**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

EMANOELE MARIA SANTOS CHIROMITO

**Nanocompósitos de poli(hidroxibutirato) e poli(ácido láctico) reforçados
com celulose nanofibrilada utilizando poli(álcool vinílico) como agente
de incorporação do reforço**

**São Carlos
2021**

EMANOELE MARIA SANTOS CHIROMITO

**Nanocompósitos de poli(hidroxibutirato) e poli(ácido láctico)
reforçados com celulose nanofibrilada utilizando poli(álcool vinílico)
como agente de incorporação do reforço**

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor(a) em Ciências.

Área de concentração:
Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador(a): Antonio José Félix de Carvalho

**São Carlos
2021**

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

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

C532n Chiromito, Emanoele Maria Santos
Nanocompósitos de poli(hidroxibutirato) e poli(ácido láctico) reforçados com celulose nanofibrilada utilizando poli(álcool vinílico) como agente de incorporação do reforço / Emanoele Maria Santos Chiromito; orientador Antonio José Félix Carvalho. São Carlos, 2021.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência 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, 2021.

1. celulose nanofibrilada. 2. poli(hidroxibutirato). 3. poli(ácido láctico). 4. poli(álcool vinílico). 5. nanocompósitos. 6. masterbatch. 7. secagem por atomização. 8. blendas poliméricas. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **EMANOELE MARIA SANTOS CHIROMITO**.

Título da tese: "Nanocompósitos de poli(hidroxibutirato) e poli(ácido láctico) reforçados com celulose nanofibrilada utilizando poli(álcool vinílico) como agente de incorporação do reforço".

Data da defesa: 01/07/2021.

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

Aprovada

Profa. Dra. **Roselena Faez**
Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovada

Prof. Titular: **Luiz Antonio Pessan**
Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovada

Prof. Dr. **Marcelo Aparecido Chinelatto**
Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

Aprovada

Prof. Assoc. **Daniel Pasquini**
Universidade Federal de Uberlândia/UFU)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

***Ao meu irmão Marcelo (in memoriam),
que mesmo distante fisicamente, continua cuidando e me guiando onde quer
que esteja.***

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me dar forças durante todas as adversidades e pelas bênçãos durante todos esses anos de trabalho de doutorado.

À toda minha família, pelo amor, pela compreensão e apoio na carreira que escolhi seguir.

Ao Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho, pela oportunidade, orientação e muitos ensinamentos.

Ao Dr. Rafael Grande, por todo amor, companheirismo e paciência durante essa caminhada. Por nunca me deixar desistir e sempre me motivar a ser uma pessoa melhor.

À Dra. Eliane Trovatti, por tudo que me ensinou desde o início, pelo apoio e paciência.

Ao grupo de polímeros e aos meus amigos do Departamento de Engenharia de Materiais EESC-USP: Ricardo Kramer, Francisco Goyo, Gualter Silva, Jose Sakihama, Dra. Leticia Abdias, Dra. Rosa Simencio Otero e ao professor visitante Alessandro Gandini.

Aos técnicos do laboratório SMM-EESC-USP, Ricardo Gomes, Wagner Rafael Correr e Debora Terezia Balogh (IFSC), pela ajuda nos ensaios realizados;

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da USP- São Carlos pela oportunidade da realização do curso de doutorado colocando à disposição a área experimental e o laboratório.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À Universidade de Bolonha, o Departamento de Engenharia, Química, Materiais e Ambiental; a professora Paola Fabbri, aos pesquisadores Micaela Degli Esposti e Davide Morselli e Giacomo Foli e Alexandro pela oportunidade de realizar pesquisas em seus laboratórios e ajuda na minha estada na Itália.

A todos que colaboraram de uma forma ou outra na realização desde trabalho e na participação de mais uma etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigada a todos!

Você pode fazer se acreditar que pode!

Napoleon Hill

RESUMO

CHIROMITO, E. M. S. **Nanocompósitos de poli(hidroxibutirato) e poli(ácido láctico) reforçados com celulose nanofibrilada utilizando poli(álcool vinílico) como agente de incorporação do reforço.** 163p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

O poli(hidroxibutirato) – PHB – e o poli (ácido láctico) – PLA – são dois poliésteres termoplásticos biodegradáveis com grande potencial para uso em aplicações industriais, sendo viáveis nos principais métodos de processamento. Porém, devido às suas propriedades mecânicas limitadas, necessitam de modificações para melhorar seu desempenho e tornarem-se industrialmente competitivos. O desenvolvimento de nanocompósitos reforçados com matérias primas sustentáveis, como a celulose nanofibrilada (CNF), tem chamado atenção na área da pesquisa e da indústria como material de reforço melhorando as propriedades mecânicas dos materiais finais. Desta forma, a proposta deste trabalho foi desenvolver uma metodologia de preparação de nanocompósitos de matrizes termoplásticas reforçados com CNF utilizando um polímero hidrossolúvel como agente de incorporação das nanofibras. Duas abordagens foram realizadas de modo a promover a incorporação da nanocelulose a partir de sua dispersão em uma matriz hidrossolúvel que seja capaz de formar uma blenda miscível ou uma blenda imiscível (compatível) com a matriz termoplástica. Para isso, foi realizada a preparação de um material concentrado “*masterbatch*”, de CNF em polímero termoplástico hidrossolúvel, o poli (álcool vinílico), na concentração de 75:25 via secagem por atomização que em seguida foi incorporado na matriz via processamento por extrusão na concentração de 95:5. Também foram preparadas a blenda miscível de PHB/PVA e blenda imiscível (compatível) de PLA/PVA plastificadas com glicerol, e nanocompósitos preparados por mistura direta da CNF em suspensão aquosa na matriz processadas por extrusão que foram utilizados como referência neste estudo. As técnicas de caracterização de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico mecânica (DMA), ensaios de tração e flexão e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram empregadas para avaliar o grau de mistura e caracterizar os materiais puros, blendas e nanocompósitos. As análises de DSC e DMA confirmaram a miscibilidade e imiscibilidade das misturas. As micrografias obtidas por MEV mostraram uma boa dispersão e adesão interfacial entre as matrizes e a CNF, esse resultado corroborou com os resultados positivos significativos obtidos pelos ensaios de DMA, ensaio de tração e flexão. Os ensaios de tração e flexão, mostraram um aumento de 36.65% no módulo de Young e 27.27% na tensão de tração de ruptura e de 23.32% no módulo de Young e 45.86% na tensão de flexão de ruptura. O aumento nas propriedades mecânicas do PLA foi de 4.68% no módulo de Young e 10.41% na tensão de tração de ruptura.

Palavras-chave: celulose nanofibrilada, poli(hidroxibutirato), poli(ácido láctico), poli(álcool vinílico), nanocompósitos, masterbatch, secagem por atomização, blendas poliméricas.

ABSTRACT

CHIROMITO, E. M. S. **Nanocomposites of poly(hydroxybutyrate) and poly (lactic acid) reinforced with nanofibrillated cellulose using poly (vinyl alcohol) as reinforcement incorporating agent.** 2021. 163p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Poly (hydroxybutyrate) - PHB - and poly (lactic acid) - PLA - are thermoplastic biodegradable polyesters with great potential for use in industrial applications, being viable in the main processing methods. However, due to its limited mechanical properties, which need modifications to improve their performance and become industrially competitive. The development of nanocomposites reinforced with sustainable raw materials, such as nanofibrillated cellulose (CNF), has attracted attention in the area of research and industry as a reinforcement material, improving the mechanical properties of the final materials. The purpose of this work was to develop a methodology for preparing nanocomposites from CNF reinforced thermoplastic matrices using a water-soluble polymer as an agent for incorporating the nanofibers. Two approaches were carried out in order to promote the incorporation of nanocellulose from its dispersion in a water-soluble matrix that can form a miscible blend or an immiscible blend (compatible) with the thermoplastic matrix. To reach the purpose, a concentrated material was prepared a masterbatch, of CNF in water-soluble thermoplastic polymer, poly (vinyl alcohol) at the concentration of 75:25 by spray drying, which was then incorporated into the matrix at the concentration of 95:5 by extrusion processing. The miscible blend of PHB/PVA and immiscible blend (compatible) of PLA/PVA plasticized with glycerol were also prepared, and nanocomposites prepared by direct mixing of the CNF in aqueous suspension in the matrix processed by extrusion which were used as reference in this study. The techniques for characterization of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), tensile and flexural tests and scanning electron microscopy (SEM) used to evaluate the degree of mixing and to characterize raw materials, blends and nanocomposites. DSC and DMA analyze confirmed the miscibility and immiscibility of the mixtures. The micrographs obtained by SEM showed a good dispersion and interfacial adhesion between the matrices and the CNF, the result corroborated with the significant positive results obtained by the DMA tests, tensile and flexural tests. The tensile and flexural tests, with an increase of 36.65% in the Young's modulus and 27.27% in the tensile strength of rupture and 23.32% in the Young's modulus and 45.86% in the flexural strength. The increase in the mechanical properties of the PLA was 4.68% in Young's modulus and 10.41% in the tensile strength.

Keywords: Nanofibrillated cellulose, poly(hydroxybutyrate), poly(lactic acid), poly(vinyl alcohol), nanocomposites, masterbatch, spray drying, polymer blends.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da metodologia de preparação de nanocompósitos desenvolvida neste trabalho. Fonte: Autoria Própria.	16
Figura 2. Estrutura química geral dos poli(hidroxialcanoatos) (PHA).	17
Figura 3. Micrografia eletrônica de transmissão de finas seções de células recombinantes de <i>Ralstonia eutropha</i> com grânulos de poli(hidroxialcanoato) (PHA). Fonte: Sudesh et al. (2000, p.1507), apud Rivera-Briso e Serrano-Aroca (2018, p.2) [36].	18
Figura 4. Estrutura química do poli (3-hidroxibutirato) (PHB).	19
Figura 5. Fluxograma da produção do PHB Biocycle.	22
Figura 6. Estrutura dos isômeros do ácido láctico.	27
Figura 7. Configurações isoméricas do PLA.	28
Figura 8. Diagrama de fluxo dos processos de polimerização do PLA. Fonte: Adaptado de [75,76].	30
Figura 9. Processo de produção do ácido láctico realizado pela empresa NatureWorks®. Fonte: Adaptado de [62].	32
Figura 10. Processo de formação de lactídeo e polilactídeo pela empresa NatureWorks®. Fonte: Adaptado de [62].	32
Figura 11. Projeção de crescimento na produção global de bioplásticos.	33
Figura 12. Estrutura química do PVA a) parcialmente hidrolisado e b) totalmente hidrolisado. Fonte: [102]	40
Figura 13. Representação esquemática da sequência de reação utilizada na produção industrial de PVA. Fonte: Adaptado de [103]	41
Figura 14. Efeito da massa molar e do grau de hidrólise nas propriedades físicas do PVA. Fonte: Adaptado de [104]	42
Figura 15. Estrutura química do glicerol.	46
Figura 16. Estrutura química da celulose e sua unidade repetitiva, celobiose. Grau de polimerização (DP) = $2n+2$	47
Figura 17. Celulose nanofibrilada idealizada mostrando uma das configurações sugeridas das regiões cristalina e amorfa. Fonte: [121]	47
Figura 18. Esquema de a localização das fibras de celulose e celulose nanofibrilada na madeira. Fonte: [109]	48
Figura 19. Diagrama de equilíbrio de fases: (a) UCST, (b) LCST e (c) a dependência da energia livre de mistura de acordo com a composição e temperaturas acima e abaixo do valor crítico. Fonte: [141]	57

Figura 20. Esquemas gráficos das mudanças esperadas de sinais de transição vítrea de misturas de polímeros binários sendo as misturas: (a) Miscíveis (b) Parcialmente Miscíveis e (c) Imiscíveis. Fonte: [139].....	61
Figura 21. Equipamento de secagem por atomização - "spray dryer" e seus componentes.	68
Figura 22. Diagrama esquemático de uma extrusora comum como seus componentes principais e os perfis de rosca simples e dupla-rosca. Fonte: Adaptado de https://suthaimachine.com/2016/10/25/single-screw-extrusion/ e https://ppemachine.weebly.com/twin-screw-extruder-03.html	72
Figura 23. Perfil geométrico de uma rosca simples de extrusão: parâmetros da geometria e as três zonas da rosca. Fonte: Adaptado de [192].....	74
Figura 24. Micrografias mostrando o efeito das diferentes concentrações de celulose nanofibrilada na seção transversal de impacto de nanocompósitos de PHB/CNF: (a) PHB puro, (b) 1% CNF, (c) 3% CNF, (d) 5% CNF. Fonte: [201]	78
Figura 25. Superfícies fraturadas de (a) PLA-CNW, (b) PLA-CNW-S5, (c) PLA-CNW-S10 e (d) PLACNW-S20 mostrando uma dispersão melhorada dos wiskers na matriz de PLA conforme o teor de surfactante. Fonte: [204]	80
Figura 26. Curvas tensão-deformação de compósitos MFC/PLA em diferentes teores de fibra. A porcentagem indica o conteúdo de fibra MFC. Fonte: [197]	81
Figura 27. Esquema de preparação por mistura direta dos nanocompósitos.	85
Figura 28. Diagrama dos principais componentes do equipamento. Fotografia do equipamento spray dryer instalado no Departamento de Materiais e Manufatura no Laboratório de Polímeros da USP de São Carlos. Fonte: Autoria Própria.	87
Figura 29. Esquema de preparação dos nanocompósitos pelo método de preparação por masterbatch. Fonte: Autoria Própria.	89
Figura 30. Masterbatch de PVA/CNF: (a) pó obtido pela secagem por atomização e (b)PVA/CNF prensado. Fonte: Autoria Própria.	93
Figura 31. Micrografias das partículas de PVA/CNF: (a) visão geral da amostra das partículas, (b) partículas com superfície lisa, (c) partículas ocas na amostra, (d) Partícula com superfície rugosa, (e) Partículas menores no interior das partículas rugosas e (e)Partícula lisa com CNF na superfície com nanofibras aparente. Fonte: Autoria Própria.	95
Figura 32. Esquema da geração de gotas no atomizador, microscopia da morfologia das partículas de PVA/CNF e imagem do masterbatch (pó branco no canto direito) obtido na secagem. Fonte: Autoria Própria.	96

Figura 33. Amostras prensadas (a) PHB puro, (b) blenda PHB/PVA/glicerol, (c) nanocompósito PHB/CNF e (d) nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol. Fonte: Autoria Própria.....	97
Figura 34. FTIR dos materiais puros, blenda e nanocompósitos obtidos pelos dois métodos (mistura direta e masterbatch). Fonte: Autoria Própria.	99
Figura 35. Espectro de FTIR ampliado na região entre 600 e 1800cm ⁻¹ . Fonte: Autoria Própria.....	100
Figura 36. Curvas de TGA e DTGA para materiais puros, blenda e nanocompósitos..	102
Figura 37. Curvas de aquecimento da segunda varredura de DSC dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.	105
Figura 38. Curvas de E' em função da temperatura no DMA dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.....	107
Figura 39. Curvas de Tan δ em função da temperatura no DMA dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.	108
Figura 40. Curvas tensão de tração versus deformação do PHB puro, blenda PHB/PVA/glicerol, nanocompósito PHB/CNF e nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol.	110
Figura 41. Curvas tensão de flexão versus deformação do PHB puro, blenda PHB/PVA/glicerol, nanocompósito PHB/CNF e nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol.	112
Figura 42. Micrografias obtidas via MEV: (a) e (b) superfície de fratura frágil do PHB puro, (c) filme fino de CNF seco por <i>casting</i> e (d) partículas de CNF obtidas pela secagem por atomização.	114
Figura 43. Micrografias das superfícies de fratura frágil obtidas via MEV: (a) blenda PHB/PVA/glicerol, (b) detalhes da superfície de fratura da blenda, (c) blenda após extração em água da fase dispersa e (d) detalhes da superfície após a extração.	115
Figura 44. Micrografias das superfícies de fratura frágil obtidas via MEV: (a) nanocompósito PHB/CNF por mistura direta, (b) nanocompósito PHB/CNF imagem no modo de elétrons retroespalhados, (c) e (d) aglomerados de CNF na superfície em duas ampliações.....	116
Figura 45. Micrografias das superfícies de fratura frágil obtidas via MEV: (a) e (b) nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol, (c) e (d) nanocompósito após a extração em água da fase dispersa, (e) e (f) detalhes nos vazios após a extração, (g) e (h) rede de CNF aderida a matriz.	118

Figura 46. Amostras prensadas (a) PLA puro, (b) blenda PLA/PVA/glicerol, (c) nanocompósito PLA/CNF e (d) nanocompósito PLA/PVA/CNF/glicerol. Fonte: Autoria Própria.....	119
Figura 47. FTIR dos materiais puros, blenda e nanocompósitos obtidos pelos dois métodos (mistura direta e masterbatch). Fonte: Autoria Própria.....	121
Figura 48. Espectro de FTIR ampliado na região entre 600 e 1800cm ⁻¹	122
Figura 49. Curvas de TGA e DTGA para materiais puros, blenda e nanocompósitos..	124
Figura 50. Curvas de aquecimento da segunda varredura de DSC dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.....	127
Figura 51. Curvas de E' em função da temperatura no DMA dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.	129
Figura 52. Curvas de Tan δ em função da temperatura no DMA dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.....	130
Figura 53. Curvas tensão de tração versus deformação do PLA puro, blenda PLA/PVA/glicerol, nanocompósito PLA/CNF e nanocompósito PLA/PVA/CNF/glicerol.	131
Figura 54. Micrografias das superfícies de fratura frágil obtidas via MEV: (a) e (b) PLA puro e ampliação da superfície, (c) e (d) blenda PHB/PVA/glicerol e ampliação da superfície (e) blenda após a extração em água da fase dispersa e (f) detalhes da superfície após a extração.....	133
Figura 55. Micrografias das superfícies de fratura frágil obtidas via MEV: (a) nanocompósito PLA/CNF por mistura direta, (b) ponto de maior aglomeração na amostra, (c) e (d) aglomerados de CNF na superfície em duas ampliações.	135
Figura 56. Micrografias das superfícies de fratura frágil obtidas via MEV: (a) e (b) nanocompósito PLA/PVA/CNF/glicerol, (c) e (d) nanocompósito detalhes da superfície em duas ampliações, (e) e (f) nanocompósito após extração em água da fase dispersa, (g) detalhes nos vazios após a extração e (h) rede de CNF aderida a matriz.	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas e mecânicas do PHB.....	25
Tabela 2. Momentos marcantes no histórico de desenvolvimento do PLA.....	29
Tabela 3. Características mecânicas à temperatura ambiente do PLA e de polímeros convencionais.	37
Tabela 4. Produtos baseados em PLA: segmentos e aplicações.....	39
Tabela 5. Classificação da viscosidade e grau de polimerização do PVA.....	43
Tabela 6. Descrição de polpa de celulose e nanoceluloses.....	51
Tabela 7. Perfis de aquecimento utilizados no processamento por extrusão e a temperatura de prensagem.....	86
Tabela 8. Perfis de aquecimento utilizados no processamento por extrusão dos nanocompósitos e das blendas e a temperatura de prensagem.	90
Tabela 9. Dados de TGA dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.	103
Tabela 10. Determinação quantitativa dos materiais na blenda e nanocompósitos.	104
Tabela 11. Dados obtidos a partir das curvas de DSC dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.....	105
Tabela 12. Dados das temperaturas de transição obtidos nas curvas de Tan δ	109
Tabela 13. Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração do PHB puro, blenda e nanocompósitos.....	111
Tabela 14. Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de flexão do PHB puro, blenda e nanocompósitos.....	113
Tabela 15. Dados de TGA dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.	125
Tabela 16. Determinação quantitativa dos materiais na blenda e nanocompósitos.	126
Tabela 17. Dados obtidos a partir das curvas de DSC dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.....	127
Tabela 18. Dados das temperaturas de transição vítrea obtidos nas curvas de Tan δ	130
Tabela 19. Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração do PLA puro, blenda e nanocompósitos.....	132

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASMT - American Society for Testing and Materials

CNF - Celulose nanofibrilada

DMA – Análise térmica dinâmico-mecânica

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

FDA - Food and Drug Administration

FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Gli – Glicerol

LA - Ácido Láctico

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MFC - Microfibrilas de celulose

NCC – Nanocristais de celulose

NFC - Nanofibrilas de celulose

P- Pressão

PCL- Policaprolactona

PGA - poli(ácido glicólico)

PEAD- Polietileno de alta densidade

PEG- Poli(etileno glicol)

PET - Poli(tereftalato de etileno)

PHA - Poli (hidroxi alcenoatos)

PHB - Poli (3-hidroxibutirato)

PHBV - Poli (hidroxibutirato valerato)

PLA - Poli (ácido láctico)

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

PP – Polipropileno

PS - Poliestireno

PVA - Poli (vinil álcool)

TEMPO - (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina)

T - Temperatura absoluta

T_c - Temperatura de cristalização

T_d – Temperatura de degradação

T_m - Temperatura de fusão

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA - Análise Termogravimétrica

USP - Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Objetivos	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Poli(hidroxialcanoatos) (PHA)	17
2.2. Poli(3-hidroxiбутирато) (PHB)	19
2.2.1. Síntese e produção industrial do PHB	20
2.2.2. Propriedades e aplicações do PHB	23
2.3. Poli (ácido láctico) (PLA).....	27
2.3.1. Síntese e produção industrial do PLA.....	29
2.3.2. Propriedades e aplicações do PLA	34
2.4. Poli(álcool vinílico) (PVA).....	40
2.5. Plastificantes.....	44
2.5.1. Glicerol	45
2.7. Celulose	46
2.7.1. Celulose Nanofibrilada	50
2.9. Blendas Poliméricas	54
2.9.1. Estado de mistura de blendas poliméricas	55
2.10. Compósitos e nanocompósitos poliméricos.....	61
2.10.1. Nanocompósitos com reforço de fibras naturais	63
2.10.2. Métodos de preparação de nanocompósitos	64
2.11. Métodos de secagem	67
2.11.1. Secagem por atomização ou Spray drying	67
2.12. Masterbatch.....	69
2.13. Extrusão.....	71
2.14. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	74
2.14.1. Blendas de PHB	74
2.14.2. Blendas de PLA	76
2.14.1. Nanocompósitos de PHB	77
2.14.2. Nanocompósitos de PLA.....	79
3. MATERIAIS E MÉTODOS	83
3.1. Materiais	83
3.2. Desenvolvimento experimental.....	84
3.2.1. Preparação de nanocompósitos de matrizes termoplásticas com CNF por mistura direta dos componentes em processamento no estado fundido.	84
3.2.2. Preparação de masterbatch - partículas de polímero hidrossolúvel (PVA) com celulose nanofibrilada através da secagem por atomização.....	86
3.2.3. Preparação de nanocompósitos de matrizes termoplásticas com CNF por mistura do masterbatch em processamento no estado fundido.	88
3.2.4. Preparação das blendas de PHB/PVA e PLA/PVA	89

3.3. Caracterização dos materiais.....	90
3.3.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ...	90
3.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	90
3.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	91
3.3.4. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)	91
3.3.5. Ensaio Mecânico de tração	91
3.3.5. Ensaio Mecânico de flexão.....	92
3.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	92
4. RESULTADOS PARTE I – NANOCOMPÓSITOS DE POLI (3- HIDROXIBUTIRATO).....	93
4.1. Aspecto visual	93
4.1.1. “Masterbatch”- Partículas de PVA/CNF	93
4.1.2. PHB puro, blenda de PHB/PVA/glicerol, nanocompósitos de PHB/CNF e nanocompósitos de PHB/PVA/CNF glicerol.....	97
4.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	98
4.3. TGA.....	101
4.4. DSC.....	104
4.5. DMA	106
4.6. Ensaio de tração	109
4.7. Ensaio de flexão	112
4.8. MEV.....	113
5. RESULTADOS PARTE II – NANOCOMPÓSITOS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO)	119
5.1. Aspecto Visual	119
5.1.1. PLA puro, blenda de PLA/PVA/glicerol, nanocompósitos de PLA/CNF e nanocompósitos de PLA/PVA/CNF glicerol	119
5.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .	120
5.2. TGA.....	124
5.3. DSC.....	126
5.4. DMA	128
5.5. Ensaio de tração	131
5.6. MEV.....	132
6. CONCLUSÕES	139
7. TRABALHOS FUTUROS	141
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de nanocompósitos com materiais de reforço sustentáveis, renovável de alto desempenho, como a celulose nanofibrilada (CNF) e a celulose nanocristalina (CNC) [1], tem despertado muita atenção nos últimos anos, devido ao seu baixo custo, baixa densidade, biodegradabilidade, abundância, além de propriedades físico-químicas distintas, incluindo material de elevado desempenho [1–3]. Contudo, a natureza hidrofílica e a morfologia das fibras e nanofibras de celulose tendem a dificultar a sua incorporação em matrizes termoplásticas como: o poli (3-hidroxibutirato) (PHB) e o poli (ácido láctico) (PLA) entre outras [4, 5]. Essa dificuldade está associada à aglomeração das fibras quando passam pelo processo de secagem e constitui um dos maiores desafios tecnológicos para a produção de compósitos com polpa de celulose e nanocompósitos com celulose nanofibrilada e celulose nanocristalina. Como resultado temos a dispersão heterogênea das fibras na matriz, comprometendo suas propriedades mecânicas e dificuldade no processamento [6–9]. A formação de aglomerados, torna-se ainda maior quando a celulose é utilizada em sua forma completamente seca, estado no qual as fibras encontram-se já entrelaçadas, o que impede a sua dispersão por meio de técnicas convencionais [10, 11].

Diversos métodos tem sido utilizados para ampliar o potencial de uso das fibras de celulose, tanto no sentido de melhorar a compatibilidade com a matriz [12–14] como para impedir a sua aglomeração e facilitar a dispersão em matrizes apolares, em geral de polímeros termoplásticos [8, 9, 15]. Dentre os métodos estão a modificação química e física superficial conduzida em geral em solventes orgânicos, entre outros métodos [12, 16, 17]. Outro aspecto do estudo com nanoceluloses é desenvolver um método de preparação dos compósitos apropriado para utiliza-las como material de reforço sem que este forme aglomerados [14, 18–22]. O processo mais simples envolve o uso de matrizes solúveis em água que permitem a secagem direta de uma suspensão de fibras em uma solução aquosa da matriz, trabalhos realizados utilizaram polímeros como amido, poli(álcool vinílico) e o poli(etileno glicol) [5, 23–27].

Para matrizes não solúveis em água, de modo geral, são empregados métodos mais complexos, envolvendo reações químicas e/ou processos dispendiosos, que na

maioria das vezes alteram as propriedades da celulose, comprometendo suas aplicações. Além das dificuldades de dispersão das CNF, têm-se também as limitações das matrizes. O PHB e o PLA são polímeros termoplásticos biodegradáveis com grande potencial de aplicação industrial podendo competir com polímeros tradicionais como o polietileno e poliestireno, porém alguns fatores restringem suas aplicações na prática como a sua fragilidade e processamento, devido a sua estreita janela de processamento uma vez que sofre degradação térmica quando aquecidos a temperaturas próximas de sua temperatura de fusão (T_m), o que vem a limitar a sua utilização, além do seu custo de produção [19, 28–30].

Vale a pena mencionar, que além dos compósitos, a combinação de dois ou mais polímeros pode formar blendas, e essa é uma forma de aprimorar e diversificar as propriedades de polímeros já conhecidos. A combinação destes materiais permite obter um material com propriedades superiores as propriedades dos materiais isolados puros. Tais combinações como as blendas poliméricas, compósitos e nanocompósitos podem diminuir custos de produção, reduzir o período de desenvolvimento de um novo material, dispensa a construção de novas unidades de polimerização (no caso de blendas), melhorar suas propriedades físicas, gerar valor agregado ao produto e ampliar sua gama de aplicações [31].

A proposta desta tese é o desenvolvimento de uma nova estratégia para a preparação de nanocompósitos reforçados com CNF em matrizes termoplásticas. Para isso utilizamos estratégias de modo a promover a incorporação da CNF em suspensão aquosa a partir de sua dispersão em uma matriz hidrossolúvel que seja capaz de formar uma blenda miscível ou uma blenda imiscível (compatível) com a matriz termoplástica.

Os sistemas estudados neste trabalho foram a blenda miscível de PHB/PVA e a blenda imiscível/compatível de PLA/PVA, para a realização da incorporação da CNF realizou-se a preparação de um material concentrado (“*masterbatch*”) de CNF e o PVA 80% hidrolisado como agente carregador, essa mistura foi seca pela técnica de secagem por atomização e após plastificado com glicerol que apresenta um papel duplo de afastar as nanofibras de celulose reduzindo o efeito aglomerante e atuar como plastificante na mistura melhorando seu processamento. O material concentrado foi plastificado com glicerol e então incorporado nas matrizes via processamento por extrusão. Para melhor estudo da metodologia desenvolvida foram preparados nanocompósitos de PHB/CNF e PLA/CNF e as blendas PHB/PVA/glicerol

e PLA/PVA/glicerol como material de referência nesse estudo. O método realizado neste trabalho é uma proposta alternativa e inovadora para a preparação de nanocompósitos reforçados com a CNF, por meio de um processo que pode ser utilizado futuramente em grande escala e, portanto, com potencial de aplicação industrial.

1.1. Objetivos

O objetivo do presente estudo foi propor novos métodos para a preparação de nanocompósitos de matrizes termoplásticas como o poli(hidroxibutirato) e o poli(ácido láctico) reforçados com celulose nanofibrilada. Para isso, duas estratégias foram empregadas e fundamentadas em princípios diferentes, sendo que em ambos os casos a nanocelulose foi empregada a partir da suspensão aquosa, e foi utilizado um polímero “carregador” solúvel em água que seja capaz de impedir a aglomeração e como consequência fez parte da composição final termoplástica:

- i) Promover a incorporação da celulose nanofibrilada a partir de uma dispersão em uma matriz hidrossolúvel que seja capaz de formar uma blenda miscível com o polímero de interesse. Nesse caso o sistema a ser estudado é o PHB/PVA;
- ii) Promover a incorporação por meio de uma blenda imiscível (compatível) de PLA/PVA.

As seguintes etapas foram investigadas de modo a atingir os objetivos planejados:

- i) Mistura direta da suspensão de CNF nas matrizes de PHB e PLA, por processamento via extrusão;
- ii) Preparação de um “*masterbatch*” de polímero hidrossolúvel (miscível ou imiscível com a matriz), o PVA que tem como função atuar como agente carregador das CNF, o *masterbatch* foi obtido através da secagem por atomização, e posteriormente plastificado com glicerol;

- iii) Incorporação do “*masterbatch*” obtido na secagem por atomização nas matrizes termoplásticas via processamento por extrusão.
- iv) Analisar o efeito da incorporação da celulose nanofibrilada através dos métodos desenvolvidos, e comparar o efeito de reforço com os compósitos por mistura direta e blends processados por fusão.

A figura 1 apresenta um esquema do método realizado neste trabalho.

Figura 1. Esquema da metodologia de preparação de nanocompósitos desenvolvida neste trabalho. Fonte: Autoria Própria

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poli(hidroxicanoatos) (PHA)

Poli(hidroxicanoatos) (PHA) são poliésteres naturais de hidroxicanoatos (HAs), esses polímeros alifáticos e quirais são classificados de acordo com o número de carbonos que constitui o seu grupo funcional R [32, 33]. A estrutura química geral dos PHA pode ser observada na figura 2.

Figura 2. Estrutura química geral dos poli(hidroxicanoatos) (PHA).

