC-g-PCL (%) | $T_i$ (°C) | $T_f$ (°C) | Resíduos (%) | Voláteis (%) | Massa (%) | $T_{degmáx}$ (°C) | $T_{onset}$ (°C) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100/0/0 | 276 | 585 | 0,26 | 0,70 | 99,047 | 446 | 417 |
| 0/100/0 | 286 | 557 | 0,63 | 0,34 | 99,029 | 452 | 420 |
| 50/50/0 | 270 | 493 | 0,71 | 0,28 | 99,006 | 417 | 386 |
| 30/70/0 | 253 | 558 | 0,21 | 0,35 | 99,438 | 447 | 414 |
| 50/50/1 | 236 | 541 | 1,23 | 0,34 | 98,432 | 428 | 393 |
| 50/50/5 | 179 | 581 | 3,15 | 0,39 | 96,457 | 399 | 363 |
| 30/70/1 | 240 | 569 | 2,45 | 0,41 | 97,141 | 406 | 367 |
| 30/70/5 | 236 | 569 | 3,68 | 0,57 | 95,749 | 412 | 379 |

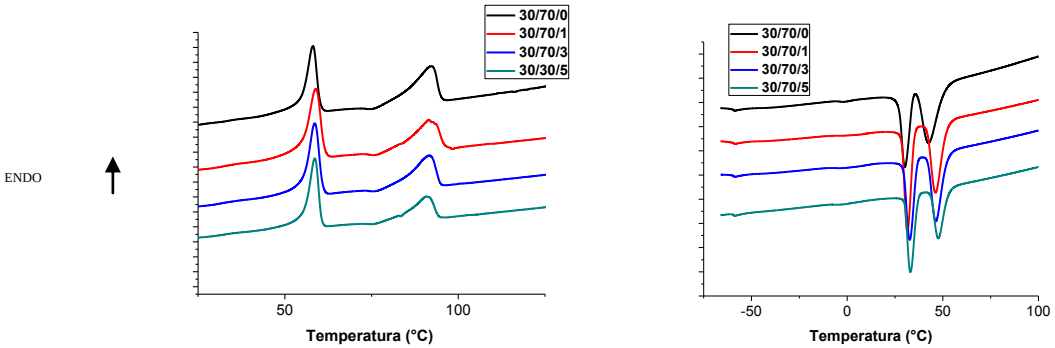
### 5.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial para os corpos obtidos (DSC)

Assim como foi utilizada para os filmes, a calorimetria exploratória diferencial de varredura foi empregada para identificar temperatura de fusão ($T_m$), temperatura de cristalização ($T_c$), e calcular os calores de fusão ($\Delta H_m$) , de cristalização ($\Delta H_c$) e o grau de cristalinidade ($X_C$) da PCL e do PBSA puros e para estes polímeros nas blendas e compósitos estudados. O mesmo software, Pyris Manager, foi utilizado nos cálculos apresentados na tabela 9. O mesmo método para o cálculo do grau de cristalinidade ($X_c$) foi utilizado, através da equação 3 e os valores de $\Delta H_m^0$ (calor de fusão de um polímero hipoteticamente 100% cristalino) retirados da literatura, 116,9 J/g (NIKOLIC; DJONLAGIC, 2001) para o PBSA, baseado nas características e propriedades determinadas pelo autor e para a PCL 136 J/g (AVELLA et al., 2002). As curvas DSC obtidas para as amostras estão representadas nas figuras 30 e 31.




(a) (b)

**Figura 30. Curvas DSC para os corpos obtidos das blendas e compósitos 50/50/0/1/3/5 (a) aquecimento (b) resfriamento.**




(a) (b)

**Figura 31. Curvas DSC para os corpos obtidos das blendas e compósitos 30/70/0/1/3/5 (a) aquecimento (b) resfriamento.**

Os valores de temperatura de fusão ($T_m$) obtidos para os polímeros puros, 59°C para a PCL e 92°C para o PBSA, estão coerentes com os valores fornecidos pelos fabricantes (Tabela 1 e 2) e próximos dos valores encontrados na literatura, as curvas DSC para os polímeros puros e todas as formulações estão no apêndice D (NIKOLIC; DJONLAGIC, 2001; GOFFIN et al.,2012).

Para os compósitos de ambas as composições (50/50 e 30/70) as temperaturas de fusão não foram alteradas com o acréscimo de NWC – g - PCL se comparados com as blendas puras. Os valores de grau de cristalinidade ($X_c$) para a PCL aumentaram e para o PBSA não houve alteração significativa. A tabela 9 mostra um aumento de 55% para 67% no grau de cristalinidade da PCL no caso dos compósitos 50/50 e de 64% para 85% nos compósitos 30/70. Esse aumento na cristalinidade da PCL é acompanhado pelo aumento do calor de fusão e pode ser um indício de incorporação dos NWC – g – PCL afetando a mobilidade e rigidez das cadeias do polímero, ficou claro também a maior interação do NWC – g – PCL com a PCL das blendas, fato que já era esperado (JIANG et al. 2008; HASSAN et al. 2012).

As temperaturas de cristalização da PCL e do PBSA nos compósitos se comparados com as blendas puras não sofreram modificações.

**Tabela 9. Propriedades térmicas-das blendas PCL/PBSA e PCL/PBSA/NWC-g-PCL.**

| Composição da Blenda PCL/PBSA/NWC-g-PCL (%) | $T_m$(°C) | $T_c$(°C) | $\Delta H_m$(J/g) | $\Delta H_c$(J/g) | $X_c$(%) PCL | $X_c$(%) PBSA |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 100/0/0 | 59 | 30 | 71,59 | -57,29 | 52 | --- |
| 0/100/0 | 91 | 47 | 41,29 | -43,38 | --- | 35 |
| 50/50/0 | 57/91 | 31/44 | 37,40/20,58 | -33,16/-19,55 | 55 | 35 |
| 30/70/0 | 58/92 | 30/43 | 26,45/28,43 | -18,74/-25,65 | 64 | 35 |
| 50/50/1 | 59/92 | 32/48 | 34,75/21,64 | -28,85/-21,45 | 51 | 37 |
| 50/50/3 | 59/91 | 32/48 | 45,64/17,82 | -36,30/-18,05 | 67 | 31 |
| 50/50/5 | 60/92 | 32/48 | 45,67/15,87 | -37,07/-13,30 | 67 | 27 |
| 30/70/1 | 59/92 | 31/46 | 31,81/25,38 | -22,44/-23,75 | 78 | 31 |
| 30/70/3 | 59/92 | 33/46 | 30,07/24,35 | -20.64/-24,68 | 74 | 30 |
| 30/70/5 | 59/91 | 33/48 | 34,92/22,30 | -24,37/-21,50 | 85 | 27 |

### 5.3.3. Ensaio Mecânico de Tração dos corpos obtidos

Nas figuras 32 a 35 estão apresentadas as curvas tensão-deformação obtidas através dos ensaios de tração para os polímeros puros, blendas e compósitos obtidos com diferentes teores de reforço.

