

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E
MATERIAIS AVANÇADOS

ANDERSON FELIX MANOEL

**“BLENDS DE POLI(ϵ -CAPROLACTONA) COM AMIDO
TERMOPLÁSTICO CEROSO (TPS_{WAX}) REFORÇADAS
COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE DE RÁQUIS DA
MACAÚBA”**

Santo André, SP

2018

ANDERSON FELIX MANOEL

**“BLENDAS DE POLI(ϵ -CAPROLACTONA) COM AMIDO
TERMOPLÁSTICO CEROSO (TPS_{WAX}) REFORÇADAS COM
NANOCRISTAIS DE CELULOSE DE RÁQUIS DA
MACAÚBA”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Nanociências e Materiais
Avançados da Universidade Federal do ABC
como requisito parcial à obtenção do título
de DOUTOR EM NANOCIÊNCIAS E
MATERIAIS AVANÇADOS

Orientador: Prof. Dr. Gerson Luiz Mantovani

Santo André, SP

2018

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Manoel, Anderson Felix

Blendas de Poli(ϵ -caprolactona) com amido termoplástico ceroso (TPSwax) reforçadas com nanocristais de celulose de Ráquis da Macaúba / Anderson Felix Manoel. — 2018.

115 fls. : il.

Orientador: Gerson Luiz Mantovani

Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2018.

1. Amido ceroso termoplástico. 2. Nanocristais de celulose de Macaúba. 3. Blendas poliméricas. 4. Nanocompósitos poliméricos. 5. Poli(ϵ -caprolactona). I. Mantovani, Gerson Luiz. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2018. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) (co)orientador(a).

Santo André , 07 de junho de 2022 .

Anderson Felix Manoel Anderson
Nome completo e Assinatura do(a) autor(a)

GERSON LUIZ MANTOVANI Gerson Luiz Mantovani
Nome completo e Assinatura do(a) (co)orientador(a)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Anderson Felix Manoel, realizada em 16 de fevereiro de 2018:

Prof.(a) Dr.(a) **Gerson Luiz Mantovani** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Ana Carolina Corrêa Bibbo** (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Derval dos Santos Rosa** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Adriana de Campos Pastre** (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Fábio Galvani** (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Maria Alice Martins** (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Luiz Henrique Capparelli Mattoso** (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Danilo Justino Carastan** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Mathilde Champeau** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente



Universidade Federal do ABC

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

DEDICATÓRIA

À minha mãe Nely Lima Félix, minha maior motivadora e que sempre me incentivou aos estudos.

Ao meu irmão Alexandre Manoel, por todo suporte e torcida nesse período.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial ao meu orientador: Dr. Gerson Luiz Mantovani. e ao Dr. José Manoel Marconcini pelos ensinamentos, por todo o apoio prestado, paciência e ricas sugestões para a realização desse trabalho.

Ao time Embrapa Instrumentação: colegas de laboratório (Adriana de Campos; Carol Corrêa; em especial Pedro Claro pela contribuição fundamental no desenvolvimento deste trabalho e grande amizade), aos estagiários (Vanessa Bolzan e Bruno Luchesi); e aos técnicos e funcionários (Adriana Tomazi; Alice Raabe; Luiz Matteo; Marcelo Simões; Paulo Lasso; Silvine Hubinger; Viviane Soares; Joana Bresolin) entre outros; pelas conversas, companhia e principalmente aos aprendizados e apoio a pesquisa realizada no período de Doutorado.

À minha família, em especial ao meu irmão Alexandre Manoel e minha mãe Nely Félix, por todo apoio e motivação nesse período.

Aos técnicos, professores, funcionários e amigos da Universidade Federal do ABC (UFABC), em especial Jéssica Rossato, Samantha Cipriano e Ricardo Baratela.

À Embrapa Instrumentação e Rede AgroNano por toda a infraestrutura, recursos humanos e financeiros dispensados a este trabalho.

À Embrapa Pantanal e ao Dr. Fábio Galvani pela doação das fibras de macaúba.

Ao LCE-UFSCar pela infraestrutura para obtenção das fotomicrografias de transmissão.

À CAPES pela bolsa concedida.

Ao Programa de pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados.

As psicólogas Camila Straforin e Cristina Pimentel e aos médicos Sami Bartolomei/ Marco Aurélio Moreira por toda assistência durante esse período.

Aos meus amigos de São Carlos: Julio Botega, Glauco Vitor, Michael Carvalho, Ever Fernandes, Henry Heberle, Victor Barella, Evandro Mulinari, Rafael Marques, Lucas Gasques, Junior Janke, Angélica, Mila Kanasiro, Laura Silva, Bruna La Vache que tornaram minha vivência na cidade mais feliz e confortável, durante o período que passei realizando a pesquisa na cidade de São Carlos.

“Você pode sonhar, criar, desenhar e construir o lugar mais maravilhoso do mundo.
Mas é necessário ter pessoas para transformar seu sonho em realidade.”

Walt Disney

RESUMO

O desenvolvimento de novos bionanocompósitos poliméricos contendo nanocristais de celulose (CNCs) vem despertando atenção de pesquisadores e do mercado, principalmente em relação a custo *vs* propriedade. Dentre os diversos polímeros biodegradáveis que vêm sendo estudados como matriz desses bionanocompósitos, podemos destacar o amido ceroso termoplástico (TPS) e a poli(ϵ -caprolactona) (PCL). A adição de TPS em polímeros como o PCL tem sido utilizada para a minimização de custos e aumento da biodegradabilidade do produto final. Por sua vez, a utilização de CNCs proporciona a melhoria das propriedades, principalmente mecânicas do TPS, além de poder aumentar a compatibilidade da mistura do TPS com o PCL. Os CNCs ainda possuem um custo elevado de obtenção, sendo uma das soluções para esse problema a extração de CNCs a partir de co-produtos vegetais. A macaúba, uma espécie nativa do Pantanal brasileiro, possui um grande potencial para extração de CNCs a partir de seus coprodutos gerados da utilização do seu fruto. Portanto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver bionanocompósitos de TPS do amido ceroso e PCL a partir da incorporação de CNCs de coprodutos (ráquis) da macaúba, visando propriedades mecânicas superiores e propriedades térmicas semelhantes ou superiores a blendas de TPS com amido regular e PCL e também a melhoria da processabilidade dessas blendas em relação ao TPS obtido do amido regular. Primeiramente, estudou-se a blenda de TPS e PCL fazendo uma varredura de composições de TPS e PCL em 10% (m/m). A partir dos resultados obtidos, foi selecionada a composição de TPS/PCL 70/30 (m/m) devido à redução quase pela metade do custo. Foi obtido bionanocompósitos com 3,25; 6,5 e 13% em massa de CNCs em relação a massa de amido incorporados na fase de TPS nas blendas de TPS/PCL 70/30. A resistência mecânica dos bionanocompósitos em todas as composições aumentou 3 vezes, o módulo elástico aumentou 7 vezes. O nanocompósito contendo 3,25% de CNCs apresentou um aumento na estabilidade térmica em torno de 20 °C, podendo estar relacionado a interação dos componentes como observado no regime oscilatório e nas morfologias de MEV-FEG. Conclui-se que os CNCs (L = 130 nm e D = 25 nm) obtidos dos resíduos de macaúba melhoraram as propriedades térmicas e mecânicas da blenda TPS/PCL 70/30, tornando viável a adição de 70% em massa de TPS favorecendo uma redução de custos do produto final.

Palavras-chaves: Amido ceroso termoplástico; nanocristais de celulose de macaúba; blendas poliméricas; nanocompósitos poliméricos; poli(ϵ -caprolactona).

Poly(ϵ -caprolactone) blends with thermoplastic waxy starch phase reinforced with cellulose nanocrystals from macauba coproduct

ABSTRACT

The development of new polymeric bionanocomposites with incorporation of cellulose nanocrystals (CNCs) has been attracting researchers and market attention. Some examples of biodegradable polymers being studied are thermoplastic waxy starch (TPS) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL). The addition of TPS in polymers such as PCL has been used to make the final product cheaper and increase of biodegradability. The incorporation of CNCs in the TPS provides the improvement on the final properties of the TPS, thus being able to make it more feasible to mix with the PCL. Macauba, a species native to the Brazilian Pantanal, has great potential for extracting CNCs from its by-products generated from the use of its fruit. The objective of this work was to develop bionanocomposites with superior properties from the incorporation of CNCs from macauba coproduct in TPS phase for TPS/PCL blends. First, the TPS and PCL blend was studied by varying the TPS and PCL composition. From the results, the composition of TPS/PCL 70/30 (w/w) in relation to half cost was chosen. Nanocomposites were obtained with 3.25; 6.5 and 13% by mass of CNCs in relation to the starch mass incorporated in the TPS phase in the blends of TPS/PCL 70/30. The mechanical strength of the nanocomposites in all compositions increased three times, the elastic modulus increased almost seven times for TPS / PCL 70/30 blend. The nanocomposite containing 3.25% of CNCs showed an increase in thermal stability around 20 °C, and it may be related to the interaction of the components as observed in the oscillatory regime and the FEG-SEM morphologies. Therefore, the CNCs (L = 130 nm e D = 25 nm) obtained from the macauba coproduct improved the thermal and mechanical properties of the TPS/PCL 70/30 blend, making cheaper the final nanocomposites compositions.

Keywords: Thermoplastic waxy starch, macauba cellulose nanocrystals, polymeric blends, polymeric nanocomposites, poly(ϵ -caprolactone).

PUBLICAÇÕES

Artigos completos publicados em periódicos

MANOEL, A. F.; CLARO, P. I. C.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M.; MANTOVANI, G. L.. Thermoplastic Waxy Starch Films Processed by Extrusion and Pressing: Effect of Glycerol and Water Concentration. Materials Research-Ibero-american Journal of Materials., v.6, p.1 - 5, 2017.

Capítulos de livros publicados

PEREIRA, L.; LIRA, V. M.; GASPAR, R.; MANOEL, A. F.; PEREIRA, L. M.; MOREIRA, F. K. V.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; MANTOVANI, G. L.; MAFALDA, R. Design for Innovation: Toys for Sustainable Play. Smart Innovation, Systems and Technologies. 1ed.: Springer Singapore, 2017, v., p. 59-69.

Resumos publicados em anais de congressos

MANOEL, A. F.; CLARO, P. I. C.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M.; MANTOVANI, G. L. Estudo das propriedades térmicas de blendas de TPS/PCL para uso em nanocompósitos In: IX Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, 2017, São Carlos. Anais do IX Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2017. p.331 – 334.

RODRIGUES, V. B. ; **MANOEL, A. F.** ; CLARO, P. I. C. ; LUCHESI, B. R. ; SENA NETO, A. R. ; SIMAO, J. A. ; MARCONCINI, J. M. ; MANTOVANI, G. L. . Caracterização dos constituintes das fibras lignocelulósicas da bocaiuva. In: 8ª Jornada Científica Embrapa-São Carlos/SP, 2016, São Carlos. Anais da 8ª Jornada Científica da Embrapa São Carlos. São Carlos: Editora Cubo, 2016. p. 80.

CLARO, P. I. C. ; SENA, A. ; RODRIGUES, V. B. ; **MANOEL, A. F.** ; MATTOSO, L. H. C. ; MARCONCINI, J. M. . Optically transparent cellulose nanopaper from curauá leaves fibers. In: XV Brazil MRS Meeting, 2016, Campinas, SP. Proceedings XV Brazil MRS Meeting. Rio de Janeiro, 2016. p. 36-37.

MANOEL, A. F.; CLARO, P. I. C.; MARCONCINI, J. M.; MANTOVANI, G. L. Mechanical properties of thermoplastic waxy starch (TPWS) films reinforced with cellulose nanocrystals (CNC) from macaúba. In: XV Brazil MRS Meeting, 2016, Campinas, SP. Proceedings XV Brazil MRS Meeting. Rio de Janeiro, 2016. p. 488-489.

MANOEL, A. F.; CLARO, P. I. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; MANTOVANI, G. L. Filmes de amido ceroso termoplástico: Efeito de glicerol e água como plastificante. In: 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal, RN. Anais...: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais/CBECiMat - Rio Grande do Norte: Natal, 2016, 2016. p. 8479-8479.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação dos principais polímeros biodegradáveis [2].	23
Figura 2. Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b) [7].	24
Figura 3. Padrões de difração de raios X de amido: milho (tipo A), batata (tipo B) e mandioca (tipo C) [46].	26
Figura 4. Variação das propriedades de blendas poliméricas em função da composição [60]	29
Figura 5. Figura representativa com as principais morfologias formadas em blendas poliméricas (adaptado de [61]).	30
Figura 6. Esquema do modelo de séries paralelas com o conceito de percolação [78].	35
Figura 7. Esquema da estrutura de uma fibra lignocelulósica [24]	37
Figura 8. Polissacarídeos que normalmente compõem a celulose [84].	38
Figura 9. Estrutura geral da lignina [85].	39
Figura 10. Palmeira de macaúba e a estrutura do ráquis indicada pelo círculo.	41
Figura 11. Esquema de reação utilizados no processo de mercerização e branqueamento das fibras. Adaptado de Loow et al [88].	42
Figura 12. Hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibrilas de celulose para a formação dos nanocristais de celulose e imagem de microscopia de força atômica de diferença de contraste de fase [90].	43
Figura 13. Fluxograma dos pré tratamentos químicos utilizados na remoção dos constituintes não celulósicos das fibras.	50
Figura 14. Fluxograma da obtenção de CNCs de celulose a partir de fibras deslignificadas de ráquis da macaúba.	51
Figura 15. Perfil da rosca utilizada para obtenção do TPS e das blendas poliméricas de TPS/PCL.	53
Figura 16. Perfil da rosca utilizada para obtenção dos nanocompósitos de TPS/PCL/CNCs.	55
Figura 17. Fotomicrografias de MEV das fibras do ráquis de macaúba in natura e pré-tratamentos químicos realizados.	61
Figura 18. Microscopia eletrônica de Transmissão dos nanocristais de macaúba (a) e (b) em diferentes magnitudes.	62
Figura 19. Histogramas dos diâmetros (a) e dos comprimentos (b) dos CNCs de macaúba.	63

Figura 20. Difractogramas das fibras de macaúba sem tratamento e tratadas quimicamente.....	64
Figura 21. Espectros de FTIR das fibras in natura, tratadas quimicamente e dos CNCs de macaúba.....	66
Figura 22. Imagem ilustrativa das fibras sem tratamento e após os pré-tratamentos químicos realizados.....	67
Figura 23. Análise Termogravimétrica e DTG das fibras de macaúba in natura e tratadas quimicamente.....	68
Figura 24. Microscopia Eletrônica de Varredura de grânulos de amido (Amidex 4001).	70
Figura 25. Fotomicrografias de MEV do TPS plastificado com glicerol.	71
Figura 26. Fotomicrografias do PCL puro processado.	71
Figura 27. Fotomicrografias de MEV das blendas de TPS/PCL e suas respectivas composições em ordem crescente de adição de TPS.....	73
Figura 28. Fotomicrografias das blendas 60/40, 70/30, 80/20 (TPS/PCL), demonstrando a orientação preferencial da fase de TPS nos centros dos corpos de prova.	74
Figura 29. Fotomicrografias da blenda 90/10 de TPS/PCL.	74
Figura 30. Curvas de TG e DTG dos polímeros puros TPS e PCL.	75
Figura 31. Curvas de TG e DTG das blendas poliméricas de TPS/PCL.	75
Figura 32. Curvas de DSC do primeiro aquecimento (a), segundo aquecimento (b) e resfriamento dos polímeros puros de TPS e PCL, e suas blendas.	77
Figura 33. Curvas de tensão-deformação dos polímeros TPS, PCL e das blendas de TPS/PCL.....	80
Figura 34. Gráfico de resistência máxima mecânica sob tração versus fração mássica de TPS nas blendas de TPS/PCL.....	81
Figura 35. Gráfico de modulo elástico sob tração versus fração mássica de TPS nas blendas de TPS/PCL.	82
Figura 36. Gráfico de deformação específica na ruptura sob tração versus fração mássica de TPS nas blendas de TPS/PCL.	82
Figura 37. Curvas de viscosidade vs. taxa de cisalhamento do TPS, PCL e das blendas de TPS/PCL.....	83
Figura 38. Fotomicrografias de MEV da fratura criogênica da blenda de TPS/PCL 70/30 tratadas com HCl 3 N das blendas de TPS/PCL 70/30 (a) e (b), fratura criogênica dos	

nanocompósitos de TPS/PCL/CNCs nas concentrações de CNCs na fase de TPS de 3,25 % (c), (d) e (e), 6,5 % (f), (g) e (h) e 13 % (i), (j) e (k)..... 87

Figura 39. Fotomicrografias de MEV da fratura criogênica da blenda de TPS/PCL 70/30 tratadas com HCl 3 N (a) e (b) e das fraturas mecânicas dos nanocompósitos de TPS/PCL/CNCs nas concentrações de CNCs na fase de TPS de 3,25 % (c) e (d), 6,5 % (e), e (f) e 13 % (g) e (h). 88

Figura 40. Curvas termogravimétricas e DTG da blenda TPS/PCL 70/30 e dos nanocompósitos de TPS/PCL/CNCs..... 89

Figura 41. Curvas de DSC do primeiro aquecimento (a), segundo aquecimento (b) e resfriamento dos da blenda de TPS/PCL 70/30 dos nanocompósitos TPS/PCL/CNCs 70/30/3,25; TPS/PCL/CNCs 70/30/6,5 e TPS/PCL/CNCs 70/30/13. 91

Figura 42. Curvas de tensão-deformação da blenda de TPS/PCL 70/30 utilizada como matriz dos nanocompósitos e dos respectivos nanocompósitos com 3,25; 6,5 e 13% de CNCs de macaúba. 92

Figura 43. Curvas de viscosidade vs. taxa de cisalhamento da blenda de TPS/PCL 70/30 utilizada como matriz dos nanocompósitos e dos respectivos nanocompósitos com 3,25; 6,5 e 13% de CNCs de macaúba. 94

Figura 44. Curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento do PCL puro, da blenda TPS/PCL 70/30 e dos nanocompósitos no regime permanente com 3,25; 6,5 e 13% de CNCs de macaúba. 95

Figura 45. Gráfico dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') por frequência angular do PCL puro (a), da blenda TPS/PCL 70/30 (b) e dos nanocompósitos com 3,25 % (c), 6,5 % (d) e 13 % (e) de CNCs de macaúba. 96

Figura 46. Gráfico de viscosidade complexa pela frequência angular do PCL puro, da blenda TPS/PCL 70/30 e dos nanocompósitos 3,25; 6,5 e 13% de CNCs de macaúba e no regime oscilatório. 97

Figura 47. Deconvoluções em picos dos difratogramas de DRX das fibras: sem tratamento (a), tratadas com NaOH (b), tratadas com peróxido alcalino uma vez (c), tratadas com peróxido alcalino duas vezes (d), tratadas com NaClO_2 (e) e os nanocristais de celulose (f) 115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de amido e seus respectivos tamanho, fração de amilose em massa e forma dos grânulos [46]	25
Tabela 2. Composição dos constituintes das fibras de ráquis de macaúba.	59
Tabela 3. Valores de comprimento, diâmetro e razão de aspecto (L/D) dos nanocristais do ráquis de macaúba.	62
Tabela 4. Valores de índice de cristalinidade das fibras in natura, tratadas quimicamente e dos CNCs de macaúba.	64
Tabela 5 Temperatura de início de degradação das fibras sem tratamento, tratadas com: NaOH, peróxido alcalino uma e duas vezes, NaClO ₂ e dos CNCs de macaúba.	68
Tabela 6. Temperaturas de início de degradação (T _{onset}) do TPS, PCL e suas blendas.	76
Tabela 7. Valores de temperatura de transição vítrea (T _{g1}), temperatura de fusão (T _{m1}), entalpia de fusão (ΔH _{m1}) e índice de cristalinidade (I _{c1}) da primeira corrida e temperatura de cristalização (T _c) no resfriamento.	77
Tabela 8 Valores de temperatura de transição vítrea (T _{g2}), temperatura de fusão (T _{m2}), entalpia de fusão (ΔH _{m2}) e índice de cristalinidade (I _{c2}) da segunda corrida.	79
Tabela 9. Propriedades mecânicas do PCL e TPS puros e as respectivas blendas poliméricas em ordem crescente do teor de TPS: resistência a tração (σ _{max}), deformação na ruptura (ε) e módulo elástico (E).	80
Tabela 10. T _{onset} da blenda TPS/PCL 70/30 e dos nanocompósitos de TPS/PCL/CNCs.	89
Tabela 11. Valores de temperatura de transição vítrea (T _g), temperatura de fusão (T _m), entalpia de fusão (ΔH _m) e índice de cristalinidade (I _c) da primeira corrida e segunda corrida, e a temperatura de cristalização no resfriamento.	91
Tabela 12. Propriedades mecânicas da blenda de TPS/PCL 70/30 utilizada como matriz dos nanocompósitos e dos respectivos nanocompósitos com 3,25; 6,5 e 13% de CNCs de macaúba: resistência a tração (σ _{max}), deformação na ruptura (ε) e módulo elástico (E).	93

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CNCs – Nanocristais de celulose (*Cellulose nanocrystals*)

D – Diâmetro

DP – Grau de polimerização

DRX – Difração de raios-X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DTG – Derivada termogravimétrica

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

I_c – Índice de cristalinidade

L – Comprimento

L/D – Razão de aspecto

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

nm – nanômetros

PCL – Poli(ε-caprolactona)

T_c – Temperatura de cristalização

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_{onset} – Temperatura de início de degradação

T_m – Temperatura de fusão

TG – Termogravimetria

TPS – Amido termoplástico

TPS/PCL – Blenda polimérica de amido termoplástico e poli(ε-caprolactona)

TPS/PCL/CNCs – Nanocompósitos de amido termoplástico, poli(ε-caprolactona) e nanocristais de celulose

TPWS – Amido ceroso termoplástico (*thermoplastic wax starch*)

vs. – *versus*

ΔH_m – Entalpia de fusão

E – Módulo elástico

ε – Elongação na ruptura

η – Viscosidade / η* – Viscosidade complexa

σ – Resistência à tração

Φ_c – Limite de percolação física

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Polímeros biodegradáveis	23
2.2 Amido Nativo	24
2.2.1 Amido Termoplástico (TPS)	27
2.3 Poli(ε-caprolactona) (PCL)	28
2.4 Blendas poliméricas biodegradáveis	28
2.5 Blendas poliméricas de TPS/PCL	30
2.6 Compósitos e nanocompósitos poliméricos	32
2.6.1 Teoria da percolação	33
2.7 Fibras Lignocelulósicas	35
2.7.1 Fibras lignocelulósicas de macaúba	39
2.7.2 Tratamentos químicos de fibras vegetais	41
2.7.3 Nanocristais de celulose (CNCs)	42
3 OBJETIVOS	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 Materiais	46
4.2 Métodos	46
4.2.1 Nanocristais de celulose obtido de fibras lignocelulósicas de ráquis de macaúba	46
4.2.1.1 Determinação do percentual de umidade e cinzas das fibras lignocelulósicas de ráquis de macaúba	46
4.2.1.2 Caracterização química das fibras lignocelulósicas de ráquis de macaúba: extrativos, lignina, hemiceluloses e celulose	47
4.2.2 Pré-tratamento das fibras e extração de CNCs de macaúba	49
4.2.3 Caracterizações das fibras <i>in natura</i> , tratadas e dos CNCs de macaúba	51
4.2.3.1 Difração de raios-X	51
4.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura	52
4.2.3.3 Espectroscopia de infravermelho	52
4.2.3.4 Termogravimetria	52
4.2.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão	52
4.2.4 Processamento dos polímeros puros e blendas poliméricas	53
4.2.5 Formulação e processamentos dos nanocompósitos	54
4.2.6 Caracterização dos polímeros puros, das blendas de TPS/PCL e dos nanocompósitos	56
4.2.6.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	56

4.2.6.2 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG).....	56
4.2.6.3 Reometria Capilar	56
4.2.6.4 Reometria de placas paralelas	57
4.2.6.5 Análises térmicas.....	57
4.2.6.6 Ensaaios mecânicos.....	58
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1 Fibras lignocelulósicas e nanocristais de celulose oriundos do ráquis de macaúba.....	59
5.1.1 Caracterização de teores dos constituintes das fibras	59
5.1.2 Microscopia eletrônica das fibras <i>in natura</i> , tratadas quimicamente e dos CNCs de ráquis de macaúba	60
5.1.3 Difração de Raios-X	63
5.1.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	66
5.1.5 Termogravimetria.....	68
5.2 Blendas de TPS e PCL.....	70
5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura	70
5.2.2 Termogravimetria do TPS, PCL e blendas de TPS/PCL.....	74
5.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	76
5.2.4 Ensaaios Mecânicos	79
5.2.5 Reometria capilar	83
5.3 Nanocompósitos de TPS/PCL 70/30 reforçados com CNCs obtidos das fibras de ráquis da macaúba	85
5.3.1 Fotomicrografias de MEV-FEG da blenda TPS/PCL e nanocompósitos.....	86
5.3.2 Análises térmicas.....	89
5.3.2.1 Termogravimetria dos nanocompósitos (TG)	89
5.3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial dos nanocompósitos (DSC)	90
5.3.3 Ensaio Mecânico	92
5.3.4 Ensaaios reológicos	93
5.3.4.1 Reometria capilar.....	93
5.3.4.2 Reologia no regime permanente	94
5.3.4.3 Reologia no regime oscilatório.....	96
6 CONCLUSÕES	99
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	102
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103
ANEXO A.....	115

1 INTRODUÇÃO

O descarte inadequado de plásticos convencionais tais como, polietileno (PE), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e polipropileno (PP) tem gerado problemas de questão ambiental relacionados ao seu destino final e o tempo de decomposição desses materiais. Da mesma maneira, há também uma preocupação com o destino final de compósitos tradicionais, os quais utilizam em sua composição pelo menos um plástico convencional em sua matriz e fibras sintéticas como agentes de reforço. Esses materiais são considerados não biodegradáveis e para contornar esses problemas têm sido estudadas alternativas como reciclagem de plásticos, substituição dos plásticos convencionais por polímeros biodegradáveis e a utilização de fibras naturais, motivados por questões de sustentabilidade, ecoeficiência e química verde [1–4].

Os polímeros biodegradáveis, particularmente os obtidos de fontes renováveis, como o amido, têm sido estudados como uma alternativa promissora para a substituição de parte dos materiais plásticos não biodegradáveis em aplicações apropriadas, como pratos e talheres descartáveis, sacolas, embalagens, mantas de cobertura para uso na agricultura, tubetes de plantio na produção de mudas, podendo também ser utilizado para aplicação de fertilizantes e defensivos agrícolas no próprio material polimérico [5–7].

O uso de amido na indústria de plásticos pode reduzir a dependência de polímeros sintéticos obtidos a partir de petróleo e oferecer benefícios socioeconômicos, pois pode gerar empregos rurais e uma economia agrícola baseada em atividades não alimentares. O amido é um material de baixo custo em relação aos demais polímeros biodegradáveis, ocorre naturalmente na forma de grânulos e em abundância, pois está presente em todos os vegetais [8–10].

O amido nativo, em sua forma granular não é um material termoplástico. Para se obter o amido termoplástico (TPS) é necessário destruir a estrutura semicristalina original dos grânulos com a utilização de condições combinadas de pressão, cisalhamento, temperatura e tempo, na presença de um plastificante. O processo de plastificação do amido pode ser realizado por meio de equipamentos convencionais de processamento de polímeros, como por exemplo a extrusão [7].

Embora o TPS apresente um grande atrativo do ponto de vista ambiental, ele possui propriedades mecânicas que limitam suas aplicações, além de apresentar sensibilidade a umidade e ser susceptível a retrogradação [11,12]. A retrogradação do amido está correlacionada com os principais constituintes do amido nativo (amilose e amilopectina). [6,7].

Durante o resfriamento ou quando o amido termoplástico é armazenado, ocorre formação de estruturas cristalinas devido à recristalização da amilopectina e cristalização da amilose. Apesar da amilose não apresentar cristalinidade em seu estado nativo a tendência do amido termoplástico à cristalização afeta diretamente suas propriedades mecânicas[7].

A escolha estratégica de se utilizar nesse trabalho o amido ceroso, que contém em sua estrutura aproximadamente 100 % de amilopectina [7], foi dada pelo fato desse amido ter menor tendência a retrogradação e a exudação no material final [13,14].

Para melhorar as propriedades mecânicas do TPS, diferentes estratégias têm sido estudadas, como por exemplo, a associação do TPS com outros polímeros (blendas poliméricas) e a adição de cargas na matriz de TPS (compósitos e nanocompósitos) [6]. A denominação entre compósito e nanocompósito será definida pelo tamanho das dimensões da carga utilizada. Se o reforço apresentar pelo menos uma dimensão nanométrica o material obtido é chamado de nanocompósito [15].

Um dos focos deste trabalho é a obtenção de blendas poliméricas, associando o TPS com outro polímero biodegradável, visando a melhoria de suas propriedades mecânicas e térmicas, além de sua processabilidade. A viabilidade de se trabalhar com o TPS puro em processos de extrusão é dificultada devido a sua alta viscosidade e tendência a degradação nas temperaturas utilizadas no processamento. Sendo assim, a poli(ϵ -caprolactona) (PCL) tem sido utilizada como uma alternativa para ser associado ao TPS, uma vez que apresenta boa processabilidade e compatibilidade com diversos polímeros[6,16].

A mistura do PCL ao TPS aumenta a hidrofobicidade e diminui o tempo de degradação do TPS, uma vez que o PCL apresenta caráter hidrofóbico e maior temperatura de degradação em relação ao TPS [17,18]. Além disso, a elevada flexibilidade do PCL permite aplicações em materiais rígidos como agentes tenacificantes e a adição de PCL mesmo que em baixas concentrações pode amenizar algumas deficiências do TPS como a baixa resistência mecânica e a umidade [17,19,20].

A adição de cargas de reforço também foi estudada neste trabalho tendo em vista a melhoria de propriedades mecânicas sem prejudicar a biodegradabilidade do material final obtido e uma alternativa para isso são as fibras lignocelulósicas.

Fibras lignocelulósicas naturais, como sisal, juta, bagaço de cana, curauá, dentre outras, têm sido promissoras no uso como carga de reforço em compósitos poliméricos, uma vez que exibem melhores propriedades mecânicas de reforço, menor densidade ($\sim 1,41 \text{ g/cm}^3$) e flexibilidade em relação a fibras sintéticas, como as fibras de vidro ($\sim 2,5 \text{ g/cm}^3$), que são largamente utilizadas na formulação de compósitos [21–23].

As vantagens da utilização das fibras naturais em detrimento às fibras sintéticas vão além da melhoria nas propriedades físicas e sua utilização gera um maior número de empregos em áreas rurais e de baixo desenvolvimento humano [24]. O preço das fibras sintéticas, a crise de energia e a necessidade de aplicar recursos renováveis e não poluentes têm motivado a opção pelo uso de fibras vegetais em substituição as fibras sintéticas, como a fibra de vidro [25].

Devido à grande abundância, biodegradabilidade e baixo custo das fibras vegetais, há um histórico significativo na aplicação dessas fibras como reforços em compósitos poliméricos nas últimas décadas, principalmente no mercado automobilístico [26–28].

A obtenção de nanocompósitos é motivada pelo fato de que com pequenas quantidades de reforço, até 5% m/m pode-se elevar significativamente as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira a gases dos materiais [29].

Nanocristais de celulose (CNCs) têm sido utilizados como carga de reforço em diversos nanocompósitos [17,30]. Eles são nanopartículas à base de celulose em forma de haste ou *whiskers* com 3-20 nm de largura, e em torno de 100 nm até alguns micrômetros de comprimento, apresentando assim alta razão de aspecto (10-100) [31]. Os CNCs podem ser obtidos das mais variadas fontes de fibras lignocelulósicas [32–37], a partir da hidrólise ácida utilizando soluções concentradas de ácidos inorgânicos e tratamentos químicos prévios como a mercerização e/ou branqueamento, os quais promovem a remoção dos demais constituintes das fibras lignocelulósicas proporcionando o isolamento das fibras de celulose [24].

Para a obtenção dos CNCs, foram utilizadas fibras de macaúba (*Acrocomia sp*) a partir da região ráquis, o qual é um coproduto residual da extração do fruto da macaúba. Os nanocristais de celulose foram extraídos com ácido sulfúrico e baseado em estudos anteriores [17,38,39], nos quais foram demonstrados o potencial uso dessas fibras para a extração de CNCs e a importância socioeconômica para a região do Pantanal.

Na região do Pantanal há uma grande concentração de agricultores familiares, principalmente assentados da reforma agrária e comunidades indígenas de diversas etnias. Comunidades rurais de Corumbá-MS tem se beneficiado do aproveitamento da macaúba para a produção de farinha obtida da polpa e como forragem a partir de suas folhas, não sendo dado nenhum destino econômico e comercial aos demais produtos e coprodutos que podem ser gerados no beneficiamento da planta, como por exemplo, o óleo proveniente da polpa, a torta resultante do processo de extração do óleo e as fibras das demais partes da planta. A cadeia produtiva da macaúba necessita de informações para que seu desenvolvimento seja realizado de forma sustentável, visando sua consolidação na região pantaneira para que seus produtos e

coprodutos, além da farinha, possam ser melhores aproveitados com a finalidade de agregar renda as comunidades locais [40–42].

Baseado nesse cenário, este trabalho visa a obtenção de nanocompósitos biodegradáveis utilizando nanocristais de celulose a partir de fibras de macaúba para incorporá-las em uma matriz polimérica de TPS_{wax} (obtido a partir do amido de milho ceroso) e PCL, visando possíveis aplicações agrícolas de materiais biodegradáveis, os quais sejam viáveis ao processamento por extrusão e injeção. Ressaltando a importância de se utilizar a maior quantidade possível de TPS para tornar o material final mais atrativo em relação a custo, desde que suas propriedades mecânicas e térmicas finais sejam satisfatórias a possíveis aplicações agrícolas como tubetes.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros biodegradáveis

Devido aos problemas ambientais e questões de sustentabilidade, têm sido crescente o desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis, os quais podem ser descartados ou compostados no final de sua vida, sem prejudicar o meio ambiente [43].

Os polímeros biodegradáveis são aqueles materiais cuja a degradação é resultante da ação primária de microrganismos, tais como bactérias, fungos e algas. A degradação transforma mais de 90% de todo o material em CO_2 , CH_4 e fragmentos de baixa massa molar em um prazo de no máximo 180 dias, os quais são fontes de carbono e nitrogênio a esses organismos [44].

Os polímeros biodegradáveis têm sido utilizados em diversas aplicações agrícolas como, por exemplo, encapsulamento de sementes, liberação controlada de fármacos e de defensivos agrícolas, filmes plásticos em recobrimento de plantações, contenção de encostas para evitar erosão e embalagens descartáveis [17].

A Figura 1 mostra uma classificação de polímeros biodegradáveis proposta por Averous e Boquillon [2] em quatro famílias de acordo com sua forma de obtenção. Segundo essa classificação, a maioria dos polímeros (família 1-3) são obtidos a partir de recursos renováveis, exceto a quarta família, que é de origem fóssil. Podendo assim, serem classificados como, agro-polímeros (polissacarídeos e proteínas) que são obtidos a partir de biomassa por fracionamento, por fermentação a partir de microrganismos ou de plantas geneticamente modificadas, por síntese a partir de monômeros de base biológica e monômeros sintetizados quimicamente.