Os PHA são sintetizados por microrganismos, a partir da fermentação de carboidratos, lipídios, alcanos, alenos e ácidos alcanóicos [31]. Dentre esses microrganismos estão as bactérias gram-positivas, fotossintéticas aeróbias (cianobactérias), anaeróbias (bactérias púrpuras sem enxofre e sulfúrico), bactérias gram-negativas [28]. Essas bactérias são cultivadas em ambientes altamente controlados e servem como compostos intracelulares de armazenamento de carbono e energia [34, 35]. Os PHAs são preenchidos por bactérias como inclusões citoplasmáticas que são insolúveis em água e seu número e tamanho variam de acordo com cada espécie. As bactérias produzem grânulos quando submetidas a uma condição de crescimento em um ambiente desequilibrado de alguns elementos como, excesso de fonte de carbono e limitação de certos nutrientes como oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo e magnésio [28, 31, 35]. Esses grânulos de PHA podem ser observados sob o microscópio eletrônico de transmissão, sendo possível observar que possuem formato esférico e variam de tamanho, como observado figura 3 [36].

Figura 3. Micrografia eletrônica de transmissão de finas seções de células recombinantes de *Ralstonia eutropha* com grânulos de poli(hidroxialcanoato) (PHA). Fonte: Sudesh et al. (2000, p.1507), apud Rivera-Briso e Serrano-Aroca (2018, p.2) [36].

Porém, há alguns tipos de bactérias como, por exemplo as *Alcaligenes*, que produzem grânulos mesmo sem haver a restrição de nutrientes. Os PHAs constituem um material de reserva energética de carbono ideal devido a sua baixa solubilidade e alto peso molecular, que exerce uma pressão osmótica desprezível na célula bacteriana. Assim, a perda da reserva de energia para fora da célula como vazamento é evitada e, portanto, está seguramente disponível no seu organismo para uso futuro [33].

As propriedades físicas dos PHAs são fortemente influenciadas por sua estrutura química e a disposição de seus monômeros, ou seja, o comprimento dos grupos pendentes e a distância entre as ligações éster na estrutura do polímero. Os PHAs podem possuir cadeias curtas (3-5 átomos de carbono), médias (6-14 átomos de carbono) ou longas que apresentam ou não uma ligação dupla entre carbonos no radical R. A massa molar dos PHAs varia entre 10.000 e 3.000.000 g.mol⁻¹, com massa molar crítica (valor onde o material perde acentuadamente suas propriedades), correspondente a 160.000 g.mol⁻¹, e suas propriedades também variam de acordo com o conteúdo de seu monômero e, portanto, podem ser adaptados controlando-se os mesmos [37]. Dentre as propriedades que os PHA possuem e que despertam interesse em diversas áreas, a biodegradabilidade, biocompatibilidade e propriedades piezoelétricas são úteis na engenharia de tecidos e também possuem propriedades mecânicas que variam com a diversidade de sua estrutura química [38].

Os PHA possuem potencial de aplicação em diversos setores industriais, como: agrícola, médico e farmacêutico, em embalagens flexíveis (produtos de higiene pessoal), estofados, carpetes, artigos termoformados, papel sintético, aglutinantes,

sacos compostáveis, dispositivos médicos, roupas cirúrgicas, biomaterial para *scaffolds* na engenharia de tecidos e encapsulamento de fármacos [39, 40]. O látex a base de PHA pode ser utilizado por exemplo, para o revestimento de papel e papelão afim de melhorar a resistência a água desses materiais [41]. A diversidade na aplicação e suas propriedades fazem dos PHAs um elemento chave entre os vários bioplásticos disponíveis no mercado, porém seu custo de produção se comparado aos plásticos convencionais derivados de combustíveis fósseis ainda é um desafio a ser alcançado pela indústria.

2.2. Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)

O polímero biodegradável mais estudado e promissor da família dos poli(hidroxicanoatos) atualmente é o poli(hidroxibutirato) (PHB), encontrado em uma ampla variedade de bactérias e se desenvolve em variados ambientes, a unidade de repetição do PHB tem um centro quiral opticamente ativo, a estrutura química do PHB pode ser observada na Figura 4 [37].

Figura 4. Estrutura química do poli (3-hidroxibutirato) (PHB).

O PHB foi isolado e caracterizado em meados de 1920 pelo bacteriologista francês Maurice Lemoigne que publicou uma série de artigos em periódicos ao longo de cinco anos e tais estudos deram notoriedade sobre a pesquisa desse polímero que na época era estudado como um lipídio porque não eram solúveis em éter. Apesar de descoberto na década de 20, esses poliésteres naturais permaneceram pouco estudados pela comunidade científica por muito tempo porque seu descobridor publicou seus resultados em periódicos franceses pouco lidos na época, e em que os microbiologistas não tinham interesse em lipídios e muitos se recusavam a acreditar

que existissem polímeros, o PHB só foi reconhecido como um polímero e começou a ser produzido em grande escala 30 anos depois de sua descoberta [37].

2.2.1. Síntese e produção industrial do PHB

A obtenção do PHB pode se dar por 3 (três) vias: 1) pela polimerização por abertura de anel da β -butirolactona racêmica ou quiral, 2) produção de PHB por plantas geneticamente modificadas e 3) pela fermentação de matérias-primas renováveis e não renováveis por microorganismos, que possibilitam a produção em um ciclo fechado, ou seja, a fonte de carbono é metabolizada por microorganismos que produzem um polímero completamente biodegradável ao gás carbônico e a água. Os elementos são absorvidos por plantas que, podem ser novamente utilizadas e fornecerão a fonte de carbono necessária para a produção desse poliéster fechando o ciclo [28, 35].

O processo de fermentação do PHB é o mais utilizado em grande escala e se assemelha com o processo de fabricação da cerveja, para este caso a produção se dá no interior de células de bactérias como foi descrito na biossíntese dos PHA. Cultivadas em altas densidades determinadas tipos de bactérias tem capacidade de carregar até 90% de seu peso seco como polímero, como por exemplo a *Alcaligenes eutrophus*, e renomeada de *Ralstonia eutropha* e recentemente denominada *Wautersia eutropha*, que foi utilizada em escala industrial na produção do primeiro produto comercial de poliéster da *Imperial Chemical Industries Ltd.* (Inglaterra, 1982), e conhecido como “*Biopol*” [33, 34]. Após anos de pesquisas e aproximadamente 20 anos de intenso interesse industrial, os PHAs, principalmente o PHB, ainda encontram dificuldades de ser produzido em larga escala.

Muitos programas de pesquisa vêm utilizando outros polímeros da família do PHA para preparação de copolímeros de cadeia curta e média e buscando novas aplicações para esse polímero. A falta de comercialização do PHB em geral, tem sido atribuída ao alto investimento para os processos de fermentação, recuperação de produto em grande escala e ao custo dos substratos já que este representa cerca de 50% do custo total da produção. Para reduzir a última limitação, substratos alternativos estão recebendo muita atenção, incluindo amido e óleos vegetais e principalmente resíduos de produções agrícolas que tenham baixo custo, como por

exemplo, a cana-de-açúcar, milho e a beterraba. Porém, no longo prazo, é possível que isso avance em nosso entendimento e o controle das vias genéticas envolvidas na biossíntese de PHAs em microrganismos e plantas poderia tornar a produção em escala industrial desses polímeros competitiva com os polímeros sintéticos à base do petróleo.

No Brasil o PHB teve sua produção iniciada nos anos 90, por um acordo entre a Copersucar (Cooperativa dos produtores de Cana-de-açúcar do estado de São Paulo) em conjunto com o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) e com o ICB (Instituto de Ciências Biomédicas da USP). O projeto de produção do PHB intitulado “Produção de Plásticos Biodegradáveis de Cana-de-Açúcar por rota Biotecnológica” foi submetido por essas instituições à FINEP em 1990, esse projeto veio com o objetivo de encontrar outros produtos que pudessem ser produzidos em uma usina de açúcar que não fossem commodities.

A produção de PHB, encontrou condições muito favoráveis no Brasil devido às características da indústria de açúcar e álcool, bastante desenvolvida durante o programa Próalcool (Programa Nacional do Alcool). O açúcar é utilizado como substrato para o crescimento das bactérias na produção do PHB, sua alta disponibilidade, baixos preços e em grandes quantidades, que é uma das principais características que favorecem a produção desse polímero. Além disso, a tecnologia utilizada e a avaliação da economia indicaram grande potencial para a exploração do comércio do PHB no mercado tanto nacional como internacional, fazendo uso de matérias-primas e tecnologia compatível com o agronegócio da cana-de-açúcar [42].

Em 1994, a primeira planta piloto resultante do projeto foi instalada na Usina da Pedra, usina de cana e açúcar, no município de Serrana no estado de São Paulo. Com essa iniciativa foi criada a empresa PHB industrial e o produto comercial nominado de Biocycle®. As etapas do processo de produção do Biocycle estão apresentadas na figura 5.

Figura 5. Fluxograma da produção do PHB Biocycle. **Fonte:** Adaptado de <http://www.biocycle.com.br/> [42]

A produção de PHB pela PHB Industrial é a única produção industrial de PHB a partir de cana-de-açúcar e integrada em usina sucroalcooleira. De acordo com Quental, essa empresa opera desde 2005 com uma planta de capacidade máxima de 60 toneladas de PHB por ano. Em termos de custo, no Brasil esses custos do PHB estão entre US\$2,5-5,00/kg enquanto, na Europa o PHB é produzido a US\$10-20,00/kg. No entanto, esse preço ainda é muito superior aos preços dos commodities

da indústria petroquímica, o PHB ainda é 3 vezes mais caros que o PP, o que desestimula a ampla comercialização deste polímero [31, 43].

2.2.2. Propriedades e aplicações do PHB

O PHB é um dos polímeros do tipo PHA onde a cadeia lateral R- é um grupo CH_3 e, portanto, trata-se do PHA com o substituinte mais curto. Desse modo, o PHB é um poliéster linear saturado, biodegradável, que se comporta como um plástico convencional, como por exemplo, o polietileno e o polipropileno. É um polímero insolúvel em água e solúvel em alguns solventes apolares, como o clorofórmio [44].

2.2.2.1. Cristalinidade

O PHB é um polímero semicristalino de elevada cristalinidade, resultante da alta estereorregularidade isotática de suas moléculas biosintetizadas. Essa regularidade molecular resulta em um grau de cristalinidade de 55-80% e além do mais sua taxa de cristalização é lenta, o que dificulta seu processamento e o torna extremamente frágil limitando seu uso como plástico comercial [45].

No processo de cristalização, o PHB forma estruturas esferulíticas compostas por uma fase amorfa e outra cristalina. A degradação do polímero ocorre primeiramente na fase amorfa e por sequência na fase cristalina. A taxa de degradação é fortemente influenciada pelo grau de cristalinidade do material assim como a sua morfologia. O tamanho dos esferulitos influencia diretamente nas propriedades mecânicas do PHB, quanto maiores essas estruturas, mais quebradiço esse material se torna, assim como será a influência em sua taxa de degradação. O tamanho dos esferulitos, número e sua estrutura dependem da temperatura de cristalização (T_c), enquanto que uma grande quantidade de esferulitos menores é formada em temperaturas mais baixas [35].

As principais razões do PHB ser um material quebradiço são:

I) A cristalização secundária ocorre durante o armazenamento à temperatura ambiente e forma novas lamelas na fase amorfa. Esse processo, consiste na formação de esferulitos originados a partir da reorganização das cadeias no estado amorfo em cristais lamelares pré-existentes. A cristalização secundária promove o crescimento

dos já então esferulitos grandes do PHB e de áreas de tensão localizadas que favorecem o surgimento de trincas e rupturas circulares em torno do seu centro.

II) O PHB possui uma baixa densidade de nucleação, que forma grandes esferulitos e estes por consequência, provocam rachaduras inter-esferulíticas que vão influenciar significativamente nas propriedades mecânicas do polímero. Devido ao fato de o PHB possuir grandes esferulitos em uma estrutura muito fina com lamelas de espessura de aproximadamente 30Å, o PHB recém-preparado possui uma interface cristalina-amorfa por unidade de volume excepcionalmente grande. Qualquer processo envolvendo essa interface, tal como a cristalização secundária (envelhecimento), terá um efeito pronunciado sobre o PHB do que em outros polímeros semi-cristalinos [46–48].

III) O PHB possui transição vítrea (T_g) em torno de 0- 4 °C. Como a temperatura de transição vítrea do PHB está abaixo da temperatura ambiente ou próxima a ela, com o tempo de estocagem ocorre a cristalização provocando a alteração das propriedades do PHB que em geral se torna mais frágil [35].

As desvantagens causadas pelo tamanho dos esferulitos, da ordem de entre 0,5 mm e 1,0 mm (em temperaturas T_c entre 70 - 90 °C), podem ser sanadas através do controle da cinética de cristalização do PHB, de modo que se formem estruturas menores tornando o material mais homogêneo e com a presença de menores imperfeições. Outra alternativa é a preparação de blendas, uma vez que o processo de cristalização de um polímero é afetado pela presença de um segundo componente na mistura [35].

2.2.2.2. Propriedades físicas e mecânicas do PHB

As principais propriedades do PHB estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físicas e mecânicas do PHB.

Propriedades	Valores	Referências
Temperatura de fusão (T_m)	175- 180°C	[49]
Temperatura de transição vítrea (T_g)	0-4°C	[31, 35]
Temperatura de degradação (T_d)	220°C	
Cristalinidade	55-80%	
Massa Molar (M_w)	$5 \cdot 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$	[28, 50]
Polidispersividade	1,75	
Densidade	1,25 g/cm ³	
Módulo de Elasticidade	3,5 GPa	[33, 40, 43]
Tensão de ruptura	40 MPa	
Alongamento na ruptura	4 – 7%	
Resistência à flexão	20 MPa	[41, 50]
Resistência ao Impacto	3 KJ.mm ⁻²	
Absorção de água em 24h	0,75%	

Fonte: Autoria Própria.

As condições de processamento do PHB são caracterizadas por uma estreita janela de temperatura de processamento e pela sua elevada sensibilidade à degradação térmica, uma vez que sua temperatura de fusão (T_m) ~180 °C está próxima da temperatura de degradação (T_d) ~220 °C [31, 35] Estas dificuldades podem ser minimizadas por meio da mistura do PHB com outros polímeros, obtendo blendas miscíveis ou compatíveis [31, 51–54], e pela adição de plastificantes que reduzem a cristalização e o ponto de fusão [55–58]. A adição de plastificantes, pode ainda, segundo Liu e Wang (2007), melhorar as propriedades físicas do PHB em especial as propriedades mecânicas. Outros agentes de modificação, como agentes de nucleação podem promover a diminuição do tamanho médio dos esferulitos e

melhorar as propriedades finais do PHB. Com a adição de determinados plastificantes, diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) como a temperatura de fusão (T_m), melhorando as propriedades mecânicas, contribuindo com o aumento da estabilidade térmica e a janela de processamento.

2.2.2.3. Aplicações do PHB

Apesar das dificuldades tanto de processamento como relacionadas com suas propriedades, o PHB pode ser utilizado para uma grande diversidade de aplicações em função de sua modificação com plastificantes, lubrificantes, cargas e outros aditivos ou mesmo polímeros, podendo assumir tantas características rígidas e semi-rígidas como flexíveis podendo até ser processado na forma de filme flexível para embalagens. Dentre os possíveis produtos que tem sido descritos estão as embalagens para higiene (frascos de shampoo), limpeza, cosméticos e produtos farmacêuticos, embalagens para fertilizantes e defensivos agrícolas, produção de produtos flexíveis por extrusão por sopro, como é o caso dos sacos plásticos [59]. Sua biodegradabilidade e biocompatibilidade tem chamado atenção para sua utilização na engenharia de tecidos como um biomaterial a ser utilizado em dispositivos médicos, *scaffolds* na recuperação de tecidos e enxertos vasculares [40, 59, 60].

Algumas empresas como, por exemplo a Bi-on de Bologna na Itália; produz novos compostos com o poli(hidroxialcanoato) (PHA) que podem ser usados com vantagem na formulação de cosméticos e produtos de higiene pessoal. O complexo pode atuar não apenas como um componente polimérico biodegradável que permanece por longos períodos na queratina da pele e do cabelo mesmo após enxágue prolongado, mas também como um transportador e distribuidor inovador de substâncias ativas específicas, cuja bioatividade é prolongada após cada aplicação. A empresa ainda produz embalagens, móveis, brinquedos e pequenos utensílios, além de possuir um setor de pesquisa voltado para a área biomédica.

A empresa Meridian Inc. nos Estados Unidos, produz cerca de 15.000 toneladas de bioplásticos PHA por ano, obtidos da fermentação de bactérias cultivadas em óleos (ácidos graxos). Os produtos obtidos são utilizados para produção de filmes, tecidos e embalagens para alimentos. A capacidade total da planta é capaz de produzir mais de 300.000 toneladas de PHA por ano. A empresa americana Danimer Scientific é

uma fabricante de biopolímeros que patenteou seu novo biopolímero chamado Nodax mcl-PHA que armazena poliésteres PHA para energia e é biodegradável no ar, solo e água, esta propriedade amplia suas aplicações em diversos setores. A Mango Materials, fundada nos EUA em 2010, focou sua produção em bioplástico baseado em PHB utilizando uma nova tecnologia baseada em propriedade intelectual licenciada pela Universidade de Stanford. A empresa chinesa Tianjin Green Bio Science Co. criou uma joint venture para a produção de bioplásticos, a empresa agora está produzindo PHA (10.000 toneladas métricas por ano) este material é utilizado para uma vasta gama de aplicações [61].

2.3. Poli (ácido láctico) (PLA)

O poli (ácido láctico) (PLA) é um poliéster alifático do tipo α -hidroxiácido, derivado de fontes renováveis, como por exemplo: o amido de milho, batata ou a sacarose da cana. O PLA é produzido a partir do ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanóico). O ácido láctico apresenta uma estrutura estereoquímica que pode ser facilmente modificada através da polimerização de uma mistura controlada dos isômeros L- ácido láctico (forma Levógira) ou D- ácido láctico (forma Dextrógira), como apresentado na

Figura 66 [62, 63]. As formas diferem entre si na organização dos átomos porém, possuem a mesma ordem de átomos e ligações interatômicas [64].

Figura 6. Estrutura dos isômeros do ácido láctico.

Os arranjos espaciais do ácido láctico possibilitam que o PLA também possua configurações isoméricas diferentes, sendo elas o poli(L- ácido láctico) - PLLA, o poli(D-ácido láctico)- PDLA , como apresentado na Figura 7. Dependendo da proporção de cada um dos isômeros, o PLA resultante possuirá propriedades variáveis, permitindo uma produção ampla de PLA para atender aos mais variados requisitos [65]. O L-ácido láctico é o principal na fração de PLA derivado de fontes renováveis.

Figura 7. Configurações isoméricas do PLA.

O PLA foi descoberto em 1845 por Théophile -Jules Pelouze que condensou o ácido láctico por meio de um processo de destilação de água resultando em um PLA de baixa massa molar. Este foi o processo inicial de policondensação do ácido láctico para produzir PLA e lactídeo. O lactídeo é um pré-polímero ou um produto intermediário utilizado para a produção de PLA de alto peso molecular. Em 1932, Wallace Hume Carothers e pesquisadores desenvolveram um método para polimerizar o lactídeo convertendo-o em PLA e a partir da década de 30 diversos estudos foram feitos, chegando aos dias atuais com a introdução do produto no mercado e estudos envolvendo modificações, alguns dos quais estão sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2. Momentos marcantes no histórico de desenvolvimento do PLA.

Ano	Acontecimento	Referência
1845	Sintetizado pela 1ª vez por Théophile -Jules Pelouze o PLA de baixo peso molecular.	[66]
1932	Polimerização do lactídeo por Carothers e pesquisadores obtendo um PLA de alto peso molecular.	
1954	O PLA foi patenteado pela empresa Du Pont.	
1966	Kullar demonstrou a degradação <i>in vitro</i> , o que chamou a atenção da indústria.	[67, 68]
1968	Santis e Kovacs relataram a estrutura cristalina pseudo-ortorrômbica do PLLA.	
*1970	PLA e copolímeros foram desenvolvidos como materiais na área médica.	
1971	PLA foi aprovado pela FDA (<i>Food and Drug Administration</i>) para uso na área médica.	
*1987	A empresa Cargill começou a pesquisa e desenvolvimento de tecnologia na produção do PLA, e surgiram alternativas para commodities comerciais.	[69]
1992	Iniciada a primeira planta-piloto de PLA.	
1997	Foi criada uma joint venture: Cargill Dow Chemical.	
*2000	Utilização do PDLA como fármaco e como <i>scaffold</i> para regeneração de tecidos.	
2004	O PLLA foi aprovado pela FDA como material injetável em seres humanos (inseridos no tratamento de lipodistrofia causada pelo HIV e corrigir a perda de gordura)	[68]
*2010	A abordagem mais ampla em pesquisa e desenvolvimento do PLA na indústria como material para embalagem e filamentos de impressão 3D.	
2018	A <i>European Bioplastics</i> divulgou o crescimento global de 13,9% na produção de PLA.	[68]
2019		

*Data aproximada do acontecimento.

2.3.1. Síntese e produção industrial do PLA

O ácido láctico pode ser produzido por duas rotas de síntese: a fermentação bacteriana (processo mais utilizado) ou química. A fermentação bacteriana utiliza bactérias lácticas pertencentes a um grupo de bactérias fermentadoras como das espécies *cocos Gram-positivos*, dos gêneros *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Pediococcus*, *Aerococcus*, *Enterococcus*, *Oenococcus*, *Vagococcus*, *Tetragenococcus*,

entre outras; essas bactérias são capazes de produzir o ácido láctico como produto metabólico da fermentação dos mais diversos tipos de substratos [70].

Para que a produção do PLA seja viável, o ácido láctico precisa ser isolado e dependendo do processo de síntese utilizado e do polímero que se deseja obter. Geralmente é necessário que o ácido láctico passe pelo processo de purificação, pois as impurezas interferem no curso da reação e reduzem a qualidade do polímero. Segundo Zhang e colaboradores, considera-se impureza as funcionalidades como hidroxilas e grupos carboxílicos, água, resíduos dos processos de fermentação etc. As impurezas como as hidroxilas podem afetar as reações de formação de iniciador, transferência de cadeia e transesterificação resultando em um aumento na taxa de polimerização e redução do peso molecular junto com o aumento da distribuição. Os grupos carboxílicos são considerados impurezas, porque estes podem afetar o processo por meio de uma reação de desativação, tornando complexo a ação do catalisador e reduzindo a taxa de polimerização, porém, a presença dos grupos carboxílicos não demonstrou qualquer efeito considerável no peso molecular do PLA final [71].

O PLA pode ser obtido através da síntese do ácido láctico pelos processos de polimerização por condensação direta e/ou polimerização através da formação de lactídeo, por condensação por desidratação azeotrópica ou polimerização por abertura de anel (ROP) [72], tais meios de produção estão apresentados no esquema da figura 8.

Figura 8. Diagrama de fluxo dos processos de polimerização do PLA. Fonte: Adaptado de [73, 74]

A empresa Cargill Dow LLC é uma grande produtora mundial que oferece uma família de polímeros derivados inteiramente de recursos renováveis e anualmente produz polímeros com o custo e o desempenho necessários para competir com os polímeros convencionais provenientes do petróleo, principalmente nas aplicações de fibras e materiais de embalagem.

O processo utilizado pela Cargill Dow inicia-se com a coleta o carbono armazenado em açúcares de vegetais simples, como o milho. Inicialmente, o grão de milho é moído, separando-se o amido do grão; a dextrose não refinada, por sua vez, é processada a partir do amido e transformada em ácido láctico por meio de um processo de fermentação semelhante ao utilizado pelos produtores de cerveja. Através do processo de condensação, o dímero lactídeo intermediário cíclico é formado e então purificado por destilação a vácuo, e por fim, a polimerização de abertura do anel do lactídeo é realizada com um processo de fusão sem solvente, entregando resina PLA [75].

A NatureWorks PLA® e a Ingeo TM são dois conceitos do grupo Cargill Dow LLC e utilizam esse processo de produção de PLA, porém cada uma destas produz polímero para diferentes fins. A NatureWorks PLA é adequada para uma variedade de aplicações, com foco em embalagens. É o maior produtor de PLA com capacidade de produção de cerca de 150.000 toneladas métricas por ano em sua fábrica em Blair, Nebraska EUA, utiliza o processo de produção demonstrado na figura 9, para produção do ácido láctico. Em geral, o PLA de alta massa molar disponível comercialmente é produzido por meio da rota de polimerização de abertura do anel de lactídeo, como no esquema da figura 10, o processo de produção da NatureWorks por essa rota [76, 77].

Figura 9. Processo de produção do ácido láctico realizado pela empresa NatureWorks®.
Fonte: Adaptado de [62].

Figura 10. Processo de formação de lactídeo e polilactídeo pela empresa NatureWorks®.
Fonte: Adaptado de [62].

A Ingeo é um novo conceito de marca da Cargill Dow LLC para fibras feitas de PLA. A nova fibra pode ser utilizada em uma variedade de aplicações de fibras, com foco na indústria têxtil como: malhas e tecidos e não tecidos como: roupa de cama, roupas, lenços, carpetes e estofados, bem como móveis internos e externos. Essas fibras combinam muitas das características físicas desejadas das fibras naturais, como lã, algodão e seda, com as dos produtos sintéticos convencionais à base de petróleo. Os benefícios incluem uma melhor absorção, conforto, gerenciamento de umidade, resistência ultravioleta (UV) e baixa retenção de odor [76, 77].

De acordo com uma projeção feita pela *European Bioplastics*, a capacidade de produção global de bioplásticos, incluindo o PLA e PHAs, é de 2,11 milhões de toneladas produzidas no ano de 2019 para um aumento de cerca de 13,2% (aproximadamente 2,43 milhões de toneladas) até o ano de 2024, como demonstrado na figura 11. Os dados divulgados no ano de 2019 apresentam também um decréscimo de 11% na produção global de polímeros convencionais não-biodegradáveis em comparação com os plásticos biodegradáveis mostrados. Esse crescimento pode ser atribuído a busca por materiais alternativos, derivados de fontes renováveis, recicláveis e que possam ajudar na diminuição de resíduos no meio ambiente [78]

Figura 11. Projeção de crescimento na produção global de bioplásticos.

Fonte: Adaptado de *European Bioplastics, nova-Institute* (2019)

<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/biodegradable/>

Para se obter as propriedades desejáveis ao produto e estender a gama de aplicações, o PLA é misturado com outros polímeros produzindo blendas ou com a adição de diferentes cargas como fibras e micro/nanopartículas na produção de compósitos e nanocompósitos.

2.3.2. Propriedades e aplicações do PLA

Entre os polímeros biodegradáveis, o PLA tem sido considerado um material alternativo vantajoso por ser: biodegradável, ser derivado de recursos renováveis, biocompatível, reciclável, compostável, melhor processabilidade se comparado com outros biopolímeros, ter uma menor dependência energética na sua produção já que possui a capacidade de renovação de monômero no processo e sua produção também consome dióxido de carbono. Além disso esse termoplástico apresenta elevada transparência, alta resistência e rigidez. Esse material é considerado muito versátil, uma vez que propriedades tais como: grau de cristalinidade, temperatura de fusão e temperatura de transição de vítrea variam de acordo com a composição monomérica de suas formas isoméricas ópticas, L e D. As características física e químicas do PLA, aliada ao caráter sustentável desses materiais atraíram a atenção de pesquisadores e indústrias nas últimas décadas, tanto pela busca por alternativas que venham a substituir certos polímeros derivados do petróleo assim como, a redução de resíduos plásticos que tem sido apontado como um grande problema em questões ambientais, como a poluição [64, 69, 72, 79].

Apesar de suas promissoras propriedades o PLA possui limitações que são cruciais para que seja utilizado em certas aplicações, são elas: baixa tenacidade, uma taxa de degradação lenta, é hidrofóbico e tem uma falta de grupos reativos na cadeia lateral o que tornam o PLA quimicamente inertes, além de seu custo ainda ser mais elevado do que materiais não degradáveis convencionais. A hidrofobicidade interfere na afinidade celular do polímero, e no caso de ser utilizado como biomaterial no corpo humano pode acarretar um processo inflamatório e a lenta taxa de degradação dificulta a degradação in vitro, um processo que tem longa duração assim como sua degradação no meio ambiente. As propriedades físicas, mecânicas e de barreira do PLA são dependentes de seu estado sólido e sua cristalinidade, o PLA pode ser amorfo ou semicristalino de acordo com a sua estereoquímica ou histórico térmico [74, 80].

2.3.2.1. Propriedade térmicas

O PLA tem temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) de cerca de 55-80°C e 130-180°C, respectivamente [55]. A T_g do PLA depende tanto de sua massa molar, como também de sua composição em termos dos estereoisômeros L e D. O L-isômero constitui a principal fração de PLA derivada de fontes renováveis, uma vez que a maioria do ácido láctico de fontes biológicas existe nesta forma. O PLA composto com L maior que ~90% tendem a ser cristalinos, enquanto aqueles com pureza óptica inferior são amorfos. Além disso, T_m , T_g e cristalinidade diminuem com diminuição do teor de isômero L [63].

Dorgan et al. (2005), demonstraram através de análises tanto de DSC quanto de reometria o efeito do conteúdo do estereoisômero na sua forma -L sobre a temperatura de transição vítrea para uma massa molar considerada média. As temperaturas de transição vítrea aumentam com o aumento do conteúdo de L; os valores das T_g para conteúdo de L de 100%, 80% e 50% são 60,2, 56,4 e 54,6 °C, respectivamente. Quando comparado o PLA com a mesma quantidade de D-lactideo (T_g de 58 °C), a forma L-lactideo apresenta maiores valores de T_g e T_m [79, 81].

A cristalinidade do PLA pode variar de 0- 40% [65]. A cristalinidade pode ou não ser favorável dependendo dos requisitos de aplicação do PLA, por exemplo, a alta cristalinidade não é desejável para pré-formas moldadas por injeção que se destinam a moldagem por sopro, uma vez que a cristalização rápida do polímero dificultaria o alongamento da pré-forma e clareza óptica do produto resultante. Já o aumento da cristalinidade é desejável para artigos moldados por injeção para os quais uma boa estabilidade térmica é necessária, para que isso possa ocorrer a cristalização pode ser iniciada por um recozimento a temperaturas superiores a T_g e abaixo da T_m , estudos demonstram que isso pode aumentar o módulo de elasticidade tanto no modo tração como em flexão e resistência ao impacto Izod [82]. Com o aumento da cristalinidade, as cadeias ficam mais próximas umas das outras e eleva-se a densidade das ligações secundárias. Assim, de uma forma geral, polímeros com elevado grau de cristalinidade apresentam maior rigidez [83].

A degradação térmica do PLA de 335°C [84], pode ser atribuída a vários fatores: (a) hidrólise por vestígios de água; (b) despolimerização tipo zíper; (c) cisão oxidativa da cadeia principal aleatória; (d) transesterificação intermolecular em monômero e ésteres oligoméricos e (e) transesterificação intramolecular resultando na formação de lactídeos de monômero e oligômero de baixo M_w [65, 73]. O processamento de PLA acima de 200°C podem degradar o PLA por meio de troca de éster intra e intermolecular, eliminação cis e reações radicais e não radicais combinadas, resultando na produção de CO, CO₂, acetaldeído e metil cetona [85]. Dependendo da taxa da reação de degradação, o produto pode ser lactídeo ou acetaldeído. A formação de lactídeo durante a extrusão pode afetar a pureza óptica do PLA extrudado final; reduzir a viscosidade do fundido; produzir fumigação de lactídeo (isto é, vapor de lactídeo produzido durante a extrusão); e pode condensar lactídeo nas superfícies do equipamento, como rolos e moldes resfriados. Catalisadores e oligômeros diminuem a temperatura de degradação e aumentam a taxa de degradação do PLA, além disso, podem causar variações reológicas, criar dificuldades durante o processamento e propriedades mecânicas ruins. Consequentemente, os homopolímeros de PLA possuem uma janela de processamento muito estreita [86–88].

