

**OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIÁCIDO LÁCTICO (PLA)
REFORÇADOS COM CELULOSE MICROFIBRILADA DE CURAUÁ:
PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS, BIODEGRADAÇÃO E
ABSORÇÃO DE ÁGUA**

LUIZ CARLOS CORREIA DE JESUS

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIÁCIDO LÁCTICO (PLA)
REFORÇADOS COM CELULOSE MICROFIBRILADA DE CURAUÁ:
PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS, BIODEGRADAÇÃO E
ABSORÇÃO DE ÁGUA**

LUIZ CARLOS CORREIA DE JESUS

ORIENTADOR: PROF^a DR^a SANDRA MARIA DA LUZ

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

PUBLICAÇÃO: ENM. DM - 2019
BRASÍLIA/DF: 16 DE AGOSTO DE 2019
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIÁCIDO LÁCTICO (PLA)
REFORÇADOS COM CELULOSE MICROFIBRILADA DE CURAUÁ:
PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS, BIODEGRADAÇÃO E
ABSORÇÃO DE ÁGUA**

LUIZ CARLOS CORREIA DE JESUS

**TESE SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA
FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS MECÂNICAS**

APROVADO POR:

Prof^a. Dr^a. Sandra Maria da Luz (Faculdade do Gama/UnB)
(Orientadora)

Prof. Dr. Jorge Luiz Almeida Ferreira (Faculdade de Tecnologia/ UnB)
(Examinador interno)

Prof. Dr. Claudio Henrique Soares Del Menezzi (Departamento de Engenharia Florestal/UnB)
(Examinador externo)

Prof. Dr. Leonardo Fonseca Valadares (Embrapa)
(Examinador externo)

Prof^a Dr. Eder Lima Albuquerque (Faculdade de Tecnologia/ UnB)
(Examinador supletente)

BRASÍLIA/DF, 16 DE AGOSTO DE 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

JESUS, LUIZ CARLOS CORREIA

Obtenção de compósitos de Poliacido Láctico (PLA) reforçados com celulose microfibrilada de curauá: Propriedades mecânicas, térmicas, biodegradação e absorção de água [DISTRITO FEDERAL] 2019. xv, 143p., 210 x 297 mm (ENMC/FT/UnB, Doutor, Ciências Mecânicas, 2019). Tese de Doutorado Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica

1. Compósitos

2. Celulose microfibrilada

3. Poliacido Láctico

4. Biodegradação

5. Absorção de água

I. ENM/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

JESUS, LUIZ CARLOS CORREIA (2019) Obtenção de compósitos de Poliacido Láctico (PLA) reforçados com celulose microfibrilada de curauá: Propriedades mecânicas, térmicas, biodegradação e absorção de água. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM. DM - 38/2019. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília - DF, 143p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Luiz Carlos Correia de Jesus

TÍTULO: Obtenção de compósitos de Poliacido Láctico (PLA) reforçados com celulose microfibrilada de curauá: Propriedades mecânicas, térmicas, biodegradação e absorção de água.

GRAU: Doutor

ANO: 2019.

É concedido à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta qualificação de Doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa Tese de Doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Luiz Carlos Correia de Jesus
luizquimica@gmail.com

*“A mente que se abre a uma nova
ideia jamais volta ao tamanho
original”.*

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos...

A santíssima trindade, Pai, filho e espírito santo pela força e a fé,

A minha mãe, Maria Correia de Jesus, pelo amor incondicional e dedicação dispensada em todos os dias da minha vida.

A minha amada esposa Lucilane pelo carinho, companheirismo, paciência e o amor.

Aos colegas de trabalho e amigos pessoais que fiz ao longo desta vida, entre eles, Celso da Silva Couto (Brasal Refrigerantes), Arquidamea (INSTEI-DF), Professor Dr. Rudi (UnB), professora Jurema (INSTEI-DF), Angelo Zanolly (CEM-111), Aúrea Machado (CEM – 02), Sandra (CED – INCRA 09), Katiemi (CED – INCRA 09), Wallace (CED – INCRA 09), José (UNISABER), Poliana (CED – INCRA 09), Sunamita (CED – INCRA 09), Grace (UCB), Adriana (UnB), Sandra (UnB), Márcio (INSTEI-DF), Márcio (CED – INCRA 09), Fernando, Eduardo (CED – INCRA 09), Marilu (INSTEI-DF), Robson, Delson, Daniela (INSTEI-DF), Daniela (SEEDF), Bruna (CEF-28), Janaína (CEF-28), Vanessa (CEF-106), Monik (CEF-106), Rosimaura (CEF-106), Delane (CEF-106), Evangelina (CEF-106) e todos os professores de todas as escolas públicas e privadas que eu passei ao longo deste 12 anos.

A todos os meus alunos das escolas públicas e privadas, entre eles, Lívía Araújo (INSTEI-DF), Joacy (INSTEI-DF), Pedro Dunice (INSTEI-DF), Luana Andrade (INSTEI-DF), Rodrigo (INSTEI-DF), Rafael (INSTEI-DF), Luana Moreira (INSTEI-DF), Haryany (INSTEI-DF), Felipe Salomão (INSTEI-DF), Eduardo (INSTEI-DF), Emily (INSTEI-DF), Leonardo (INSTEI-DF), Marcos (INSTEI-DF), Tharcio (UNISABER), Tarcisio (UNISABER), Darana (UNISABER), Andressa (CEM – 10), Letícia (CEM – 10), Micaela (CEM – 10), Ester (CEM – 02), Clara (CED – INCRA 09) e todos os outros que acreditam em mim.

Em especial a aluna Shaylla Cristina (UnB) que chegou a oferecer a sua casa para cuidar do solo simulado, para mim isso foi incrível.

Em especial também, ao professor Ademir Zattera (UCS, a aluna de pós doutorado Lilian Beltrami (UCS) e aluna de doutorado Adriano Marks (UnB) que me ajudou bastante na parte experimental e na confecção do solo simulado e nas orientações na estadia em Caxias do Sul.

Ao minha orientadora e amiga Sandra, que com paciência e dedicação fez com que a realização deste trabalho fosse possível. Ao projeto Engama que permitiu que eu conhecesse esta professora e amiga.

Ao professor Dr. Sandro Amico pela confiança em mim depositada.

Ao professor Manuel Barcelos pelas conversas sobre biodegradação e seus impactos no meio ambiente.

Ao Laboratório de polímeros (LPOL) da Caxias de Sul permitirem o uso de suas instalações e equipamentos.

Aos Professores Gustavo Cueva, Jorge Ferreira e Claudio Del Menezzi, Carla Anflor, Eder Lima pela contribuição direta ou indireta neste trabalho, como também pela atenção dispensada.

Aos técnicos do LPOL, especialmente, Baltazar e Damiani, pelo apoio técnico e amizade.

A todos os alunos da pós graduação e da graduação da Universidade Caxias do Sul (UCS) e Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), especialmente, Lilian, Matheus, Daniela e toda a galera do chimarrão depois do almoço.

A todos os meus colegas de grupo, especialmente, Rosineide, Adriana, Sérgio, Sandra, Renan, Laís, Laysa, Ivía, Isabel, Patrícia e Afonso pela amizade, pelas ótimas horas juntos no laboratório, pelos trabalhos realizados de maneira conjunta.

Ao CNPq, Capes, FAP-DF e DPG-UnB pelo apoio financeiro ao projeto.

À UnB, UCS e o UFRGS pelo apoio que tornou viável a realização deste trabalho.

E vai ter sim ex-catador de lixo que virou DOUTOR!

RESUMO

A preocupação com meio ambiente em relação ao impacto dos polímeros na natureza vem aumentando cada vez mais, fazendo com que se reduza o consumo destes materiais, bem como se busque alternativas inovadoras com o intuito de reduzir os efeitos destes impactos. Assim, as fibras naturais bem como os polímeros naturais, como o de poliácido láctico (PLA), apresentam um grande potencial para substituir os polímeros sintéticos, devido sua baixa densidade, boas propriedades mecânicas e a biodegradabilidade. As fibras de celulose, que podem ser extraídas das fibras naturais apresentam alto módulo de elasticidade e podem ser agregadas aos polímeros naturais, obtendo-se assim compósitos com propriedades únicas. Desta forma, o presente estudo tem como objetivo a substituição do polipropileno (PP), polímero sintético amplamente utilizado e de origem petrolífera, por compósitos de PLA reforçados com celulose microfibrilada (CMF) de fibra de curauá. Apesar das excelentes propriedades mecânicas do PP, este polímero demora anos para ser degradado no meio ambiente. Para a obtenção dos compósitos, a celulose microfibrilada de fibra de curauá foram obtidas a partir de fibras pré-tratadas com clorido de sódio e hidróxido de sódio usando a técnica de desfibrilação mecânica por meio do moinho de Mazuko. Uma completa caracterização da CMF foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), termogravimetria e sua derivada (TG-DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raio x (DRX). Depois, a celulose microfibrilada fibra de curauá foram incorporadas à matriz polimérica utilizando a técnica de troca de solvente e posterior solubilização dos polímeros para a produção dos compósitos por fusão (alta concentração de celulose microfibrilada). A mistura foi triturada em moinho de facas e adicionada à matriz polimérica, obtendo-se os compósitos de PLA com 0,5% e 1,5% (m/m) de CMF por meio de extrusão de dupla-rosca e posterior injeção para a confecção de corpos de provas para ensaios mecânicos. Corpos de prova de PP e PLA também foram obtidos para comparação. As propriedades mecânicas aliadas a técnica de correlação digital de imagem (DIC), propriedades térmicas, biodegradação em solo simulado e absorção de água serão avaliadas a fim de avaliar a efetividade da substituição. Os materiais foram submetidos a ensaios mecânicos, térmicos, análise dinâmico-mecânica (DMA) e morfológicos. Para avaliar o efeito da biodegradação em solo simulado por 30 a 90 dias e absorção de água sobre as propriedades dos materiais, estes foram caracterizados por TG-DTG, DSC, MEV, DMA e ensaio mecânico de flexão. Por meio das micrografias (MEV e MET) evidenciou-se que a desfibrilação mecânica da celulose microfibrilada foi bastante eficaz, resultando em microfibras com diâmetro 180 a 280 nm e 63,16% de cristalinidade. As curvas TG mostraram que a estabilidade térmica da celulose microfibrilada foram menores que a fibra pré-tratada e fibra *in natura* e as curvas DSC evidenciaram que a celulose microfibrilada têm uma maior degradação térmica que as fibras pré-tratadas e *in natura*. Com relação às propriedades mecânicas dos compósitos, estes mostraram que a adição de celulose microfibrilada fez com que a resistência à flexão, tração, impacto e os módulos aumentassem em relação ao PLA e o PP. Já a análise da correlação Digital de imagens (DIC) verificou-se a partir do gradiente de deformação que o material reforçado com 0,5% em massa de celulose microfibrilada apresentou uma maior homogeneidade, fato também comprovado nos ensaios de MEV, em relação a dispersão da carga corroborando com a maior rigidez, tensão máxima e coeficiente de Poisson, em relação ao PLA e o PP. Em relação às análises térmicas, estas técnicas permitiram a avaliação do limite de temperatura no qual este material pode ser processado, como também a influência do teor de CMF na matriz natural. As curvas de TGA mostraram que os compósitos tem uma estabilidade térmica intermediária entre fibras de celulose e matriz de PLA e o DSC para os compósitos mostraram curvas de DSC com uma degradação térmica semelhantes ao PLA, entretanto inferior ao PP. As curvas DMA mostraram aumento do módulo de armazenamento do compósito com 0,5% de carga em relação ao PP e o PLA. A análise da microestrutura por MEV do PLA e dos compósitos permitiram avaliar os mecanismos de falha do PLA, mostrando a razoável transferência de tensão entre fibra e matriz antes do rompimento do material. O ensaio do material exposto no solo simulado mostrou que a celulose microfibrilada auxiliaram na biodegradação dos compósitos, entretanto retardaram a biodegradação do compósito reforçado com 0,5% de microcelulose, fato comprovado nos ensaios térmicos, mecânicos e morfológicos. A partir dos resultados, com relação aos compósitos em comparação ao PP, estes inicialmente podem substituir o PP. Entretanto às questões de biodegradabilidade e absorção de água ainda tem que ser consideradas como ferramenta de decisão para a escolha do melhor material.

Palavras-Chaves: Compósitos, celulose microfibrilada, Poliácido Láctico, Biodegradação, Absorção de água.

ABSTRACT

The concern with the environment regarding the impact of polymers in nature has been increasing, reducing the consumption of these materials, as well as seeking innovative alternatives in order to reduce the effects of these impacts. Thus, natural fibers as well as natural polymers such as lactic acid polymers (PLA) have a great potential to replace synthetic polymers due to their low density, good mechanical properties and biodegradability. Cellulose fibers, which can be extracted from natural fibers, exhibit high modulus of elasticity and can be aggregated with natural polymers, thus producing composites with unique properties. Thus, the present study has the objective of replacing polypropylene (PP), a synthetic polymer widely used and of petroleum origin, with PLA composites reinforced with microfibrillated cellulose (CMF) of curauá fiber. Despite the excellent mechanical properties of PP, this polymer takes years to be degraded in the environment. To obtain the composites, the microfibrillated cellulose of curauá fiber was obtained from fibers pretreated with sodium chloride and sodium hydroxide using the mechanical defibrillation technique through the Mazuko mill. A complete characterization of CMF was performed by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetry and its derivative (TG-DTG), differential scanning calorimetry (DSC) and x-ray diffraction (XRD). Afterwards, the microfibrillated cellulose of curauá fiber was incorporated into the polymer matrix using the solvent exchange technique and subsequent solubilization of the polymers for the production of the composites by fusion (high concentration of microfibrillated cellulose). The mixture was ground in a knife mill and added to the polymer matrix to give 0.5% and 1.5% (m / m) CMF composites of PLA by means of twin-screw extrusion and subsequent injection to the preparation of test bodies for mechanical tests. Test specimens of PP and PLA were also obtained for comparison. The mechanical properties associated to the digital image correlation technique (DIC), thermal properties, biodegradation in simulated soil and water absorption will be evaluated in order to evaluate the effectiveness of the substitution. The materials were submitted to mechanical, thermal, dynamic-mechanical (DMA) and morphological tests. To evaluate the effect of biodegradation on simulated soil for 30 to 90 days and water absorption on the properties of the materials, these were characterized by TG-DTG, DSC, MEV, DMA and mechanical flexural test. Micrographs (MEV and MET) showed that the mechanical defibrillation of the microfibrillated cellulose was quite effective, resulting in microfibers with a diameter of 180 to 280 nm and 63.16% of crystallinity. The TG curves showed that the thermal stability of the microfibrillated cellulose was lower than the pretreated fiber and in natura and the DSC curves showed that the microfibrillated cellulose has a greater thermal degradation than the pre-treated and in natura fibers. Regarding the mechanical properties of the composites, they showed that the addition of microfibrillated cellulose caused the flexural strength, traction, impact and modulus to increase in relation to PLA and PP. The analysis of the Digital Image Correlation (DIC) showed that the material reinforced with 0.5% by mass of microfibrillated cellulose presented a higher homogeneity, fact also proven in SEM tests, in relation to dispersion of the load corroborating with the greater rigidity, maximum tension and coefficient of Poisson, in relation to PLA and PP. In relation to the thermal analyzes, these techniques allowed the evaluation of the temperature limit in which this material can be processed, as well as the influence of the CMF content on the natural matrix. The TGA curves showed that the composites have an intermediate thermal stability between cellulose fibers and PLA matrix and the DSC for the composites showed DSC curves with a thermal degradation similar to PLA, however lower than PP. The DMA curves showed an increase of the composite storage modulus with 0.5% of load in relation to PP and PLA. SEM analysis of PLA and composites allowed to evaluate PLA failure mechanisms, showing the reasonable transfer of tension between fiber and matrix before material rupture. The test of the material exposed in the simulated soil showed that the microfibrillated cellulose aided in the biodegradation of the composites, but delayed the biodegradation of the composite reinforced with 0.5% of microcellulose, a fact proven in the thermal, mechanical and morphological tests. From the results, with respect to the composites in comparison to the PP, these initially can replace the PP. However the issues of biodegradability and water absorption still have to be considered as a decision tool for choosing the best material.

Keywords: Composite, Microfibrillated cellulose, Polyacid Lactic, Biodegradation, Water absorption.

SUMÁRIO

1.1 INTRODUÇÃO	01
1.1.1. Objetivo geral.....	02
1.1.2. Objetivos específicos	02
CAPÍTULO 1 - Produção da celulose microfibrilada (CMF) a partir da fibra de curauá	03
1-INTRODUÇÃO	03
1.1 REVISÃO DA LITERATURA	03
1.1.1. Fibras de curauá como fonte para obtenção de celulose microfibrilada	03
1.1.2. PARTE EXPERIMENTAL	10
1.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	11
1.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	11
1.2.4. Análise de termogravimetria (TGA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC) das fibras	12
1.2.5. Difractometria de raios-X (XRD) das fibras	12
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
1.3.1. Processo de pré-tratamento das fibras de curauá	13
1.3.2. Caracterização das fibras e da celulose microfibrilada por análise termogravimétrica (TG)	14
1.3.3. Caracterização das fibras e da celulose microfibrilada por calorimetria exploratória diferencial (DSC)	15
1.3.4. Difractometria de Raio-X (DRX) das fibras	18
1.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras	20
1.4. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	23
CAPÍTULO 2 - Produção e caracterização dos compósitos e polímeros	24
2.1 INTRODUÇÃO	24
2.2. REVISÃO DA LITERATURA	24
2.2.1. Políácido Láctico (PLA) <i>versus</i> polipropileno (PP)	24
2.2.2. Compósitos poliméricos reforçados com celulose microfibrilada	28
2.2.3. Propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos	30
2.2.4. Correlação Digital de Imagem (DIC) aplicada a avaliação estrutural de compósitos.	33
2.3. PARTE EXPERIMENTAL	37
2.3.1. Processamento dos polímeros e compósitos	37
2.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
2.3.3. Análise de termogravimetria (TGA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC) das dos materiais.....	39
2.3.4. Análise termo dinâmico-mecânico (DMA)	39
2.3.5. Ensaio de tração acoplado ao DIC dos compósitos e o dos polímeros	40
2.3.6. Ensaio de flexão	41
2.3.7. Ensaio de Impacto	41
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
2.4.1. Desenvolvimento dos compósitos	40
2.4.2. Ensaio de tração dos compósitos e dos polímeros	45
2.4.3. Ensaio de flexão e impacto dos compósitos e dos polímeros	47

2.4.4. Correlação Digital de imagens (DIC) acoplado ao ensaio de tração dos polímeros e dos compósitos	48
2.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos compósitos e do PLA	54
2.4.6. Caracterização dos polímeros e dos compósitos por análise termogravimétrica (TGA) ...	56
2.4.7. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos polímeros e dos compósitos.....	59
2.4.8. Análise termo dinâmico-mecânico (DMA) dos polímeros e dos compósitos	61
2.5. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	65
CAPÍTULO 3 - Biodegração e resistência a absorção de água dos polímeros e compósitos	66
3.1. INTRODUÇÃO	66
3.2. REVISÃO DA LITERATURA	66
3.2.1- Substituição de polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis	66
3.2.2. Biodegradação de compósitos biodegradáveis em solo simulado e sua resistência em absorção de água.....	68
3.3- PARTE EXPERIMENTAL	69
3.3.1. Biodegradação em solo simulado	72
3.3.2. Variação de massa dos compósitos e dos polímeros após exposição ao solo simulado	73
3.3.3. Ensaio de absorção de água nos polímeros e compósitos	73
3.3.4. Ensaio de flexão	74
3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	75
3.3.6. Análise de termogravimetria (TGA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos materiais	75
3.3.7. Análise termo dinâmico-mecânico (DMA)	75
3.4. RESULTADO E DISCUSSÕES	76
3.4.1. Ensaio após a biodegradação em solo simulado	77
3.4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	77
3.4.1.2. Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos materiais após biodegradação no solo simulado	77
3.4.1.3. Ensaio de flexão após a biodegração em solo simulado dos polímeros e dos compósitos	81
3.4.1.4. Perda de massa dos compósitos e dos polímeros após exposição ao solo simulado	82
3.4.2. Ensaio após a absorção de água nos polímeros e compósitos	84
3.4.2.1 Análise dinâmico-mecânica (DMA) dos materiais	84
3.4.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos materiais após o ensaio de absorção de água	89
3.4.2.3 Ensaio de absorção de água dos polímeros e compósitos.....	93
3.5. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.....	94
4. CONCLUSÃO FINAL.....	95
5. PERSPECTIVAS	96
6. REFERÊNCIAS	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Propriedades e custos das fibras de vidro, curauá e outros tipos (SPINACE, <i>et al.</i> 2011).	04
Tabela 1.2: Composição química das fibras naturais em geral (ISENMANN, 2016).	05
Tabela 1.3: Perda de massa das fibras em atmosfera de N ₂	16
Tabela 1.4 - Índice de cristalinidade calculado para as fibras e nanofibras.	19
Tabela 2.1: Propriedades físicas, mecânicas e custo da matriz do PP e PLA.	28
Tabela 2.2: Limite de resistência a tração e o E do PLA, PP e dos compósitos45	
Tabela 2.3: Limite de resistência à flexão (LRF), módulo de elasticidade em flexão (E) e limite de resistência ao impacto (LRI) dos compósitos e dos polímeros.	47
Tabela 2.4: Propriedades mecânicas dos compósitos e os polímeros nas três regiões do RDI para o ensaio de tração acoplado ao DIC.	50
Tabela 2.5: Perda de massa a diferentes temperaturas dos polímeros e dos compósitos e da celulose microfibrilada.....	59
Tabela 2.6: Dados da curva de DSC dos polímeros e dos compósitos.	60
Tabela 2.7. Propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos e dos polímeros.	64
Tabela 3.1: Entalpias de cristalização e grau de cristalinidade do PLA sem fibras e os seus compósitos.	79
Tabela 3.2: Resistência e módulo de flexão dos polímeros e dos compósitos antes e após o solo simulado.....	81
Tabela 3.3: Massa dos corpos de prova de flexão antes e após a exposição no solo simulado. ...	83
Tabela 3.4. Propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos e dos polímeros em condições de variação da frequência e umidade.	86
Tabela 3.5: Entalpia de cristalização e grau de cristalinidade do PLA sem fibras e os seus compósitos após o ensaio de absorção de água.	89