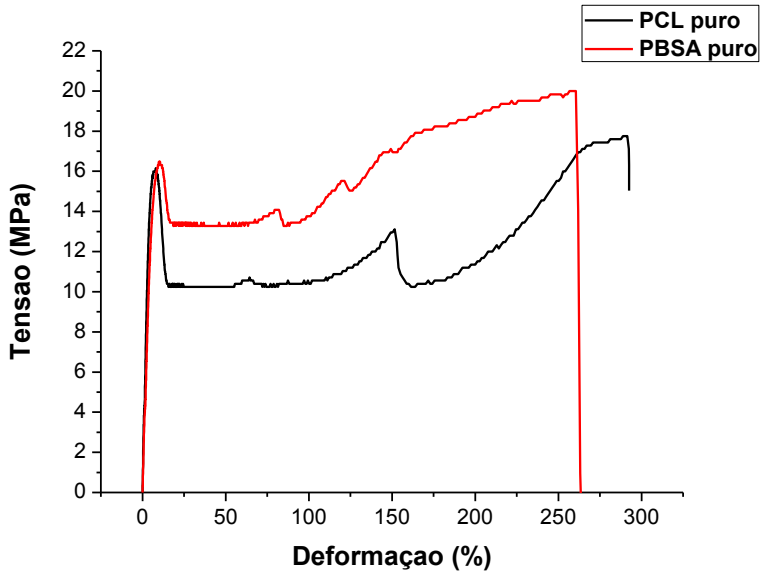



**Figura 32. Curvas tensão-deformação para a PCL e o PBSA puros.**

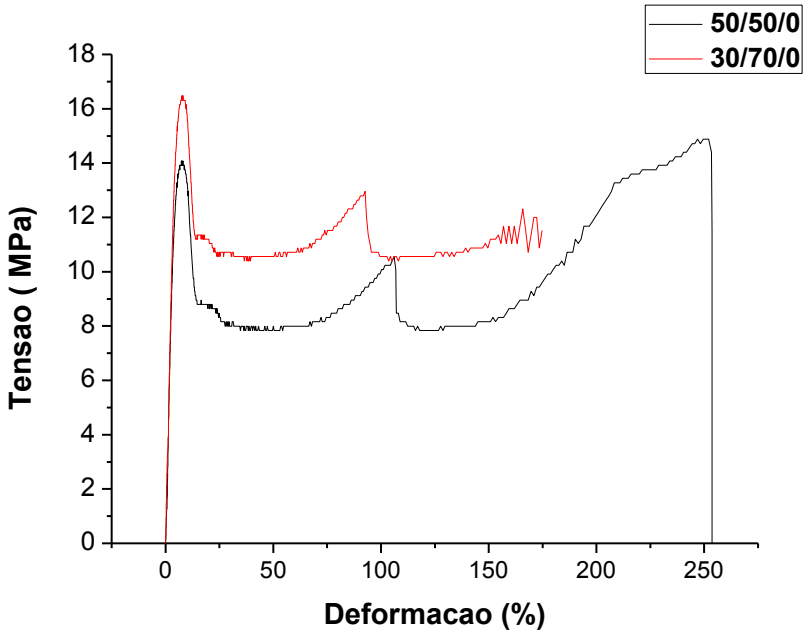


**Figura 33. Curva tensão-deformação para as blendas 50/50 e 30/70 de PCL/PBSA.**

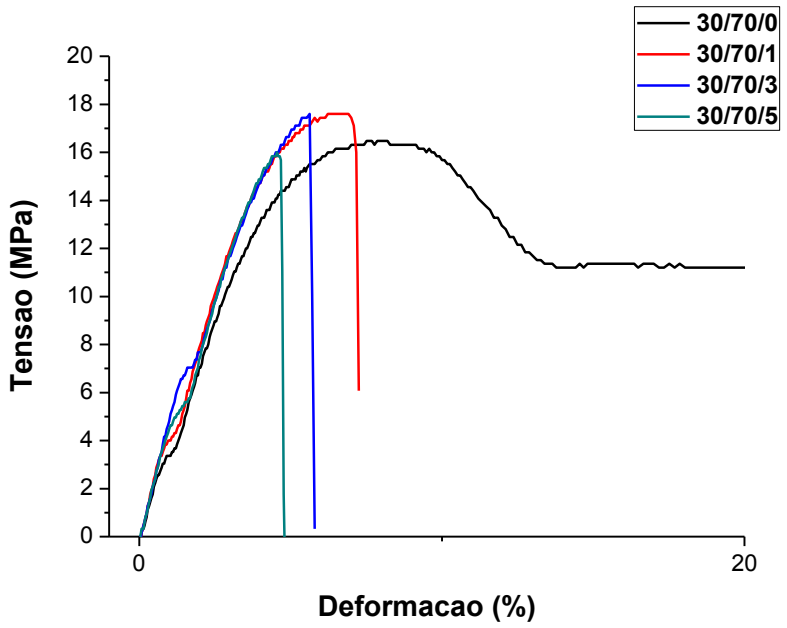



**Figura 34. Curva tensão-deformação para a blenda 30/70 e os compósitos.**

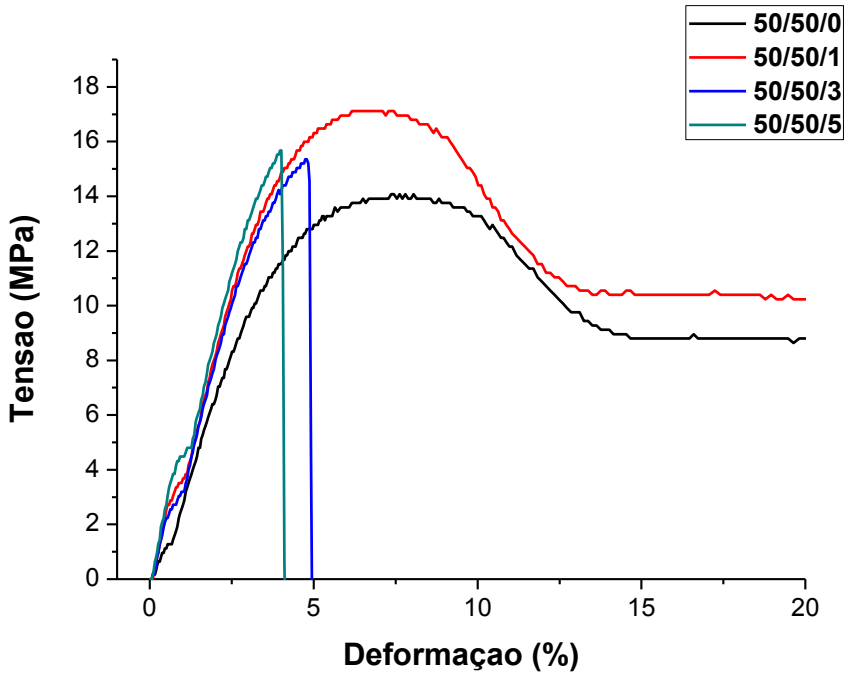



**Figura 35. Curva tensão-deformação para a blenda 50/50 e os compósitos.**

Pode-se observar uma mudança no comportamento mecânico de ambas as blendas (50/50 e 30/70) conforme maiores teores de nanowhiskers enxertados incorporados nas blendas, como o aumento do módulo elástico e uma diminuição na deformação do material, sendo que não houve alteração nos valores de resistência à tração. A maior incorporação de NWC – g – PCL tornou a blenda mais rígida e menos dúctil.

Foram realizados cinco ensaios para cada uma das composições e com os valores obtidos foram calculadas as médias aritméticas e as estimativas de desvio padrão. Os valores médios do módulo elástico, resistência à tração e deformação na ruptura, calculados a partir das curvas tensão-deformação estão apresentados na tabela 10.

**Tabela 10. Propriedades mecânicas dos materiais obtidos.**

| Composição blenda PCL/PBSA/NWC-g-PCL (%) | Módulo Elástico (GPa) | Resistência à Tração (MPa) | Deformação (%) |
|---|---|---|---|
| **100/0/0** | 0,37 ± 0,03 | 16,28 ± 0,70 | 291,00 ± 14,74 |
| **0/100/0** | 0,25 ± 0,01 | 15,99 ± 0,56 | 315,25 ± 24,66 |
| **50/50/0** | 0,34 ± 0,02 | 15,75 ± 1,14 | 217,00 ± 53,24 |
| **30/70/0** | 0,39 ± 0,07 | 17,06 ± 1,41 | 168,00 ± 28,70 |
| **50/50/1** | 0,37 ± 0,03 | 17,55 ± 0,71 | 165,66 ± 40,38 |
| **50/50/3** | 0,54 ± 0,05 | 15,95 ± 1,02 | 4,76 ± 0,54 |
| **50/50/5** | 0,66 ± 0,04 | 15,17 ± 1,60 | 3,68 ± 0,53 |
| **30/70/1** | 0,61 ± 0,03 | 17,34 ± 0,48 | 6,90 ± 0,31 |
| **30/70/3** | 0,56 ± 0,05 | 16,91 ± 0,68 | 5,40 ± 0,48 |
| **30/70/5** | 0,56 ± 0,06 | 16,90 ± 0,69 | 5,40 ± 0,48 |

A PCL pura apresentou um módulo elástico e uma resistência à tração ligeiramente maior que o PBSA puro, que por sua vez possui uma porcentagem de deformação maior (SAKANAKA, 2007).

Em relação às blendas, nota-se que com o aumento de PCL na blenda há uma diminuição do valor do módulo elástico e na resistência à tração, bem como um aumento na deformação da blenda 50/50 se comparada com a 30/70, isso se deve a alta flexibilidade do PCL (CASARIN, 2004).

O efeito de reforço a partir da incorporação dos nanowhiskers pode ter levado ao aumento de quase duas vezes no módulo elástico dos compósitos se comparados com

os polímeros puros e as blendas puras, diminuindo significativamente os valores de porcentagem de deformação (JANOOBI et al., 2010; JIANG et al., 2008; HAQUE et al., 2012; HASSAN et al., 2012).

## 6. CONCLUSÃO

Os nanowhiskers de celulose enxertados com cadeias de PCL foram obtidos. Houve um aumento na estabilidade térmica do NWC quando enxertado, fato que se deve às cadeias de PCL, que possuem maior estabilidade térmica.