2.3.2.2. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas do poli (ácido láctico) (PLA), assim como para os polímeros em geral, podem variar de acordo com parâmetros tais como a cristalinidade, estrutura (ramificação etc.), massa molar e com a adição de aditivos ou cargas como plastificantes, cargas de reforço ou de enchimento, lubrificantes etc., e condições de processamento. A Tabela 3 resume algumas das propriedades mecânicas do PLA e a comparação de valores com as propriedades mecânicas de polímeros convencionais.

Tabela 3. Características mecânicas à temperatura ambiente do PLA e de polímeros convencionais.

Material	<i>Módulo de Young em tração (GPa)</i>	<i>Limite de Resistência à Tração (MPa)</i>	<i>Alongamento na ruptura (%)</i>	<i>Resistência ao Impacto Izod (J/m)</i>
PLLA	3.8	59	4-7	26
PS	2.28-3,28	35.9-51.7	1.2-2.5	21
PET	2.8-4.1	48.3-72.4	30-300	59
PP	1.14-1.55	31-41.4	100-600	-
PEAD	1.06-1.09	22.1-31	10-1200	-

Fonte: Modern Plastics Encyclopedia '96 e Modern Plastics Handbook [72, 89]

O PLA fornece propriedades ópticas, mecânicas, térmicas comparáveis com polímeros commodities disponíveis comercialmente, como o polipropileno (PP), poli (tereftalato de etileno) (PET) e poliestireno (PS), expandindo a gama de aplicações. O PLA é originalmente um material quebradiço com menor resistência ao impacto e alongamento na ruptura, semelhante a outro polímero poliestireno (PS) relativamente frágil. No entanto, sua resistência à tração e módulo são comparáveis ao polietileno tereftalato (PET). Mecanicamente, o PLA não orientado é bastante frágil, mas possui boa resistência e rigidez. O PLA orientado oferece melhor desempenho do que o PS orientado, mais comparável ao PET [72]. Os módulos de tração e flexão do PLA são maiores do que o polietileno de alta densidade (PEAD), o polipropileno (PP) e o PS, mas os valores de resistência ao impacto de Izod e alongamento na ruptura são menores do que aqueles para esses polímeros [73]. No geral, o PLA possui as propriedades mecânicas e de barreira necessárias, desejáveis para uma série de aplicações, para competir com os termoplásticos à base de petróleo.

As propriedades mecânicas são um pouco mais altas que as das poliolefinas em geral. O PLA é um material dúctil, similar aos acrílicos (como polimetacrilato de metila), é um polímero termoplástico de alta resistência e alto módulo que pode ser produzido a partir de recursos renováveis para produzir artigos para uso no campo de embalagens industriais ou no mercado de dispositivos médicos

biocompatíveis/bioabsorvíveis. É facilmente processado em equipamento de plástico padrão para produzir peças moldadas, filme ou fibras [68]. Para que o PLA seja processado em linhas de produção em larga escala em aplicações como moldagem por injeção, moldagem por sopro, termoformagem e extrusão, o polímero deve possuir estabilidade térmica adequada para prevenir a degradação e manter a massa molar e as propriedades. O PLA sofre degradação térmica em temperaturas acima de 200°C por hidrólise, reforma do lactídeo, cisão oxidativa da cadeia principal e reações de transesterificação inter ou intramolecular. A degradação do PLA depende do tempo, temperatura, impurezas de baixo peso molecular e concentração do catalisador [79]. Catalisadores e oligômeros diminuem a temperatura de degradação e aumentam a taxa de degradação do PLA. Além disso, eles podem causar alterações na viscosidade e reológicas, formação de fumaça durante o processamento e propriedades mecânicas deficientes.

2.3.2.3. Aplicações do PLA

Dentre as aplicações utilizando o PLA incluindo blendas e compósitos temos: materiais de embalagens, como filmes de alto valor e para revestimento em papéis, aplicações médicas (suturas cirúrgicas e implantes), polímero para liberação controlada de fármacos e engenharia de tecidos. A produção do PLA com alta massa molar e menor custo tornou-o potencial substituto para polímeros convencionais tais como poliestireno e o PET, permitindo o uso em produtos que exigem maior resistência mecânica como nos setores automobilístico, embalagens, dispositivos médicos de fixação de fraturas, suportes, entre outros [90–92]. Podemos observar na Tabela 4 as aplicações disponíveis comercialmente utilizando o PLA.

Tabela 4. Produtos baseados em PLA: segmentos e aplicações.

Segmento	Aplicações comerciais
Embalagem	Recipientes para alimentos e bebidas e papéis revestidos como: Copos, bandejas, talheres descartáveis, caixas organizadoras, sacolas, tampas, garrafas, filmes para proteger alimentos para armazenamento
Vestuário	Moda casual, roupas esportivas, moda íntima
Não-tecidos	lenços, produtos de higiene, fraldas, forros de sapatos, cabeçote automotivo e forros de porta e reforço de papel
Móveis	painéis, estofados e tecidos decorativos
Industrial	Agrícola, geotêxtil e automobilística
Tapeçaria	Carpetes
Fiberfill	Travesseiros, edredons, colchões

Fonte: [68, 76, 77]

O uso do PLA foi inicialmente limitado a aplicações médicas devido ao seu alto custo e baixa disponibilidade, mais o PLA de alta massa molar (M_w) pode ser processado por moldagem por injeção, extrusão de folha e filme, moldagem por sopro, espuma, fiação de fibras e termoformagem.

O poli (ácido láctico) vêm sendo amplamente utilizados na área da biomedicina, principalmente na ortopedia e liberação controlada de fármacos. Isto se deve a biocompatibilidade destes materiais, além de sua capacidade de ser totalmente biorreabsorvível, sendo o ácido láctico o produto de sua degradação, substância esta que por estar naturalmente presente no organismo humano, é eliminada do corpo por caminhos metabólicos naturais. Outra vantagem relacionada a estes polímeros são suas propriedades mecânicas semelhantes ao osso cortical, fazendo com que sua utilização, como fixadores de fraturas, gere um menor risco de reabsorção óssea causada pela inadequada transferência de carga ao osso, fato este observado

frequentemente no caso de implantes metálicos e também possui a vantagem de ser um tipo de material vantajoso ao paciente pois reduz custos hospitalares e também evitaria uma segunda cirurgia para retirada dos fixadores, um dos principais problemas apresentados por materiais metálicos [93–95].

O PLA também encontra usos em outras aplicações menos convencionais, como para o invólucro de eletrônicos de laptops [76]. Recentemente, o PLA também foi processado em conjunto com outros materiais de enchimento para formar compósitos que possuem várias propriedades únicas, incluindo aqueles baseados em nanoargila, biofibras, fibras de vidro e celulose [72, 74, 79, 96–98].

2.4. Poli(álcool vinílico) (PVA)

O poli(álcool vinílico) (PVA), figura 12, é um polímero sintético, atóxico, semicristalino, altamente hidrofílico, solúvel em água, biodegradável e biocompatível e é um dos polímeros hidrossolúveis mais produzido atualmente [99].

Figura 12. Estrutura química do PVA a) parcialmente hidrolisado e b) totalmente hidrolisado. Fonte: [100]

Seu processo de produção não se dá pela polimerização direta do monômero correspondente, pois o álcool vinílico tende a se converter de forma espontânea na forma enol de acetaldeído, impulsionado por razões termodinâmicas e com controle cinético extremamente limitado, sendo o PVA obtido então, pelo homopolímero poli acetato de vinila) (PVAc). A polimerização do acetato de vinila ocorre por meio de um mecanismo de radical livre, geralmente em solução alcoólica (metanol, etanol) [37],

embora para algumas aplicações específicas a técnica de polimerização em suspensão possa ser utilizada [38].

O PVA é produzido em escala industrial por hidrólise do poli (acetato de vinila) (PVAc). O PVA pode ser obtido com diferentes graus de hidrólise (GH), o que confere propriedades distintas para esses materiais. As reações de polimerização podem ser realizadas em lote ou em processos contínuos, sendo o último mais utilizado para produções em grande escala. No processo industrial contínuo da produção de PVA, a polimerização radicalar do acetato de vinila é seguida pela alcoólise alcalina do PVAc, como apresentado no esquema da figura 13. A massa molar do PVAc é geralmente controlada estabelecendo o tempo de residência apropriado no reator de polimerização, taxa de alimentação de acetato de vinila, quantidade de solvente (metanol), concentração de iniciador de radical e temperatura de polimerização.

Figura 13. Representação esquemática da sequência de reação utilizada na produção industrial de PVA. Fonte: Adaptado de [101]

O grau de hidrólise de PVA também é controlado pelo tempo de residência, concentração de catalisador e temperatura. Comercialmente os PVAs disponíveis

possuem graus de hidrólise variando entre 70 e 99%, que estão ligadas ao grau de polimerização, ponto de fusão, taxa de dissolução em água. Suas propriedades dependem do grau de polimerização e do seu grau de hidrólise, como pode ser observado na figura 14.

Figura 14. Efeito da massa molar e do grau de hidrólise nas propriedades físicas do PVA.
Fonte: Adaptado de [102]

O PVA com grau de hidrólise próximo a 100%, tem um elevado número de hidroxilas o que leva à formação de fortes ligações de hidrogênio entre grupos hidroxilas intra- e intermoleculares, impedindo sua solubilização em água, isto explica por que o PVA completamente hidrolisado é insolúvel a frio. O PVA pode ser classificado como parcialmente hidrolisado (acima de 88%) ou altamente hidrolisado (98-99%). Entretanto, os grupos acetato residuais no PVA parcialmente hidrolisados são essencialmente hidrofóbicos e enfraquecem as ligações intra- e inter-moleculares dos grupos hidroxila vizinhos. A presença de uma quantidade adequada de grupos acetato aumenta a solubilidade em água à frio do PVA [52, 99, 100] e a solubilização do PVA (100% hidrolisado) em água requer temperaturas elevadas devido à alta

energia associada à dissolução da fase cristalina e após a dissolução, o PVA mantém-se em solução aquosa mesmo em temperatura ambiente. Além disso, o efeito da temperatura na solubilidade está associado à quebra das ligações de hidrogênio. Com o aumento da temperatura, as ligações de hidrogênio são rompidas diminuindo as forças intra- e inter-moleculares e, com isso, a solubilidade aumenta [103].

O PVA pode ser classificado quanto a sua viscosidade e grau de polimerização, como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5. Classificação da viscosidade e grau de polimerização do PVA.

Viscosidade do PVA (cP)		GP (Grau de Polimerização)
<i>Muito baixo</i>	3-4	150-300
<i>baixo</i>	5-6	350-650
<i>média</i>	22-30	1000-1500
<i>alta</i>	45-72	1600-2200

Fonte: Adaptado de [102, 104].

Em geral, o PVA é empregado em soluções, mas também é empregado como material fundido por meio de técnicas como extrusão, por exemplo. A principal dificuldade no processamento por extrusão térmica do PVA é a proximidade entre seu ponto de fusão e a temperatura de degradação, fazendo com que a janela de processamento seja muito estreita [100, 101]. A degradação térmica do PVA começa normalmente em torno de 150°C, dependendo do seu grau de hidrólise.

Devido suas excelentes propriedades, o PVA tem sido utilizado em muitas aplicações industriais. Este polímero é empregado em adesivos, possui boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência a passagem de oxigênio é superior à de qualquer polímero conhecido. O PVA tem sido usado em processamento de papel e fibras e como estabilizante de emulsão, além de ser importante como matéria-prima para filmes. Estudos de obtenção de PVA vêm sendo desenvolvidos para controle da cristalinidade e, pela introdução de grupos funcionais, para melhorar ou conferir propriedades específicas [103].

2.5. Plastificantes

As propriedades como a flexibilidade, ductilidade e a tenacidade dos polímeros podem ser melhoradas com o auxílio de plastificantes que são os aditivos mais comuns utilizados pela indústria polimérica por sua disponibilidade e baixo custo. Sua presença também produz reduções na dureza e na rigidez. Os plastificantes, em geral, são líquidos com baixa pressão de vapor e baixo peso molecular.

Os plastificantes são usados comumente em polímeros que são intrinsicamente frágeis a temperatura ambiente, tais como o (PVC), o poli acetato de vinila (PVAc), acrilatos e poliamidas. Dentre os polímeros que mais utilizam plastificantes destacam-se o PVC, esse polímero é o responsável por 80% do consumo de plastificantes. Atualmente, uma ampla classe de plastificantes estão disponíveis no mercado, sendo que a busca por novos materiais é constante, impulsionada principalmente, por problemas relacionados à toxicidade apresentada por alguns destes materiais [105].

Em geral, os plastificantes devem preencher alguns requisitos tais como: baixa volatilidade, estabilidade de temperatura, estabilidade de luz, pouco ou nenhum odor, e todas as forças intermoleculares envolvidas (entre plastificante e plastificante, entre polímero e polímero, entre plastificante e polímero) são da mesma ordem de magnitude. Para facilitar a escolha dos plastificantes e melhor compreender seus efeitos nas matrizes poliméricas, estes materiais são geralmente classificados com base na estrutura química que possuem e estes são inseridos em categorias químicas [106].

O elevado grau de solvente para o polímero, no caso de polímeros semi-cristalinos, um plastificante do tipo solvente será capaz de penetrar tanto nas regiões ordenadas quanto nas regiões amorfas, enquanto um plastificante não solvente só será capaz de entrar nas regiões amorfas. O desafio, no entanto, é que quando um plastificante de baixa massa molar penetra nas regiões cristalinas, certas propriedades que dependem da cristalinidade como por exemplo, resistência à tração e módulo de elasticidade se deterioram [105].

O plastificante deve ser compatível com o sistema polimérico nas faixas de temperatura de processamento e de sua aplicação, também é esperado que o material final plastificado quando expostos a substâncias ou condições comuns, como água, óleo, oxigênio ou luz solar, sua compatibilidade não pode ser modificada. Os fatores

que afetam a compatibilidade, além da polaridade, são o tamanho massa molar e a forma do plastificante.

A eficiência do plastificante é usado para relacionar uma modificação desejável das propriedades de um determinado produto à quantidade de plastificante necessária para atingir este efeito. As pequenas moléculas dos plastificantes ocupam posições entre as grandes cadeias poliméricas, aumentando efetivamente a distância entre elas, com uma consequente redução nas ligações intermoleculares secundárias [107, 108].

O plastificante reduz a temperatura de transição vítrea (T_g) e este é o principal indicativo da eficiência desse aditivo, de modo que em condições ambientes os polímeros podem ser utilizados em aplicações que requerem certo grau de flexibilidade e ductilidade. Não há um valor absoluto para a eficiência de um determinado plastificante, e a eficiência relativa de diferentes plastificantes dependerá de qual propriedade do polímero é usada para medir a eficiência. Além do tamanho e do peso molecular, um dos fatores mais importantes que determinam a eficiência do plastificante é a taxa de difusão do plastificante na matriz polimérica. Tendo em vista a solvatação-dessolvatação dinâmica entre as moléculas do plastificante e as cadeias poliméricas, quanto maior a taxa de difusão, maior a eficiência do composto como plastificante. No entanto, altas taxas de difusão são geralmente encontradas com moléculas pequenas; quanto menor a molécula do plastificante, maior sua volatilidade e, portanto, a velocidade com que ela é inserida no produto plastificado [109].

A permanência de um plastificante, isto é, sua tendência para permanecer no material plastificado, depende do tamanho da molécula do plastificante e de sua taxa de difusão no polímero. Quanto maior a molécula de plastificante, menor sua pressão de vapor ou volatilidade e, portanto, maior sua permanência. Fatores, como polaridade e ligação de hidrogênio, também afetam a pressão de vapor do plastificante. A taxa de difusão das moléculas do plastificante na matriz do polímero também determinará a permanência do plastificante e embora uma alta taxa de difusão forneça maior eficiência do plastificante, ela resulta em baixa permanência do mesmo [105, 110].

2.5.1. Glicerol

O glicerol é um álcool tri-hídrico com 3 carbonos como pode ser observado na figura 15, seu nome segundo a IUPAC é 1,2,3- propanotriol, o glicerol é um capaz de

reagir como álcool, mais é estável na maioria das condições. A presença de três grupos hidroxila na estrutura do glicerol é responsável pela solubilidade em água e sua natureza higroscópica. É uma molécula altamente flexível formando ligações de hidrogênio intra e intermoleculares.

Fisicamente, é um líquido higroscópico viscoso, incolor, inodoro, com gosto adocicado, solúvel em água, límpido e possui um ponto de ebulição elevado (290°C). Ele também é produzido em larga escala a partir do biodiesel e não apresenta nenhum impacto nocivo sobre o ambiente [111]. O nome glicerol deriva da palavra grega *glykys* que quer dizer doce. Comercialmente o glicerol é conhecido pelo nome de glicerina.

Plastificantes como glicerol são capazes de garantir boa qualidade no plástico biodegradável a ser produzido. Os plastificantes mais comumente utilizados são polióis, mono-, di- e oligossacarídeos. Os polióis, tais como o glicerol, são particularmente eficazes para utilização em polímeros hidrofílicos plastificados. [112, 113]

Figura 15. Estrutura química do glicerol.

O glicerol será o plastificante utilizado neste trabalho a fim de melhorar a processabilidade tanto do PVA quanto das matrizes propostas, de modo a atuar aproximando as fases, diminuindo sua tensão interfacial e mantendo a morfologia estável [111, 114–116].

2.7. Celulose

A celulose é um polissacarídeo de fonte vegetal, componente mais importante do esqueleto das plantas, que se apresenta como um polímero composto de cadeias lineares de unidades de β -D – glicopirranose $(C_6H_{10}O_5)_n$ unidas covalentemente altamente funcionalizado, é um homopolímero de cadeia rígida semelhantes às contas

de um colar [117], sendo formada pela repetição do grupo celobiose, como pode ser observado na figura 16.

Figura 16. Estrutura química da celulose e sua unidade repetitiva, celobiose. Grau de polimerização (DP) = $2n+2$.

As ligações de hidrogênio intra- cadeia entre grupos hidroxila e o oxigênio das moléculas do anel adjacente estabilizam a ligação e resultam na configuração linear da cadeia de celulose. As interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio intermoleculares entre grupos hidroxila e oxigênio de moléculas adjacentes promovem o empilhamento paralelo de múltiplas cadeias de celulose formando fibrilas elementares que se agregam em microfibrilas maiores (5-50 nm de diâmetro e microns de comprimento), como pode ser observado na figura 17. Dentro dessas fibrilas de celulose, existem regiões onde as cadeias de celulose estão organizadas em uma estrutura altamente ordenada (cristalina) e regiões que são desordenadas (amorfo) [118, 119].

Figura 17. Celulose nanofibrilada idealizada mostrando uma das configurações sugeridas das regiões cristalina e amorfa. Fonte: [120]

Essas fibrilas de celulose são a principal fase de reforço para árvores, plantas, algumas criaturas marinhas, como os tunicados, algas e bactérias (algumas bactérias secretam fibrilas de celulose criando uma estrutura de rede externa). A maioria das paredes celulares nas plantas consiste em celulose, hemiceluloses e lignina, onde a

celulose representa cerca de 35-50% e as hemiceluloses de 20-35% do peso seco da biomassa lignocelulósica e a lignina se apresenta em cerca de 10-25% em peso seco [121], como pode ser observado na figura 18. A lignina atua como um aglutinante entre os componentes da celulose e das hemiceluloses, que confere rigidez e resistência e dá proteção à parede celular.

Figura 18. Esquema de a localização das fibras de celulose e celulose nanofibrilada na madeira. Fonte: [109]

A celulose pode ser extraída de uma ampla gama de plantas e animais, e há vários tipos de partículas de celulose, as chamadas nanoceluloses, que estão sendo estudados para inúmeras aplicações comerciais. A diversidade dos tipos de partículas de celulose resulta de três fatores principais: (i) o processo de extração das nanoceluloses, que inclui quaisquer processos de pré-tratamento, desintegração ou desconstrução (ii) a biossíntese das nanoceluloses cristalina, que é dependente do material de origem da celulose, e (iii) A funcionalidade de partícula adicional pode ser obtida por meio de modificação da superfície das fibras como por exemplo, oxidação por reagente TEMPO, sulfonação, carboxilação, acetilação, tratamentos com silanos, enxerto de polímero, surfactante e adsorção de polieletrólito [119, 122].

O isolamento das partículas de celulose dos materiais de origem da celulose ocorre em duas etapas. A primeira etapa é um pré-tratamento de purificação e

homogeneização do material de origem para que reaja de forma mais consistente nos tratamentos subsequentes. O pré-tratamento particularmente depende do material de origem da celulose e, em menor grau, da morfologia desejada da partícula de celulose de partida para os tratamentos de segundo estágio. Os pré-tratamentos para madeira e plantas envolvem a remoção completa ou parcial dos materiais da matriz (hemicelulose, lignina, extrativos etc.) e o isolamento de fibras completas individuais. O segundo estágio envolve a separação desses materiais de celulose “purificados” em seus componentes microfibrilares e/ou cristalinos. As três abordagens básicas de separação são o tratamento mecânico, hidrólise ácida, e hidrólise enzimática [2, 20, 121, 123–125]. Essas abordagens podem ser utilizadas separadamente, embora na prática, para obter a morfologia de partícula desejada, vários desses métodos são utilizados em sequência ou em combinação.

A celulose é um dos polímeros naturais renováveis mais abundantes, apresentando uma série de vantagens bem conhecidas, tais como: baixo custo, ser disponível em grande quantidade o ano todo, biodegradabilidade/compostagem, alta rigidez, boas propriedades mecânicas e possibilidade de reciclagem térmica por combustão além de possibilitar uma exploração econômica. Em particular, a baixa densidade e elevada resistência podem gerar produtos onde são requeridas propriedades mecânicas elevadas [20, 98, 126]. Essas características são exploradas há muitos anos e utilizadas em materiais cotidianos gerados pela indústria de papel e pelas indústrias têxteis. Estas vantagens tornam a fibra de celulose uma boa escolha como elemento de reforço para materiais compósitos. Porém, as fibras de celulose também apresentam algumas limitações, tais como absorção de umidade, baixa estabilidade térmica se comparada com alguns polímeros sintéticos, e pouca compatibilidade com os polímeros hidrofóbicos [127]. Outra forte limitação das fibras de celulose (polpa celulósica) e também de suas nanofibras é a forte tendência de aglomeração quando secas, o que dificulta muito o seu uso em compósitos se misturados com outros polímeros, como os polímeros termoplásticos [128].

2.7.1. Celulose Nanofibrilada

A nanocelulose, é a celulose na forma de fibras ou cristais com comprimento em poucos micrômetros e diâmetro menor que 100 nm, pelo menos uma de suas dimensões é nanométrica, e são extraídos das fibras naturais de celulose [2]. É biodegradável, possui boas propriedades mecânicas e possui grupos hidroxila reativos que a torna adequada para funcionalização de superfície para um amplo espectro de aplicações.

As nanoceluloses são divididas em três tipos: celulose nanofibrilada ou microfibrilada (CNF), celulose nanocristalina ou nanowhiskers (NCC/CNW) e celulose bacteriana (BC) que são categorizados com base em sua dimensão, função, métodos de preparação e fonte celulósica [11]. As duas primeiras são obtidas em geral da polpa de celulose, onde as microfibrilas de celulose constituem a parede celular da fibra de celulose e são obtidas por meio de processos mecânicos, químicos ou enzimáticos ou ainda pela combinação desses [16], já a celulose nanocristalina é obtida em geral por meio de hidrólise ácida onde preferencialmente a parte amorfa da fibra é destruída [129]. Devido a várias terminologias usadas para descrever os nanomateriais de celulose, vários comitês técnicos e organizações (ISO TC 6 e TC 229; TAPPI e CSA Z5100-14) iniciaram uma padronização de diferentes tipos de nanocelulose. Na Tabela 6, estão descritos os tipos de nanoceluloses, suas terminologias, fontes, métodos de preparação e o tamanho médio das fibras obtidas.

Tabela 6. Descrição de polpa de celulose e nanoceluloses.

Tipo de nanocelulose	Terminologias na literatura	Fontes típicas	Preparo e tamanho médio
<i>Fibra de celulose, Polpa de celulose, Pasta química, fibra de celulose</i>	Fibra, polpa, celulose	Industrialmente da madeira <i>Soft e hard wood</i> Brasil (Eucalipto e Pinus)	É obtida pelo processo químico de polpação conhecido como Kraft é uma combinação do uso de sulfeto de sódio e hidróxido de sódio em elevadas temperaturas e seu posterior branqueamento. Diâmetro: 15 a 20 µm Comprimento: cerca de 1-2 mm (Eucalipto)
<i>Celulose Nano-ou microfibrilada (CNF/MFC)</i>	Celulose nanofibrilada, microfibrilas de celulose, nanofibrilas, celulose microfibrilada	Madeira, beterraba sacarina, tubérculo de batata, cânhamo, linho, entre outros resíduos agrícolas	Ele pode ser extraído das cadeias de celulose usando um processo mecânico para clivar a fibra em nanômetros de diâmetro. Diâmetro: 5–60 nm Comprimento: vários micrômetros
<i>Celulose Nanocristalina (NCC/CNW)</i>	Nanocristais de celulose, cristalitos, whiskers, nano whiskers, microcristais de celulose	Madeira, algodão, cânhamo, linho, palha de trigo, casca de frutas, rami, tunicados, celulose de algas e bactérias	Pode ser extraído de cadeias de celulose usando a região amorfa hidrolisada com ácido e deixando apenas a região cristalina. Diâmetro: 5–70 nm Comprimento: 100–250 nm (celulose de plantas)
<i>Nanocelulose bacteriana (BNC)</i>	Celulose bacteriana, celulose microbiana, biocelulose	Açúcares e álcoois de baixo peso molecular	Síntese bacteriana Diâmetro: 20-100 nm Diferentes tipos de redes de nanofibras

Fonte: Adaptado de [126, 130].

As fibras de celulose podem ser processadas mecanicamente para isolar as nanofibras utilizando diferentes métodos mecânicos, como ultra-sonicação, moagem de bolas e homogeneização de alta pressão, sendo os mais citados na literatura [3]. No entanto, a principal desvantagem desses processos é a exigência de alta entrada de energia; portanto, geralmente é incorporado a algum procedimento de pré-tratamento inicial para que o consumo de energia seja reduzido. Os métodos de extração de nanocelulose são a preocupação crescente da pesquisa com numerosos estudos em escala de laboratório sendo relatados na última década. Alguns estudos em escala piloto em nível industrial também são relatados para a produção de nanocelulose. A primeira planta piloto de produção de nanocelulose foi implantada em 2011 na Suécia, mas as unidades de produção estão principalmente localizadas na Europa, EUA e Canadá, Ásia (China), Japão, Irã e Índia.

Os métodos mais adotados nas indústrias para isolamento de fibras e nanoceluloses são o processo mecânico e a hidrólise ácida, respectivamente [130, 131]. Antes da comercialização e produção de nanocelulose em escala industrial, estes eram os métodos de extração bem-sucedidos já praticados em escala laboratorial por muitas décadas. No entanto, as principais preocupações a serem resolvidas são o custo de manutenção de equipamentos operados em ambientes ácidos, alto custo de produtos químicos e produção, gestão ambiental de efluentes de águas residuais ácidas gerados a partir de processos como método de hidrólise ácida e alto consumo de energia para os processos de tratamento mecânico.

A CNF apresenta diâmetro da ordem de 20-30nm e são compostas por feixes homogêneos e alinhados de fibrilas elementares de diâmetro 3-5nm [1], tem atraído grande atenção devido às suas características únicas como sustentabilidade, biodegradabilidade, baixa densidade (aprox. 1.566g/cm³), disponibilidade abundante e baixo custo. Em muitas das aplicações observadas em compósitos, a celulose tende a ser empregada como "material de enchimento" de baixo custo que geralmente não tem como função o reforço da matriz polimérica. Com o advento das nanoceluloses, a celulose nanofibrilada tem se destacado como material muito promissor como um componente de alto desempenho em materiais compósitos [119, 122].

É um material com potencial para a obtenção de compósitos e nanocompósitos de alta resistência mecânica, com a possibilidade de apresentar biodegradabilidade caso a matriz seja biodegradável, e de gerar materiais transparentes ou translúcidos,

uma vez que apresentam dimensões nanométricas. Além disso, a dimensão em nanoescala da celulose possui uma relação superfície-volume muito grande, alto módulo de elasticidade (aprox. 150GPa), alta resistência à tração, alta rigidez, flexibilidade, altas propriedades de barreira e ao vapor de água, além das boas propriedades térmicas, elétrica e óptica [126, 132]. As dimensões em nanoescala e sua capacidade de formar um forte emaranhado de rede nanoporosa contribuíram para o surgimento de novas aplicações de alto valor agregado.

As suspensões de CNF produzidas pela indústria atualmente possuem um conteúdo sólido realmente baixo, ou seja, entre 2 e 5%, o que limita seu campo de aplicação além disso, apresentam um comportamento semelhante ao gel e uma viscosidade realmente alta, o que dificulta sua filtragem. Porém, novas metodologias vem permitindo o uso de CNF com alto teor de sólidos, ou seja, 20% em peso ou mais, usando uma extrusora dupla rosca (TSE) [132, 133] ou então a adição de grandes teores de fibras de celulose em matrizes termoplásticas de modo que a maior parte da água contida na mistura seja eliminada no processo, essas suspensões concentradas de CNF apresentam 10 vezes menos água, o que reduz o custo de transporte e também aumenta o campo de aplicação da CNF [133, 134], porém há poucos estudos na literatura sobre a drenagem da água mesmo nessa suspensão concentrada. A grande quantidade de água na CNF corre porque esta possui um número maior de grupos OH disponíveis do que as fibras (polpa de celulose) e a quantidade limitada de água aumenta.

As pesquisas em nanocelulose aumentaram significativamente nas últimas décadas, devido às várias características atraentes desse material, porém, o principal desafio do uso de fibras de celulose em compósitos está associado à natureza hidrofílica da celulose e às características hidrofóbicas da maioria dos termoplásticos, o que induz dificuldades na composição de materiais compósitos, pois dificulta a boa dispersão da carga de nanocelulose e portanto impossibilita a sua aplicação em outras áreas.

Em âmbito nacional, o grande potencial para implantação industrial dessas CNF se dá pela grande disponibilidade da matéria-prima celulósica no Brasil, o que possibilita o aumento na capacidade de produção, já que o país possui mão de obra qualificada nesse segmento, e a melhoria contínua do processo, que têm contribuído para um menor custo do produto e investimento para futuras aplicações. Atualmente

a empresa Suzano Papel e Celulose possui uma planta-piloto que produz esse tipo de nanocelulose. A produção de fibras de celulose em nano escala e sua aplicação em materiais compósitos e nanocompósitos, vêm ganhando cada vez mais atenção nas áreas acadêmica e industrial, sendo um campo de pesquisa relativamente novo. Sua alta resistência e rigidez combinada com baixo peso, biodegradabilidade e por ser derivado de fonte renovável tornam a nanocelulose um material com um conjunto de características únicas [9, 10, 17, 118, 134, 135] Porém, a incorporação desse material via extrusão em matrizes termoplásticos é um desafio a ser superado.