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.1	12
Equação 2.1	39
Equação 2.2	41
Equação 3.1	73
Equação 3.2	74
Equação 3.3	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Planta <i>Ananas erectifolius</i> (A) e a fibra de curauá (B) (PIMENTEL <i>et al.</i> , 2016). ...	04
Figura 1.2: Fórmula estrutural da celulose mostrando a unidade de celulose repetida (SILVA, <i>et al.</i> , 2009).	06
Figura 1.3: Fluxograma esquemático da metodologia empregada para produção da CMF e as caracterizações.	10
Figura 1.4: Fibra de curauá <i>in natura</i> (A) e a fibra pré-tratada (B).	13
Figura 1.5: Curvas de perda de massa da fibra de curauá <i>in natura</i> , fibra pré-tratada e a celulose microfibrilada.	15
Figura 1.6: DTG das fibras e da celulose microfibrilada.	15
Figura 1.7: Curvas de fluxo de calor das fibras e da CMF.	17
Figura 1.8: Difrátogramas da fibra de curauá <i>in natura</i> , fibra pré-tratada e a CMF.	18
Figura 1.9: MEV das fibras de curauá antes (com os macronutrientes) (A) e após o tratamento (retirada dos macronutrientes) (B).	21
Figura 1.10: micrografica de MEV – FEG e MET demonstrando as dimensões da CMF.	21
Figura 1.11: Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de celulose sem tratamento (SILVA <i>et al.</i> , 2009).	22
Figura 2.1: Reação de policondensação direta do ácido láctico.	25
Figura 2.2: Polimerização por abertura do anel láctico.	26
Figura 2.3: Reação de polimerização do polipropileno (PP).	26
Figura 2.4: Matriz de PLA para a produção dos compósitos (A) e PP peletizado do tipo homopolímero (B).	27
Figura 2.5: Representação geral de um material compósito com microfibras (POLETTO <i>et al.</i> , 2008).	29
Figura 2.6: Diagrama de tensão e deformação para materiais poliméricos	31
Figura 2.7: Specke aleatório (micro-relevo superficial transmitido por onda espalhada) para aumentar o campo de deslocamento.	34
Figura 2.8: Sistema de captação de imagens digitais (A) e o programa ISTR4 4D utilizado para extração dos dados DIC.	35
Figura 2.9: Fluxograma esquemático da metodologia empregada para produção e caracterização dos compósitos.	37

Figura 2.10: Região de interesse (RDI) em DIC para os compósitos e polímeros.	40
Figura 2.11: Suspensão de CMF após processamento em moinho Mazuko.	42
Figura 2.12: Materiais extrudados em extrusora dupla rosca: Poliacido Lático (A), compósito reforçado com 0,5% de CMF (B) e compósito reforçado com 1,5% de CMF (C).	43
Figura 2.13: Master-Batch de poliacido lático com alta concentração de CMF.	44
Figura 2.14: Material injetado do compósito de CMF/ PLA.	45
Figura 2.15: Curva das regiões utilizadas no ensaio tração do polipropileno com as principais regiões utilizadas no ensaio de tração acoplado ao DIC dos polímeros e os compósitos.	49
Figura 2.16: Resultados do CDI para o (A) PP, (B) PLA, (C) celulose microfibrilada 0,5% (m/m) / PLA e (D) celulose microfibrilada 1,5% (m/m) / PLA no instante antes da fratura e após a fratura.	52
Figura 2.17: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da (A) celulose microfibrilada antes de ser incorporada na matriz natural e (B) no interior da matriz de PLA.	54
Figura 2.18: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da (A) celulose microfibrilada antes de ser incorporada na matriz natural e (B) no interior da matriz de PLA.	56
Figura 2.19: Curvas de perda de massa dos polímeros, da CMF e dos compósitos.	57
Figura 2.20: DTG dos polímeros, CMF e dos compósitos.	57
Figura 2.21: Curvas de fluxo de calor dos polimeros, dos compósitos e da fibra de celulose.	60
Figura 2.22: Módulo de armazenamento (E') para os polímeros e os compósitos.	62
Figura 2.23: Tan δ para os polímeros e os compósitos.	63
Figura 3.1: Fluxograma com o ensaio de biodegradação utilizando o solo simulado e as técnicas de caracterizações utilizadas.	72
Figura 3.2: Fluxograma de todas as etapas da absorção de água dos polímeros e dos compósitos.	74
Figura 3.3: Microscopia de MEV dos materiais exposto em solo simulado, PLA (A) 30 dias, (B) 60 dias, (C) 90 dias; compósito de PLA reforçado com 0,5% de celulose microfibrilada, (D) 30 dias, (E) 60 dias, (F) 90 dias; compósito de PLA reforçado com 1,5% de celulose microfibrilada, (G) 30 dias, (H) 60 dias e (I) 90 dias.	77
Figura 3.4: Curvas DSC para o PLA (A), compósito reforçado com 0,5% de celulose microfibrilada (B) e compósito reforçado com 1,5% de celulose microfibrilada após exposição ao solo simulado em 0, 30, 60 e 90 dias..	78

Figura 3.5: Módulo de armazenamento (E') para os polímeros e os compósitos submetidos a frequência de 10 Hz em meio seco (A) e aquoso (B).	87
Figura 3.6: Microscopia da interface do compósito com 0,5% de CMF.	88
Figura 3.7: Curvas de fluxo de calor dos polímeros e dos compósitos antes (A) e após (B) o ensaio de absorção de água.	90
Figura 3.8: Curva de absorção para os polímeros e compósitos.....	92
Figura 3.9: Materiais, respectivamente (A) antes e (B) após o ensaio de absorção de água.	93

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

AT: Análise térmica
CDI: Correlação digital de imagens
CO₂: Dióxido de carbono
CP's: Corpos de provas
CMF: Celulose microfibrilada
DMA: Análise dinâmico-mecânica
DRX: Difração de raios-X
DSC: Calorimetria exploratória diferencial
DTG: Derivada da curva de termogravimetria
E_{impacto} : Energia absorvida no impacto
E: Módulo de elasticidade à flexão
ε: Elongação até a ruptura
ε: Deformação específica linear média
FEG: FIELD EMISSION GUN – FEG (canhão de emissão de campo)
FTIR: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
g: Aceleração da gravidade na Terra
GPa: Giga Pascal
GP: Grau de polimerização
HDT: Temperatura de deflexão térmica
H₂O₂: Peróxido de hidrogênio
H_g: Altura da queda do martelo no ensaio de impacto
h_r: Altura de ascensão do martelo no ensaio de impacto
ΔH: Entalpia
I₂₀₀: Intensidade dos picos cristalino;
I_{AM}: Intensidade do halo amorfo
ICr: Índice de cristalinidade
L: Comprimento
L_i: Comprimento inicial de referência em mm
L: Comprimento final dado em mm
ΔL: Alongamento do comprimento de referência
MET: Microscopia eletrônica de transmissão
MEV: Microscopia eletrônica de varredura
MPa: Mega Pascal
min: Minuto
m: Massa
mL: Mililitro
M: Massa do martelo no ensaio de impacto
mg: Miligrama
M_i: Massa inicial
M_f: Massa final
NaOH: Hidróxido de sódio
NaClO: Hipoclorito de sódio

nm: Nanometro
P: Carga
PCL: Policaprolactona
PE: Polietileno
PET: Poli(tereftalato de etileno)
pH: Potencial hidrogeniônico
PHB: Polihidroxi Butirato
PHB-Hv: Polihidroxi Butirato co-3-hidroxicaprolactona
PP: polipropileno
PP-verde: Polipropileno verde
PS: Poliestireno
PLA: Poliacido Láctico
PVC: Poli(cloreto de vinila)
Rpm: Rotação por minuto
T_g: Temperatura de transição vítrea
TGA: Análise termogravimétrica
T_{onset}: Temperatura onset
T_{offset}: Temperatura offset
T_{pico}: Temperatura do pico
v: Volume
 σ : Resistência à tração
 ω : Frequência
 σ : Tensão nominal
3D: Três dimensões

1. INTRODUÇÃO

A escassez das reservas petrolíferas e a crescente preocupação com a preservação ambiental, vem exigindo soluções tecnológicas imediatas às necessidades de consumo mundial de polímeros. Uma alternativa para diminuir o consumo e o impacto sobre o meio ambiente causados por polímeros sintéticos é substituí-los por polímeros biodegradáveis. Os polímeros como os poliácidos lácticos (PLA), exercem um papel importante pois têm a vantagem de serem produzidos a partir de recursos renováveis e apresentam a possibilidade de sofrerem biodegradação, diminuindo o seu impacto sobre o meio ambiente.

A utilização de fibras vegetais como agente de reforço em matrizes termoplásticas, como o PLA, podem ser usadas para o desenvolvimento de materiais compósitos. Estas fibras devido as suas propriedades mecânicas e térmicas podem ainda auxiliar no ganho de propriedades mecânicas, térmicas e dinâmico-mecânicas do material, caso seja adicionado à matrizes naturais, agregando ainda biodegradabilidade.

O Polipropileno (PP) é um polímero sintético amplamente aplicado na confecção de materiais consumíveis, embalagens e peças de forma geral, sendo um dos polímeros mais consumidos no planeta. Nesse contexto, esse trabalho visa contribuir na diminuição do impacto ambiental do PP, material oriundo de fontes petrolíferas, e a substituição destes materiais por compósitos de poliácido láctico (PLA) reforçado com celulose microfibrilada (CMF). Espera-se a partir da produção dos compósitos, além biodegradação da matriz polimérica de PLA, ganhos nas propriedades mecânicas, térmicas e dinâmico-mecânicas em comparação ao PLA e o PP. Este trabalho foi desenvolvido em três fases. A primeira relacionada à obtenção da CMF oriunda das fibras de curauá, a segunda, relacionada à preparação e caracterização dos polímeros e dos compósitos de PLA e finalmente a biodegradação dos materiais em solo simulado e em água.

Há vários trabalhos na literatura que trazem essa temática, onde ressaltam que as propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de PLA com as fibras naturais apresentam melhoramento de suas propriedades e biodegradabilidade. Quanto maior for o nível de desagregação da fibra natural, melhor é a interação com a matriz. Os processos de desagregação em moinho Masuko tem apresentado bons resultados em termos de desagregação de fibras sem afetar suas propriedades mecânicas. Materiais

poliméricos, tanto os sintéticos como os naturais, têm taxas de biodegradação que dependem da natureza química do material. Durante o processo de biodegradação ocorrem transformações físicas e químicas que levam à descoloração, fissuramento, perda de brilho e queda de resistência mecânica. A aplicação tecnológica de um compósito com uma matriz biodegradável, com propriedades superiores aos materiais atuais, depende de um estudo prévio detalhado e de suas propriedades mecânicas. O desempenho dos compósitos são influenciados pelas propriedades de seus materiais, sua distribuição, fração volumétrica, taxa de biodegradação e interação fibra/ matriz natural.

Neste trabalho a influência da adição de celulose microfibrilada ao PLA foi estudada, bem como seu comportamento mecânico e térmico após biodegradação em solo e exposição à água. O ensaio mecânico de tração foi atrelado a Correlação Digital de Imagens (DIC), técnica inovadora a fim de elucidar o comportamento interno desses materiais. A partir dos resultados poder-se-á prever se os compósitos de celulose microfibrilada de curauá/ PLA podem substituir o PP nas aplicações atuais.

1.1. OBJETIVO

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é estudar a substituição do polipropileno (PP), por compósitos obtidos a partir de poliácido láctico (PLA) reforçado com celulose microfibrilada de fibras de curauá, observando os quesitos de propriedades mecânicas, térmicas, biodegradação e absorção de água.

1.1.2. Objetivos específicos

- Verificar a eficácia e aplicação da CMF como reforço em matriz de poliácido láctico (PLA).
- Estudar o comportamento do compósito a partir de imagens geradas por Correlação Digital de Imagem (DIC) e tração.
- Verificação da biodegradabilidade e das propriedades mecânicas do material compósito visando a substituição do PP.
- Avaliação das propriedades físicas e químicas dos compósitos quando submetidos a testes de absorção de água.

CAPITULO 1 – Produção da celulose microfibrilada (CMF) a partir da fibra de curauá

1- Introdução

As fibras vegetais são materiais lignocelulósicos que podem ser utilizados como reforços em polímeros e materiais cerâmicos, devido principalmente a razões ecológicas e suas propriedades.

As fibras naturais são constituídas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. De maneira geral, esses constituintes variam consideravelmente em virtude do tipo de fibra. Entre as fibras vegetais como juta, bagaço de cana-de-açúcar, algodão e eucalipto e outras, destaca-se a fibra de curauá, planta com um grande percentual em celulose, que pode ser usado para a produção de celulose microfibrilada (CMF). A CMF consiste em uma alta proporção de microfibras de celulose obtidas por desintegração mecânica ou por hidrólise ácida da parede celular de materiais vegetais. Este materiais tem propriedades como, não-toxicidade, biodegradabilidade, grande área de superfície e módulo de elasticidade alto e isso torna este material um agente de reforço adequado para materiais poliméricos.

Estes materiais podem ser utilizados como reforço em matrizes termoplástico ou termofixas, proporcionando ganhos nas propriedades mecânicas, térmicas e dinâmico-mecânicas e dependendo da matriz, ganho também na biodegradação.

Na literatura existem diversos métodos visando a produção de CMF, entre eles destaca-se os métodos químicos e mecânicos. Neste trabalho propõe-se a extração da CMF a partir de fibras de curauá a partir de métodos químicos e desfibrilação mecânica. Essa fonte parece bastante promissora, já que é rica em celulose e pobre em lignina.

1.1- Revisão da literatura

1.1.1- Fibras de curauá como fonte para obtenção de celulose microfibrilada

O interesse mundial relacionado ao uso de materiais naturais renováveis para substituir materiais sintéticos vem aumentando constantemente. As fibras naturais oferecem uma grande oportunidade tecnológica. Dentre essas fibras destaca-se a fibra do curauá obtida por meio da extração das folhas da *Ananas erectifolius* (Figura 1.1). A produção do curauá no Brasil em 2013 chegou a 5 mil toneladas e vem aumentando a cada ano (PEMATEC, 2013). *Ananas erectifolius* é uma planta nativa da Amazônia e

pertence à família das bromeliáceas e é a única fibra vegetal que apresenta propriedades específicas comparáveis à fibra de vidro (JOSEPH *et al.*, 2000). Essas fibras naturais são biodegradáveis, enquanto que a fibra de vidro utilizada como reforço nos compósitos demoram anos para serem degradadas na natureza (SILVA; AQUINO, 2008). A composição química da fibra de curauá é de 71% de celulose, 15,0% de hemicelulose, 6,83% de lignina, 0,56% de cinzas e 0,99% de outros (SOUSA, 2016 e OLIVEIRA, 2016). Suas folhas, que chegam a 1,5 m de comprimento e 4 cm de largura, são rígidas e planas (PIMENTEL *et al.*, 2016).

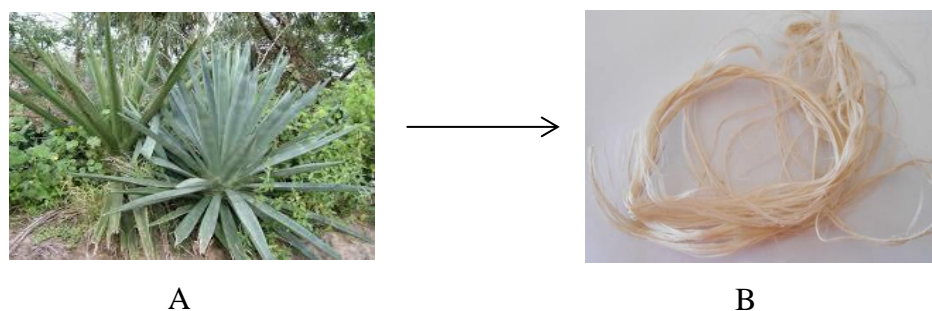


Figura 1.1: Planta *Ananas erectifolius* (A) e a fibra de curauá (B) (PIMENTEL *et al.*, 2016).

Na Tabela 1.1 são apresentadas algumas propriedades mecânicas e custo por quilo de algumas fibras naturais em comparação com a fibra de vidro. Observa-se que as propriedades mecânicas das fibras de curauá mostram-se superiores comparadas as fibras de coco e sisal.

Tabela 1.1: Propriedades e custos das fibras de vidro, curauá e outros tipos (SPINACE, *et al.* 2011).

	Tensão (GPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Deformação (%)	Densidade (Kg/ m³)	Custo (R\$/kg)
Fibra de vidro	1,70	72,0	2,5	2500	80,00
Fibra de Curauá	0,50	19,0	3,0	1100	6,00
Fibra de Coco	0,12	2,0	30,0	1177	1,65
Sisal	0,35	15,2	5,0	1370	16,00

A partir da Tabela 1.1 podemos inferir que a fibra de curauá tem diversas vantagens em comparação as outras fibras vegetais e a de vidro, entre elas podemos destacar o fato de ser de fonte renovável, biodegradável, possuir baixo custo, baixa densidade e desempenho mecânico satisfatório.

Em um estudo sobre a densidade de materiais compósitos, Gutiérrez *et al.*, (2014), comprovaram que compósitos com fibra de curauá proporcionam uma redução da densidade em comparação com os polímeros reforçados com fibras de vidro com a possibilidade de ganho de propriedades mecânicas.

A fibra de curauá é um material lignocelulósico constituído por celulose, hemicelulose e lignina. Em geral, para as fibras naturais, esses constituintes variam consideravelmente em virtude do tipo de fibra. A Tabela 1.2 mostra a composição química de cada um desses componentes, como também a forma e a contribuição quando essas fibras são aplicadas em compósitos (ISENMANN, 2016).

Tabela 1.2: Composição química das fibras naturais em geral (ISENMANN, 2016).

	Composição	Constituição	Função no compósito da fibra
Celulose	45% a 75%	Macromolécula comprida e linear formadas por unidades de celobiose.	Formação da parede celular; dá estabilidade estrutural à fibra em forma de rigidez e alto módulo de elasticidade em tração.
Hemicelulose	35% em fibra; 25% em fibrilas.	Macromoléculas de cadeia curta, muitas ramificações formadas por pentoses e hexoses.	Formação da parede celular; dá estabilidade estrutural na fibra em forma de elasticidade e tenacidade.
Lignina	21% em fibra; 25% em fibrila.	Macromolécula com ramificações tridimensionais formadas por unidades de metoxifenilpropano.	Material de rejunte na célula da fibra; responsável pelo endurecimento da madeira, mas também pelo efeito amortecedor de impactos.

A celulose é o material orgânico mais abundante na Terra, com uma produção anual de mais de 50 bilhões de toneladas (CORRÊA *et al.*, 2010). Tem uma fórmula

empírica de $(C_6H_{10}O_5)_n$ e a fórmula estrutural do polímero da celulose está ilustrada na Figura 1.2. O monômero da celulose é composto por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas. Este monômero, conhecido como celobiose, contém seis hidroxilas que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência da celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água. Também é insolúvel em soluções básicas, mas dissolve-se em ácido sulfúrico concentrado a frio. E também pode ser atacada pelos ácidos clorídrico e nítrico (SILVA, *et al.*, 2009).

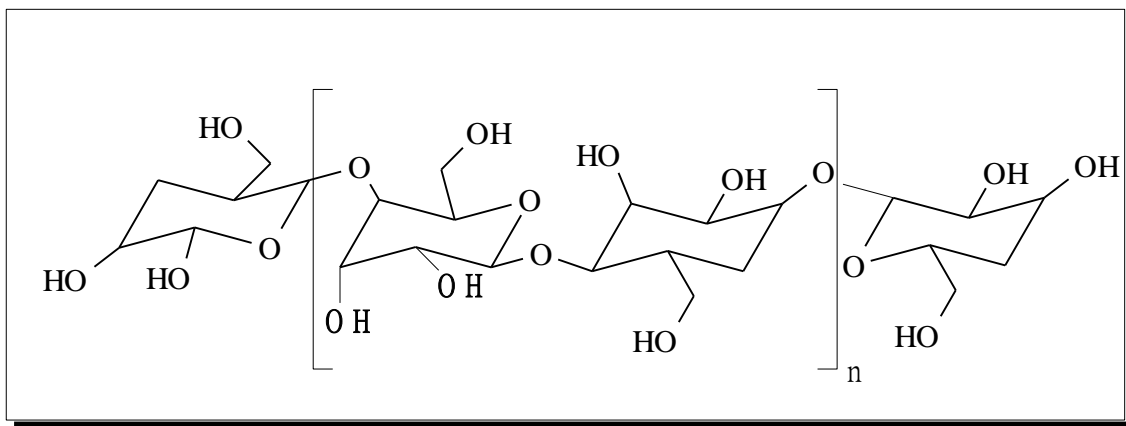


Figura 1.2: Fórmula estrutural da celulose (SILVA, *et al.*, 2009).