Os nanocompósitos foram obtidos a partir de filmes *casting* e corpos de prova moldados por extrusão e injeção.

Dos resultados apresentados para os filmes, a diminuição da estabilidade térmica das blendas era esperada, isso por causa da degradação dos nanowhiskers de celulose enxertados com PCL, que ocorre em temperatura menor. O aumento no grau de cristalinidade da PCL nos compósitos com composição 30/70 pode sugerir a incorporação dos NWC – g – PCL na matriz PCL da blenda, esse aumento no grau de cristalinidade não é observado nos compósitos com composição 50/50. Os resultados das análises de DMTA para os compósitos 50/50 não são conclusivos, pois, pode ter havido sobreposição das curvas tanδ da PCL e do PBSA, já para composição 30/70 os valores de temperatura de transição vítrea foram deslocados para temperaturas maiores.

Para os corpos de prova obtidos a menor estabilidade térmica conforme maiores teores de reforço foi observada, assim como nos filmes. As curvas DSC mostraram que as temperaturas de fusão de ambos polímeros das blendas não sofreram grandes alterações, porém, os valores de grau de cristalinidade aumentaram para a PCL de forma acentuada em ambas composições, resultados que sugerem a incorporação do reforço. Houve ainda um aumento no módulo elástico dos compósitos com maiores teores de NWC – g – PCL.

Uma melhor avaliação poderá ser feita através da análise morfológica das blendas e compósitos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. São Paulo: Manole, 2007.

ALBERTSSON, A. C.; VARMA, I. K. (2002). Aliphatic Polyesters: Synthesis, Properties and Applications. **Degradable Aliphatic Polyesters Advances in Polymer Science,** v.157, p. 1-40.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D 638**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Philadelphia, 1991.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D 6400-04**: Standard Specification for Compostable Plastics. Philadelphia, 2004.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D 6400**: Standard Specification for Compostable Plastics. Philadelphia, 1999.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D 1708**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics by Use of Microtensile Specimens. Philadelphia, 2010.

ARBELAIZ, A. et al. (2006). Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly(ε-caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content. **Carbohydrate Polymers**, v.64, p.224–232.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15448-2**: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis Parte 2: Biodegradação e compostagem - Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15448-1**: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis Parte 1: Terminologia. Rio de Janeiro, 2008.

AVELLA, M. et al. (2002). Preparation of biodegradable polyesters/high-amylose-starch composites by reactive blending and their characterization. **Jornal of Applied Polymer Science**, v.83, p.1432-1442.