2.9. Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são definidas pela mistura física de 2 (dois) ou mais polímeros e/ou copolímeros sem que haja reação química entre esse sistema cujas propriedades são usualmente uma combinação das características individuais dos polímeros. O método de preparação de blendas poliméricas é muito utilizado para se promover a modificação das propriedades em materiais poliméricos, o desenvolvimento de novos materiais com propriedades diferenciadas é um processo dispendioso e de custo elevado, deste modo, a preparação de blendas poliméricas tem se mostrado uma alternativa interessante para essa finalidade. Além disso, as propriedades físicas e químicas das blendas podem ser alteradas através de sua composição, o que torna essa técnica muito versátil e prática. [136]

Blendas poliméricas podem ser classificadas de acordo com os seus métodos de preparação. Sendo assim, existem três tipos principais de blendas: por mistura mecânica no estado fundido, por solução e reticulados interpenetrantes (IPN).[137]

As blendas por mistura no estado fundido são obtidas pela mistura dos componentes poliméricos no estado fundido ou amolecido. Este é o método mais utilizado na indústria, porque permite uma produção em grande escala, a técnica requer que os componentes sejam submetidos a elevadas temperaturas e cisalhamento. Já as blendas por solução são obtidas pela preparação de soluções individuais dos polímeros em um solvente comum, as soluções são misturadas nas proporções desejadas e agitadas até atingirem um sistema homogêneo. A evaporação do solvente é a etapa final e a mais importante desta técnica. Este método de

obtenção de blenda polimérica tem como grande diferencial a necessidade de pequenas quantidades de material, devido a isso é muito praticado em escalas laboratoriais. As blendas por IPN são obtidas por uma mistura polimérica onde os constituintes da blenda se apresentam na forma de reticulados que se interpenetram e originam um único reticulado sem que haja reação química entre eles. Este tipo especial de blenda é utilizado para melhorar a interação entre as fases e a compatibilidade de blendas por solução e por mistura mecânica [107, 136, 138].

Quando se selecionam polímeros para a preparação de uma blenda polimérica, dois fatores importantes devem ser considerados, a miscibilidade e a compatibilidade entre os polímeros da mistura, pois a morfologia de uma mistura polimérica não depende somente das condições de processamento mais também do comportamento entre os componentes, ou seja, o comportamento de fases (miscibilidade) e da cinética de separação de fases, quando a separação ocorre após a mistura.

2.9.1. Estado de mistura de blendas poliméricas

Apenas a mistura dos polímeros não garante a formação de uma blenda compatível com as propriedades finais desejadas. Uma característica importante que deve ser considerada ao se tratar de blendas poliméricas é a miscibilidade dos componentes. Esta característica está diretamente relacionada com o grau de interação entre os componentes da blenda polimérica que determina direta ou indiretamente o comportamento da blenda resultante [138]. As misturas de polímeros são classificadas da seguinte forma:

Blendas miscíveis: a miscibilidade é considerada quando pares poliméricos formam soluções sólidas homogêneas, que produzem um material que exhibe as propriedades esperadas de um material monofásico. A miscibilidade é estabelecida a partir de relações termodinâmicas. Uma blenda é considerada miscível quando apresenta uniformidade morfológica em escala microscópica de 5- 10nm e tem como resultante uma única T_g [138].

Blendas imiscíveis: uma mistura é considerada imiscível se for separada em fases constituídas principalmente por seus constituintes individuais. A separação de

fases também é estabelecida a partir de relações termodinâmicas. As blends imiscíveis, apresentam morfologia heterogênea, e apresentam duas ou mais T_g s, relativas a cada um de seus componentes da mistura e para esse tipo de blend é necessário o uso de compatibilizantes que possam promover uma melhor adesão interfacial entre os materiais e consequentemente o tamanho do material disperso e suas propriedades finais desejadas [70, 114]

Os termos miscível e imiscível referem-se, portanto, às propriedades intrínsecas do par de materiais, formando sistemas homogêneos ou não, enquanto os termos compatível e incompatível referem-se às características de desempenho do material. A compatibilidade pode ser modificada, no entanto a miscibilidade não, porque é uma propriedade termodinâmica intrínseca do sistema [137, 138]. O fator fundamental, no que se refere a miscibilidade, é de natureza termodinâmica, regida pela variação da energia livre de Gibbs da mistura dada pela Equação 1:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Onde: ΔG_m representa a variação da energia livre da mistura, ΔH_m é a variação da entalpia da mistura, T a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação da entropia da mistura.

Para melhor compreensão do comportamento dos polímeros em solução, o conhecimento das contribuições da entalpia e entropia para ΔG_m é essencial, e é instrutivo considerar as primeiras misturas de pequenas moléculas para estabelecer algumas regras fundamentais sobre o comportamento ideal e não-ideal.

Para um sistema polimérico, a expressão da energia livre de Gibbs, resulta em três possíveis situações de acordo com a Equação 2:

- a) Para $\Delta G_m > 0$, tem-se um sistema instável havendo assim imiscibilidade com formação de duas ou mais fases.
- b) Quando $\Delta G_m = 0$, o sistema estará em equilíbrio dinâmico, porém a estabilidade do sistema é determinada pela equação (2).
- c) Para um sistema onde a energia livre na mistura é menor que a inicial ($\Delta G_m < 0$), tem-se um sistema termodinamicamente favorável constituído de uma única fase,

portanto, miscível. Contudo, $\Delta G_m < 0$ garante que o sistema seja miscível, porém, não necessariamente estável. O mesmo ocorre para o caso de $\Delta G_m = 0$ onde a estabilidade do sistema ocorre quando a equação (2) abaixo é satisfeita [138, 139].

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

Onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i. A equação representa a estabilidade do sistema para determinadas condições de contorno de **T** e **P**.

Para mistura de polímeros, a variação molar da energia livre de mistura (ΔG_m) depende essencialmente da variação da entalpia (ΔH_m), e esta depende da interação molecular e ΔS_m se anula para mistura de líquidos com elevada massa molar. Sendo assim, quanto maior for a interação entre os polímeros maior será a aproximação de ΔH_m , resultando em um ΔG_m sempre negativo, portanto, sendo $\Delta G_m < 0$ a blenda será miscível [140].

A energia livre de mistura é dependente da composição e da temperatura da mistura da blenda, na figura 19 estão ilustrados diagramas de equilíbrio de fases dessa dependência em três temperaturas de mistura.

Figura 19. Diagrama de equilíbrio de fases: (a) UCST, (b) LCST e (c) a dependência da energia livre de mistura de acordo com a composição e temperaturas acima e abaixo do valor crítico. Fonte: [140]

Em T_1 , as condições para miscibilidade de blendas poliméricas são satisfeitas para todas as composições independente da composição adotada para tal temperatura, resultando em misturas miscíveis e monofásicas. Em T_2 , a segunda condição (equação 2) não é satisfeita para todas as composições, as misturas na região entre B e B' separam-se em duas fases, uma vez que a energia livre total nessa região é mais elevada tornando a blenda instável. T_c é considerado uma temperatura intermediária que corresponde a temperatura limite para a estabilidade ou instabilidade da blenda em determinadas composições, correspondente ao ponto crítico C. Na Figura 1(a), $T_1 > T_2$, e T_c é a temperatura crítica máxima de solução (UCST); na Figura 1(b), $T_2 > T_1$ e T_c é uma temperatura crítica mínima de solução (LCST). O intervalo de todos os pontos entre B e B' é uma curva binodal e representa o comportamento de equilíbrio de fases. Os pontos de inflexão S e S' na curva de energia livre em T_2 definem uma curva espinodal que está relacionada com a cinética de separação das fases no sistema. Quanto à formação da morfologia, o mecanismo binodal, em seus primeiros estágios, origina uma morfologia em que uma fase descontínua está dispersa em uma fase contínua, enquanto que no mecanismo espinodal a morfologia resultante é formada por duas fases contínuas simultaneamente [138].

A compatibilidade é um termo geral usado para se referir a propriedades úteis de uma mistura polimérica, obtidas através de modificações ou de aditivos. Em geral, a blenda é compatível desde que se atinja uma propriedade útil, caso contrário tem-se uma blenda incompatível, descrevem-se os termos:

Blendas compatíveis: A mistura de dois ou mais polímeros que tenham uma boa interação entre si, porém, não exibem uma significativa separação de fases quando em comparação a uma blenda. Entretanto, para outros autores a compatibilidade ocorre quando a mistura de dois polímeros atinge determinadas propriedades físicas desejadas. Geralmente, as propriedades mecânicas são empregadas como uma referência ao grau de compatibilidade de uma blenda. A compatibilidade de misturas poliméricas é uma área importante de pesquisa e desenvolvimento. O grau de compatibilidade é geralmente relacionado com o nível de adesão entre as fases e a capacidade de transmitir tensão através da interface [31, 35, 141].

Blendas incompatíveis: a região interfacial entre as duas fases presentes, frequentemente apresenta problemas, tais como a alta tensão e a fraca adesão interfacial entre os componentes. A alta tensão interfacial dificulta o grau de dispersão da mistura e o que contribui com a falta de estabilidade para a separação de fases durante o processamento da blenda. A fraca adesão interfacial interfere na diminuição das propriedades mecânicas da blenda. Se as interações nessa região forem fracas, haverá uma concentração de tensões que levará o sistema a um processo de falha prematura [141].

As misturas poliméricas possuem vantagens significativas tanto para materiais de uso geral quanto para a valorização técnica dos polímeros, singularizando o seu perfil de propriedades, de modo a permitir o atendimento de conjuntos muito especiais de qualificações. A tentativa de substituir materiais de engenharia tradicionais, por materiais sintéticos e encontrados na natureza que gerem propriedade engenhosamente projetadas, visando também benefícios de custo, alto desempenho mantendo a confiabilidade, motivou o desenvolvimento dos compósitos poliméricos.

2.9.1.1. Caracterização de blendas por Análise Termo Dinâmico Mecânica

Vários métodos de caracterização utilizam a temperatura de transição vítrea para estudo de miscibilidade em blendas, um deles é a análise termodinâmico mecânica (DMTA). A análise termodinâmico mecânica é capaz de detectar movimentos de curto alcance numa escala de segmentos, portanto, está análise constitui num método em potencial para estudos de miscibilidade de blendas poliméricas. A técnica do DMTA mede o módulo complexo (E' , G') e a perda mecânica (amortecimento, tangente de perda, $\tan \delta$) variando com a temperatura. Uma queda abrupta no módulo e um pico acentuado em $\tan \delta$ ou módulo de perda são indicações da temperatura de transição vítrea. Quando a análise da blenda apresenta dois picos separados de $\tan \delta$ indicam um sistema de duas fases com cada pico representando a T_g de cada componente da blenda. Por outro lado, a presença de um único pico intermediário entre as T_g s é um indício de miscibilidade.

De acordo com o número de transições (picos) apresentadas e a dependência da composição das respectivas temperaturas de transição vítrea, podem ser

“indicadores” da miscibilidade, miscibilidade parcial (compatibilidade) ou imiscibilidade entre os componentes da mistura. Na figura 20 pode se observar esquematicamente a variação de composição esperada das temperaturas de transição vítrea e a variação de temperatura dos sinais de dispersão típicos em experimentos de relaxação dielétrica ou mecânica dinâmica, em cada um dos casos mencionados acima.

Um critério experimental clássico e simples para determinar a miscibilidade é baseado na medição de um único sinal de transição vítrea para todas as composições da mistura, como pode ser observado na figura 20a, localizado entre as temperaturas de transição vítrea dos componentes e consistente com a composição da mistura. A temperatura de transição vítrea única registrada também é frequentemente referida como a “ T_g média da mistura”; sua posição depende do tipo e da extensão das interações entre os componentes, bem como das variações induzidas pela mistura no volume livre. No caso de misturas poliméricas parcialmente miscíveis (ou compatíveis), figura 20b, as transições vítreas de ambos os componentes são registradas de modo que a convergência das temperaturas de transição vítrea das duas fases é observada, juntamente com uma mudança na largura e a força dos sinais, cada fase rica em polímero contém uma quantidade suficiente do outro polímero para alterar as propriedades dessa fase (por exemplo, a temperatura de transição vítrea) [31]. Como pode ser observado a figura 20c, misturas de polímero completamente imiscíveis demonstram claramente duas regiões de transição vítrea para todas as composições da mistura, mas neste caso as posições dos picos são quase independentes da composição.

Figura 20. Esquemas gráficos das mudanças esperadas de sinais de transição vítrea de misturas de polímeros binários sendo as misturas: (a) Miscíveis (b) Parcialmente Miscíveis e (c) Imiscíveis. Fonte: [138]

2.10. Compósitos e nanocompósitos poliméricos

Um compósito é um material combinado criado por dois ou mais componentes, um agente de reforço/carga ou fase dispersa, e um ligante que é a matriz, para obter características e propriedades específicas em um material final. Os componentes de um compósito não se dissolvem ou se fundem completamente entre si, no entanto, os componentes atuam em conjunto. Os componentes, bem como a interface entre eles, geralmente podem ser fisicamente identificados, e o comportamento e as propriedades da interface geralmente controlam as propriedades do compósito final,

onde tais propriedades não podem ser alcançadas por nenhum dos componentes individualmente [142]. A preparação de compósitos tem o intuito de promover melhorias principalmente nas propriedades mecânicas, tais como rigidez, tenacidade e resistência em condições ambientes e em altas temperaturas [143].

Os nanocompósitos surgiram nas últimas duas décadas como uma estratégia eficiente para aprimorar as propriedades estruturais e funcionais dos polímeros sintéticos. Um material nanocompósito pode ser definido como uma combinação heterogênea de dois ou mais materiais, no qual ao menos um destes está na escala nanométrica e é caracterizado por apresentar quantidades relativamente pequenas de cargas nanométricas, geralmente inferior a 5 % de sua composição sendo que a maioria dos casos estes apresentam propriedades iguais ou superiores, em relação aos compósitos tradicionais, que apresentam uma concentração de carga em torno de 10 a 50%. A melhoria nas propriedades está relacionada a interação a nível molecular dos materiais nanométricos usados como fase dispersa em uma matriz, com uma maior razão de aspecto, maior será a área superficial de contato da matriz com a carga, resultando em interações interfaciais positivas, maior será o reforço proporcionado ao compósito, com a melhor efetividade da transferência de tensões da matriz para a carga [144, 145].

As cargas ou partículas utilizadas no nanocompósito devem apresentar dimensões na escala nanométricas, que variam entre 1 – 100 nm. As nanopartículas são caracterizadas por apresentar uma elevada área superficial, o que possibilita obter um material com uma maior homogeneidade de dispersão na matriz polimérica e consequentemente um incremento das propriedades físicas dos nanocompósitos, tais como resistência mecânica e estabilidade térmica, podem ser alcançadas.

O potencial notável dos nanocompósitos pode ser exemplificado pelos investimentos maciços de muitas empresas e governos em todo o mundo. Como resultado, espera-se que os nanocompósitos gerem um grande impacto na economia e nos negócios mundiais. Isso é muito evidente nas publicações que chegam, particularmente em uma variedade de propriedades adequadas para diferentes aplicações.

2.10.1. Nanocompósitos com reforço de fibras naturais

Devido as suas elevadas características mecânicas e razão de aspecto, a celulose nanofibrilada apresentam-se como candidato promissor para a obtenção de nanocompósitos. As CNF, além de apresentarem um valor agregado superior, é objeto de pesquisa contínua e comercialmente interessante em termos de novos produtos para a indústria de celulose e papel e de outros setores como o agrícola e indústria automobilística etc. A celulose nanofibrilada (CNF), apesar do seu grande potencial para aplicação em materiais compósitos é apresentada como uma suspensão aquosa o que dificulta a sua utilização como reforço em matrizes poliméricas não solúveis em água [119].

Devido à grande dificuldade em se dispersar a celulose nanofibrilada e também fibras de celulose (polpa química) em matrizes termoplásticas hidrofóbicas, diversos métodos tem sido empregados: como modificação química da superfície das fibras [12, 16, 122, 146] e diferentes métodos de preparação e processamento [133, 147]. Até o momento, os compósitos e nanocompósitos à base de celulose foram explorados em diferentes matrizes e em diferentes conteúdos de reforço. No entanto, a maioria dos trabalhos relacionados à composição de nanocelulose e polímeros termoplásticos é processada por fundição em solução, um método que requer uma alta quantidade de solventes orgânicos como o clorofórmio ou a dimetilformamida, resultando em materiais com baixa dispersão das fibras (teores menores que 10% em massa), baixa adesão e fraca interação entre matriz e fase dispersa inibindo a aplicação a nível industrial e limitando muito as possíveis formas finais dos objetos. Um desafio associado ao uso de celulose nanofibrilada em compósitos e nanocompósitos é sua incompatibilidade com polímeros hidrofóbicos ou então hidrofílicos e não solúveis, e vários métodos de modificação química e processamento. Esses limitantes, têm motivado diversos trabalhos de pesquisa [3, 10, 15, 118, 135, 148].

Na última década, o desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos reforçados com nanoceluloses surgiram como uma poderosa alternativa para melhorar as propriedades mecânicas de matrizes termoplásticas biodegradáveis. Neste contexto, muitos trabalhos veem sendo desenvolvidos ao longo dos últimos anos, PHB [31, 45, 149–152]; PLA [97, 153–157]; PCL [158–160] e Ecoflex [54, 161],

tais estudos reportam diversos tipos de tratamento (geralmente utilizando solventes orgânicos) e metodologias para obter uma boa dispersão e aderência da matriz e da fibra natural, fator determinante no reforço do nanocompósito [162, 163].

A compatibilidade química entre a carga e a matriz pode influenciar tanto na dispersão da fase dispersa quanto na adesão interfacial. A superfície de materiais celulósicos tende a ser incompatível com a maioria dos polímeros convencionais, além disso, as fibras de celulose tendem a absorver água, o que é indesejável na aplicação da maioria dos compósitos uma vez que leva a degradação da matriz polimérica durante o processamento no estado fundido. Para solucionar esse problema, existem várias pesquisas relacionadas com a modificação química da celulose, envolvendo grupos hidroxilas, como formação de grupos éster ou silanos. Porém, o tratamento químico pode levar a modificação da estrutura da celulose reduzindo seu potencial de reforço [164, 165].

2.10.2. Métodos de preparação de nanocompósitos

Os métodos de preparação e processamento de nanocompósitos são basicamente realizados pelos métodos:

2.10.2.1. Método por solução

O método por solução envolve a dissolução do polímero em um solvente em comum com as partículas na escala nanométrica, e posterior secagem com a evaporação ou precipitação do solvente, comumente realizado por evaporação de solvente ou “casting”, a secagem pode ser realizada vertendo a mistura em um substrato e deixando secar a temperatura ambiente, ou então por secagem em estufa.

2.10.2.2. Método por fusão

Mistura através de fusão: no qual o polímero é misturado previamente ao material em escala nanométrica e então é fundido, os processamentos mais utilizados são a extrusão e injeção, porém há casos em que os materiais misturados são submetidos a prensagem a quente para fundir os materiais e conformá-los.

2.10.2.3. Método por polimerização in situ

Na polimerização *in situ*, o material nanométrico é disperso em uma solução de monômeros e a polimerização é realizada. Síntese a partir de um modelo: neste caso utilizando um polímero como modelo, as partículas são sintetizadas a partir de uma solução precursora.

2.10.2.4. Método por preparação no estado fundido

4) A preparação de compósitos pelo estado fundido tem sido muito utilizada para incorporar fibras de celulose diretamente às matrizes de interesse, porém devido as fibras terem baixa estabilidade térmica durante o processo, as temperaturas de processamento limitam-se em de cerca de 200°C, embora seja possível utilizar temperaturas mais elevadas por curtos períodos. O processo de extrusão e injeção de termoplásticos são técnicas de processamento convencionais, porém somente no processamento por extrusão é possível incorporar as fibras de celulose diretamente à matriz de interesse, as fibras nessas matrizes encontram-se dispersas de forma aleatória o que facilita o processamento, uma vantagem de se usar esses processos é que estes possibilitam a preparação de materiais de maior espessura pois o material pode ser moldado posteriormente. Porém, dependendo da temperatura utilizada e elevada taxa de cisalhamento inerente do processo, pode ocorrer a quebra e degradação das fibras causando escurecimento do material, ocorrer a emissão de materiais voláteis e principalmente reduzindo as propriedades mecânicas dos compósitos [28–31].

Compósitos e nanocompósitos contendo celulose nanofibrilada são amplamente descritos na literatura [3, 166–172]. A maioria dos estudos utiliza a preparação pelo processo por solução para incorporação das nanofibras, ou seja, as CNF obtidas por hidrólise normalmente estão dispersas em soluções aquosas e são incorporadas diretamente em um polímero, a mistura é seca lentamente para evaporação do solvente, e posteriormente pode ser processada [173–175]. No entanto, assim que estas fibras são secas por técnicas convencionais de secagem, estabelecem-se fortes ligações de hidrogênio e possuem a tendência de formar agregados o que limitam o efeito de reforço das nanofibras no compósito [174]. A aglomeração da CNF torna-se evidente durante a secagem em estufa, onde as fibras

nanométricas de celulose se agrupam impulsionadas por sua alta afinidade hidrofílica [152, 176], formando estruturas que podem chegar a dimensões de alguns nano/micrometros. Deste modo, é crucial desenvolver outros processos para a desidratação das fibras de celulose, mantendo ao mesmo tempo as dimensões nanométricas das mesmas [88, 162, 177].

Métodos de secagens alternativos para a desidratação direta das suspensões de CNF ou de misturas, como liofilização e a secagem por atomização ou “spray drying” são pouco explorados na literatura e poderiam não só reduzir o tamanho dos aglomerados, como também melhorar sua dispersão. Em geral, os pré-tratamentos químicos (antes do passo de secagem) podem ser utilizados para produzir nanopartículas de celulose secas, não agregadas, como as nanoceluloses acetiladas [178]. Pode se obter um nanocompósito, com a dispersão em nano-escala do reforço celulósico sem submeter-se à secagem por *casting* e por extrusão de compósitos baseados em amido que requerem a água como o plastificante, que permite a incorporação das nanofibras de celulose com elevado índice de água como o reforço [163].

2.11. Métodos de secagem

2.11.1. Secagem por atomização ou *Spray drying*

A secagem por atomização, ou então pulverização/nebulização ou mais conhecido na literatura como secagem por “*spray drying*”, tem como princípio básico a maximização da área de troca de calor e massa durante o processo de secagem. Essa técnica de secagem teve início na metade do século 18 quando foi patenteada, o processo em questão era a operação de secagem de ovos no ano de 1865 e veio a se desenvolver na indústria futuramente na década de 20 com a produção de leite em pó e sabão em pó, a possibilidade dessa técnica de ser utilizada para produção em larga escala abriu caminho para mais aplicações principalmente nas áreas alimentícia e farmacêutica ao longo dos anos [179, 180].

Esse método de secagem tem sua eficácia baseada no princípio do aumento da área de contato entre o material a ser seco e o agente dessecante, ou seja, o ar quente, permitindo uma secagem extremamente rápida dos materiais em meio aquoso, sem que os constituintes sólidos se aqueçam em demasia. O aumento da área de contato obtido pela secagem por atomização pode ser entendido se considerarmos uma esfera como a forma que o material toma quando é atomizado por um bico de “*spray*”. Se diminuirmos o diâmetro das esferas pela metade, temos um aumento de oito vezes em sua área superficial, esta característica de gerar materiais com alta área superficial por grama de líquido é o que destaca essa técnica de secagem das demais utilizadas pela indústria. Naturalmente, não somente uma boa área de contato é suficiente para assegurar uma secagem eficiente, faz-se necessário fornecer energia para vaporização do líquido (água) e também suficiente dessecante (ar) para absorver toda a umidade [181, 182].

A secagem por atomização pode ser aplicada a qualquer material bombeável, ou seja, que estejam no estado líquido como por exemplo, pastas, lamas, suspensões e soluções. É recomendada para secagem de produtos sensíveis dada a sua versatilidade e o pequeno tempo de residência do material na câmara de secagem e é por isso, que esta técnica é muito utilizada nas indústrias farmacêutica, química e alimentícia que utilizam materiais de origem biológica, mais ainda é uma área pouco

explorada na preparação de materiais engenheirados como fibras de celulose ou *masterbatches* em sua composição [181, 183, 184].

Os secadores por atomização são desenvolvidos com o objetivo de atender um mercado altamente exigente, que demanda por uma produção horária elevada, porém a um custo inferior aos demais métodos de secagem. De fato, de todos os sistemas de secagem, em princípio, é o mais simples e menos dispendioso, mas continuam sendo equipamentos caros e pouco flexíveis a modificações operacionais se comparados com estufas e liofilizadores [180]. Seu grande diferencial é a possibilidade de obtenção de produtos diretamente na forma de pó, eliminando etapas de moagem que são típicas de outros equipamentos.

Para melhor demonstrar o funcionamento da secagem por atomização, na figura 21 temos um equipamento de “spray dryer” com as peças que o compõem.

Figura 21. Equipamento de secagem por atomização - "spray dryer" e seus componentes.
Fonte: Adaptado de <https://i.ytimg.com/vi/toPNMGLuNZU/maxresdefault.jpg>

O processo consiste em pulverizar o material em uma câmara de secagem com um fluxo de ar quente controlado, resultando na rápida evaporação do solvente. Desta forma, o solvente do material em secagem é submetido à um elevado gradiente de

temperatura que dura poucos instantes, sendo assim, idealmente a energia térmica do processo é consumida apenas para a evaporação do solvente, causando o mínimo de elevação da temperatura do material, evitando sua degradação. Após a secagem, o fluxo de ar já em uma temperatura mais amena atua como fluxo de arraste conduzindo o material desidratado em pó para o frasco de recuperação [181, 185].

O processo de liofilização é uma técnica de secagem também industrial comparada a secagem por atomização e se caracteriza pela retirada da água do material sem submetê-lo a altas temperaturas, após o preparo do material ele é congelado a temperaturas de -40°C e colocados em câmaras de alto vácuo. Com o aumento progressivo da temperatura e a manutenção da condição de baixíssima pressão (vácuo), atinge-se a temperatura necessária para obter a saída da água por sublimação [182, 186, 187]. Em comparação com a técnica de secagem por atomização, a liofilização tem custos de investimento e operacional maiores, o material é obtido em forma de placas porosas que dependendo de sua aplicação precisam ser moídas ou cortadas para uso final, sendo assim recomendável verificar a aplicabilidade da secagem por atomização e este deve ser sempre preferido caso não haja implicações de qualidade no produto seco. Outra vantagem da secagem por atomização frente a liofilização é a produtividade, equipamentos de secagem por atomização podem produzir desde gramas/hora em equipamentos de laboratório até mesmo toneladas/hora, como em Fonterra na Nova Zelândia que possui o maior equipamento de secagem por atomização que produz 30 toneladas de leite em pó por hora ([link](#)).

2.12. Masterbatch

O termo “masterbatch” é termo utilizado na indústria, para uma mistura polimérica rigidamente controlada de corantes, aditivos, cargas minerais entre outros. O masterbatch é altamente carregado em pellets de resina que agem como um agente transportador que são fáceis de misturar com uma outra resina bruta. O mercado utiliza esse tipo de material para dar cor às peças produzidas na indústria do plástico, e esse material é concentrado de cores resultante da mistura de pigmentos e aditivos [188].

Os masterbatches estão em alta no mercado devido, principalmente, à crescente demanda por plásticos coloridos utilizados em produtos de uso final, como embalagens e bens de consumo, o que abre espaço para o lançamento de novas tecnologias. Outra tendência tecnológica a ser destacada com relação ao masterbatch é o uso de materiais feitos a partir de fontes renováveis e biodegradáveis, focados, principalmente, na redução do impacto ambiental. Tal como acontece com os aditivos, as maiores taxas de crescimento para o uso de masterbatches estão nas indústrias de plásticos em crescimento da Ásia e Europa Oriental, com apenas um crescimento lento mostrado em mercados na América do Norte e Europa Ocidental, que já dependem fortemente de masterbatches [110].

Como os principais agentes pelos quais a maioria dos aditivos é adicionada à resina, os fabricantes de compostos são extremamente desafiados pelas mudanças nos preços dos materiais e na geografia da cadeia de suprimentos. Compostos independentes fornecem compostos personalizados, e os pesquisadores têm se especializado em compostos preenchidos/reforçados, com combinação de cores, retardantes de chamas, antiestáticos entre outros. As funções de composição também são realizadas por fornecedores de resina primária, por fornecedores de aditivos ou masterbatch e por alguns grandes processadores em operações internas ou em linha com os processos de formação [188].

A personalização de produtos se torna possível devido à possibilidade de processamento que este material concentrado oferece. O resultado é um melhor desempenho no produto a partir das diferentes combinações e processamento desses produtos. O masterbatch pode ser processado extrusão, injeção e rotomoldagem, ainda que existam outros usos possíveis no mercado. No mercado de extrusão, os produtores costumam usar o masterbatch na produção de perfis plásticos e extrusão de filme. Já o segmento de injeção abarca uma das maiores fatias desse mercado, com a produção de peças plásticas, por exemplo, para indústria automotiva. Quanto ao processo de rotomoldagem, este permite que sejam produzidas desde peças para implementos agrícolas até brinquedos. Em geral, trata-se de um material muito versátil em seu uso e aplicação [189].

Dentre os principais tipos de masterbatch utilizados no mercado nacional estão os brancos, pretos, coloridos e os de aditivos compostos de carga. Além do formato em grãos, há também o masterbatch líquido, que consiste em uma mistura personalizada de aditivos e pigmentos em forma líquida.

Sendo um composto de resina plástica combinado com diferentes produtos, cujo objetivo sempre está relacionado à aplicação final do termoplástico, é importante dizer que é bastante comum que os produtos fabricados com o uso do masterbatch sejam mais processáveis e até mesmo mais resistentes. PP e PE são os dois polímeros mais utilizados para os compostos norte-americanos. Cerca de 75% de todos os polímeros fornecidos aos fabricantes de compostos na América do Norte são poliolefinas (com o próprio PP constituindo mais da metade do total). A composição de “poliolefinas técnicas” está cada vez mais sendo focada por masterbatches que se especializam em adicionar cargas, reforços e modificadores a materiais para uso automotivo e de eletrodomésticos [188]. Visando atender diferentes necessidades e ampliar as aplicações, as tecnologias voltadas ao desenvolvimento de masterbatches tem crescido e novas soluções surgem a todo momento.

2.13. Extrusão

A extrusão é a técnica mais importante para o processamento de fusão para transformação de materiais poliméricos, pois permite a obtenção de produtos que apresentam seção transversal constante e comprimentos ilimitados. Os polímeros mais empregados nessa técnica são os termoplásticos, em função da facilidade com que amolecem sob calor e endurecem com resfriamento. Este processo é considerado um processo contínuo, já que pode ser utilizado na fabricação de produtos acabados e semi-acabados, além de ser utilizado também para incorporação de aditivos, cargas, e pigmentos, com a intenção de modificar alguma propriedade dos polímeros. O processo de extrusão pode ser descrito como o processo em que o polímero sólido é fundido ou plastificado, homogeneizado e transportado por uma rosca através de um canhão (cilindro) até a matriz, que apresenta a forma bidimensional aproximada da seção transversal do produto desejado, que ao final passa pelo sistema de resfriamento [190].

A extrusora é composta por diversas partes que variam em sofisticação, número de elementos, dimensões e outros detalhes de projeto, conforme o tipo de processo de extrusão, grau de qualidade do produto e a produtividade desejada. De modo geral as extrusoras podem ser de rosca simples (mono-rosca) ou de rosca-dupla (BAIRD,

1998). Na figura 22, estão apresentados à vista em corte de uma extrusora de rosca simples e uma extrusora dupla-rosca, identificando seus principais componentes. A grande maioria dos processos de transformação de polímeros por extrusão é realizada em extrusoras de rosca-simples (ou mono-rosca), esse tipo de rosca pode ser utilizado para fabricar diversos tipos de produtos. As extrusoras de dupla-rosca apresentam uma maior capacidade de homogeneização e dispersão de aditivos e pigmentos, comparadas às de rosca simples. Isso faz com que suas características de desempenho promovam uma maior eficiência no transporte de massa, ou seja, permite obter uma menor variação da vazão do material polimérico. No entanto apresentam um custo elevado devido às duas roscas e à seção circular do cilindro [80, 191, 192].