A síntese da celulose na natureza pode ser dividida em duas etapas. Na etapa inicial ocorre a polimerização, em que as cadeias de glicose formam ligações glicosídicas. Em seguida, as cadeias de glicose se unem para formar os cristais de celulose (FENGEL; WEGENER, 2003). Nas regiões em que há orientação preferencial das cadeias, a celulose se encontra empacotada e estabilizada pelas ligações de hidrogênio. O termo utilizado para designar os planos cristalinos da celulose são paralelo, que é usado quando as cadeias de celulose que estão dispostas de modo que as ligações 1-4 glicosídicas estão todas na mesma direção. Já o termo antiparalelo é usado quando as cadeias de celulose são empilhadas de maneira alternada.

O grau de cristalinidade e a orientação dos domínios cristalinos e amorfos nas fibras celulósicas, tanto sintéticas ou naturais, afetam as propriedades mecânicas (HU; HSIEH, 2001). O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com sua origem e processamento. A celulose de algodão, por exemplo, possui cadeias mais ordenadas,

apresentando cristalinidade de aproximadamente 70%, enquanto a celulose de plantas terrestres apresenta índice de cristalinidade ao redor de 40%, com excessão da fibra de curauá (ISENMANN, 2016).

Outro componente importante das fibras naturais é a lignina. Trata-se de um dos principais componentes dos tecidos vegetais de plantas de médio e grande porte. A lignina tem um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo responsável pela resistência mecânica dos vegetais, além de proteger os tecidos contra o ataque de microorganismos. Vegetais primitivos como fungos, algas e líquens não são lignificados (FENGEL e WEGENER, 2003).

A lignina está associada com a celulose e a hemicelulose na composição das fibras naturais. Este é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser 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 (ISENMANN, 2016).

As ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresentam um grande número de interligações. Esta resina amorfa atua como um cimento 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 hemicelulose (SILVA, *et al.*, 2009).

A hemicelulose consiste de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos, carboidratos de seis carbonos, ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galacturônico. A unidade mais abundante na hemicelulose, em vegetais de médio e grande porte, é a xilose. Esta é bastante hidrofílica, contém considerável grau de ramificação entre suas cadeias, com natureza altamente amorfa e GP (grau de polimerização) variando entre menos de 100 a no máximo 200.

O termo hemicelulose (ou poliose) refere-se a um grupo de polissacarídeos de cadeia ramificada e baixa massa molecular, que atua como agente de ligação entre a celulose e a lignina nas paredes das plantas e promove a flexibilidade (FENGEL e WEGENER, 1984). São compostas por um ou mais tipos de açúcar, contendo 5 ou 6 átomos de carbono, e classificadas de acordo com sua composição (como por exemplo galactoglucomanana, arabinogalactana, etc). Também contém grupos substituintes

acetil e metil. Esta tem uma configuração irregular e ausência de cristalinidade, motivo pelo qual absorve água facilmente, contribuindo para o aumento de flexibilidade das fibras assim como para o aumento da área específica ou de ligação das fibras (ISENMANN, 2016).

A combinação de celulose e hemicelulose, maior porção de carboidratos da planta, é chamada de holocelulose, o qual corresponde a 65-70% do peso seco da planta. A holocelulose, contém grupos hidroxilas, os quais são responsáveis pela absorção da umidade e pelas ligações de hidrogênio (ISENMANN, 2016).

As fibras vegetais podem ser utilizadas como agentes de reforço ou carga em compósitos poliméricos. A celulose que é um dos principais componentes presentes nas fibras naturais, pode ser utilizada para a produção de celulose microfibrilada. A celulose, matéria-prima utilizada para a produção da celulose microfibrilada (CMF), pode ser obtida de diferentes fontes, como plantas (eucalipto, curauá, bagaço de cana, algodão e etc.), microbiana (*Acetobacter xilinum*), espécies marinhas (tunicados), frutas (coco, banana e etc.), e por produtos da agricultura (como farinha de milho e casca de arroz, entre outros) (ZIMMERMANN *et al.*, 2016).

A utilização de celulose microfibrilada é consolidada principalmente nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética (BERTOLLA; DLOUHÝ; BOCCACCINI, 2014).

Estes materiais são formados a partir das interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio produzidos em conjunto com cadeias moleculares de celulose formando as microfibrilas. Nas paredes secundárias de material vegetal, as cadeias de celulósicas formam microfibrilas com dimensões de 5 nm a 10 nm de espessura. Essa espessura pode corresponder à de um conjunto formado por dezenas a centenas de cadeias celulósicas. Dentro destes conjuntos, existem regiões cristalinas e amorfas. A maioria dos vegetais produzem moléculas de celulose visando a construção das paredes celulares (CHUAYPLOD; AHT-ONG, 2018).

A extração da celulose visando o aumento na cristalinidade das fibras vegetais é feito a partir do pré-tratamento, então a região cristalina da celulose aumenta, por isso a cristalinidade da microfibrila torna-se maior que a celulose na polpa vegetal. E verifica-se que o grau de cristalinidade da microfibrila não é de 100%, mas entre 60% a 80%, fato comprovado em técnica com a difração por raios-X. Este fato é explicado ao se considerar o tamanho de uma microfibrila, o número de moléculas de celulose que

compõem a microfibrila e o efeito superficial na cristalinidade (CHUAYPLOD; AHT-ONG, 2018).

A literatura mostra que o interesse comercial na obtenção de micropartículas para serem utilizadas como aditivos e incorporadas em compósitos tem se concentrado principalmente em fontes como argila, sílica e outros materiais inorgânicos. Entretanto, os polímeros reforçados com celulose microfibrilada ou seus derivados têm atraído a atenção de muitos pesquisadores devido a sustentabilidade e os ganhos das propriedades mecânicas, térmicas, em virtude principalmente do tamanho micrométrico e da alta cristalinidade da celulose incorporada. Os compósitos com celulose em tamanho micro adicionada a matrizes poliméricas podem ter suas propriedades mecânicas melhoradas quando comparados a polímeros puros (MACHADO *et al.*, 2014).

As microfibras utilizadas em compósitos ganharam atenção especial devido à multifuncionalidade da celulose, especialmente pela possibilidade de alterações químicas e físicas em sua estrutura. As alterações físicas nas fibras de celulose incluem o aumento da rugosidade, redução da superfície, tamanho da fibra ou diâmetro, aumento da interface entre a fibra e a matriz polimérica (ZIMMERMANN *et al.*, 2016).

A CMF também pode ser utilizada para a produção de compósitos utilizando matrizes termofixas sem qualquer uso de solvente orgânico ou modificação da interface do material. Nos seus estudos, Yan *et al.* (2016) produziram celulose microfibrilada produzida a partir de celulose com alto teor de lignina visando a confecção de compósitos de matriz termofixa de poliéster. Os autores verificaram que após a polimerização da resina, microesferas termofixas são formadas em volta da celulose microfibrilada. A estrutura da rede porosa persiste após a secagem convencional em um forno, produzindo um material poroso.

É possível também a produção de celulose microfibrilada a partir de resíduos agroindustriais. Chuayplod e Aht-ong (2018) produziram celulose microfibrilada de resíduos de serragem de madeira. Os autores realizaram o processo de branqueamento e depois a hidrólise ácida do material utilizando o ácido clorídrico e o sulfúrico. Visando a comparação dos efeitos do tipo ácido e o material produzido. Foram avaliados as propriedades do material obtido, tais como grupos funcionais, grau de polimerização (DP), índice de cristalinidade (IC), estabilidade térmica e morfologia. A análise por XRD, indicou a estrutura de celulose nativa do tipo I. Verificou-se que nas mesmas condições,

o uso de ácido clorídrico para preparar celulose microcristalina proporcionou maior grau de polimerização e estabilidade térmica em comparação ao ácido sulfúrico.

1.2- PARTE EXPERIMENTAL

1.2.1- Obtenção da celulose microfibrilada

A Figura 1.3 descreve todas as etapas de obtenção e caracterização da celulose microfibrilada. Logo depois, será descrito detalhadamente cada procedimento experimental empregado.

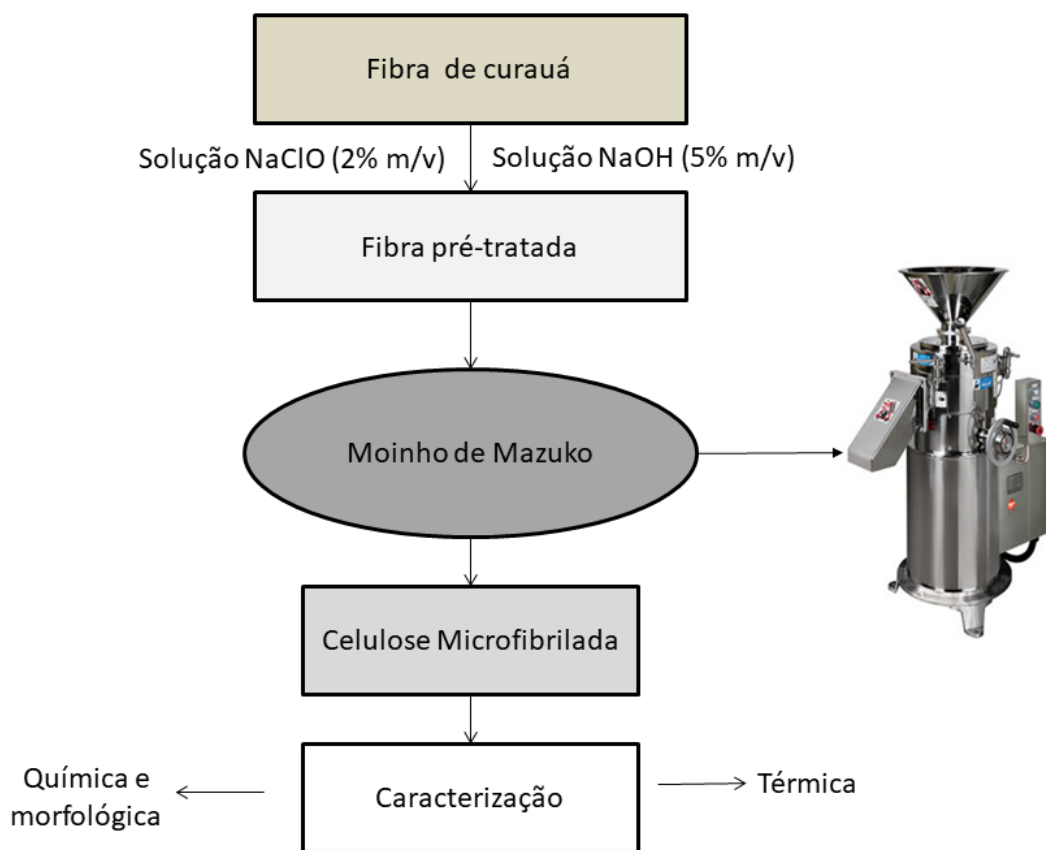


Figura 1.3: Fluxograma esquemático da metodologia empregada para produção da CMF e as caracterizações.

As fibras *in natura* foram penteadas e cortadas em comprimentos de 25 mm. Depois foram imersas em solução de NaClO na concentração de 2% v/v. As fibras ficaram submersas durante 5 h na proporção de 15:1 (solução:fibra). Depois deste período, elas foram lavadas em água destilada até o pH neutro, secas em temperatura

ambiente por 48 h e em estufa por 12 h a 60°C. Depois de secas, as fibras tratadas com NaClO foram imersas em solução de NaOH 5% m/v por 2 h a 50°C com agitação. Usou-se a proporção 10:1 (solução:fibra). Depois do tempo de mercerização, as fibras foram lavadas em água destilada até pH neutro, secas em temperatura ambiente por 48 h e em estufa à 60°C por 12 h (SOUSA, 2016 e OLIVEIRA, 2016).

A fibra pré-tratada foi suspensa em água (3% m/v) e então a CMF foi obtida utilizando um moinho de rebolos, Masscolloider Masuko Sangyo, modelo MKCA6 – 2J da Universidade de Caxias de Sul (UCS). O equipamento foi acoplado a uma bomba de recirculação e o tempo de moagem foi de 4 h e a velocidade de operação do moinho de 1500 rpm. A suspensão foi passada pelo moinho 200 vezes (ciclos) (ZIMMERMANN, 2016).

1.2.2- Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (JEOL - JEM 2100) foi utilizada para a caracterização morfológica da CMF. Este microscópio está disponível no Departamento de Biologia do Laboratório de Microscopia da Universidade de Brasília (UnB). A celulose microfibrilada foi diluída em água, a suspensão aquosa foi colocada em um *grid* de carbono sobre peneira de cobre de 300 *mesh*. Esta foi seca à temperatura ambiente, seguido de aplicação de 2% (m/v) de acetato de uranila. Após a análise, as dimensões (comprimento/ diâmetro) das amostras foram determinadas usando o programa ImageJ.

1.2.3- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os materiais analisados por esta técnica nas referidas condições foram as fibras *in natura* de curauá e a fibras pré-tratadas, sendo a superfície recoberta com ouro utilizando-se um metalizador por um tempo de exposição de 3 min antes das análises. A análise de MEV foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura da marca SHIMADZU, modelo Superscan SS-500, com uma tensão de aceleração de 15 kV.

Já para a caracterização micrográfica da CMF foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Super Scan SSX-550 de marca Shimadzu da Universidade de Caxias do Sul (UCS). O objetivo de se fazer essa análise foi para obter

imagens dos micromateriais formados, de modo que fosse possível a determinar o tamanho e a forma da CMF.

1.2.4- Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC) das fibras

As análises de TGA e DSC foram realizadas em um analisador simultâneo TGA-DSC da TA Instruments, modelo SDT Q600 da Universidade de Brasília – FGA - Gama. As análises foram feitas em cadinho de alumina com um massa aproximada de 10 a 20 mg de amostra em uma faixa de temperatura de 30 a 500°C sob atmosfera de N₂ (fluxo de 100 mL.min⁻¹) e razão de aquecimento de 10°C. min⁻¹. A análise termogravimétrica e a sua derivada termogravimétrica (DTG) fornecem informações sobre a natureza e a extensão da degradação térmica das fibras e da celulose microfibrilada. Já a calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica em que mede o fluxo de calor associado a cada evento térmico quando o material é submetido à uma programação controlada de aquecimento.

1.2.5- Difratomia de raios-X (XRD) das fibras

As análises de difração de raios-X foram realizadas utilizando um difratômetro marca RIGAKU modelo ULTIMAIV do Departamento de Geologia da Universidade de Brasília (UnB) (Laboratório de DRX) no modo de reflexão com um ângulo incidente de 1.54 Å, radiação de CuKα, sob 2θ de 5 a 50° e velocidade de varredura 3°.min⁻¹. O índice de cristalinidade das amostras foram determinados a partir do difratograma. O método empírico Segal *et al.*, (1959) foi usado para obter o índice de cristalinidade das amostras IC, como mostrado na equação (1.1):

$$IC (\%) = \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}} \times 100 \quad 1.1$$

Onde: I₂₀₀: intensidade dos picos cristalino; I_{AM}: intensidade do halo amorfo e IC é índice de cristalinidade. O espaçamento basal será calculado conforme a Lei de Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$.

1.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.3.1- Processo de tratamento das fibras de curauá

O processo de obtenção da CMF iniciou-se com o tratamento das fibras de curauá *in natura* utilizando solução de hipoclorito de sódio (NaClO) com concentração de 2% v/v para remoção de componentes amorfos. A hemicelulose amorfa foi facilmente hidrolisada nestas condições, sendo eliminada no tratamento. Já a lignina apresenta uma rede tridimensional que se quebra em fragmentos solúveis e de baixa massa molar (BARNETO, *et al.*, 2011).

No tratamento para a obtenção da celulose utilizou-se também uma solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) 5% m/v e obteve-se um rendimento de 77%, o que mostra que o método foi bastante eficaz em relação a produção de fibra de celulose pré-tratada. A adição de solução aquosa básica às fibras promovem a ionização do grupo OH a alcóxido. Este tratamento rompe as ligações de hidrogênio do grupo hidroxila presentes na estrutura da fibra, aumentando assim a rugosidade superficial. O tratamento remove certa quantidade de lignina e outros componentes que recobrem a superfície externa da parede celular da fibra, despolimerizando a celulose amorfa, removendo grande parte da hemicelulose das fibras (BELTRAMI; SCIENZA; ZATTERA, 2014).

Na Figura 1.4 temos a imagem das fibras de curauá antes e após o processo de tratamento das fibras.

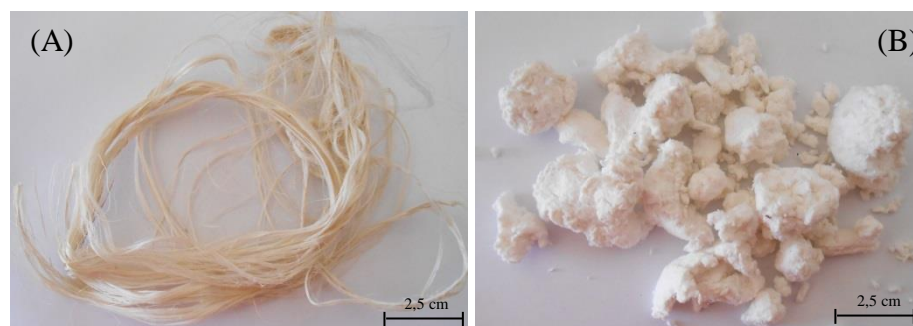


Figura 1.4: Fibra de curauá *in natura* (A) e a fibra pré-tratada (B).

Sousa, (2016) e Oliveira, (2016) determinaram a composição química das fibras pré-tratadas. Verificou-se que o componente mais abundante das fibras celulósicas, após o tratamento com NaClO 2% (m/v) e NaOH 5% (m/v), é a celulose com cerca de 71%

(m/m). O processo degradou preferencialmente a lignina e a hemicelulose, preservando a celulose. Neste estudo foi observado que o índice de cristalinidade das fibras pré-tratadas foi de 58,14% e superior a 28% em comparação as fibras de curauá *in natura*.

1.3.2- Caracterização das fibras e da celulose microfibrilada por análise termogravimétrica (TG)

A degradação e a estabilidade térmicas foram determinadas pelas curvas TG e DTG das amostras. Esta caracterização permitiu não só avaliar o limite de temperatura a que as fibras podem ser submetidas, mas também o nível de pureza das fibras. Foram avaliados o comportamento e estabilidade térmica das fibras de curauá *in natura*, fibras pré-tratadas e a CMF. As Figuras 1.6 e 1.7 mostram as curvas de TG e DTG das fibras. Todas as amostras apresentaram um evento térmico na faixa entre 50 a 100°C, provavelmente decorrente da perda de umidade das fibras (FENGEL e WEGENER, 2003). Observou-se que as fibras e a CMF são termicamente estáveis no intervalo de 100 a 200 °C. A partir desta temperatura inicia-se a degradação térmica das fibras e celulose microfibrilada que consiste na variação de massa mais elevada, que é concluído em aproximadamente 500 °C, com um pouco mais de 13% de resíduos, referente a componentes inorgânicos das fibras como pode ser confirmado pela análise das Figuras 1.5 e 1.6 (ROSA *et al.*, 2010).

Como podemos ver nas Figuras 1.5 e 1.6 não houve perdas significativas de massa da CMF em comparação a fibra *in natura* e a fibra pré-tratada, em seus trabalhos CHEN *et al.*, (2011) observaram o mesmo comportamento, para eles a composição química da celulose e a estrutura cristalina pouco influenciam na degradação térmica . Os macronutrientes como; a celulose, hemicelulose e a lignina devido às diferenças nas estruturas químicas, se decompõem em diferentes temperaturas (LEÃO *et al.*, 2017).

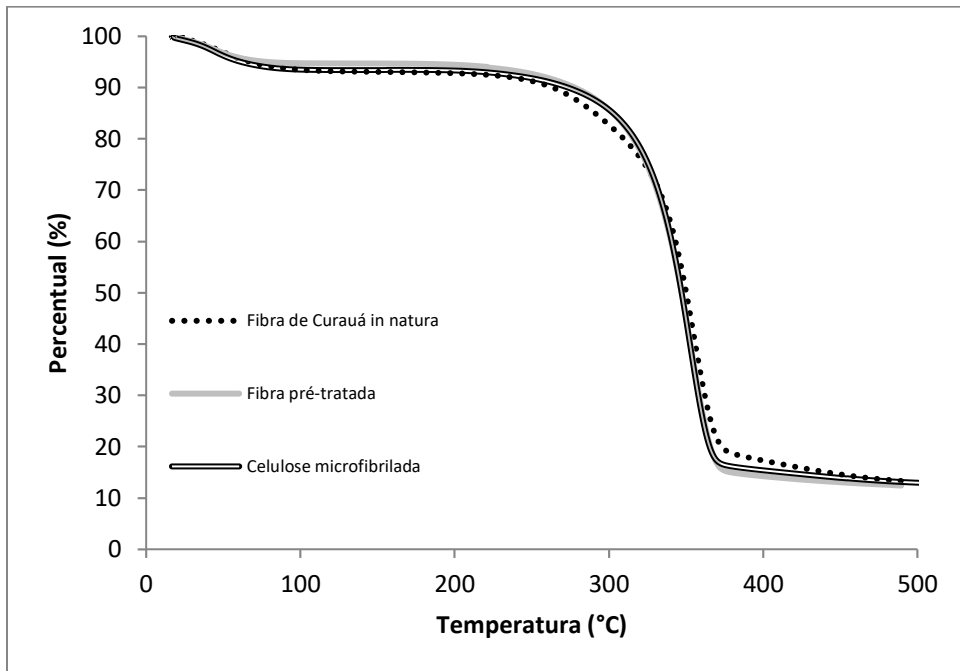


Figura 1.5: Curvas de perda de massa da fibra de curauá *in natura*, fibra pré-tratada e a celulose microfibrilada.