AVEROUS, L. **Biodegradable polymers (Biopolymers).** Disponível em: <http://www.biodeg.net/biopolymer.html#bioplastic> . Acessado em: 17 Jan. 2012.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers,** v.56, p.111–122.

BLACHECHEN, L. S. et al. (2013). Interplay of colloidal stability of cellulose nanocrystals and their dispersibility in cellulose acetate butyrate matrix. **Cellulose,** v.20, p.1329-1342.

BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. (2006). Degradação acelerada de suportes de PCL e PLGA em meio alcalino. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, n. 2, p.141-148.

BELLANI, C. F. et al. (2013). **Análise da morfologia e do comportamento mecânico de scaffolds de poli-(ε-caprolactona) eletrofiados reforçados com nanowhiskers de celulose graftizados.** In: XVIII Congresso Brasileiro de Física Médica, São Pedro, São Paulo, 2013.

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

BONDESON, D,; OKSMAN, K. (2007). Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl Alcohol. **Composites: Part A,** v.38, p.2486-2492.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: Ardiber, 2003.

CASARIN, S. A. (2004). **Desenvolvimento e Caracterização de Blendas e de Compostos Empregando Polímeros Biodegradáveis**. 131p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, 2004.

CEMPRE (COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM). **Política nacional de resíduos sólidos**. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/imprensa_detalhe.php?id=OQ==>. Acesso em: 10 Maio 2013.

CETIN, N. S. et al. (2009). Acetylation of Cellulose Nanowhiskers with Vinyl Acetate under Moderate Conditions. **Macromolecular Bioscience**, v.9, p.997–1003.

DE CAMPOS, A. et al. (2013). TPS/PCL Composite Reinforced with Treated Sisal Fibers: Property, Biodegradation and Water-Absorption**. Journal of Polymers and the Environment,** v.21, p.1–7.

DRUZIAN, J. I. et al. (2012). **TPS/PBAT Blends Cellulose Nanowhiskers Nanocomposites**. In: 12th International Conference on Bionanocomposites, Toronto, Canada, 2012.

DUARTE, M. A. T. et al. (2006). Thermal and Mechanical behavior of injection molded poly(3-hidroxybutyrate)/poly (ε-caprolactone) blends. **Materials Research**, v.9, p. 25-27.

DUFRESNE, A. (2009), **Processing of Polymer Nanocomposites using Functionnalized Cellulose Whiskers**. In: The 10th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites, Wisconsin, USA, 2009.

FELISBERTI, M. I. **Apostila de caracterização de blendas poliméricas através de análise térmica e termomecânica** , Unicamp/IQ, 1998.

FRANÇA, T. **Demanda de plásticos biodegradáveis e bioplásticos deve triplicar até 2015**. Disponível em: <http://www.rededoplastico.com.br/1616/demanda-de-plasticos-biodegradaveis-e-bioplasticos-deve-triplicar-ate-2015>. Acesso em: 02 Set. 2012.

FUJIMAKI, T. (1998). Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, p.209-214.

GASSNER, F.; OWEN, A. J. (1994). Physical properties of poly(β-hydroxybutyrate)-poly(ε-caprolactone) blends. **Polymer,** v.35, n.10, p.2233–2236.

GOFFIN A. L. et al. (2011). From Interfacial Ring-Opening Polymerization to Melt Processing of Cellulose Nanowhisker-Filled Polylactide-Based Nanocomposites. **Biomacromolecules**, v.12, p.2456–2465.

GOFFIN A. L. et al. (2012). Polyester-Grafted Cellulose Nanowhiskers: A New Approach for Tuning the Microstructure of Immiscible Polyester Blends. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.4, p.3364−3371.

HABIBI, Y. et al. (2008). Bionanocomposites based on poly(3-caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. **Journal of Materials Chemistry**, v.18, p.5002–5010.

HAQUE, M. M. U. et al. (2012). Functionalization and Compatibilization of Poly(e-caprolactone) Composites with Cellulose Microfibres: Morphology, Thermal and Mechanical Properties. **Macromolecular Materials and Engineering**. v.297, p.985–993.

HASSAN, L. M. et al. (2012) .Polycaprolactone/modified bagasse whisker nanocomposites with improved moisture-barrier and biodegradability properties Journal of Applied **Polymer Science Volume** v.125, n.S2, p.E10–E19.

HORÁCIO, D. do C. et al (2011). **Estudo das propriedades de compostos de amido termoplástico.** In: 11° Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, São Paulo.

JIANG, L. et al. (2008). 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.

JOHN, J.; MANI, R.; BHATTACHARYA, M. (2002). Evaluation of Compatibility and Properties of Biodegradable Polyester Blends. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v.40, p.2003–2014.

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, D. R. (2008) Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites. **Polymer composites**, v.29, p.187 – 107.

JONOOBI, M. et al. (2010). Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. **Composites Science and Technology,** v.70, p.1742–1747.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. (2012). Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites: A Review. **Polymer Engineering & Science**, v.49, p. 1253–1272.

KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, A. H.; YUSRA, A. F. I. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review**. Carbohydrate Polymers,** v.87, n., p.963–979.

KLEMM, D. et al. (2005). Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material**. Angewandte Chemie International Edition**, v.44, p.3358–3393.

LA MANTIA, F. P.; MORREALE, M. (2011). Green composites: A brief review. Composites Part A. **Applied Science and Manufacturing**, v.42, n.6, p.579–588.

LEE, S.; LEE, J. W. (2005). Characterization and processing of Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) with poly(butylene succinate adipate). **Korean-Australia Rheology Journal**, v.2, n.2, p.71-77.

MACHADO, B. A. S. et al. (2012). Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural,** v.42, n.11, p.2085-2091.

MESQUITA, J. P. de et al. (2012). Bio-based nanocomposites obtained through covalent linkage between chitosan and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers,** v.90, p.210-217.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DZRZAL, L. T. (2002). Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world**. Journal of Polymers and the Environment**, v.10, n.1/2, p.19–26.

MORELLI, C. L. et al. (2012). Extraction and Characterization of Cellulose Nanowhiskers from Balsa Wood**. Macromolecular Symposia**, v.319, n., p.191–195.

MORELLI, C. L. et al. (2013). **Chemical modification of cellulose nanocrystals for biodegradable composite with PBAT.** In: 245$^{th}$ ACS Chemical Meeting Conference, New Orleans, Lousiana, USA.

NIKOLIC, M. S.; DJONLAGIC, J. (2001). Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)**. Polymer Degradation and Stability,** v.74, p.263–270.

NITZ, H. et al. (2001). Reactive Extrusion of Polycaprolactone Compounds Containing Wood Flour and Lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v.81, p.1972–1984.