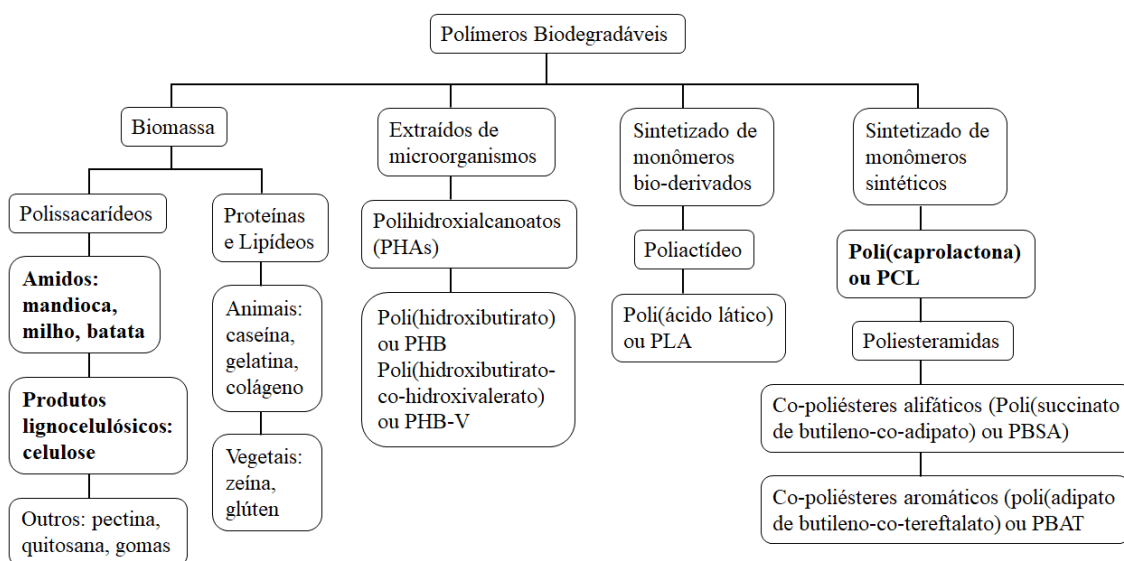


Figura 1. Classificação dos principais polímeros biodegradáveis [2].

Dentre os diversos polímeros biodegradáveis apresentados na Figura 1, será dado destaque ao amido, PCL e celulose que são objetos de estudo deste trabalho.

2.2 Amido Nativo

O amido nativo ou natural é proveniente de fonte renovável, sendo a principal reserva nutritiva de plantas. O amido pode ser encontrado na forma de grânulos em diversas plantas como milho, batata, mandioca, trigo, entre outras [45].

Os grânulos de amido são materiais semicristalinos, com baixa solubilidade em água fria e se assemelham a esferulitos alternando-se em lamelas amorfas e cristalinas (ou semicristalinas) [46].

A morfologia do grânulo do amido varia não só de acordo com sua origem botânica, mas também para as diferentes partes da mesma planta. Os diversos tipos de amido apresentam variações de tamanho (1-100 μm de diâmetro), forma (redonda, lenticular, poligonal), distribuição de tamanho (uni ou bimodal), e a associação como individuais (simples) ou *clusters* granulares (compostos) [46].

Estruturalmente, o amido é constituído por duas macromoléculas: um polissacarídeo linear (amilose) e um ramificado (amilopectina) responsáveis por agregados granulares [47]. Na Figura 2 estão ilustradas as estruturas químicas da amilose e amilopectina.

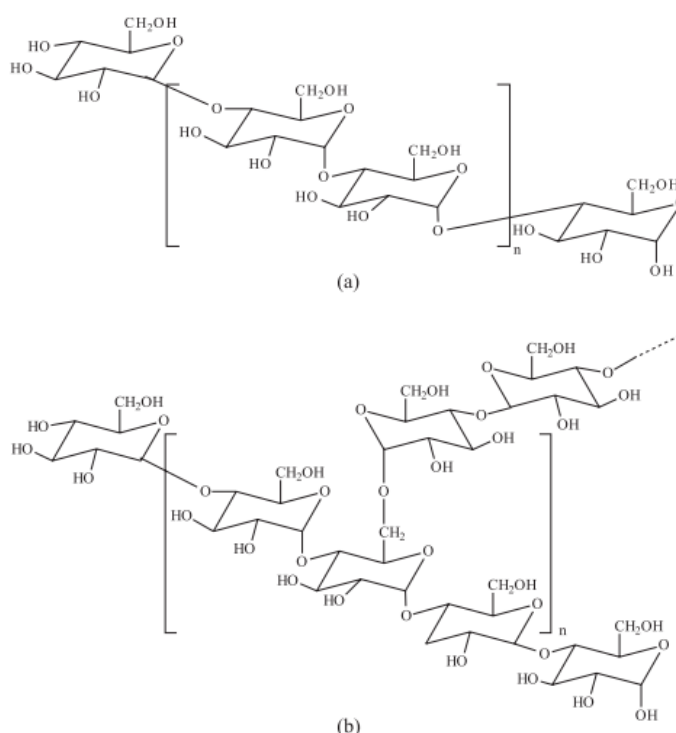


Figura 2. Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b) [7].

A amilose e a amilopectina apresentam diferentes estruturas e propriedades. A amilose é uma molécula essencialmente linear, constituída por unidades de α -1,4-D-glicopiranoose de massa molar da ordem de 10^5 a 10^6 g/mol e o seu grau de polimerização médio é de 324 a 4920 [45,48].

A amilopectina é uma molécula maior que a amilose com massa molar na faixa de 10^6 a 10^9 g/mol e grau de polimerização na ordem de 10^4 g/mol. Ela apresenta uma estrutura ramificada, responsável pelo caráter cristalino principal do grânulo de amido e é formada por cadeias contendo ligações α -1,4, mas que apresentam ramificações (5 a 6 %) através de ligações α -1,6. Estas ramificações possuem um comprimento de 20 a 25 unidades de glicose [45,48]

A amilose e amilopectina representam aproximadamente 98-99% da composição do grânulo, e o restante é constituído de α -glucano, lipídeos, proteínas e compostos inorgânicos [45,46]. O teor de umidade varia de 10-12% nos cereais e cerca de 14-18% em algumas raízes e tubérculos [45,49].

O amido nativo pode ser classificado de acordo com a fração mássica de seus constituintes em: amidos regulares, que apresentam um teor de amilose na faixa de 20 – 30% e amidos modificados, tais como amidos cerosos (com até 99% de amilopectina) e amidos com alto teor de amilose (superiores a 40% de amilose) [45,49] Na Tabela 1 são apresentados os tipos de amido e seus respectivos tamanho, fração de amilose em massa e forma dos grânulos.

Além do mais, os géis de amido ceroso apresentam certa transparência, alto valor de ruptura com elevada fluidez sob altas taxas de cisalhamento e baixas tendências de retrogradação [50]. Adicionalmente, os amidos com elevada teor de amilose, quando gelatinizados, tendem a um aumento da exudação conforme aumento da temperatura de aquecimento em comparação aos amidos cerosos, que tendem a permanecer intactos [14].

Tabela 1. Tipos de amido e seus respectivos tamanho, fração de amilose em massa e forma dos grânulos [46]

Fonte	Diâmetro (μ m)	Amilose (% massa)	Forma
Milho	5-25	28	Poliédrica
Milho ceroso	5-25	~0	Poliédrica
Alta amilose	5-35	55-85	Suaves variações (esféricas a alongadas)
Mandioca	5-35	16	Semi-esférica
Batata	15-100	20	Elipsoidal
Trigo	20-22	30	Lenticular,
Arroz normal	5/3-8	20-30	Poliédrica
Banana	26-35	9-13	Oval alongada

A cristalinidade dos grânulos de amido é atribuída principalmente à amilopectina que compreende cerca de 75% do grânulo [46] e não a amilose, que embora seja linear, apresenta uma conformação que dificulta sua associação regular com outras cadeias [7].

A presença de grupos hidroxila confere uma natureza altamente hidrofílica ao amido, porém os grânulos apresentam baixa solubilidade em água fria devido às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amido unidas. Entretanto, na presença de aquecimento, a água é incorporada na estrutura do grânulo e componentes mais solúveis como a amilose, se dissociam e difundem-se para fora do grânulo. Este processo é conhecido como gelatinização e a temperatura de ocorrência deste processo é chamada de temperatura de gelatinização (T_{gel}), entre 60 °C a 75 °C, a qual também depende da origem botânica do amido. Na gelatinização ocorre um aumento da viscosidade do meio à qual atinge o seu máximo na T_{gel} e os grânulos são totalmente quebrados e as regiões cristalinas desestruturadas [51].

O amido nativo também pode ser classificado de acordo com as suas estruturas cristalinas em três tipos a partir das diferenças dos difratogramas de raios-X. As estruturas mais comumente observadas em amido nativo são “A” e “B”, sendo “A” associada principalmente com amidos de cereais, enquanto “B” predomina geralmente em amidos de tubérculos. Há também o tipo “C”, uma mistura dos tipos “A” e “B”, associados a amidos de vagens em conjunto com outros amidos de raízes [7,46].

A Figura 3 mostra os padrões de difração de raios-X de milho (tipo A), batata (tipo B) e mandioca (tipo C).

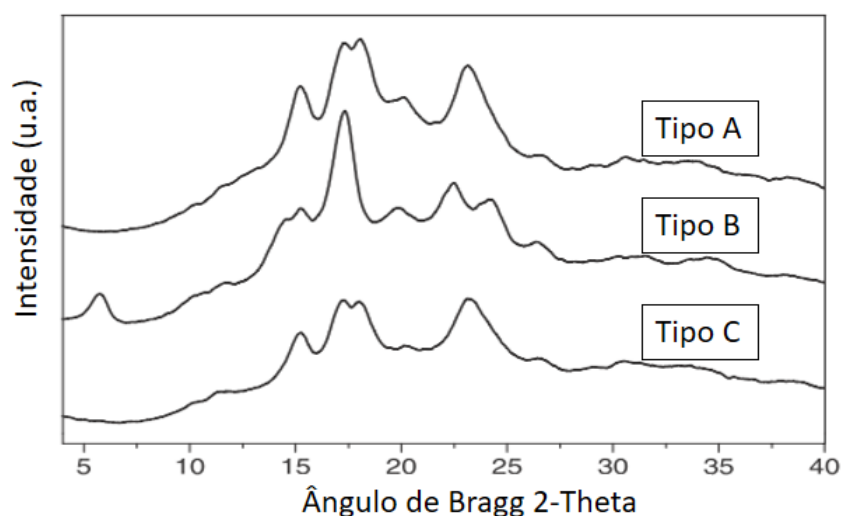


Figura 3. Padrões de difração de raios X de amido: milho (tipo A), batata (tipo B) e mandioca (tipo C) [46].

2.2.1 Amido Termoplástico (TPS)

O amido granular em suas condições naturais não possui características de um material termoplástico, mas se submetido à pressão, cisalhamento, temperaturas na faixa de 90-180 °C e na presença de um plastificante como água e/ou glicerol, o amido pode ser processado por técnicas convencionais, como a extrusão. No processo de extrusão, as cadeias de amilose e amilopectina estão intercaladas e a estrutura semicristalina original do grânulo é destruída, devido ao rompimento da estrutura do amido granular. Esse material é denominado amido termoplástico (TPS), e também pode ser chamado de amido desestruturado ou amido plastificado [51,52].

O TPS reforçado com nanopartículas ou misturado a um outro polímero desponta com grande potencial em aplicações como sacolas plásticas e embalagens alimentícias, como polímero biodegradável [9,53].

Durante o resfriamento após o processamento ou quando o TPS é armazenado, ocorre a formação de estruturas cristalinas devido à recristalização da amilopectina e cristalização da amilose, conhecido como retrogradação e a tendência do amido termoplástico à cristalização afeta diretamente suas propriedades mecânicas [7].

Materiais de amido termoplástico apresentam propriedades atraentes principalmente devido à sua biodegradabilidade e ao fato de serem obtidos a partir de uma matéria-prima de baixo custo, renovável e abundante [47]. Apesar de o TPS apresentar essas vantagens, ele apresenta algumas características que limitam fortemente suas aplicações, tais como a baixa processabilidade e resistência mecânica inferior a outros polímeros biodegradáveis, como o PLA [38]. Além das propriedades mecânicas do TPS serem muito sensíveis à umidade presente no material, fatores como teor de plastificante, cristalinidade e condições de processamento também influenciam nas propriedades finais do TPS [51].

Assim, a formação de blendas poliméricas por meio da adição de materiais compatíveis ao TPS representa uma alternativa promissora para melhorar suas propriedades finais, reduzindo a sensibilidade aos parâmetros ambientais (umidade, temperatura, exposição à radiação, etc.), sem afetar a capacidade de materiais biodegradáveis baseados em amido [47].

Em um estudo prévio a este trabalho, a plastificação do amido ceroso termoplástico (TPWS) foi avaliada conforme a concentração de glicerol e água. O TPWS plastificado com 20% de glicerol e 10% de água apresentou melhor plastificação do que as outras condições avaliadas (25 % glicerol/ 5% água; 30% de glicerol/ 0% de água). O glicerol e a água tiveram efeito plastificante no TPWS contendo 5% de água e antiplastificante no TPWS contendo 10%

de água. Os resultados de tração mecânica mostraram que foi observada maior resistência à tração nos sistemas com plastificação do amido contendo 20% de glicerol/ 10% de água [54].

2.3 Poli(ϵ -caprolactona) (PCL)

A poli(ϵ -caprolactona) é um poliéster alifático e sintetizada a partir da abertura do anel de ϵ -caprolactona cíclica e polimerizada utilizando catalisadores como por exemplo, octanoato de estanho. É um polímero biodegradável, semicristalino com aproximadamente 60% de cristalinidade e com temperatura de fusão de 60 °C, o que vem limitar sua aplicação como termoplástico em vários casos. O PCL apresenta massa molecular de 80.000 g/mol, temperatura de transição vítrea (T_g) de - 60 °C e uma resistência mecânica em torno de 23 MPa, e deformação na ruptura de 700% [55].

A sua biodegradabilidade e capacidade de formar misturas compatíveis com uma vasta variedade de outros polímeros explica o seu vasto campo de aplicações [47].

O PCL tem sido utilizado em aplicações de liberação controlada de fármacos, em blendas poliméricas e para produzir copolímeros em bloco. O PCL de baixa massa molar ($M_w < 80\,000$) é utilizado como elastômero de processamento para poliuretanos e para revestimentos de tecido. O material de elevada massa molecular ($M_w = 80\,000$) é utilizado como um auxiliar de processamento termoplástico para adesivos [55].

No entanto, o uso de PCL é limitado por seu alto custo e este problema pode ser superado pela mistura de PCL com TPS, o qual é proveniente de um polissacarídeo barato e biodegradável [56]

A mistura do TPS ao PCL acaba sendo uma ótima alternativa para solucionar as limitações mecânicas e a hidrofiliabilidade do TPS, sem afetar a capacidade biodegradável dos materiais à base de amido [47].

2.4 Blendas poliméricas biodegradáveis

Blendas poliméricas são materiais obtidos a partir da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles [57]. O desenvolvimento de blendas poliméricas é uma operação importante para a modificação de propriedades de um polímero, podendo ser obtidas com menor custo e tempo se comparadas à síntese e produção de novos polímeros [46,57,58].

De um ponto de vista tecnológico, uma mistura compatível é alcançada quando determinadas propriedades são melhoradas em consequência da mistura de polímeros. Na maioria dos casos, as misturas não são termodinamicamente compatíveis e constitui, portanto, um sistema multifásico[46].

Quando são selecionados polímeros para a produção de uma blenda, dois fatores importantes devem ser considerados: a miscibilidade e a compatibilidade [59].

Polímeros termodinamicamente miscíveis misturam-se a nível molecular e o processo de mistura deve resultar em uma energia livre de Gibbs negativa, conforme verificado na Equação 1 [59]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde T, p = constantes.

Sendo, T a temperatura absoluta, p a pressão, e ΔG_m , ΔH_m e ΔS_m são as variações na energia livre, entalpia e entropia da mistura, respectivamente. Uma vez que o termo $T\Delta S_m$ contribuirá com pequenos valores positivos ($T > 0$ e $\Delta S_m > 0$, então $\Delta G_m < 0$ depende quase que exclusivamente do valor ΔH_m ser negativo.

Uma blenda miscível apresenta uma única fase, ou seja, trata-se de uma mistura homogênea com características dependentes da composição e fatores externos, tais como a temperatura e pressão [59].

A variação das propriedades em função da concentração de seus componentes pode resultar na incompatibilidade, aditividade, ou sinergismo, como pode ser observado na Figura 4.

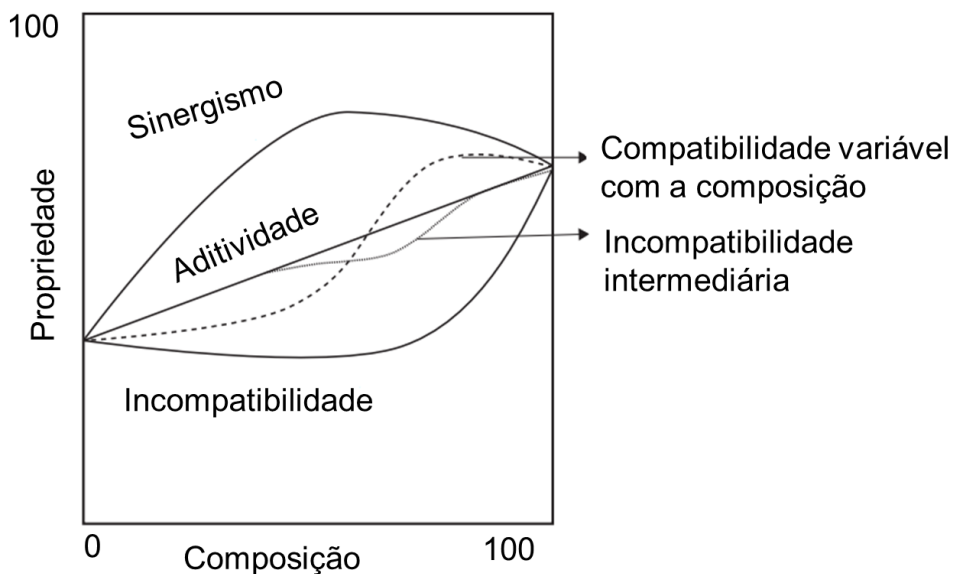


Figura 4. Variação das propriedades de blendas poliméricas em função da composição [60] .

No sinergismo, as propriedades atingidas pelas blendas em determinadas composições são superiores às propriedades dos polímeros puros. A aditividade ocorre quando a adição de um polímero a outro não manifesta alterações nem positivas nem negativas às propriedades das blendas em relação aos polímeros puros, ou seja, a propriedade varia linearmente com a concentração. A incompatibilidade de blendas se manifesta quando as propriedades atingidas pelas blendas em determinadas composições são inferiores às propriedades dos polímeros puros [60].

Quando dois polímeros são misturados o resultado mais comum é a obtenção de um sistema imiscível [59]. Algumas morfologias típicas de blendas imiscíveis são apresentadas na Figura 5.

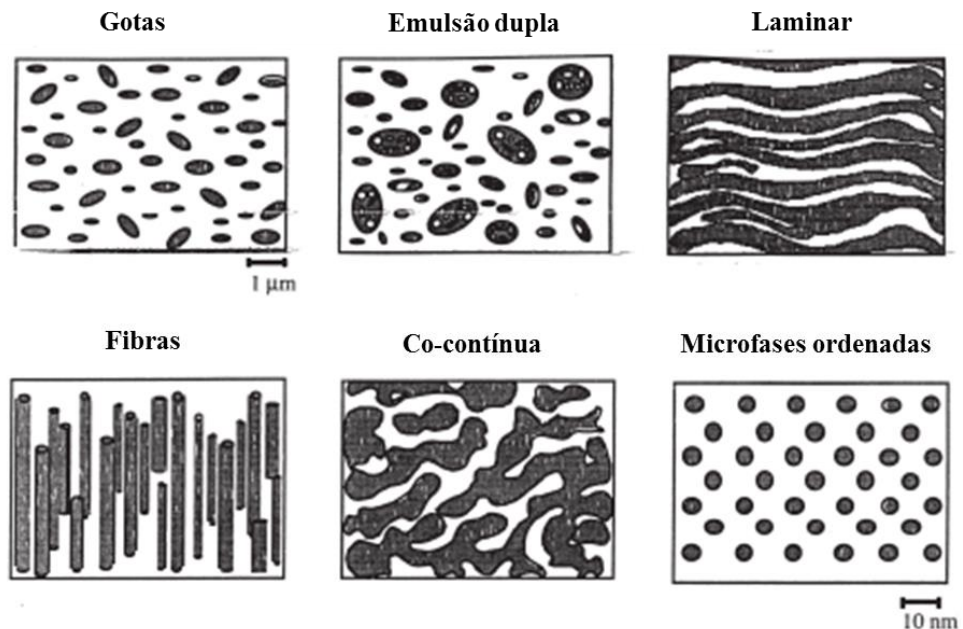


Figura 5. Figura representativa com as principais morfologias formadas em blendas poliméricas (adaptado de[61]).

2.5 Blendas poliméricas de TPS/PCL

O TPS tem sido misturado a outros polímeros principalmente para duas finalidades. A primeira, e provavelmente a mais importante, é a de melhorar propriedades tais como a sua resistência à água e mecânica, enquanto que a segunda é usá-lo como um modificador para outros polímeros com o propósito de aumentar a biodegradabilidade e/ou diminuir o custo das misturas. Na prática, o amido é mais econômico do que a maioria dos polímeros, é prontamente disponível e renovável, de modo que são empregados grandes esforços no sentido de maximizar o conteúdo de amido em uma desejada blenda polimérica [11,17,46].

Nesse sentido, misturas à base de amido e PCL deve reunir a combinação ideal de propriedades [47].

Há diversos estudos de blendas de PCL com diversos polímeros [62–64], além de ser um polímero que apresenta maior resistência a água que o TPS [18]. Estudos anteriores mostraram que a incorporação do TPS no PCL melhorou as propriedades mecânicas do TPS e a biodegradabilidade do PCL [18,65].

A biodegradação de sistemas de TPS/PCL foi estudada por Bastioli e colaboradores [66] em uma variedade de condições bióticas (teste de lodo ativado semicontínuo e teste de enterro no solo) e abióticas (água estéril a 25 e 50 °C), onde foi verificado que a taxa de biodegradação da mistura aumentou na presença de amido.

Ninago e colaboradores [47] estudaram as propriedades finais do TPS com concentrações de PCL de 2,5; 5 e 10% (m/m). Foram preparados dois tipos de TPS plastificado com os seguintes plastificantes: água e glicerol e com glicerol e alginato de sódio. As blendas foram processadas por mistura no estado fundido e injetadas. Os filmes de TPS/PCL foram obtidos por termo-compressão, apresentando flexibilidade e fácil manuseio.

Análises de fotomicrografias de MEV e espectrômetros de FTIR revelaram uma boa distribuição e compatibilidade do PCL ao TPS dentro de ambas as composições de plastificante. Além disso, análises de TG mostraram que a incorporação do PCL não aumentou a estabilidade térmica destes materiais [47].

A partir de análises de DSC e DMA observou-se uma diminuição de valores na temperatura de transição vítrea (T_g) do TPS nas blendas em relação ao TPS puro, atribuídas à ação de plastificação do PCL. Um efeito de bloqueio a radiações no UV-vis foi evidenciado pelo aumento da opacidade com o aumento na concentração de PCL. Os valores de permeabilidade a vapor d'água e solubilização por imersão em água foram reduzidos pela incorporação do PCL em uma matriz TPS [47].

No estudo realizado por Correa e colaboradores [67], a análise térmica de blendas de PCL com UTPS (TPS plastificado com uréia) mostrou que a introdução de PCL no UTPS, aumentou a estabilidade térmica do UTPS devido à maior estabilidade térmica do PCL e a adição do PCL melhorou significativamente as propriedades mecânicas do UTPS puro. Devido esses materiais serem totalmente biodegradáveis, essas misturas podem ser veículos de liberação controlada ou lenta de nutrientes para o solo enquanto degradado [67].

2.6 Compósitos e nanocompósitos poliméricos

Além da busca por novas propriedades de materiais poliméricos a partir da mistura de um ou mais polímeros, podem-se obter materiais compósitos pela incorporação racional de cargas de reforço (fase dispersa) em uma matriz polimérica em concentrações pré-determinadas. A matriz e a fase dispersa apresentam composições químicas e formas diferentes, e são essencialmente insolúveis entre si havendo uma interface bem definida entre elas. Quando a fase dispersa possui pelo menos uma dimensão nanométrica, este material é denominado nanocompósito [68].

Os biocompósitos consistem em polímeros biodegradáveis utilizados como matriz e cargas biodegradáveis, como por exemplo, fibras lignocelulósicas. Uma vez que ambos os materiais são biodegradáveis, espera-se que o compósito obtido também seja um material biodegradável [2].

O reforço de polímeros com fibras é um dos métodos mais comuns e simples de se desenvolver um novo material. O preço das fibras sintéticas, a crise de energia e a necessidade de aplicar recursos renováveis e não poluentes têm levado pesquisadores a optarem pelo uso de fibras vegetais em substituição às fibras de vidro [25].

Os biocompósitos reforçados com fibras naturais têm sido utilizados para diversas aplicações, tais como indústrias de automóveis, de embalagem e de construção, em que não é necessária uma grande quantidade de carga [43].

As propriedades de compósitos reforçados com fibras dependem de diversos fatores como: tamanho da fibra, interação matriz/fibra, fração volumétrica da fibra, razão de aspecto (L/D) e orientação da fibra [69].

Devido à sua grande abundância, biodegradabilidade e baixo custo, há um histórico significativo na aplicação de fibras vegetais como reforço em compósitos poliméricos [26–28].

Diversos trabalhos na literatura têm relatado o uso dos mais diferenciados tipos de fibra vegetais em compósitos de TPS/PCL [6,70].

Campos e colaboradores estudaram blendas de TPS/PCL com fibras de sisal submetidas a diferentes tratamentos: fibra lavada com água, lavada com cicloexano/etanol, tratamento alcalino (NaOH) e tratamento com peróxido alcalino (branqueamento) [23]. Os compósitos baseados numa matriz de TPS/PCL e fibras de sisal sem tratamento foram avaliados em relação a compatibilidade matriz-reforço com as fibras tratadas, mostrando a falta de adesão entre as fibras de sisal não tratadas e a matriz de TPS/PCL [70]. Em outro trabalho dos mesmos autores,

fibras de sisal branqueadas incorporadas na matriz de TPS/PCL, apresentaram boa adesão com a matriz e elevaram a resistência mecânica em relação a blenda TPS/PCL [71].

O comportamento de degradação térmica de biocompósitos com TPS/PCL e fibras de sisal branqueadas foram avaliadas por Carmona e colaboradores [12]. O estudo das propriedades térmicas e energia de ativação mostraram que as fibras de sisal branqueadas causaram uma diminuição na temperatura de fusão e energia de ativação, quando apenas 5% de fibras foram adicionadas, sem interferir na estabilidade térmica dos materiais. Por outro lado, a adição de 10 e 20% das fibras de sisal branqueadas aumentaram a energia de ativação do compósito quando comparado aos polímeros puros e a blenda de TPS/PCL. A fibra de sisal branqueada atuou como agente nucleante na fração de PCL dos materiais, aumentando o índice de cristalinidade do PCL.

O estudo de Carmona (2015), utilizou CNCs obtidos de fibras vegetais de gravatá com a finalidade de se obter nanocompósitos de TPS/PCL com propriedades diferenciadas em relação a compósitos. A adição de apenas 1,8% (m/m) de CNCs de gravatá elevou a resistência em 80 % e o módulo elástico em quase 5x do nanocompósito em relação a matriz de TPS/PCL [17].

2.6.1 Teoria da percolação

Idealmente, a formação de uma rede percolada entre as cargas de reforço de uma matriz ocorre quando as conexões existentes entre esses reforços deixam de ser locais (atuando individualmente), passando para um estado de conexão infinita, fazendo parte de uma estrutura rígida de sustentação [72].

Para compreender as propriedades diferenciadas de nanocompósitos em relação aos compósitos é necessário assumir dois fenômenos: as fortes interações entre as nano cargas de reforço e um efeito mecânico percolante associado [17].

Um estudo inicial foi feito para determinar a fração volumétrica de CNCs para formar uma geometria de rede percolada. Compósitos de látex obtidos por *casting* reforçado com CNCs extraídos de tunicados foram estudados por Favier e colaboradores [73], buscando aplicar a teoria de percolação para justificar as surpreendentes propriedades mecânicas encontradas a altas temperaturas. Para isso, foi gerado um conjunto tridimensional contendo 5000 CNCs aleatoriamente distribuídos e orientados, de formato cilíndrico e determinada razão de aspecto. Foi observado, que o limite de percolação dos CNCs diminuía drasticamente com o aumento da razão de aspecto dos CNCs.

Para cargas com aspectos de fibras é considerado o formato 1D *rod-like*. O limiar de percolação é relacionado com a razão de aspecto das nanofibras de acordo com a seguinte equação:

$$\Phi_c = \frac{0,7}{L/D} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

(L/D) é a razão de aspecto da nanofibra, assumindo um formato cilíndrico;

(L) é o comprimento da nanofibra;

(D) o diâmetro da nanofibra;

(Φ_c) é o limite de percolação física.

Segundo esta teoria, a formação de uma rede contínua de CNCs após exceder o limiar de percolação ocasiona a elevação dos valores das propriedades mecânicas dos nanocompósitos se comparados com a matriz polimérica. Este fenômeno é associado à presença de fortes ligações de hidrogênio nas superfícies dos CNCs, os quais resultam em uma rede percolante com grande rigidez, a qual é transferida para todo o nanocompósito [17,74].

Além da razão de aspecto, a orientação e o tipo de interação existente entre as partículas rígidas e entre essas e a matriz também influenciam a fração volumétrica do limite de percolação [75].

Com os valores de fração volumétrica do reforço (Φ_r), do limite de percolação (Φ_c), do módulo de cisalhamento *soft* do polímero (G_s) e do módulo da fase rígida (G_r) é possível estimar o módulo elástico do nanocompósito (G_c) de acordo com o modelo de Takayanagi [76–78]:

$$G_c = \frac{(1-2\psi + \Psi\phi_r) G_s G_r + (1-\phi_r) \Psi G_r^2}{(1-\phi_r) G_r + (\phi_r - \psi) G_s} \quad (\text{Equação 3})$$

Quando o módulo da fase rígida é infinitamente maior que a fase *soft* do polímero ($G_r \gg G_s$), a Eq. 3 pode ser reduzida $G_c = \psi G_r$

O modelo matemático de Takayanagi segue o modelo de séries paralelas e a modificação proposta por Ouali e colaboradores incluiu o efeito percolante no modelo [17,77].

Onde, ψ é um parâmetro ajustável obtido da seguinte forma:

$$\psi = 0 \quad \phi_r \leq \phi_c \quad (\text{Equação 4})$$

$$\psi = \phi_r \left(\frac{\phi_r - \phi_c}{1 - \phi_c} \right)^b \quad \phi_r \geq \phi_c \quad (\text{Equação 5})$$

onde b é o expoente de percolação crítica para um sistema de arranjo tridimensional, que neste caso apresenta o valor de 0,4, que depende do material em estudo e da orientação do reforço no sistema.

A Figura 6 representa esse modelo, onde “r” e “m”, referem-se ao reforço e a matriz respectivamente, e ψ refere-se à fração volumétrica da fase rígida percolante.

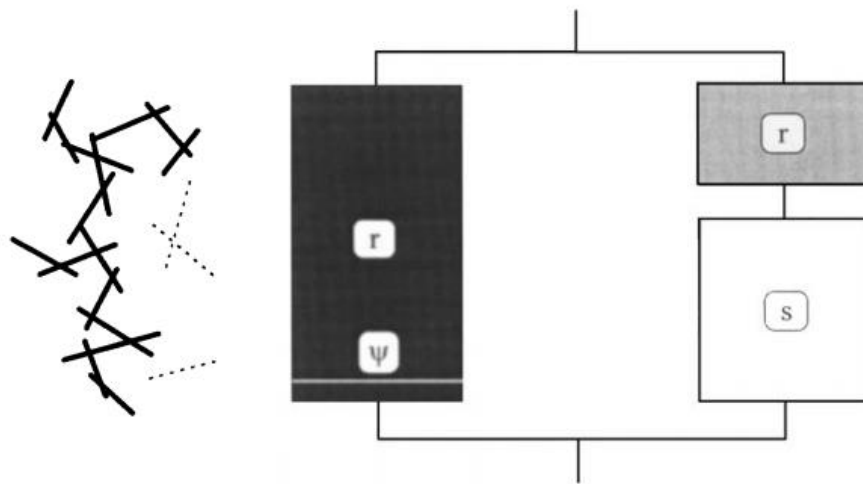


Figura 6. Esquema do modelo de séries paralelas com o conceito de percolação [78].

2.7 Fibras Lignocelulósicas

Devido à enorme variedade de espécies possíveis para serem pesquisadas, a utilização de fibras naturais tem atraído atenção de inúmeras estudos. As fibras naturais são usualmente denominadas como materiais lignocelulósicos [24].

A grande disponibilidade de fibras lignocelulósicas, possibilita uma grande oportunidade para avanços tecnológicos que agreguem valor aos produtos da agroindústria e, ao mesmo tempo, atuem na fixação de carbono na natureza, auxiliando na redução da emissão de CO_2 na atmosfera durante o ciclo de produção, processamento e utilização de produtos agroindustriais, aumentando o potencial econômico do agronegócio [24].

Fibras lignocelulósicas, tais como linho, cânhamo, kenaf, henequen, banana, óleo de palma, e juta têm atraído atenção considerável como substitutos para as fibras sintéticas, tais como fibras de vidro e carbono [43].

O ramo de aplicação de fibras naturais é bastante amplo, abrangendo desde as aplicações clássicas na indústria têxtil até o reforço de matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas. Biocompósitos reforçados com fibras naturais têm sido utilizados para diversas aplicações, tais como indústrias de automóveis, de embalagem e de construção, em que não é necessária uma alta capacidade de carga. Na indústria automotiva as fibras vegetais mais utilizadas em compósitos estão as fibras de sisal, coco, juta e carauá [24,43].

As fibras vegetais são materiais biodegradáveis e apresentam-se como uma valiosa alternativa às fibras inorgânicas, uma vez que pode substituir recursos não-renováveis, possibilitando a fabricação de materiais mais leves. Também apresentam propriedades físico-mecânicas equivalentes ou superiores, às dos compósitos convencionais e possuem custos bem menores. Além disso, fibras vegetais são menos abrasivas que as fibras inorgânicas usualmente utilizadas como reforço, por exemplo fibra de vidro, gerando menor desgaste dos equipamentos envolvidos em seu processamento [24].

Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemiceluloses e lignina. Além destes componentes são encontrados compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros. As plantas lenhosas típicas são constituídas de 40-50% (m/m) de celulose, 20-30% (m/m) de hemiceluloses e 20-28% de lignina, além de outras substâncias em menores teores [24].

A Figura 7 apresenta a estrutura de uma fibra linocelulósica. Essa estrutura é composta por uma estrutura de camadas complexas; constituída por uma parede primária fina que circunda uma parede secundária. A parede secundária é constituída por três camadas (S1, S2 e S3), onde a camada intermediária (S2) determina as propriedades mecânicas da fibra e consiste em uma série de microfibrilas formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido de comprimento da fibra. Geralmente, as microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas [24].