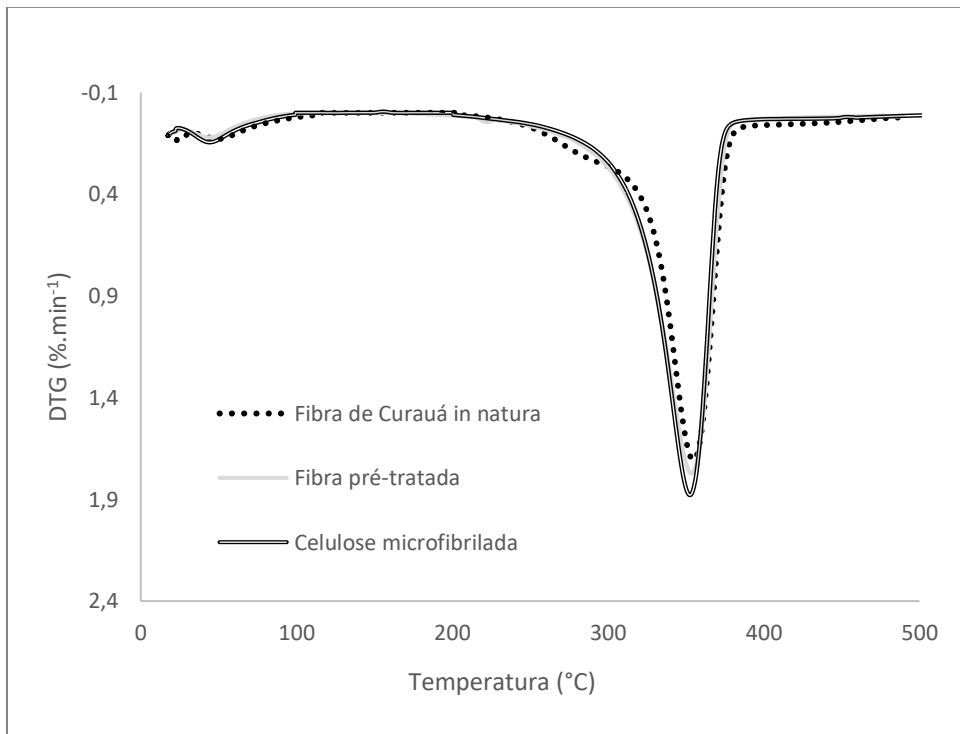


Figura 1.6: DTG das fibras e da celulose microfibrilada.

De acordo com as Figuras 1.5 e 1.6 a temperatura t_{onset} das fibras e a CMF foi de aproximadamente 220°C. A primeira perda de massa pode ser atribuída à decomposição da hemicelulose que ocorreu a entre 270 e 290 ° C, e essa perda pode ser relacionada à despolimerização da hemicelulose, como mostrado nas Figura 1.5 e 1.6 (LEÃO *et al.*, 2017). Já entre as faixas de temperatura de 300 a 350 °C, ocorre a segunda perda de massa. Nos estudos de Pereira *et al.* (2013) este pico pode está associado a celulose e a posterior à degradação térmica das hemiceluloses, devido à maior quantidade de energia necessária para a despolimerização da cadeia de celulose.

A inexistência de um pico de degradação térmica referente à lignina é devida, ao fato de sua decomposição térmica ocorrer em uma grande faixa de temperatura, enfatizando que que apenas uma fração se degrada em temperaturas inferiores a 450 °C (PEREIRA *et al.*, 2013).

A partir das análise de TGA e DTG, pôde-se relacionar os resultados de perda de massa entre 100 e 500°C, como também os picos de temperatura de degradação térmica das fibras, conforme a Tabela 1.3. A partir de 100°C observa-se que todas as fibras mantêm os mesmos patamares de perdas de massa, demonstrando que todas as fibras e a CMF têm estabilidades térmicas similares. A partir de 400°C 85% da massa de celulose é degradado para toda as fibras. Os picos de temperatura de degradação térmica da CMF é aproximadamente 345°C e as fibras *in natura* e tratada é torno de 350°C.

Tabela 1.3: Perda de massa das fibras em atmosfera de N₂.

Amostras	Perda de Massa (%)					Picos de Degradação Térmica (°C)
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	
Fibra <i>in natura</i>	7%	8%	18%	86%	88%	350
Fibra pré-tratada	7%	8%	18%	84%	86%	350
CMF	5%	7%	15%	85%	87%	345

1.3.3- Caracterização das fibras e da celulose microfibrilada por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises térmicas por DSC das fibras e da CMF estão mostradas na Figura 1.7. Nas curvas DSC da fibra *in natura* e da celulose microfibrilada, os resultados apresentaram dois eventos térmicos endotérmicos, um entre 50 e 100°C característico da evaporação da água e outro que começa em 200°C e vai até 380°C, característicos da decomposição destes materiais. Já para as fibras pré-tratadas temos 4 eventos térmicos também endotérmicos, demonstrando que o material possui componentes residuais.

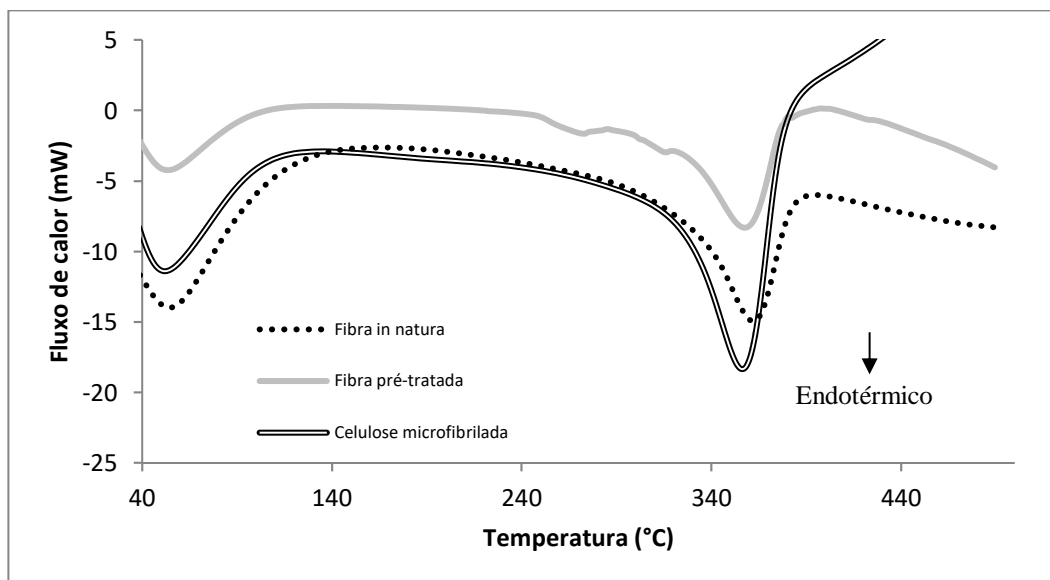


Figura 1.7: Curvas de fluxo de calor das fibras e da CMF.

Foram observados dois picos para a fibra de curauá *in natura* e a CMF, o primeiro (antes de 100°C) atribuído ao calor de vaporização da água e o segundo a decomposição térmica da celulose (antes de 400°C). Já para a fibra pré-tratada tem um evento antes dos 100 °C também atribuído a vaporização de umidade, outro em aproximadamente 270 °C correspondente a degradação de hemicelulose, outro acima dos 310 °C, possivelmente relacionada à despolimerização da celulose e por último um evento associado a degradação térmica da fibra (PAIVA *et al*, 2009).

A curva obtida para a CMF mostrou dois eventos significativos, o primeiro foi observado entre a 50 e 100°C, associado à perda de água, como citado anteriormente; o segundo, observado em T_{onset} abaixo de 322°C (HASSAN *et al.*, 2013).

De acordo com Mohammadkazemi; Azin e Ashori (2015), a CMF apresenta um segundo evento térmico. Entre 320 a 380°C, a decomposição das amostras resultou numa perda de massa significativa (70 a 80%). Evento este possivelmente associado à degradação da celulose, incluindo despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas, como citado por Salvi (2010) e Stumpf (2012). Deste modo, notou-se que as temperaturas dos picos de degradação foram pouco afetadas pelo processo de tratamento das fibras de curauá, como também pelo processo de desfiliação mecânica.

1.3.4- Difratomia de Raio-X (DRX) das fibras

Os resultados da análise de DRX das fibras de Curauá, fibra pré-tratada e celulose microfibrilada são apresentados na Figura 1.8.

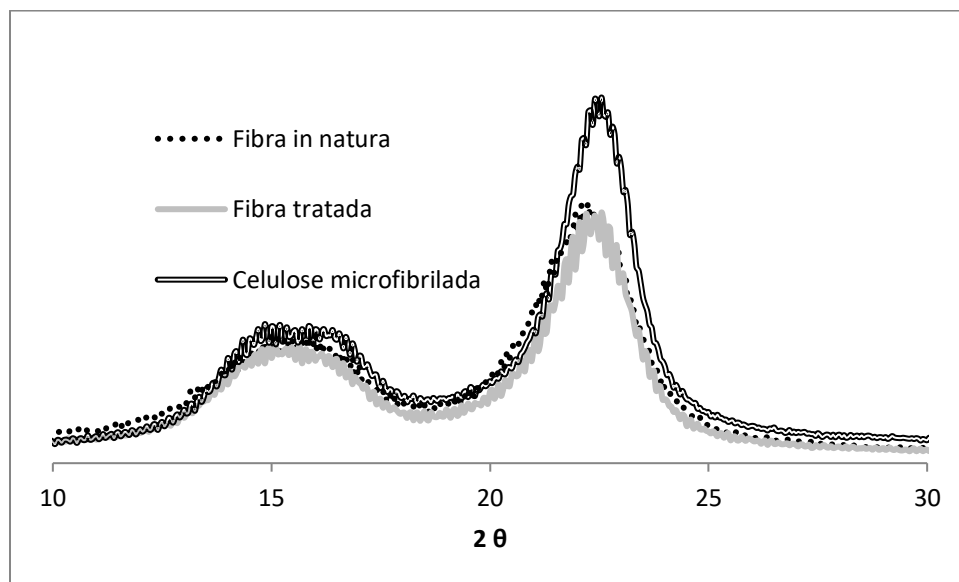


Figura 1.8: Difratogramas da fibra de curauá *in natura*, fibra pré-tratada e a CMF.

Nas fibras vegetais, a proporção entre as regiões cristalina e amorfa determina a cristalinidade da celulose, o que em conjunto com a orientação dos domínios cristalinos/ amorfos e as interações intracelular/ intercelular afetam as propriedades mecânicas das fibras (LENGOWSKI *et al.*, 2013).

De acordo com o Fengel e Wegener (2003), a celulose é uma estrutura cristalina muito organizada com ligações intra e intermoleculares fortes, o que confere rigidez e ao mesmo tempo flexibilidade à estrutura da planta. Então se fez necessário realizar tratamentos nas fibras com reagentes e desfibrilação mecânica visando aumentar a cristalinidade, o que se espera da celulose microfibrilada. A Figura 1.8 apresenta os difratogramas de raio-X relativos a fibra *in natura*, fibra pré-tratada e a CMF.

As fibras e a CMF apresentaram duas bandas distintas em $2\theta \approx 15,2^\circ$ e $22,9^\circ$. A banda a $2\theta \approx 15,2^\circ$ reflete as contribuições dos picos sobrepostos $14,8^\circ$ e $16,7^\circ$, o pico a $2\theta \approx 22,9^\circ$ está relacionado ao plano cristalino (200). Na fração cristalina, há uma pequena redução dos valores de cristalinidade após a desfibrilação mecânica nas fibras, com podemos verificar na Figura 1.9 Os valores do IC estão apresentados na Tabela 1.4.

Tabela 1.4 - Índice de cristalinidade calculado para as fibras e da CMF.

Material	Índice de Cristalinidade (%)
Fibra de Curauá <i>in natura</i>	50,75
Fibra de Curauá pré-tratada	54,69
CMF	63,16

Após o tratamento das fibras é observado um aumento do índice de cristalinidade (IC) em aproximadamente 8% para as fibras tratadas e 24% para a CMF, o que sugere um aumento da fase cristalina neste material, indicando que o NaClO, NaOH e a desbrilação mecânica promoveram a extração de componentes como lignina e hemicelulose, que são amorfos. Então, o tratamento e a desfibrilação mecânica são eficientes no aumento da cristalinidade das fibras e na produção de celulose microfibrilada. Corrêa *et al.* (2010), produziram celulose microfibrilada e nanofibras de celulose a partir de fibra de Curauá verificaram a partir de ensaio de DRX que aumentando a concentração da solução de NaOH na mercerização, ocorreu a diminuição dos teores de hemicelulose e lignina e, conseqüentemente, o aumento da celulose. A mercerização das fibras *in natura* com soluções de NaOH influenciaram no índice de cristalinidade e estabilidade térmica dos materiais resultantes. Hassan e El-sakhawy (2005) encontram uma rede cristalina típica de celulose do tipo 1, produzido a partir da polpação de resíduos agrícolas, como, o bagaço de cana-de-açúcar, a palha de arroz e folhas de algodão.

O aumento de IC do material branqueado como também da CMF pode ser resultado da remoção de hemicelulose e lignina durante o tratamento químico das fibras. Além disso, observa-se na Figura 1.8, dois picos de difração principais em $2\theta = 15,2^\circ$ e $22,7^\circ$ para todas as amostras. Chuayplod e Duangdao (2018) em seus estudos verificaram resultados semelhantes e os autores revelaram padrões de uma forma cristalina típica de celulose I e apresentaram a maior intensidade de espalhamento em $22,7^\circ$.

1.3.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras

A celulose aparece como componente com a maior proporção na fibra, fato desejável, pois é a partir da celulose que será produzida a celulose microfibrilada. A Figura 1.9 apresenta as imagens de micrografia em MEV das fibras de curauá antes e após o processo de pré-tratamento. A superfície das fibras não tratadas usualmente apresenta cobertura de ceras e ácidos graxos naturais das próprias fibras e espera-se que os tratamentos alcalinos sejam eficazes na remoção desses constituintes, tornando a superfície das fibras mais rugosa (BRÍGIDA *et al.*, 2010). Verificou-se também desfibrilação das fibras de celulose, ou seja, pode ter havido a remoção da lignina, da hemicelulose e outras impurezas que envolviam e mantinham as fibrilas unidas.

No processo de tratamento das fibras de curauá observou-se alteração na coloração das fibras, de bege para branco (fibra pré-tratada), conforme a Figura 1.5. A técnica de pré-tratamento das fibras teve como objetivo a remoção da lignina através da formação do complexo, despolimerização e seus derivados para obtenção de um maior grau de pureza, levando as fibras pré-tratadas à coloração branca (PEREIRA *et al.*, 2011). Assim, nesta fase ocorreu a remoção de grande parte dos componentes amorfos (macromoléculas de lignina e hemicelulose) e de outras impurezas, ocorrendo oxidação dos grupos cromóforos presentes na lignina (PEREIRA *et al.*, 2011). Esta metodologia resulta em desfibrilação da celulose como também apresenta microfibrilas com um diâmetro menor conforme é mostrado no MEV. A lignina reage com o hipoclorito e dissolve, aumentando assim, o percentual de celulose na fibra pré-tratada (ROSLI *et al.*, 2013).

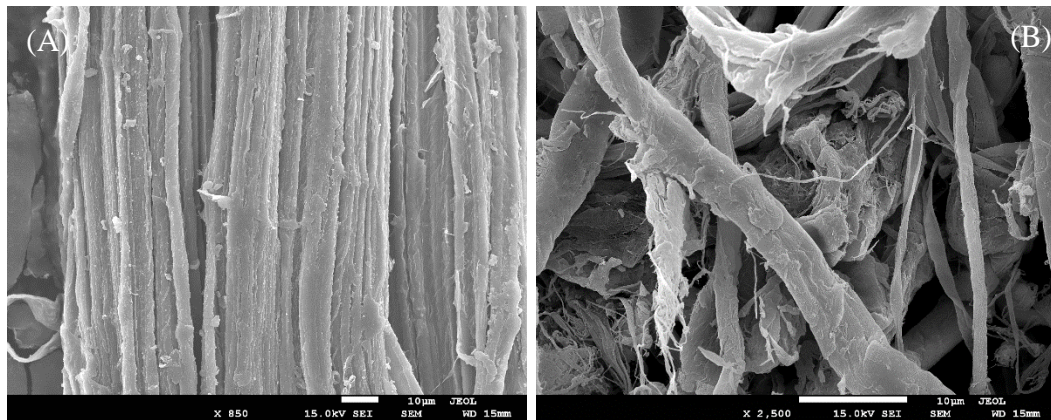


Figura 1.9: MEV das fibras de curauá antes (com os macronutrientes) (A) e após o tratamento (retirada dos macronutrientes e desfibrilação) (B).

A Figura 1.10 mostra a micrografias obtidas por MEV-FEG e MET para as fibras de celulose, após a desfibrilação mecânica e secagem. Em ambos os casos, após a moagem e secagem, é possível observar redução no tamanho das fibras em relação à original, e verifica-se a presença de fibras em escala micrométrica. O processo de desfibrilação mecânica desagregou a parede celular das fibras produzindo a celulose microfibrilada.

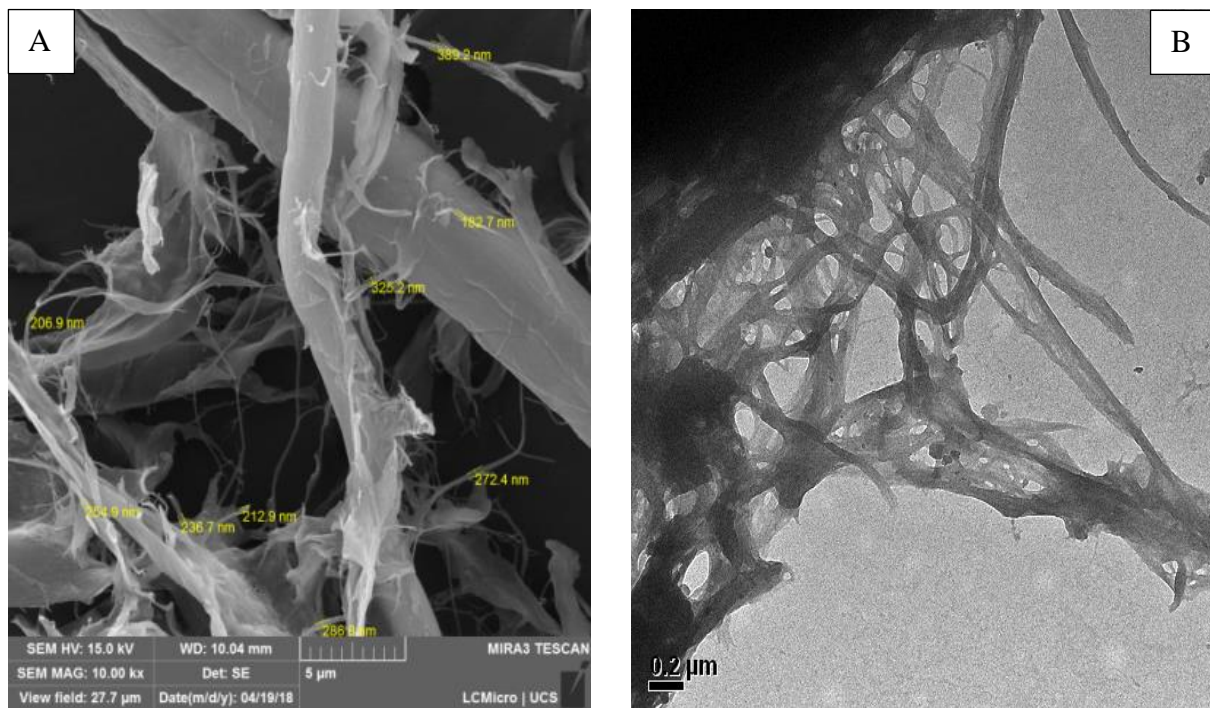


Figura 1.10: Micrografias de MEV – FEG (A) e MET (B) mostrando as dimensões e desfibrilação, resultando na CMF.

Os discos do moinho microfibrilador apresentam barras e sulcos contra os quais as fibras são submetidas a ciclos sequenciais de esforços nas fibras. No começo, as camadas primárias S_1 são desmembradas, o que resulta na exposição da camada S_2 (SILVA *et al.*, 2009). A Figura 1.11 mostra as camadas das fibras vegetais.