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

OKSMAN, K.; MATHEW, A .P.; SAIN, M. (2009). Novel bionanocomposites: processing, properties and potential applications. **Plastics, Rubber and Composites**, v.38, n.9-10, p.396-405.

PATRÍCIO, P. S. de O. et al. (2013). Increasing the Elongation at Break of Polyhydroxybutyrate Biopolymer: Effect of Cellulose Nanowhiskers on Mechanical and Thermal Properties. **Journal of Applied Polymer Science,** v.127, n.5, p.3613-3621.

QIU, Z. et al. (2005). Miscibility and crystallization behavior of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(3-caprolactone). **Polymer**, v.46, p.11814–11819.

RODIONOVA, G. et al. (2011). Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: improvement of barrier properties for packaging applications. **Cellulose**, v.18, p.127–134.

ROSA, D. S.; PANTANO FLHO, R. **Biodegradação, um ensaio com polímeros**, Ed. Moara, São Paulo, 2003.

SAKANAKA, L. S. (2007). **Confecção de Filmes biodegradáveis de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA) por extrusão**. 139p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Londrina, UEL, 2007.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. (2005). Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field**. Biomacromolecules**, v.6, p.612-626.

SILVA, J. B. A. da; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. (2012). Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Journal of Food Science,** v.77, p.14-19.

SILVA, R. et al. (2009). Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v.32, p.661-671.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. (2009). 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.

SUAVE, J. et al. (2010). Biodegradable microspheres of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ε-caprolactone) loaded with malathion pesticide: preparation, characterization, and in vitro controlled release testing. **Jornal of Applied Polymer Science**, v.117, p. 3419-3427.

TEIXEIRA, E. M. (2011). Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products,** v.33, p.63-66.

TEN, E. (2011**). Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) – cellulose nanowhiskers composites by solution casting.** 201p. Tese (Doutorado) – Washington State University. 2011.

TEODORO, K. B. R. et al. (2011). Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, v.21, n.4, p.280-285.

TSERKI, V. et al. (2006a). Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate). **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p.367-376.

TSERKI, V. et al. (2006b). Development of Biodegradable Composites with Treated and Compatibilized Lignocellulosic Fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.100, p.4703-4710.

WANG, Y.; MANO, J. F. (2007). Biodegradable Poly(L-lactic acid)/Poly(butylene succinate-co-adipate) Blends: Miscibility, Morphology, and Thermal Behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, v.105, p.3204-3210.

WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W.; DIETMAR, W. (2010). The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science**, v.35, p.1217-1256.

WU, C. S. (2012). Characterization and biodegradability of polyester bioplastic based green renewable composites from agricultural residues. **Polymer Degradation and Stability,** v.97, p.64-71.

XIE, Y. et al. (2011). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites: Part A.** v.41, p.806–819.
YUA, L.; DEAN, K.; LI, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. **Prog. Polym. Sci**., v.31, p.576–602.

ZHAO, J. H. et al. (2005). Biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) by *Aspergillus versicolor***. Polymer Degradation and Stability** v.901, p.73-79.