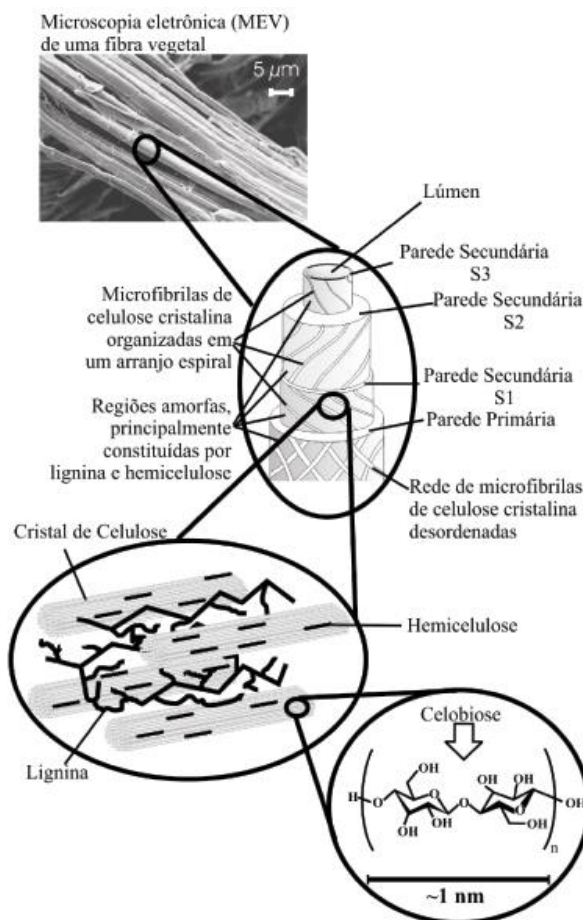


Figura 7. Esquema da estrutura de uma fibra lignocelulósica [24]

A celulose é o polímero mais abundante na natureza, e composta por duas unidades repetitivas que são moléculas de glicose esterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas, denominada celobiose. A celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações de ligações de hidrogênio intra e intermolecular. As ligações de hidrogênio conferem uma forte tendência de a celulose formar cristais tornando-a insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. O grau de cristalinidade da celulose também varia de acordo com sua origem. Por exemplo, a celulose de algodão possui cadeias mais ordenadas, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70%, enquanto a celulose de eucalipto apresenta índice de cristalinidade em torno de 40%. [24].

A presença de grupos hidroxilas na celulose permite a formação de regiões com cadeias ordenadas (região cristalina) e pequenas regiões de baixa ordem molecular (região amorfa). Há seis tipos de celulose cristalina: celulose I, celulose II, celulose III₁, celulose III₂, celulose IV₁, celulose IV₂ [79].

A celulose do tipo I é a forma natural sintetizada por plantas, algas, bactérias e fungos. Este tipo de celulose apresenta as morfologias I_α (triclínica) e I_β (monoclínica) ao longo da cadeia, sendo a razão entre I_α/I_β dependente da origem vegetal [80].

A celulose do tipo II é obtida a partir de tratamento alcalino (tratamento alcalino da celulose I) ou regeneração (solubilização da celulose I em solvente seguido de precipitação com água). A celulose do tipo III_1 e III_2 são obtidas através de processamento da celulose do tipo I ou II com amina ou amônia, respectivamente [81–83].

A celulose do tipo IV_1 e IV_2 são obtidas pela adição da celulose do tipo III_1 e III_2 em glicerol a 206 °C, respectivamente [81–83].

As hemiceluloses são os polissacarídeos que ocorrem normalmente associados à celulose, em paredes celulares. As hemiceluloses são compostas por diversos monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose), carboidratos de seis carbonos (como galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil-glucurônico e resíduos de ácido galactorônico. A unidade mais abundante nas hemiceluloses, em vegetais lenhosos, é a xilose, que se une por ligações glicosídicas nas posições 1 e 4. As hemiceluloses apresentam caráter hidrofílico, contém considerável grau de ramificação entre suas cadeias, com natureza altamente amorfa e grau de polimerização que varia de 100 a 200 [24].

A Figura 8 mostra os polissacarídeos que ocorrem normalmente associados à celulose.

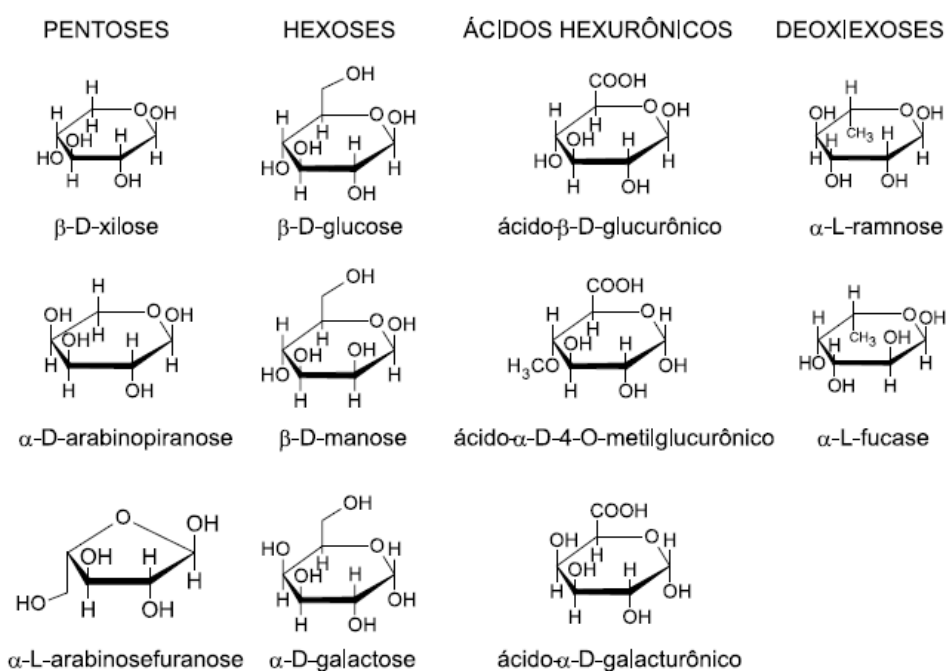


Figura 8. Polissacarídeos que normalmente compõem a celulose [84].

A lignina está associada com a celulose e as hemiceluloses na composição de materiais lignocelulósicos. A lignina apresenta caráter hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, sendo classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. As ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações. A lignina é um material amorfo e atua como um ligante entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemiceluloses [24].

Na Figura 9 é apresentada a estrutura química da lignina.

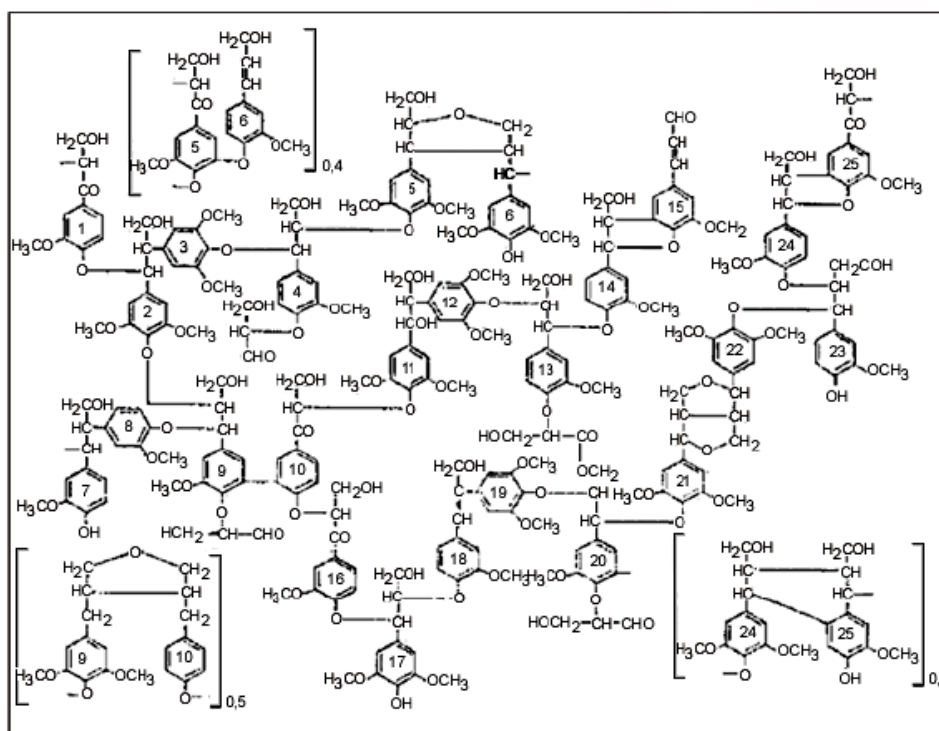


Figura 9. Estrutura geral da lignina [85].

2.7.1 Fibras lignocelulósicas de macaúba

A macaúba (*Acrocomia sp*) é uma palmeira da região do Pantanal-MS e na fase adulta apresenta porte arbóreo, entre 10 a 15 m de altura, e alta quantidade de espinhos em seu tronco. Os frutos maduros são globosos, levemente achatados e de coloração marrom amarelada, com diâmetro variando de 3 a 6 cm. A composição do fruto, em massa, é de cerca de 20% de casca, 40% de polpa, 33% de endocarpo e 7% de amêndoa. A extração de óleo da palmeira chega a

cerca de $6000 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{ano}^{-1}$, sendo este usado na produção de sabão, sabonete, margarina e cosméticos. Os óleos podem ser extraídos de duas partes do fruto, da amêndoa e da polpa. O óleo da amêndoa representa cerca de 15% do óleo retirado da planta, e possui utilizações nobres para indústria farmacêutica, de alimentos e de cosméticos. Enquanto, o óleo retirado da polpa, tem maior potencial para fabricação de biodiesel. Em relação à produtividade, constitui-se numa promissora fonte de óleo vegetal para a indústria de combustíveis, cosmética e alimentícia. Além do óleo, o processamento dos frutos da macaúba gera coprodutos de grande valor agregado. Os farelos oriundos da polpa e da amêndoa são ricos em vitamina A e betacaroteno e podem ser usadas na nutrição animal e na indústria alimentícia para fazer suco, sorvete, bolos, pães e doces. As folhas servem para a confecção de redes, linhas de pescaria e artesanato. Já a madeira pode ser aproveitada para construção de casas e outras construções no campo. Existe, ainda, a possibilidade de o endocarpo ser usado na fabricação de carvão vegetal. [40–42,86].

As folhas das palmeiras apresentam características próprias e exibem tamanhos, formas e texturas variados. São constituídas geralmente por bainha, pecíolo, raque (ráquis) e lâmina. A bainha é a parte alargada do pecíolo e serve para sua fixação ao estipe da palmeira. O pecíolo atua na ligação entre a bainha e a lâmina, sendo normalmente recobertos por espinhos. A raque é a prolongação do pecíolo e pode avançar ou não para dentro da folha da palmeira, como ocorre nas folhas pinadas e em algumas palmadas. A lâmina ou limbo constitui a parte expandida ou a folha propriamente dita, sendo quase sempre na cor verde[87].

Neste trabalho, a região do ráquis da palmeira foi escolhida para obtenção de fibras de celulose, uma vez que é uma parte não aproveitada do vegetal quando seus frutos são colhidos, proporcionando melhor aproveitamento da biomassa que é descartada durante esse processo. O ráquis é constituído de um material fibroso constituído principalmente de celulose, hemiceluloses e lignina, apresentando um módulo elástico de 52 MPa,

Na Figura 10 estão representadas a imagem ilustrativa da macaúba e da região ráquis, de onde as fibras foram extraídas.

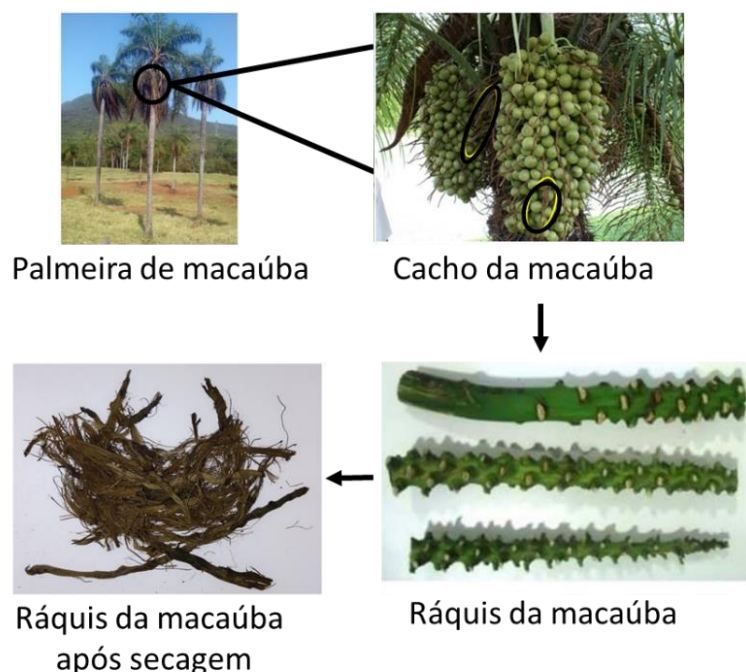


Figura 10. Palmeira de macaúba e a estrutura do ráquis indicada pelo círculo.

2.7.2 Tratamentos químicos de fibras vegetais

O processo de fracionamento das fibras lignocelulósicas se faz necessário para possibilitar a utilização dos componentes estruturais isolados das fibras vegetais em aplicações específicas [24].

A obtenção de celulose envolve uma série de processos que têm como principal objetivo o isolamento das fibras de celulose, atuando no desmembramento do complexo lignina-celulose-poliose por técnicas de pré-tratamentos e deslignificação sem a destruição das fibrilas celulósicas [24].

Tratamentos alcalinos ou de mercerização resultam na hidrólise parcial das hemiceluloses, deixando um resíduo celulósico fibroso do qual a lignina pode ser mais facilmente extraída [24].

Para melhorar a adesão fibra-matriz em compósitos, uma das alternativas é modificar química ou fisicamente as fibras antes da incorporação à matriz polimérica. Tratamentos químicos, tais como o tratamento alcalino com NaOH, os quais removem as impurezas superficiais, induzem a uma superfície rugosa das fibras, melhorando a adesão fibra-matriz e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas do compósito [23].

Na Figura 11 é demonstrado o esquema de reação utilizado nos processos de mercerização e branqueamento para a remoção dos constituintes não celulósicos da fibra.

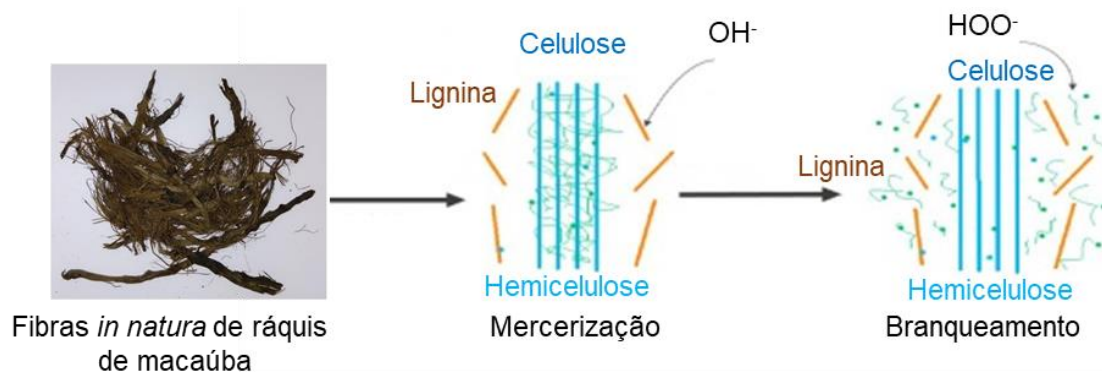


Figura 11. Esquema de reação utilizados no processo de mercerização e branqueamento das fibras.
Adaptado de Loow *et al*[88].

As polpas de celulose resultantes do processo de mercerização apresentam coloração escura, sendo necessária a utilização de processos de branqueamento para atingir maiores níveis de alvura, sem que haja perda das propriedades físico-mecânicas da polpa de celulose. Nos processos de branqueamento são utilizadas soluções com peróxido alcalino e a formação de íons HOO^- são responsáveis pela eliminação dos grupos cromóforos (responsáveis pelo escurecimento da fibra) durante o processo de branqueamento da polpa. Esses processos são livres de cloro e tem como vantagem não utilizar fortes agentes oxidantes, dessa maneira produzem um impacto ambiental menor, se comparado às sequências com cloro que são largamente utilizadas em indústria de papel [24,89].

2.7.3 Nanocristais de celulose (CNCs)

Os nanocristais de celulose (CNCs) são nanopartículas à base de celulose que podem ser extraídas por hidrólise ácida a partir de diversas fontes vegetais, tunicados, algas, bactérias). Essas nanopartículas em forma de haste ou *whiskers* apresentam diferentes dimensões (em torno de 3-20nm de largura e 50-2000 nm de comprimento). A razão e as dimensões dos domínios cristalinos e amorfos presentes dependem da origem biológica do material [24,31].

Possuem uma combinação única de características: alta rigidez axial (~ 150 GPa), alta resistência à tração (estimada em 7,5 GPa), baixo coeficiente de expansão térmica (~ 1 ppm/K), estabilidade térmica até ~ 300 °C, alta razão de aspecto (10 –100) e baixa densidade ($\sim 1,6$ g/cm³) [31].

O processo de extração dos CNCs a partir de fibras lignocelulósicas inicia-se com os processos de mercerização e branqueamento, os quais tem a função de retirar os constituintes não-celulósicos. Posteriormente, é realizada a hidrólise ácida utilizando soluções concentradas

de ácidos inorgânicos sob agitação severa e temperatura em torno de 50 °C, centrifugação, e neutralização por diálise para a obtenção de uma suspensão com pH neutro de nanocristais [24].

A desorganização natural das moléculas de celulose amorfa favorece o acesso do ácido e consequentemente ocorre a hidrólise das cadeias celulósicas da fração não-cristalina, sendo este fenômeno possível graças à cinética de hidrólise mais rápida apresentada pela fração amorfa em relação à fração cristalina. Sob condições controladas, a hidrólise consiste na desestruturação das regiões amorfas, enquanto os segmentos cristalinos continuam intactos, originando pequenos cristais com elevado índice de cristalinidade (I_c) [24].

Devido aos diferentes processos disponíveis de obtenção, os CNCs podem apresentar diferentes características dimensionais, superficiais e índices de cristalinidade que variam de acordo com a origem da celulose e das condições de hidrólise e consequentemente, diferentes desempenhos como agente de reforço em matrizes poliméricas [24,32].

A Figura 12 apresenta um esquema da hidrólise seletiva das fibrilas de celulose que resulta na formação dos CNCs.

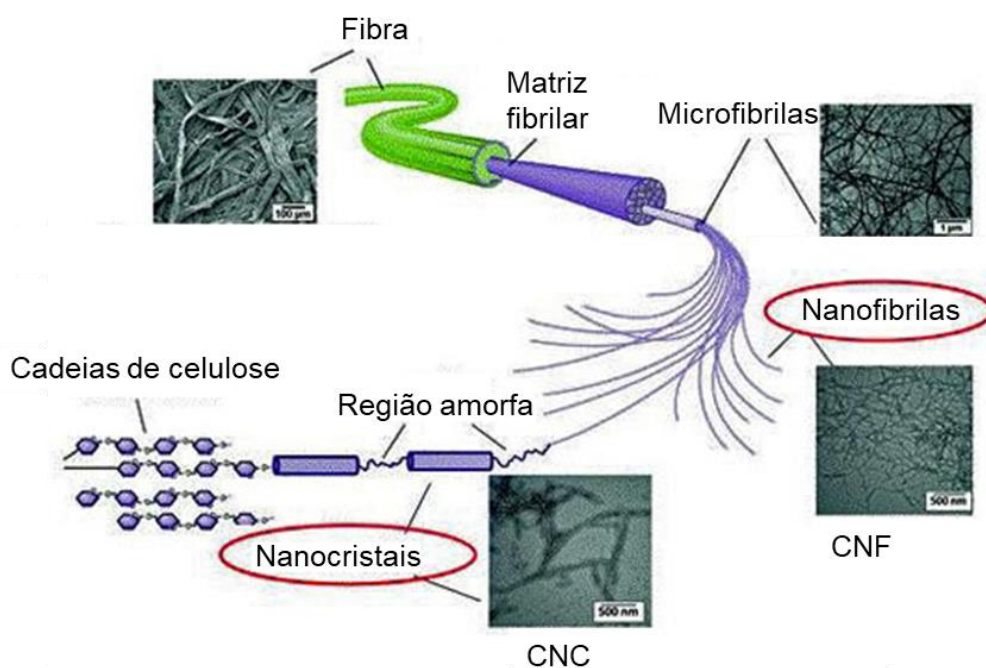


Figura 12. Hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibrilas de celulose para a formação dos nanocristais de celulose e imagem de microscopia de força atômica de diferença de contraste de fase [90].

O primeiro relato de obtenção dos CNCs foi realizado por Rånby [91], utilizando hidrólise com ácido sulfúrico. Posteriormente, Battista e Smith [92] realizaram a extração dos CNCs

através de hidrólise com ácido clorídrico seguido por desidratação mecânica, obtendo-se uma suspensão estável de celulose microcristalina.

Nos últimos anos, vários grupos de pesquisa têm relatado novas técnicas, como ação enzimática, para a formação de nanocristais de celulose a partir de diferentes fontes naturais e a aplicação destes em materiais poliméricos e compósitos [24].

Há relatos na literatura da obtenção de nanocelulose a partir de diversas fontes vegetais como o curauá [32], algodão [33,34], bagaço de cana de açúcar [35], sisal [36], banana [37], entre outras. Estudos anteriores [17,38,39] mostraram o potencial de obtenção de nanocristais de celulose a partir de duas espécies vegetais provenientes do Pantanal-MS que ainda não haviam sido estudadas pela comunidade científica: a macaúba (*Acrocomia sp.*), e o gravatá (*Bromelia balansae Mez.*).

Elazzouzi-Hafraoui e colaboradores [93] analisaram as formas e a distribuição de tamanho de nanocristais de celulose obtidos a partir da hidrólise de diferentes espécies de fibras com ácido sulfúrico. Os cristais de celulose obtidos por hidrólise com ácido sulfúrico possuem comprimento de 200 nm e diâmetro de 5 nm aproximadamente ($L/D = 40$) para o algodão e comprimento de 1 μm e diâmetro de 15 nm ($L/D > 60$) para os obtidos a partir do tunicado, um animal marinho que se alimenta por filtração e que pertence ao filo dos cordados.

Os nanocristais de celulose possuem inúmeras vantagens em relação a outros materiais nanoestruturados como, por exemplo, a facilidade no processo de formação, e o baixo custo da matéria-prima comparadas com as de nanotubos de carbono e de nanofibras inorgânicas [24].

O efeito das condições de preparo (tempo e temperatura de reação) é um fator determinante nas dimensões dos CNCs. Dong e colaboradores [94] estudaram as características estruturais dos cristais de celulose, obtidos a partir do algodão utilizando ácido sulfúrico variando o tempo de reação. O aumento do tempo de hidrólise ocasionou uma diminuição do comprimento dos cristais de celulose e um aumento na carga superficial.

Os CNCs têm sido adicionados com a finalidade de modificar as propriedades (mecânica, óptica, térmica e de barreira) de polímeros a base de amido formando nanocompósitos. Ao contrário dos compósitos tradicionais, não é necessário utilizar grandes quantidades de carga para obter altas propriedades mecânicas, sendo uma excelente oportunidade para o desenvolvimento de compósitos multifuncionais de alto desempenho [95,96].

3 OBJETIVOS

Desenvolver um bionanocompósito a partir da incorporação de nanocristais de celulose (CNCs) de macaúba na fase de TPS, obtido de amido de milho ceroso, em uma blenda de TPS/PCL com propriedades mecânicas e térmicas diferenciadas em relação a blendas e nanocompósitos de TPS, obtido do amido regular e PCL.

Para chegar ao objetivo principal, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

I) Formular blendas de TPS/PCL pela técnica de extrusão e injeção com posterior caracterização estrutural, morfológica, térmica, reológica e mecânica dos corpos de prova injetados;

II) Verificar a influência do teor de cada componente de TPS e PCL na processabilidade e propriedades finais da blenda polimérica, com a finalidade de selecionar a formulação de TPS/PCL mais adequada para obtenção do bionanocompósito;

III) Investigar a melhor rota de deslignificação e extração de CNCs oriundos do ráquis da macaúba por hidrólise ácida, e caracterizá-los quanto a morfologia e estabilidade térmica;

IV) Obter pelos processos de extrusão e injeção corpos de provas de bionanocompósitos de TPS/PCL com CNCs extraídos dos ráquis da macaúba e analisar os resultados das morfologias obtidas, propriedades mecânicas, térmicas e reológicas.

Assim, espera-se que com a utilização dessa fibra neste trabalho seja agregado valor a essa espécie ainda não utilizada em aplicações de nanocompósitos poliméricos, proporcionando o desenvolvimento não somente socioeconômico como também científico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para o desenvolvimento das blendas binárias de TPS e PCL foram utilizados amido de milho ceroso AMIDEX[®] 4001 fornecido por Ingredion, Brasil, composto por aproximadamente 99% amilopectina, PCL CAPA[®] 6500 fornecido Perstorp, Reino Unido com $M_w = 50.000$ g / mol. Para a produção do TPS, foi utilizado glicerol (Nitrogenius) como plastificante, ácido cítrico (Synth) e ácido esteárico (Synth) como auxiliares de processamento.

Cachos de macaúba (*Acrocomia sp*) foram coletados ao longo da BR 262 na Comunidade Tradicional de Antônio Maria Coelho (AMC) em Corumbá-MS. Foi aguardada a maturação dos frutos, que se soltam dos cachos obtendo-se o ráquis. Essas fibras foram moídas em moinho de facas e peneiradas em uma peneira com granulometria de 2 mm para serem realizados os pré-tratamentos para remoção dos constituintes não celulósicos.

Na caracterização química das fibras vegetais (extrativos, hemiceluloses, lignina e celulose) foram utilizados os solventes acetona (Synth), hexano (Synth), etanol (Synth), metanol (Synth), o ácido acético glacial (Synth) e o sal clorito de sódio (Synth).

Nos pré-tratamentos de mercerização e branqueamento foram utilizados NaOH (Synth) e H₂O₂ (Synth), e clorito de sódio (Synth). Para a realização da hidrólise ácida foi usada uma solução 60 % (m/m) H₂SO₄ (Sygma-Aldrich).

4.2 Métodos

4.2.1 Nanocristais de celulose obtido de fibras lignocelulósicas de ráquis de macaúba

Feixes de fibras extraídos do ráquis da macaúba foram moídas em moinho de facas Solab com peneira 30 mesh e permaneceram acondicionados por 72 horas em estufas com circulação de ar, a 50 °C, antes de qualquer procedimento.

4.2.1.1 Determinação do percentual de umidade e cinzas das fibras lignocelulósicas de ráquis de macaúba

Após moagem foi determinado o teor de umidade e cinzas das fibras. O teor de umidade [97] foi determinado pelo aquecimento de $2\text{g} \pm 0,1$ g de fibras a $105\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ até atingir massa

constante. As amostras foram mantidas em dessecador por pelo menos 30 minutos para garantir o resfriamento até temperatura ambiente e posteriormente pesadas. O resultado do teor de umidade foi determinado de acordo com a Equação 6.

$$TU (\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde,

TU (%): teor de umidade em porcentagem;

m1: massa da amostra seca em gramas;

m2: massa da amostra em gramas.

Para a determinação do teor de cinzas [98] 2 g \pm 0,1 g de fibras foram adicionadas cadinhos previamente calcinados a 600 °C por 30 minutos, e resfriados em dessecador. O conjunto foi colocado em mufla à temperatura ambiente, e utilizou-se uma rampa de aquecimento de aproximadamente 9,6 °C/min, para que a temperatura de trabalho de 600 °C fosse atingida após 60 minutos de aquecimento. Essa temperatura foi mantida por três horas, e, ao final desse tempo o conjunto foi mantido na mufla até decair para 200 °C em no mínimo uma hora. Atingido a temperatura o conjunto cadinho-amostra calcinada foi colocado em um dessecador por pelo menos 30 minutos antes da pesagem. O resultado do teor de cinzas foi determinado de acordo com a Equação 7.

$$TC (\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde,

TC (%): teor de cinzas em porcentagem;

m1: massa das cinzas em gramas;

m2: massa da amostra em gramas.

4.2.1.2 Caracterização química das fibras lignocelulósicas de ráquis de macaúba: extrativos, lignina, hemiceluloses e celulose

O teor de extrativos foi determinado conforme norma TAPPI 204 cm-97 [99], com algumas modificações, baseado em trabalhos do grupo de pesquisa da Embrapa Instrumentação

[100]. Não existe um solvente universal que consiga retirar todos os extrativos (óleos, resinas, gorduras, graxas, taninos, gomas e amidos) das fibras e portanto, o uso de diferentes solventes proporciona melhor remoção de diferentes componentes. Os extrativos precisam ser retirados, caso contrário interferem nos resultados dos outros constituintes, principalmente da lignina, como recomenda a norma ASTM D 1106-96, que a extração seja realizada com solventes com características polares diferentes.

Neste trabalho foi realizada inicialmente extração por refluxo em Soxhlet por 6 horas, em acetona. Posteriormente, a amostra foi submetida a uma autoclave com água a 121 °C e 1,1 kgf/cm² por 30 minutos, e por fim mais 24 horas de refluxo em Soxhlet com mistura 1:1 hexano-etanol. Entre cada etapa as amostras passaram por secagem em estufa. Após eliminação dos extrativos e com o material seco, realizou-se a caracterização da lignina, holocelulose e α -celulose.

A lignina foi isolada das fibras, por hidrólise ácida dos polissacarídeos, conforme norma TAPPI T13m-54 [101]. Foram utilizadas amostras com aproximadamente 1,0 g de fibra moída, seca e sem extrativos. As amostras foram maceradas com 20 mL de solução 72 % de H₂SO₄ (v/v) e mantidas sob agitação por 24 horas em temperatura ambiente. O erlenmeyer foi lavado com 540 mL de água destilada e todo o volume foi transferido para um balão de 1 Litro, permanecendo em refluxo por 4 horas. O balão foi resfriado em água corrente e o material foi filtrado em funil com placa sinterizada com porosidade classificada como número 4 (10 a 16 μ m). O funil foi seco em estufa a 70 °C até massa constante.

Conforme norma TAPPI T13m-54 [101], uma fração da lignina é solubilizada na solução ácida. Os valores da absorbância retirados nos comprimentos 215 e 280 nm foram empregados na equação a seguir:

$$C \left(\frac{g}{l} \right) = \frac{4,53 \cdot (A_{215} - A_{280})}{300} \quad (\text{Equação 7})$$

Com o valor da concentração da lignina solúvel presente na solução e o volume utilizado (560 mL) obteve-se a massa de lignina solúvel e com a massa inicial da amostra (1,0 g), massa retida no funil da lignina insolúvel e massa da lignina solúvel obtiveram-se as frações de lignina presente nas fibras.

O teor de holocelulose foi determinado conforme norma TAPPI T19m-54 [102], Cerca de 3,0 g de fibras secas e sem extrativos foram adicionados em um Erlenmeyer com 120 mL de água destilada, 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio (80 % pureza em

massa). Vedou-se o Erlenmeyer, e a suspensão foi mantida sob agitação a 70 °C. Após uma hora, adicionou-se mais 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. Com 2 horas do início da agitação, adicionou-se novamente 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. A agitação e o aquecimento foram mantidos por mais 3 horas. Após essas etapas o Erlenmeyer foi resfriado e o conteúdo filtrado por funil de vidro com placa sinterizada (40 a 60 μm de porosidade) e o material retido foi lavado com água destilada. Próximo da neutralização o funil foi lavado com 20 mL de metanol e lavado com água destilada até neutralização do pH. O funil com o material retido (holocelulose) foi seco em estufa a 70 °C até massa constante. A concentração de holocelulose foi obtida pela diferença da massa inicial (3,0 g) e a final.

Na determinação do teor de α -celulose, foram realizados os procedimentos da norma TAPPI T19m-54 [102]. A partir da holocelulose seca, obtida da etapa anterior, colocou-se aproximadamente 1 g em um almofariz com 15 mL de solução aquosa de NaOH 17,5 % (m/v). A amostra foi mantida em repouso na solução por 2 minutos e em seguida, macerada por 8 minutos. Posteriormente, foi adicionado mais 10 mL de solução NaOH 17,5% (m/v) e mantido sob repouso por 20 minutos. Após esse tempo, foi adicionado 40 mL de água destilada e a amostra foi filtrada em funil de vidro com placa sinterizada (40 a 60 μm de porosidade). A amostra foi lavada com água destilada, seguida por lavagem com 200 mL de solução com ácido acético e lavagem com água destilada até pH neutro. O material retido foi seco em estufa. O teor de α -celulose foi obtido pela diferença da massa inicial e final. O teor de hemiceluloses foi obtido pela diferença entre o teor de holocelulose e α -celulose.

4.2.2 Pré-tratamento das fibras e extração de CNCs de macaúba

Para extração dos CNCs de macaúba, as fibras foram submetidas a tratamentos químicos prévios, visando a retirada de componentes não celulósicos da fibra e assim obter um maior teor de celulose e maior exposição das fibras celulósicas.

Em uma primeira etapa, as fibras de macaúba foram mercerizadas com solução alcalina de NaOH 10 % (m/v). Utilizou-se 300 mL de solução para 20,0 g de fibra, sob agitação de 3000 rpm, a 60 °C por 60 minutos. Posteriormente, as amostras foram filtradas, neutralizadas e secas em estufa de circulação de ar a 60 °C por 24 horas [17].

Após mercerização, foram realizados dois tratamentos em sequência e iguais de branqueamento nas fibras utilizando soluções de peróxido alcalino. Foi utilizada solução de NaOH 10 % (m/v) e H_2O_2 10 % (v/v) sob as mesmas condições de agitação, temperatura, tempo de reação, filtragem, neutralização e secagem da etapa de mercerização [17].

Após o processo de branqueamento com peróxido alcalino realizado duas vezes, as fibras foram submetidas a branqueamento com solução de clorito de sódio (NaClO_2) e tampão acetato. Para cada 10 g de fibra foi preparada 500 mL de solução tampão 1:1 (v/v) preparada a partir das seguintes soluções: 1) 75 mL de ácido acético e 27 g de NaOH em 1L de água e 2) 1,7 % (m/m) de NaClO_2 em água. As fibras foram submetidas a agitação mecânica em 80 °C por 4 h. Finalizada a reação, foram realizadas as mesmas etapas anteriores de filtragem, neutralização e secagem [103].

A Figura 13 apresenta o fluxograma dos pré-tratamentos químicos utilizados na remoção dos constituintes não celulósicos das fibras.

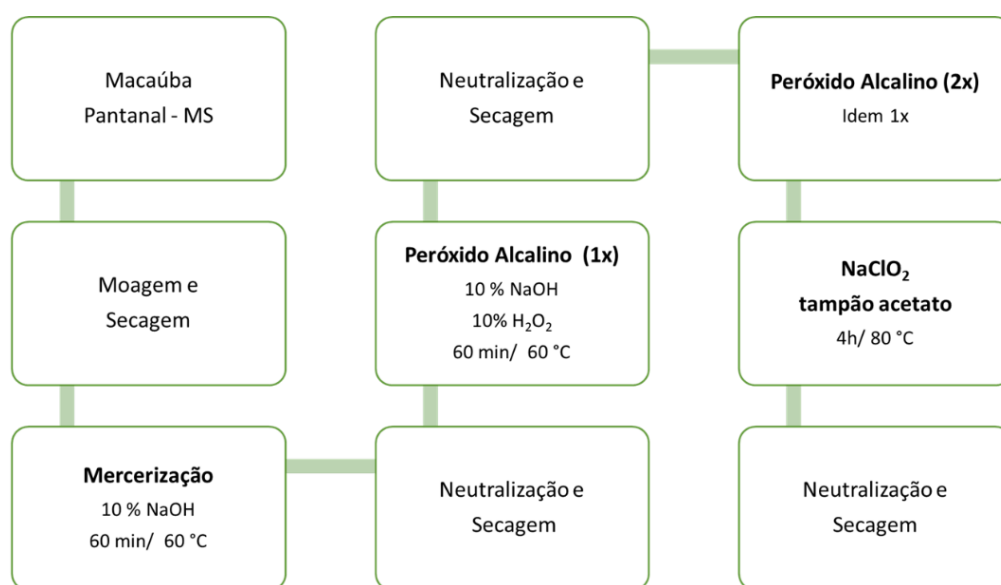


Figura 13. Fluxograma dos pré tratamentos químicos utilizados na remoção dos constituintes não celulósicos das fibras.