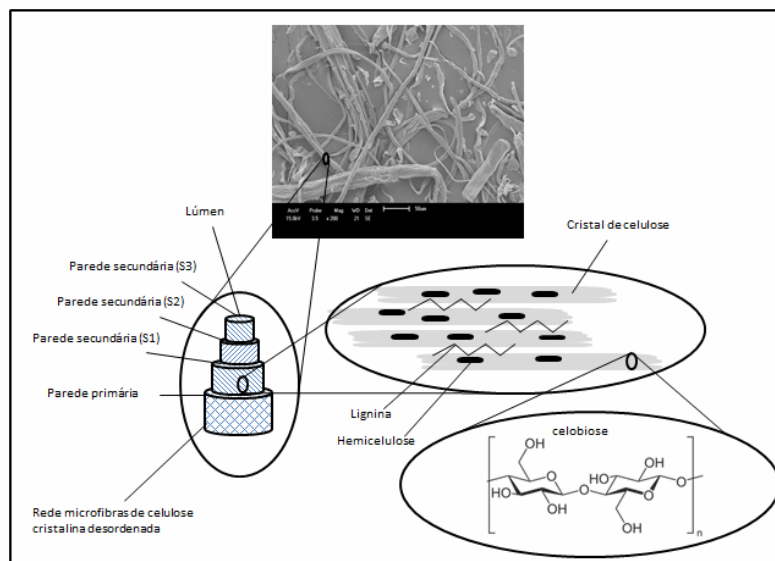


Figura 1.11: Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de celulose sem tratamento (SILVA *et al.*, 2009).

Sobre o processo de desagregação das fibras de celulose em celulose microfibrilada, Hamad (1997) em seu trabalho explicou que a delaminação inicia nas camadas mais externas da parede celular começando então pela parede primária e na seqüência ocorre a exposição das camadas da parede secundária: camada S_1 , S_2 e por último a S_3 , conforme a estrutura da parede celular vegetal mostrada na Figura 1.11.

Nakagaito e Yano, (2005) relataram em seus estudos como ocorre o processo de cisalhamento e refino das fibras celulósicas. Apesar de serem difíceis de visualização por técnicas de microscopia, eles afirmam que as microfibras consistem de um emaranhado de fitas, como mostrado pelo MEV-FEG na Figura 1.10. Estas quando torcidas no mesmo sentido do entrelaçamento, a resistência mecânica aumenta, e quando são torcidas em sentido contrário, a sua resistência é diminuída. As alterações das fibras são irreversíveis, com o aumento do seu potencial de ligação química por modificação de sua morfologia e tamanho (NAKAGAITO e YANO, 2005) .

O diâmetro da CMF foi entre 182 a 389 nm (D), este valor está de acordo com a literatura. A aglomeração devido às ligações de hidrogênio das microfibras se refere as cadeias de celulose onde há uma forte interação hidrofílica entre as cadeias de celulose.

1.4 – CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

O processo de tratamento das fibras de curauá utilizando NaClO e NaOH foi um método eficaz para obtenção de fibra de celulose, resultando em um razoável rendimento.

O pré-tratamento realizado sobre a fibra, bem como a desfibrilação pouco afetaram a estabilidade térmica dos materiais, o que indica que essa propriedade é preservada durante as etapas de obtenção da celulose microfibrilada. Além disso, a desfibrilação é eficiente reduzindo bastante as dimensões das microfibrilas podendo favorecer uma maior interação e aumento da superfície de contato com a matriz. A desfibrilação em conjunto com o pré-tratamento levam a obtenção de um material mais cristalino por promover a remoção de hemicelulose e lignina das paredes celulares da fibra de curauá.

CAPÍTULO 2 – Produção e caracterização dos compósitos e polímeros

2.1 – Introdução

Materiais do tipo compósitos são definidos a partir da combinação de dois materiais quimicamente diferente entre si, com uma interface separando os componentes. Esses materiais geralmente são usados com o objetivo de obter propriedades diferentes dos materiais encontrados isoladamente em cada constituinte.

Para que estes materiais tenham um bom desempenho, além do tipo, quantidade e orientação do reforço é necessário, além de uma boa aderência entre a matriz e o reforço. Entre os reforços destaca-se as fibras vegetais que, em geral, resistentes, apresentam baixo peso específico, possuem resistência à corrosão, não conduzem eletricidade e são biodegradáveis.

Então a partir desta premissa, o objetivo deste trabalho consistiu na produção de compósitos de PLA reforçados com celulose microfibrilada (CMF), visando substituir o polipropileno (PP) em materiais de uso transitório, como, utensílios domésticos descartáveis, produtos de higiene, fraldas, forros de calçados, revestimentos de portas, tapetes industriais, telhas residenciais e uso em preenchimento de travesseiros, edredons e colchões. Muitos estudos indicam que os polímeros biodegradáveis podem substituir com eficiência muitos termoplásticos usados em diferentes setores devido às suas qualidades únicas, melhor desempenho e fácil degradação. Diminuindo assim o impacto ambiental deste material em aterros sanitários e lixões e que possibilite ganho de propriedades mecânicas e térmicas.

Os compósitos reforçados com celulose microfibrilada (CMF) possuem propriedades exclusivas, por causa do tamanho micrométrico das fibras, quando comparado com os compósitos convencionais, devido também ao pequeno teor de reforço e a baixa densidade.

2.2- REVISÃO DA LITERATURA

2.2.1 – Poliláctico (PLA) versus polipropileno (PP)

O poliláctico (PLA) é um polímero bastante promissor na substituição de polímeros sintéticos como o polipropileno (PP). O PLA é um poliéster de ácido láctico, que vai de estruturas amorfas a semicristalinas, e é bastante versátil e obtido a partir de matérias-primas agrícolas renováveis, que são fermentados. Além de apresentar alta

performance mecânica quando comparados ao polietileno (PE) e o poliestireno (PS) (OROZCO *et al.*, 2009).

Já o PP é um polímero sintético, semicristalino que possui boas propriedades térmicas, químicas e elétricas. Apresenta uma elevada resistência a ruptura por flexão. Não é biodegradável e pode ser moldado facilmente por extrusão e injeção. No começo da década de 90, o PP assumiu a primeira posição como polímero mais consumido do mundo. O seu consumo cresce em torno de 6% ao ano e sua demanda mundial no ano de 2015 foi de 26,5% de termoplásticos (PETRY, 2016). O PLA e PP são produzidos de maneira distinta.

O PLA é produzido a partir de cana-de-açúcar, beterraba sacarina e milho. Na síntese existem dois métodos: a) policondensação direta de ácido láctico, conforme representada esquematicamente na Figura 2.1.; e b) polimerização por abertura do anel láctico, que é o dímero cíclico do ácido láctico, conhecido com lactíde conforme a Figura 2.2. A policondensação direta produz PLA com baixa massa molar. E a reação de polimerização por abertura do anel pode ser realizada no estado fundido ou em solução e produz materiais com alta massa molecular e excelentes propriedades mecânicas. O PLA tem um módulo de armazenamento, resistência à tração, elástico módulo e força de escoamento à flexão maior do que o PHB. No entanto, a degradação biológica do PLA ocorre a uma taxa muito mais lenta, mesmo sob condições ideais (isto é, temperatura, pH, umidade, etc.) (LOPERA-VALLE *et al.*, 2019).

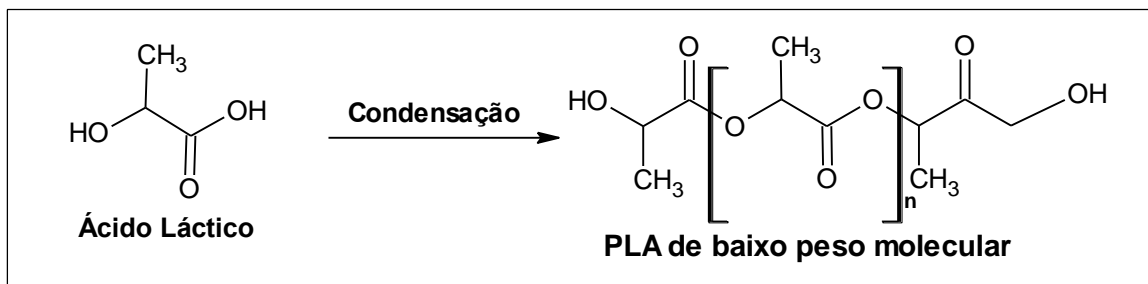


Figura 2.1: Reação de policondensação direta do ácido láctico.

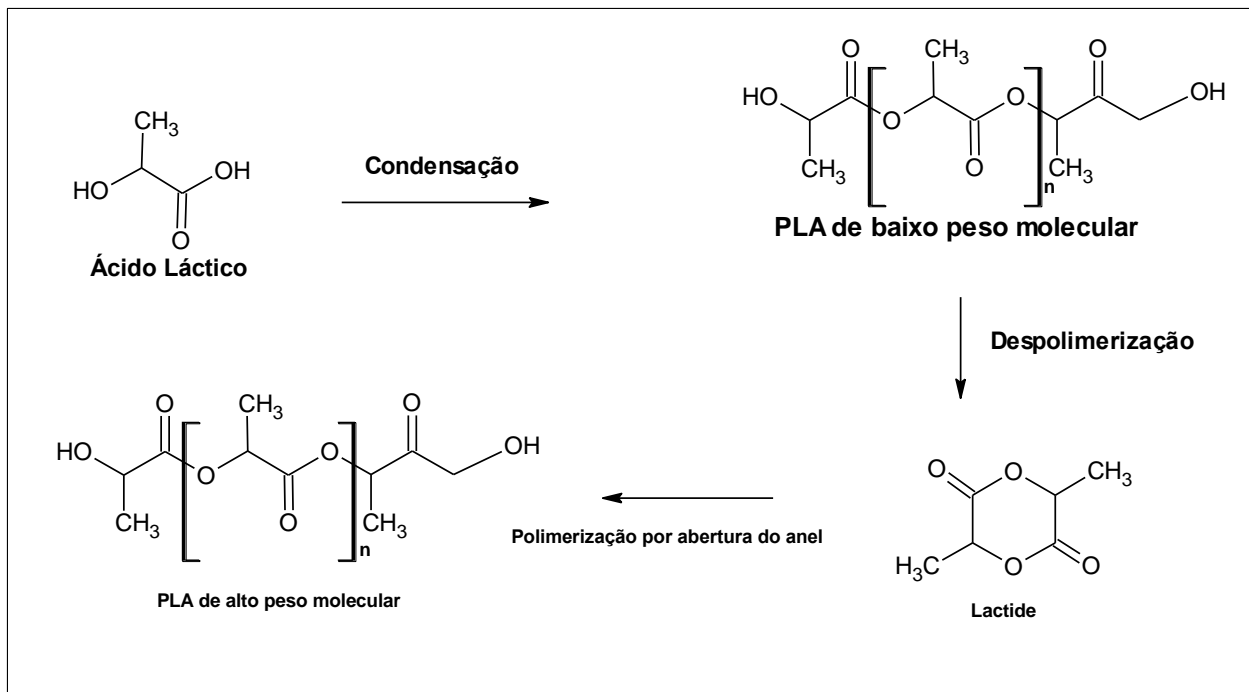


Figura 2.2: Polimerização por abertura do anel láctico.

Já o PP é produzido por meio de reações de polimerização do monômero propileno formando macromoléculas, conforme a Figura 2.3. O polímero é originado de um hidrocarboneto insaturado (propileno) de fórmula C_3H_6 , produzido a partir do craqueamento da nafta (derivado do petróleo) (D'AVILA e AHRENS, 1997).

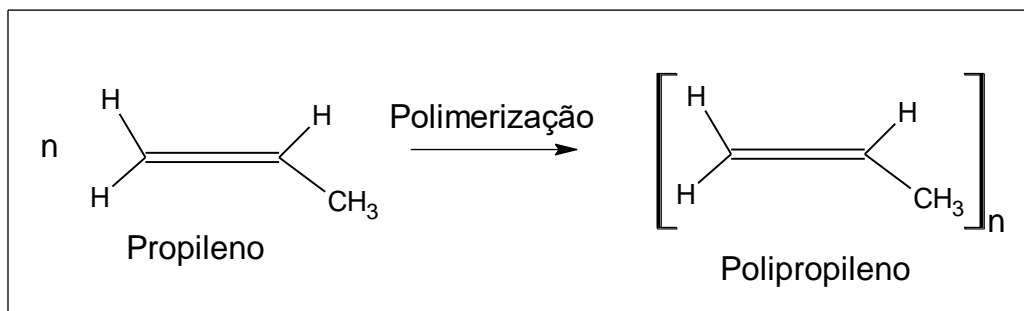


Figura 2.3: Reação de polimerização do polipropileno (PP).

Na Figura 2.4 tem a imagem do PLA (A) peletizado que será utilizado para produção dos compósitos neste trabalho. E na Figura 2.4 (B) tem a imagem do PP peletizado do tipo homopolímero, que será utilizado para comparação em relação aos compósitos de PLA.

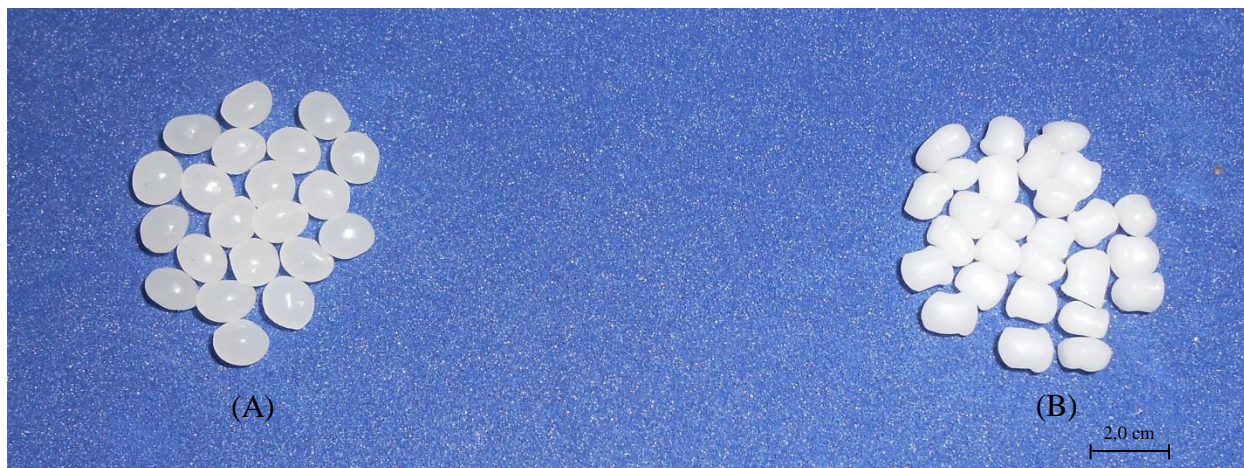


Figura 2.4: Matriz de PLA para a produção dos compósitos (A) e PP peletizado do tipo homopolímero (B).

A síntese do PLA apresenta inúmeras vantagens: pode ser obtido a partir de fontes renováveis e sua produção consome quantidades consideráveis de gás carbônico, contribuindo assim para o crédito de carbono. Além disso, é reciclável e compostável. Sendo, portanto uma alternativa do ponto de vista ambiental (PEREIRA; MORALES, 2014). Atualmente estuda-se a produção de PP utilizando matéria-prima renovável, a cana-de-açúcar. Este material é chamado de polipropileno verde (PP-verde) entretanto não é biodegradável (PASQUINI, 2005). Existem três tipos de PP: homopolímero, copolímero heterofásico e o copolímero randômico. Cada um desses tipos de polímeros tem aplicações específicas. O homopolímero é mais rígido e cristalino e é geralmente aplicado em peças automotivas sujeitas a altas temperaturas. O copolímero randômico se obtém pela adição de eteno ao propeno. Este permite uma otimização das propriedades ópticas e de impacto. Já o copolímero heterofásico é fabricado em duas etapas. Na primeira etapa se produz o homopolímero e então este material segue para um reator onde é realizada a copolimerização do propeno com o eteno. Então resulta-se em um copolímero com melhores propriedades de impacto (LIMA, 2011).

Na Tabela 2.1 temos as principais propriedades físicas, químicas e mecânicas e o custo por quilo dos polímeros utilizados neste trabalho.

Tabela 2.1: Propriedades físicas, mecânicas e custo da matriz do PP e PLA.

Propriedades	Poliácido Láctico	Polipropileno
Cristalinidade (%Xc)	37	40
Tensão em tração (MPa)	60	35
Deformação (%)	4,00	8,00
Módulo de elasticidade (GPa)	1,60	1,00
Temperatura de transição vítrea (°C)	50 a 80	-18
Temperatura de fusão (°C)	130 a 180	165
Custo R\$ (US\$)	14,00 (4,00)	8,00 (2,00)

Em 2015, o consumo anual per capita de polipropileno no Brasil foi de 5,2 kg, enquanto na Europa e nos Estados Unidos foi de 20,4 kg e 22 kg, respectivamente. No ano de 2018, o Brasil importou 190 mil toneladas de PP. Já o PLA, é produzido anualmente em torno de 350 mil toneladas no mundo, e é usado em uma gama de aplicações, desde do setor de embalagens, têxteis e eletrônicos até produtos farmacêuticos (PLASTICS INSIGHT, 2019). Segundo ABIPLAST (2019) a principal aplicação do PP é no setor alimentício, responsável por 32% do total. As principais aplicações nesse setor são em embalagens e utensílios domésticos. O setor de bens de consumo contribui com 17%, nas quais as principais aplicações são utilidades domésticas, embalagens e caixas. O setor de higiene pessoal e limpeza, entre eles a escova de dente, contribui com aproximadamente 9% do mercado. Atualmente o PP é o terceiro termoplástico mais vendido no mundo, abaixo apenas do polietileno baixa densidade e do PVC, representando vendas físicas em torno de 17 milhões toneladas/ano, com um valor superior a US\$ 11 bilhões/ano (PETRY, 2016). A proposta deste trabalho consiste em substituir parcialmente o PP por compósitos reforçado com celulose microfibrilada de curauá, com propriedades mecânicas semelhantes ou até mesmo superiores. Diminuindo assim o impacto ambiental deste material sobre o meio ambiente.

2.2.2- Compósitos poliméricos reforçados com celulose microfibrilada

Pesquisas para o desenvolvimento de novos materiais a partir de fontes renováveis estão em constante crescimento. A disponibilidade de polímeros naturais, com processo de produção menos oneroso, pode ser citada como uma justificativa importante. Um exemplo de biopolímero que apresenta essa vantagem é a celulose. O

interesse em usar partículas microfibras como materiais de reforço ou carga em matrizes poliméricas vem aumentando (CHERIAN *et al.*, 2011).

As interações de materiais micrométricos com a estrutura do polímero pode ocorrer em uma grande área superficial onde estas interações ocorrem é extremamente maior em comparação com os materiais de dimensões convencionais. Tais fatores determinam uma melhoria significativa das propriedades da fibra/ matriz, normalmente maior do que se verifica em compósitos tradicionais (GARCIA, 2003).

Os compósitos são constituídos por uma fase contínua chamada de matriz e a fase dispersa chamada de agente de reforço ou carga, conforme apresentado na Figura 2.5. A fase dispersa é aquela que contém o material de reforço, geralmente constituído por fibras. A matriz pode ser composta por materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos, bem como a fase de reforço (NETO *et al.*, 2006).

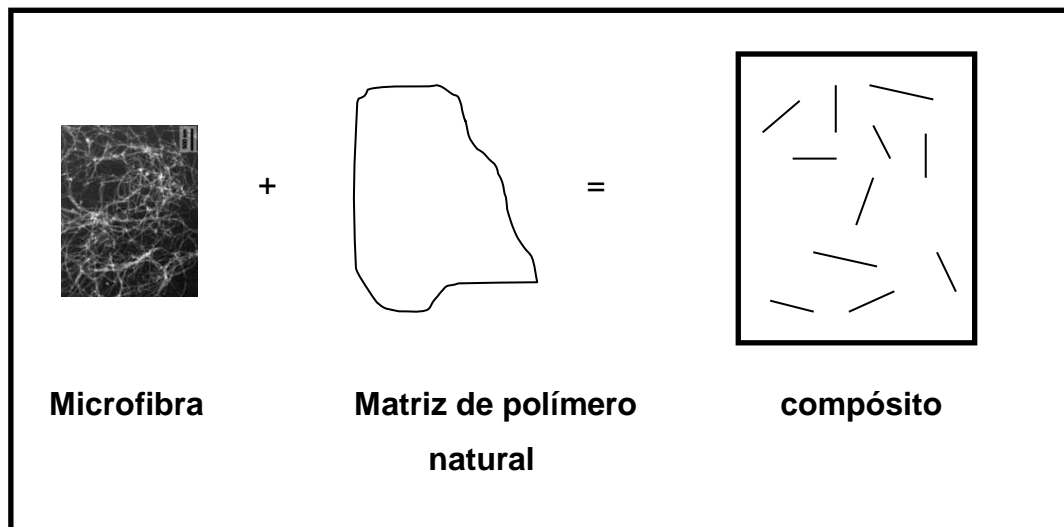


Figura 2.5: Representação geral de um material compósito com microfibras (POLETTO *et al.*, 2008).