## APÊNDICE A – CURVAS DSC PARA OS FILMES POLIMÉRICOS

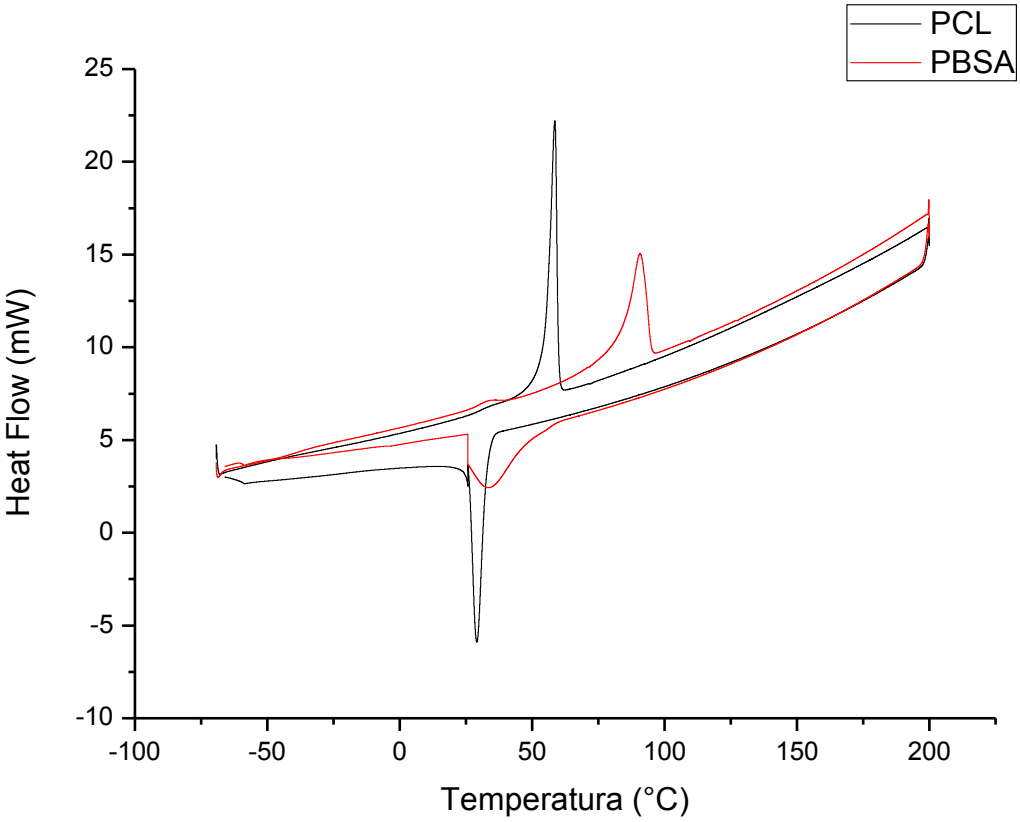



**Figura 1A. Curvas DSC para os filmes de PCL e PBSA puros.**

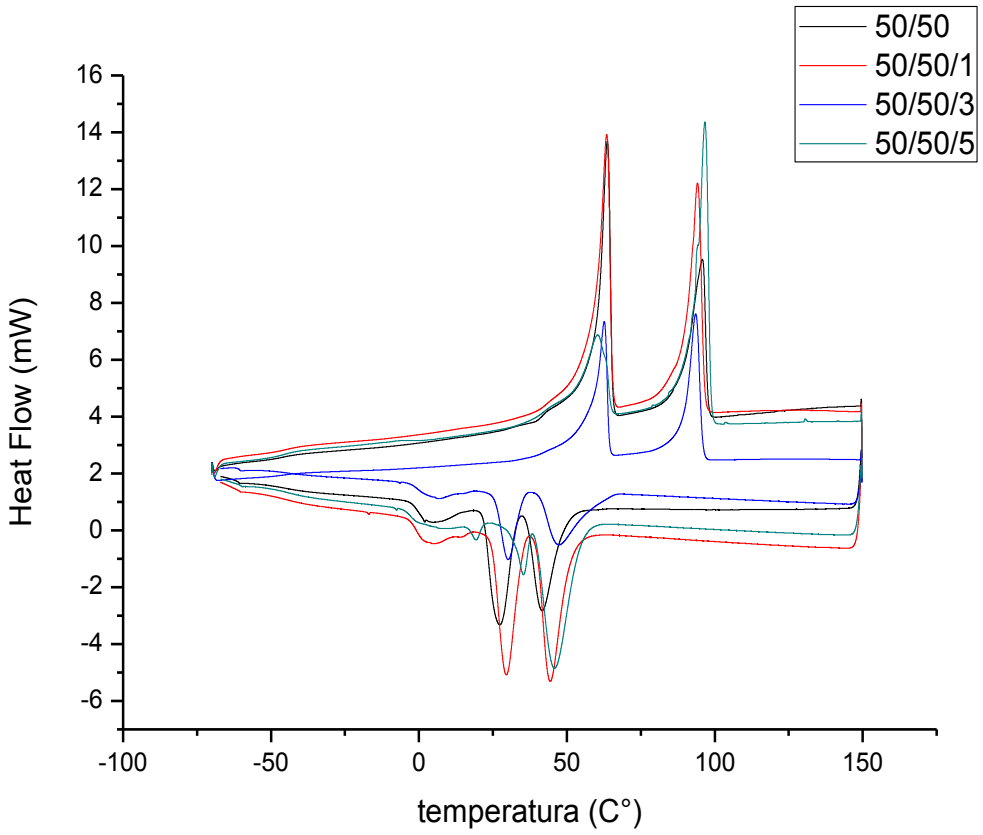



**Figura 2A. Curvas DSC para os filmes das blendas e compósitos 50/50/0/1/3/5.**

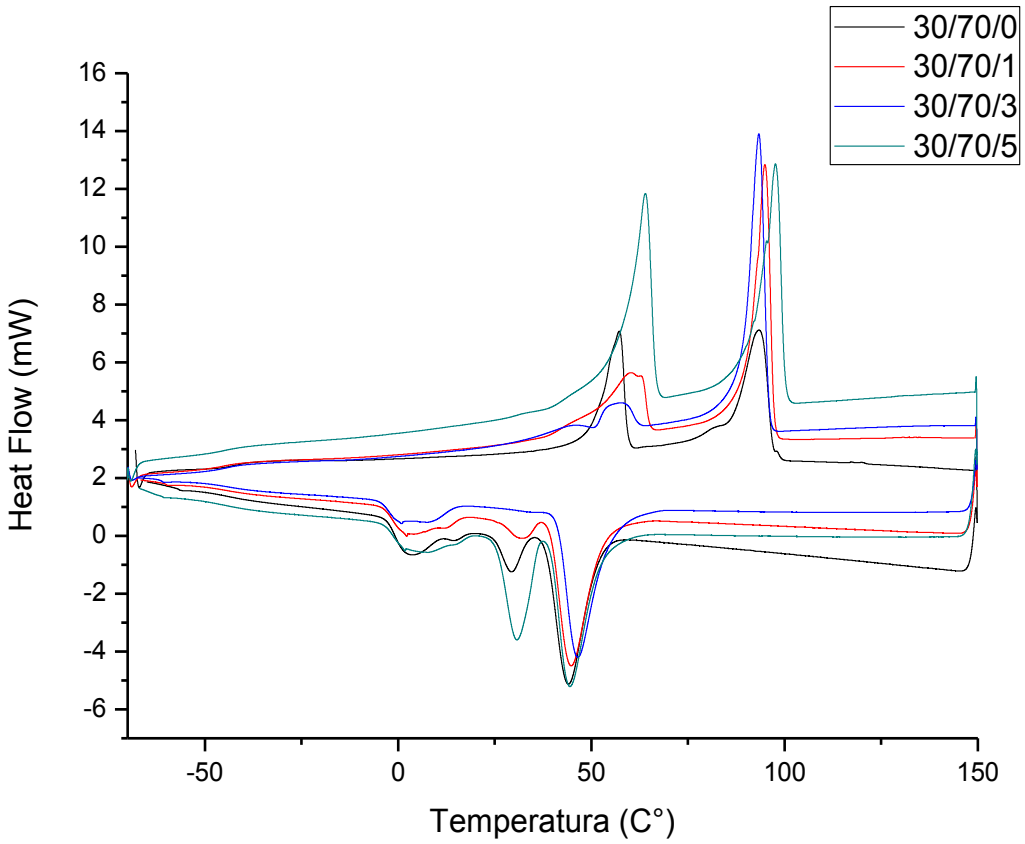



**Figura 3A. Curvas DSC para os filmes das blendas e compósitos 30/70/0/1/3/5.