A partir das fibras submetidas aos tratamentos químicos, foi realizado o processo de hidrólise ácida para obtenção dos CNCs, seguindo a proporção de 5 g de fibras branqueadas para cada 100 mL de solução 60 % m/m de H_2SO_4 a 45 °C sob agitação vigorosa por 60 minutos. Essas condições de hidrólise foram determinadas em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa da Embrapa Instrumentação com fibras de algodão, eucalipto, curauá e sisal [17,32–34,104–107]. As suspensões resultantes foram centrifugadas por 10 minutos a 10000 rpm, re-suspensas em água destilada e dialisadas em água para remoção do excesso de ácido até neutralização do pH.

A Figura 14 apresenta as etapas envolvidas na obtenção dos CNCs após deslignificação das fibras de macaúba.

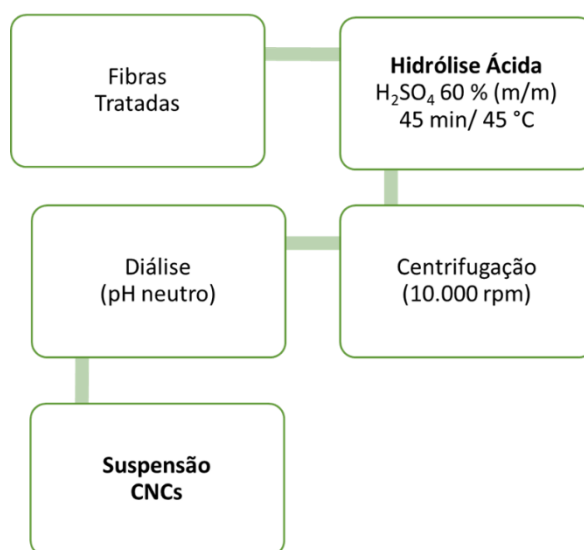


Figura 14. Fluxograma da obtenção de CNCs de celulose a partir de fibras deslignificadas de ráquis da macaúba.

4.2.3 Caracterizações das fibras *in natura*, tratadas e dos CNCs de macaúba.

4.2.3.1 Difração de raios-X.

Os difratogramas de raios X das fibras *in natura*, pré-tratadas e dos CNCs de macaúba foram obtidos em um difratômetro de raios X (Shimadzu, XRD-6000), operando com 30 kV/30 mA. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente e com ângulos 2θ entre 10 e 30° com taxa de 1°/min. Os difratogramas tiveram suas curvas deconvoluídas com auxílio do *software Magic Plot* e o índice de cristalinidade (I_c) foi calculado pela equação sugerida por Oh e Colaboradores [108]. Foi escolhido esse método devido a presença de celulose I e II. Para o cálculo do I_c , utilizou-se a seguinte equação:

$$I_c (\%) = \left(1 - \frac{A_a}{A_t}\right) \times 100 \quad (\text{Equação 8})$$

Onde: A_a é a área da porção amorfa e A_t é a soma das áreas de todos os picos cristalinos e amorfo.

4.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

As fotomicrografias de MEV da superfície externa das fibras *in natura* e pré-tratadas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL (JSM-6510 series), operando a 5 kV com as amostras recobertas com ouro.

4.2.3.3 Espectroscopia de infravermelho

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

4.2.3.4 Termogravimetria

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

4.2.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão

Foi colocada uma gota das suspensões obtidas de CNCs sobre suportes ultrafinos (“grides”) de cobre (400 mesh, Ted Pella - N° 01822) e seca a temperatura ambiente. Após 24 horas, as amostras foram coradas com solução 1,5% de acetato de uranila, com imersão dos grids por 2 minutos na solução. As análises foram realizadas em um equipamento Tecnai™ G2 F20. O diâmetro médio e o comprimento médio dos CNCs foram obtidos com o auxílio do programa *ImageJ* de pelo menos 50 medidas computadas.

4.2.4 Processamento dos polímeros puros e blendas poliméricas

Para a obtenção do TPS, o amido de milho ceroso foi processado de acordo com a literatura [7] com 30 % de glicerol (m/m) em extrusora dupla-rosca (Coperion, modelo ZSK 18), com $L/D = 40$, elementos de condução e mistura em 6 zonas de aquecimento e 2 zonas de degasagem, a 150 rpm com o seguinte perfil de temperatura da zona de alimentação à zona de dosagem: 90; 95; 100; 105; 110; 115 e 120 °C. foi adicionado na formulação 1% em massa de ácido esteárico e 1% em massa de ácido cítrico para melhorar a processabilidade do amido. O ácido esteárico juntamente com glicerol forma o triaciglicerol, que tem funcionalidade de plastificante ao amido, enquanto o ácido cítrico promove reações de reticulação no amido [109,110].

Na formulação das blendas poliméricas, os pellets de TPS obtidos foram misturados ao PCL, novamente em extrusora dupla-rosca a 200 rpm com o seguinte perfil de temperatura da zona de alimentação a zona de dosagem: 90; 95; 100; 105; 110; 120 e 130 °C. Na Figura 15, segue o perfil da rosca utilizado na extrusão do TPS e das blendas.

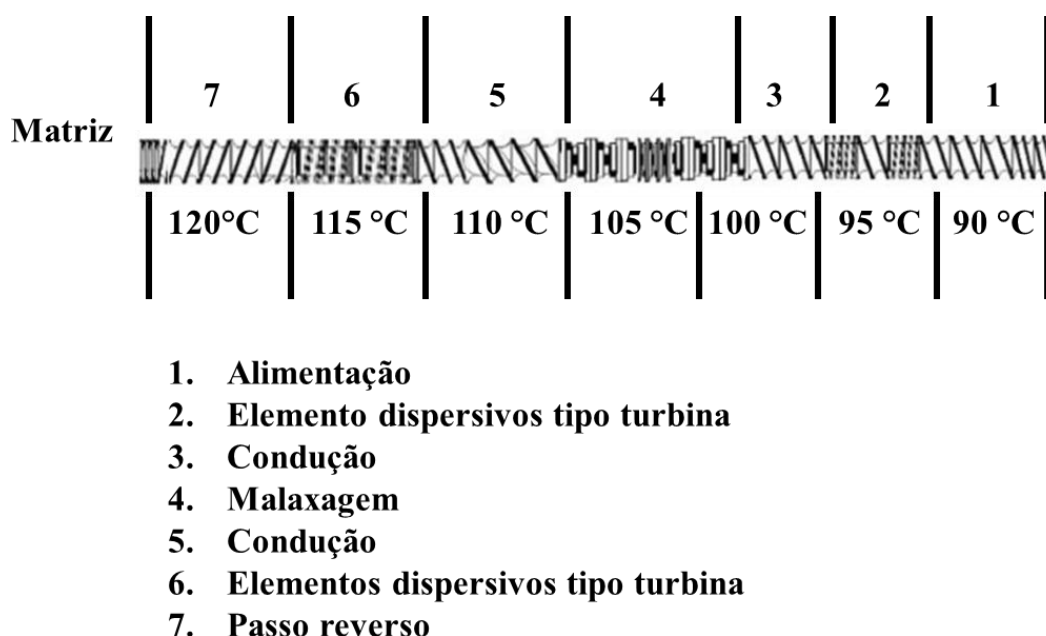


Figura 15. Perfil da rosca utilizada para obtenção do TPS e das blendas poliméricas de TPS/PCL.

Mesmo que seja possível processar amido usando a tecnologia desenvolvida para polímeros sintéticos, existem algumas desvantagens associadas com a utilização de água como

plastificante. Neste sentido, a presença de água pode provocar a produção de amido expandido, como uma consequência da formação de bolhas de vapor [47]. Durante a obtenção do TPS a partir do amido de milho ceroso, foram testadas formulações com a utilização de glicerol e água, e o efeito da formação de bolhas foi observado, obtendo-se um material extremamente quebradiço e de difícil processamento. Dessa forma, para este estudo foi adotado somente o glicerol como plastificante.

Para a formulação da blenda TPS/PCL foram preparadas as seguintes formulações: 10/90; 20/80; 30/70; 40/60; 50/50; 60/40; 70/30; 80/20 e 90/10 fração em massa de TPS/PCL para realizar uma varredura completa do espectro de composição. Além dessas formulações foram processados os polímeros TPS e PCL puros, resultando num total 11 formulações.

Obtidos os pellets das blendas poliméricas, as fabricações dos corpos de prova de todos os materiais (exceto o TPS puro e a blenda na composição 90/10 de TPS/PCL) foram realizadas por moldagem e injeção em uma injetora Arburg Allrounder 270S com cinco zonas de aquecimento na unidade de injeção, acoplada a uma unidade de resfriamento à água Mecalor MSA-15-RI-380. Foram utilizadas as seguintes temperaturas: zona 1 (alimentação) de 70 °C, zona 2 de 110 °C, zona 3 de 120 °C, zona 4 de 120 °C, zona 5 (bico) de 110 °C. Foram utilizadas as seguintes condições: curso de injeção: 69 mm; velocidade de injeção: 200 mm/s; pressão de injeção: 2000 bar; vazão volumétrica: de 33 a 35 cm³/s; tempo de recalque: 10s; tempo de resfriamento: 45s; temperatura do molde: 25 °C.

Para as composições da blenda TPS/PCL/ 90/10 e do TPS puro foram confeccionadas fitas em uma extrusora mono-rosca de bancada AX Plásticos. O perfil de temperatura utilizado nas três zonas de aquecimento foi de 130 °C, 130 °C e 130 °C. A velocidade da rosca variou de acordo com a fração de TPS e PCL: para a composição TPS/PCL 90/10, a velocidade empregada foi de 140 rpm e para a composição do TPS puro foi de 100 rpm.

Os corpos de prova de TPS e da blenda TPS/PCL 90/10 foram produzidos pela prensagem da fita com um molde de corpo de prova ASTM-D638 tipo V [111] em uma prensa a 130 °C por 6 minutos até o material amolecer, seguido de 2 minutos de prensagem a 5 toneladas, alívio e mais 2 minutos a 10 toneladas.

4.2.5 Formulação e processamentos dos nanocompósitos

A partir das caracterizações das blendas de TPS/PCL com diferentes teores de cada componente, foi escolhida apenas uma composição, considerando-se uma união de critérios

como baixo custo, processabilidade e propriedades finais. A formulação escolhida foi a blenda de TPS/PCL 70/30.

Os CNCs foram incorporados levando em consideração o limite de percolação da Equação 2 e da razão de aspecto dos nanocristais mensurados pelas fotomicrografias de MET, sendo utilizadas as frações volumétricas de 3,25; 6,5 e 13 % na fase de TPS da blenda TPS/PCL 70/30.

Primeiramente, a suspensão de CNCs obtida foi dispersa em glicerol com auxílio do dispersor Turrax®-IKA. A suspensão resultante foi adicionada ao amido ceroso, formando uma espécie de “sopa” e secos em estufa com circulação de ar na temperatura de 70 °C até massa constante. Após secagem, o amido juntamente com os CNCs foi plastificado nas mesmas condições utilizadas para a plastificação do amido no processamento das blendas poliméricas. Na Figura 16 é ilustrado o perfil da rosca utilizado na extrusão dos nanocompósitos.

Posteriormente, os pellets dos nanocompósitos obtidos foram misturados aos pellets de PCL, extrudados e injetados nas mesmas condições das blendas poliméricas. Porém, no processo de extrusão a rosca foi trocada por apresentar melhor poder cisalhante do que a rosca utilizada na obtenção da blenda de TPS/PCL, pois contém mais componentes de malaxagem e garante melhor dispersão e distribuição de CNCs ao longo da matriz.

Durante a extrusão foi necessário retirar a matriz da extrusora devido ao alto torque gerado, ocasionado pelo aumento de pressão na câmara, mas isso não inviabilizou a obtenção dos nanocompósitos com TPS.

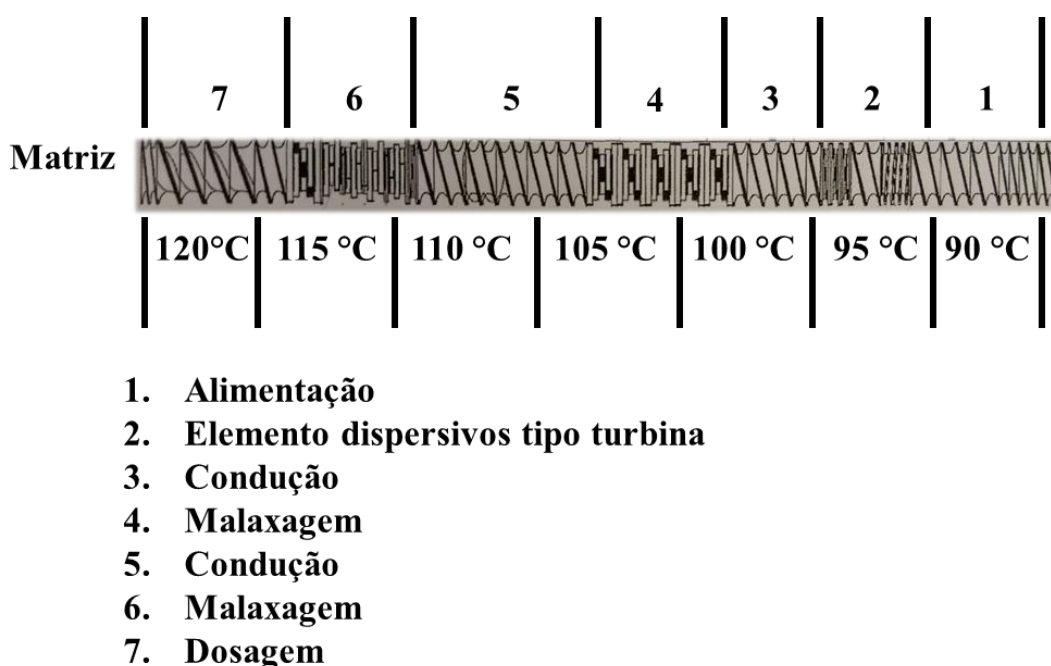


Figura 16. Perfil da rosca utilizada para obtenção dos nanocompósitos de TPS/PCL/CNCs.

4.2.6 Caracterização dos polímeros puros, das blendas de TPS/PCL e dos nanocompósitos.

As blendas obtidas foram caracterizadas após serem condicionadas em ambiente com úmida relativa de $52 \pm 3\%$ após 15 dias.

4.2.6.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para analisar a morfologia e a dispersão das fases presentes de TPS e PCL nas blendas de TPS/PCL. As fotomicrografias da superfície de fratura criogênica do centro dos corpos de prova dos materiais foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL (JSM-6510 series), operando a 10 kV com as amostras recobertas com ouro. Foi verificada a morfologia dos materiais obtidos, levando-se em consideração a formação de fases, e como se comporta a morfologia do sistema em função do teor de cada componente polimérico. As imagens de MEV foram obtidas a partir de amostras tratadas com solução de HCl 3N por 2 horas à temperatura ambiente, a fim de se retirar o TPS superficial dos materiais e obter melhor contraste entre as fases do material.

4.2.6.2 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG)

Fotofotomicrografias da superfície de fratura criogênica do centro dos corpos de prova e das fraturas do ensaio mecânico dos nanocompósitos foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL (JSM-6701F), operando a 2kV com as amostras recobertas com carbono.

4.2.6.3 Reometria Capilar

O comportamento reológico das blendas de TPS/PCL e dos nanocompósitos foi analisado em um reômetro capilar Rheograph 2S (Göttfert), utilizando-se uma matriz com $L/D=30$ (diâmetro do capilar de 1 mm). As análises foram realizadas em temperaturas próximas às temperaturas de processamento ($90 - 120^\circ\text{C}$ por extrusão e injeção dos materiais). A velocidade de descida do pistão foi ajustada de maneira a se obter taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) de 100 a

10.000 s^{-1} . As viscosidades e taxas de cisalhamento foram corrigidas usando o fator de correção de Rabinowitsch com o auxílio do software WinRheo II.

A razão de viscosidade entre os polímeros foi calculada com base na equação 9 [17]:

$$\eta_r = \frac{\eta_{TPS}}{\eta_{PCL}} \quad (\text{Equação 9})$$

4.2.6.4 Reometria de placas paralelas

As caracterizações dos nanocompósitos foram feitas em regime oscilatório e permanente. Foram realizadas em um reômetro modelo Physica MCR 301, Anton Paar, utilizando geometria cone-placa em temperatura de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para o cálculo de viscosidade no regime permanente (η) as amostras foram submetidas a uma taxa de cisalhamento de $0,01$ a 500 s^{-1} . No regime oscilatório, as propriedades reológicas G' (módulo de armazenamento), G'' (módulo de dissipação viscosa) e η^* (viscosidade complexa) foram medidas na faixa de frequência de 1 Hz .

4.2.6.5 Análises térmicas

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

Os ensaios de DSC dos materiais foram realizados em um equipamento DSC Q-100 (TA Instrument), com aproximadamente $4,0\text{ mg}$ de amostra em atmosfera de nitrogênio ($40\text{ mL}/\text{min}$). As condições de ensaio foram as seguintes: aquecimento de $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido de resfriamento até $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ e um segundo aquecimento até $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ com velocidades de aquecimentos e resfriamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Foram obtidas as temperaturas de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g) bem como as entalpias de fusão (ΔH_m) do PCL puro e de suas frações presentes nas blendas e nos nanocompósitos do primeiro e segundo aquecimento. As temperaturas de cristalização (T_c) foram obtidas a partir das curvas de resfriamento.

O índice de cristalinidade do PCL puro e de suas frações nas blendas foi determinado de acordo com a equação 10:

$$I_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times W} \times 100 \quad (\text{Equação 10})$$

Onde:

I_c é o índice de cristalinidade;

ΔH_m é a entalpia de fusão do PCL semicristalino puro e de suas frações na blenda;

ΔH_m^0 é a entalpia teórica para o PCL 100 % cristalino, em que seu valor é de 136 J/g [112]

W é a fração em porcentagem de PCL na blenda.

4.2.6.6 Ensaios mecânicos

Foram avaliadas as propriedades mecânicas de pelo menos 9 corpos de prova Tipo I – ASTM D-638 [111] para satisfazer a quantidade mínima exigida pela norma moldados por injeção das blendas e nanocompósitos acondicionados em ambiente com umidade relativa de $52 \pm 3 \%$ após 15 dias (exceto para o TPS puro e para a blenda TPS/PCL 90/10, o quais foram testados 5 corpos de prova Tipo V – ASTM D638 prensados a partir da fita extrudada em extrusora mono-rosca). Foi utilizada uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL3000 segundo norma ASTM D638. Os ensaios foram realizados com velocidade de 5 mm/min e com célula de carga de 500 kgf e determinou-se o módulo elástico (E), resistência máxima à tração (σ_{max}) e deformação na ruptura (ϵ) destes materiais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As fibras de macaúba foram submetidas a uma série de pré-tratamentos químicos antes da obtenção dos CNCs. Inicialmente, a ideia era a utilização de tratamentos isentos de cloro para minimizar os impactos ambientais mediante ao seu uso. Porém, os tratamentos de mercerização e com peróxido alcalino, mesmo que realizado por duas vezes não foram suficientes para a eliminação da lignina residual das fibras de macaúba. Tal fato gerou dificuldades na obtenção dos CNCs, sendo necessário mais um processo de branqueamento utilizando NaClO_2 , o qual permitiu a obtenção dos CNCs.

A seguir, são apresentados e discutidos os resultados das etapas realizadas neste trabalho:

1. Fibras de macaúba *in natura*, tratamentos químicos prévios e CNCs obtidos;
2. Estudo das composições das blendas de TPS/PCL;
3. Nanocompósitos de TPS/PCL/CNCs.

5.1 Fibras lignocelulósicas e nanocristais de celulose oriundos do ráquis de macaúba

5.1.1 Caracterização de teores dos constituintes das fibras

As fibras de macaúba apresentaram teor de umidade de $8,9\% \pm 0,1$, percentual de cinzas de $4,1\% \pm 0,2$ e teor de extrativos de $9,3\% \pm 0,1$.

Os constituintes da composição das fibras de macaúba foram obtidos a partir das fibras secas e sem extrativos, os valores encontrados estão apresentados na Tabela 2:

Tabela 2. Composição dos constituintes das fibras de ráquis de macaúba.

Constituinte	Lignina Total: $40,4 \pm 2$		Holocelulose: $65,1 \pm 2,3$	
	Lignina Insolúvel	Lignina Solúvel	Hemicelulose	α -Celulose
Teor (%)	$40,1 \pm 2$	$0,3 \pm 0,0$	$12,4 \pm 4,5$	$52,7 \pm 2,1$

Em virtude da quantidade de 40% de lignina, essas fibras podem apresentar certo grau de dificuldade para extração de CNCs, podendo ser necessário o uso de tratamento com clorito de sódio.

As fibras de macaúba apresentaram um valor elevado de lignina se comparado a fibras de abacaxi (9%) [113], juta (13%), sisal (8%), linho (3%), rami (3%) [114]. Entretanto, ainda apresentam potencial para polpação de celulose.

5.1.2 Microscopia eletrônica das fibras *in natura*, tratadas quimicamente e dos CNCs de ráquis de macaúba

As fibras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterizar suas alterações microestruturais ao longo dos tratamentos químicos até a obtenção dos CNCs. Essa análise é importante para avaliar a eficácia dos tratamentos químicos na remoção de constituintes não celulósicos das fibras, como hemiceluloses e lignina.

As fotomicrografias apresentadas na Figura 17, mostram as morfologias das fibras de ráquis da macaúba *in natura* (sem tratamento), mercerizadas, tratadas com peróxido alcalino uma e duas vezes, e tratadas com NaClO_2 .

É possível observar na Figura 17 (a), que as fibras *in natura* estão unidas formando feixes devido à lignina presente em sua estrutura, que atua como material ligante. Uma superfície coberta de impurezas, correspondente à presença de ácidos graxos e ceras nas fibras, também pode ser observada [115].

Nas fibras mercerizadas, mostradas na Figura 17 (b), observa-se fibras com superfície mais lisa e homogênea e fibras mais expostas que as fibras *in natura*, indicando que o processo de mercerização reduziu de certa forma os extrativos, ácidos graxos e ceras [17].

Já nas fotomicrografias das fibras tratadas com peróxido alcalino, Figura 17 (c), nota-se uma desconstrução dos feixes, ou seja, as fibrilas começam a ser separadas umas das outras. Sabe-se que essas fibras são unidas por lignina [24], e assim o processo da desconstrução dos feixes indica a sua remoção. Nas fibras tratadas pela segunda vez, com peróxido alcalino, Figura 17 (d), nota-se um maior grau de fibrilação desses feixes [17].

Com a ação do tratamento com NaClO_2 , Figura 17 (e), fibrilação dos feixes das fibras é intensificada, apresentando-se ainda mais individualizadas. Tal comportamento, indica que o último tratamento químico ainda foi necessário para remover a lignina residual que não foi removida nos tratamentos anteriores. À medida que as fibras de celulose ficaram mais expostas, espera-se uma maior eficiência da hidrólise ácida, facilitando a cinética da reação e permitindo um maior rendimento de CNCs.

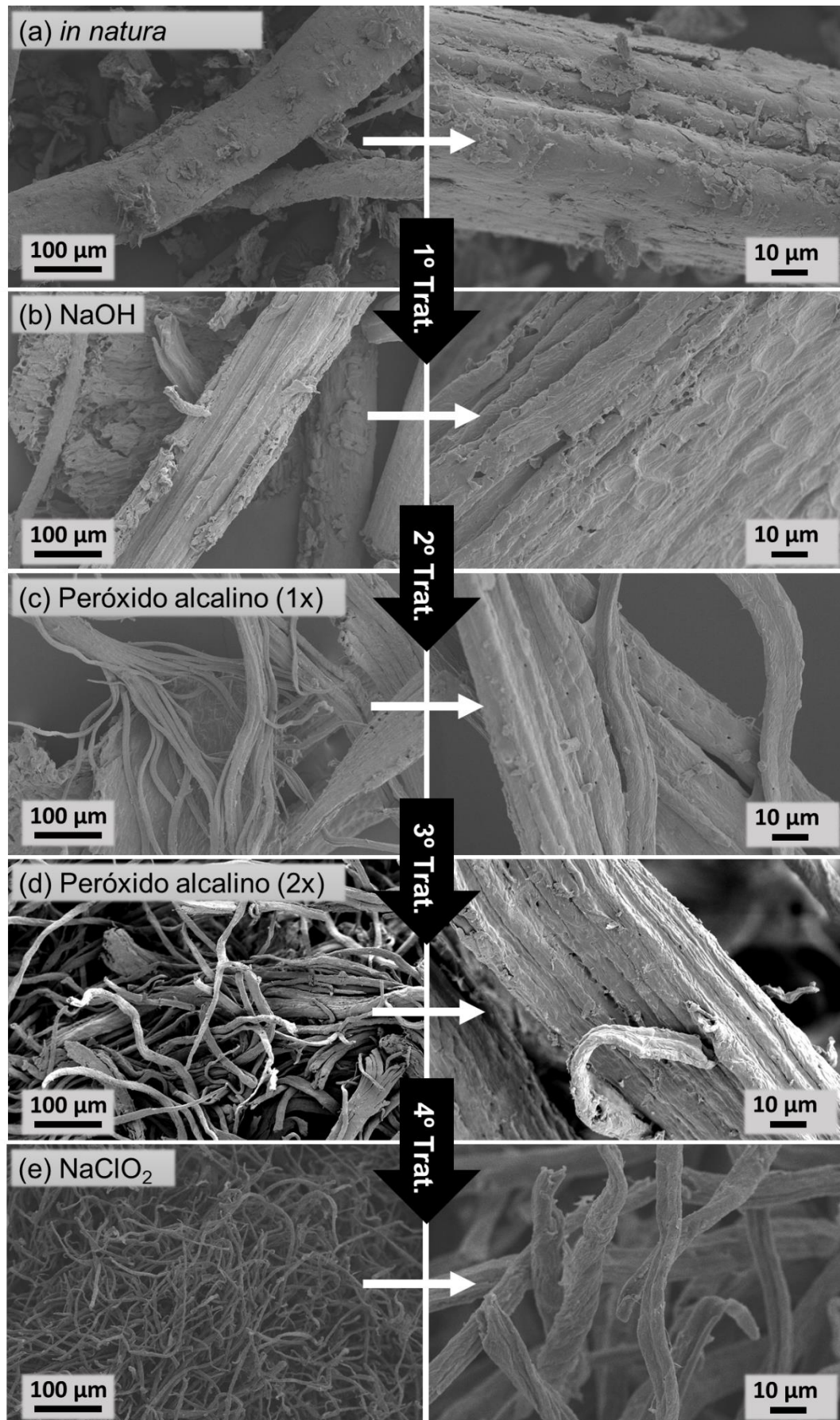


Figura 17. Fotomicrografias de MEV das fibras do ráquis de macaúba *in natura* e pré-tratamentos químicos realizados.

Para investigar a morfologia dos CNCs de macaúba obtidos, foi realizada análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As fotomicrografias obtidas estão apresentadas na Figura 18 (a) e (b). Foram observados nanocristais individuais e nanocristais agregados em formatos de agulha, similares a CNCs obtidos de outras fontes vegetais como algodão, curauá e sisal [32,33,106].

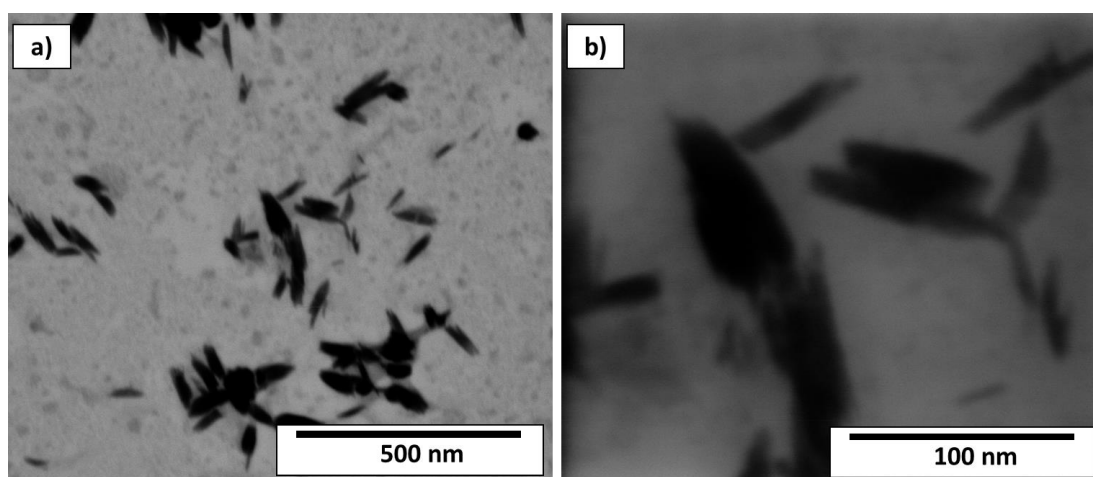


Figura 18. Microscopia eletrônica de Transmissão dos nanocristais de macaúba (a) e (b) em diferentes magnitudes.

A partir das imagens de MET foram determinados os comprimentos e diâmetros dos CNCs de macaúba. Com as medidas de comprimento e diâmetro foi calculada a razão de aspecto (L/D). Os comprimentos, diâmetros e a razão de aspecto obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de comprimento, diâmetro e razão de aspecto (L/D) dos nanocristais do ráquis de macaúba.

Amostra	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	L/D
Macaúba	133 ± 64	24 ± 9	6 ± 2
Curauá [32]	80 - 170	6 - 10	16
Eucalipto [106]	142 ± 49	11 ± 4	13

Na Figura 19 são apresentados os histogramas da distribuição de diâmetro e comprimento dos CNCs de macaúba.

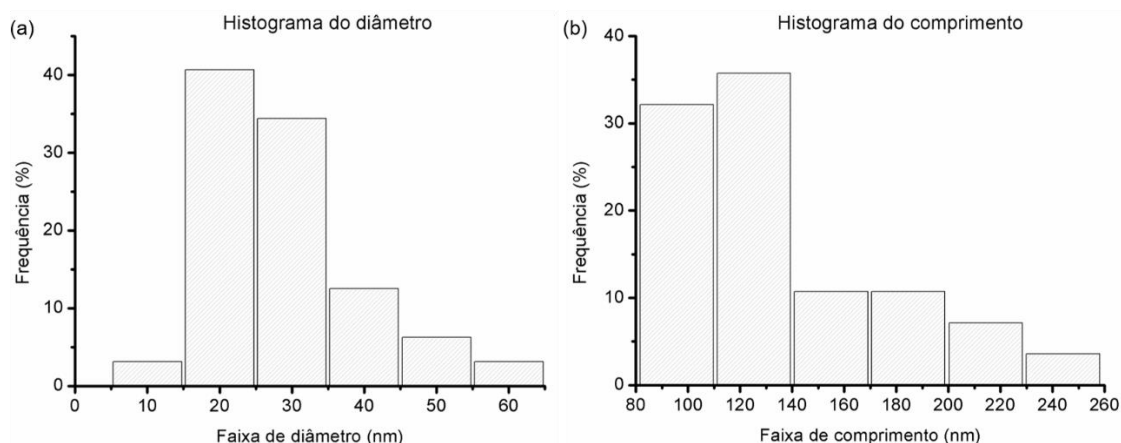


Figura 19. Histogramas dos diâmetros (a) e dos comprimentos (b) dos CNCs de macaúba.

Pode-se notar que o comprimento dos nanocristais está abaixo de CNCs de eucalipto e curauá submetidas as mesmas condições de hidrólise ácida, podendo estar correlacionado ao comprimento do cristalito/índice de cristalinidade da celulose que varia com a origem da fonte vegetal [32,105]. A razão de aspecto, como apresentado na Tabela 3, é um parâmetro importante para utilização dos CNCs como cargas de reforço em matrizes poliméricas. De acordo com a Equação 2, foi calculado o limite de percolação Φ_c .

Considerando-se a densidade dos CNCs $1,6 \text{ g/cm}^3$ [31] e a densidade do TPS de $1,4 \text{ g/cm}^3$ [116] foi estimado que o limite de percolação em massa foi de 12%. A partir do limite de percolação, foi determinado as concentrações de: 3,25% m/m; 6,5% m/m e 13% m/m na fase de TPS dos nanocompósitos, para investigar o efeito de reforço dos CNCs visando não encarecer o processo com quantidades de nanocristais muito acima do limite de percolação.

5.1.3 Difração de Raios-X

O polimorfismo e o I_c de acordo com cada etapa de tratamento químico foram investigados. Na Figura 20 são mostrados os difratogramas de DRX da fibra *in natura*, tratadas quimicamente e dos CNCs de macaúba.

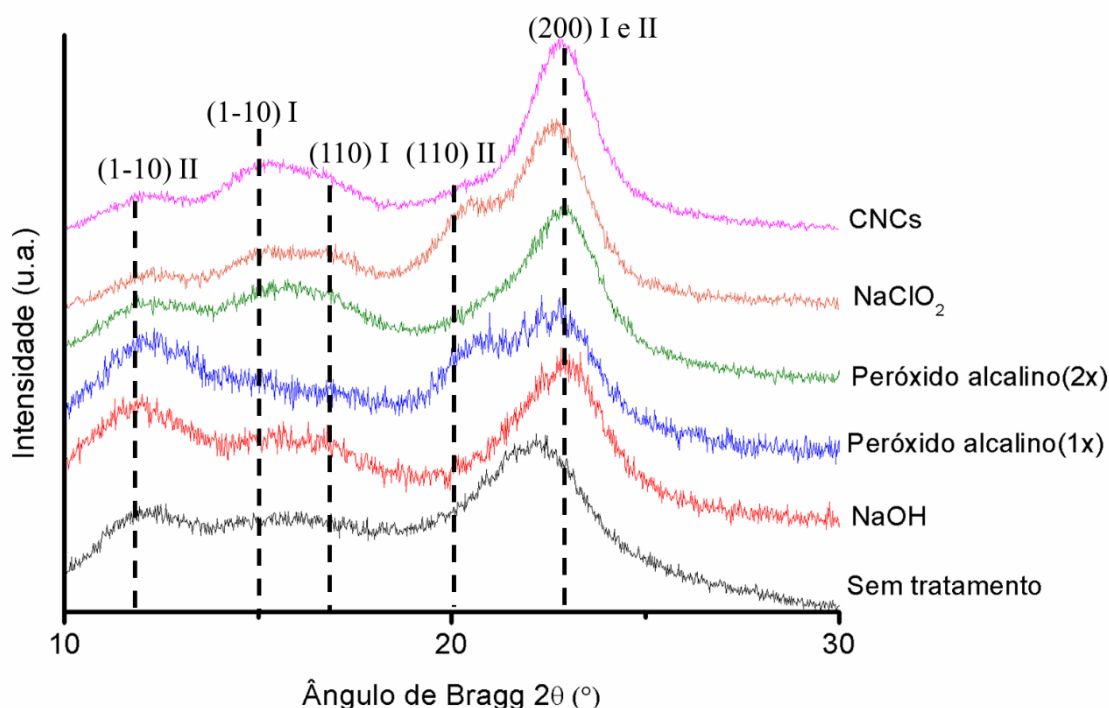


Figura 20. Difratomogramas das fibras de macaúba sem tratamento e tratadas quimicamente.

A partir dos difratogramas de raios X foi possível calcular o índice de cristalinidade de cada amostra segundo a Equação 8. Na Tabela 4, são mostrados os valores de I_c dos respectivos tratamentos.

Tabela 4. Valores de índice de cristalinidade das fibras in natura, tratadas quimicamente e dos CNCs de macaúba.