As matrizes poliméricas são classificadas como termoplásticas e termorrígidas. Os materiais termoplásticos possuem sensibilidade ao calor, dependendo da estrutura química do monômero, sendo passível de remoldagens e facilmente reciclados. Já os polímeros termorrígidos são altamente reticulados (ligações cruzadas) que necessitam cura.

As fibras celulósicas oferecem a possibilidade de contribuir para o maior valor agregado ao produto final em razão da sustentabilidade e renovação, especialmente na

indústria automotiva, além de apresentarem um impacto ambiental menor durante o processamento (VELDE e KIEKENS, 2001).

Na escolha de fibras como reforço em compósitos, é indispensável a consideração de vários fatores como: custo e disponibilidade, efeito sobre as características de fluidez do polímero, propriedades físicas, estabilidade térmica, resistência química, abrasividade ou desgaste, biodegradabilidade, toxicidade, reciclabilidade, molhabilidade e compatibilidade fibra/ matriz polimérica (LEMOS *et al.*, 2014).

2.2.3- Propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos

O desempenho dos compósitos é fortemente influenciado pelas propriedades físico-químicas de seus materiais constituintes, sua distribuição, fração volumétrica e interação entre eles. Importantes ferramentas para a determinação das propriedades mecânicas são os ensaios de tração, flexão, impacto. Estes permitem obter valiosas informações sobre as características do material (LEÃO, 2016).

Os compósitos reforçados com celulose microfibrilada apresentam propriedades dependentes das características das cargas, da matriz polimérica e das interações matriz/ carga (SILVA *et al.*, 2009). Matrizes poliméricas de origem natural, como o PLA ou PHB (GINDL; KECKES, 2005) têm sido utilizadas no preparo de compósitos com materiais micro (cristais e fibras) de celulose. O processamento do material também pode influenciar as propriedades finais dos compósitos (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005). A utilização de matrizes polares facilita a formação de compósitos devido a alta estabilidade da dispersão coloidal dos materiais micrométricos em meio aquoso.

Quando um corpo de prova é submetido a um ensaio de tração, o equipamento de ensaio fornece um gráfico conforme a Figura 2.6 que exhibe as relações entre a tensão e as deformações ocorridas durante o ensaio. Este gráfico é chamado de diagrama tensão *versus* deformação.

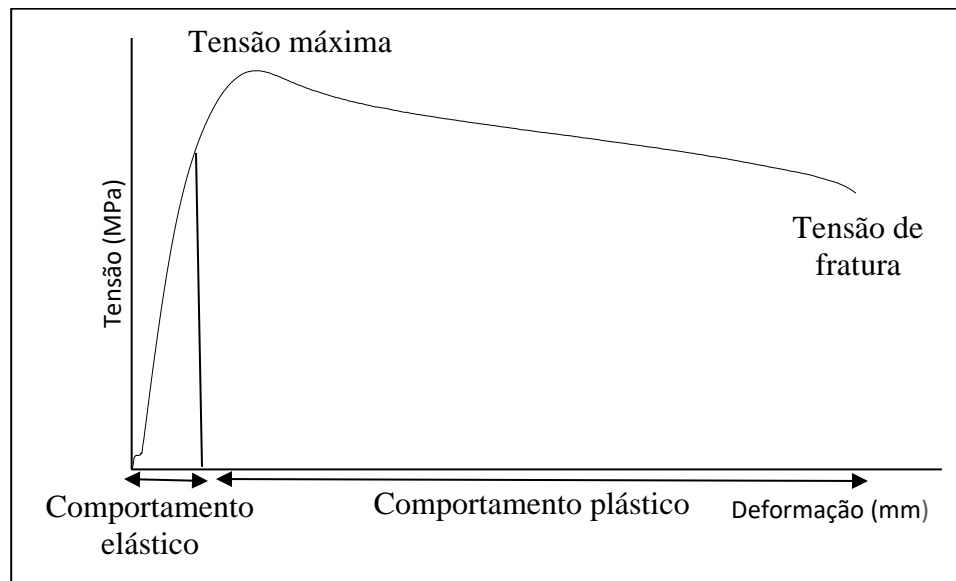


Figura 2.6: Diagrama de tensão e deformação para materiais poliméricos.

Em termos de comportamento mecânico, a região elástica, considerada a parte linear inicial do gráfico, possui comportamento reversível, ou seja, permite o retorno do corpo de prova a sua forma e dimensões originais, quando da ausência de carga aplicada.

O módulo de elasticidade possui como definição a medida da rigidez dos compósitos, e depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, da composição química e da estrutura cristalina. Portanto, quanto maior o módulo, menor será a deformação elástica e mais rígido será o material (CARDOSO, 2017).

A região plástica é definida a partir do fim da região elástica até a ruptura do compósito. Esta é considerada irreversível, ou seja, quando a carga é retirada, o material não recupera suas dimensões originais, fazendo com que os átomos/ moléculas se desloquem para novas posições em relação uns aos outros. Esta região prossegue até ser atingida uma tensão máxima denominada de limite de resistência. Essa tensão é anterior ao fenômeno de estrição do material. A região de ruptura é caracterizada pelo fenômeno da estrição, considerada uma diminuição da seção transversal do corpo de prova. É nessa região que ocorre a ruptura do corpo de prova e a deformação torna-se não uniforme, fazendo com que a força deixe de agir unicamente na direção normal à seção transversal do corpo de prova. Além disso, os compósitos poliméricos são

comumente classificados em dois grandes grupos: dúcteis e frágeis (CANEVAROLO Jr 2007).

Os compósitos produzidos a partir de materiais dúcteis experimentam grandes deformações antes de sofrerem ruptura ao passo que os frágeis evidenciam deformações muito menores, pouco ou nenhum escoamento. Assim, os compósitos frágeis, ao contrário dos dúcteis, tendem a sofrer rupturas bastante bruscas, sem qualquer “aviso”, chegando até mesmo a romperem sob altas tensões (REDIGHIERI e COSTA, 2006). Por fim, a técnica de ensaio de tração demonstra grande importância para análise de compósitos. A estrutura e natureza da interface fibra-matriz desempenham um papel importante nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais compósitos, porque é através da interface que ocorre a transferência de carga (energia) da matriz para a fibra (REDIGHIERI e COSTA, 2006).

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas tem ganhos significativos de propriedades mecânicas em comparação ao material puro. Esta constatação foi observada nos estudos de JESUS, (2015), o autor produziu compósitos de PS reforçados com 10 e 20% (m/m) de fibras de celulose de bagaço de cana-de-açúcar. Os compósitos reforçados com as fibras naturais foram avaliados por propriedades mecânicas de tração, flexão e dureza. Foi observado que a adição de fibra de celulose ao poliestireno possibilitou um melhoramento das propriedades mecânicas de flexão, tração e dureza em comparação ao PS reciclado.

Já o ensaio de flexão foi adotado com o objetivo de determinar a resistência à flexão de ruptura e o módulo de elasticidade à flexão dos compósitos. A grande vantagem do ensaio de flexão é a de permitir utilizar corpos de prova mais fáceis de preparar do que os corpos de prova para o ensaio de tração. No entanto, para materiais muito frágeis, os resultados obtidos apresentam grande dispersão, de modo que nestes casos devem realizar-se sempre vários ensaios para estabelecer um valor médio (GAVA *et al*, 2004).

O ensaio de impacto permite estudo dos efeitos de cargas dinâmicas em materiais poliméricos, compósitos, nanocompósitos, metálicos ou cerâmicos. O impacto representa um esforço de natureza dinâmica, porque a carga é aplicada de maneira repentina e abrupta. O ensaio de impacto Izod foi adotado para determinar a resistência ao impacto conforme a norma ASTM D256 (2000).

Neste ensaio além da força aplicada, a velocidade de aplicação traduz-se em energia. O método mais comum para ensaiar materiais nancompósitos e compósitos poliméricos é o do golpe, desferido por um peso em oscilação. A variação energética corresponde à energia absorvida pelo material. No ensaio de impacto, a altura inicial, a massa do martelo e a aceleração da gravidade são conhecidas. A única variável desconhecida é a altura final, que é obtida no ensaio (CANEVAROLO Jr 2007).

2.2.4- Correlação Digital de Imagem (DIC) aplicada a avaliação estrutural de compósitos

O método da Correlação Digital de Imagens (DIC) é uma técnica óptica para medição de deformação dos materiais. O DIC tem sido amplamente aceito e comumente usado como uma ferramenta poderosa para o estudo da deformação superficial no campo da mecânica dos sólidos experimentais, comparando as imagens digitais da superfície da amostra no estado deformado e não deformado, respectivamente (LIU et al., 2017).

O DIC é amplamente utilizado para determinar dados do campo de deformação de polímeros e compósitos. A técnica é bastante utilizada em caracterização mecânica (resistência a tração, módulo de elasticidade e coeficiente do poisson) por meio de ensaio da tração acoplada ao DIC (GURUSIDESWAR; VELMURUGAN; GUPTA, 2016).

O funcionamento da técnica consiste em comparar uma imagem digital da superfície de um corpo de prova deformado com a imagem original, usando uma função matematicamente bem definida de correlação com base em um subconjunto de *pixels*, o que permite determinar o deslocamento ocorrido entre os dois estados, antes e após a deformação (SANTOS *et al.*, 2015). Tem a vantagem de não envolver contato, fazendo uso de uma simples configuração óptica, não mostrando sensibilidade à iluminação nem vibração, e sua natural ligação com o processamento de imagens permite processar uma maior quantidade de dados com rapidez e precisão (LIU *et al.*, 2017).

A superfície do material deverá ser texturizada e não deverá ter uma orientação periodicidade. Uma forma para resolver este tipo de problema consiste de aplicação de um *speckle* aleatório (micro-superfície) (Figura 2.7), que se trata da impressão de pontos sobre a superfície do corpo de prova, e se deforme sem interferir nas propriedades mecânicas.

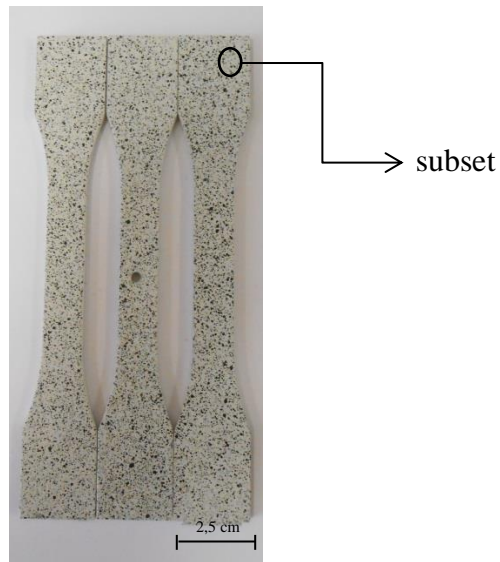


Figura 2.7: Speckle aleatório (micro-relevo superficial transmitido por onda espalhada) para aumentar o campo de deslocamento.

As imagens de DIC são captadas por sistemas e câmeras digitais de alta precisão, que possuem sensores, conforme a Figura 2.8. Os sensores dessas câmeras são constituídos por pequenos elementos, sensíveis à luz, denominados pixels. Quando uma imagem é capturada, cada pixel representa três números (chamados de componentes de cores Y, Cb e Cr) na proporção da quantidade de luz refletida do objeto fotografado (SANTOS *et al.*, 2015).

Os índices Y, Cb e Cr representam a luminosidade ou brilho, tonalidade de azul e tonalidade de vermelho, respectivamente. O sistema de correlação de imagem digital deve ser capaz de interpretar diferentes intensidades de luz, bem como gravar padrões de escalas de cinza para cada pixel, de modo que cada ponto seja único (SANTOS *et al.*, 2015).

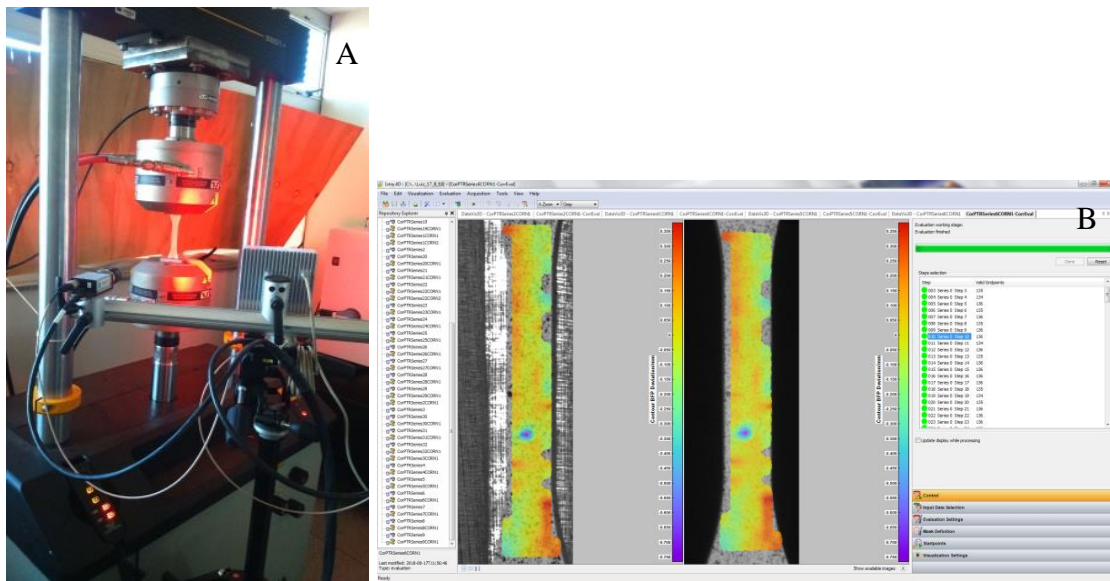


Figura 2.8: Sistema de captação de imagens digitais (A) e o programa ISTR4 4D utilizado para extração dos dados DIC.

Para o DIC, no mínimo três funções devem existir no sistema, conforme indicado no trabalho de Skarżyński *et al.*, (2011), sendo elas: campo de intensidade da imagem, função de correlação e função de interpolação. O campo de intensidade da imagem atribui a cada ponto no plano da imagem um valor escalar que representa a intensidade da luz (componente Y) do ponto correspondente no espaço físico. Este também indica os níveis de cinza que representam o ponto, podendo os mesmos variar numericamente entre 0 (preto) e 255 (branco) para uma imagem de 8 bits.

A determinação do campo de deslocamentos é obtida pela correlação entre o padrão aleatório da imagem de referência e a sua imagem transformada. Esta operação é realizada para todos os padrões que se encontram no centro da rede virtual da imagem inicial, de modo a obter todo o campo de deslocamentos de cada elemento da rede (ROMEIO, 2013). O ensaio de DIC deve ser realizado com câmeras de alta resolução, a fim de aumentar a confiabilidade da técnica. A precisão dos deslocamentos medidos, é limitada pelo número de pixels dentro da imagem e da dimensão das regiões (subconjuntos) (OBERG & ANFLOR 2017) .

Para resolver este tipo de problema, usa-se não apenas um pixel de referência, mas uma vizinhança de $m \times n$ pixels em torno desse. Essa região, instituída regularmente

como *subset* (Figura 2.7), fornece informação adicional e uma distribuição de intensidades de maior singularidade. O deslocamento pode depois ser verificado através da procura da região na imagem deformada que apresenta a mesma (ou a mais próxima) distribuição de intensidades do *subset* (OBERG & ANFLOR 2017).

O DIC é uma ferramenta bastante eficaz para o estudo das propriedades de tensão/ deformação e os mecanismos de falha para materiais com propriedades mecânicas altamente anisotrópicas. Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibra de vidro e fibra de carbono foram caracterizados por Correlação Digital de Imagem (DIC) e percebeu-se ganhos significativos nas propriedades tensão, compressão e cisalhamento (MAKEEV *et al.*, 2012).

O DIC também pode ser utilizado para determinar o fator de intensidade de tensão para fissuras em compósitos ortotrópicos. A expansão do deslocamento é derivado de uma solução existente para campos de deformação. Foram utilizados o DIC em painéis compósitos de fibras unidirecionais sob carga de tração. O método mostrou ser bastante eficaz para estudar fraturas em compósitos (MOGADPALLI e PARAMESWARAN, 2008).

2.3- PARTE EXPERIMENTAL

2.3.1- Processamento dos polímeros e dos compósitos

A Figura 2.9 descreve as etapas necessárias para obtenção dos compósitos.



Figura 2.9: Fluxograma esquemático da metodologia empregada para produção e caracterização dos compósitos.

A troca de solvente foi utilizada, pois a celulose microfibrilada (CMF) estava em suspensão com água, então se fez necessário trocar a água da suspensão por um solvente compatível quimicamente com o poliácido láctico (PLA). O PLA foi a matriz natural utilizada para a produção dos compósitos. O solvente escolhido para a troca foi o triclorometano (clorofórmio) devido a melhor afinidade com a matriz do polímero estudado. Adicionou-se o clorofórmio à suspensão e realizaram-se as centrifugações, de modo que a água presente na suspensão fosse substituída por clorofórmio.

Para a solubilização do polímero utilizou-se também o clorofórmio. Dissolveu-se 100 g de PLA em pó em 300 mL de triclorometano. A mistura ficou em repouso por 24 h, em seguida foi submetida a uma agitação de 1 h.

Uma mistura com alta concentração de CMF foi obtida e posteriormente misturada com o polímero puro a fim de atingir a composição pretendida para os compósitos. Para a obtenção da mistura concentrada, primeiramente foi realizada a mistura da suspensão da CMF e clorofórmio ao polímero solubilizado, em agitador com hélices cisalhantes durante 30 min. Em seguida a mistura foi submetida à secagem a temperatura de 80°C durante 24 h, em uma estufa da marca Quimis Aparelhos Científicos Ltda, modelo B252.

A matriz de PLA e a mistura concentrada (PLA + CMF) foram trituradas em moinho de facas e submetidas a uma pré-mistura em extrusora mono-rosca (marca SEIBT, modelo ES 35FR, na Universidade de Caxias do Sul - UCS), visando o aumento a uniformidade de distribuição da celulose microfibrilada nos compósitos. As proporções em massa de CMF adicionada ao PLA foram de 0,5% e 1,5% (m/m). Os polímeros (PP e PLA) sem adição de fibras foi processado nas mesmas condições para comparações posteriores. As temperaturas nas diferentes zonas de aquecimento variaram de 120°C a 185°C com a velocidade de rotação da rosca de 150 rpm.

Os materiais poliméricos foram triturados em moinho de facas (marca Primotecnica, modelo 1001) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). O material triturado então foi novamente extrudado em extrusora dupla-rosca (marca MH Equipamentos modelo COR 20-32-LAB) também da UCS. A extrusora operou com oito zonas de aquecimento, que variaram de 120 a 180°C, com rotação da rosca de 150 rpm para os compósitos e os polímeros. Os corpos de prova foram produzidos por sistema de injeção em injetora (marca Himaco, modelo LHS 150-80 da Universidade de Caxias do Sul - UCS). Foram produzidos corpos-de-prova para realização de ensaios mecânicos, reológicos, térmicos e morfológicos.

2.3.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os materiais utilizados para este ensaio foram os polímeros e os compósitos, sendo a superfície recoberta com ouro utilizando-se um metalizador por um tempo de exposição de 3 min antes das análises. A análise de MEV foi realizada em um

microscópio eletrônico de varredura da marca SHIMADZU, modelo Superscan SS-500, com uma tensão de aceleração de 15 kV.

Já para a caracterização micrográfica da celulose microfibrilada (CMF) na matriz polimérica de PLA foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Super Scan SSX-550 de marca Shimadzu da Universidade de Caxias do Sul (UCS). O objetivo de se fazer essa análise foi para obter imagens da interface no material compósito, de modo que fosse possível a determinar o tamanho e a forma da CMF.

2.3.3- Análise de termogravimétrica (TGA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos materiais

As análises de TGA e DSC foram realizadas em um analisador simultâneo TGA-DSC da TA Instruments, modelo SDT Q600 da Universidade de Brasília – FGA - Gama. As análises foram feitas em cadinho de alumina com um massa aproximada de 10 a 20 mg de amostra em uma faixa de temperatura de 30 a 500°C sob atmosfera de N₂ (fluxo de 100 mL.min⁻¹) e razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

Sendo X_c o índice de cristalinidade em %, ΔH_f *polímero* a entalpia de fusão de polímero, em J.g⁻¹, $\Delta H F^\circ$ a entalpia de fusão do polímero teoricamente 100% cristalino, que corresponde a 93,7 J/ g para o PLA e w é o percentual mássico de PLA no compósito.

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f \text{ polímero}}{w \cdot \Delta H F^\circ} \cdot 100 \quad 2.1$$

2.3.4- Análise termo dinâmico-mecânico (DMA)

Amostras retangulares de 25 x 5 x 4,05 mm foram usadas para as análises dinâmico-mecânicas. Estes foram adquiridos a partir de corpos de prova de tração. O equipamento usado para o ensaio foi um Perkin Elmer da Universidade de Alberta no Canadá, operando no modo de flexão, partindo de 20°C até 150°C com taxa de aquecimento de 3°C/ min.

2.3.5- Ensaios de tração acoplado ao DIC dos compósitos e o dos polímeros

Foram utilizados os testes de tração monitorados com o DIC para determinar o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson para os compósitos e os polímeros. Os testes foram realizados de acordo com a norma ASTM 638 (ASTM, 2000). Os testes foram realizados em uma máquina universal de ensaio mecânico Instron modelo 8801 equipado com uma célula de carga de 100 kN da Universidade de Brasília (UnB). A velocidade de ensaio foi de 1 mm/ min. As imagens do DIC foram coletadas em intervalos de 1 s. A primeira imagem foi tirada manualmente e as seguintes imagens foram coletadas automaticamente.