**

## APÊNDICE B – CURVAS DMTA PARA OS FILMES POLIMÉRICOS

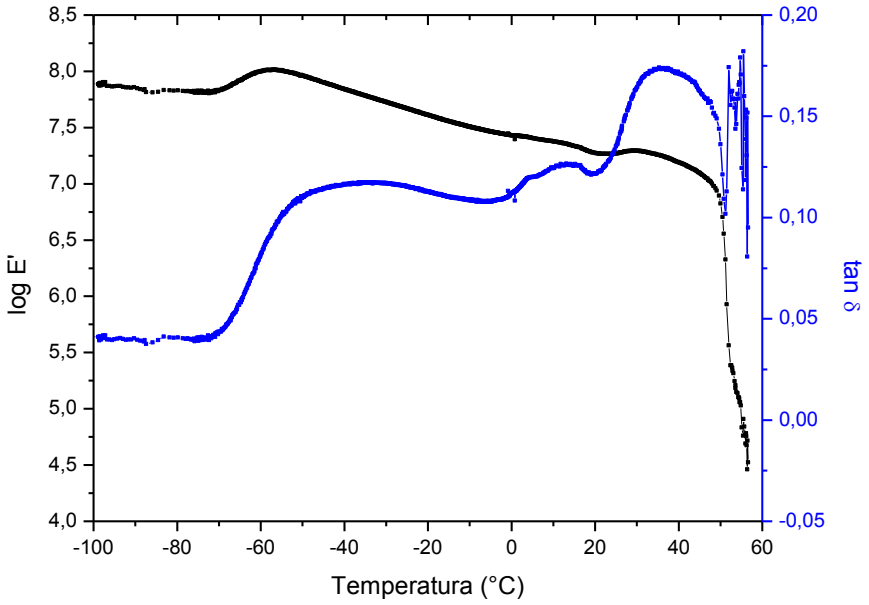



**Figura 1B. Curvas log E' e tanδ para a PCL pura.**

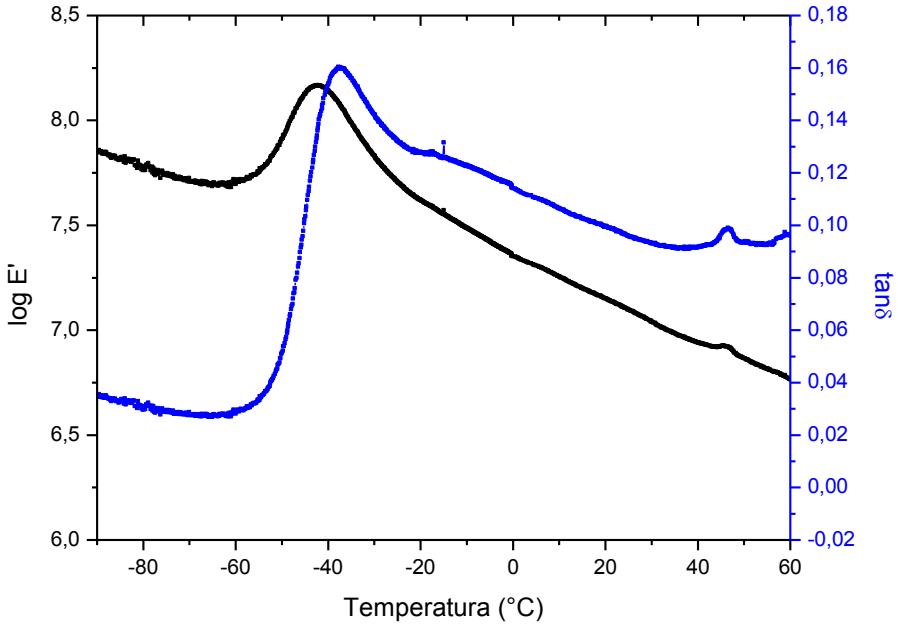



**Figura 2B. Curvas log E' e tanδ para o PBSA puro.**

## APÊNDICE C – CURVAS DE TGA PARA OS CORPOS DE PROVA

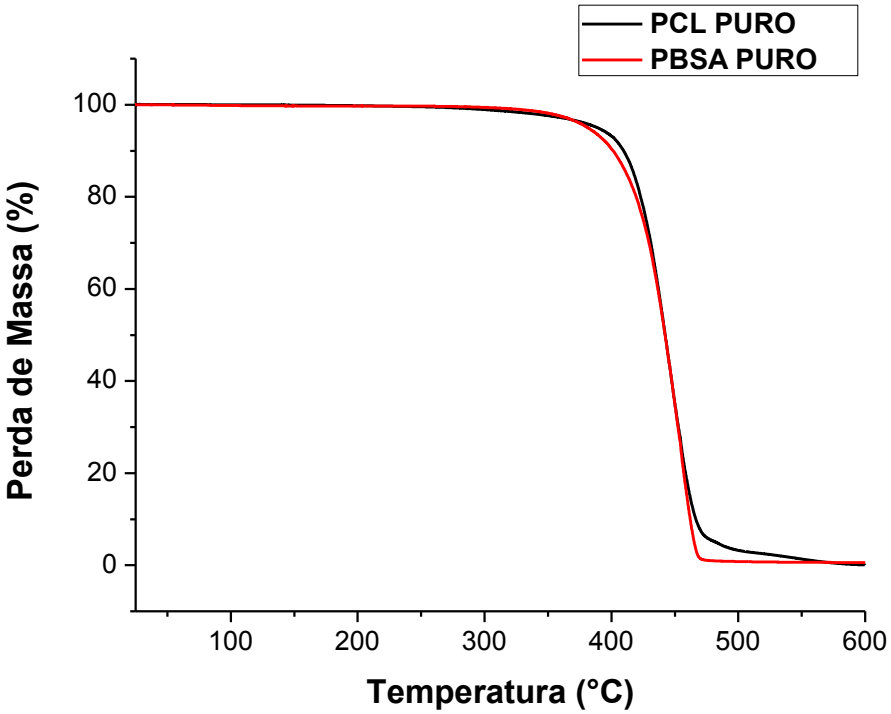



**Figura1C. Curvas de TG para os corpos de prova de PCL e PBSA puros.