Amostra	Índice de Cristalinidade (%)
Sem tratamento	48
NaOH	61
Peróxido alcalino (1x)	70
Peróxido alcalino 2x	53
NaClO₂	71
CNCs	72

Os difratogramas de DRX indicaram a influência química no polimorfismo da celulose e suas curvas deconvolução são apresentadas no Apêndice A. É notório o aumento do índice de cristalinidade nos processos de mercerização e peróxido alcalino (1x), devido a remoção de constituintes amorfos, tais como, hemiceluloses e lignina [103], como também observado nas fotomicrografias de MEV anteriormente e por FTIR que são discutidos no próximo item.

Foi observado que com a ação do processo com peróxido alcalino, iniciou-se o polimorfismo da celulose do tipo I para celulose do tipo II, quando realizado uma vez. Esse polimorfismo foi intensificado quando o tratamento com peróxido alcalino foi realizado pela segunda vez. Constatando que esses tratamentos modificaram a estrutura cristalina da celulose [117]. A literatura relata que a celulose do tipo II apresenta maior estabilidade térmica que a celulose do tipo I [118].

Devido ao polimorfismo da celulose observado após os tratamentos com peróxido alcalino não foi possível verificar a cristalinidade pelo método proposto por Segal [119], sendo então utilizado o método proposto por Oh e colaboradores [108]. Foi necessário avaliar a área dos picos dos planos cristalinos e do halo amorfo a partir da deconvolução dos difratogramas de DRX.

É necessário mencionar que durante os tratamentos alcalinos ocorrem três processos: polimorfismo, inchamento da porção amorfa e hidrólise alcalina, destruindo parcialmente a estrutura cristalina, indicado pela diminuição do índice de cristalinidade da celulose [120]. Nesse processo, a estrutura cristalina da celulose é parcialmente desestruturada, como observado na Tabela 4 a queda do índice de cristalinidade após o tratamento com peróxido alcalino realizado duas vezes.

No tratamento com NaClO_2 , o qual é realizado em pH ácido, ocorre a regeneração da celulose. A celulose em meio ácido tem a sua estrutura reorganizada, elevando-se assim o I_c novamente. Deve-se também ressaltar que esse processo foi fundamental para a remoção da porção amorfa de lignina, elevando-se drasticamente o I_c da celulose [120].

Observa-se também que após a hidrólise ácida, para obtenção dos CNCs, ocorreu um ligeiro aumento do I_c devido ao ataque ácido na porção amorfa da celulose. Nos difratogramas individuais apresentados no Apêndice A, podem ser observados picos mais estreitos e definidos para os CNCs de macaúba [32,103].

Em todos os difratogramas, existe uma predominância da celulose do tipo I, verificado pela presença dos picos característicos de difração em $2\theta = 15^\circ$, 17° e $22,7^\circ$ [17,85,117], embora os padrões de difração das amostras tratadas com peróxido alcalino e NaClO_2 exibiram uma mistura de polimorfos de celulose dos tipos I e II. A presença da celulose do tipo II pode ser observada com o surgimento dos picos em $2\theta = 12,5^\circ$ e 20° nas amostras tratadas com peróxido alcalino, NaClO_2 e submetida a hidrólise ácida [85,103].

5.1.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Análises espectroscópicas no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas para identificar a dissolução efetiva de lignina e hemicelulose das fibras de macaúba. A Figura 21 apresenta os espectros de FTIR das fibras de ráquis de macaúba *in natura*, mercerizada, tratadas com peróxido alcalino uma e duas vezes, tratadas com NaClO_2 e dos CNCs.

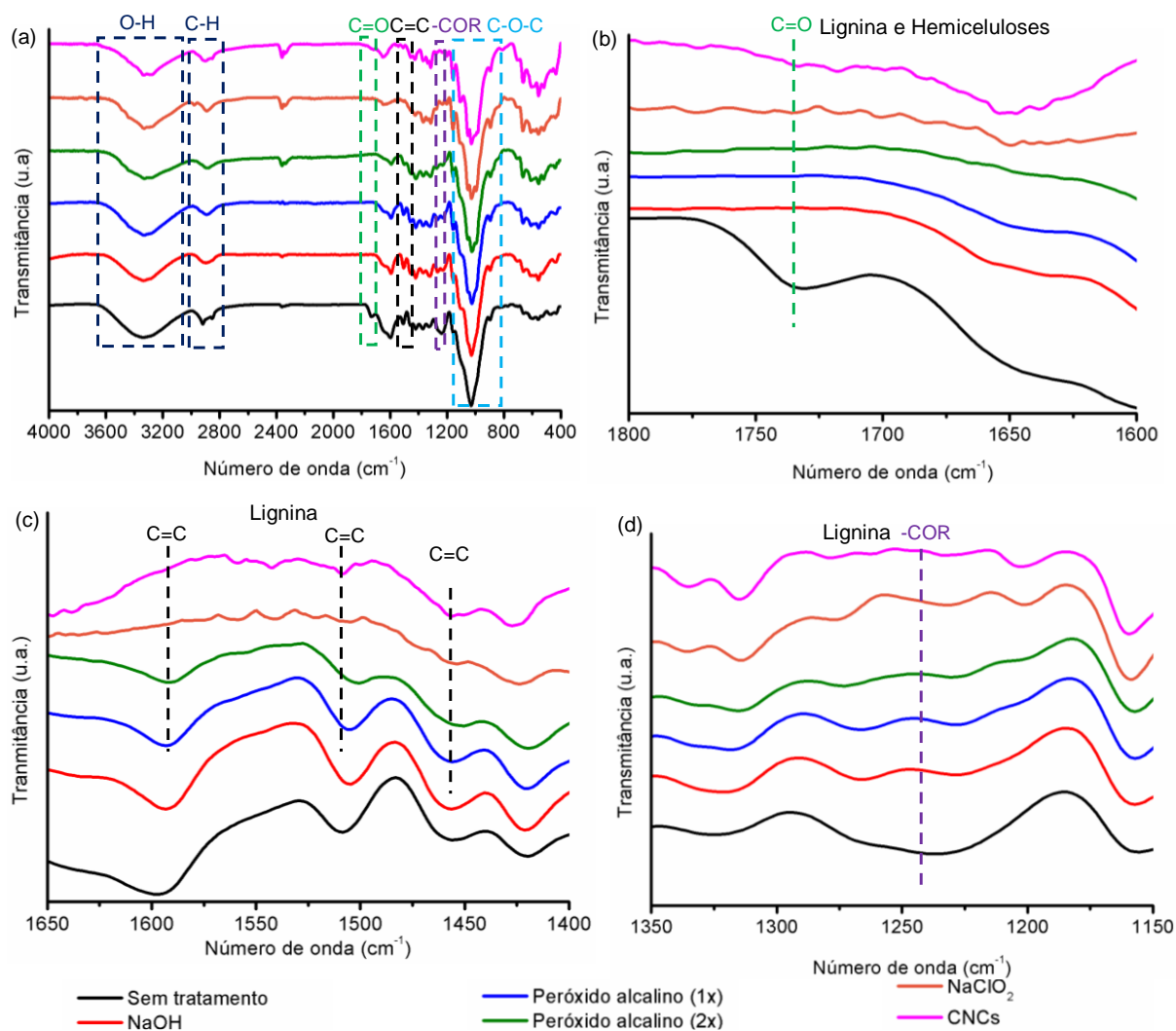


Figura 21. Espectros de FTIR das fibras *in natura*, tratadas quimicamente e dos CNCs de macaúba.

A região entre 3200 e 3700 cm^{-1} (Figura 21a), corresponde aos grupos hidroxilas da celulose (OH) e a banda em 2900 cm^{-1} é atribuída as vibrações de C-H, caraterísticos dos grupos metil e metileno. Essas bandas mostraram-se mais intensas para os CNCs, devido a esses grupos estarem mais expostos nesse tipo de morfologia de celulose [121].

O espectro da fibra *in natura* (Figura 18b) apresentou uma banda em 1739 cm^{-1} , referente à deformação axial do grupo C=O correspondente as ligações éster do grupo carboxílico da lignina e principalmente a grupos éster urônico e acetil das hemiceluloses [122–125]. Tal fato indica que o processo de mercerização foi eficaz para a remoção de hemiceluloses e parte da lignina.

Entre 1450 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , (Figura 18c) houve uma diminuição das bandas correspondentes as vibrações axiais do plano das ligações C=C do anel aromático correspondente a lignina [124–127]. Observa-se uma diminuição dessas bandas até o segundo tratamento com peróxido alcalino e o seu total desaparecimento no tratamento com NaClO_2 . Tal comportamento comprova que os processos de mercerização e peróxido alcalino até 2x removeram parte da lignina, porém não foram tão eficazes quanto ao processo com NaClO_2 .

A banda em 1247 cm^{-1} (Figura 18 d), corresponde aos grupos acetil (-COR) da lignina, observa-se que apenas o processo de mercerização foi suficiente para o desaparecimento dessa banda [17].

A banda em 1030 cm^{-1} é atribuída as vibrações do grupo C-O-C, presentes nas hemiceluloses, lignina e celulose [128].

Um clareamento gradual das fibras pôde ser observado de acordo com cada tratamento químico. Essa coloração amarelada ocorreu devido aos grupos cromóforos da lignina residual presente nas fibras mercerizadas e tratadas com peróxido alcalino. Tal mudança na coloração indica a remoção de constituintes não celulósicos das fibras de macaúba, o que foi confirmado pelas análises de MEV, DRX, FTIR [129].



Figura 22. Imagem ilustrativa das fibras sem tratamento e após os pré-tratamentos químicos realizados.

5.1.5 Termogravimetria

A estabilidade térmica das fibras foi avaliada. Na Figura 23 são apresentadas as curvas termogravimétricas DTG das fibras *in natura*, mercerizadas, tratadas com peróxido alcalino uma e duas vezes, com NaClO_2 e dos CNCs de macaúba em atmosfera oxidativa.

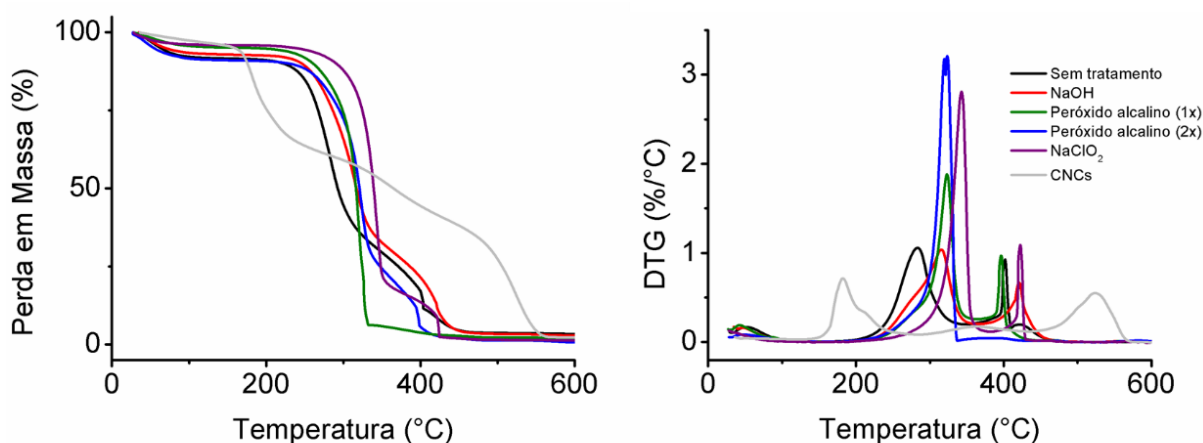


Figura 23. Análise Termogravimétrica e DTG das fibras de macaúba *in natura* e tratadas quimicamente.

Na Tabela 5 estão apresentadas as T_{onset} das fibras *in natura*, dos específicos tratamentos químicos e dos CNCs de macaúba.

Tabela 5 Temperatura de início de degradação das fibras sem tratamento, tratadas com: NaOH, peróxido alcalino uma e duas vezes, NaClO_2 e dos CNCs de macaúba.

Amostra	T_{onset} (°C)
Sem tratamento	252
NaOH	275
Peróxido alcalino (1x)	299
Peróxido alcalino (2x)	304
NaClO_2	310
CNCs	170

As curvas termogravimétricas mostram uma queda inicial entre 50 e 150 °C, que corresponde à evaporação de umidade das fibras [32].

A curva DTG da fibra *in natura* mostra um pico inicial abaixo de 300 °C que indica a presença de hemiceluloses. Após o processo de mercerização, esse pico é deslocado para acima de 300 °C, indicando a remoção das hemiceluloses apenas pelo processo de mercerização, como

mostrados nos espectros de FTIR. A remoção das hemiceluloses e a lignina mais exposta aumentaram a temperatura de início de degradação térmica das fibras [17,32].

A celulose degradou-se entre 240 e 350 °C e apresentou variação de intensidade e deslocamento à medida que os tratamentos químicos foram realizados, o que pode estar associado à remoção de hemicelulose e consequente maior teor de celulose nas fibras. A lignina degradou entre 280 e 400 °C com oxidação e carbonização dos produtos da reação de pirólise [129].

Os picos em torno de 400 °C para as fibras tratadas com peróxido alcalino pode indicar ainda a presença de lignina residual, como também observado nos espectros de FTIR. Este pico também pode representar o processo de carbonização em atmosfera oxidativa dos produtos de reação de pirólise [129].

Após o tratamento com NaClO_2 , o pico associado a degradação da celulose, foi também deslocado para maiores temperaturas, aumentando a estabilidade térmica da fibra [129]. Como mencionado nas análises de DRX, a celulose do tipo II aumenta a estabilidade térmica das fibras [118] e isto pode ser visualizado conforme a evolução dos tratamentos químicos nas curvas termogravimétricas e DTG. Além disso, após esta etapa, o pico acima de 400 °C refere-se apenas a carbonização de compostos orgânicos devido a possível remoção da porção de lignina sugerida pelos espectros de FTIR [129].

A estabilidade térmica dos CNCs foi reduzida acentuadamente, apresentando o início de degradação em 170 °C. Tal fato, deve-se aos grupos sulfatos que ficam aderidos na superfície dos CNCs, provocando uma reação catalítica de degradação térmica [130]. No entanto, os grupos de enxofre aumentaram a temperatura de carbonização dos CNCs devido a supressão das substâncias orgânicas voláteis [131].

Apesar da diminuição da estabilidade térmica dos CNCs, eles exercem um papel fundamental no desempenho dos nanocompósitos, conferindo-lhes melhores propriedades mecânicas para aplicação em matrizes poliméricas. No entanto, quando os CNCs são usados como agentes de reforço, espera-se que eles diminuam a estabilidade térmica dos nanocompósitos. Portanto, entender esse efeito é importante para uma avaliação mais abrangente da aplicação desejada do produto final.

5.2 Blendas de TPS e PCL

Os corpos de provas do TPS puro e da blenda polimérica TPS/PCL 90/10 foram obtidos por extrusão e moldagem por compressão, devido a dificuldades de fluidez desses materiais durante o processo de injeção. As demais composições das blendas de TPS/PCL e PCL puro foram obtidas sem dificuldades de fluidez pelos processos de extrusão e injeção.

Os corpos de provas de PCL puro e das blendas de TPS/PCL apresentaram-se brancos/amarelados. Todos os materiais contendo TPS apresentaram coloração amarelada, conforme a concentração de TPS foi aumentada esses materiais apresentaram-se mais escuros.

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 24 apresenta as fotomicrografias de MEV dos grânulos de amido. Os grânulos de amido apresentaram forma poliédrica e dimensões inferiores a 10 μm . Grânulos de amido ceroso apresentam morfologia semelhante ao amido de milho regular, no entanto, com superfície mais rugosa [132].

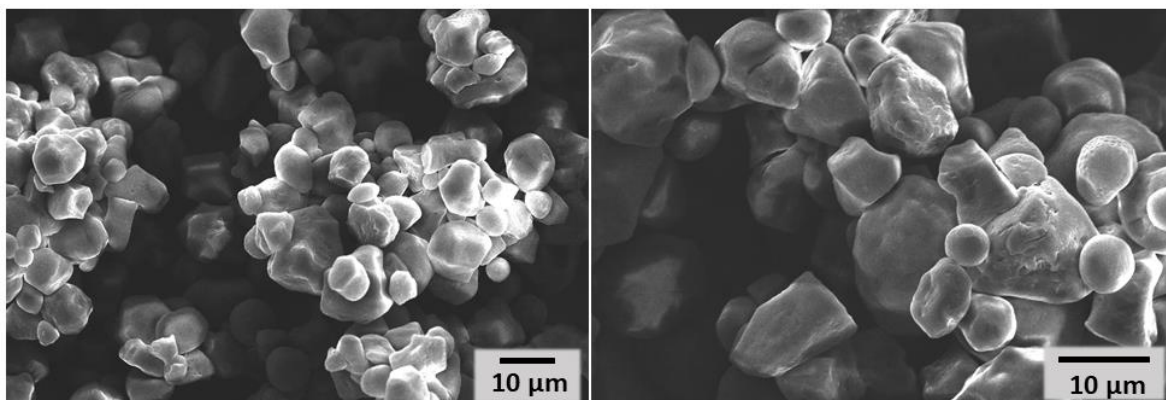


Figura 24. Microscopia Eletrônica de Varredura de grânulos de amido (Amidex 4001).

As morfologias das superfícies de fratura frágil dos polímeros puros e das blendas poliméricas foram analisadas por MEV e são apresentadas a seguir. A Figura 25 apresenta as fotomicrografias do TPS puro.

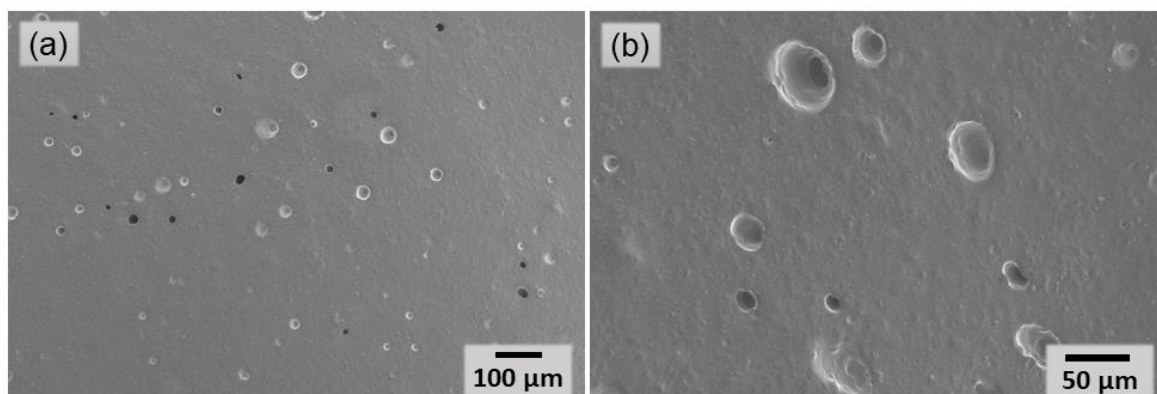


Figura 25. Fotomicrografias de MEV do TPS plastificado com glicerol.

Foi obtida uma matriz contínua de amido plastificado. O processo de plastificação envolve a perda do caráter cristalino, resultante da ruptura da estrutura granular do amido [47]. É possível observar a presença de alguns poros e grumos, que podem ser atribuídos à presença de bolhas de água e ar ou grânulos de amido que não tiveram as estruturas granulares originais completamente rompidas. Normalmente, na plastificação do amido em uma extrusora usando glicerol, o plastificante quebra as ligações de hidrogênio e rompe a organização cristalina granular [65]. Estes poros também podem ter sido gerados pela evaporação de água durante o processo de extrusão [17].

As fotomicrografias da superfície da fratura frágil do PCL estão apresentadas na Figura 26. O PCL puro mostrou uma morfologia contínua, característica típica de fratura criogênica para um polímero de baixa temperatura de transição vítrea (T_g) [67].

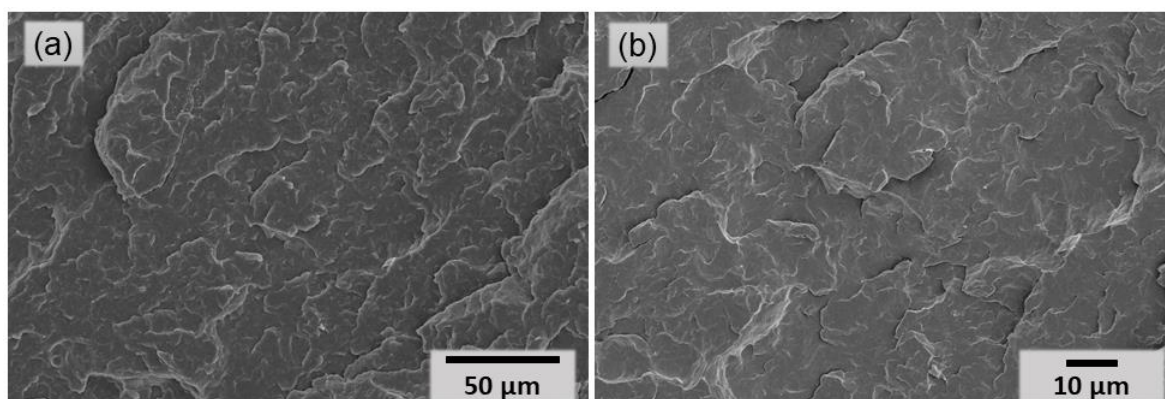


Figura 26. Fotomicrografias do PCL puro processado.

As blendas poliméricas após o tratamento ácido que foi empregado para remover a fase de TPS e assim garantir contraste e melhor visualização das diferentes fases estão apresentados na Figura 27.

As fotomicrografias evidenciaram uma distribuição homogênea de TPS/PCL nas blendas, o que resultou em uma blenda imiscível levando à separação de fases.

Nota-se que com o aumento do teor de TPS nas blendas até 50 % ocorreu aumento do tamanho das partículas de TPS disperso na matriz contínua de PCL. Até essa concentração as blendas apresentaram morfologias em forma de gotas [17].

A partir de 60 % até 80 % de TPS, a coalescência entre suas partículas ocorreu de maneira mais intensa conforme a concentração de TPS foi aumentada, permitindo a formação de uma morfologia co-contínua. O alto grau de co-continuidade nessas blendas pode ser explicado pela menor viscosidade da fase PCL em comparação com a fase TPS. Portanto, mesmo que o PCL seja um componente em menor quantidade, ele tende a formar uma fase contínua [17].

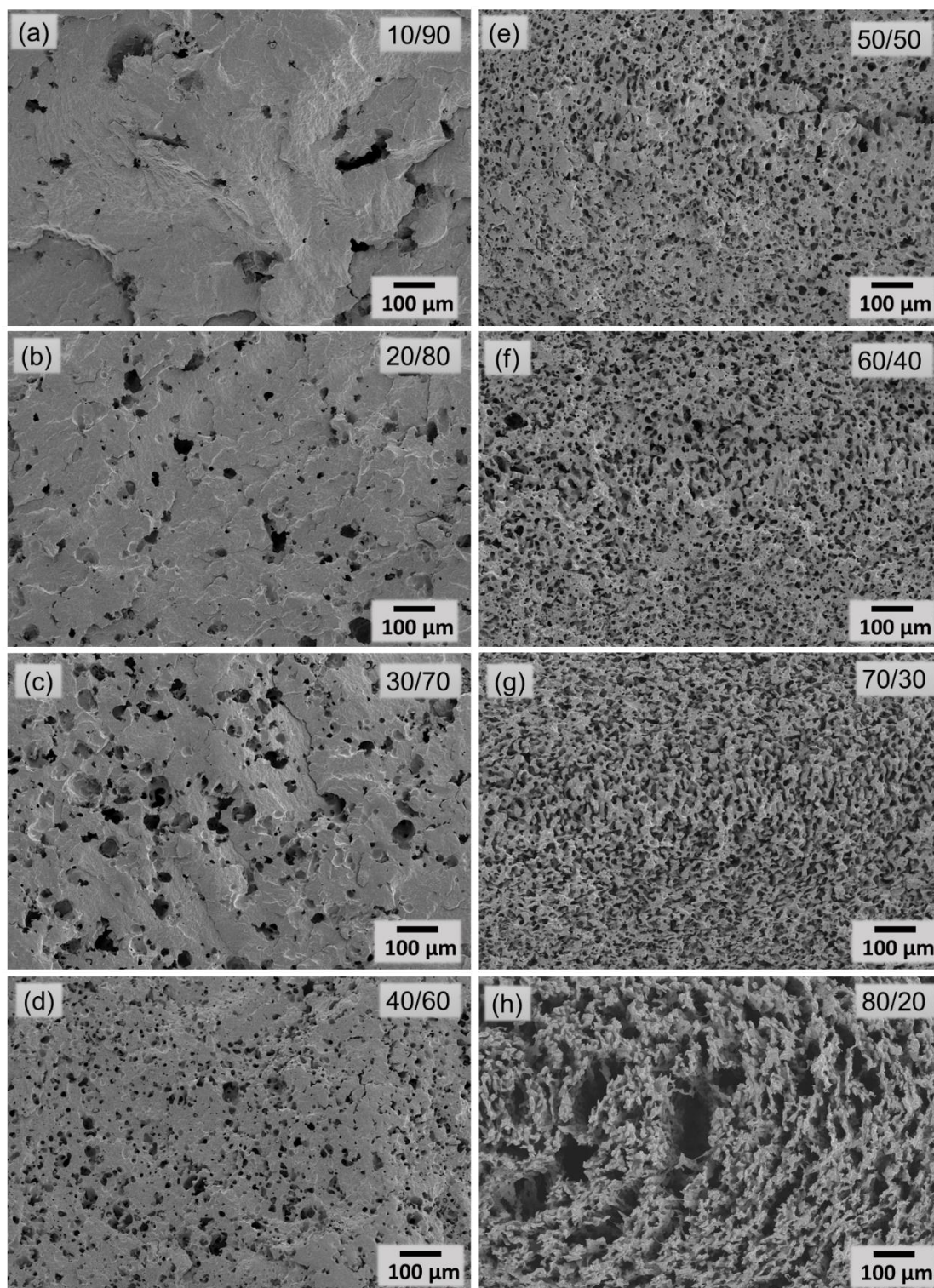


Figura 27. Fotomicrografias de MEV das blendas de TPS/PCL e suas respectivas composições em ordem crescente de adição de TPS.

Foi observado na Figura 28, que nas blendas contendo 60, 70 e 80% de TPS em sua composição houve uma tendência da fase de TPS se concentrar nas regiões centrais dos corpos de provas, devido à provavelmente maior viscosidade do TPS [17]. Este encapsulamento do

TPS envolvido pelo PCL, pode tornar a blenda mais resistente a qualquer tipo de degradação [47].

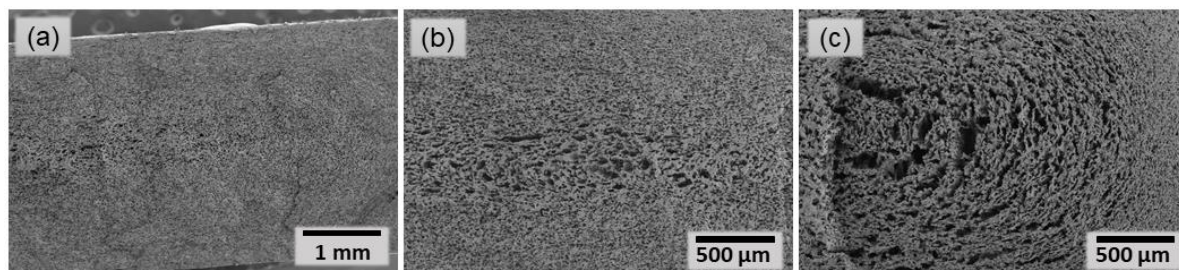


Figura 28. Fotomicrografias das blendas 60/40, 70/30, 80/20 (TPS/PCL), demonstrando a orientação preferencial da fase de TPS nos centros dos corpos de prova.

A Figura 29 apresenta as fotomicrografias da blenda de TPS/PCL 90/10. Nessa amostra não foi possível realizar o tratamento químico ácido para remover a fase de TPS. A alta concentração de TPS e a espessura fina da amostra, inviabilizaram o tratamento, ocasionando a solubilização de maior parte da amostra. Nota-se que morfologia obtida foi em forma de gotas, demonstrando a fase de PCL dispersa na matriz de TPS.

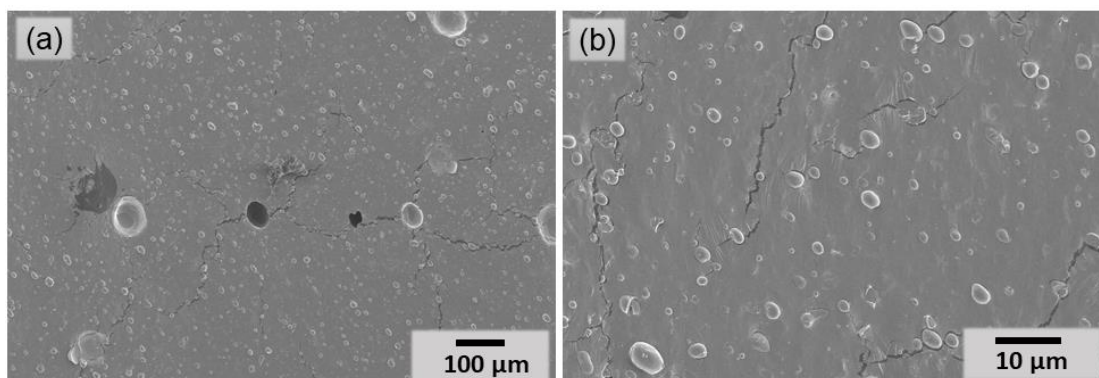


Figura 29. Fotomicrografias da blenda 90/10 de TPS/PCL.

5.2.2 Termogravimetria do TPS, PCL e blendas de TPS/PCL

A estabilidade térmica das blendas obtidas foi avaliada em relação aos polímeros puros por análise termogravimétrica (TGA). A Figura 30 apresenta as curvas TG e DTG dos polímeros TPS e PCL puros.

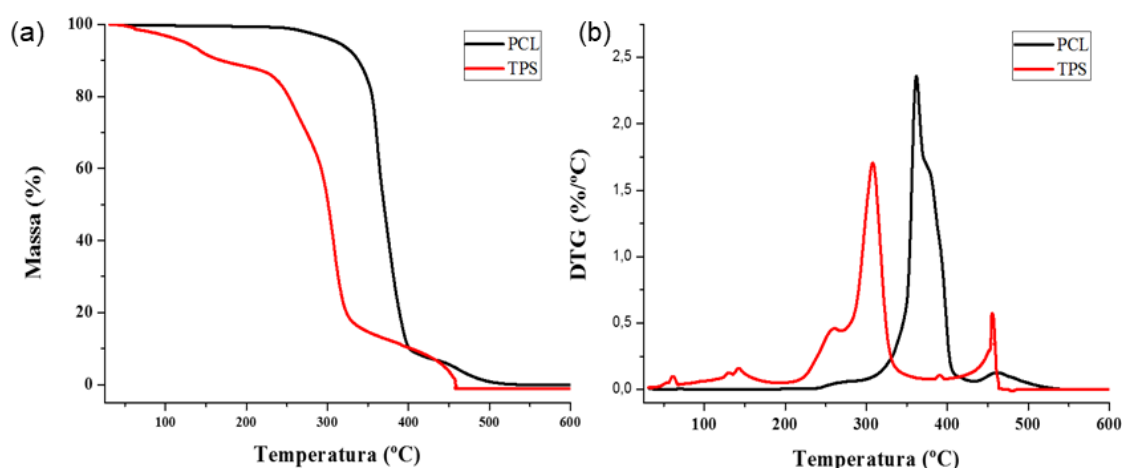


Figura 30. Curvas de TG e DTG dos polímeros puros TPS e PCL.

As temperaturas de degradação para o TPS puro e PCL puro foram 280 e 350 °C, respectivamente. Portanto, o PCL possui maior estabilidade térmica do que o TPS.

A perda em massa do TPS até 140 °C representa perdas em água e outros compostos voláteis. O ombro entre 200 e 250 °C na curva DTG do TPS puro refere-se à evaporação do glicerol. O início da termodegradação do TPS e do glicerol iniciou-se em torno de 250 até 350 °C, principalmente devido à desidratação dos grupos hidroxila e a subsequente formação de espécies de carbono insaturadas e alifáticas de baixo peso molecular [11,67,133]. Os picos acima de 400 °C na curva DTG, tanto para o TPS e para o PCL puros, representam a carbonização em atmosfera oxidativa dos resíduos orgânicos gerados durante o processo de degradação [127].

A Figura 31 apresenta as curvas de TG e DTG das blendas de TPS/PCL.

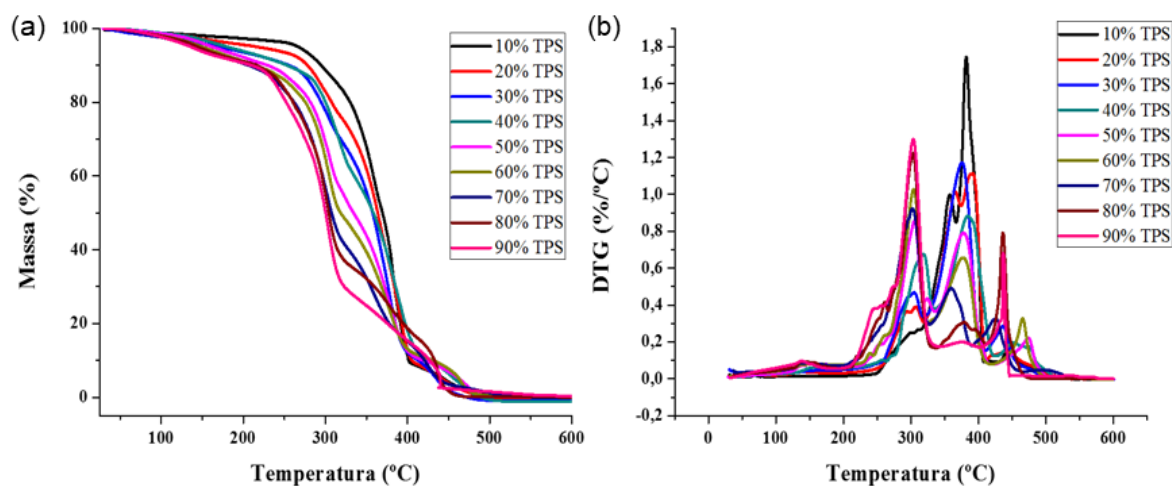


Figura 31. Curvas de TG e DTG das blendas poliméricas de TPS/PCL.

Na Tabela 6 encontram-se as temperaturas de início de degradação (T_{onset}) dos polímeros puros e suas blendas. Houve uma queda na estabilidade térmica das blendas com a adição de TPS, devido a menor estabilidade térmica do TPS (~280 °C) em relação ao PCL puro (350 °C). Com o aumento do teor de TPS nas composições, as blendas tenderam a apresentar um comportamento semelhante ao TPS puro, com diminuição gradual da T_{onset} em relação ao PCL puro [17].

Nas curvas DTG, o pico que se refere à decomposição do TPS diminui com o aumento do teor de PCL na mistura, aproximando-se do PCL puro. A blenda TPS/PCL 40/60 apresentou melhor estabilidade térmica em relação às demais composições. Esta melhora na estabilidade térmica pode ser explicada pela interação molecular entre TPS e PCL [134].

Tabela 6. Temperaturas de início de degradação (T_{onset}) do TPS, PCL e suas blendas.

Amostra	T_{onset} (°C)
PCL	350
10% TPS	322
20% TPS	276
30% TPS	276
40% TPS	291
50% TPS	280
60% TPS	281
70% TPS	268
80% TPS	274
90% TPS	272
TPS	281

5.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Calorimetria exploratória diferencial foi utilizada para identificar as principais temperaturas de transição correlacionadas às blendas e polímeros puros. As temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão (T_m), cristalização (T_c), entalpias de fusão (ΔH_m) e índices de cristalinidade (I_c) relacionados ao PCL foram calculados para cada mistura.