Figura 22. Diagrama esquemático de uma extrusora comum com seus componentes principais e os perfis de rosca simples e dupla-rosca. Fonte: Adaptado de <https://suthaimachine.com/2016/10/25/single-screw-extrusion/> e <https://ppemachine.weebly.com/twin-screw-extruder-03.html>

A movimentação da rosca ocorre por meio do sistema motriz, que é acionado por um motor elétrico acoplado a um redutor. A velocidade da rosca é controlada pela velocidade do motor, podendo ser controlada por um tacômetro e um amperímetro. A rosca fica localizada no interior do canhão (cilindro), o qual apresenta um acabamento

superficial com características necessárias ao cisalhamento do polímero. O sistema de aquecimento mais comumente utilizado em extrusoras são resistências elétricas, que ficam localizadas ao redor do cilindro, as quais são divididas em diferentes zonas de aquecimento, sendo que eventualmente o aquecimento por óleo ou vapor também pode ser utilizado. Já o sistema de resfriamento do cilindro ocorre normalmente por ar e/ou líquido (serpentina). A rosca é o principal componente de uma extrusora, pois esta tem a função de transportar o polímero até a matriz, promover a mistura e homogeneidade ao material, e ter um comprimento suficiente para fundir e reduzir a viscosidade do material [74, 190].

O processo de extrusão se inicia através da alimentação da matéria prima, a partir do funil de alimentação, que direciona o material para o interior do cilindro aquecido. Uma rosca padrão de extrusão apresenta 3 (três) zonas e cada uma delas desenvolve uma importante função durante o processamento do polímero, figura 23. A primeira zona, é a zona de alimentação, é a de entrada do material. Nesta seção a altura do filete é a maior dentre às três zonas e o diâmetro da rosca é constante ao longo do comprimento, fazendo com que o polímero permaneça praticamente no estado sólido, culminando com uma baixa taxa de cisalhamento. O movimento de rotação da rosca promove o transporte do polímero até a segunda zona, de compressão, que é caracterizada por ser uma zona de transição onde se inicia a fusão do material. Nesta região o canal de profundidade aumenta, diminuindo a altura dos filetes, e conseqüentemente promovendo uma maior taxa de cisalhamento em relação à zona de alimentação. Conforme o material é levado para frente, ele é progressivamente aquecido pela troca de calor com o cilindro e pela fricção entre o polímero e as paredes do cilindro, fazendo com que ele seja compactado, plastificado e transportado praticamente homogêneo para a seção de dosagem. A última seção, zona de dosagem, apresenta a menor altura de filete dentre as seções. Esta região é caracterizada por dar estabilidade ao polímero e tem a função de manter o fluxo de material constante, além de promover uma mistura eficiente do material. Na saída do canhão há uma grade ou filtro, que nada mais é do que uma placa perfurada, cuja função é atuar como elemento filtrante e dificultar o fluxo do material, gerando um gradiente de pressão contrário, forçando o retorno do material, o que acaba contribuindo para uma melhor mistura e homogeneização [89].

Figura 23. Perfil geométrico de uma rosca simples de extrusão: parâmetros da geometria e as três zonas da rosca. Fonte: Adaptado de [191]

2.14. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.14.1. Blendas de PHB

Observou-se que o PHB é miscível ou parcialmente miscível com vários polímeros polares, em geral contendo grupo hidroxila como o poli(álcool vinílico), poli(vinil fenol) (PVPh) e o poli(4,4- dihidroxidiphenil ether) (PHDPE), poli(acetato de vinila) (PVAc), poli(lactídeo) atático ou isotático (aPLA ou (S)-PLA), poli(etileno glicol) [31, 35, 47, 51, 193–195].

Os grupos OH são capazes de formar ligações de hidrogênio com a carbonila do PHB, o que favorece a miscibilidade da mistura. De modo geral, as análises de FTIR de blendas com PHB indicaram as possíveis interações: interações OH-OH entre os polímeros com grupos OH (auto associação); interações OH-O=C entre o polímero e o PHB (interação intermolecular) [35].

Cabral e Carvalho [107, 195], realizaram um estudo de blendas de poli (3-hidroxibutirato) com o poli (álcool vinílico) 80% hidrolisado (PHB / PVA80) nas composições 90:10, 75:25 e 50:50 em peso, plastificados com glicerol. O PVA plastificado foi misturado ao PHB também plastificado e misturados foram processados via extrusão. As blendas caracterizadas por FTIR, DSC e DMA resultaram em uma mistura monofásica, apresentando apenas uma temperatura de transição vítrea em todas as misturas e uma boa interação entre os componentes

onde não apresentou separação de fases quando observadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Ol'khov e colaboradores [193], analisaram a morfologia de filmes extrudados à base de blendas de PHB e PVA 27%hidrolizado, misturados em várias composições. Foram utilizados os métodos de DSC e análise de raios-X, para avaliar difusão e permeabilidade ao vapor de água. A temperatura de transição vítrea (T_g) das blendas e pontos de fusão constantes dos componentes mostraram-se parcialmente miscíveis com um teor de PHB de 20 - 30% em peso, as características mecânicas e os coeficientes de difusão de água mudam dramaticamente. Apesar do trabalho não ter foco no estudo de miscibilidade, e que os autores utilizaram um PVA com baixo grau de hidrólise, pode-se observar através dos resultados que os filmes extrudados não apresentaram separação de fases e que o processamento mecânico foi bem-sucedido.

Huang e colaboradores [52], prepararam filmes finos de PVA80 em uma ampla faixa de mistura com o PHB, preparadas em solvente comum a partir de soluções de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro 2-propanol (HFIP) e processadas por evaporação do solvente para formar um filme ("*casting*"). As interações de miscibilidade e ligação de hidrogênio, bem como as propriedades morfológicas, foram estudadas usando as técnicas de FTIR e DSC. Foi observado que o PHB é miscível com PVA80 na fase amorfa em toda a gama de composição e que PVA80 e PHB assume o estado amorfo quando seu conteúdo na mistura é inferior a 30% e 20% em peso, respectivamente.

Inoue e colaboradores [196], descreveram blendas de PHB e PVA com uma ampla faixa de composição, os filmes foram preparados por uma técnica de dissolução e difusão. Três tipos de amostras de PVA foram usados a fim de investigar os efeitos de peso molecular e estrutura tática na geração de gradiente composicional. A solução de PHB em 1,1,1,3,3,3- hexafluoro-2-propanol (HFIP) e o plastificante utilizado foi o PHB-diol. O estudo tinha como objetivo investigar quais dos seguintes fatores melhor contribuem com as propriedades mecânicas das blendas: transição vítrea da blenda, massa molar do PVA, grau de cristalinidade da blenda e temperatura do ensaio de tração. Através das caracterizações pode-se observar a imiscibilidade das blendas, porém os autores observaram que a diminuição da T_g das blendas devido ao aumento da concentração de plastificante não contribui para as propriedades mecânicas das

blendas e que a mistura do PHB com polímeros miscíveis capazes de reduzir seu grau de cristalinidade podem melhorar as propriedades mecânicas da blenda.

2.14.2. Blendas de PLA

Grande e Carvalho [26, 114], obtiveram blendas compatíveis através de uma mistura ternária de quitosana, poli (álcool vinílico) e poli (ácido láctico) preparadas por um processo de emulsão óleo-em-água (O/W). A solução de quitosana em ácido acético aquoso, poli (álcool vinílico) (PVA) em água e poli (ácido láctico) (PLA) 80% hidrolisado em clorofórmio foram misturadas com um misturador de alto cisalhamento. O PVA foi usado como um emulsificante para estabilizar a emulsão e reduzir a tensão interfacial entre os polímeros sólidos nas blendas produzidas. Os resultados indicaram que apesar de o sistema conter fases distintas, ocorreu algum grau de miscibilidade molecular quando os três componentes estavam presentes na blenda.

Restrepo e colaboradores [197], estudaram os efeitos do peso molecular, grau de hidrólise PVA (GH), propriedades térmicas e mecânicas e a cristalinidade de misturas de PLA/PVA preparadas pelo método de fusão com as composições de PLA/PVA: 80/20, 90/10 e 97/3 em peso. Uma única temperatura de transição vítrea foi observada para todas as blendas de PLA/PVA, sugerindo a formação de blendas binárias compatíveis na faixa de concentração estudada. Os resultados mostraram uma melhor estabilidade térmica para as blendas contendo PVA de maior M_w e GH. De acordo com as propriedades mecânicas, baixas quantidades de PVA (3% em peso) não afetam a resistência à tração das misturas (independentemente de M_w e GH). Porém, à medida que o teor de PVA aumenta, a resistência à tração tende a valores menores, principalmente para blendas com 20% em peso de PVA, com 98% de GH.

Yeh e colaboradores [198], preparam misturas de PLA e PVA com grau de hidrólise 97-98,5%, nas composições de PLA/PVA 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 e 40/60 em peso, foram preparados por meio do método de mistura por fusão. O resultado das medições de torque e dos testes mostraram que a adição de PLA pode diminuir a viscosidade de fusão do PVA e que a segunda etapa de degradação do PVA quase desapareceu para a mistura PLA80/PVA20. Os picos de absorbância do grupo carbonila e do grupo hidroxila nos espectros de FTIR das blendas de PLA/PVA tiveram mudanças significativas para números de onda mais baixos,

indicando que houve interações entre esses dois grupos. Combinado com o resultado das curvas de DSC, essa interação seria favorável para melhorar a miscibilidade. Os padrões de difração de raios X e as micrografias do microscópio de luz polarizada mostraram que o PVA pode servir como um agente de nucleação para promover a cristalização de PLA em blendas PLA/PVA. Além disso, a mistura PLA80/PVA20 proporcionou a maior taxa de crescimento de esferulitos de PLA.

Tsuji e Muramatsu [199], prepararam blendas de PLLA e PVA com diferentes composições de PVA por solução e subsequente misturada por fusão em PLLA. Os autores investigaram os efeitos da adição do PVA hidrofílico insolúvel em água no PLLA hidrofóbico. Apesar do estudo não estar focado na compatibilidade da blenda, através das imagens de MEV pode-se observar uma boa interação entre os componentes não havendo separação de fases.

2.14.1. Nanocompósitos de PHB

Um dos maiores obstáculos para o poli(hidroxibutirato) (PHB), um polímero biodegradável e biocompatível, em aplicações comerciais é o seu comportamento frágil e baixa resistência ao impacto. Zhang e colaboradores (2019), estudaram os efeitos da incorporação de dois tipos de nanoceluloses, os nanocristais de celulose (CNCs) e nanofibras de celulose (CNF) nas propriedades do PHB como a cristalização, propriedades térmicas e mecânicas. Os resultados mostraram que quando a morfologia da nanocelulose de bagaço (CNF) era semelhante a bastonetes e seu conteúdo era de 1% em peso, a modificação de tenacificação do PHB era a melhor. Em comparação com o PHB puro, o alongamento na ruptura e o módulo de Young aumentaram 91.2% e 18.4%, respectivamente. Os nanocristais de celulose funcionaram como agentes de nucleação heterogêneos no PHB e reduziram sua cristalinidade e, conseqüentemente, melhoraram a tenacidade do PHB. Esta abordagem simples poderia ser potencialmente explorada como uma estratégia para estender as possíveis aplicações deste biopolímero em campos de embalagens.

Na figura 24, observa-se a imagem de uma vista em corte transversal das diferentes concentrações de nanofibras de celulose no nanocompósito PHB/CNF. Os resultados mostraram que com o aumento do conteúdo de CNF, os vazios na

superfície de fratura mudaram de dimensão, de pequenos para grandes, e a distribuição se tornou não homogênea. Esses buracos foram devido ao arrancamento nas nanofibras no momento da quebra do compósito em nitrogênio líquido (Figura 24b, c, d).

Figura 24. Micrografias mostrando o efeito das diferentes concentrações de celulose nanofibrilada na seção transversal de impacto de nanocompósitos de PHB/CNF: (a) PHB puro, (b) 1% CNF, (c) 3% CNF, (d) 5% CNF. Fonte: [200]

Ao mesmo tempo, alguns bloqueios foram observados, causados por CNFs aglomerados e CNFs únicos. A aglomeração de CNFs pode levar ao enfraquecimento das ligações de interface entre CNFs e PHB, e o filme composto quebra perto da aglomeração de CNF durante a trefilação, portanto, não tem o devido efeito de tenacidade.

Cai Zhijiang (2011), realizou um estudo de nanocompósitos preparados por impregnação de celulose bacteriana (BC) no poli (3-hidroxibutirato) (PHB). A morfologia foi examinada por microscopia eletrônica de varredura, que mostrou as nanofibrilas de celulose bacteriana bem dispersas em PHB. As mudanças na cristalinidade do PHB causadas pela incorporação da celulose bacteriana foram investigadas por difração de raio-X. O resultado indica que as nanofibras de celulose bacteriana provavelmente ajudam as moléculas de PHB a se cristalizar. Um aumento nas propriedades mecânicas foi observado pela impregnação de celulose bacteriana como reforço na matriz de PHB. As células incubadas no nanocompósito por 48 h

foram capazes de formar adesão e proliferação celular, o que mostra biocompatibilidade muito melhor do que o PHB puro. Além disso, a adição de BC aumentou a resistência à tração e o alongamento na ruptura do nanocompósito de PHB/BC porque a resistência inerentemente alta do BC permitiu que as propriedades mecânicas do nanocompósito de PHB/BC melhorassem. O nanocompósito PHB/BC teve aumento significativo nas propriedades mecânicas, exibindo 130% de melhoria na resistência à tração ($91,4 \pm 11.6$ MPa), 100% de melhoria no alongamento na ruptura ($10.5 \pm 2.3\%$) em comparação com o PHB puro. A nanocelulose atua como reforço para a matriz PHB e possui potencial para preparação de scaffolds na engenharia de tecidos e outras aplicações médicas [201].

2.14.2. Nanocompósitos de PLA

Kim e colaboradores (2009) estudaram o efeito da celulose bacteriana (BC) sobre a transparência de nanocompósitos de PLA preparados em solução, uma vez que a celulose apresentou bom potencial como reforço (com apenas 1%) em massa ou preparação materiais opticamente transparentes devido à sua estrutura, que consiste em fibrilas com diâmetros na faixa de 10 a 50 nm. Foi descoberto que a transmissão de luz do nanocompósito de PLA/BC era bastante alta devido ao efeito de tamanho nanométrico da celulose bacteriana. Além disso, a resistência à tração e o módulo de Young do nanocompósito de PLA/BC foi aumentado em 203% e 146%, respectivamente, em comparação com os do PLA [202].

Nanocompósitos biodegradáveis baseados em nanowhiskers de celulose a 5% em peso (CNW) preparados por secagem por liofilização, e matriz de poli(ácido láctico) (PLA) foram preparados usando um processo de extrusão. Um surfactante aniônico (5, 10 e 20% em peso) foi usado para melhorar a dispersão do CNW na matriz de PLA. Os resultados mostraram que o conteúdo aumentado de surfactante resultou em uma dispersão melhorada, mas ao mesmo tempo degradou a matriz de PLA. Os resultados dos testes mecânicos mostraram um módulo máximo para o compósito com 5% em peso de surfactante, e conforme o teor de surfactante aumentou, a dispersão de CNW melhorou e a resistência à tração e alongamento na ruptura foi melhorada em comparação com sua contraparte não reforçada. A figura 25 mostra imagens MEV de superfícies fraturadas de diferentes compósitos de PLA

reforçados com celulose. Na figura 25a o nanocompósito sem o surfactante, PLA-CNW, e o CNW está aglomerado e pode ser visto nos pontos destacados e os quais os autores denominam de “flocos” na matriz do PLA.

Figura 25. Superfícies fraturadas de (a) PLA-CNW, (b) PLA-CNW-S5, (c) PLA-CNW-S10 e (d) PLACNW-S20 mostrando uma dispersão melhorada dos whiskers na matriz de PLA conforme o teor de surfactante. Fonte: [203]

Esses flocos CNW são formados durante a liofilização e a força de cisalhamento durante a extrusão não é suficiente para dispersá-los. A figura 25b mostra que a dispersão de whisker é dramaticamente melhorada com adição de 5% em peso surfactante e neste compósito não há mais flocos visíveis de CNW. As figuras 25(b), 25 (c) e 25 (d) mostram que com o aumento do nível de surfactante a rugosidade da superfície aumenta. A rugosidade é causada por inclusões menores que provavelmente consistem em nanowhiskers de celulose e surfactante [203].

Bondeson e Oksman (2007), também prepararam nanocompósitos biodegradáveis de PVA e nanowhiskers de celulose por extrusão combinada e investigar a possibilidade do uso de PVA para melhorar a dispersão de whiskers na

matriz de PLA. Dois métodos de alimentação de PVA e CNW celulose foram usados e avaliados, misturando a seco com PLA antes da extrusão ou bombeando como suspensão diretamente na extrusora. Várias técnicas microscópicas, testes de tração e análise térmica mecânica dinâmica foram usados para estudar a estrutura e as propriedades dos nanocompósitos. Devido à imiscibilidade dos polímeros, a separação de fases ocorreu com uma fase contínua de PLA e uma fase descontínua de PVA. Os CNW localizavam-se principalmente na fase do PVA e apenas uma quantidade desprezível foi localizada na fase do PLA. Esta dispersão inadequada de CNW na fase da matriz de PLA foi provavelmente a razão pela qual nenhuma melhoria nas propriedades térmicas foi observada para os nanocompósitos. As melhorias relativamente pequenas no módulo de tração, resistência à tração e alongamento para quebrar para os nanocompósitos também indicaram que era principalmente por causa do PVA [204].

Outras abordagens de processamento foram examinadas com materiais de matriz de PLA utilizando nanofibras de celulose. Iwatake et al. dispersou o CNF em excesso de acetona [205], adicionou PLA dissolvido e evaporou a acetona, misturou o resíduo em uma extrusora e, finalmente, misturou o resíduo a 140°C. Um bom efeito de reforço foi observado.

Nakagaito e pesquisadores, utilizaram fibras de PLA e papéis formados a partir de uma suspensão de fibra de PLA por meio da adição de MFC em um processo como fabricação de papel, seguido por moldagem por prensagem em altas temperaturas. Na Figura 26 é possível observar os excelentes efeitos de reforço [206].

Figura 26. Curvas tensão-deformação de compósitos MFC/PLA em diferentes teores de fibra. A porcentagem indica o conteúdo de fibra MFC. Fonte: [206]

Mathew et al. usou ainda outra abordagem, em que CNF (produzidas por refino e esmagamento criogênico) foram adicionadas a um fundido de PLA em uma extrusora corrotativa. O processamento foi complicado por um problema de remoção de vapor, que acabou sendo resolvido; no entanto, o efeito de reforço foi negativo, resultado atribuído à fraca dispersão das nanofibras [156].

Em um trabalho anterior desenvolvido em nosso grupo por Grande e Carvalho [139], foi desenvolvida uma metodologia para a dispersão de polímeros de elevada polaridade em matrizes termoplásticas como o PLA reforçado com quitosana, que utiliza um terceiro polímero como agente dispersante e compatibilizante, o PVA. Os resultados deste método foram positivos e apresentaram boa dispersão, porém apresentaram perda nas propriedades mecânicas devido a presença de solventes residuais.

Estudos mostraram que compósitos com matrizes de PHB e PLA através do processamento por extrusão foram facilmente processados, assim como as blends de PHB/PVA e PLA/PVA com e sem plastificante, porém nenhum trabalho foi encontrado utilizando a técnica de secagem por atomização e nem atrelando esta técnica a preparação de um material concentrado em ambas as matrizes pesquisadas. Além do mais, os trabalhos utilizam de solventes orgânicos, reações de modificações para melhorar as propriedades dos nanocompósitos ou então, quando misturam os componentes diretamente as fibras, tendem a formar aglomerados o que gera uma perda nas propriedades mecânicas dos materiais finais.

Em função das dificuldades encontradas na preparação de nanocompósitos de PHB/CNF e PLA/CNF e pela complexidade dos métodos até então descritos, propomos neste trabalho um novo método de preparação de nanocompósitos reforçados com celulose nanofibrilada, sem a utilização de solventes e modificações químicas, utilizando técnicas de preparação pouco exploradas na literatura mais já conceituadas na indústria por meio de um concentrado ou "*masterbatch*" e da secagem por atomização. A utilização do método de preparação de um *masterbatch* obtido pela mistura de PVA plastificado como agente carregador da celulose nanofibrilada obtido via secagem por atomização, que será dispersado em matrizes termoplásticas possibilitará uma melhor dispersão das nanofibras e assim melhorando o desempenho mecânico do nanocompósito final. Neste nanocompósito, o PVA e seu plastificante (glicerol) tem o objetivo de reduzir o caráter aglomerante da nanocelulose,

por apresentar boa interação com as CNF e ao mesmo tempo conferir termoplasticidade a este compósito que agora pode ser disperso na matriz termoplástica. Melhorar a secagem de suspensões aquosas de CNF e a compreensão do processo de secagem e preparação dos nanocompósitos são necessárias para sua utilização no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos industrialmente relevantes.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

- PHB FE 147 da marca Biocycle® produzido pela PHB Industrial S.A - Brasil. Cristalinidade obtida pelo primeiro aquecimento do DSC = 58%, massa molar $498.000 \text{ g.mol}^{-1}$;
- O PLA utilizado foi o Ingeo®2003D, um biopolímero grade de extrusão, produzido pela NatureWorks® LLC - USA. O PLA possui índice de fluidez (MFI) de $6,0 \text{ g.10 min}^{-1}$ (210°C / $2,16 \text{ Kg}$), T_g entre 55°C e 65°C , T_m entre 160°C e 170°C e massa molar de $150.000 \text{ g.mol}^{-1}$;
- Celulose nanofibrilada em suspensão aquosa, obtidas da madeira de Eucalipto, com teor de sólidos de 3,2% em massa, nanofibras medindo de 10-50nm de diâmetro e alguns micrometros de comprimento, fornecidas pela Suzano Papel e Celulose S.A. - Brasil;
- Polímero hidrossolúvel, poli(álcool vinílico) (PVA); grau de hidrólise de 80%, como massa molar de $9000\text{-}10000 \text{ g.mol}^{-1}$ da marca Sigma- Aldrich USA;
- Glicerol que atuará como plastificante da mistura, P.M.= $92,09 \text{ g.mol}^{-1}$, fabricado por Essencial e distribuído por Synth.

3.2. Desenvolvimento experimental

Neste trabalho foram desenvolvidas duas metodologias de preparação de nanocompósitos com uma concentração de 5% em massa de CNF e também foi realizada a preparação das blendas de PHB/PVA/glicerol e PLA/PVA/glicerol que foram utilizados como material de referência.

3.2.1. Preparação de nanocompósitos de matrizes termoplásticas com CNF por mistura direta dos componentes em processamento no estado fundido.

O primeiro método de preparação de nanocompósitos, foi realizado por mistura direta da CNF e está exemplificado no esquema da Figura 27. As matrizes de PHB e PLA foram moídas em um moinho martelo para que adquirissem a forma de pó. A CNF em suspensão aquosa foi então misturada diretamente na matriz em forma de pó na concentração de 95% em massa de matriz e 5% em massa de reforço de CNF, até se obter uma massa homogênea, que foi dispersa em um substrato e seca em estufa na temperatura de 80°C. Após 24 h de secagem, a mistura foi condicionada por mais 24 h e então o material seco foi submetido ao processamento por extrusão, a moldagem do nanocompósito foi realizada por prensagem à quente em uma prensa hidráulica manual, entre placas de aço de 20x20 cm, a uma pressão de 5 ton. durante 2 min.

Para determinar a melhor porcentagem de CNF nas misturas, foram realizados testes em uma ampla faixa de concentração de modo a obter um material homogêneo e que não sofresse nenhum dano durante o processamento.

Figura 27. Esquema de preparação por mistura direta dos nanocompósitos.
Fonte: Autoria Própria.

A extrusão foi realizada em uma extrusora de bancada Ax Plásticos, modelo Lab-16, rosca simples L/D 26 equipada com um elemento de mistura na extremidade da rosca do tipo Maddock. A rotação da rosca foi de 40 rpm e o processo foi monitorado por meio do torque registrado no próprio equipamento. Os perfis de aquecimento para cada um dos materiais extrudados e as temperaturas de prensagem estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7. Perfis de aquecimento utilizados no processamento por extrusão e a temperatura de prensagem.

<i>Material</i>	<i>Zona de alimentação (°C)</i>	<i>Zona da matriz (°C)</i>	<i>Zona de saída (°C)</i>	<i>Temperatura de prensagem (°C)</i>
PHB	155	160	170	172
PHB/CNF	167	165	175	175
PLA	137	145	150	150
PLA/CNF	142	145	150	155

3.2.2. Preparação de *masterbatch* - partículas de polímero hidrossolúvel (PVA) com celulose nanofibrilada através da secagem por atomização.

Este segundo método de preparação é realizado em duas etapas: em uma primeira etapa foram preparadas partículas de PVA/CNF secos por secagem por atomização em um equipamento chamado de *spray dryer*, o material concentrado obtido após a secagem é o que denominamos de *masterbatch*.

A preparação do material concentrado (*masterbatch*), se dá pela mistura da suspensão aquosa de celulose nanofibrilada com PVA solubilizado a uma concentração de 2% em água, os materiais são misturados em um agitador magnético à temperatura ambiente e continuam sob agitação mesmo durante o bombeamento do material até o equipamento de secagem, tal procedimento é necessário para evitar que as CNF decantem depois de misturadas com o PVA, já que a densidade das fibras é maior e tendem a se desestabilizar e se separar na mistura. As concentrações do PVA em água e da CNF foram determinadas conforme os testes realizados para melhor bombeamento do material e também melhor rendimento na secagem. Testes de secagem por atomização com 5, 10, 25, 50 e 75% de CNF em PVA foram realizados e o rendimento caiu drasticamente a partir de 50% de CNF na mistura, dificultando o processo de secagem e obstruindo o atomizador; por esta razão, o melhor resultado obtido foi com 25% de CNF na mistura.

A secagem por atomização foi realizada em um equipamento *Niro Atomizer 2052 Spray Dryer*, com sistema concorrente equipado com um atomizador rotativo que foi utilizado para realizar a secagem das misturas de PVA/CNF. A velocidade de

rotação do atomizador é de aproximadamente 32500 rpm, enquanto as temperaturas de entrada e saída eram de 180 °C e 70 °C, respectivamente. A Figura 28 apresenta uma imagem do equipamento bem como um esquema com os principais componentes do mesmo.

Figura 28. Diagrama dos principais componentes do equipamento. Fotografia do equipamento spray dryer instalado no Departamento de Materiais e Manufatura no Laboratório de Polímeros da USP de São Carlos. Fonte: Autoria Própria.

A secagem do material via *spray dryer* tem duração de aproximadamente 3 h e o rendimento de 75%, neste equipamento obtém-se em torno de 10g de material seco, aproximadamente 3 l/h de funcionamento. O PVA é um polímero solúvel em água, que apresenta boa interação com a CNF, onde espera-se que os grupos hidroxila do PVA parcialmente hidrolisado interajam com as superfícies hidrofílicas das nanofibras de celulose, porém, como o PVA apresenta uma estreita janela de processamento foi explorado o uso de agentes de plastificantes, como o glicerol, que podem facilitar a incorporação dessas partículas em uma segunda etapa. Como a suspensão de CNF possui boa estabilidade em água, a preparação de nanocompósitos pode ser mais vantajosa se o processo de dispersão das fibras na matriz (ou em outro polímero que é miscível ou compatível com a matriz) é realizado em meio aquoso sem a mistura de solventes orgânicos. No caso de compósitos, estudos mostraram que o PVA é miscível com o PHB em uma ampla faixa de composição e suas misturas foram

relatadas como biodegradáveis, assim como estudos demonstram a boa compatibilidade entre o PLA/PVA [27, 51].

3.2.3. Preparação de nanocompósitos de matrizes termoplásticas com CNF por mistura do masterbatch em processamento no estado fundido.

Em uma segunda etapa, as partículas de PVA/CNF (*masterbatch*) em forma de um pó muito fino é então misturada ao plastificante, neste trabalho utilizamos uma concentração de 10% de glicerol (em relação a concentração do PVA), a mistura foi condicionada por um período de 24 h, e então incorporada a matriz (PHB ou PLA) através do processamento por extrusão [97]. Após a extrusão, o material foi moldado por prensagem a quente. Para a obtenção dos nanocompósitos de PHB/(PVA/CNF/glicerol) e PLA(PVA/CNF/glicerol), seguiu-se as etapas como pode ser observado no esquema da Figura 29.

Figura 29. Esquema de preparação dos nanocompósitos pelo método de preparação por masterbatch. Fonte: Autoria Própria.

3.2.4. Preparação das blendas de PHB/PVA e PLA/PVA

As blendas foram utilizadas como material de referência para comparação de resultados em relação ao método de *masterbatch* desenvolvido.

Para a preparação das blendas, inicialmente o PVA em pó foi misturado com 10% em massa de glicerol de acordo com a quantidade de PVA, a mistura foi condicionada por um período de 24 h. O PVA umectado com glicerol foi misturado com a matriz em pó na proporção de 75% de matriz e 25% PVA plastificado e a mistura foi processada por extrusão. Tal procedimento foi realizado para as blendas com matriz de PHB como também para as blendas com a matriz de PLA.

Os perfis de aquecimento para cada um nanocompósitos e blendas extrudados e suas temperaturas de prensagem estão na Tabela 8.

Tabela 8. Perfis de aquecimento utilizados no processamento por extrusão dos nanocompósitos e das blendas e a temperatura de prensagem.

<i>Material</i>	<i>Zona de alimentação (°C)</i>	<i>Zona da matriz (°C)</i>	<i>Zona de saída (°C)</i>	<i>Temperatura de prensagem (°C)</i>
PHB/PVA/glicerol	150	155	160	165
PHB/PVA/CNF/glicerol	167	165	170	175
PLA/PVA/glicerol	140	150	155	155
PLA/PVA/CNF/glicerol	145	155	157	157

3.3. Caracterização dos materiais

A caracterização das matérias-primas e das blendas e nanocompósitos obtidos ocorreu utilizando-se as seguintes técnicas:

3.3.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios foram realizados em um equipamento Spectrum 100 da Perkin-Elmer- USA, equipado com um detector de refletância atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos no intervalo de 4000 - 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} com 32 varreduras por espectro, onde as saídas espectrais foram registradas no modo de transmitância em função do número de onda.

3.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas utilizando um equipamento Pyris-1 da Perkin-Elmer- USA, com balança na vertical, sob atmosfera de nitrogênio ultrapuro (> 99,999%) com fluxo de 20 mL.min^{-1} como gás de purga da amostra e utilizando nitrogênio industrial como gás de purga da balança, ambos os gases controlados por um controlador de fluxo de gás da Perkin-Elmer. O intervalo de temperatura utilizado

foi de 30 °C até 850 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Para todas as análises foram utilizadas massas entre 3-10 mg de amostra, em um porta-amostra de platina.

3.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas foram realizadas em um equipamento Pyris – DSC 8000 da Perkin-Elmer- USA. A massa de amostra foi de 5-10 mg, em um porta-amostras de alumínio fechada em atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 20 ml.min⁻¹. A análise foi realizada em 3 ciclos: iniciou-se o processo a temperatura ambiente, no primeiro ciclo a amostra foi aquecida até 200 °C com uma taxa de 10 °C.min⁻¹, seguido de uma isoterma de um minuto e no segundo ciclo a amostra foi resfriada até -30 °C com a taxa de 10 °C.min⁻¹; no terceiro ciclo a amostra passou por um segundo aquecimento até 200 °C com uma taxa de 10 °C.min⁻¹.

3.3.4. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)

As medidas de DMA foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer 8000 DMA- USA. Amostras de 30 mm de comprimento, 10. mm de largura e 1 mm de espessura foram submetidas a um ensaio de flexão tipo dual cantilever, sob frequência de análise de 1 Hz, com variação de temperatura entre -40 °C e até 200. °C, a uma taxa de 3 °C.min⁻¹.