A técnica de DIC foi usada com a finalidade de obter medidas dos campos de deformação dos corpos de prova dos polímeros e compósitos enquanto são submetido a esforço até a completa ruptura do material. Na Figura 2.10, obtida a partir do software Istra4D, é possível observar o procedimento realizado para obter o valor médio da deformação lateral e a deformação longitudinal dos compósitos e os poliméricos.

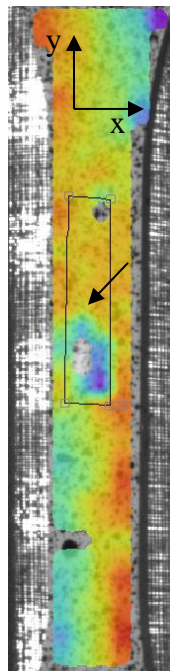


Figura 2.10: Região de interesse (RDI) em DIC para os compósitos e polímeros.

Neste procedimento, é realizado em uma região retangular da área útil do corpo de prova e dentro do local aonde ocorreu a fratura do material. Nesta área ocorreu uma grande variedade de direções no gradiente de deformação, por isto foi desenhada no

formato retangular. Desta área retangular foram obtidas as médias das deformações nas duas direções “x” e “y”. A partir da Equação 2.1 foi realizado o cálculo, usando as deformações obtidas pelo método de Lagrange tangencial do software Istra4D, para a obtenção do coeficiente de Poisson do corpo de prova, em que ν é o coeficiente de Poisson, ε_x é a deformação em x e ε_y é a deformação em y.

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y} \quad 2.2$$

2.3.6- Ensaio de flexão

Em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 2000 da Universidade de Caxias do Sul (UCS) foi realizado o ensaio de flexão 2 pontos para os polímeros e compósitos. A velocidade utilizada para o ensaio foi de 1,5 mm/ min. O ensaio de flexão foi feito de acordo com a ASTM D790 (ASTM, 2003). O ensaio foi realizado com 5 corpos de prova no qual foi aplicada a média aritmética entre os resultados numéricos dos ensaios realizados nos compósitos e os polímeros.

2.3.7- Ensaio de Impacto

Em uma máquina de impacto CEAST, (disponível na Universidade de Caxias do Sul – Laboratório de polímeros), os corpos de prova, em forma de barra com espessura de 3,2 mm e largura de 10,12 mm com entalhe, foram fixados verticalmente pela parte inferior sofrendo um impacto 2,75 J de energia de um martelo instrumentado em forma de pêndulo. Os testes de impacto Izod foram realizados segundo norma ASTM D 256 a 23°C.

2.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1- Desenvolvimento dos compósitos

O processamento pode influenciar nas propriedades dos compósitos e dos polímeros, alterando as propriedades mecânicas, térmicas, dinâmico-mecânicas e reológicas. Inicialmente foram produzidas a celulose microfibrilada a partir das fibras de curauá pré-tratadas. As fibras naturais *in natura* de curauá foram pré-tratadas quimicamente com NaClO e NaOH e posterior desfibrilação mecânica a partir do moinho

de fruição ultrafino. A suspensão aquosa de CMF, conforme a Figura 2.11, foi preparada de maneira que fosse possível misturá-los a seco junto com o PLA, secando a CMF a partir da liofilização e congelamento.



Figura 2.11: Suspensão de CMF após processamento em moinho Mazuko.

A secagem da celulose microfibrilada mostrou-se problemática, devido à sua tendência para aglomerar e formar ligações de hidrogênio, quando ocorre a evaporação da água. O processo de secagem da CMF (liofilização) é bastante importante para a confecção dos compósitos. As propriedades físicas, químicas e mecânicas tem relação com a dispersão da CMF na matriz polimérica de PLA. No entanto, a dispersão homogênea de CMF dentro da matriz de maneira contínua é de extrema importância para o ganho das propriedades físico-químicas e mecânicas dos compósitos.

A CMF tem uma forte tendência para auto-associação por causa da presença de grupos hidroxílicos superficiais que interagem de maneira interligada. Entretanto, essas interações entre as microfibrilas podem causar agregação durante a preparação dos compósitos, induzindo assim a perda da microescala e limitando o potencial mecânico. Devido a esta problemática fez necessário encontrar outro processo para incorporação da CMF na matriz polimérica (MARIANO; KISSI; DUFRESNE, 2014). A distribuição do reforço está associado com a homogeneidade do material, conforme a Figura 2.12.



Figura 2.12: Materiais extrudados em extrusora dupla rosca: Poliacido Lático (A), compósito reforçado com 0,5% de CMF (B) e compósito reforçado com 1,5% de CMF (C).

O processo de incorporação da CMF na matriz foi realizado com a celulose microfibrilada dispersas no polímero, realizando primeiro a troca do solvente (retirada da água e substituição por clorofórmio). Depois a dissolução da matriz de PLA em clorofórmio. E posteriormente, produção do mistura com alta concentração de CMF a partir do polímero dissolvido e a solução de CMF, ambos em clorofórmio. Na Figura 2.13 destaca-se a mistura com alta concentração de CMF produzida a partir da fibra pré-tratada e a matriz de PLA.

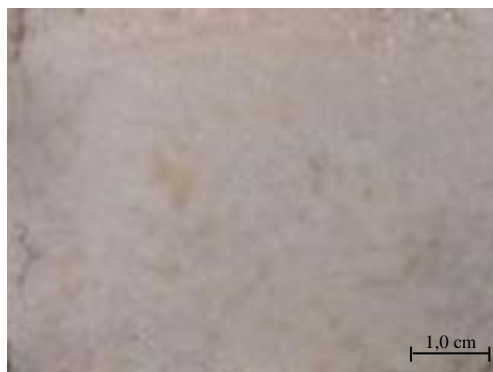


Figura 2.13: Master-Batch de poliacido lático com alta concentração de CMF.

A técnica da produção do “master-batch” (mistura com alta concentração) foi importante para evitar a reagregação da CMF, devido as fortes interações

intermoleculares das ligações de hidrogênio presentes nos grupamentos hidrofílicos das fibras.

Em uma metodologia semelhante Ma *et al.* (2015), utilizaram “master-batch” para produzir nanocompósitos de ABS reforçado com nanocristais de celulose. De início foi preparado o master-batch com alta concentração de nanocristais. Então depois, os compósitos foram obtidos pela mistura do master-batch, o ABS e o agente compatibilizante, utilizando uma extrusora de dupla rosca.

Na extrusão, a liofilização e a força de cisalhamento durante a extrusão não são suficientes para dispersá-los. Afim de se evitar a aglomeração foi utilizada a matriz para revestir as microestruturas. Este procedimento permitiu o processamento e produção de compósitos de maneira eficaz. Corrêa *et al.* (2013) em seus estudos percebeu este efeito ao produzir nanocompósitos de poliamidas com nanocristais de celulose, os autores afirmaram que este material é de difícil processamento devido a baixa estabilidade térmica das nanoestruturas celulósicas, como também aglomeração dos nanomateriais. De início os nanocristais foram liofilizados e verificou-se que o material aglomerava com facilidade, devido as interações de hidrogênio, perdendo as características nano.

Além da grande dificuldade na produção e secagem da CMF, houve também uma grande complexidade em relação ao processo de injeção do poliácido lático (PLA) e os compósitos. Fato não ocorrido no polipropileno (PP).

Como podemos verificar na Figura 2.14, existem diversas imperfeições no material injetado com a matriz de PLA. Essas anormalidades foram devido às condições instáveis da interface do material injeção com a parede do equipamento. Nessa condição, o material adere nas paredes do molde da injetora gerando a instabilidade térmica e morfológica (WANG e PLUCKTAVEESAK, 1999; RUTGERS e MACKLEY, 2000;; BARONE *et al.*, 1998). As geometrias do equipamento, as temperaturas das zonas de processamento, a velocidade de rotação do parafuso e o tempo de permanência influenciam a evolução da massa molar, índice de fluidez do material e a cristalinidade (SANTANA *et al.*, 2018). Então a eficácia do processamento de materiais com a matriz de PLA está relacionado com o equilíbrio entre, a energia térmica transferida do equipamento para a matriz, a energia mecânica aplicada pelo equipamento e o tempo de permanência no equipamento. A instabilidade dessas variáveis afetam drasticamente a estabilidade térmica do PLA e dos compósitos acima da T_m .

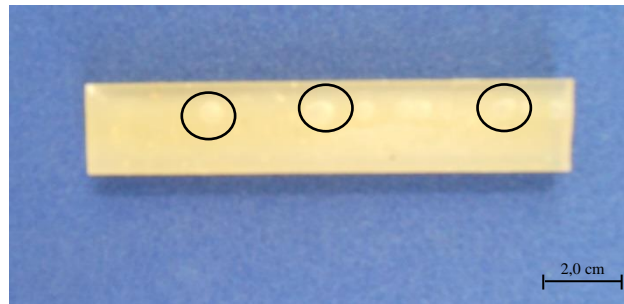


Figura 2.14: Material injetado do compósito de CMF/ PLA.

2.4.2- Ensaio de tração dos compósitos e dos polímeros

As propriedades de tração dos compósitos são influenciadas pela homogeneidade do material e a boa interação fibra/ matriz natural. Assim, a resistência mecânica a tração está fortemente relacionado com as forças intermoleculares entre a matriz natural e a celulose microfibrilada, assim como o módulo de elasticidade (CESAR, 2013). Na Tabela 2.2 são apresentados os resultados de Limite de resistência a tração (LRT) e o módulo de elasticidade (E) para o polipropileno (PP), o poliácido lático (PLA), e os compósitos de celulose microfibrilada 0,5% (m/m)/ PLA e compósitos de celulose microfibrilada 1,5% (m/m)/ PLA. As propriedades mecânicas dos compósitos foram comparadas com a sua respectiva matriz (PLA) e o polipropileno (PP).

Tabela 2.2: Limite de resistência a tração e o E do PLA, PP e dos compósitos.

Material	LRT (MPa)	E (GPa)
PP	33,82 ± 1,65	0,97 ± 0,06
PLA	48,05 ± 3,27	1,73 ± 0,04
compósitos de CMF 0,5% (m/m)/ PLA	50,00 ± 4,31	1,76 ± 0,08
compósitos de CMF 1,5% (m/m)/ PLA	45,15 ± 4,65	1,75 ± 0,04

A partir da Tabela 2.2 observou-se que não houve ganhos significativos da resistência a tração dos compósitos em comparação com o PLA. Considerando os módulos de elasticidade, também podemos perceber que não houve acréscimo em

comparação ao PLA. Já o material produzido a partir do PP possui propriedades mecânicas inferiores a todos produzidos a partir do PLA.

Os polímeros biodegradáveis apresentam composições nos seus gráficos de tensão-deformação para ensaios de tração, regiões elásticas e plásticas, como sugeridos nos trabalhos de Arrieta *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2011; e Lopera-Valle *et al.*, 2019, como também um alto desvio-padrão, e isso está essencialmente relacionado à estrutura heterogênea do material, como podemos confirmar nas imagens de MEV, e nos estudos de Patil *et al.* (2016). Outros estudos apresentaram propriedades mecânicas superiores do que os apresentados neste trabalho (LV *et al.*, 2015 e YANG *et al.*, 2016).

O efeito da adição de celulose microfílada na matriz de PLA foi utilizado visando ganho nas propriedades mecânicas, entretanto não houve aumento significativo. Mas não houve perdas de propriedades mecânicas de tração, principalmente para o material com 0,5% de CMF. Acredita-se que este comportamento esteja associado com a dispersão eficiente de CMF e o processo de master-batch para a produção dos compósitos, o que permitiu uma adesão interfacial parcial entre a matriz polimérica e a CMF (Arrieta, *et al.*, 2014). Entretanto, estes resultados ajudam a concluir que a CMF não foi tão eficaz quanto agentes de reforço. Ainda é possível que a celulose microfibrilada tenha formado aglomerado dentro da matriz de PLA, em vez de se dispersarem uniformemente; e isso poderia agir como um comportamento de concentrador de tensão. Para Mariano, Kissi e Dufresne (2014), apenas três parâmetros podem afetar as propriedades mecânicas dos compósitos, a morfologia/ dimensões das partículas, o processamento, microestrutura da matriz, interações da matriz e o reforço.

O efeito de reforço mecânico na matriz polimérica é observado quando se utiliza fibras ou microfibras contendo grupos hidroxila, na qual o reforço disperse de maneira homogênea, fato não observado nos nossos estudos, como podemos ver na Figura 2.14. A rigidez dos materiais compósitos é devido a infinitos agregados de materiais de celulose. Acima do limiar do retículo cristalino, as microfibrilas celulósicas se conectam e formar um caminho contínuo tridimensional no compósito. A elaboração desta rede cristalina de celulose pode resultar em fortes interações do tipo ligação de hidrogênio entre as microfibrilas (SANTOS, 2016).

2.4.3- Ensaio de flexão e impacto dos compósitos e dos polímeros

Na Tabela 2.3 é mostrada os resultados dos ensaios de flexão e impacto para os polímeros e os compósitos.

Tabela 2.3: Limite de resistência à flexão (LRF), módulo de elasticidade em flexão (E) e limite de resistência ao impacto (LRI) dos compósitos e dos polímeros.

Material	LRF (MPa)	E (GPa)	LRI (J/m)
PP	33,04 ± 1,55	0,89 ± 0,04	24,43 ± 4,28
PLA	42,84 ± 4,74	2,58 ± 0,06	26,04 ± 1,36
compósitos de CMF 0,5% (m/m)/ PLA	50,38 ± 2,83	2,89 ± 0,05	26,13 ± 1,52
compósitos de CMF 1,5% (m/m)/ PLA	44,09 ± 8,35	2,59 ± 0,18	25,19 ± 1,04

O resultado de resistência à flexão foi escolhido para buscar parâmetros eficazes nos materiais quando este for flexionado e assim avaliar a real influência da celulose microfibrilada e por consequência, a interface entre as fibras e a matriz natural, comparando-os com os polímeros PLA e PP. O PP tem a propriedade de flexão e impacto menores que o PLA e os seus respectivos compósitos. Os compósitos com 0,5% e 1,5% de CMF apresentaram os resultados de resistência à flexão superiores ao polímero PLA. Sendo que o compósito com 0,5% de celulose microfibrilada apresentou 17,6% superior. Já o compósito com 1,5% de CMF não apresentou ganhos significativos. Já a rigidez dos compósitos com 0,5% e 1,5% m/m de CMF apresentaram um aumento de 8,4% e uma redução de 2,6% respectivamente, comparados ao PLA. Jesus (2014), em seu estudo sobre compósitos reforçados com com fibras de celulose verificou que o aumento tanto da resistência à flexão, como do módulo de elasticidade para materiais compósitos com PS, podem indicar a melhor transferência de esforço da matriz para o reforço celulósico na interface decorrente da provável ocorrência de ancoramento mecânico na superfície da fibra.

Em relação aos resultados do ensaio de impacto não houve ganhos significativos para os compósitos em comparação ao PLA e o PP. A conservação dessas propriedades pelos compósitos pode ser atribuído à absorção da energia de impacto pela reforço na matriz polimérica e consequente redução da propagação de microfissuras (PAIVA; MORALES; GUIMARÃES, 2006). Entretanto, os compósitos apresentaram ganhos nos módulos de elasticidades em flexão, porém não foi refletido nos resultados de impacto. Para Brunetto *et al.* (2009), é esperado que os compósitos poliméricos apresentem propriedades mecânicas superiores ao polímero puro, especialmente no módulo elástico. Uma alta resistência ao impacto pode ser relacionada ao módulo elástico do material.

A utilização de celulose microfibrilada (0,5 % m/m) promoveu um aumento no módulo de elasticidade quando comparado ao PLA, provavelmente pelo aumento da rigidez das amostras, promovida pela CMF, resultados também observados nos estudos de Uribe, Carvalho e Tarpani (2016), e Lendvai *et al.* (2015), com os compósitos reforçado com celulose microfibrilada. Os autores verificaram que o aumento do módulo de elasticidade justifica-se, devido ao alto grau de cristalinidade do material celulósico, que acaba dificultando a deformação dos compósitos. Os autores relataram que o reforço, caso disperse de maneira uniforme, interage de maneira eficaz com a matriz polimérica e diminui o espaço entre as moléculas, diminuindo a mobilidade molecular. Já para Neto e Pardini (2006), a rigidez de um material, e é um parâmetro de grande importância quando se necessita calcular as deformações e os modos de vibração de um componente estrutural. Quanto maior é o seu valor, maior será o esforço a ser feito para deformar um material. Então, pode-se afirmar o teor de 0,5 % m/m de CMF no PLA influenciou diretamente nas propriedades dos compósitos.

2.4.4- Correlação Digital de imagens (DIC) acoplado ao ensaio de tração dos polímeros e dos compósitos

Na Tabela 2.4 são apresentados os valores das propriedades mecânicas em tração acoplado ao DIC, divididos nas três principais regiões da curva tensão vs deformação do ensaio de tração do material (Figura 2.15).

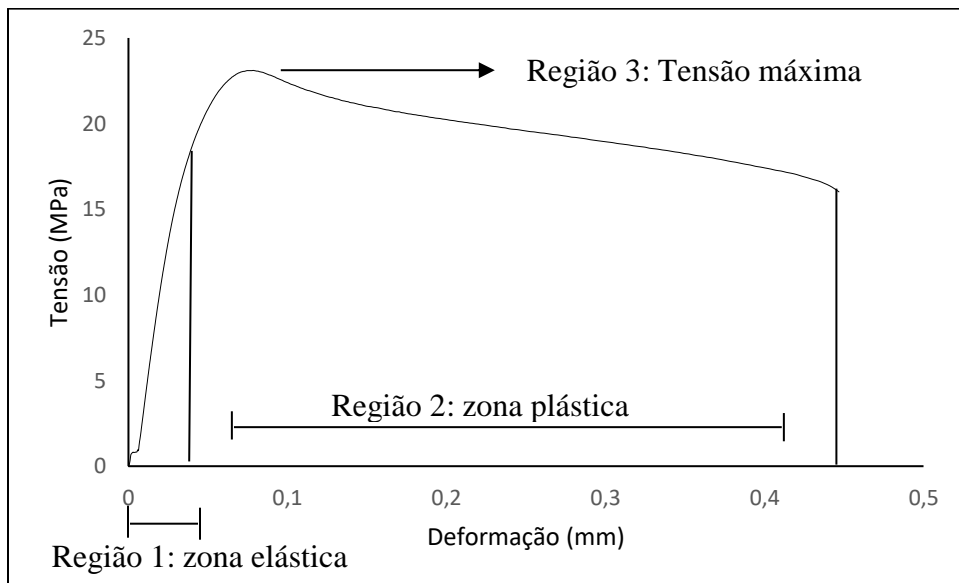


Figura 2.15: Curva das regiões utilizadas no ensaio tração do polipropileno deste trabalho com as principais regiões utilizadas no ensaio de tração acoplado ao DIC dos polímeros e os compósitos.

Tabela 2.16: Propriedades mecânicas dos compósitos e os polímeros nas três regiões do RDI para o ensaio de tração acoplado ao DIC.

Material	Coeficiente de Poisson			Tensão máxima (MPa)			Módulo de elasticidade (MPa)		
	Região 1	Região 2	Região 3	Região 1	Região 2	Região 3	Região 1	Região 2	Região 3
PP	0,55±0,04	0,36±0,12	0,31±0,08	13,06±0,25	24,91±0,33	38,33±4,16	2604,32±32,17	2481,071±32,17	2359,46±2,74
PLA	0,39±0,11	0,47±0,15	0,36±0,23	8,77±0,17	13,56±0,31	44,34±0,41	2726,93±61,98	2722,43±66,66	2514,53±13,59
celulose microfibrilada 0,5% (m/m)/ PLA	0,52±0,07	0,52±0,14	0,42±0,17	8,89±0,12	17,76±0,08	52,71±0,11	2771,92±25,04	2768,52±8,99	2534,26±44,32
celulose microfibrilada 1,5% (m/m)/ PLA	0,42±0,07	0,47±0,13	0,35±0,09	8,74±0,23	17,62±0,33	44,22±1,41	2742,04±50,31	2753,87±37,14	2507,76±73,91

A Tabela 2.4 mostra as propriedades mecânicas de tração quando acoplado ao DIC para o PP, PLA e os compósitos. As propriedades de tensão máxima e módulo de elasticidade foram analisadas a partir do ensaio experimental de tração e já o coeficiente de Poisson foi determinado a partir do DIC. Verifica-se que o PP na região elástica (região 1) apresentou um coeficiente de Poisson superior ao PLA e os seus respectivos compósitos. Isso é refletido na tensão máxima do material que foi superior em 38% sobre o PLA e os compósitos. Na região 2 (zona elástica) podemos verificar que houve um incremento de 32% do coeficiente de Poisson para o PLA em comparação ao PP. Já para os compósitos, o ganho foi de 46% para ambos em comparação com o PP. Em relação a tensão máxima e o módulo de elasticidade na região 2 os compósitos tiveram um ganho de aproximadamente 30% na tensão máxima e um ganho mínimo no módulo de elasticidade comparados com o PLA. Na região 3 (zona plástica) o coeficiente de Poisson, tensão máxima e módulo no material reforçado com 0,5% foi superior aos polímeros e aos compósitos. As fibras atuaram como uma carga reforçante aumentando a rigidez do sistema, como pode ser verificado por meio do módulo de elasticidade e do coeficiente de Poisson, principalmente na região plástica. Para Mariano, Kissi e Dufresne (2014), a microestrutura do material e a dimensão do reforço são fatores preponderantes para as propriedades mecânicas, fatos confirmados nos ensaios de MEV e de DIC (Figura 2.15).