A Figura 32 apresenta as curvas de DSC para o primeiro aquecimento (com o histórico de processamento), segundo aquecimento (sem histórico de processamento) e resfriamento de TPS e PCL puros e de suas blendas. A Tabela 7 apresenta os dados das respectivas temperaturas de transição referente as curvas do primeiro aquecimento e curvas de resfriamento e os I_c calculados a partir de ΔH_m . A Tabela 8 apresenta os dados das respectivas temperaturas de transição e I_c calculados a partir de ΔH_m da segunda curva de aquecimento, sem o histórico de processamento.

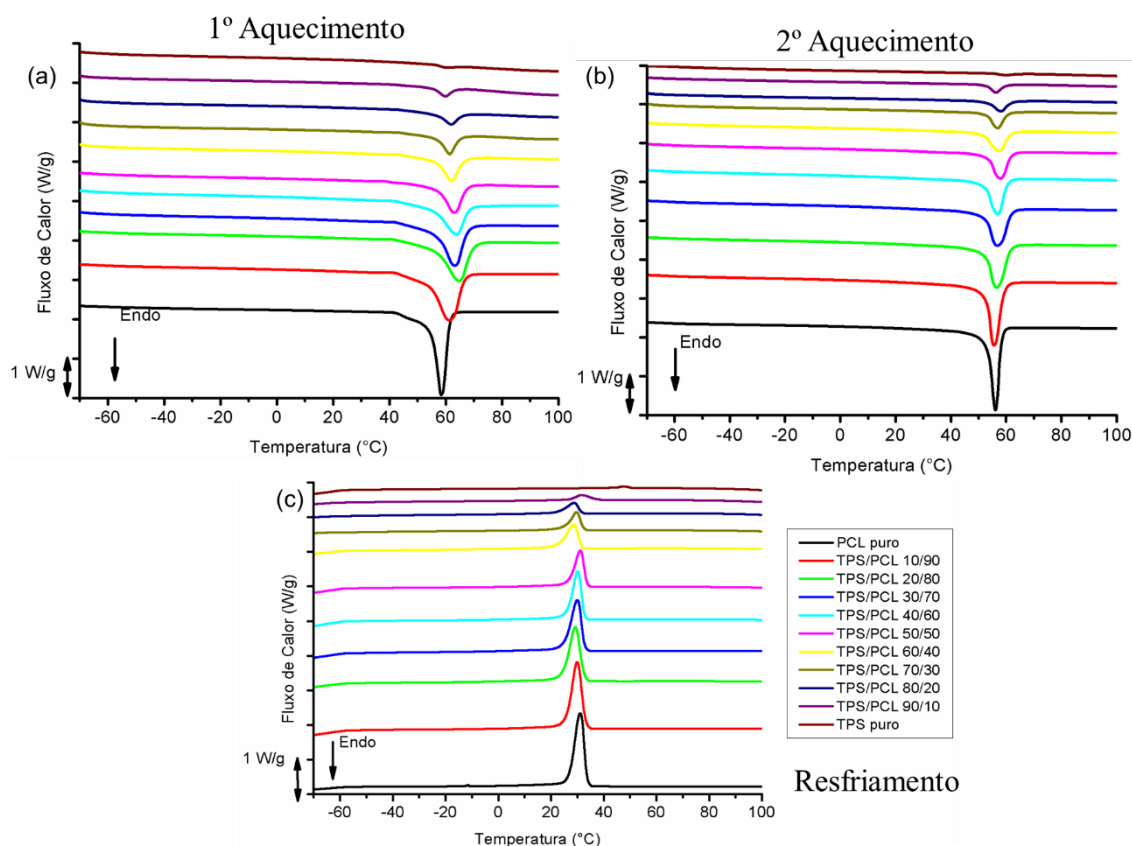


Figura 32. Curvas de DSC do primeiro aquecimento (a), segundo aquecimento (b) e resfriamento dos polímeros puros de TPS e PCL, e suas blends.

Tabela 7. Valores de temperatura de transição vítrea (T_{g1}), temperatura de fusão (T_{m1}), entalpia de fusão (ΔH_{m1}) e índice de cristalinidade (I_{c1}) da primeira corrida e temperatura de cristalização (T_c) no resfriamento.

Amostra	T_{g1} (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	I_{c1} (%)
PCL	-59,4	31,0	58,4	72,6	53
10% TPS	-59,8	30,0	61,0	71,0	58
20% TPS	-60,0	29,3	64,7	64,1	59
30% TPS	-60,1	30,0	63,0	60,1	63
40% TPS	-61,9	30,1	63,5	46,9	58
50% TPS	-62,6	31,1	62,9	39,4	58
60% TPS	-60,8	28,5	62,1	30,3	56
70% TPS	-59,5	29,7	61,4	20,8	51
80% TPS	-60,2	28,8	61,8	15,1	56
90% TPS	-60,2	31,6	59,6	7,0	52

A curva do TPS puro não apresentou nenhum evento térmico, pois o TPS é um material amorfo devido ao processo de plastificação que destrói os grãos de amido e rompe as ordens cristalinas [135]. Em contraste, no primeiro aquecimento o PCL puro apresentou índice de cristalinidade (53%), mostrando a T_m em torno de 58 °C, correspondente à fusão dos cristais [20,55,65,67].

A mistura de TPS com PCL proporcionou um leve aumento de até 5 °C na T_m das misturas, conforme pode ser observado na blenda TPS/PCL 40/60, sugerindo que há uma interação molecular mais alta nesta mistura que afeta a estabilidade térmica e T_m da mistura. O pico correspondente a T_m é atenuado com o aumento do teor de TPS na blenda, como resultado do aumento da concentração de material amorfo e de acordo com o teor de PCL [47].

Nota-se que variação dos valores de T_g desses materiais não foram evidentes. Este fato possivelmente está relacionado ao domínio da fase cristalina sobre a fase amorfa [20]. A T_g do PCL puro foi obtida pelo ponto inicial de uma sutil inflexão da curva em torno de -60 °C, fornecendo materiais baseados em PCL com alta flexibilidade à temperatura ambiente [47,55]. Grandes variações na T_g não ocorreram com a adição de TPS às misturas de TPS/PCL. Desta forma, TPS e PCL podem ser combinados sem afetar este parâmetro.

No resfriamento, nota-se o pico de cristalização do PCL em torno de 30 °C, conforme relatado na literatura [67]. As blendas apresentaram T_c próxima ao PCL puro e não interferiram significativamente na cristalização do PCL quando a taxa de resfriamento controlada foi aplicada, sugerindo que o TPS apresentou pouca interação com o PCL. O pico de cristalização também foi atenuado com o aumento da fração de TPS nas blendas [67].

O I_c relacionado ao PCL foi calculado de acordo com os valores de ΔH_m , conforme Equação 10 apresentada na metodologia de ensaio do DSC. O I_c do PCL representa a fração cristalina do material relacionada ao histórico de processamento térmico. O PCL puro apresentou cristalinidade de 53%, conforme relatado na literatura [55,67]. O PCL é um polímero semicristalino, e a presença de outras substâncias e o processamento podem induzir ou restringir sua cristalinidade [11]. Quando o PCL foi misturado com o TPS, tornou-se ligeiramente mais cristalino na maioria das misturas, atingindo I_c máximo de 63% para a blenda TPS/PCL 30/70, sugerindo que o TPS atuou como agente nucleante no PCL [136]. Na formulação TPS/PCL 90/10, a cristalinidade do PCL permaneceu semelhante à do PCL puro.

Esse aumento na cristalinidade do PCL pode influenciar nas propriedades mecânicas da fase PCL e, consequentemente, no módulo de elasticidade da blenda [136]. Esse aumento está correlacionado com os cristais poliméricos proporcionando um aumento da resistência ao estiramento e cisalhamento das cadeias poliméricas e, consequentemente, à deformação elástica e até mesmo ao colapso do material, conforme proposto na literatura [137].

Tabela 8 Valores de temperatura de transição vítrea (T_{g2}), temperatura de fusão (T_{m2}), entalpia de fusão (ΔH_{m2}) e índice de cristalinidade (I_{c2}) da segunda corrida.

Amostra	T_{g2} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	I_{c2} (%)
PCL	-59,5	55,8	63,2	46
10% TPS	-62,9	55,7	46,0	38
20% TPS	-60,7	56,6	44,6	41
30% TPS	-65,3	56,9	39,7	42
40% TPS	-61,0	57,4	26,3	32
50% TPS	-60,9	58,1	25,3	37
60% TPS	-60,3	57,6	20,4	37
70% TPS	-60,4	56,9	13,4	33
80% TPS	-59,9	58,1	9,8	36
90% TPS	-60,2	56,3	6,0	44

No segundo aquecimento, observou-se um evento semelhante ao primeiro aquecimento com o pico de fusão do PCL em torno de 56 °C. Porém, este pico não sofreu deslocamento com a adição de TPS, isso se deve ao resfriamento controlado nas condições de ensaio no DSC. Os picos de fusão do PCL no segundo aquecimento apresentaram uma menor intensidade que os picos de fusão do PCL no primeiro aquecimento, isso se deve ao tempo de cristalização do PCL e das blendas na primeira corrida ser superior que o tempo de cristalização na segunda corrida. As T_g 's foram superiores ao primeiro aquecimento devido ao fato do resfriamento controlado nas condições de ensaio após o primeiro aquecimento. Enquanto as T_m 's sofreram redução de temperatura por causa do apagamento do histórico térmico do material.

Para o primeiro aquecimento o I_c do PCL representa a fração cristalina do material relacionado ao histórico térmico de processamento. Já para o segundo aquecimento o I_c do PCL representa a fração cristalina do material em uma condição ideal de resfriamento controlado. No primeiro aquecimento a blenda TPS/PCL 30/70 atingiu I_c máximo de 63 %. No segundo aquecimento como era se esperado a cristalinidade do PCL foi menor do que ao primeiro aquecimento devido ao tempo de cristalização.

5.2.4 Ensaios Mecânicos

Os polímeros puros e as blendas obtidas foram avaliadas quanto suas propriedades mecânicas por ensaios de tração. Na Figura 33 (a) são apresentadas as respectivas curvas de tensão-deformação em menor escala para melhor visualização das blendas com menores teores de TPS e a Figura 33 (b) apresenta as curvas completas de todas as composições.

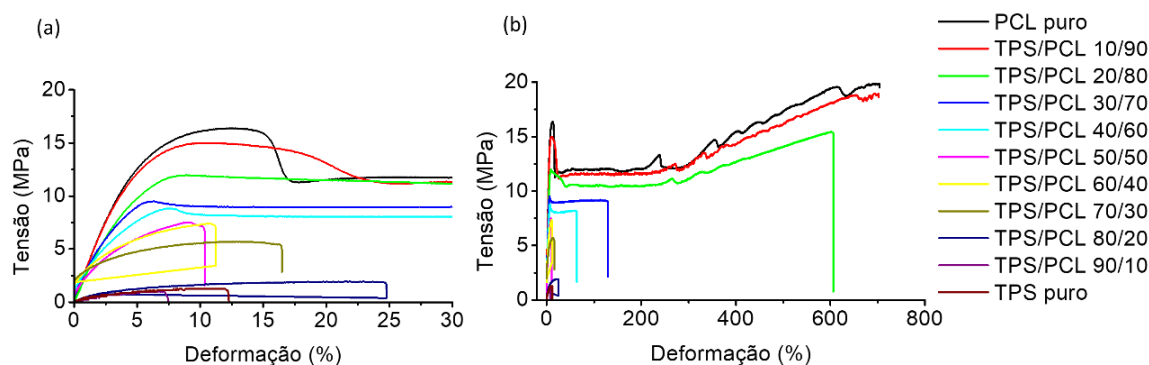


Figura 33. Curvas de tensão-deformação dos polímeros TPS, PCL e das blendas de TPS/PCL.

O TPS puro apresentou menor deformação plástica, enquanto o PCL puro e a mistura TPS/PCL 10/90 sofreram deformação de ruptura acima do limite do equipamento de 650%, ou seja, não ocorreu ruptura dos corpos de prova. Os corpos de prova sofreram maiores taxas de deformação com o aumento da concentração de PCL, devido ao comportamento muito dúctil do PCL, promovendo um comportamento borrachoso à mistura [138,139].

A Tabela 9 apresenta os valores de tensão máxima (σ_{max}), deformação na ruptura (ε) e módulo elástico (E) para o ensaio de tração do PCL puro, do TPS puro e das blendas de TPS/PCL.

Tabela 9. Propriedades mecânicas do PCL e TPS puros e as respectivas blendas poliméricas em ordem crescente do teor de TPS: resistência a tração (σ_{max}), deformação na ruptura (ε) e módulo elástico (E).

Amostra	σ_{max} (MPa)	ε (%)	E (MPa)
PCL	$19,7 \pm 1,3$	*	370 ± 10
10% TPS	$18,5 \pm 1,3$	*	380 ± 8
20% TPS	$15,5 \pm 1,4$	$521,4 \pm 14,2$	312 ± 20
30% TPS	$8,9 \pm 0,1$	$113,5 \pm 15,6$	311 ± 22
40% TPS	$7,5 \pm 0,1$	$57,6 \pm 16,7$	241 ± 13
50% TPS	$6,4 \pm 0,2$	$9,0 \pm 0,7$	207 ± 9
60% TPS	$5,3 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,9$	175 ± 8
70% TPS	$3,6 \pm 0,2$	$13,3 \pm 1,6$	146 ± 1
80% TPS	$2,0 \pm 0,1$	$22,7 \pm 4,0$	90 ± 2
90% TPS	$1,2 \pm 0,2$	$7,2 \pm 1,8$	81 ± 3
TPS	$1,27 \pm 0,09$	$12,4 \pm 1,9$	81 ± 1

*: não determinado

Os valores de resistência a tração e deformação na ruptura das blendas TPS/PCL foram maiores que os do TPS puro. O TPS puro apresentou baixa resistência mecânica à tração e deformação na ruptura, atingindo $\sigma_{max} = 1,3$ MPa e $\varepsilon = 12\%$. Em contraste, o PCL puro exibiu uma resistência à tração de aproximadamente 20 MPa e um comportamento muito dúctil com

grande deformação de ruptura ($\epsilon = > 600\%$), conforme descrito na literatura [55,67]. Assim, o ganho nas propriedades mecânicas das blendas em relação ao TPS puro foi atribuído ao PCL puro. Neste caso, o TPS agiu simplesmente como um enchimento, o qual não possui propriedades mecânicas desejáveis por si só [65].

Na Figura 34 é apresentado o gráfico de variação da resistência máxima sob tração versus a fração mássica de TPS nas blendas de TPS/PCL. A variação da resistência máxima para as amostras de 10 e 20 % TPS apresentam uma tendência linear de acordo com a variação de fração mássica de TPS no sistema de TPS/PCL. É nítido uma queda acentuada entre as composições de 20 e 30 % de TPS e nota-se que as composições das blendas com quantidades de TPS a partir de 30 % apresentaram um comportamento de incompatibilidade, uma vez que sua propriedade mecânica foi inferior a linha de tendência de aditividade.

Segundo as fotomicrografias, as blendas com até 20% de TPS apresentaram fases de amido mais homogêneas e dispersas, se comparadas com as amostras a partir de 30% de TPS, o que pode ter resultado na queda de tensão máxima entre as amostras de 20 e 30 % de TPS.

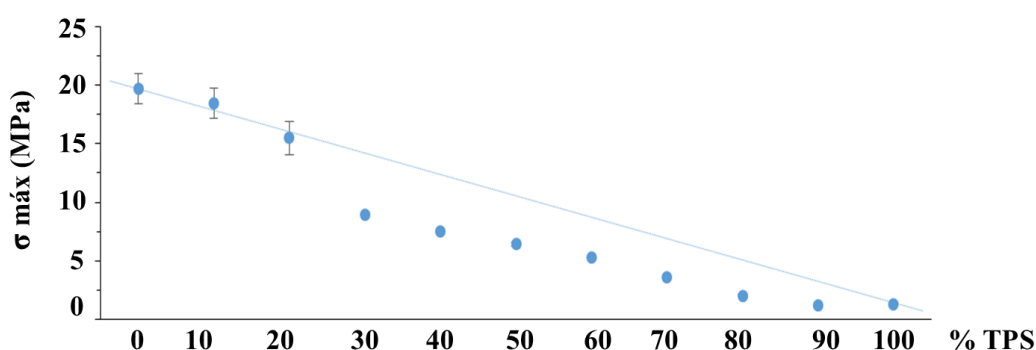


Figura 34. Gráfico de resistência máxima mecânica sob tração versus fração mássica de TPS nas blendas de TPS/PCL.

As blendas de TPS/PCL apresentaram valores de módulo elástico intermediários aos polímeros puros. Essa variação apresentou tendência linear de acordo com a fração mássica de TPS adicionada a mistura. Os valores de módulo elástico de TPS e PCL foram de 80 e 370 MPa, respectivamente.

Na Figura 35 é apresentado o gráfico de variação do módulo elástico sob tração versus a fração mássica de TPS nas blendas de TPS/PCL. Foi observado comportamento de sinergismo apenas para a blenda contendo 10% de TPS, e aditividade para as blendas contendo 20 e 30% de TPS. As demais composições apresentaram comportamento de incompatibilidade [60,140].

Este fato indica que é possível aumentar o módulo de Young do TPS com adição de pequenas quantidades de PCL.

Segundo as fotomicrografias, para a amostra contendo 10% de TPS, na qual acontece o sinergismo, ocorre uma distribuição das fases de amido de forma mais homogênea e bem dispersas ao longo da matriz de PCL. Já para as demais amostras a partir de 30% de TPS as fases de amido já não são homogêneas entre si e também não apresentam uma dispersão regular ao longo da matriz.

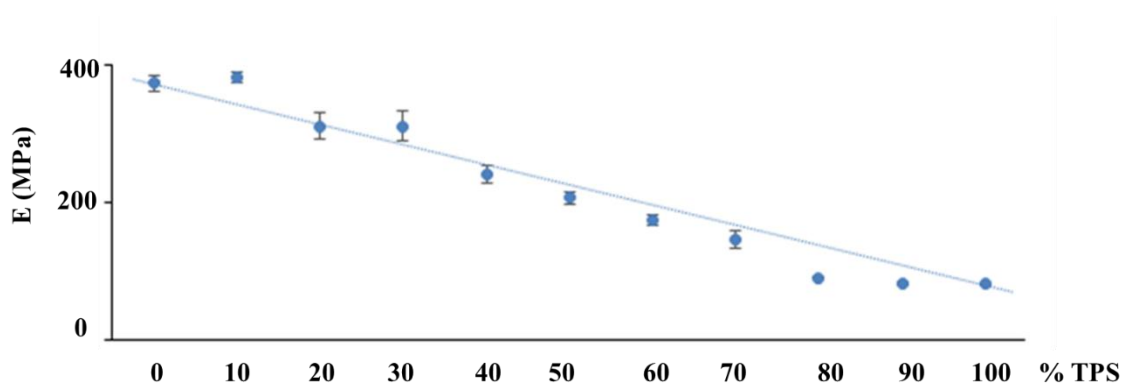


Figura 35. Gráfico de módulo elástico sob tração versus fração mássica de TPS nas blendas de TPS/PCL.

Na Figura 36 é apresentado o gráfico de deformação na ruptura sob tração versus a fração mássica de TPS nas blendas de TPS/PCL. Para todas as composições houve um comportamento de incompatibilidade, pois os valores de elongação na ruptura foram inferiores ao PCL puro[60,140].

As microestruturas observadas nas fotomicrografias de MEV das composições com 20 e 30% de TPS, refletiram na queda da elongação na ruptura como evidenciado nas propriedades de módulo elástico e tensão máxima.

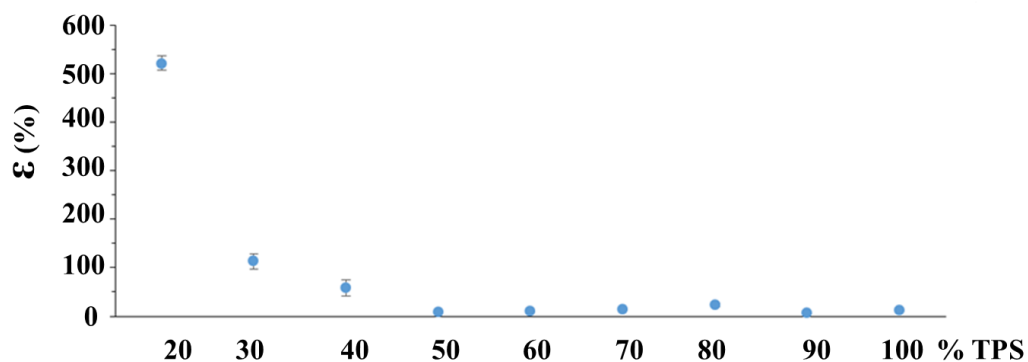


Figura 36. Gráfico de deformação específica na ruptura sob tração versus fração mássica de TPS nas blendas de TPS/PCL.

As blendas de TPS/PCL baseadas em amido ceroso deste estudo tenderam a ter um módulo elástico semelhante a blendas de TPS/PCL baseadas em amido regular. A resistência à tração também se manteve semelhante às amostras de blendas constituídas por amido ceroso e regular. Por outro lado, blendas contendo amido ceroso apresentaram menor alongamento na ruptura do que blendas com amido regular e isso pode estar correlacionado com a quantidade de plastificante adicionada em cada estudo referido [18,65]. No entanto, o TPS puro do amido ceroso pode exibir deformação na ruptura 3 vezes maior do que o amido nativo, enquanto E e σ_{max} podem ser maiores para o amido nativo [7].

Mesmo as blendas de TPS/PCL contendo amido ceroso apresentarem resultados semelhantes às blendas de TPS/PCL com amido regular, deve-se notar por outros estudos que o amido ceroso possui menor tendência à exudação, o que pode garantir a estabilidade mecânica e física da blenda de TPS/PCL como proposto pela literatura [13,14].

5.2.5 Reometria capilar

O comportamento reológico dos polímeros puros e das blendas poliméricas foi analisado por reometria capilar. Na Figura 37 são apresentadas as curvas de viscosidades vs. taxa de cisalhamento do TPS e PCL puros e para as blendas de TPS/PCL.

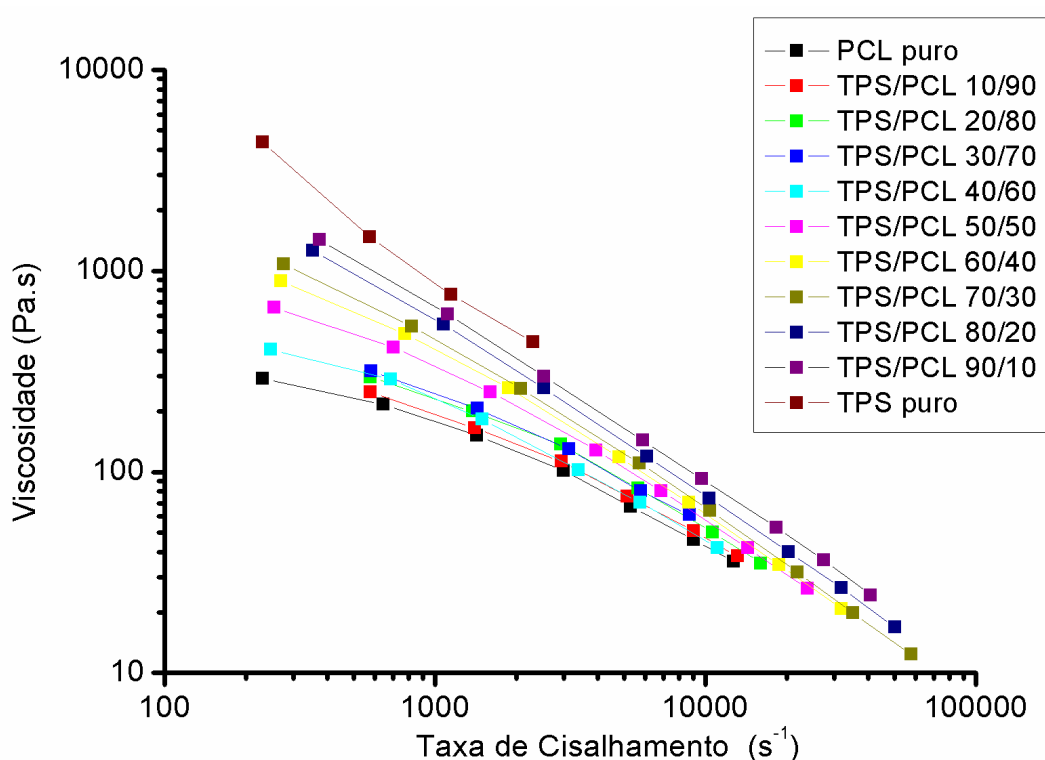


Figura 37. Curvas de viscosidade vs. taxa de cisalhamento do TPS, PCL e das blendas de TPS/PCL.

Observa-se a partir do comportamento de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento, que o PCL puro e as blendas apresentaram comportamento pseudoplástico, ocorrendo a redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Tal comportamento de fluxo também é chamado de afinamento por cisalhamento, que está associado ao aumento do grau de orientação das moléculas poliméricas e ao prejuízo no emaranhamento das cadeias de TPS e PCL [17,67].

Não foi possível medir a viscosidade para o TPS puro acima de taxas de cisalhamentos de 2.000 s^{-1} , devido ao *overload* do equipamento, causada pela viscosidade elevada do TPS. Esse comportamento indica a inviabilidade da injeção do TPS, o qual foi constatado no processamento e justifica a necessidade de confecção de blendas para permitir a fluidez do TPS nos equipamentos utilizados para processamento.

Nota-se que ocorreu um aumento da viscosidade das blendas conforme a adição de TPS foi crescente em suas composições, exibindo um comportamento intermediário aos polímeros puros. Consequentemente, a adição de PCL ao TPS resulta em blendas menos viscosas que o TPS puro proporcionando uma melhoria na processabilidade do TPS, facilitando sua fluidez.

Carmona (2015) [17], estudou blendas poliméricas de TPS (obtido de amido regular e plastificado com uréia) e PCL. As blendas confeccionadas com amido regular plastificados com uréia apresentaram viscosidades inferiores comparadas aos polímeros puros. Esse comportamento antagônico foi atribuído a imiscibilidade e incompatibilidade das blendas, devido à falta de interações específicas (dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio) e a presença de grandes tensões interfaciais entre as fases presentes [17,67]. Ou seja, as blendas de TPS com amido ceroso e PCL estudadas neste trabalho (TPS_{wax} plastificados com glicerol) apresentaram um comportamento mais compatível que o sistema estudado por Carmona (2015). Tal comportamento pode ser atribuído a diferença do plastificante e do tipo de amido utilizado nos estudos.

A razão de viscosidade entre os polímeros em blendas imiscíveis é um parâmetro importante na formação morfológica e, consequentemente, em suas propriedades físicas [67]. A razão de viscosidade na taxa de cisalhamento de 1000 s^{-1} calculada quando o PCL é a fase rica na composição foi de 4,94 e a razão de viscosidade calculada quando o TPS é a fase rica da composição foi de 0,20. Esses valores indicam que apenas as gotas de PCL são rompidas na matriz de TPS, mas o inverso não ocorre, ou seja, as gotas de TPS não são rompidas em matriz de PCL, conforme observado nas fotomicrografias de MEV.

Corradini e colaboradores [7], estudaram o comportamento reológico do TPS obtido a partir de amido regular e amido ceroso em um misturador interno e verificaram que o torque

para amido regular permaneceu constante em 12 Nm após 2 min de processamento, enquanto o torque para amido ceroso permaneceu constante em 5 Nm após esse período. O amido regular, com menor teor de amilopectina, apresentou maior viscosidade durante o processamento, o que foi atribuído às cadeias lineares de amilose. Comportamento semelhante também foi observado em pastas de amido solubilizadas em água, onde o amido ceroso apresentou um valor de viscosidade menor que o amido regular e uma resistência à agitação mecânica 56% inferior ao gel de amido de milho regular [132].

Embora o amido ceroso tenha maior massa molar, sua viscosidade é menor que a do amido regular, pois a amilopectina, seu principal constituinte, é uma macromolécula altamente ramificada formada por cadeias curtas que reduz sua capacidade de formar emaranhados. Além disso, o teor de amilose presente em amidos regulares resulta em maior viscosidade e maior comportamento de fluxo elástico no estado fundido [7].

Compreender as diferenças na estrutura dos tipos de amidos e sua influência no comportamento reológico do TPS é importante para garantir melhor fluidez do amido nos processos de extrusão e injeção de TPS. O uso de amido ceroso possibilita um melhor desempenho das blendas TPS.

Baseado em todos os resultados anteriores, a blenda de TPS/PCL 70/30 foi escolhida devido a sua processabilidade, utilizando a maior quantidade de TPS possível sem grandes prejuízos nas propriedades finais da blenda. Sendo assim, biocompósitos de TPS/PCL com CNCs de macaúba foram formulados e estudados, com o objetivo de promover um ganho mecânico e térmico nas propriedades da blenda, visando tornar ainda mais vantajoso economicamente e de forma sustentável o uso de amido ceroso na formulação de novos materiais biodegradáveis. Além do mais, considerando o requisito propriedade vs. custo, o amido na concentração de 70% na blenda reduziria de forma significativa o custo da blenda em relação ao preço das matérias-primas, considerando o valor do amido ~60 R\$/Kg e do PCL ~120 R\$/Kg [141,142].

5.3 Nanocompósitos de TPS/PCL 70/30 reforçados com CNCs obtidos das fibras de ráquis da macaúba

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas da fase TPS na blenda TPS/PCL 70/30, este estudo investigou os efeitos da incorporação de CNCs de macaúba no amido ceroso.

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para a blenda de TPS/PCL 70/30 e para os nanocompósitos de TPS/PCL com CNCs nos teores de: 3,25 %; 6,5 % e 13 % em massa na fase de TPS.

5.3.1 Fotomicrografias de MEV-FEG da blenda TPS/PCL e nanocompósitos

Na Figura 38, são apresentadas as fotomicrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos obtidos e as fotomicrografias de MEV da blenda 70/30 de TPS/PCL obtida pela fratura criogênica da amostra e tratada com HCl 3N para efeito comparativo da morfologia.

Pode-se observar a morfologia co-contínua da blenda de TPS/PCL70/30, conforme discutido na seção em que são apresentadas as morfologias das blendas poliméricas. Nota-se que as estruturas originais dos grânulos de amido foram completamente rompidas, indicando a plastificação do amido nos nanocompósitos. Na Figura 38 (h), podemos observar pontos brancos que evidenciam a presença dos CNCs na matriz de TPS/PCL 70/30 (indicados pelas setas pretas). Também foi observado que os CNCs após a extrusão não migraram para a fase de PCL. Tal fato pode ser atribuído a diferença de viscosidade do TPS e do PCL demonstrada pela reometria capilar, sendo assim a maior viscosidade do TPS não permitiu que os CNCs migrassem para a fase de PCL.

Nas Figuras 38 (c-k) é observada a morfologia das fases de TPS e PCL. Nota-se um ancoramento das possíveis fases de TPS e PCL, o que confirma a compatibilidade entre esses polímeros, contribuindo para o sinergismo das propriedades mecânicas.

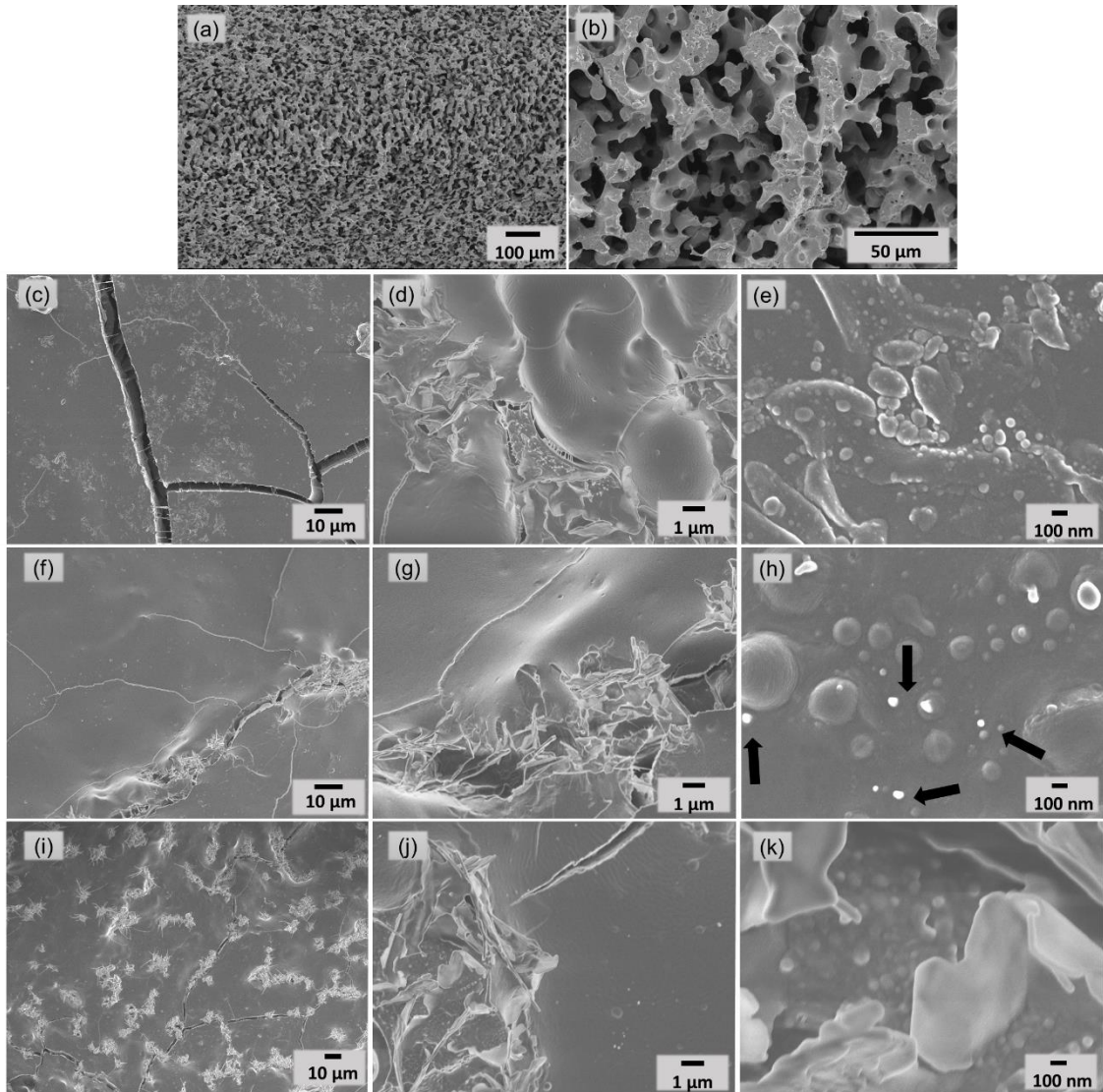


Figura 38. Fotomicrografias de MEV da fratura criogênica da blenda de TPS/PCL 70/30 tratadas com HCl 3 N das blendas de TPS/PCL 70/30 (a) e (b), fratura criogênica dos nanocompósitos de TPS/PCL/CNCs nas concentrações de CNCs na fase de TPS de 3,25 % (c), (d) e (e), 6,5 % (f), (g) e (h) e 13 % (i), (j) e (k)

Para melhor compreensão da compatibilidade TPS/PCL, fotomicrografias da superfície de fratura das amostras após testes mecânicos foram avaliados, como ilustrado na Figura 39.