3.3.5. Ensaio Mecânico de tração

Os ensaios de tração seguem a norma ASTM D 638. Foram preparadas seis amostras de cada material na geometria e dimensões descritas na norma. Foram mantidas a 23 °C e 50% de umidade relativa por um período de 3 dias previamente à análise, a qual foi realizada utilizando-se um equipamento *Instron 5969 Universal Material Testing Machine*- USA, equipado com uma célula de carga de 5kN, a uma velocidade de deformação de 10 mm/min.

3.3.5. Ensaio Mecânico de flexão

Os ensaios de flexão do tipo 3 pontos seguem a norma ASTM D 790. Foram preparadas seis amostras de cada material na geometria e dimensões descritas na norma. Foram mantidas a 23 °C e 50 % de umidade relativa por um período de 3 dias previamente à análise, a qual foi realizada utilizando-se um equipamento *Instron 5969 Universal Material Testing Machine-USA*, equipado com uma célula de carga de 5kN, a uma velocidade de deformação de 10 mm/min.

3.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das superfícies dos compósitos e suas respectivas crio-fraturas foram obtidas utilizando equipamento *INSPECT F50* (FEI, Holanda) cuja fonte de elétrons é um canhão de emissão de campo (FEG- *Field Emission Gun*). As superfícies de fratura frágil das amostras foram preparadas a partir da fratura dos painéis imersos em nitrogênio líquido após 3 min. As amostras crio-fraturadas foram recobertas com uma camada de carbono (aprox. 5 nm) por evaporação à vácuo. Tal procedimento é realizado para gerar recobrimento condutor e viabilizar a observação da amostra no microscópio eletrônico de varredura. Foi utilizada durante a análise as seguintes condições: modo de operação SE (elétrons secundários), tensão de 5 kV, distância de trabalho de 10 mm, spot 1.5, variando a largura de comprimento horizontal (HFW- *Horizontal Field Width*).

4. RESULTADOS PARTE I – NANOCOMPÓSITOS DE POLI (HIDROXIBUTIRATO)

4.1. Aspecto visual

4.1.1. “Masterbatch”- Partículas de PVA/CNF

Na figura 30a observa-se o *masterbatch* (material concentrado) obtido pela secagem da mistura PVA/CNF, a secagem rápida permitiu obter um material fino e branco sem qualquer indício de degradação durante a secagem. A secagem por atomização teve um rendimento de 75% de acordo com as condições do equipamento. Na figura 30b, observa-se um filme fino do material prensado que apresenta transparência, a coloração amarelada se dá pela sensibilidade do material, principalmente do PVA, na prensagem a quente o material degradou, além disso, observa-se que não há pontos de aglomeração de fibras mesmo contendo uma alta concentração de fibras na mistura (25% de CNF).

Figura 30. Masterbatch de PVA/CNF: (a) pó obtido pela secagem por atomização e (b) PVA/CNF prensado. Fonte: Autoria Própria.

Nas micrografias da figura 31, podem ser observadas as partículas obtidas através da secagem por atomização da mistura da solução de PVA com a suspensão de CNF e nota-se que existem duas morfologias e dois tamanhos distintos de partículas, as partículas menores possuem uma superfície lisa de formato abaulado nas laterais (figura 31a), tal morfologia é característica do PVA quando seco por atomização, porém mesmo possuindo textura lisa foi possível observar que na

superfície destas partículas abauladas encontravam-se algumas nanofibras de celulose como pode ser observado na figura 31b. Outra morfologia observada possui textura rugosa na superfície e formato esférico chamadas de esferas murchas, morfologia característica das fibras de celulose quando secas por atomização.

Por toda a amostra analisada foram detectadas algumas partículas com vazios, e com a ampliação das imagens pode se observar uma rede formada no interior dessas partículas, o que nos levou a constatar que as nanofibras de celulose estavam envoltas em uma capa de PVA e vê-se claramente a rede de fibras formada no interior da partícula, como observado na figura 31c e figura 31d. Também no interior das partículas vazadas foram encontradas partículas menores (da ordem de alguns nanômetros) que também possuem nanofibras de celulose em sua superfície como pode ser observado na figura 31e e figura 31f. Importante destacar que não foram encontradas nanofibras de celulose isoladas na mistura mesmo utilizando um grande volume na composição do *masterbatch* e que todas as partículas independentemente de seu formato possuem CNF e PVA, as esferas murchas possuem um volume maior de fibras e as lisas abauladas com quantidade de PVA em sua composição.

Figura 31. Micrografias das partículas de PVA/CNF: (a) visão geral da amostra das partículas, (b) partículas com superfície lisa, (c) partículas ocas na amostra, (d) Partícula com superfície rugosa, (e) Partículas menores no interior das partículas rugosas e (e) Partícula lisa com CNF na superfície com nanofibras aparente. Fonte: Autoria Própria.

O tamanho das partículas foi medido no software do microscópio eletrônico de varredura, e variou de 10nm a 50µm, a variação do tamanho das partículas se dá pelo

controle das condições de pressão e velocidade de abastecimento durante o bombeamento do material para o equipamento.

A velocidade das gotas atomizadas é de cerca de $v = 7,6\text{m/s}$. Nos atomizadores centrífugos, ou rotativos, o líquido é continuamente acelerado até a borda de um disco atomizador por forças centrífugas, num movimento de rotação em relação a um referencial inercial produzido pela sua rotação, como ilustrado no esquema da figura 32 [207].

Figura 32. Esquema da geração de gotas no atomizador, microscopia da morfologia das partículas de PVA/CNF e imagem do *masterbatch* (pó branco no canto direito) obtido na secagem. Fonte: Autoria Própria.

A partícula destacada na figura acima, destaca em azul é o PVA e as nanofibras de celulose em amarelo, o tratamento de imagem foi feito em um software de imagem apenas para destacar as nanofibras que se encontram na superfície, demonstrando que a CNF está presente em toda amostra mesmo que em menor concentração em algumas partículas do *masterbatch*.

4.1.2. PHB puro, blenda de PHB/PVA/glicerol, nanocompósitos de PHB/CNF e nanocompósitos de PHB/PVA/CNF/glicerol

Na figura 33, observamos as amostras prensadas do PHB puro, da blenda PHB/PVA/glicerol, do nanocompósito PHB/CNF e do nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol.

Figura 33. Amostras prensadas (a) PHB puro, (b) blenda PHB/PVA/glicerol, (c) nanocompósito PHB/CNF e (d) nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol. Fonte: Autoria Própria.

A primeira amostra é do PHB puro (Figura 33a), que se comparado as demais amostras mostra uma coloração mais clara, o polímero em sua forma pura antes de

qualquer processamento apresenta coloração levemente amarelada que pode ser influenciado do grau de purificação do PHB. A blenda PHB/PVA/glicerol (Figura 33b), apresenta vários pontos com pequenas bolhas que possivelmente podem ter sido ocasionadas pela segregação de parte do glicerol em uma fase ou sua expansão durante o processo de prensagem, a coloração levemente amarelada é atribuída ao PVA que como mostrado anteriormente na figura 30b degradou e também apresentou essa coloração, apesar disso a amostra possui aparência translúcida e flexível.

A coloração mais amarelada das amostras da blenda e dos nanocompósitos pode ter se dado pelo fato do PHB e do PVA sofrer degradação térmica quando aquecido a temperatura próxima a sua temperatura de fusão (T_m).

O nanocompósito obtido por mistura direta PHB/CNF (Figura 33c), possui aparência transparente, não se observa pontos de aglomeração de fibras a olho nu e a amostra apesar de não possuir glicerol em sua composição se mostra mais flexível do que o PHB puro, podendo ser facilmente manipulada sem que haja a formação de trincas, como ocorre com a matriz isolada. A presença da CNF aparentemente tem influência na melhora da flexibilidade do PHB, notou-se que a blenda plastificada é mais flexível do que este nanocompósito PHB/CNF, confirmando que o glicerol teve efeito plastificante. O nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol (Figura 33d), apresentou o mesmo tom amarelado da blenda que pode ser atribuído ao processo termodegradativo acelerado pela tensão de cisalhamento durante o processamento.

A aparência da amostra é transparente e possui sensorialmente a mesma flexibilidade que a blenda PHB/PVA/glicerol. Visualmente não apresenta nenhum ponto de aglomeração de fibras e nem bolhas como na blenda. Em geral, pelo tato todas as amostras possuem uma superfície lisa sem indícios de aglomerados que possam mudar o aspecto delas. Na figura 33c nota-se uma textura na amostra, que se dá devido a folha de teflon utilizada na prensagem das amostras.

4.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A figura 34 representa os espectros de FTIR dos materiais puros (PHB, PVA e CNF, glicerol), da blenda PHB/PVA/glicerol, do nanocompósito PHB/CNF e do nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol.

Figura 34. FTIR dos materiais puros, blenda e nanocompósitos obtidos pelos dois métodos (mistura direta e masterbatch). Fonte: Autoria Própria.

O espectro de FTIR do PHB apresenta absorções de acordo com dados da literatura [52, 195], sendo as principais bandas características encontram-se nas regiões 2935 cm^{-1} , 2978 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, associadas a vibração dos grupos CH_2 , CH_3 , O-C=O e C-O-C respectivamente. O espectro de FTIR do PVA 80% hidrolisado apresenta as principais bandas características encontram-se nas regiões $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, $2840\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, $1750\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$, 1141 cm^{-1} , $1415\text{-}1085\text{ cm}^{-1}$, 1021 cm^{-1} , $1461\text{-}1415\text{ cm}^{-1}$ e 830 cm^{-1} , associadas a vibração dos grupos O-H a partir das ligações intermoleculares e intramoleculares de hidrogênio, C-H a partir de grupos alquilas, C=O , C-O (material cristalino), C-O , O-H , CH_2 e C-H respectivamente.

O espectro de FTIR da celulose nanofibrilada apresenta o perfil típico de substratos celulósicos [134]. As principais bandas características encontram-se nas regiões de 3300 cm^{-1} , 2880 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} do espectro, associadas a vibração dos grupos OH , C-H e C-O-C respectivamente, tais pontos estão destacados na curva da CNF. O espectro de FTIR do glicerol apresenta o perfil em concordância com dados

da literatura [58], as principais bandas características encontram-se nas regiões 3297 cm^{-1} , $2950\text{--}2810\text{ cm}^{-1}$ e $1420\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, associadas a vibração dos grupos OH, C-H e C-O-H respectivamente.

Nos espectros da blenda PHB/PVA/glicerol e do nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol observados na figura 34 não foi possível observar a presença do sinal da banda 3330 cm^{-1} referente ao grupo O-H do glicerol, no entanto, quando ampliada a escala da % de transmitância pode-se observar que a banda 3330 cm^{-1} está presente na blenda e no nanocompósito. As amostras da blenda e o nanocompósito apresentaram sensorialmente um material plastificado e a ausência de uma mudança apreciável nos espectros demonstra interação dos grupos hidroxilas nas misturas. Para melhor visualização dos espectros e analisar o efeito da mistura da blenda e do nanocompósito sobre as bandas de absorção eles são apresentados com maior detalhamento na região entre 600 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} , como apresenta-se na figura 35.

Figura 35. Espectro de FTIR ampliado na região entre 600 e 1800 cm^{-1} . Fonte: Autoria Própria.

Deslocamentos de bandas de absorção observadas no FTIR podem indicar alteração de ambiente químico e, portanto, indicar a miscibilidade de blendas [45], os deslocamentos podem ocorrer em duas bandas nas regiões 1277 e 1054 cm^{-1} na blenda PHB/PVA/glicerol se comparado com o espectro do PHB puro, tais bandas correspondem aos grupos C-O presentes no PHB. De acordo com os espectros obtidos e as linhas tracejadas demarcando as possíveis bandas de deslocamento, observa-se que não houve nenhum deslocamento tanto na região do estiramento do grupo C-O e quanto no segundo estiramento do grupo O-H.

Segundo os estudos realizados por Huang e colaboradores, o PHB é miscível com o PVA 80% hidrolisado na fase amorfa em toda a gama de composição e que PVA80 e PHB assume o estado amorfo quando seu conteúdo na mistura é inferior a 30% e 20% em peso, respectivamente; em nosso estudo a quantidade de PVA é de 16-20%. No entanto, destaca-se que tais resultados se basearam nas análises de FTIR feitas a temperatura de 180°C , que constataram as interações entre os grupos carbonila do PHB e hidroxila do PVA em torno da vibração 1715 cm^{-1} . Nas análises de FTIR realizadas neste trabalho, não foi possível afirmar tal miscibilidade, uma vez que as análises foram realizadas a temperatura ambiente diferente dos estudos de Huang que a temperatura de realização da análise foi acima do ponto de fusão dos materiais e onde a fase cristalina do PHB tende a desaparecer, o que possibilita a ligação de hidrogênio na mistura do PHB e PVA.

4.3. TGA

A análise termogravimétrica foi realizada inicialmente em todos os materiais puros com o objetivo de aferir as temperaturas de degradação térmica e as alterações que o aquecimento pode provocar nas misturas desses materiais. A temperatura de degradação térmica é essencial para determinar corretamente as condições de processamento. E posteriormente foram realizadas as análises na blenda e nos nanocompósitos avaliando sua estabilidade térmica em relação aos materiais puros. A figura 36a apresenta as curvas de perda de massa e na figura 36b as suas respectivas curvas de derivada.

Figura 36. Curvas de TGA e DTGA para materiais puros, blenda e nanocompósitos.
Fonte: Autoria Própria.

Na Tabela 9 estão apresentados os dados da temperatura de início extrapolado da perda de massa (T_{onset}) e a temperatura máxima da perda de máxima onde a massa varia mais rapidamente, os dados foram extraídos dos gráficos de TGA e DTG da figura 36.

Tabela 9. Dados de TGA dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.

Material	T_{onset} (°C)	T_p (°C) (pico da primeira derivada da curva TGA)
PHB	285	298
PVA	305	345 e 468
Glicerol	202	298
PVA/glicerol	297	340 e 466
CNF	295	351
PVA/CNF/glicerol	270	332
PHB/PVA/glicerol	250	278 e 500
PHB/CNF	280	316
PHB/PVA/CNF/glicerol	240	270 e 435

Na figura 36a no gráfico das curvas de TGA observa-se que o PVA é termicamente mais estável que o PHB e a CNF, assim como também das misturas. O PVA apresentou uma perda de massa a partir de 398 °C, esta segunda perda pode ser atribuída a decomposição dos subprodutos advindos da primeira perda, a degradação térmica do PVA pode resultar na produção de aldeídos e alcanos nos finais de cadeia quando o material está no estado fundido e consequentemente pode resultar na formação de éster vinílico [139, 208].

As temperaturas de degradação obtidas para os materiais puros, foram utilizadas para a preparação na secagem e processamento da blenda e dos nanocompósitos. A adição do glicerol ao PVA diminuiu o T_{onset} em 8°C e quando adicionada a CNF, como no *masterbatch*, essa temperatura diminuiu em 35 °C. A mistura PVA/CNF/glicerol apresentou todas as etapas de perda dos seus respectivos componentes isolados, não apresentando nenhuma interação química a nível molecular, assim como as demais misturas.

A curva de TGA da CNF exibe uma única etapa de perda de massa principal em 351 °C, observa-se uma pequena perda no início da curva de 3.79% até a temperatura de 200 °C que corresponde a evaporação da umidade presente em materiais celulósicos e próximo a temperatura de 400 °C uma etapa de perda referente a degradação térmica do material carbonáceo presente na CNF [8].

O nanocompósito PHB/CNF preparado por mistura direta apresentou uma estabilidade térmica muito próxima ao PHB puro na ordem de 5 °C. A blenda PHB/PLA/glicerol e o nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol apresentaram menor estabilidade térmica quando comparadas com o PHB puro, provavelmente a adição do PVA, da CNF plastificados contribuíram para a diminuição da temperatura T_{onset} . A partir das curvas de TG foi possível a determinação quantitativa de cada material no compósito, nanocompósitos e nas blends como pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10. Determinação quantitativa dos materiais na blenda e nanocompósitos.

Amostra	PHB (%)	PVA (%)	CNF (%)	Glicerol (%)
PVA/CNF/glicerol	-	76	21	3
PHB/PVA/glicerol	85	13	-	2
PHB/CNF	96	-	4	-
PHB/PVA/CNF/glicerol	81	14	4	1

4.4. DSC

As curvas de DSC para os materiais puros: PHB, PVA, PVA plastificado, blenda PHB/PVA/glicerol e nanocompósitos PHB/CNF e PHB/PVA/CNF/glicerol são apresentadas na figura 37 e os dados das temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão são apresentados na Tabela 11. O objetivo desta análise é identificar as transições térmicas (vítrea, cristalização e fusão) dos materiais puros, blends e nanocompósitos.

Figura 37. Curvas de aquecimento da segunda varredura de DSC dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.

Tabela 11. Dados obtidos a partir das curvas de DSC dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.

Amostra	T _g (°C)	T _c (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m3} (°C)
PVA	68	-	180	-	-
PVA/glicerol	47	-	178	-	-
PVA/CNF/glicerol	58	-	179	-	-
PHB	4	54	160	175	-
PHB/CNF	-0,3	-	158	170	-
PHB/PVA/glicerol	-13	46	115	135	146
PHB/PVA/CNF/glicerol	-2	47	133	151	158

A curva de DSC do PHB apresentou T_g definida em 4 °C e um pico exotérmico de cristalização na temperatura de 54 °C e apresenta pico endotérmico de fusão sendo um ombro a temperatura inferior a 160 °C e outro bem definido em 175 °C. A presença

de dois picos pode ocorrer pelos seguintes processos: primeiramente, pela fusão de cristais imperfeitos cristalizados durante o processo de resfriamento, essa fusão de cristais corresponde ao ombro no pico. A segunda possibilidade é ocorrer a formação de cristais com espessuras de lamelas maiores e mais estáveis (recristalização). E por fim, pode ocorrer pela fusão dos cristais formados na recristalização. Esse processo responde pelo pico localizado a maior temperatura, como observado na curva do PHB puro [35].

A curva de DSC do PVA apresenta T_g bem definida em torno de 68 °C e sua temperatura de fusão é observada por um pico largo em 180 °C. A curva de PVA/glicerol apresentou T_g inferior ao PVA puro em torno de 47 °C com diferença de 28 °C, indicando o efeito de plastificação do glicerol.

A curva de DSC do PVA/CNF/glicerol (*masterbatch*) apresentou uma pequena transição atribuída a temperatura de transição vítrea em 58 °C, pode se observar que as demais transições não foram detectadas na curva.

A blenda e os nanocompósitos apresentaram redução em suas temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) que podem ser atribuídas ao efeito plastificante do glicerol. Observa-se que as misturas apresentaram somente uma única T_g que se encontram a temperatura inferior a T_g do PHB puro, esperava-se que as temperaturas de transição vítrea das misturas apresentassem valores intermediários a seus componentes isolados fato que não ocorreu nesse estudo. Segundo Huang e colaboradores, a alta cristalinidade pode dificultar na detecção da T_g de forma precisa [52], porém a presença de uma única T_g na blenda e no nanocompósito, mesmo o PHB possuindo alta cristalinidade, é um forte indício de miscibilidade e para confirmar esse resultado mais análises foram realizadas.

4.5. DMA

As curvas de módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$, obtidas por DMA para os materiais puros, blenda e nanocompósitos são apresentados na figura 38. Esta análise tem como objetivo determinar o comportamento mecânico dos nanocompósitos e avaliar a miscibilidade e compatibilidade das misturas pela T_g .

Figura 38. Curvas de E' em função da temperatura no DMA dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.

Na Figura 38, pode-se observar para cada material que, com o aumento da temperatura, o logaritmo do módulo de armazenamento, $\log E'$, variou muito pouco na primeira seção da curva por estarem abaixo de sua T_g . Em seguida, observou-se uma diminuição acentuada do módulo para os materiais que possuem PVA na composição, principalmente para aqueles com PVA e glicerol, esta diminuição é atribuída à alteração na mobilidade das cadeias dentro desta fase caracterizada pela T_g . Numa comparação do módulo do PHB puro com os módulos da blenda e do nanocompósito obtidos por mistura direta o PHB apresentou módulo superior em todas as seções da curva, o que não era esperado, principalmente com a blenda PHB/PVA/glicerol.

A blenda PHB/PLA/glicerol e o nanocompósito PHB/CNF apresentaram valores de módulo de armazenamento como esperado, tal que seus valores fossem intermediários aos componentes isolados. A blenda teve uma redução acentuada no módulo se aproximando mais ao valor do módulo do PVA plastificado com o glicerol,

a diminuição pode ser atribuída a uma alteração na mobilidade das cadeias caracterizada pela T_g . O compósito PHB/CNF apresentou módulo de armazenamento similar ao PHB puro, mostrando que a CNF (5%) neste caso, não agiu como reforço no nanocompósito mais sim como material de enchimento. Entretanto, o nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol apresentou um aumento no módulo de armazenamento se comparado tanto ao PHB puro quanto as outras misturas, este resultado pode indicar que pelo método de *masterbatch* houve uma melhor dispersão das nanofibras na matriz, o que reflete nas propriedades mecânicas finais do material, porém como os valores no aumento do módulo não são tão significativos, fez se necessário uma análise mecânica mais detalhada.

Figura 39. Curvas de Tan δ em função da temperatura no DMA dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.

Na figura 39 e na Tabela 12 apresentam os dados da temperatura de transição vítrea dos materiais puros, blenda e nanocompósitos a partir das curvas de Tan δ . Uma das formas de se obter o valor da T_g , emprega-se a técnica de DMTA tomando

o valor médio nos picos de $\tan \delta$, E'' e $T_{\text{média}}$ e tal valor tende a corroborar com os valores obtidos na análise realizada por DSC com um erro na ordem de 2°C [107].

Tabela 12. Dados das temperaturas de transição obtidos nas curvas de $\tan \delta$.

Amostra	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
PHB	13
PVA	68
PVA/glicerol	38
PVA/CNF/glicerol	36
PHB/CNF	14
PHB/PVA/glicerol	38
PHB/PVA/CNF/glicerol	19

Analisando as curvas de $\tan \delta$ e os valores da tabela, observou-se que os valores obtidos da T_g diferem em mais de 2°C , porém deve-se levar em consideração o nível de sensibilidade de ambas as técnicas de caracterização, uma vez que o DSC possui baixa sensibilidade para detectar essa transição. A blenda e os nanocompósitos apresentaram picos largos que compreendem a área da T_g do PHB e do PVA, porém apenas um único pico com valores de T_g intermediários aos materiais puros, sendo um indício da miscibilidade da mistura PHB/PVA.

4.6. Ensaio de tração

A figura 40 apresenta os resultados do ensaio mecânico de tração, incluindo o módulo de Young (E), resistência à tração e deformação na ruptura da matriz, blenda e nanocompósitos (*masterbatch* e mistura direta). Os ensaios têm como fim avaliar se a boa dispersão da celulose nanofibrilada irá refletir como material de reforço no comportamento mecânico dos nanocompósitos preparados neste trabalho.

Figura 40. Curvas tensão de tração versus deformação do PHB puro, blenda PHB/PVA/glicerol, nanocompósito PHB/CNF e nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol.

Observa-se nas curvas da figura 40, o caráter rígido e frágil da matriz PHB, caracterizado pela baixa deformação do material, sua baixa deformação na ruptura e alto módulo elástico, estas propriedades podem estar associadas a alta cristalização PHB. A fragilização do PHB, porém, pode se prolongar durante certo tempo após a sua completa cristalização. Este fenômeno, denominado “envelhecimento do PHB”, não foi até o momento claramente explicado, sendo atribuído a cristalizações secundárias na matriz polimérica [35].

De acordo com os resultados, não houve mudanças significativas na deformação de ruptura tanto da blenda quanto dos nanocompósitos (*masterbatch* e mistura direta) quando comparados com a curva do PHB puro. Na Tabela 13 estão apresentados todos os dados referentes as propriedades mecânicas dos materiais puros, blenda e nanocompósito.

Tabela 13. Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração do PHB puro, blenda e nanocompósitos.

Amostras	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tensão ruptura (MPa)	Deformação ruptura (%)
PHB	1.31 ± 0.21	20.61 ± 1.13	3.44
PHB/PVA/glicerol	1.02 ± 0.19	14.92 ± 0.29	2.39
PHB/CNF	1.15 ± 0.41	16.65 ± 0.97	3.83
PHB/PVA/CNF/glicerol	1.79 ± 0.15	26.25 ± 0.95	3.68

A blenda e o nanocompósito obtido por mistura direta do PVA e da CNF tiveram propriedades inferiores as da matriz, mostrando que o aumento não se deve apenas a mesma quantidade de material incorporado mais também a técnica utilizada para a incorporação do reforço na matriz. A baixa performance mecânica pode ser indício de uma inexistente interação entre os polímeros.

A amostra que apresentou maior incremento em suas propriedades mecânicas foi o nanocompósito com a incorporação da celulose nanofibrilada pela técnica de *masterbatch*. Observa-se que houve um aumento significativo no módulo de Young (E) e na tensão de ruptura do nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol de 36.65% e 27.27% respectivamente, esse aumento também foi notado nas curvas do módulo de armazenamento do DMA na figura 37 e indicando uma redução na fragilidade da mistura (fragilidade atribuída ao PHB).

A incorporação da CNF sem qualquer tratamento ou adição de agente de acoplamento não resultou em aumentos importantes em todas as propriedades mecânicas dos compósitos em relação ao polímero puro, provavelmente devido à fraca adesão matriz-reforço, uma vez que o tratamento da carga com agente compatibilizante melhora as propriedades mecânicas dos compósitos, em relação aos compósitos contendo partículas sem tratamento [209]. Com a utilização do PVA como agente carregador das fibras, obteve-se uma melhor dispersão com 5% em peso das nanofibras em toda a matriz, o nanocompósito tornou-se um pouco mais rígido devido a formação de uma forte rede de CNF que restringe as cadeias do PHB de escoar

durante a tração, essa rede suporta as tensões sofridas pela matriz até o momento que atinge a tensão crítica e se rompe de maneira frágil [210]

4.7. Ensaio de flexão

A figura 41 apresenta as curvas obtidas no ensaio mecânico de flexão e a Tabela 14 inclui os dados do módulo de Young (E), resistência à tração e deformação na ruptura da matriz, blenda e nanocompósitos (*masterbatch* e mistura direta).

Figura 41. Curvas tensão de flexão versus deformação do PHB puro, blenda PHB/PVA/glicerol, nanocompósito PHB/CNF e nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol.

Tabela 14. Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de flexão do PHB puro, blenda e nanocompósitos.

Amostras	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tensão ruptura (MPa)	Deformação ruptura (%)
PHB	2.09 ± 0.45	23.94 ± 1.21	3.11
PHB/PVA/glicerol	1.02 ± 0.22	11.14 ± 0.77	1.97
PHB/CNF	1.43 ± 0.36	15.65 ± 1.42	1.42
PHB/PVA/CNF/glicerol	2.64 ± 0.14	34.92 ± 0.89	3.94

Os resultados de resistência à flexão apresentaram variação muito significativa com a introdução do *masterbatch* na matriz de PHB. A incorporação de 5% de celulose nanofibrilada envolta por um agente carregador na mistura, gerou um nanocompósito com um aumento significativo de 23.32 % no módulo de Young, 45.86% na tensão na flexão e 26.69% na deformação na ruptura.

A blenda e o nanocompósito PHB/CNF apresentaram propriedades na flexão muito menores do que o PHB puro, com redução de aproximadamente de 50% das propriedades em relação ao polímero puro, esta redução nas propriedades pode estar associada à falta de interação entre a matriz polimérica e a CNF, a insuficiência da taxa de cisalhamento durante o processamento ou ainda a uma concentração de tensão localizada, oriunda da presença de regiões de falha.

4.8. MEV

Na figura 42 observa-se as micrografias das amostras crio-fraturadas do PHB puro, de um filme de CNF e da CNF após a secagem por atomização.

De acordo com as micrografias das figuras 42 (a) e (b), é possível observar que a amostra do PHB puro apresenta aparência escamosa em alguns pontos da amostra, está é uma característica de polímeros semicristalinos com alta cristalinidade, como é o caso do PHB [72]. O filme de celulose apresenta nanofibras secas pela técnica de *casting*, as nanofibras possuem diâmetro variando de 10 a 100nm e alguns micrometros de comprimento, no entanto, quando secas pelo método de secagem por

atomização as fibras têm um aspecto mais rugoso e as partículas variam de 30 nm a alguns microns, e depois de secas esse material não se redispersa.

Figura 42. Micrografias obtidas via MEV: (a) e (b) superfície de fratura frágil do PHB puro, (c) filme fino de CNF seco por *casting* e (d) partículas de CNF obtidas pela secagem por atomização.

Na figura 43 (a) e (b) apresenta-se a blenda PHB/PVA/glicerol antes da extração em água, onde não é possível observar separação de fases entre os componentes da mistura, nota-se alguns pontos dispersos na superfície que não foram identificados, na figura 43b nota-se que com a incorporação do PVA plastificado tornou toda a superfície rugosa e com alguns vazios, esses vazios podem ser indicio de uma possível segregação do glicerol em uma das fases ou então a expansão e volatilização do glicerol durante o processamento por extrusão [195].

Na figura 43 (c) e (d) apresentam as micrografias da blenda PHB/PVA/glicerol após a extração em água da fase dispersa. A extração foi realizada em água

deionizada a temperatura ambiente e mantida sob agitação magnética pelo período de 30 minutos, após isso a amostra foi seca em estufa para que se continuasse as análises. Nota-se que na figura 43c os poros são maiores e por toda a amostra indicando que parte da fase dispersa (PVA) foi extraído da amostra. De acordo com Taylor e colaboradores, o indicio de uma boa dispersão se dá quando as partículas apresentam formato esférico, o que não ocorreu na amostra da blenda onde há predominantemente poros com formatos alongados que evidenciam que a taxa de cisalhamento não foi suficiente para promover a cominuição da fase dispersa [211].

Figura 43. Micrografias das superfícies de fratura frágil obtidas via MEV: (a) blenda PHB/PVA/glicerol, (b) detalhes da superfície de fratura da blenda, (c) blenda após extração em água da fase dispersa e (d) detalhes da superfície após a extração.

Na figura 44 observa-se as micrografias das amostras crio-fraturadas do nanocompósito de PLA/CNF obtido por mistura direta.

Figura 44. Micrografias das superfícies de fratura frágil obtidas via MEV: (a) nanocompósito PHB/CNF por mistura direta, (b) nanocompósito PHB/CNF imagem no modo de elétrons retroespalhados, (c) e (d) aglomerados de CNF na superfície em duas ampliações.

Na figura 44a observa-se o nanocompósito PHB/CNF, onde inicialmente nenhum ponto de aglomeração é identificado na imagem, porém quando se utilizou o modo de obtenção de imagem por elétrons retroespalhados foi possível identificar pontos de aglomeração em diversos pontos da amostra. Ampliando alguns pontos, observa-se que nas Figuras (c) e (d) que há pontos em que as nanofibras formam um grande aglomerado e que a matriz de PHB não está aderida as CNF.

Na figura 45 observa-se as micrografias das amostras crio-fraturadas do nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol, suas imagens antes e depois da extração em água, em ampliações diferentes para cada amostra.

Nas imagens (a) e (b) da figura 45, observa-se que o nanocompósito possui uma superfície de fratura muito homogênea, sem separação de fases ou pontos de aglomeração aparentes, a superfície de fratura frágil rugosa.

Nas imagens (c) a (h) da figura 45, tem-se o nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol depois da extração em água, os pontos onde a parte da fase dispersa foi extraída são facilmente identificados e o formato dos vazios da amostra são esféricos, diferente do que foi observado na blenda PHB/PVA/glicerol. Nas imagens (f), (g) e (h) da figura 45, ampliou-se a área de poros na amostra e observou que as nanofibras estão dispersas por toda a matriz mesmo após parte do PVA ser retirado na extração. Na ampliação de 500 nm da figura (h) nota-se que as nanofibras formam uma rede entrelaçada no interior da matriz e estão aderidas nas paredes dos poros com a matriz, assim como podemos concluir que parte do PVA que envolviam as nanofibras permaneceu na amostra, os resultados mecânicos apresentados anteriormente corroboram esta afirmação.