**

## APÊNDICE D – CURVAS DSC PARA OS CORPOS DE PROVA

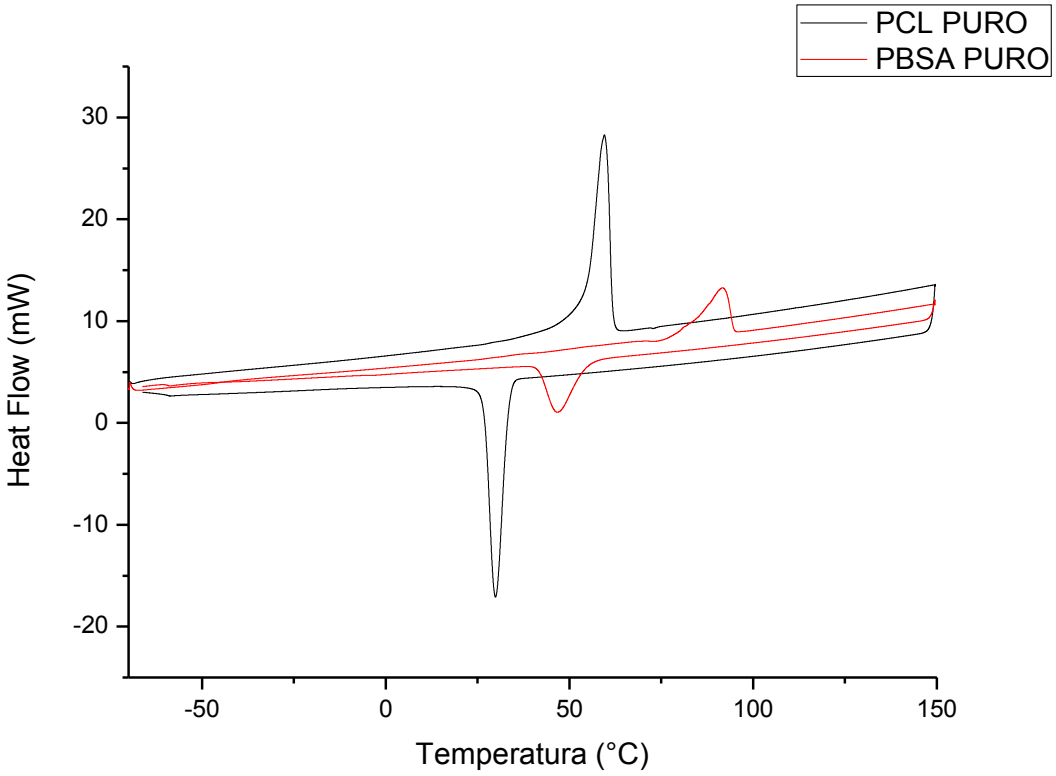



**Figura 1D. Curvas DSC para os corpos de prova de PCL e PBSA puros.**

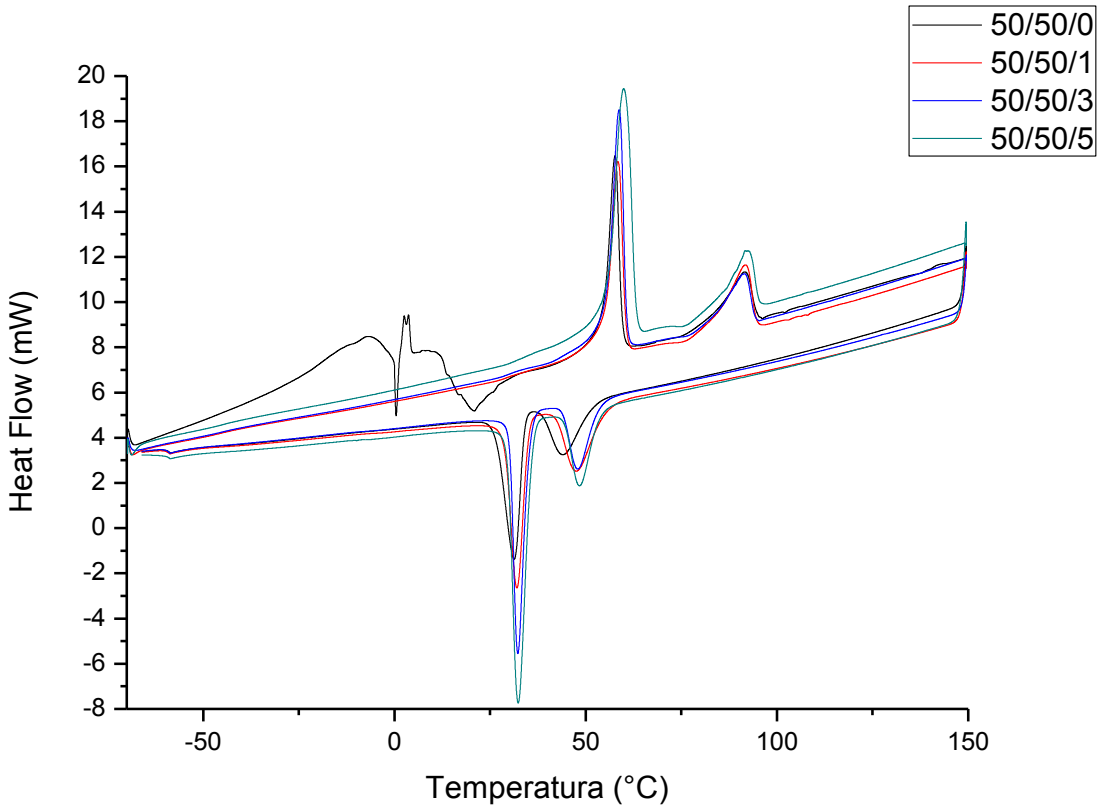



**Figura 2D. Curvas DSC para os corpos obtidos das blendas e compósitos 50/50/0/1/3/5.**

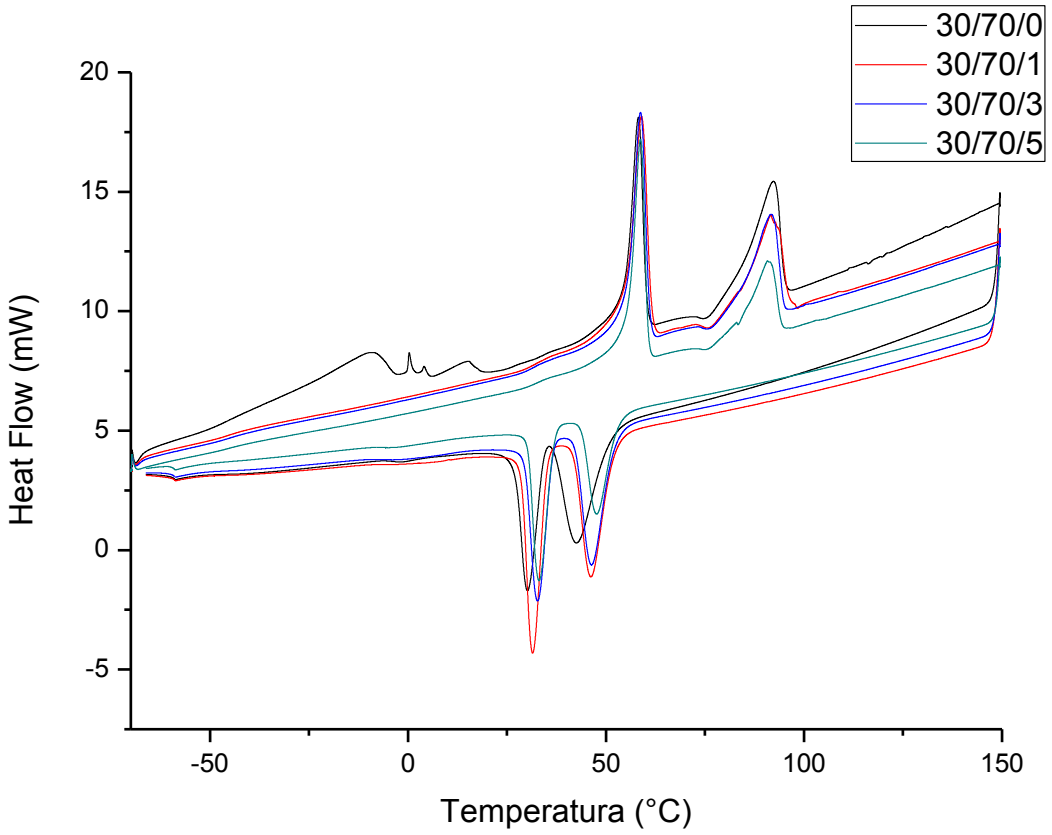



**Figura 3D. Curvas DSC para os corpos obtidos das blendas e compósitos 30/70/0/1/3/5.**