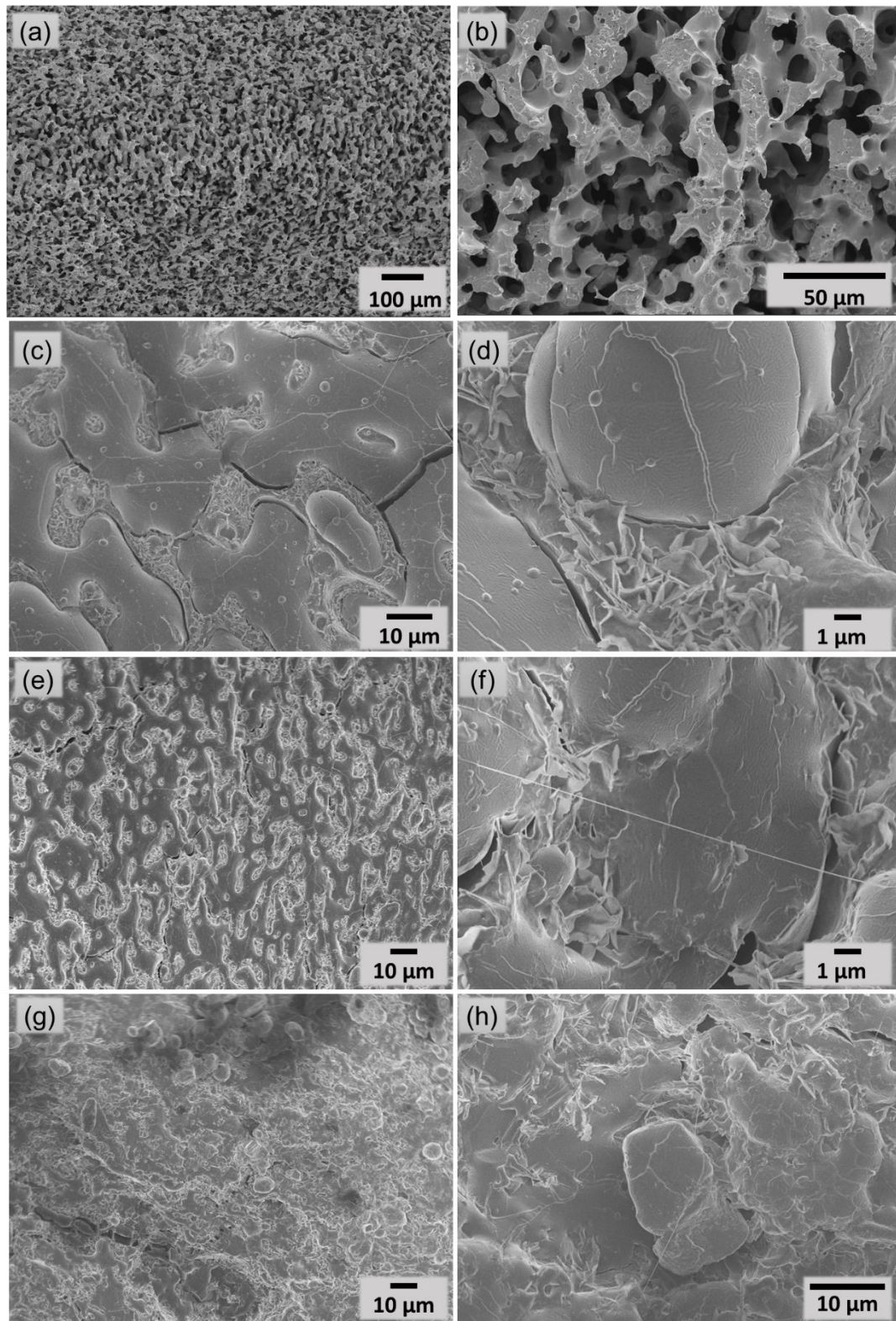


Figura 39. Fotomicrografias de MEV da fratura criogênica da blenda de TPS/PCL 70/30 tratadas com HCl 3 N (a) e (b) e das fraturas mecânicas dos nanocompósitos de TPS/PCL/CNCs nas concentrações de CNCs na fase de TPS de 3,25 % (c) e (d), 6,5 % (e), e (f) e 13 % (g) e (h).

Nas Figuras 39 (a), (c), (e) e (g) observa-se a morfologia co-contínua, composta de fases lisas de TPS e fases rugosas de PCL. A morfologia co-contínua foi formada pela coalescência

da fase PCL promovida pela extrusão de alto cisalhamento da blenda [143]. Assim, a fase co-contínua de PCL é interconectada, e forma domínios alongados interligados por toda a matriz TPS, possivelmente promovendo o sinergismo de propriedades mecânicas e térmicas entre PCL e as fases TPS-CNC reforçadas [144].

Também pode ser observado uma mudança na morfologia em relação a blenda de TPS/PCL 70/30, ocasionada pela compatibilidade das fases TPS e PCL em função do aumento da quantidade de CNCs, conforme visualizado nas Figuras 39 (b), (d), (f), e (h), sugerindo maior compatibilidade do sistema [145]. Provavelmente, as partículas de CNCs melhoraram a distribuição das fases TPS/PCL de acordo com o aumento de sua concentração.

5.3.2 Análises térmicas

5.3.2.1 Termogravimetria dos nanocompósitos (TG)

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi avaliada em relação a blenda de TPS/PCL. A Figura 40, apresenta as respectivas curvas termogravimétricas e DTG e a Tabela 10 mostra as T_{onset} dos nanocompósitos e a blenda de TPS/PCL.

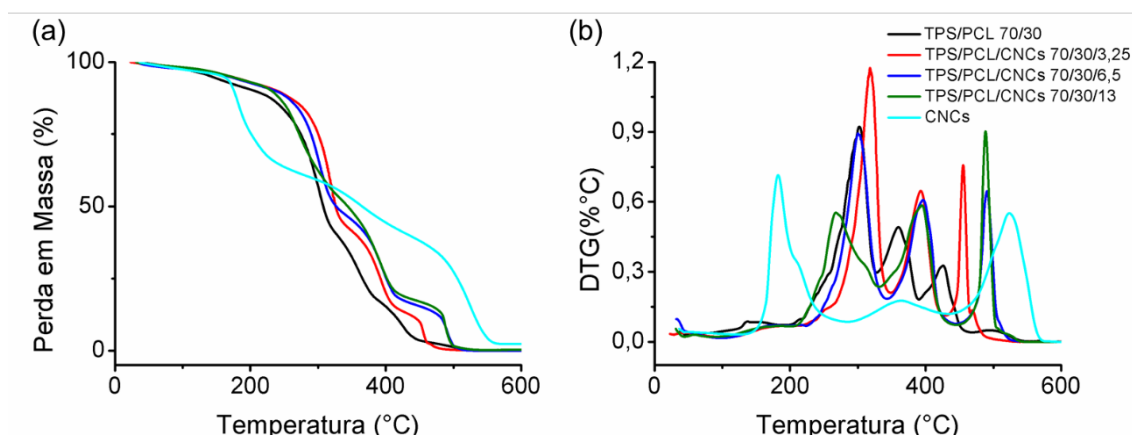


Figura 40. Curvas termogravimétricas e DTG da blenda TPS/PCL 70/30 e dos nanocompósitos de TPS/PCL/CNCs.

Tabela 10. T_{onset} da blenda TPS/PCL 70/30 e dos nanocompósitos de TPS/PCL/CNCs.

Amostra	T_{onset} (°C)
TPS/PCL 70/30	268
TPS/PCL 70/30/3,25	289
TPS/PCL/CNCs 70/30/6,5	275
TPS/PCL/CNCs 70/30/13	245

Nota-se um aumento do início da temperatura de degradação dos nanocompósitos em relação a blenda de TPS/PCL 70/30, utilizando 3,25 % e 6,5 % (m/m) de CNCs. Esse aumento pode ter sido causado pela interação entre os CNCs e TPS porque as ligações de hidrogênio aumentam a adesão interfacial e/ou resultante do efeito da morfologia co-contínua na matriz do nanocompósito [146], aumentando a estabilidade térmica do TPS (primeiro pico) e, consequentemente, do PCL (segundo pico).

No trabalho de Carmona (2015), onde foram obtidos nanocompósitos com amido regular plastificados com uréia e CNCs de gravatá não foi observado aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos e isso corrobora com a diferença do amido, do plastificante e da fonte vegetal dos CNCs utilizados [17]. Além do mais, este trabalho, diferentemente do estudo citado, adsorveu plastificante juntamente com os CNCs dentro do grão de amido por um período de 24h a 60 °C como descrito no processamento e relatado na literatura [2].

Para o nanocompósito TPS/PCL/CNCs 70/30/13, observa-se uma diminuição na temperatura de início de degradação. As fibras lignocelulósicas obtidas com ácido sulfúrico tendem a diminuir a estabilidade térmica de nanocompósitos, ocasionada pela presença de grupos sulfato que foram introduzidos na superfície externa dos CNCs durante o processo de hidrólise. No entanto, a presença de grupos sulfato diminuiria a estabilidade térmica por reação de desidratação. Geralmente, o maior teor de grupos sulfato na celulose leva a uma temperatura mais baixa de degradação térmica da celulose [130]. Assim, a maior concentração de CNCs nessa formulação pode ter contribuído para a diminuição da estabilidade térmica. Além disso, vale ressaltar que o aumento da concentração de celulose elevou o terceiro pico relacionado à carbonização dos nanocompósitos, possivelmente proporcionado pela alta temperatura de carbonização dos CNCs, conforme mostrado na Figura 23, referente a curva de DTG dos tratamentos químicos realizados até a obtenção dos CNCs.

5.3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial dos nanocompósitos (DSC)

As temperaturas de transição do PCL presente na blenda e nanocompósitos foram investigadas. A Figura 41 apresenta as respectivas curvas de DSC do primeiro aquecimento, segundo aquecimento e resfriamento da blenda de TPS/PCL e os nanocompósitos com 3,25; 6,5 e 13% de CNCs. Os valores de T_g , T_c , T_m , ΔH_m e I_c : são apresentados na Tabela 11.

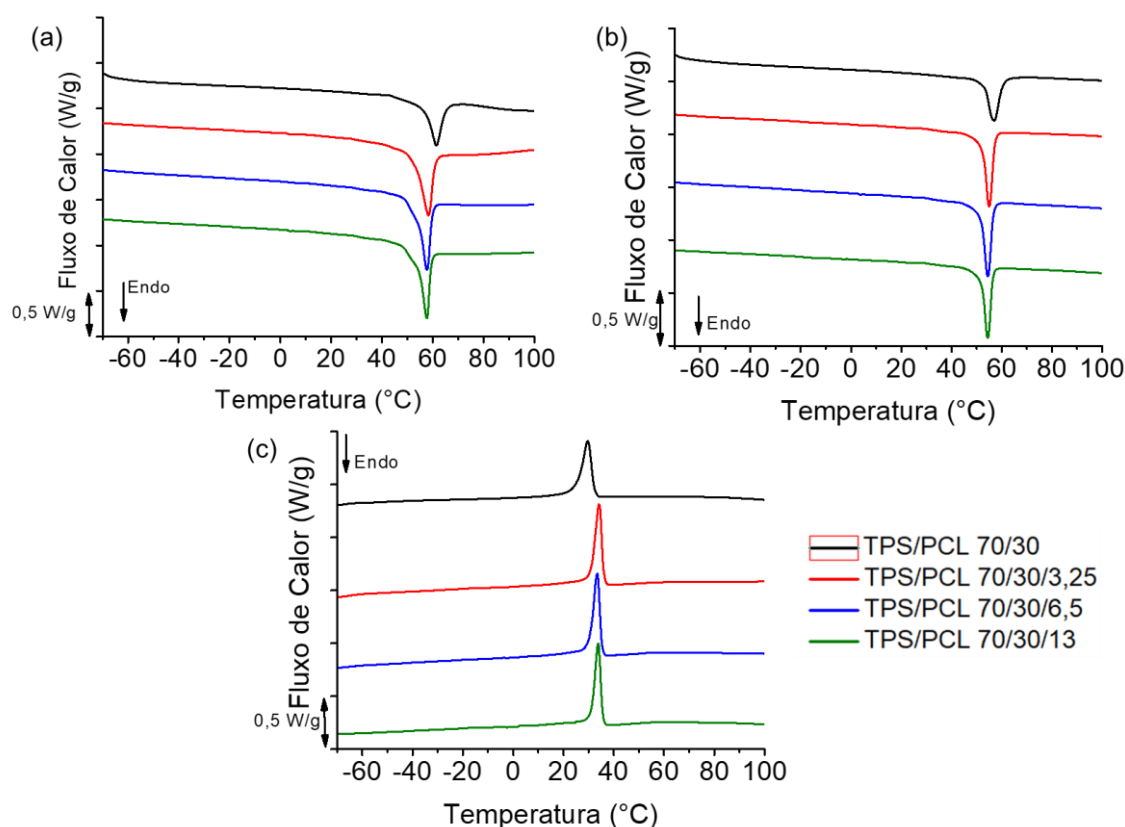


Figura 41. Curvas de DSC do primeiro aquecimento (a), segundo aquecimento (b) e resfriamento dos da blenda de TPS/PCL 70/30 dos nanocompósitos TPS/PCL/CNCs 70/30/3,25; TPS/PCL/CNCs 70/30/6,5 e TPS/PCL/CNCs 70/30/13.

Tabela 11. Valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m) e índice de cristalinidade (I_c) da primeira corrida e segunda corrida, e a temperatura de cristalização no resfriamento.

Amostra	T_{g1} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_1 (J/g)	I_{c1} (%)	T_c (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_2 (J/g)	I_{c2} (%)
PCL puro	-59,4	58,4	72,6	53,0	58,4	-59,4	58,4	63,2	46,0
TPS/PCL 70/30	-59,5	61,4	20,8	51,0	29,7	-59,5	61,4	13,4	33,0
TPS/PCL 70/30/3,25	-60,0	58,3	22,6	55,4	34,2	-60,2	55,0	16,0	39,2
TPS/PCL/CNCs 70/30/6,5	-60,4	57,7	22,6	55,4	33,4	-60,3	54,4	16,1	39,5
TPS/PCL/CNCs 70/30/13	-61,2	57,6	20,7	50,7	33,8	-61,0	54,4	14,3	35,0

No primeiro e segundo aquecimento, não houve mudanças significativas nas temperaturas de T_g . Uma pequena redução na T_m do PCL nos nanocompósitos foi observada com a adição dos CNCs em relação a blenda TPS/PCL. A T_c nos nanocompósitos apresentou um ligeiro aumento com a adição dos CNCs, indicando que os mesmos podem ter migrado para a interface TPS/PCL agindo como ponto nucleante na fase de PCL [147,148].

Para o primeiro e segundo aquecimento, nota-se que ocorreu um aumento no índice de cristalinidade do PCL com a adição de 3,25 e 6,5 % de CNCs, reforçando a hipótese de migração de CNCs para a interface TPS/PCL, atuando como agente nucleante. O nanocompósito com 13% de CNCs apresentou uma diminuição do I_c possivelmente resultante a efeitos retardadores no crescimento do cristal gerados pela diminuição da mobilidade das moléculas de polímero em função da elevada concentração de CNCs na interface [149].

As diferenças de T_m e I_c observadas na segunda curva de aquecimento (sem histórico de processamento) e a primeira (com histórico de processamento) são atribuídas ao resfriamento controlado aplicado, antes da segunda curva de aquecimento.

5.3.3 Ensaio Mecânico

Os nanocompósitos foram avaliados quanto às suas propriedades mecânicas por ensaios de tração e comparados com a blenda de TPS/PCL 70/30, que foi utilizada como matriz nos nanocompósitos. As respectivas curvas de tensão-deformação estão apresentadas na Figura 42.

A Tabela 12 apresenta os valores de tensão máxima, deformação na ruptura e módulo de Young para o ensaio de tração dos nanocompósitos e da blenda de TPS/PCL 70/30 para efeito comparativo.

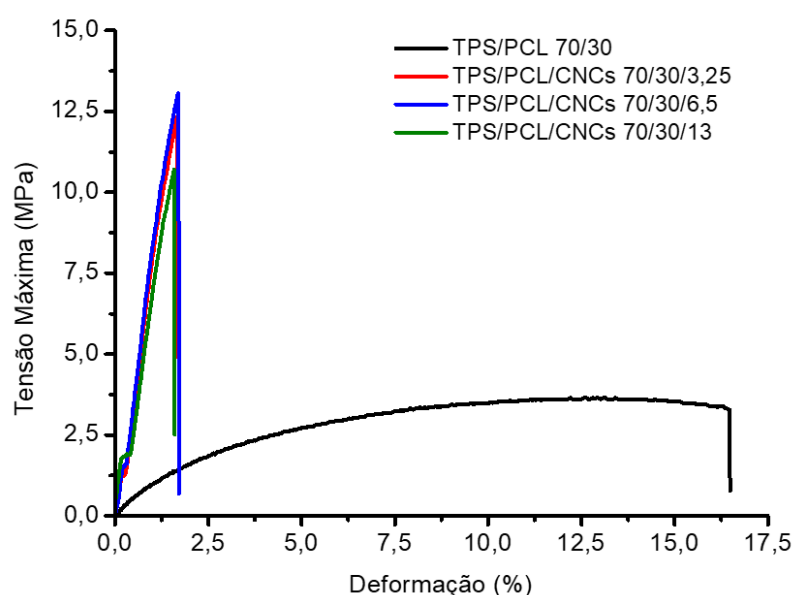


Figura 42. Curvas de tensão-deformação da blenda de TPS/PCL 70/30 utilizada como matriz dos nanocompósitos e dos respectivos nanocompósitos com 3,25; 6,5 e 13% de CNCs de macaúba.

Tabela 12. Propriedades mecânicas da blenda de TPS/PCL 70/30 utilizada como matriz dos nanocompósitos e dos respectivos nanocompósitos com 3,25; 6,5 e 13% de CNCs de macaúba: resistência a tração (σ_{max}), deformação na ruptura (ϵ) e módulo elástico (E).

Amostra	σ_{max} (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
TPS/PCL 70/30	$3,60 \pm 0,15$	$13,3 \pm 1,6$	146 ± 1
TPS/PCL/CNCs 70/30/3,25	$11,40 \pm 1,80$	$0,15 \pm 0,1$	980 ± 280
TPS/PCL/CNCs 70/30/6,5	$11,86 \pm 1,28$	$0,16 \pm 0,1$	960 ± 250
TPS/PCL/CNCs 70/30/13	$10,57 \pm 0,92$	$0,16 \pm 0,1$	920 ± 260

As blendas com adição de CNCs apresentaram um aumento na resistência a tração em mais de 3 vezes, aumento no módulo elástico em quase 7 vezes e uma diminuição drástica na elongação na ruptura, como esperado devido a correlação dessas propriedades. Não houve mudança significativa nas propriedades mecânicas, com a variação da concentração de CNCs adicionados a matriz de TPS/PCL.

O aumento no módulo elástico nos nanocompósitos indicam uma boa adesão matriz-fibra com boa dispersão e distribuição dos CNCs na fase de TPS. Provavelmente, a melhoria nas propriedades mecânicas da fase de TPS ocorreu em função da interação CNCs-TPS proporcionada pelos grupos hidroxila presentes em ambas as moléculas, o que leva a uma maior área interfacial de matriz-preenchimento, alterando a mobilidade molecular, o comportamento de relaxamento e as propriedades térmicas e mecânicas resultantes [150]. Outra possibilidade é a presença dos grupos sulfatos na superfície dos CNCs, que podem ter promovido maior interação entre os CNCs e o TPS [151] e/ou até promovendo ligações cruzadas [152]. É importante destacar que o aumento nos valores de índice de cristalinidade observados nos nanocompósitos em relação a blenda de TPS/PCL, relatados na seção anterior, pode ser outro motivo para a melhora nos valores de E dos nanocompósitos.

O aumento das propriedades mecânicas obtidas com a adição de CNCs apresenta algumas vantagens em comparação com as da blenda TPS/PCL reforçada com microfibras de sisal [70], demonstrando a importância de reduzir as cargas de fibras naturais em nanoescala.

5.3.4 Ensaios reológicos

5.3.4.1 Reometria capilar

Os experimentos reológicos dos nanocompósitos foram realizados na faixa de temperatura de processamento. Na Figura 40 é apresentado o gráfico de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento obtidos por reometria capilar para os nanocompósitos e a blenda de TPS/PCL.

A reometria capilar indicou um comportamento pseudoplástico da matriz polimérica e nanocompósitos. A blenda TPS/PCL e os nanocompósitos apresentaram comportamentos reológicos semelhantes, indicando que a adição de CNCs à fase TPS não interferiu nas condições de processamento [67].

Como esperado, a única diferença observada entre a blenda TPS/PCL e o PCL puro foi em relação à viscosidade. Neste caso, a análise reológica do TPS não foi realizada devido à sobrecarga do equipamento. Em outras palavras, o TPS possui maior viscosidade do que o PCL.

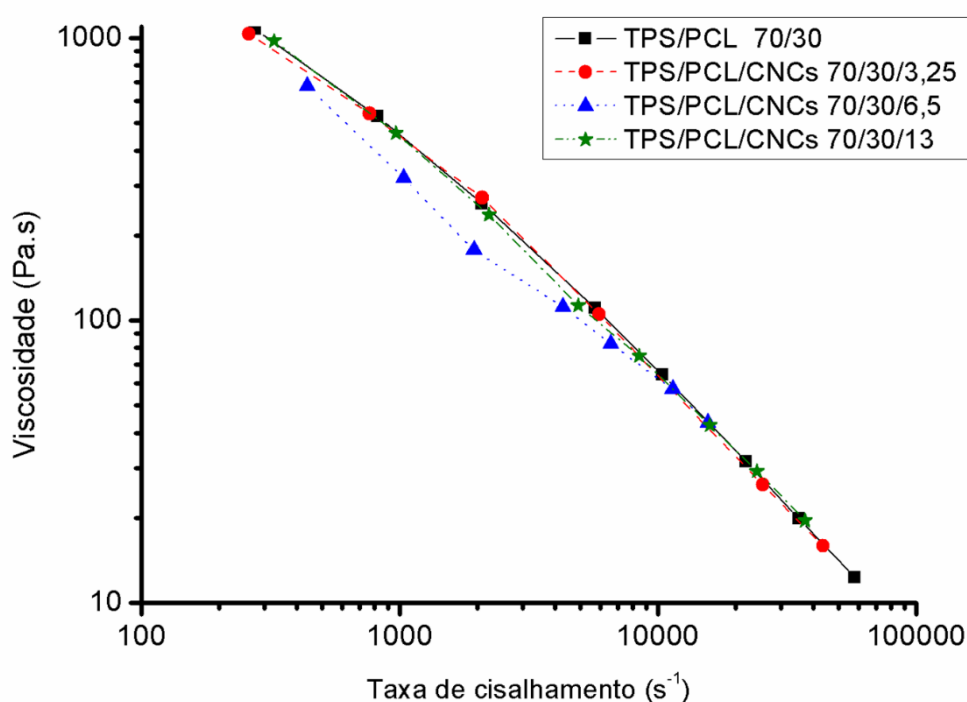


Figura 43. Curvas de viscosidade vs. taxa de cisalhamento da blenda de TPS/PCL 70/30 utilizada como matriz dos nanocompósitos e dos respectivos nanocompósitos com 3,25; 6,5 e 13% de CNCs de macaúba.

5.3.4.2 Reologia no regime permanente

A Figura 44 mostra o gráfico de viscosidade por taxa de cisalhamento dos nanocompósitos, da blenda TPS/PCL 70/30 e do PCL puro no regime permanente.

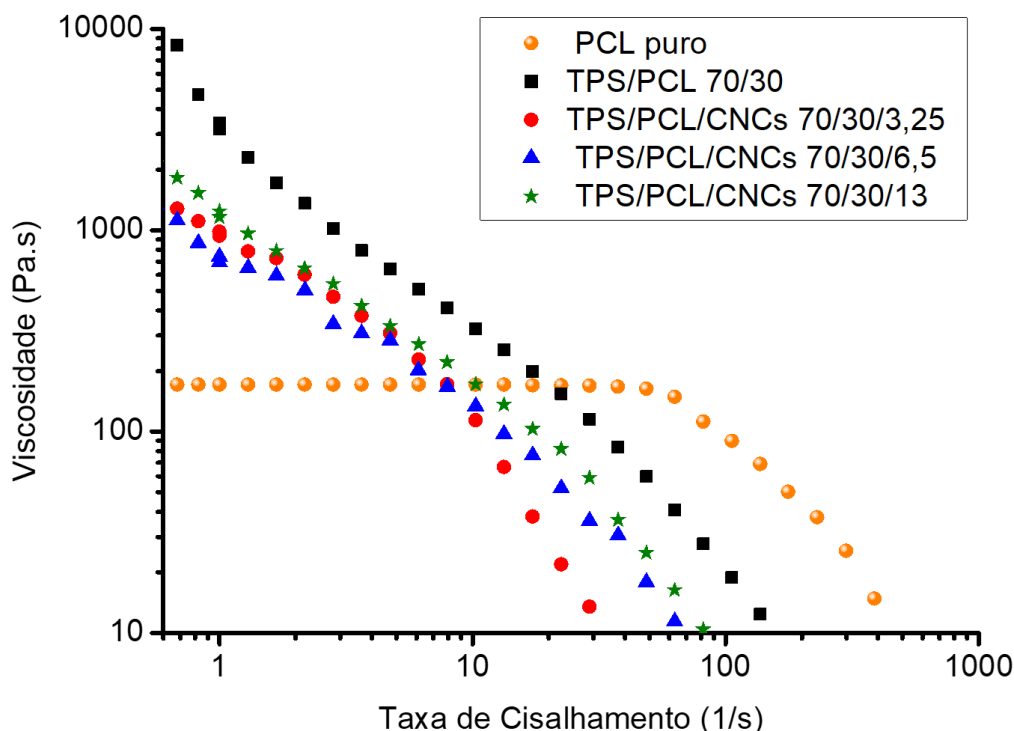


Figura 44. Curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento do PCL puro, da blenda TPS/PCL 70/30 e dos nanocompósitos no regime permanente com 3,25; 6,5 e 13% de CNCs de macaúba.

Apenas o PCL puro apresentou um platô newtoniano, com início de comportamento pseudoplástico a partir da taxa de cisalhamento superior a 100 s^{-1} . Por outro lado, a blenda de TPS/PCL e os nanocompósitos exibiram um comportamento pseudoplástico em baixas taxas de cisalhamento, sem platô newtoniano, apresentando um comportamento mais sólido em taxas de cisalhamento mais baixas e um comportamento líquido em taxas de cisalhamento mais altas em comparação ao PCL puro [153].

A adição dos CNCs à blenda de TPS/PCL 70/30 diminuiu a viscosidade dos nanocompósitos. Concentrações mais baixas de CNCs resultaram em valores de viscosidade mais baixos, enquanto maiores concentrações de CNCs apresentaram valores de viscosidade mais altos nos nanocompósitos. Portanto, os CNCs interagiram com as moléculas de TPS e auxiliaram em sua fluidez antes de percolarem para formar uma rede 3D [153]. Tais resultados, indicam a diferença de viscosidade entre o PCL puro em relação a blenda de TPS/PCL e os nanocompósitos a altas taxas de cisalhamento em que não foi possível observar pela reometria capilar.

5.3.4.3 Reologia no regime oscilatório

Com o objetivo de entender melhor as interações entre TPS, PCL e CNCs, ensaios reológicos no regime oscilatório foram realizados.

A Figura 45 mostra o gráfico dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') por frequência angular dos nanocompósitos, da blenda TPS/PCL 70/30 e do PCL puro no regime oscilatório.

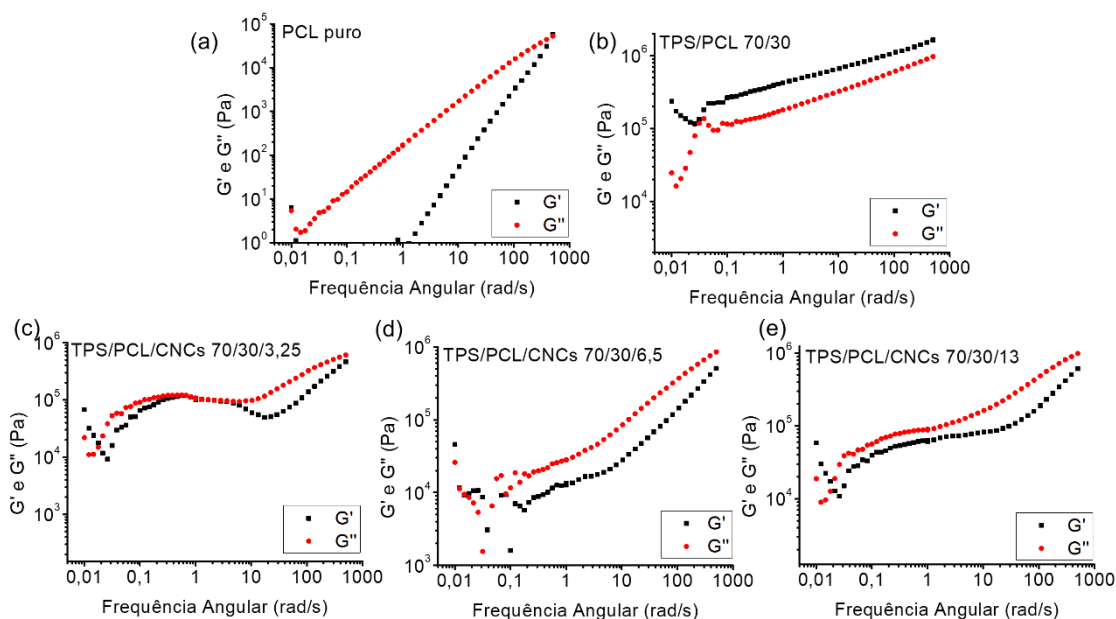


Figura 45. Gráfico dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') por frequência angular do PCL puro (a), da blenda TPS/PCL 70/30 (b) e dos nanocompósitos com 3,25 % (c), 6,5 % (d) e 13 % (e) de CNCs de macaúba.

A maioria dos materiais apresentaram G'' maior que G' mostrando um comportamento predominante viscoso desses materiais. A blenda pura apresentou G' maior que G'' mostrando comportamento predominante elástico com a mistura de TPS/PCL 70/30.

O ensaio reológico no regime oscilatório indicou uma tendência de ocorrência de interações nos nanocompósitos, de acordo com as curvas G' e G'' , havendo uma propensão de cruzamento entre elas.

A adição de apenas 3,25 % de CNCs provocou uma faixa de cruzamento de G' e G'' , o que indica uma possível interação do sistema TPS/PCL/CNCs. Essa interação é notada com pontos de ancoramento nas fotomicrografias de MEV-FEG das amostras fraturadas criogenicamente e das amostras fraturadas por ensaio de tração. Essa indicação de interação corrobora com os resultados mecânicos de tração, indicando o aumento das propriedades

mecânicas. Para as composições com 6,5 % de CNCs, não houve intervalo de cruzamento entre G' e G'' , indicando assim ausência de interação no sistema. Na formulação com 13 % de CNCs é possível observar novamente uma tendência de interação de G' e G'' , novamente indicando o efeito de percolação em torno de 12 % como calculado em relação a Equação 2. Este efeito de percolação está relacionado com a interação dos CNCs entre si na fase de TPS. No entanto, G'' foi maior que G' nos nanocompósitos, demonstrando um comportamento predominantemente viscoso e sugerindo que uma rede tridimensional efetiva de CNCs inserida na fase TPS não ocorreu na blenda[154].

A Figura 46 mostra o gráfico de viscosidade complexa pela frequência angular dos nanocompósitos, da blenda TPS/PCL 70/30 e do PCL puro no regime oscilatório.

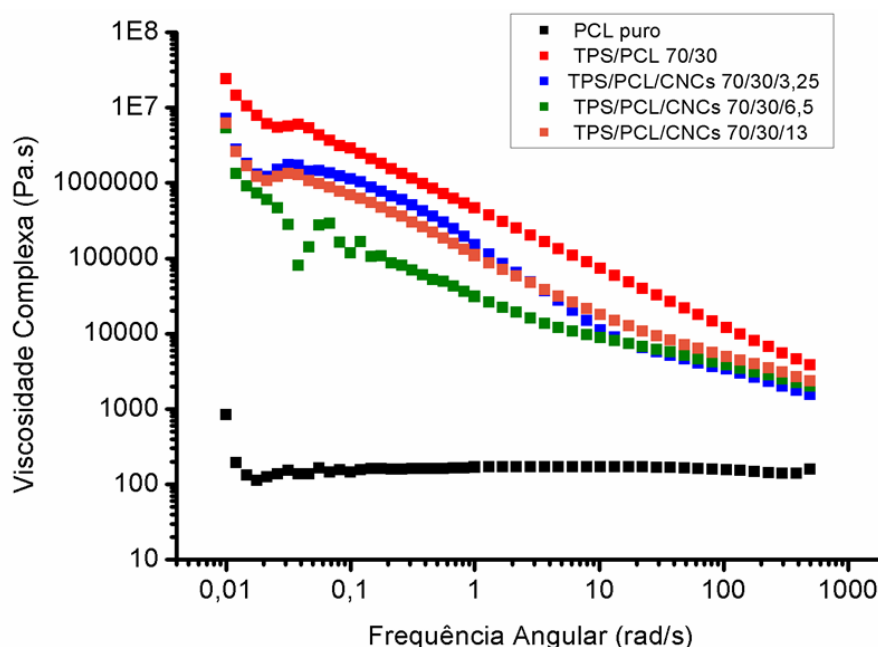


Figura 46. Gráfico de viscosidade complexa pela frequência angular do PCL puro, da blenda TPS/PCL 70/30 e dos nanocompósitos 3,25; 6,5 e 13% de CNCs de macaúba e no regime oscilatório.

O PCL puro apresentou platô newtoniano, ou seja, o PCL puro não teve sua viscosidade afetada por mudanças na taxa de cisalhamento. enquanto a blenda e os nanocompósitos exibiram uma variação linear de η^* vs. frequência angular (ω), indicando um comportamento semelhante ao sólido em baixas frequências [155].

A blenda de TPS/PCL 70/30 elevou a viscosidade complexa da blenda em relação ao PCL puro. A adição de CNCs diminuiu a viscosidade complexa dos nanocompósitos comparados a

blenda TPS/PCL 70/30, tendo um comportamento semelhante a viscosidade obtida em regime permanente.

6 CONCLUSÕES

As caracterizações por TG, FTIR, DRX e MEV mostraram a efetividade nos pré-tratamentos de mercerização e branqueamento para a remoção dos extrativos, lignina e hemiceluloses das fibras de macaúba, garantindo um melhor rendimento de CNCs.

As análises químicas das fibras de macaúba em relação a quantidade de hemiceluloses, lignina e celulose, mostrou o potencial dessas fibras como fonte alternativa para obtenção de celulose, mesmo com elevada concentração de lignina, as fibras apresentaram 50% de celulose.

O índice de cristalinidade da celulose das fibras *in natura* acima de 50% chegando a 70% para as fibras após os tratamentos com NaClO₂, mostrou o potencial dessa fibra para a obtenção de nanocristais de celulose.

O amido ceroso apresentou efetiva plastificação com 30% (m/m) de glicerol sem adição de água pelo processo de extrusão em dupla-roscas. Baixas concentrações de PCL foram suficientes para melhorar a processabilidade e garantir a viabilidade do processo de injeção de TPS. Blendas com concentrações acima de 20% de PCL foram bem processadas por extrusão de alta taxa de cisalhamento e aptas a serem injetadas, produzindo materiais homogêneos, confirmados pelas imagens de MEV, em que há uma distribuição das fases de TPS ao longo da matriz de PCL e vice-versa. As imagens de MEV confirmaram a imiscibilidade da blenda de TPS/PCL e mostraram a dependência da morfologia em relação a fração de TPS e PCL na mistura.

A adição de TPS ao PCL diminuiu a temperatura de degradação do PCL, devido à baixa estabilidade térmica do TPS, além de elevar a temperatura de fusão da blenda. O PCL misturado ao TPS se tornou mais cristalino na maioria das misturas, atingindo I_c máximo de 63% para a blenda TPS/PCL 30/70. As análises de DSC mostraram que o TPS atuou como agente nucleante para o PCL, aumentando o índice de cristalinidade, podendo afetar as propriedades mecânicas das blendas.