Figura 45. Micrografias das superfícies de fratura frágil obtidas via MEV: (a) e (b) nanocompósito PHB/PVA/CNF/glicerol, (c) e (d) nanocompósito após a extração em água da fase dispersa, (e) e (f) detalhes nos vazios após a extração, (g) e (h) rede de CNF aderida a matriz.

5. RESULTADOS PARTE II – NANOCOMPÓSITOS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

5.1. Aspecto Visual

5.1.1. PLA puro, blenda de PLA/PVA/glicerol, nanocompósitos de PLA/CNF e nanocompósitos de PLA/PVA/CNF glicerol

Na figura 46, observamos as amostras prensadas do PLA puro, da blenda PLAPVA/glicerol, do nanocompósito PLA/CNF e do nanocompósito PLA/PVA/CNF/glicerol.

Figura 46. Amostras prensadas (a) PLA puro, (b) blenda PLA/PVA/glicerol, (c) nanocompósito PLA/CNF e (d) nanocompósito PLA/PVA/CNF/glicerol. Fonte: Autoria Própria.

A primeira amostra é do PLA puro (Figura 46a) a amostra é totalmente transparente e muito rígida, características do PLA. A blenda PLA/PVA/glicerol (Figura 46b) possui aparência translúcida devido a mistura com o PVA e é mais flexível do que o PLA puro e isso se atribui ao plastificante. Visualmente a blenda não apresenta a presença de bolhas ou defeitos, diferentemente das blendas de PHB, e tem a superfície lisa assim como o PLA puro.

O nanocompósito obtido por mistura direta PLA/CNF possui aparência transparente e superfície lisa, e claramente se observa muitos pontos de aglomeração de fibras a olho nu em toda amostra, sensorialmente a amostra é mais rígida que a amostra de PLA puro e da blenda PLA/PVA/glicerol. O nanocompósito PLA/PVA/CNF/glicerol apresentou a mesma aparência translúcida que a blenda PLA/PVA/glicerol e sensorialmente a mesma flexibilidade. Visualmente não apresenta nenhum ponto de aglomeração de fibras e nem bolhas. Em geral, assim como nas amostras de PHB, as amostras de matriz de PLA pelo tato possuem uma superfície muito lisa, mesmo a amostra do nanocompósito PHB/CNF.

5.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A figura 47 representa os espectros de FTIR dos materiais puros (PLA, PVA e CNF, glicerol), da blenda PLA/PVA/glicerol, do nanocompósito PLA/CNF e do nanocompósito PLA/PVA/CNF/glicerol.

Figura 47. FTIR dos materiais puros, blenda e nanocompósitos obtidos pelos dois métodos (mistura direta e masterbatch). Fonte: Autoria Própria.

Através dos espectros do FTIR é possível observar que as bandas características do PLA estão de acordo com a literatura nos estudos de Drumond, 2004 e Quian, 2010, tais bandas são: na região de 1748 cm^{-1} referente a vibração do grupo $\text{C}=\text{O}$, em 1200 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico do grupo CO , na região de $2995 - 2945\text{ cm}^{-1}$ referentes ao grupamento $\text{C}-\text{CH}_3$; em 1453 cm^{-1} e referente a vibração do grupo $\text{CH}(\text{CH}_3)$; em 1181 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico do CO , e três picos em 1128 , 1082 e 1043 cm^{-1} referentes ao estiramento simétrico $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. A ausência de uma banda intensa na região $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ (estiramento do grupamento $\text{O}-\text{H}$) é um indicativo de ausência de subprodutos de hidrólise do PLA [212, 213].

O espectro de FTIR do PVA 80%hidrolisado apresenta absorções de acordo com dados da literatura, sendo as principais bandas características encontram-se nas regiões $3550-3200\text{ cm}^{-1}$, $2840-3000\text{ cm}^{-1}$, $1750-1735\text{ cm}^{-1}$, 1141 cm^{-1} , $1415-1085\text{ cm}^{-1}$, 1021 cm^{-1} , $1461-1415\text{ cm}^{-1}$ e 830 cm^{-1} , associadas a vibração dos grupos $\text{O}-\text{H}$ a partir das ligações intermoleculares e intramoleculares de hidrogênio, $\text{C}-\text{H}$ a partir de

grupos alquilas, C=O, C-O (material cristalino), C-O, O-H, CH₂ e C-H respectivamente. O espectro de FTIR da celulose nanofibrilada apresenta o perfil típico de substratos celulósicos [134]. As principais bandas características encontram-se nas regiões de 3300 cm⁻¹, 2880 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹ do espectro, associadas a vibração dos grupos OH, C-H e C-O-C respectivamente, tais pontos estão destacados na curva da CNF. O espectro de FTIR do glicerol apresenta o perfil em concordância com dados da literatura [58], as principais bandas características encontram-se nas regiões 3297 cm⁻¹, 2950-2810 cm⁻¹ e 1420-1400 cm⁻¹, associadas a vibração dos grupos OH, C-H e C-O-H respectivamente.

Assim como nos espectros apresentados com a matriz de PHB, os espectros com a matriz de PLA como a blenda PLA/PVA/glicerol e o nanocompósito PLA/PVA/CNF/glicerol também não apresentaram a presença do grupo O-H na região 3330 cm⁻¹ referente ao glicerol, o que se supõe é que parte do glicerol possa ter sido perdido durante o processamento. Para melhor visualização dos espectros os mesmos são apresentados com maior detalhamento na região entre 1000 cm⁻¹ e 1800 cm⁻¹, como apresenta-se na figura 48.

Figura 48. Espectro de FTIR ampliado na região entre 600 e 1800cm⁻¹.

Com a ampliação dos espectros, é possível observar que como esperado tanto o espectro da blenda imiscível e dos nanocompósitos são a soma dos espectros de cada um de seus componentes, na figura acima estão destacadas (linhas tracejadas) as bandas principais do PLA e tais bandas se apresentam nas misturas da blenda e dos nanocompósitos. A intensidade dos picos diminui com a adição do PVA, da CNF e do glicerol. Portanto, tanto a mistura da blenda e dos nanocompósitos pelas duas técnicas de preparação, assim como a incorporação das CNF não alteraram os grupos funcionais presentes e não promoveram deslocamentos que possibilitem avaliar modificações químicas nos materiais preparados.

5.2. TGA

A figura 49 apresenta as curvas das análises de TGA e as suas respectivas derivadas (DTG) para os materiais puros, blends e nanocompósitos.

Figura 49. Curvas de TGA e DTGA para materiais puros, blenda e nanocompósitos.

Na Tabela 15 estão apresentados os dados da temperatura de início extrapolado da perda de massa (T_{onset}) e a temperatura máxima da perda de máxima onde a massa varia mais rapidamente, os dados foram extraídos dos gráficos de TGA e DTG da figura 49.

Tabela 15. Dados de TGA dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.

Material	T_{onset} (°C)	T_p(°C) (pico da primeira derivada da curva TGA)
PLA	332	380
PVA	305	345 e 468
Glicerol	202	298
PVA/glicerol	297	340 e 466
CNF	295	351
PVA/CNF/glicerol	270	332
PLA/PVA/glicerol	308	354 e 477
PLA/CNF	325	373
PLA/PVA/CNF/glicerol	305	346 e 478

O gráfico das curvas de TGA observa-se que o PLA é termicamente mais estável que todas as outras amostras. O PLA apresentou uma única etapa de perda de massa entre 340 °C – 380 °C sendo a perda de aproximadamente 97% em massa, isso evidencia que esse polímero é livre de solventes como descrito por Lee e Wang, 2006. [214].

O nanocompósito PLA/CNF preparado por mistura direta apresentou uma estabilidade térmica muito próxima ao PLA puro na ordem de 7 °C. A blenda PLA/PVA/glicerol e o nanocompósito PLA/PVA/CNF/glicerol apresentaram menor estabilidade térmica quando comparadas com o PLA puro, provavelmente a adição do PVA e da CNF plastificados que contribuíram para a diminuição da temperatura T_{onset} .

Lee e Wang (2006) estudaram a adição de fibras de bambu em matriz de PLA por mistura direta via casting, sem agente de acoplamento e a mistura das fibras

diminuiu a temperatura de degradação dos compósitos, assim como verificado neste trabalho. Observa-se uma redução de início de temperatura de perda de massa nas misturas com CNF que pode ser atribuída a degradação do PLA, deixando as fibras mais expostas visto que as fibras possuem temperatura de início de perda de massa inferior à do PLA puro.

Observa-se que blenda e o nanocompósito PLA/PVA/CNF/glicerol possuem estabilidade térmica muito similar diferindo em apenas 3 °C, foram observadas outras duas perdas de massa referentes a degradação do PVA plastificado e da CNF assim como ocorreu com a matriz de PHB.

A partir das curvas de TG foi possível a determinação quantitativa de cada material no compósito, nanocompósitos e nas blends como pode ser observado na Tabela 16.

Tabela 16. Determinação quantitativa dos materiais na blenda e nanocompósitos.

Amostra	PHB (%)	PVA (%)	CNF (%)	Glicerol (%)
PVA/CNF/glicerol	-	75	22	3
PLA/PVA/glicerol	84	13	-	3
PLA/CNF	94	-	6	-
PLA/PVA/CNF/glicerol	85	11	3	1

5.3. DSC

As curvas de DSC para os materiais puros: PLA, PVA, PVA plastificado, blenda PHB/PVA/glicerol e nanocompósitos PLA/CNF e PLA/PVA/CNF/glicerol são apresentadas na figura 50, e os dados das temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão são apresentados na Tabela 17. O objetivo desta análise é identificar as transições térmicas (vítrea, cristalização e fusão) dos materiais puros, blends e nanocompósitos.

Figura 50. Curvas de aquecimento da segunda varredura de DSC dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.

Tabela 17. Dados obtidos a partir das curvas de DSC dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.

Amostra	T _g (°C)	T _c (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)
PVA/glicerol	47	-	165	
PLA	59	110	148	155
PLA/PVA/glicerol	56	105	145	154
PLA/CNF	55	107	149	155
PLAPVA/CNF/glicerol	56	105	144	154

As transições da blenda e os nanocompósitos pouco diferem dos valores obtidos para o PLA puro, variando em no máximo 4 °C na T_g, 5 °C na T_c e 4 °C nas T_{ms} e são pouco significativos para uma maior conclusão. A presença de uma única T_g

nas misturas poderia indicar miscibilidade da mistura, contudo deve-se atentar que o PVA possui valor de T_g muito próximo ao PLA.

A curva de DSC do PLA apresentou T_g definida em 59 °C e um pico de cristalização na temperatura de 115 °C e apresenta dois picos de fusão em 148 °C e outro bem definido em 155 °C. A existência do pico de cristalização na curva do segundo aquecimento de PLA pode ser explicada pela sua lenta cinética de cristalização. Por ser um polímero cristalizável, após a T_g e antes da T_m , as cadeias do PLA possuem uma quantidade de energia considerável para que suas cadeias se reorganizem de forma a buscar a menor energia. Os cristalitos de PLA apresentam três formas conformacionais diferentes que se desenvolvem sob diferentes condições de processamento. A conformação α , caracterizada pela célula unitária ortorrômbica de parâmetros $a= 1,06$ nm; $b= 1,737$ nm e $c= 2,88$ nm, é favorecida em processos realizados no estado fundido, em solução e a partir da cristalização a frio. Já a conformação β , caracterizada pela célula unitária trigonal com os parâmetros $a= 1,052$ nm; $b= 1,052$ nm e $c= 0,88$ nm, é favorecida em processos em que há alta tensão de estiramento [52]. A conformação γ , recentemente descoberta, se desenvolve de acordo com cristalização epitaxial, em que um cristal cresce sobre a superfície de outro, em substrato de hexametilbenzeno. Então, pode-se inferir que o pico de cristalização apresentado na curva de DSC do PLA ocorre devido à cristalização a frio que culmina na formação de cristais da fase α [80, 215].

A cristalização a frio favorece a resistência à tração dos materiais, uma vez que possibilita maior ordem entre das cadeias, favorecendo maior quantidade de ligações secundárias entre as cadeias adjacentes. Dessa forma há maior resistência à tração, porém perda de ductilidade, o que torna o material mais susceptível a fratura frágil [72].

5.4. DMA

As curvas de módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$, obtidas por DMA para os materiais puros, blenda e nanocompósitos são apresentados na figura 51. Esta análise tem como objetivo determinar o comportamento mecânico dos nanocompósitos e investigar a miscibilidade e compatibilidade da blenda.

Figura 51. Curvas de E' em função da temperatura no DMA dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.

Observa-se que o módulo de armazenamento da blenda e dos nanocompósitos foram superiores ao módulo do PLA puro na primeira zona do platô. Esperava-se que as misturas tivessem o comportamento intermediário a de seus componentes isolados, porém a adição do PVA plastificado com glicerol e da CNF melhorou o comportamento dos materiais finais. O nanocompósito PLA/PVA/CNF/glicerol apresentou aumento mais significativo no módulo se comparado com a matriz de PLA.

Esses resultados de DMA levam à conclusão de que uma pequena melhoria no módulo é obtida pela adição de reforços celulósicos à matriz de PLA pela metodologia de preparação desenvolvida, mais não significativo o suficiente para indicar uma boa interação ou adesão entre as fases.

A figura 52 e a Tabela 18 apresentam os dados da temperatura de transição vítrea dos materiais puros, blenda e nanocompósitos a partir das curvas de $\tan \delta$.

Figura 52. Curvas de $\text{Tan } \delta$ em função da temperatura no DMA dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.

Tabela 18. Dados das temperaturas de transição vítrea obtidos nas curvas de $\text{Tan } \delta$

Amostra	T_g (°C)
PLA	70
PVA	68
PVA/glicerol	38
PVA/CNF/glicerol	36
PLA/CNF	71
PLA/PVA/glicerol	68
PLA/PVA/CNF/glicerol	66

Analisando as curvas de $\text{Tan } \delta$ e os valores da tabela, observou-se que as misturas com a matriz de PLA apresentaram os valores de T_g muito similares na ordem

de no máximo 4 °C em relação ao PLA puro como pode ser observado com os picos apresentados no gráfico, esse resultado é um indício de boa compatibilidade entre os componentes da mistura. Não é possível afirmar a miscibilidade uma vez que os picos apresentados são similares aos valores de T_g do PLA e do PVA, 70°C e 68°C respectivamente.

5.5. Ensaio de tração

A figura 53 e a tabela 17 apresentam os resultados do ensaio mecânico de tração, incluindo o módulo de Young (E), resistência à tração e deformação na ruptura dos materiais puros, blenda e nanocompósitos.

Figura 53. Curvas tensão de tração versus deformação do PLA puro, blenda PLA/PVA/glicerol, nanocompósito PLA/CNF e nanocompósito PLA/PVA/CNF/glicerol.

Tabela 19. Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração do PLA puro, blenda e nanocompósitos.

Amostra	Módulo de Young (GPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PLA	2.35 ± 0.14	58.6 ± 0.78	3.64
PLA/PVA/gli	1.39 ± 0.31	35.3 ± 0.2	3.72
PLA/CNF	2.31 ± 0.19	38.4 ± 0.51	1.86
PLA/PVA/CNF/gli	2.46 ± 0.09	64.7 ± 0.35	3.77

O PLA apresenta, assim como PHB, um comportamento rígido e frágil. Porém, a maior deformação e a ruptura gradual indicam uma menor fragilidade, enquanto o maior módulo indica maior rigidez. Os resultados de resistência à tração apresentaram um aumento de 4.68% módulo de Young e 10.41% na tensão de ruptura do nanocompósito PLA/PVA/CNF/glicerol em comparação ao PLA puro.

A incorporação da CNF pelo método de mistura direta não alterou a rigidez do material, porém aumentou sua fragilidade com o decréscimo da resistência a tração e deformação na ruptura, tais resultados podem ser indícios de fraca interação entre as nanofibras e matriz de PLA.

Os ensaios de flexão foram realizados, porém houveram problemas nos dados e não foi possível realizar uma nova análise.

5.6. MEV

Na figura 54 observa-se as micrografias das amostras crio-fraturadas do PLA puro, da blenda PLA/PVA/glicerol antes e depois da extração em água, em duas ampliações diferentes para cada amostra.

De acordo com as micrografias das figuras 54 (a) e (b), é possível observar na figura 54a a amostra do PLA puro e com a ampliação nota-se que o PLA apresenta uma fase contínua e uma fase rugosidade na superfície da fratura, com características

de superfície relativamente plana e brilhante, resultando numa topografia típica de fratura frágil de polímeros semicristalinos com alta cristalinidade [72].

Figura 54. Micrografias das superfícies de fratura frágil obtidas via MEV: (a) e (b) PLA puro e ampliação da superfície, (c) e (d) blenda PLA/PVA/glicerol e ampliação da superfície (e) blenda após a extração em água da fase dispersa e (f) detalhes da superfície após a extração.

Na figura 54 (c) e (d) apresenta-se a blenda PLA/PVA/glicerol onde não é possível observar separação de fases entre os componentes da mistura, em (c) nota-se que com a incorporação do PVA plastificado toda a superfície ficou rugosa e com alguns vazios, esses vazios podem ser indicio de uma possível segregação do glicerol em uma das fases ou então a expansão e volatilização do glicerol durante o processamento por extrusão [195].

As micrografias da blenda PLA/PVA/glicerol nas figuras 54(e) e (f), após a extração em água da fase dispersa. A extração foi realizada em água deionizada a temperatura ambiente e mantida sob agitação magnética pelo período de 30 minutos, após isso a amostra foi seca em estufa para que se continuasse as análises. Nota-se que na figura 53f que os poros são maiores e por toda a amostra indicando que parte da fase dispersa (PVA) foi extraído da amostra, este resultado é um indício de que a mistura PLA/PVA não é uma blenda miscível, mas o fato de parte do PVA ter permanecido na amostra e mostra a interação entre o PLA com o PVA sendo esses componentes compatíveis.

Na figura 55 observa-se as micrografias das amostras crio-fraturadas do nanocompósito de PLA/CNF obtido por mistura direta.

Figura 55. Micrografias das superfícies de fratura frágil obtidas via MEV: (a) nanocompósito PLA/CNF por mistura direta, (b) ponto de maior aglomeração na amostra, (c) e (d) aglomerados de CNF na superfície em duas ampliações.

Na figura 55a pode se observar no nanocompósito PLA/CNF existem pontos de aglomeração em diversos pontos da amostra e a também a diferença de texturas na superfície (lisa e rugosa). Ampliando alguns pontos, observa-se que nas figuras (b), (c) e (d) que há pontos em que as nanofibras formam um grande aglomerado e que não há PLA entre eles. Na figura 55b que houve um *pullout* das fibras no momento da fratura, onde parte das fibras são arrancadas da matriz e ao redor observa-se que a matriz de PLA não está aderida as CNF, na figura 55c é possível ver o espaço na interface do aglomerado de fibras com a matriz.

Na figura 56 observa-se as micrografias das amostras crio-fraturadas do nanocompósito PLA/PVA/CNF/glicerol, suas imagens antes e depois da extração em água, em ampliações diferentes para cada amostra.

Nas imagens de (a) a (d) da figura 56, observa-se que o nanocompósito possui uma superfície de fratura característica dos polímeros semicristalinos, bem parecido

com a imagem do PLA puro, não se observa separação de fases ou pontos de aglomeração de fibras como no nanocompósito PLA/CNF. A amostra apresenta alguns pontos vazios assim como foi observado na blenda PLA/PVA/glicerol. Quando ampliamos a imagem pode-se observar que pequenos pontos brancos na matriz que podem ser as nanofibras de celulose totalmente cobertas pela matriz.

Nas imagens (e) e (f) da figura 56, tem-se o nanocompósito depois da extração em água, só é possível visualizar os vazios com uma ampliação maior da imagem. Nota-se que a extração da fase dispersa foi bem menor do que a observada na blenda, isso é um indício de uma melhor interação entre o masterbatch PVA/CNF/glicerol com a matriz de PLA, como feito na figura 56f, onde observa-se pontos sobressalentes na superfície. Nas imagens (g) e (h) da figura 56, ampliou-se a área de poros na amostra e observou que as nanofibras estão dispersas por toda a matriz mesmo após parte do PVA ser retirado. Na ampliação de 500 nm da figura (h) nota-se que as nanofibras estão envoltas na matriz de PLA e que há uma forte interação entre reforço e matriz, isso corrobora com os resultados mecânicos encontrados anteriormente.

Figura 56. Micrografias das superfícies de fratura frágil obtidas via MEV: (a) e (b) nanocompósito PLA/PVA/CNF/glicerol, (c) e (d) nanocompósito detalhes da superfície em duas ampliações, (e) e (f) nanocompósito após extração em água da fase dispersa, (g) detalhes nos vazios após a extração e (h) rede de CNF aderida a matriz.

6. CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho, o desenvolvimento de uma nova metodologia de preparação de nanocompósitos reforçados com celulose nanofibrilada utilizando um polímero como agente carregador foi atingido. A aplicação da técnica de secagem por atomização na preparação de um *masterbatch* se mostrou muito eficiente, com alto rendimento, reproduzível e economicamente competitivo.

Essa metodologia possibilitou o estudo da miscibilidade/compatibilidade da matriz-polímero com um segundo polímero (reduzindo o caráter aglomerante da celulose), e o plastificante atuando na interface desse polímero, para melhorar a dispersão dos componentes e ao mesmo tempo conferindo termoplasticidade ao material final.

Através das análises de DSC e DMA pode se avaliar a atuação do glicerol como agente plastificante nas misturas, pois houve a diminuição dos valores da temperatura de transição vítrea e da temperatura de transição nas amostras ensaiadas.

As análises termogravimétricas indicaram as temperaturas para uma melhor janela de processamento dos materiais puros assim como das blendas e nanocompósitos evitando degradação do material e que a incorporação do PVA e da CNF não afetam significativamente a estabilidade térmica das misturas.

Foram utilizadas as técnicas de FTIR, DSC, DMA e MEV para o estudo da miscibilidade das blendas, onde nas misturas de PHB/PVA apresentaram indícios de miscibilidade. As temperaturas de transição vítreas únicas nos materiais estavam compreendidas entre as transições vítreas de seus componentes isolados.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos com matriz de PHB tiveram um aumento mais significativo nos ensaios de tração e flexão, com aumento de 36.65% no módulo de Young e 27.27% na tensão de tração de ruptura e 23.32% no módulo de Young e 45.86% na tensão de flexão de ruptura. O aumento nas propriedades mecânicas do PLA foi de 4.68% no módulo de Young e 10.41% na tensão de tração de ruptura. As análises de DMA demonstraram um aumento no módulo de armazenamento dos nanocompósitos reforçados com CNF em ambas as matrizes.

As imagens de MEV do nanocompósito obtido pelo método de *masterbatch* corroboraram com o aumento das propriedades mecânicas, pois apresentaram interações interfaciais intensificadas entre a matriz polimérica e as partículas de PVA/CNF. A pré-dispersão da suspensão de fibras em uma suspensão de PVA antes

da secagem resultou em uma rota útil e eficaz para o controle da morfologia e propriedades dos nanocompósitos finais. Já os nanocompósitos preparados por mistura direta obtiveram baixas propriedades mecânicas devido aos muitos pontos de aglomeração de nanofibras que veem a agir como defeitos e pontos de tensão na matriz.

Visamos a partir disso, continuar o estudo da técnica de secagem por atomização, processamento por extrusão e a produção de materiais concentrados como o *masterbatch*. Essas técnicas são muito utilizadas pela indústria, porém a combinação destas ainda é pouco explorada. Por isso, buscando melhorar a preparação desses nanocompósitos e testando outras matrizes termoplásticas com reforço da celulose nanofibrilada de celulose, buscamos obter bons resultados assim como ocorreu com as suas matrizes termoplásticas analisadas.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a viabilidade de utilizar método desenvolvido para aplicação em outras matrizes termoplásticas.
- Estudar outros polímeros hidrossolúveis como agentes carregadores, como por exemplo o poli(etileno glicol).
- Aprofundar os estudos quanto a relação máxima de incorporação de agente carregador e nanofibras
- Testar outros métodos de secagem para se obter o *masterbatch*, como o método de liofilização.
- Estudar a degradação dos nanocompósitos com a incorporação do *masterbatch*.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Klemm D, Kramer F, Moritz S, Tom, Ankerfors M, Gray D, et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v.50, n.24, p. 5438–5466, 2006.
2. Siró I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-494, 2010.
3. Nechyporchuk O, Belgacem MN, Bras J. Production of cellulose nanofibrils : A review of recent advances. **Industrial Crops & Products**, v.93, p. 2-25, 2016.
4. Dufresne A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 220-227, 2013.
5. Orts WJ, Shey J, Imam SH, Glenn GM, Guttman ME, Revol JF. Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, v.13, n.4, p. 301-306, 2005.
6. Eichhorn SJ, Dufresne A, Aranguren M, Marcovich NE, Capadona JR, Rowan SJ, et al. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v.45, n. 1, p. 1-33, 2010.
7. Kalia S, Boufi S, Celli A, Kango S. Nanofibrillated cellulose : surface modification and potential applications. **Colloid Polym Sci**, p. 5-31, 2014..
8. Chiromito EMS, Trovatti E, Carvalho AJF. Water-based processing of fiberboard of acrylic resin composites reinforced with cellulose wood pulp and cellulose nanofibrils. **Journal of Renewable Materials**, v.7, n. 5, 2019.
9. Carvalho AJF, Trovatti E, Casale CA. Polystyrene/cellulose nanofibril composites: Fiber dispersion driven by nanoemulsion flocculation. **Journal of Molecular Liquids**, v.272, p. 387-394, 2018.
10. Klemm D, Schumann D, Kramer F, Heßler N, Hornung M, Schmauder HP, et al. Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. **Advances in Polymer Science**, v.205, n.1, p. 49-96, 2006.
11. Klemm D, Schumann D, Kramer F, Hebler N, Koth D, Sultanova B. Nanocellulose materials - Different cellulose, different functionality.

Macromolecular Symposia, v.280, n.1, p. 60-71, 2009.

12. Belgacem MN, Gandini A. Surface modification of cellulose fibres. **Polymer**, v.15, n.2, p.114-121, 2005.
13. Formela K, Zedler Ł, Hejna A, Tercjak A. Reactive extrusion of bio-based polymer blends and composites – Current trends and future developments, **Express Polym. Lett.**, v.12, n. 1, p. 24-57, 2018.
14. Trovatti E, Oliveira L, Freire CSR, Silvestre AJD, Pascoal Neto C, Cruz Pinto JJC, et al. Novel bacterial cellulose-acrylic resin nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v.70, n. 7, p. 1148-1153, 2010.
15. Nechyporchuk O, Pignon F, Botelho Do Rego AM, Belgacem MN. Influence of ionic interactions between nanofibrillated cellulose and latex on the ensuing composite properties. **Composites Part B: Engineering**, v.85, p. 188-195, fev. 2016.
16. Gandini A, Belgacem MN. The Surface and In-Depth Modification of Cellulose Fibers. In: **In Materials, Chemicals, and Energy from Forest Biomass**, p. 93-106, 2007.
17. Tardy BL, Yokota S, Ago M, Xiang W, Kondo T, Bordes R, et al. Current Opinion in Colloid & Interface Science Nanocellulose – surfactant interactions, **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 29, p. 57-67, 2017.
18. Lee K, Aitomäki Y, Berglund LA, Oksman K, Bismarck A. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. **Composites Science and Technology**, v.105, p. 15-27, dez. 2014.
19. Yu L, Dean K, Li L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v.31, n. 6, p. 576-602, 2006.
20. Bledzki AK, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v.24, n. 2, p. 221-274, 1999.
21. Samir MASA, Alloin F, Paillet M, Dufresne A. Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced nanocomposites. **Macromolecules**, v.37, n. 11, p. 4313-4316, 2004.
22. Kumar V, Kumari M. Processing and characterization of natural cellulose fibers

- / thermoset polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 109, p.102-117, 2014.
23. Luo J, Pardin C, Zhu XX, Lubell WD. Preparation, characterization, and application of poly(vinyl alcohol)-graft-poly(ethylene glycol) resins: Novel polymer matrices for solid-phase synthesis. **Journal of Combinatorial Chemistry**, v.9, n. 4, p. 582-591, 2007.
 24. Jiang L, Morelius E, Zhang J, Wolcott M, Holbery J. Study of the poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisker composites prepared by solution casting and melt processing. **Journal of Composite Materials**, v.42, n. 24,p. 2629-2645, 2008.
 25. Shan G, Shi Y, Shang Y. Role of poly(ethylene glycol) in surfactant-free emulsion polymerization of styrene and methyl methacrylate. **Langmuir**, v.29, n. 9, p. 3024-3033, 2013.
 26. Grande R, Carvalho AJF. Compatible ternary blends of chitosan/poly(vinyl alcohol)/poly(lactic acid) produced by oil-in-water emulsion processing. **Biomacromolecules**. v.12, n. 4, 2011.
 27. Gajria AM, Davé V, Gross RA, McCarthy SP. Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate). **Polymer**, v. 37, n. 3, p. 437-444, 1996.
 28. Sudesh K, Abe H, Doi Y. Synthesis , structure and properties of polyhydroxyalkanoates : biological polyesters. **Progress in Polymer Science**, v.25, p. 1503-1555, 2000.
 29. Reddy CSK, Ghai R, Kalia VC. Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 137-146, 2003.
 30. Avella M, Martuscelli E, Raimo M. Properties of blends and composites based on poly (3-hydroxy) butyrate (PHB) and poly (3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers. **Journal of Materials Science**, v. 5, p. 523-545, 2000.
 31. Quental AC, De Carvalho FP, Dos Santos Tada E, Felisberti MI. Blendas de PHB e seus copolímeros: Miscibilidade e compatibilidade. **Quimica Nova**, v.33, n. 2, p. 438-446, 2010.

32. Lee SY. Plastic bacteria: Progress and prospects for polyhydroxyalkanoate production in bacteria. **Trends in Biotechnology**, v.14, n.11, p. 431-438, 1996.
33. DAWES* AJAAEA. Occurrence, Metabolism, Metabolic Role, and Industrial Uses of Bacterial Polyhydroxyalkanoates. **MICROBIOLOGICAL REVIEWS**, v. 54, n. 4, p. 450-472, 1990.
34. Lenz RW, Marchessault RH. Bacterial polyesters: Biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. **Biomacromolecules**, v.6, n.1, p. 1-8, 2005.
35. Tada E dos S. Blendas com poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e copolímeros aleatórios: Comportamento de fases e cinética de cristalização. Tese de doutorado. Instituto de Química. Departamento de Físico-Química da Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, 2009.
36. Rivera-Briso AL, Serrano-Aroca Á. Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Enhancement strategies for advanced applications. **Polymers**, v.10, n.7, p.1-28, 2018.
37. Doi Y, Kitamura S, Abe H. Microbial Synthesis and Characterization of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). **Macromolecules**, v.28, n.14, p. 4822-4828, 1995.
38. Sheikh Z, Najeeb S, Khurshid Z, Verma V, Rashid H, Glogauer M. Biodegradable materials for bone repair and tissue engineering applications. **Materials**, v. 8, n. 9, p. 5744-5794, 2015.
39. Chen GQ, Zhang J. Microbial polyhydroxyalkanoates as medical implant biomaterials. Artificial Cells, **Nanomedicine and Biotechnology**, v. 46, n. 1, p. 1-18, 2018.
40. Chen GQ, Wang Y. Medical applications of biopolyesters polyhydroxyalkanoates. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 31, n.5, p. 719-736, 2013.
41. M;Visakh P IR. Polyhydroxyalkanoate (PHA) Based Blends , Composites and Nanocomposites Series Editors : Titles in the Series. RSC Green Chemistry 2015.
42. Website empresa Biocycle. Disponível online em: www.biocycle.com.br/imprimir/historia.htm 1/2. 2020;1–2.