A reometria capilar mostrou que o TPS puro apresentou maiores valores de viscosidade do que o PCL puro, afetando a processabilidade das blendas com maior teor de TPS.

As propriedades mecânicas das blendas foram melhoradas com a adição de PCL, indicando que é possível melhorar as propriedades mecânicas do TPS com adição de pequenas quantidades de PCL.

Tais resultados qualificam a mistura TPS/PCL para aplicação em produtos sustentáveis como tubetes e vasos de plantas, e embalagens de alimentos que não requerem altas temperaturas de trabalho próximas à temperatura de fusão do PCL.

A partir dos ensaios de tração das blendas de TPS/PCL, foi escolhida a formulação TPS/PCL 70/30 como a melhor opção em relação a propriedade x custo para o desenvolvimento de nanocompósitos de TPS/PCL reforçados com CNCs de macaúba.

CNCs obtidos de macaúba se mostraram promissores como agentes de reforço na matriz polimérica TPS/PCL. A resistência mecânica dos nanocompósitos em todas as composições aumentou 3 vezes em relação a blenda de TPS/PCL 70/30 utilizada como matriz dos nanocompósitos, atingindo valores próximos a blenda contendo 80 % de PCL e 20 % de TPS. O módulo elástico dos nanocompósitos aumentou em 6 vezes o módulo obtido para blenda de TPS/PCL 70/30, atingindo valores próximos a 1 GPa e superiores a qualquer formulação estudada da blenda de TPS/PCL. As propriedades mecânicas foram suportadas pela interação dos CNCs com a fase de TPS e pelos pontos de ancoramento entre as fases de TPS e PCL apontadas pelas análises de MEV e pelo comportamento reológico.

Pequenas concentrações de CNCs garantiram a estabilidade térmica dos nanocompósitos, sem prejudicar seu processamento. O nanocompósito contendo 3,25 % de CNCs apresentou um aumento na estabilidade térmica em torno de 20 °C em relação a blenda de TPS/PCL 70/30 utilizada como matriz dos nanocompósitos. Atingindo T_{onset} superior a blenda de TPS/PCL 20/80. Esse aumento na estabilidade térmica, não é esperado devido aos grupos sulfatos presentes nos CNCs obtidos por ácido sulfúrico. Tal efeito pode estar relacionado com as interações das moléculas do TPS com CNCs, como observado nas medidas reológicas em regime oscilatório.

Conforme o aumento da concentração de CNCs nos nanocompósitos, houve uma diminuição na estabilidade térmica. Os CNCs funcionalizados com grupos sulfatos, devido a hidrólise ácida, promoveram a catalisação da degradação térmica.

Portanto, este trabalho conclui que a melhor formulação de nanocompósito para possíveis aplicações agrícolas de acordo com as propriedades mecânicas e térmicas, visando baixo custo (menor quantidade de CNCs e maior quantidade de TPS) foi a blenda de TPS/PCL 70/30 com 3,25% de CNCs. Esta baixa quantidade de CNCs (3,25%) adicionadas a matriz do nanocompósito reforça a teoria de que pequenas quantidades de carga em nanoescala são suficientes para a elevação de propriedades em comparação a compósitos que utilizam cargas em microescala, além desse teor estar bem abaixo do limite de percolação física calculado (12%).

Assim, este trabalho mostrou o potencial de utilização de coprodutos de uma nova fonte renovável do Pantanal brasileiro para extração de CNCs, agregando valor econômico à cadeia produtiva da macaúba. Como prova de conceito, também mostrou que baixas concentrações de

CNCs extraídos por ácido sulfúrico proporcionaram melhoria das propriedades mecânicas de blendas com alta concentração de TPS, aumentando também a estabilidade térmica. Assim, abre várias possibilidades para o desenvolvimento de nanocompósitos com baixo custo econômico baseados em materiais verdes e baixas concentrações de CNCs

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a utilização de outros plastificantes na plastificação do amido ceroso, como a ureia com a finalidade de fornecer nutrientes para as plantas;
- Incorporar outras substâncias, como sais minerais e outros nutrientes ao TPS, visando a liberação controlada de novos insumos agrícolas devido a sua degradação e sensibilidade a umidade;
- Desenvolver modificações dos CNCs, por exemplo carboximetilcelulose, com a finalidade de melhorar a interação com o PCL, e também torná-los menos suscetíveis à aglomeração entre si durante o processamento por extrusão;
- Inserir fibras elastoméricas juntamente com os CNCs para tentar, além do aumento na resistência à tração e ao módulo elástico, manter as propriedades de deformação do PCL.
- Explorar outras fontes vegetais de nanocelulose com diferentes aspectos de tamanho para investigar os efeitos no sistema de TPS/PCL.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable Bio-Composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1–2, p. 19–26, 2002.
2. AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviour. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 111–122, 2004.
3. PEÇAS, P.; CARVALHO, H.; SALMAN, H.; LEITE, M. Natural Fibre Composites and Their Applications: A Review. **Journal of Composites Science**, v. 2, n. 4, p. 66, 2018.
4. GONZÁLEZ-LÓPEZ, M. E.; ROBLEDO-ORTÍZ, J. R.; MANRÍQUEZ-GONZÁLEZ, R.; SILVA-GUZMÁN, J. A.; PÉREZ-FONSECA, A. A. Polylactic acid functionalization with maleic anhydride and its use as coupling agent in natural fiber biocomposites: a review. **Composite Interfaces**, v. 25, n. 5–7, p. 515–538, 2018.
5. L. AVÉROUS, P. J. H. Review: Biocomposites based on plasticized starch. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, p. 329–343, 2009.
6. DE CAMPOS, A.; TONOLI, G. H. D.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; KLAMCZYNSKI, A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D.; WILLIAMS, T.; CHIOU, B.-S.; IMAM, S. H. TPS/PCL Composite Reinforced with Treated Sisal Fibers: Property, Biodegradation and Water-Absorption. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 1–7, 2013.
7. CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S. DE; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, p. 268–273, 2005.
8. MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy maize starch: Effect of polyols and relative humidity on material properties. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 5, p. 1101–1108, 2002.
9. KHAN, B.; BILAL KHAN NIAZI, M.; SAMIN, G.; JAHAN, Z. Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material—A Review. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 3, p. 1, 2017.
10. MONTERO, B.; RICO, M.; RODRÍGUEZ-LLAMAZARES, S.; BARRAL, L.; BOUZA, R. Effect of nanocellulose as a filler on biodegradable thermoplastic starch films from tuber, cereal and legume. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1094–1104, 2017.
11. CARMONA, V. B.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Properties of a Biodegradable Ternary Blend of Thermoplastic Starch (TPS), Poly(ϵ -Caprolactone) (PCL) and Poly(Lactic Acid) (PLA). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, n. 1, p. 83–89, 2015.
12. CARMONA, V. B.; DE CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M. J. M.; MATTOSO, L. H. C. Kinetics of thermal degradation applied to biocomposites with TPS, PCL and sisal fibers by non-isothermal procedures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 153–160, 2014.

13. WANG, S.; LI, C.; COPELAND, L.; NIU, Q.; WANG, S. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, n. 5, p. 568–585, 2015.
14. LI, J. H.; VASANTHAN, T.; HOOVER, R.; ROSSNAGEL, B. G. Starch from hull-less barley: IV. Morphological and structural changes in waxy, normal and high-amylose starch granules during heating. **Food Research International**, v. 37, n. 5, p. 417–428, 2004.
15. MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. **Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges** *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2014.
16. CHRISTENSEN, P. A.; EGERTON, T. A.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M.; JIN, C.; WHITE, J. R. Photodegradation of polycaprolactone/poly(vinyl chloride) blend. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 305–309, 2008.
17. CARMONA, V. B. **Desenvolvimento de blendas de TPS, PCL e PLA e seus nanocompósitos com nanowhiskers de celulose de gravatá**. 2015. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2015.
18. AVEROUS, L.; MORO, L.; DOLE, P.; FRINGANT, C. Properties of thermoplastic blends: Starch-polycaprolactone. **Polymer**, v. 41, n. 11, p. 4157–4167, 2000.
19. GUTIÉRREZ, T. J. Biological Macromolecule Composite Films Made from Sagu Starch and Flour/Poly(ϵ -Caprolactone) Blends Processed by Blending/Thermo Molding. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 9, p. 3902–3912, 2018.
20. GUTIÉRREZ, T. J.; ALVAREZ, V. A. Films Made by Blending Poly(ϵ -Caprolactone) with Starch and Flour from Sagu Rhizome Grown at the Venezuelan Amazons. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 3, p. 701–716, 2017.
21. SENA NETO, A. R.; ARAUJO, M. A. M.; SOUZA, F. V. D.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. **Industrial Crops and Products**, v. 43, n. 1, p. 529–537, 2013.
22. DE CAMPOS, A.; TONOLI, G. H. D.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; KLAMCZYNSKI, A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D.; WILLIAMS, T.; CHIOU, B. SEN; IMAM, S. H. TPS/PCL Composite Reinforced with Treated Sisal Fibers: Property, Biodegradation and Water-Absorption. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 1–7, 2013.
23. CAMPOS, A. DE; TEODORO, K. B. R.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 217–222, 2011.
24. SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

25. HRISTOV, V. N.; LACH, R.; GRELLMANN, W. Impact fracture behavior of modified polypropylene/wood fiber composites. **Polymer Testing**, v. 23, n. 5, p. 581–589, 2004.
26. BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. v. 24, p. 221–274, 1999.
27. SAHEB, D. N.; JOG, J. P. Natural Fiber Polymer Composites : A Review. **Advances in Polymer Technology**, v. 18, n. 4, p. 351–363, 1999.
28. JOHN, M.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343–364, 8 fev. 2008.
29. PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187–3204, 2008.
30. KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTROM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 2011.
31. MOON, R.; BECK, S.; RUDIE, A. Cellulose Nanocrystals – A Material with Unique Properties and Many Potential Applications. **Production and Applications of Cellulose Nanomaterials**, p. 9–12, 2000.
32. CORRÊA, A. C.; DE MORAIS TEIXEIRA, E.; PESSAN, L. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 6, p. 1183–1192, 22 set. 2010.
33. TEIXEIRA, E. D. M.; OLIVEIRA, C. R. DE; MATTOSO, L. H. C.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, v. 20, n. 4, p. 264–268, 2010.
34. DE MORAIS TEIXEIRA, E.; CORRÊA, A. C.; MANZOLI, A.; DE LIMA LEITE, F.; DE OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 595–606, 2010.
35. TEIXEIRA, E. D. M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 63–66, 2011.
36. MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149–159, 2008.
37. ZULUAGA, R.; PUTAUX, J. L.; RESTREPO, A.; MONDRAGON, I.; GAÑÁN, P. Cellulose microfibrils from banana farming residues: Isolation and characterization. **Cellulose**, v. 14, n. 6, p. 585–592, 2007.
38. CARMONA, V. B. **Desenvolvimento de compósitos biodegradáveis a partir de amido termoplástico e fibras vegetais**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos. São carlos, 2011.
39. SIMAO, J. A. **Compósitos de amido termoplástico com fibras vegetais**. 2009.

Monografia (Conclusão do curso de Química) - Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

40. CERRACATINGA. **Macaúba**. Disponível em: <http://www.cerratinga.org.br/macauaba/>. Acessado em: jun/2017.

41. CONTE, M. Farinha de bocaiuva corumbaense ganha mercado brasileiro. **Caderno Produção**, p. 340, 2008.

42. KOPPER, A. C. **Bebida simbiótica elaborada com farinha de bocaiúva (*Acrocomia aculeata*) e *Lactobacillus acidophilus* incorporadas ao extrato hidrossolúvel de soja**. 2009. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2009.

43. GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A Review of the Recent Developments in Biocomposites Based on Natural Fibres and Their Application Perspectives. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 77, p. 1–25, 2015.

44. ASTM D 6400-04. **Standard specification for compostable plastics**, 2004.

45. TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch - Composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 151–165, 2004.

46. CARVALHO, A. J. F. F. Chapter 15 - Starch: Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials. In: BELGACEM, M. N.; GANDIN, A. (Eds.). . **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. [s.l.] Elsevier, 2008. p. 321–342.

47. NINAGO, M. D.; LÓPEZ, O. V.; LENCINA, M. M. S.; GARCÍA, M. A.; ANDREUCETTI, N. A.; CIOLINO, A. E.; VILLAR, M. A. Enhancement of thermoplastic starch final properties by blending with poly(ϵ -caprolactone). **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 205–212, 2015.

48. BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: Structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85–112, 1998.

49. VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: Consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v. 15, n. 6, p. 208–213, 1997.

50. ŠÁRKA, E.; DVOŘÁČEK, V. Waxy starch as a perspective raw material (a review). **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 402–409, 2017.

51. CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. D. M.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. **Amido Termoplástico**. Documentos 30, ISSN 1518-7179. São Carlos. Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/30796/1/DOC302007.pdf>

52. AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 44, n. 3, p. 231–274, 2004.

53. LÓPEZ, O. V.; CASTILLO, L. A.; GARCÍA, M. A.; VILLAR, M. A.; BARBOSA, S. E.

Food packaging bags based on thermoplastic corn starch reinforced with talc nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 18–24, 2015.

54. MANOEL, A. F.; CLARO, P. I. C.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M.; MANTOVANI, G. L. Thermoplastic Waxy Starch Films Processed by Extrusion and Pressing: Effect of Glycerol and Water Concentration. **Materials Research**, v. 20, p. 353–357, 2017.

55. AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer International**, v. 47, n. 2, p. 89–144, 1998.

56. ROSA, D. S.; LOPES, D. R.; CALIL, M. R. Thermal properties and enzymatic degradation of blends of poly(ϵ -caprolactone) with starches. **Polymer Testing**, v. 24, n. 6, p. 756–761, 2005.

57. PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer Blends: Formulations v. 1**. New York: John Wiley & Sons, 2000.

58. MANSON, J. A. **Polymer blends and composites**. New York: Springer Science & Business Media, 2012.

59. QUENTAL, A. C.; DE CARVALHO, F. P.; DOS SANTOS TADA, E.; FELISBERTI, M. I. Blendas de PHB e seus copolímeros: Miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 438–446, 2010.

60. SARATH, C. C.; SHANKS, R. A.; THOMAS, S. Polymer Blends. In: **Nanostructured Polymer Blends**. Waltham: Elsevier, 2014. p. 1–14.

61. MACOSKO, C. W. Morphology development and control in immiscible polymer blends. **Macromolecular Symposia**, v. 149, n. 1, p. 171–184, 2000.

62. CHIU, S. C.; SMITH, T. G. Compatibility of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) blends. II. The influence of the AN content in SAN copolymer upon blend compatibility. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 29, n. 5, p. 1797–1814, 1984.

63. DELL'ERBA, R.; GROENINCKX, G.; MAGLIO, G.; MALINCONICO, M.; MIGLIOZZI, A. Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: Thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends. **Polymer**, v. 42, n. 18, p. 7831–7840, 2001.

64. FEIJOO, L.; VILLANUEVA, P.; GIME, E. Optimization of Biodegradable Nanocomposites Based on aPLA / PCL Blends for Food Packaging Applications. **Macromolecular Symposia**, p. 191–197, 2006.

65. SHIN, B. Y.; LEE, S. IL; SHIN, Y. S.; BALAKRISHNAN, S.; NARAYAN, R. Rheological, mechanical and biodegradation studies on blends of thermoplastic starch and polycaprolactone. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 8, p. 1429–1438, 2004.

66. BASTIOLI, C.; CERUTTI, A.; GUANELLA, I.; ROMANO, G. C.; TOSIN, M. Physical state and biodegradation behavior of starch-polycaprolactone systems. **Journal of**

Environmental Polymer Degradation, v. 3, n. 2, p. 81–95, 1995.

67. CORREA, A. C.; CARMONA, V. B.; SIMÃO, J. A.; CAPPARELLI MATTOSO, L. H.; MARCONCINI, J. M. Biodegradable blends of urea plasticized thermoplastic starch (UTPS) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL): Morphological, rheological, thermal and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 167, p. 177–184, 2017.

68. JORDAN, J.; JACOB, K. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocomposites - A review. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, n. 1–2, p. 1–11, 2005.

69. DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; PAILLET, M. Lignocellulosic flour-reinforced poly(hydroxybutyrate-co-valerate) composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, n. 8, p. 1302–1315, 2002.

70. CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; IMAM, S. H.; KLAMCZYNSKI, A.; ORTIS, W.; WOOD, D.; WILLIAMS, T.; MARTINS-FRANCHETTI, S.; MATTOSO, L. Morphological, mechanical properties and biodegradability of biocomposite thermoplastic starch and polycaprolactone reinforced with sisal fibers. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 31, n. 8, p. 573–581, 2012.

71. CAMPOS, A.; TEIXEIRA, E. M.; MARCONCINI, J. M.; CHIOU, B. S.; ORTS, W. J.; WOOD, D.; IMAM, S. H. Starch/polycaprolactone-containing composites reinforced with pre-treated sisal fibers. **Trends Polym Sci**, v. 15, p. 89, 2011.

72. MORELLI, C. L. **Processamento e estudo das propriedades de filmes e peças injetadas de nanobiocompósitos de nanocristais de celulose e matrizes biodegradáveis**. 2014. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2014.

73. FAVIER, V.; DENDIEVEL, R.; CANOVA, G.; CAVAILLE, J. Y.; GILORMINI, P. Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: Case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers. **Acta Materialia**, v. 45, n. 4, p. 1557–1565, 1997.

74. FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLÉ, J. Y. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers. **Macromolecules**, v. 28, n. 18, p. 6365–6367, 1995.

75. AHMED, M.; AZIZI, S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. p. 612–626, 2005.

76. TAKAYANAGI, M.; UEMURA, S.; MINAMI, S. Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 5, n. 1, p. 113–122, 1964.

77. OUALI, N.; CAVAILLE, J. Y.; PEREZ, J. Elastic, viscoelastic and plastic behavior of multiphase polymer blends. **Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications**, v. 16, n. 1, p. 55–60, 1991.

78. FAVIER, V.; CANOVA, G. R.; SHRIVASTAVA, S. C.; CAVAILLÉ, J. Y. Mechanical

percolation in cellulose whisker nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 37, n. 10, p. 1732–1739, 1997.

79. KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

80. SUGIYAMA, J.; VUONG, R.; CHANZY, H. Electron Diffraction Study on the Two Crystalline Phases Occurring in Native Cellulose from an Algal Cell Wall. **Macromolecules**, v. 24, n. 14, p. 4168–4175, 1991.

81. OSULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, n. 3, p. 173–207, 1997.

82. LINDGREN, T.; EDLUND, U.; IVERSEN, T. A multivariate characterization of crystal transformations of cellulose. **Cellulose**, v. 2, n. 4, p. 273–288, 1995.

83. ISHIKAWA, A.; OKANO, T.; SUGIYAMA, J. Fine structure and tensile properties of ramie fibres in the crystalline form of cellulose I, II, III and IV. **Polymer**, v. 38, n. 2, p. 463–468, 1997.

84. MORAIS, S. A. L. DE; NASCIMENTO, E. A. DO; MELO, D. C. DE. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461–470, 2005.

85. CORRÊA, A. C. **Preparação de nanofibras de celulose a partir de Curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA**. 2010. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2010.

86. OLIVEIRA, Z. R. C. R. **Propriedades físicas da ráquis da macaúba visando o projeto de máquinas agrícolas**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2016.

87. SODRÉ, J. B. **Morfologia das Palmeiras como meio de identificação e uso paisagístico**. 2005: Monografia (Especialização em Plantas Ornamentais e Paisagismo) - Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2005.

88. LOOW, Y. L.; WU, T. Y.; YANG, G. H.; ANG, L. Y.; NEW, E. K.; SIOW, L. F.; MD. JAHIM, J.; MOHAMMAD, A. W.; TEOH, W. H. Deep eutectic solvent and inorganic salt pretreatment of lignocellulosic biomass for improving xylose recovery. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 818–825, 2018.

89. LIU, Y. LAN; CHEN, K. FU; LIN, B. PING. The use of $Mg(OH)_2$ in the final peroxide bleaching stage of wheat straw pulp. **BioResources**, v. 9, n. 1, p. 161–170, 2014.

90. KAUSHIK, M.; FRASCHINI, C.; CHAUVE, G.; PUTAUX, J.; MOORES, A. Transmission Electron Microscopy for the Characterization of Cellulose Nanocrystals. In: MAAZ, K. (Ed.). **The Transmission Electron Microscope - Theory and Applications**. Book Citation Index in Web of Science™ Core Collection: Intech Open Science, 2015. p. 129–163.

91. RÅNBY, B. G. III. Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, n. 111, p. 158–164, 1951.
92. BATTISTA, O. A.; SMITH, P. A. Microcrystalline cellulose. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 54, n. 9, p. 20–29, 1962.
93. ELAZZOUZI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; HEUX, L.; DUBREUIL, F.; ROCHAS, C.; PUTAUX, J. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 1, p. 57–65, 2008.
94. DONG, X. U. E. M. I. N. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v. 5, p. 19–32, 1998.
95. SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728–765, 2010.
96. ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M.; SANYANG, M. L.; ISHAK, M. R. Nanocrystalline cellulose reinforced starch-based nanocomposite: A review. **Conference Paper**, n. December, p. 82–87, 2016.
97. Technical Association of Pulp and Paper Institute - TAPPI T 412 om-06. **Moisture in pulp, paper and paperboard**, 2006.
98. MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. DE F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para Análise Lignocelulósica. Documentos 236, ISSN 0103-0205**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010.
99. Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI T 204 CM-97. **Solvent extractives of wood and pulp**, 1997.
100. SENA NETO, A. R. **Estudo de fibras de folhas de abacaxis (Gênero Ananas) e sua utilização em compósitos biodegradáveis com matriz de Poli(ácido láctico) (PLA)**. 2014. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2014.
101. Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI T13m54. **Lignin in wood**, 1991.
102. Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI T19m-54. **Holocellulose in wood**, 1991.
103. FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 480–488, 2013.
104. CORRADINI, E.; PINEDA, A. G.; CORREA, A. C.; EIXEIRA, E. M.; MATTOSO, L. H. C. Thermal stability of cellulose nanocrystals from curaua fiber isolated by acid hydrolysis. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 50, n. 7–8, p. 737–743, 2016.

105. TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 80–88, 2012.
106. TEODORO, K. B. R.; TEIXEIRA, E. DE M.; CORRÊA, A. C.; CAMPOS, A. DE; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 280–285, 2011.
107. MARTINS, M. A.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; FERREIRA, M.; MATTOSO, L. H. C. Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 24, p. 7858–7864, 2011.
108. OH, S. Y.; DONG, I. Y.; SHIN, Y.; HWAN, C. K.; HAK, Y. K.; YONG, S. C.; WON, H. P.; JI, H. Y. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 15, p. 2376–2391, 2005.
109. ZHANG, J. F.; SUN, X. Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 4, p. 1446–1451, 2004.
110. ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 941–946, 2007.
111. ASTM D-638. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, 2014.
112. DE KESEL, C.; LEFÈVRE, C.; NAGY, J. B.; DAVID, C. Blends of polycaprolactone with polyvinylalcohol: A DSC, optical microscopy and solid state NMR study. **Polymer**, v. 40, n. 8, p. 1969–1978, 1999.
113. SENA NETO, A. R.; ARAUJO, M. A. M.; BARBOZA, R. M. P.; FONSECA, A. S.; TONOLI, G. H. D.; SOUZA, F. V.D.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Comparative study of 12 pineapple leaf fiber varieties for use as mechanical reinforcement in polymer composites. **Industrial Crops and Products**, v. 64, p. 68–78, 2015.
114. FIORE, V.; SCALICI, T.; VALENZA, A. Characterization of a new natural fiber from *Arundo donax* L. as potential reinforcement of polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 106, n. 1, p. 77–83, 2014.
115. SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1694–1709, 2007.
116. RUDNIK, E. Properties and applications. In: **Compostable Polymer Materials**. Amsterdam: Elsevier Science, 2007. p. 38–69.
117. BORYSIK, S.; DOCZEKALSKA, B. X-ray diffraction study of pine wood treated with

NaOH. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 13, n. 5, p. 87–89, 2005.

118. PU, Y.; ZHANG, J.; ELDER, T.; DENG, Y.; GATENHOLM, P.; RAGAUSKAS, A. J. Investigation into nanocellulosics versus acacia reinforced acrylic films. **Composites Part B: Engineering**, v. 38, n. 3, p. 360–366, 2007.

119. SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

120. ROBERTS, J. C. **The chemistry of paper**. Letchworth: The Royal Society of Chemistry, 1996.

121. SGRICCIA, N.; HAWLEY, M. C.; MISRA, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 10, p. 1632–1637, 2008.

122. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. LTC, 2006.

123. ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1664–1671, 2008.

124. PANTHAPULAKKAL, S.; ZERESHKIAN, A.; SAIN, M. Preparation and characterization of wheat straw fibers for reinforcing application in injection molded thermoplastic composites. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 2, p. 265–272, 2006.

125. BUFALINO, L.; DE SENA NETO, A. R.; TONOLI, G. H. D.; DE SOUZA FONSECA, A.; COSTA, T. G.; MARCONCINI, J. M.; COLODETTE, J. L.; LABORY, C. R. G.; MENDES, L. M. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. **Cellulose**, v. 22, n. 6, p. 3657–3672, 2015.

126. SUN, X. F.; XU, F.; SUN, R. C.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 1, p. 97–106, 2005.

127. ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83–92, 2010.

128. GUTIÉRREZ, M. C.; ROSA, P. DE T. V. E.; DE PAOLI, M.-A.; FELISBERTI, M. I. Biocompósitos de acetato de celulose e fibras curtas de Curauá tratadas com CO₂ supercrítico. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 295–302, 2012.

129. LÓPEZ, F.; DÍAZ, M. J.; EUGENIO, M. E.; ARIZA, J.; RODRÍGUEZ, A.; JIMÉNEZ, L. Optimization of hydrogen peroxide in totally chlorine free bleaching of cellulose pulp from olive tree residues. **Bioresource Technology**, v. 87, n. 3, p. 255–261, 2003.

130. WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. **Polymer**, v. 48, n. 12, p. 3486–3493, 2007.
131. KIM, D. Y.; NISHIYAMA, Y.; WADA, M.; KUGA, S. High-yield carbonization of cellulose by sulfuric acid impregnation. **Cellulose**, v. 8, n. 1, p. 29–33, 2001.
132. WEBER, F. H.; QUEIROZ, F. P. C.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química , reológica , morfológica e térmica dos amidos de milho normal , ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 748–753, 2009.
133. PRACHAYAWARAKORN, J.; SANGNITIDEJ, P.; BOONPASITH, P. Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 2, p. 425–433, 2010.
134. ISHIDA, H.; LEE, Y. H. Synergism observed in polybenzoxazine and poly(ϵ -caprolactone) blends by dynamic mechanical and thermogravimetric analysis. **Polymer**, v. 42, n. 16, p. 6971–6979, 2001.
135. MOHAMMADI NAFCHI, A.; MORADPOUR, M.; SAEIDI, M.; ALIAS, A. K.; NAFCHI, A. M.; MORADPOUR, M.; SAEIDI, M.; ALIAS, A. K. Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. **Starch/Staerke**, v. 65, n. 1–2, p. 61–72, 2013.
136. WANG, Y.; RODRIGUEZ-PEREZ, M. A.; REIS, R. L.; MANO, J. F. Thermal and thermomechanical behaviour of polycaprolactone and starch/polycaprolactone blends for biomedical applications. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 290, n. 8, p. 792–801, 2005.
137. BESSELL, T. J.; HULL, D.; SHORTALL, J. B. The effect of polymerization conditions and crystallinity on the mechanical properties and fracture of spherulitic nylon 6. **Journal of Materials Science**, v. 10, n. 7, p. 1127–1136, 1975.
138. ALI AKBARI GHAVIMI, S.; EBRAHIMZADEH, M. H.; SOLATI-HASHJIN, M.; ABU OSMAN, N. A. Polycaprolactone/starch composite: Fabrication, structure, properties, and applications. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 103, n. 7, p. 2482–2498, 2015.
139. LIU, W.; CHEN, Y.; OUYANG, L.; LIU, Y.; HAO, X. Processing and Mechanical Properties of Starch and PCL Composite Reinforced by Nano-SiO₂. **Advanced Materials Research**, v. 496, p. 134–137, 2012.
140. UTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends: Thermodynamics and Rheology**. New York: Hanser Publishers, 1989.
141. **THN Brazil**. Disponível em: http://www.thnbrazil.com/index.php?route=product/product&product_id=2205. Acessado em jan/2018.
142. **Amazon**. Disponível em: <https://www.amazon.com/Thermoplastic-Polycaprolactone-Crystalline-Hydrophobic-Low-Melting/dp/B01L8GWEDK>.
143. WANG, Y.; ZOU, H.; FU, Q.; ZHANG, G.; SHEN, K.; THOMANN, R. Shear-Induced Morphological Change in PP/LLDPE Blend - Macromolecular Rapid Communications - Wiley

Online Library. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 23, p. 749–752, 2002.

144. VEENSTRA, H.; VERKOOIJEN, P. C. J.; VAN LENT, B. J. J.; VAN DAM, J.; DE BOER, A. P.; NIJHOF, A. P. H. J. On the mechanical properties of co-continuous polymer blends: Experimental and modelling. **Polymer**, v. 41, n. 5, p. 1817–1826, 2000.

145. GINZBURG, V. V. Influence of nanoparticles on miscibility of polymer blends. A simple theory. **Macromolecules**, v. 38, n. 6, p. 2362–2367, 2005.

146. ESMAEILI, M.; PIRCHERAGHI, G.; BAGHERI, R.; ALTSTÄDT, V. The impact of morphology on thermal properties and aerobic biodegradation of physically compatibilized poly (lactic acid)/co-plasticized thermoplastic starch blends. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 12, p. 2880–2889, 2018.

147. ELIAS, L.; FENOUILLOT, F.; MAJESTÉ, J.-C.; MARTIN, G.; CASSAGNAU, P. Migration of nanosilica particles in polymer blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 46, n. 18, p. 1976–1983, 2008.

148. RESCIGNANO, N.; FORTUNATI, E.; MONTESANO, S.; EMILIANI, C.; KENNY, J. M.; MARTINO, S.; ARMENTANO, I. PVA bio-nanocomposites: A new take-off using cellulose nanocrystals and PLGA nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 47–58, 2014.

149. HOMMINGA, D.; GODERIS, B.; DOLBANYA, I.; REYNAERS, H.; GROENINCKX, G. Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. Part I. Intercalated poly(ethylene oxide)/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11359–11365, 2005.

150. ZHANG, Y.; REMPEL, C.; LIU, Q. Thermoplastic Starch Processing and Characteristics-A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 54, n. 10, p. 1353–1370, 2014.

151. PIRICH, C. L.; DE FREITAS, R. A.; WOHL, M. A.; PICHETH, G. F.; PETRI, D. F. S.; SIERAKOWSKI, M. R. Bacterial cellulose nanocrystals: impact of the sulfate content on the interaction with xyloglucan. **Cellulose**, v. 22, n. 3, p. 1773–1787, 2015.

152. BRAIHI, A. J.; SALIH, S. I.; HASHEM, F. A.; AHMED, J. K. Proposed Cross-Linking Model for Carboxymethyl Cellulose /Starch Superabsorbent Polymer Blend. **International Journal of Materials Science and Applications**, v. 3, n. 6, p. 363–369, 2014.

153. JAIN, S.; GOOSSENS, J. G. P.; PETERS, G. W. M.; VAN DUIN, M.; LEMSTRA, P. J. Strong decrease in viscosity of nanoparticle-filled polymer melts through selective adsorption. **Soft Matter**, v. 4, n. 9, p. 1848–1854, 2008.

154. BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. **Dynamics of polymeric liquids. Vol. 1: Fluid mechanics**. 2. ed. New York: Wiley, 1987.

155. BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. D. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005.

APÊNDICE – A

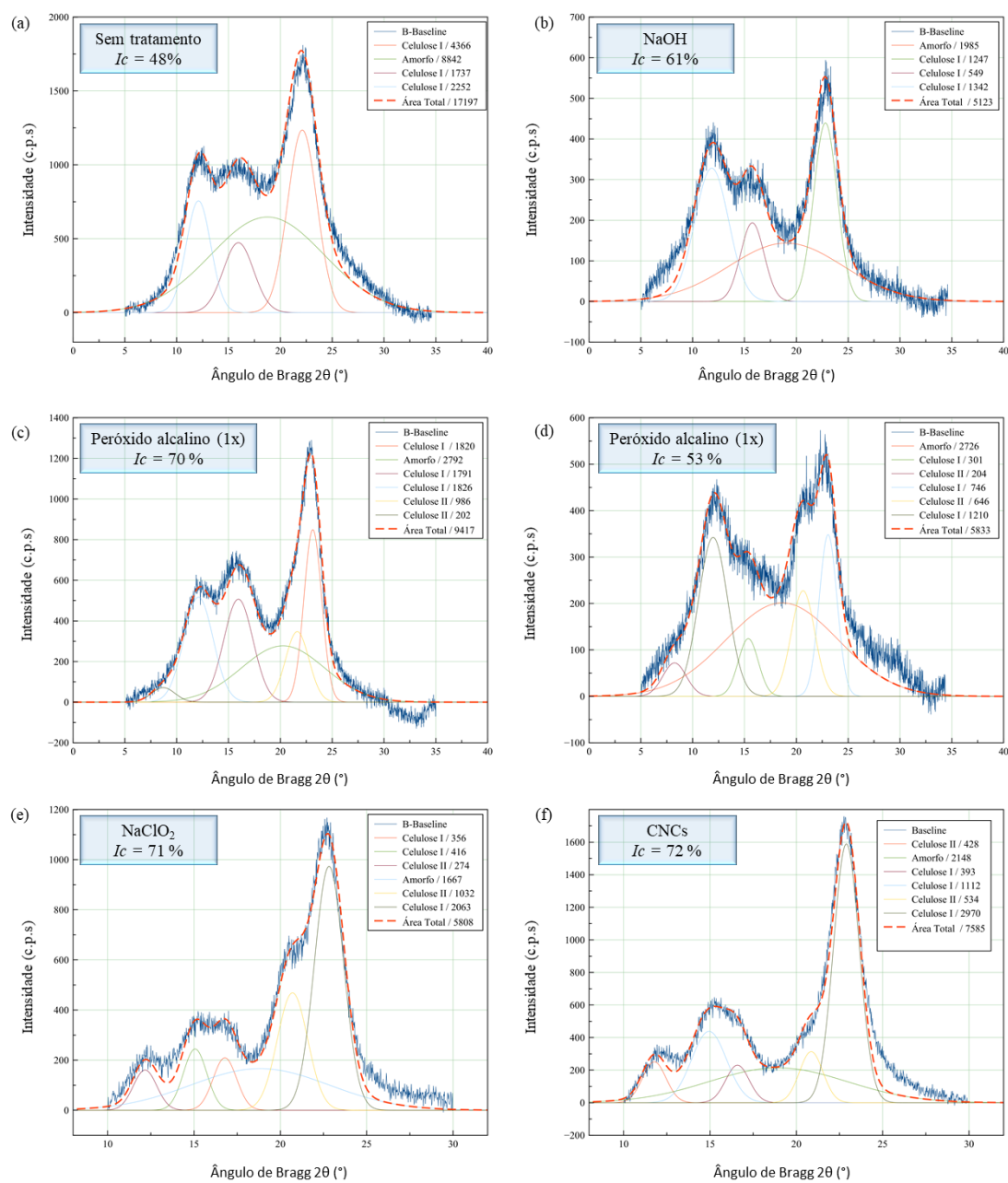


Figura 47. Deconvoluções em picos dos difratogramas de DRX das fibras: sem tratamento (a), tratadas com NaOH (b), tratadas com peróxido alcalino uma vez (c), tratadas com peróxido alcalino duas vezes (d), tratadas com NaClO_2 (e) e os nanocristais de celulose (f)