43. Dalcanton F, Ienczak JL, Fiorese ML, Falcão De Aragão GM. Production of poly(3-Hydroxybutyrate) by *Cupriavidus necator* in hydrolyzed rice starch medium with soybean oil supplementation at different temperatures. **Quimica Nova**, v. 33, n. 3, p. 552-556, 2010.
44. Uzun G, Aydemir D. Biocomposites from polyhydroxybutyrate and bio-fillers by. **Bull. Mater. Sci. c Indian Academy of Sciences**, v. 40, n. 2, p. 383-393, 2017.
45. Zhao K, Deng Y, Chen JC, Chen GQ. Polyhydroxyalkanoate (PHA) scaffolds with good mechanical properties and biocompatibility. **Biomaterials**. v. 24, n. 6, p. 1041-1045, 2003.
46. Li X, Liu KL, Wang M, Wong SY, Tjiu WC, He C Bin, et al. Improving hydrophilicity, mechanical properties and biocompatibility of poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] through blending with poly[(R)-3-hydroxybutyrate]-alt-poly(ethylene oxide). **Acta Biomaterialia**, v.5, n. 6, p. 2002-2012, 2009.
47. Ahmed T, Marçal H, Lawless M, Wanandy NS, Chiu A, Foster LJR. Polyhydroxybutyrate and its copolymer with polyhydroxyvalerate as biomaterials: Influence on progression of stem cell cycle. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 10, p. 2707-2715, 2010.
48. Celarek A, Kraus T, Tschegg EK, Fischerauer SF, Stanzl-Tschegg S, Uggowitzer PJ, et al. PHB, crystalline and amorphous magnesium alloys: Promising candidates for bioresorbable osteosynthesis implants? **Materials Science and Engineering C**, v. 32, n. 6, p. 1503-1510, 2012.
49. Thorat Gadgil BS, Killi N, Rathna GVN. Polyhydroxyalkanoates as biomaterials. **MedChemComm**, v. 8,n. 9, p. 1774-1787, 2017.
50. Loo C, Sudesh K. Polyhydroxyalkanoates : Bio-based microbial plastics and their properties. **Malaysian Polymer Journal**, v. 2, n. 2, p. 31-57, 2007.
51. Xing P, Dong L, An Y, Feng Z, Avella M, Martuscelli E. Miscibility and Crystallization of Poly(β -hydroxybutyrate) and Poly(p-vinylphenol) **Blends. Macromolecules**, v.30, n. 9, p. 2726-2733, 1997.
52. Huang H, Hu Y, Zhang J, Sato H, Zhang H, Noda I, et al. Miscibility and hydrogen-bonding interactions in biodegradable polymer blends of poly(3-

hydroxybutyrate) and a partially hydrolyzed poly(vinyl alcohol). **Journal of Physical Chemistry B**, v.109, n. 41, p.19175-19183, 2005.

53. Scandola M, Focarete ML, Adamus G, Sikorska W, Baranowska I, Świerczek S, et al. Polymer Blends of Natural Poly(3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate) and a Synthetic Atactic Poly(3-hydroxybutyrate). Characterization and Biodegradation Studies. **Macromolecules**, v.30, n.9, p.2568-2574, 1997.
54. Casarin SA, Agnelli JAM, Rosário F. Blendas PHB / Copoliésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo TÉCNICO. **Polímeros**, v. 23, p. 115-122, 2013.
55. Finotti PFM, Costa LC, Capote TSO, Scarel-Caminaga RM, Chinelatto MA. Immiscible poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) for temporary implants: Compatibility and cytotoxicity. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 68, p. 155-162, jan. 2017.
56. Armentano I, Fortunati E, Burgos N, Dominici F, Luzi F, Fiori S, et al. Bio-based PLA_PHB plasticized blend films: Processing and structural characterization. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n.2, p. 980-988, 2015.
57. Branciforti MC, Corrêa MCS, Pollet E, Agnelli JAM, Nascente PADP, Avérous L. Crystallinity study of nano-biocomposites based on plasticized poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) with organo-modified montmorillonite. **Polymer Testing**, v. 32, n. 7, p. 1253-1260, 2013.
58. Leceta I, Guerrero P, de la Caba K. Functional properties of chitosan-based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n.1, p. 339-346, mar. 2013.
59. Chen G, Wu Q. The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. **Biomaterials**, v. 26, p. 6565-6578, 2005.
60. Jones JR, Hench LL. Biomedical materials for new millennium: Perspective on the future. **Materials Science and Technology**, v. 17, n. 8, p. 891-900, 2001.
61. Carpine R, Olivieri G, Hellingwerf KJ, Pollio A, Marzocchella A. Industrial production of poly- β -hydroxybutyrate from CO₂: Can cyanobacteria meet this challenge? **Processes**, v. 8, n. 3, p.1-23, 2020.
62. Gupta AP, Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 10, p. 4053-4074,

- 2007.
63. Garlotta D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2001.
 64. Rasal RM, Janorkar A V., Hirt DE. Poly(lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science** (Oxford), v. 35, n. 3, p. 338-356, 2010.
 65. Lim LT, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science** (Oxford), v.33, n. 8, p. 820-852, 2008.
 66. Masutani K, Kimura Y. PLA Synthesis and Polymerization. 2014.
 67. Benevenuti CSJ, Pereira N. Prospecção tecnológica da produção de ácido láctico no contexto de biorrefinaria: Tendências e oportunidades. Dissertação de mestrado, Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, v.37, n. 23, p. 1-14, 2016.
 68. Carolina A, Oliveira S De, Borges SV. Poli (Ácido Láctico) Aplicado para Embalagens de Alimentos : Uma Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.15, n. 1. p. 1-10, 2020.
 69. Lee Tin Sin, Abdul Razak Rahmat WAWAR. Polylactic Acid - PLA Biopolymer Technology and Applications. **J. Chem. Inf. Model.**v.1, p.5-20 2012.
 70. DIAS Patrocínio Paula. Blendas Biodegradáveis De Poli(Ácido Láctico) E Poli(ε-Caprolactona) Tenacificadas Por Compatibilização Não-Reativa – Influência Do Teor De Compatibilizante,Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, p. 30-50, 2016.
 71. Zhang X, MacDonald DA, Goosen MFA, McAuley KB. Mechanism of lactide polymerization in the presence of stannous octoate: The effect of hydroxy and carboxylic acid substances. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.32, n. 15, p. 2965-2970, 1994.
 72. Garlotta D. A Literature Review of Poly (Lactic Acid) A Literature Review of Poly (Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**. 2019;9(2):63–84.
 73. Hartmann MH. High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers. **Biopolymers from Renewable Resources**, p.367-411, 1998.

74. Castro-Aguirre E, Iñiguez-Franco F, Samsudin H, Fang X, Auras R. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.107, p.333-366, 2016.
75. Gruber PR. Cargill Dow LLC. **Journal of Industrial Ecology**, v. 7, n. 3-4, p.209-213, 2003.
76. Vink ETH, Rábago KR, Glassner DA, Springs B, O'Connor RP, Kolstad J, et al. The sustainability of nature works™ polylactide polymers and ingeo™ polylactide fibers: An update of the future. Initiated by the 1st International Conference on Bio-based Polymers (ICBP 2003), **Macromolecular Bioscience**, v. 4, n. 6, p.551-564, 2004.
77. Relating P, Labor C. Ingeo™ Fibers Brand Policy Ingeo™ Fibers Brand Policy, p.1-3, 2007.
78. Philp JC, Bartsev A, Ritchie RJ, Baucher MA, Guy K. Bioplastics science from a policy vantage point. **New Biotechnology**, v.30, n.6, p. 635-646, set. 2013.
79. Auras R, Harte B, Selke S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, n. 9, p. 835-864, 2004;.
80. Lim LT, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science** (Oxford), v. 33, n. 8, p. 820-852, 2008.
81. Dorgan JR, Janzen J, Clayton MP, Hait SB, Knauss DM. Melt rheology of variable L -content poly(lactic acid). **Journal of Rheology**, v. 49, n. 3, p. 607-619, 2005.
82. Perego G, Cella GD, Bastioli C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, n.1, p. 37-43, 1996.
83. Park SD, Todo M, Arakawa K, Koganemaru M. Effect of crystallinity and loading-rate on mode I fracture behavior of poly(lactic acid). **Polymer**, v.47, n. 4, p. 1357-1363, 2006.
84. Kale G, Auras R, Singh SP. Comparison of the degradability of poly(lactide) packages in composting and ambient exposure conditions. **Packaging Technology and Science**, v. 20, n. 1, p. 49-70, 2007.

85. Kopinke FD, Remmler M, Mackenzie K, Möder M, Wachsen O. Thermal decomposition of biodegradable polyesters - II. Poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 53, n. 3, p. 329-343, 1996.
86. Ojeda T. Polymers and the Environment, **Polymer Science**, v.1, p.1-34, 2013.
87. Mendes JF, Paschoalin R., Carmona VB, Sena Neto AR, Marques ACP, Marconcini JM, et al. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v.137, p. 452-458, fev. 2016.
88. Netravali AN, Huang X, Mizuta K. Advanced “green” composites. Advanced Composite Materials: **The Official Journal of the Japan Society of Composite Materials**, v. 16, n. 4, p. 269-282, 2007.
89. A.M.M.Baker, Mead J. Thermoplastics Chapter 1.Pdf. In: MODERN PLASTICS HANDBOOK, Chap.1, p. 4-84, 1999.
90. Jamshidian M, Tehrani EA, Imran M, Jacquot M, Desobry S. Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.9, n. 5, p. 552-571, 2010.
91. Hamad K, Kaseem M, Yang HW, Deri F, Ko YG. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. **Express Polymer Letters**, v.9, n.5, p. 435-455, 2015.
92. Farah S, Anderson DG, Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.107, p. 367-392, 2016.
93. Mohanty AK, Misra M, Hinrichsen G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276-277, p. 1-24, 2000.
94. Raposeiro I, Fonseca M, Duarte AP, Bordado JM. Functional polyesters. **Macromolecular Symposia**, v. 331, n. 1, p. 97-108, 2013.
95. Navarro M, Michiardi A, Castaño O, Planell JA. Biomaterials in orthopaedics. **Journal of the Royal Society Interface**, v.5, n. 7. p. 1137-1158, 2008.

96. Kiziltas A, Nazari B, Erbas E, Gardner DJ, Han Y, Rushing TS. Method to reinforce polylactic acid with cellulose nanofibers via a polyhydroxybutyrate carrier system. **Carbohydrate Polymers**, v. 140, p. 393-399, 2016.
97. Pracella M, Haque MMU, Puglia D. Morphology and properties tuning of PLA/cellulose nanocrystals bio-nanocomposites by means of reactive functionalization and blending with PVAc. **Polymer** (United Kingdom), v. 55, n. 16, p. 3720-3728, 2014.
98. Faruk O, Bledzki AK, Fink HP, Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012.
99. Wang X. Effect of poly (vinyl acetate) (PVAc) on thermal behavior and mechanical properties of poly (3- hydroxybutyrate)/ poly (propylene carbonate) (PHB / PPC) blends. **Colloid Polym Sci**. n.284, p. 167–174, 2005.
100. Demerlis CC, Schoneker DR. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA), **Food and chemical toxicology**, v. 41, p. 319-326, 2003.
101. Chiellini E, Corti A, D'Antone S, Solaro R. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials, **Progress in Polymer Science**, v.28, n.6,p. 963-1014, 2003.
102. Tang X, Alavi S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 7–16, 2011.
103. Assessment T. Polyvinyl Alcohol (Pva). **International Journal of Toxicology**, v. 1, n.3, p. 3-5, 2004.
104. Mali S, Carvalho FA, Bilck AP, Yamashita F. Polyvinyl alcohol films with different degrees of hydrolysis and polymerization. *Seminario Ciências Exatas e Tecnológicas*, v.40, n. 2, p. 169, 2019.
105. Wypych G. Handbook of Plasticizers - G. Wypych , 2 edicao, (Chemtec, 2012)
106. Santos Fonseca E. Síntese e Aplicação de Bio-Oligoésteres como plastificantes ao poli (ácido láctico): Estrutura e propriedades. Tese de doutorado do Instituto de Química da Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul. 2016;
107. Cabral D da S. Estudo da miscibilidade de blendas de

- poli(hidroxibutirato)/poli(álcool vinílico) obtidas por mistura mecânica. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo- USP, 2017;
108. Pracella M, Haque MMU, Alvarez V. Functionalization, compatibilization and properties of polyolefin composites with natural fibers. **Polymers**, v.2, n.4 , p. 554-574, 2010.
 109. IMMERGUT EH, MARK HF. Principles of Plasticization, **Advances in Chemistry**.v. 48, p. 1–26, 1965.
 110. Matet M, Heuzey M-C, Aji A, Sarazin P. Plasticized chitosan/polyolefin films produced by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 177–184, mar. 2015.
 111. Naumann K, Brosowski A, Hauschild S, Hosel J, Thran D. Review of technical glycerol potential from biodiesel production and availability for improved cascading in Europe, p. 1–12, april 2017.
 112. Miner C, Dalton NN. Glycerine: An Overview. **Chem Soc Monogr**, v. 117, n. 212, p. 1–27, 1953.
 113. Dou B, Dupont V, Williams PT, Chen H, Ding Y. Thermogravimetric kinetics of crude glycerol. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 9, p. 2613-2620, may 2009.
 114. Grande R, Pessan LA, Carvalho AJFF. Ternary melt blends of poly(lactic acid)/poly(vinyl alcohol)-chitosan. **Industrial Crops and Products**. 2015 out;72:159–165.
 115. Mondragn M, Arroyo K, Romero-Garcia J. Biocomposites of thermoplastic starch with surfactant. **Carbohydrate Polymers**,v. 74, n. 2, p. 201–208, 2008.
 116. Caribé L, Reis B, Barcellos AD, Aparecida B, Machado S. Filme biodegradável incorporado com glicerol e ativos naturais 23 Cadernos de Prospecção, v. 4, p. 23-32, 2011.
 117. Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

118. Sirò, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, v. 13, n. 3, p. 459-494, 2010.
119. Kargarzadeh, H., Mariano, M., Gopakumar, D. et al. Advances in cellulose nanomaterials. **Cellulose**, v.25, p.2151–2189, 2018.
120. Sharma A, Thakur M, Bhattacharya M, Mandal T, Goswami S. Commercial application of cellulose nano-composites – A review. **Biotechnology Reports**, v. 21, 2019.
121. Fengel D, Wegener G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. 2nd edition, 1989.
122. Rol F, Belgacem MN, Gandini A, Bras J. Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. **Progress in Polymer Science**, v.88, p. 241–264, 2018.
123. George J, Sreekala MS, Thomas S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 41, n. 9, p. 1471–1485, 2001.
124. Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, Bras J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials : A review. **Carbohydrate Polymers**, 90, n. 2, p. 735-764, 2012.
125. Sjöström E. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. 2nd edition, 1993.
126. Carvalho AJF. Nanocelluloses from eucalyptus wood pulp: a morphological comparison. **Journal of Renewable Materials**, v.2, p. 118-122, 2014.
127. Yang J, Zhao JJ, Xu F, Sun RC. Revealing strong nanocomposite hydrogels reinforced by cellulose nanocrystals: Insight into morphologies and interactions. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 24, p. 12960–12967, 2013.
128. Zimmermann MVG, Borsoi C, Lavoratti A, Zanini M, Zattera AJ, Santana RMC. Drying techniques applied to cellulose nanofibers. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 35, n. 8, p. 682–697, 2016.
129. Favier V, Cavaille JY, Canova GR, Shrivastava SC. Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites. **Polymer Engineering Science**, v. 37, n.10, p. 1732–1739, 1997.
130. Moon RJ, Martini A, Nairn J, Simonsen J, Youngblood J. Cellulose

- nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites, **Chem. Soc. Rev.**, v.40, p.3941–3994, 2011.
131. Frone, A. N., Panaitescu, D. M., Donescu, D., Spataru, C. I., Radovici, C., Trusca, R., and Somoghi, R. Preparation and characterisization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication, **BioRes.** v.6, n.1, p. 487-512, 2011.
 132. Rol F, Billot M, Bolloli M, Beneventi D, Bras J. Production of 100% Cellulose Nanofibril Objects Using the Molded Cellulose Process: A Feasibility Study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 16, p. 7670–7679, 2020.
 133. Rol F, Banvillet G, Meyer V, Petit-Conil M, Bras J. Combination of twin-screw extruder and homogenizer to produce high-quality nanofibrillated cellulose with low energy consumption. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 17, p. 12604–12615, 2018.
 134. Chiromito EMS, Trovatti E, Carvalho AJF. Water-based processing of fiberboard of acrylic resin composites reinforced with cellulose wood pulp and cellulose nanofibrils. **Journal of Renewable Materials**, v.7, n.5, p. 404–413, 2019.
 135. Kontturi E, Laaksonen P, Linder MB, Nonappa, Gröschel AH, Rojas OJ, et al. Advanced Materials through Assembly of Nanocelluloses. **Advanced Materials**.v.30, n.24, p.1-39, 2018.
 136. Yu L, Dean K, Li L. Polymer blends and composites from renewable resources, **Progress in Polymer Science**, v. 31, n.6, p. 576-602, 2006.
 137. Robeson LM. Polymer Blends. A comprehensive Review. 2007.
 138. Paul DR. Polymer Blends VOL 1. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 1978.
 139. Grande R, Pessan LA, Carvalho AJF. Ternary melt blends of poly (lactic acid)/ poly (vinyl alcohol) -chitosan. **Industrial Crops & Products**, p. 159–165, 2015.
 140. Passador FR, Pessan LA, Rodolfo Jr. A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros**, v. 16, n.3, p. 174-181, 2006.
 141. Utracki LA. Polymer blends, **RAPRA Review Reports**, v. 11, n. 3, p. 1-170, 2000.

142. Rosato D V., Rosatot D V. Reinforced Plastics Handbook Third edition. 2004.
143. William D. Callister JDGR. Ciência e Engenharia de Materiais. 2012.
144. Armentano I, Dottori M, Fortunati E, Mattioli S, Kenny JM. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 11, p. 2126–2146, 2010.
145. Camargo PHC, Satyanarayana KG, Wypych F, Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities, **Materials Research**, v. 12,n.1, p. 75–77, 2009.
146. Pasquini D, Teixeira E de M, Curvelo AA da S, Belgacem MN, Dufresne A. Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, n.1, p. 193-201, 2008.
147. Oksman K, Aitomäki Y, Mathew AP, Siqueira G, Zhou Q, Butylina S, et al. Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 2-18, 2016.
148. Isogai A. Structural Characterization and Modifications of Surface-oxidized Cellulose Nanofiber. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 58, n. 6, p. 365-375, 2015.
149. Maurício W, Dalmolin C, Augusto J, Agnelli M. The Influence of the Industrial Processing on the Degradation of Poly (hidroxybutyrate) – PHB. **Materials Research**, v. 16, n. 2, p. 327–332, 2013.
150. Francucci G. PHB coating on jute fibers and its effect on natural fiber composites performance, **Journal of Composite Materials**, v.50, n.15, p.2047-2058, 2016.
151. Arrieta MP, Fortunati E, Dominici F, Ray E. PLA-PHB / cellulose based films: Mechanical , barrier and disintegration properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 107, p. 139–149, 2014.
152. Noriko M, Bella A, Aparecida V, Maria J. Polyhydroxybutyrate Composites with Random Mats of Sisal and Coconut Fibers. **Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 279–290, 2017.

153. Norio A, Fujimura A, Sakai T, Hama Y, Yano H. Production of microfibrillated cellulose (MFC) -reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 7, p. 1293–1297, 2009.
154. Arrieta MP, Fortunati E, Dominici F, Rayón E, López J, Kenny JM. PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 107, p. 139–149, 2014.
155. Mosiewicki MA, Aranguren MI. A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors, **European Polymer Journal**, v. 49, n.6, p. 1243–1256, 2013.
156. Jonoobi M, Harun J, Mathew AP, Oksman K. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 12, p. 1742–1747, 2010.
157. Herrera N, Mathew AP, Oksman K. Plasticized polylactic acid / cellulose nanocomposites prepared using melt-extrusion and liquid feeding : Mechanical , thermal and optical properties. **COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v.106, p. 149–155, 2015.
158. Lönnberg H, Larsson K, Lindström T, Hult A, Malmström E. Synthesis of polycaprolactone-grafted microfibrillated cellulose for use in novel bionanocomposites-influence of the graft length on the mechanical properties. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v.3, n.5. p. 1426–1433, 2011.
159. Lönnberg H, Fogelström L, Berglund L, Malmström E, Hult A. Surface grafting of microfibrillated cellulose with poly(ϵ -caprolactone) - Synthesis and characterization. **European Polymer Journal**, v.44, n. 9, p. 2991–2997, 2008.
160. Siaeira G, Bras J, Dufresne A. Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, v.10, n.2, p. 425–432, 2009.
161. Casarin SA, Malmonge SM, Agnelli JAM. Caracterizacao de blendas PHB/Ecoflex e de compósitos PHB/pó de madeira. Trabalho apresentado no 8º

Congresso Brasileiro de Polímeros, p.1053–1055, 2005.

162. Felisberti MI, Scalioni L V, Gutti MC. Green composites of poly (3-hydroxybutyrate) and curaua fibers : morphology and physical , thermal , and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 1–13, 2016.
163. Safari S, Ven TGM Van De. Effect of crystallization conditions on the physical properties of a two-layer glassine paper / polyhydroxybutyrate structure. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 10, p. 3686–3696, 2015.
164. Boufi S, Gandini A. Triticale crop residue: a cheap material for high performance nanofibrillated cellulose. **RSC Adv**, v. 5, n. 5, p. 141–3151, 2015.
165. Gonçalves G, Marques PAAP, Trindade T, Neto CP, Gandini A. Superhydrophobic cellulose nanocomposites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 324, n.1, p. 42–46, 2008.
166. Capron, I., Rojas, O. J., & Bordes, R. Behavior of nanocelluloses at interfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.29, p.83–95, 2017.
167. Syverud K, Stenius P. Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, v.16, n.1, p. 75–85, 2009.
168. Su J, Zhang L, Batchelor W, Garnier G. Paper engineered with cellulosic additives: Effect of length scale. **Cellulose**, v. 21, n. 4, p. 2901–2911, 2014.
169. Oksman K, Aitomäki Y, Mathew AP, Siqueira G, Zhou Q, Butylina S, et al. Composites: Part A Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. **Composites Part A**, v. 83, p. 2-18, 2016.
170. Siqueira G, Bras J, Dufresne A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728–765, 2010.
171. Gindl W, Keckes J. All-cellulose nanocomposite. **Polymer**, v. 46, n. 23, p. 10221–10225, 2005.
172. Henriksson M, Berglund LA, Isaksson P, Lindström T, Nishino T. Cellulose nanopaper structures of high toughness. **Biomacromolecules**, v.9, n. 6, p. 579–1585, 2008.
173. Machado MLC, Pereira NC, Miranda LF De, Terence MC. Estudo das

- Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli-3-Hidroxibutirato (PHB) e de Compósitos PHB / Pó de Madeira Study of Mechanical and Thermal Properties of the Polymer Poly-3-Hydroxybutyrate. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, p. 65–71, 2010.
174. Satyanarayana G. Biodegradable polymer composites based on brazilian lignocellulosic. **Revista Matéria**, v. 15, p. 88–95, 2010.
 175. Reddy MM, Vivekanandhan S, Misra M, Bhatia SK, Mohanty AK. Progress in Polymer Science Biobased plastics and bionanocomposites : Current status and future opportunities. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10, p. 653–1689, 2013.
 176. Wong S, Shanks R, Hodzic A. Properties of Poly (3-hydroxybutyric acid) Composites with Flax Fibres Modified by Plasticiser Absorption. **Macromol. Mater. Eng**, p. 647–655, 2002.
 177. Yang D, Peng X, Zhong L, Cao X, Chen W, Zhang X, et al. “ Green ” films from renewable resources : Properties of epoxidized soybean oil plasticized ethyl cellulose films. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 98–206, 2014.
 178. Park H, Misra M, Drzal LT, Mohanty AK. “ Green ” Nanocomposites from Cellulose Acetate Bioplastic and Clay : Effect of Eco-Friendly Triethyl Citrate Plasticizer. **Biomacromolecules**, p. 2281–2288, 2004.
 179. ROSA, E.D., TSUKADA, M., FREITAS, L.A.P. Secagem por atomizacao na industria alimenticia: fundamentos e aplicacoes, Lab Maq do Brasil Ltda.p.1–12, 2003.
 180. Cal K, Sollohub K. Spray Drying Technique . I : Hardware and Process Parameters, **J Pharm Sci**. v. 99, n. 2, p. 75–586, 2010.
 181. Bayu A, Nandiyanto D, Okuyama K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles : From the nanometer to submicrometer size ranges. **Advanced Powder Technology**, v. 22, n. 1, p. 1-19, 2011.
 182. Lee D, Jangam S, Mujumdar AS. Some Recent Advances in Drying Technologies to Produce Particulate Solids, **KONA Powder and Particle Journal**, n. 30, p. 69-83, 2013.

183. Zimmermann MVG, Borsoi C, Lavoratti A, Zanini M, Zattera AJ, Santana RMC. Drying techniques applied to cellulose nanofibers. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.35, n. 8, p.1-16, 2016.
184. Kolakovic R, Peltonen L, Laaksonen T, Putkisto K, Laukkanen A, Hirvonen J. Spray-Dried Cellulose Nanofibers as Novel Tablet Excipient, **AAPS PharmSciTech**. v. 12, n. 4, p. 13-15, 2011.
185. M. I Ré, Microencapsulation by spray drying. *Drying Technology: An International Journal*, p. 37-41, 2007.
186. Nireesha GR, Divya L, Sowmya C, Venkateshan N, Babu MN, Lavakumar V. Lyophilization/Freeze Drying - An Review. **International Journal of novel trends in pharmaceutical sciences**.v.3, n.4, p.87-98, 2013.
187. Douglas J, Mandla A. Drying Cellulose Nanocrystal Suspensions, Production and Applications of Cellulose Nanomaterials Book, 2000.
188. Tolinski M. Trends in Polyolefin and Additives Use. **Additives for Polyolefins**, 2nd edition, p. 8-16, 2015.
189. Zsíros L, Török D, Kovács JG. The Effect of Masterbatch Recipes on the Homogenization Properties of Injection Molded Parts. **International Journal of Polymer Science**, 2017.
190. White JL, Potente H, Berghaus U. Screw Extrusion: Science and Technology **Progress in Polymer Processing**, 1st edition, 2003.
191. Santos DV. Estudo das propriedades mecânicas de compósitos a base de poli(-ácido láctico) e nano-hidroxiapatita obtidos por extrusão, Dissertacao de mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciencia e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, 2011;
192. Oksman K, Hietala M, Rollo P, Kek K. Extrusion Processing of Green Biocomposites : Compounding , Fibrillation Efficiency , and Fiber Dispersion, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n.6, p. 1-9, 2013.
193. Ol'Khov AA, Iordanskii AL, Danko TP. Morphology of poly(3-hydroxybutyrate)-polyvinyl alcohol extrusion films. **Journal of Polymer Engineering**, v.35, n. 8, p. 765–771, 2015.

194. García-Lopera R, Monzó IS, Porcar I, Abad C, Campos A. Miscibility of blends of biodegradable polymers and copolymers with different plasticizers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 209, n. 20, p. 2147–2156, 2008.
195. Cabral D da S, Carvalho AJF. Miscibility of poly(Hydroxybutyrate)/poly(vinyl alcohol) melt blends plasticized with glycerol. **Journal of Renewable Materials**, v.7, n. 4, p. 325–333, 2019.
196. Zhao L, Tsuchiya K, Inoue Y. Fully-biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/poly(vinyl alcohol) blend films with compositional gradient. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, n. 8, p. 699–705, 2004.
197. Restrepo I, Medina C, Meruane V, Akbari-Fakhrabadi A, Flores P, Rodríguez-Llamazares S. The effect of molecular weight and hydrolysis degree of poly(vinyl alcohol)(PVA) on the thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/PVA blends. **Polimeros**, v. 28, n. 2, p. 169-177, 2018.
198. Yeh JT, Yang MC, Wu CJ, Wu X, Wu CS. Study on the Crystallization Kinetic and Characterization of Poly(lactic acid) and Poly(vinyl alcohol) Blends. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 47, n. 12, p. 289–1296, 2008.
199. Tsuji H, Muramatsu H. Blends of aliphatic polyesters: V. Non-enzymatic and enzymatic hydrolysis of blends from hydrophobic poly(L-lactide) and hydrophilic poly(vinyl alcohol). **Polymer Degradation and Stability**, v. 71, n. 3, p. 403-413, 2001.
200. Zhang B, Huang C, Zhao H, Wang J, Yin C, Zhang L, et al. Effects of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers on the structure and properties of polyhydroxybutyrate nanocomposites. **Polymers**, v. 11, n. 12, 2019.
201. Zhijiang C, Guang Y, Kim J. Biocompatible nanocomposites prepared by impregnating bacterial cellulose nanofibrils into poly(3-hydroxybutyrate). **Current Applied Physics**, v. 11, n. 2, p. 247-249, 2011.
202. Kim Y, Jung R, Kim HS, Jin HJ. Transparent nanocomposites prepared by incorporating microbial nanofibrils into poly(l-lactic acid). **Current Applied Physics**, v. 9, n. 1, p. S69-S71, 2009.
203. Bondeson D, Oksman K. Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites. **Composite Interfaces**, v.14, n. 7-9, p. 617-

630, 2007.

204. Bondeson D, Oksman K. Polylactic acid / cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol, **Compos. - A: Appl. Sci. Manuf.**, v. 38, p. 2486–2492, 2007.
205. Iwatake A, Nogi M, Yano H. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 9, p. 2103–2106, 2008.
206. Nakagaito AN, Yano H. The effect of fiber content on the mechanical and thermal expansion properties of biocomposites based on microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v.15, n. 4, p. 555–559, 2008.
207. Westergaard V. Milk Powder Technology Evaporation and Spray Drying. GEA-Process Engineering, 2011;
208. Holland BJ, Hay JN. The thermal degradation of poly(vinyl alcohol). **Polymer**, v. 42, n. 16, p. 6775–6783, jul. 2001.
209. Arrieta MP, Fortunati E, Dominici F, López J, Kenny JM. Bionanocomposite films based on plasticized PLA-PHB/cellulose nanocrystal blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 265–275, 2015.
210. Favier V, Dendievel R, Canova G, Cavaille JY, Gilormini P. Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: Case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers. **Acta Materialia**, v. 45, n. 4, p. 1557–1565, 1997.
211. Taylor P, Jones FR. Journal of Adhesion Science and A Review of Interphase Formation and Design in Fibre-Reinforced Composites A Review of Interphase Formation and Design, 2012.
212. Drumond WS, Wang SH, Mothé CG. Síntese e caracterização do copolímero poli (ácido láctico-b-glicol etilênico). **Polímeros**, v. 14, n. 2, p. 74-79, 2004.
213. Qian S, Sheng K, Yao W, Yu H. Poly(lactic acid) biocomposites reinforced with ultrafine bamboo-char: Morphology, mechanical, thermal, and water absorption properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n.20, p. 1-9, 2016.
214. Li X, Liu KL, Li J, Tan EPS, Chan LM, Lim CT, et al. Synthesis, characterization, and morphology studies of biodegradable amphiphilic poly[(R)-3-

- hydroxybutyrate]-alt-poly(ethylene glycol) multiblock copolymers. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 11, p. 3112–3119, 2006.
215. Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2001.