De acordo com Santana *et al.* (2018), o coeficiente de Poisson para o PLA e os derivados são de 0,3, já para materiais amorfos com uma certa flexibilidade como o PP o coeficiente é superior a 0,3. Para os pesquisadores a rigidez do material pode estar relacionada também ao fato do PLA apresentar uma estrutura do tipo semicristalina. Esta propriedade classifica os materiais quanto a sua rigidez ou flexibilidade. E ainda de acordo com Hernandez (2009) e Katz e Milewski (1987) o coeficiente de Poisson para a maioria dos polímeros frágeis é de aproximadamente 0,3.

A Figura 2.16 ilustra parte do resultado onde (a) representa o gradiente de deslocamentos no instante antes da ruptura e (b) evidencia a fratura do corpo de prova. Cada mapeamento do corpo de prova foi realizado sobre a região de interesse (RDI) mostrada na Figura 2.16 e com uma escala de cores que representa os valores dos deslocamentos e as deformações no eixo axial do esforço, respectivamente. Do campo de deslocamentos podemos observar que no ensaio de tração a parte superior fica

imóvel e a inferior é quem realiza o movimento de tração, apresentando um deslocamento máximo no extremo inferior aproximadamente 2 mm no instante antes da ruptura. Por outro lado, no campo de deformações podemos confirmar que o corpo de prova não apresenta uma estrição lateral muito evidente no momento da ruptura.

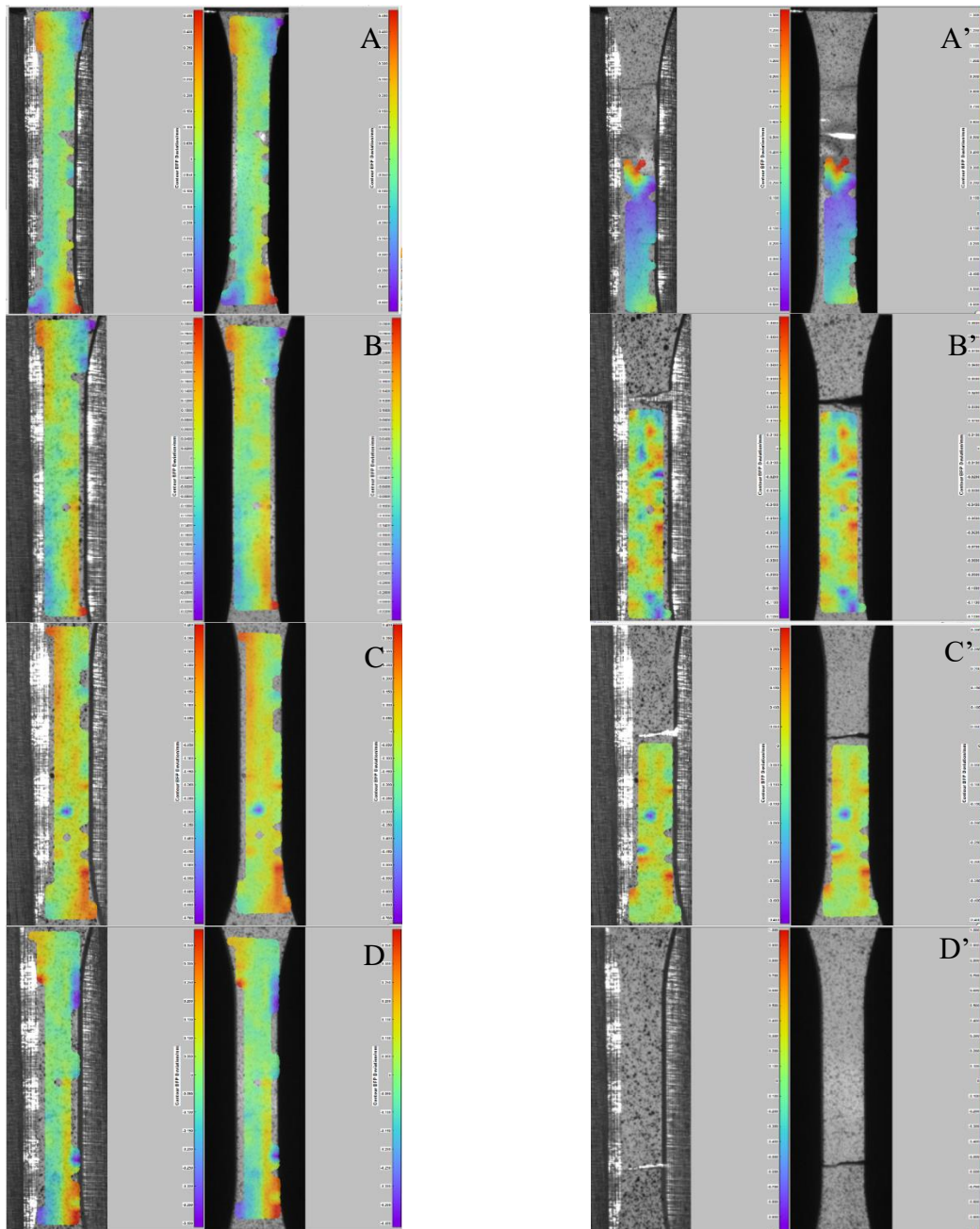


Figura 2.16: Resultados do CDI para o (A) PP, (B) PLA, (C) celulose microfibrilada 0,5% (m/m) / PLA e (D) celulose microfibrilada 1,5% (m/m) / PLA no instante antes da fratura e após a fratura.

A partir do gradiente de deformação notou-se que o material com 0,5% em massa de celulose microfibrilada (CMF) apresentou uma maior homogeneidade em relação a dispersão da carga, fato comprovado pelas propriedades térmicas, mecânicas, dinâmico-mecânicas e morfológicos, o que influenciou fortemente nas propriedades mecânicas, corroborando com a maior rigidez, tensão máxima e coeficiente de Poisson, em relação ao PLA e o PP, fato comprovada pela Tabela 2.4.

O gradiente de deformação possui uma escala de cores e permite uma ideia visual do comportamento do corpo de prova enquanto sofre deformação. Da análise dos resultados obtidos com o DIC verifica-se o campo de deslocamentos ocorridos na superfície do tecido do material. A produção de um padrão aleatório na superfície dos materiais é essencial para que o procedimento possa coletar dados satisfatórios. Para criação deste padrão utilizou-se uma tinta em spray. A dificuldade de homogeneização da tinta spray no material e a reduzida dimensão dos corpos de prova tornou impossível realizar com o detalhe uma avaliação da influência da homogeneidade nos resultados das análises.

Além disso, quando a celulose microfibrilada é agregada de forma aleatória na matriz de PLA, as fibras absorvem energia para a fratura devido a diferentes ângulos inclinados para as rachaduras. De acordo Zhang *et al.* (2006) esse método oferece as imagens da superfície do material para absorver micro-características dos compósitos com análise qualitativa, da qual é difícil observar perfis dos materiais danificados. Nessa aplicação, o principal benefício é que a técnica não oferece apenas os contornos de deformação do material obtidos diretamente das imagens deformadas, que dá uma descrição quantitativa da distribuição de tensão dos materiais. Os autores afirmam que a fratura gerada a partir do esforço mecânico em materiais compósitos pode gerar descolamento dos agregados dissipando calor via interface. Já para Yihong *et al.* (2012), a técnica de DIC faz medição completa do campo de deformação podendo ser comparada a outras técnicas computacionais ou mesmo experimental, sendo inclusive mais precisas que estas.

2.4.10- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos compósitos e do PLA

As imagens de MEV das superfícies de fratura dos compósitos e do PLA submetidos ao ensaio de tração são apresentadas na Figura 2.18. Superfícies fraturadas do PLA e os respectivos compósitos foram investigados por MEV-FEG, a fim de avaliar a influência da adição de celulose microfibrilada na microestrutura do PLA. O PLA é apresentado na Figura 2.18 (A), para comparação com os compósitos. As Figuras 2.18 (B), (C), (D) e (E) indicaram uma boa distribuição do reforço na matriz natural. Verifica-se que houve uma interação razoável entre as fibras e a matriz, como também arrancamento das mesmas da matriz por “pull out” (Figura 2.18 (C), (D) e (E)).

A Figura 2.18 (A) mostra a morfologia da matriz de PLA, verifica-se a presença de fissuras, provavelmente devidos as tensões decorrentes do processo injeção e também do esforço mecânico do material no ensaio mecânico de tração.

Em relação aos compósitos, observa-se a partir da Figura 2.17 que a fibra dispersa na matriz de PLA tem um diâmetro em torno de 276 nm, demonstrando que essa permaneceu no estado micro e assim aumentando a superfície de contato entre a fibra e a matriz.

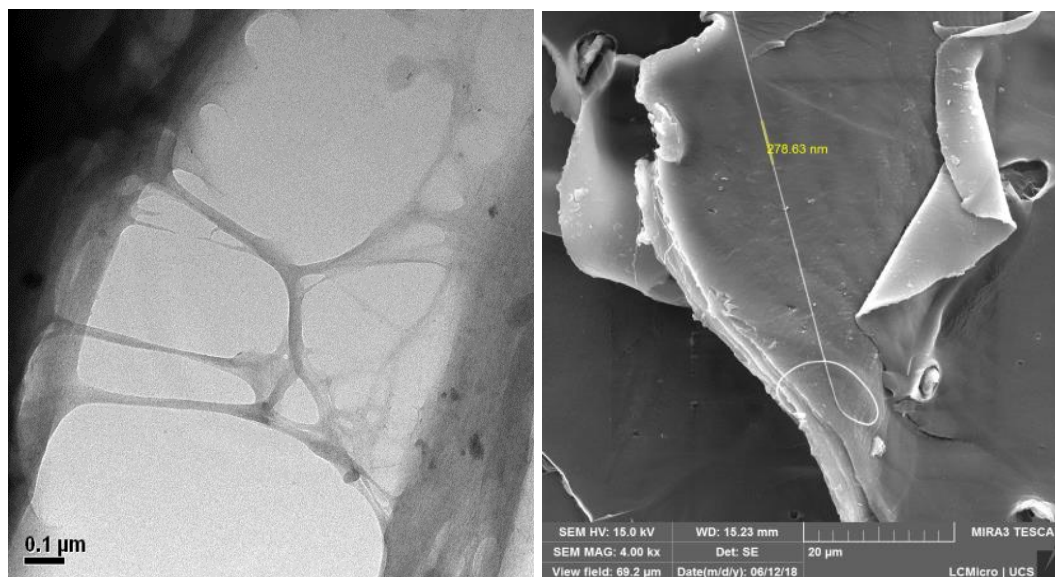


Figura 2.17: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da (A) celulose microfibrilada antes de ser incorporada na matriz natural e (B) no interior da matriz de PLA.

A diferença entre a CMF antes e após ser adicionado a matriz de PLA indica que durante o processo da produção do master-batch, não ocorreu aglomeração das celulose, demonstrando que processo foi eficaz para a produção do material compósitos. Verificou-se também que os compósitos são materiais com uma homogeneidade razoável, fato comprovado pelos ganhos das propriedades mecânicas.

Luzi *et al.* (2015) obteve amostra de filme a partir de nanocompósito de PLA reforçado com nanocristais de celulose, verificaram que materiais mais homogêneos possuem deformação plástica mais efetiva.

Observa-se que os compósitos apresentaram um baixo teor de microvazios como podemos ver através Figura 2.19 (B), (C), (D) e (E). Vale ressaltar que normalmente quanto menor a quantidade de microvazios, melhores são as propriedades mecânicas dos compósitos. A presença de microvazios na matriz polimérica, em quantidade acima de 20% do volume do material é provavelmente responsável por diminuir a resistência mecânica. Os microvazios podem agir como concentradores de tensão, reduzindo a capacidade de transporte da carga e a capacidade de absorção de energia do compósito (MARINELLI *et al.*, 2008).

Nas Figura 2.18 (B), (C) e (E) verificam-se que os compósitos reforçados com celulose microfibrilada apresentam adesão razoável entre as microfibras e a matriz, pois o reforço não está “solto”, sugerindo que sofreram rupturas durante o ensaio de tração. Nota-se também a ocorrência de propagação de fratura ao redor das fibras. As fibras celulósicas possuem arranjos celulares que podem desviar a trajetória da trinca. Portanto em compósitos com fibras, a trinca não possui uma trajetória reta porque ela se desloca em volta das células das fibras e finalmente cessam (CASTRO *et al.*, 2013).

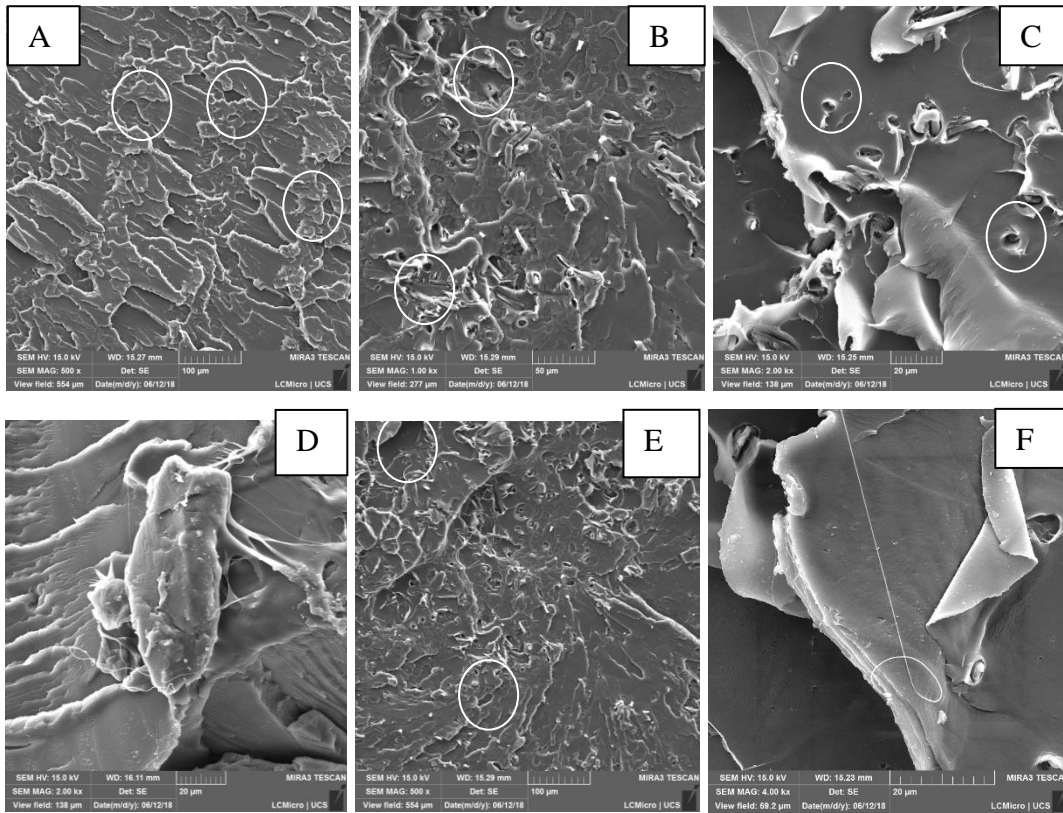


Figura 2.18: Microscopia de MEV do PLA (A), compósito de PLA com CMF (B), (C), (D), (E) e representação de uma celulose microfibrilada na matriz de PLA (F).

2.4.7- Caracterização dos polímeros e dos compósitos por análise termogravimétrica (TGA)

A degradação térmica e a estabilidade foram determinadas por curvas TGA e DTG. Esta técnica permite avaliar o limite de temperatura a que este material pode ser processado e sua influência do teor de celulose microfibrilada (CMF) na matriz polimérica de PLA. O comportamento térmico dos polímeros e compósitos também foram estudados. Esta análise é geralmente utilizada para avaliar o nível de estabilidade térmica das amostras. A Figura 2.19 e 2.20 mostram as curvas de TGA e DTG da CMF, dos polímeros e compósitos.

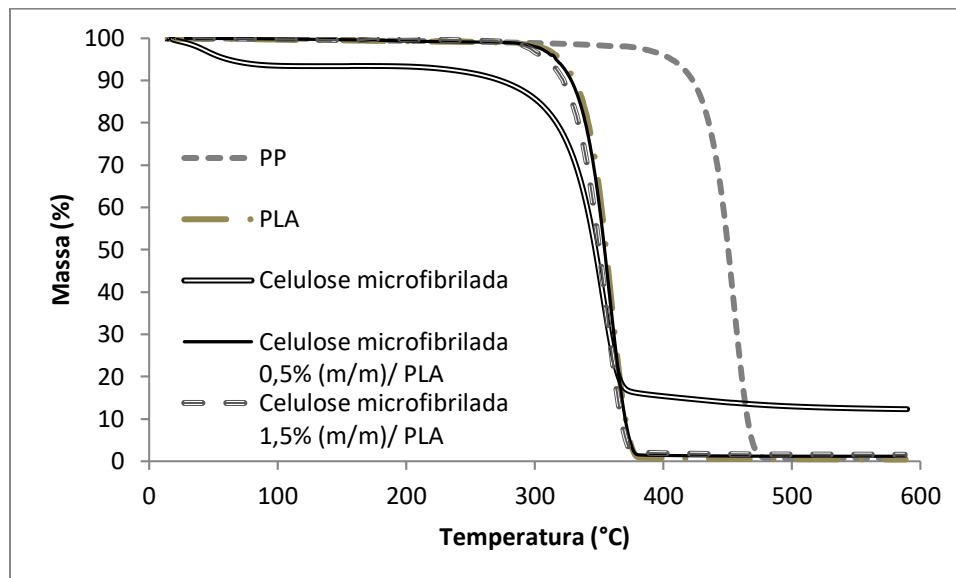


Figura 2.19: Curvas termogravimétricas dos polímeros, CMF e compósitos.

A partir das curvas de TGA foi verificado que os compósitos de PLA com CMF e o polímero PLA, a temperatura máxima de estabilidade térmica foi de 270°C, a temperatura intermediária entre a CMF e a matriz de PLA. Enquanto que o polímero PP apresentou estabilidade térmica de até 350°C. As diferenças de comportamento térmico entre os materiais compósitos, celulose microfibrilada, e os polímeros podem ser facilmente visualizadas a partir da curva de DTG.

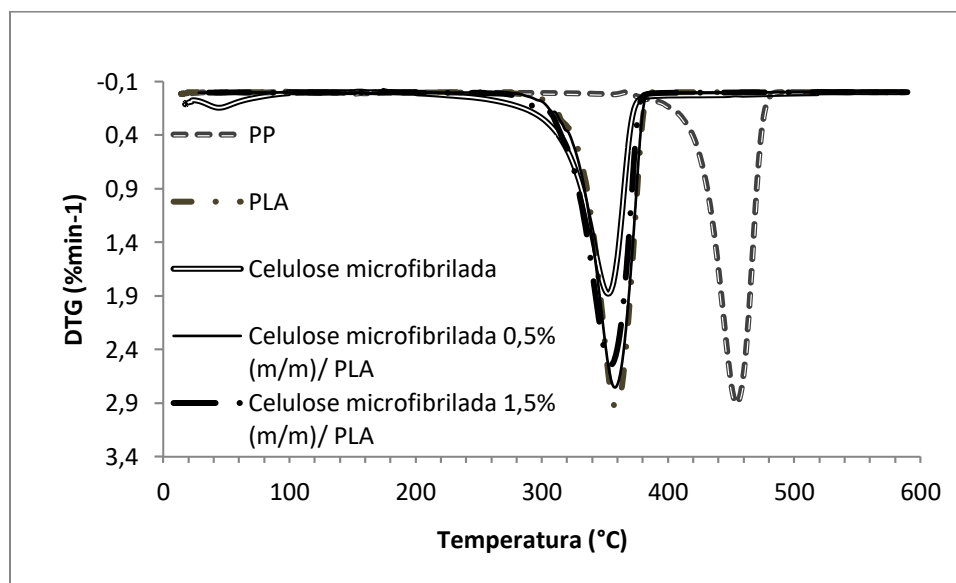


Figura 2.20: DTG dos polímeros, CMF e dos compósitos.

Borsoi *et al.* (2017) observaram o comportamento de materiais celulósicos a temperaturas inferiores e superiores a 300 °C. Afirmaram que as reações de degradação ocorrem sob temperatura e condições, nas quais a celulose é exposta durante a degradação térmica. Abaixo de 300°C, as reações de degradação são principalmente atribuídas à desidratação da água e formação de peróxidos que podem catalisar a degradação da celulose. As reações de degradação abaixo de 300 °C são lentas e degradação completa da celulose nestas condições pode levar a um longo período. Acima de 300 °C, o mecanismo de degradação é diferente principalmente em relação ao tempo, sendo considerada uma reação de degradação rápida. Nesta temperatura ocorre a quebra das ligações de hidrogênio, formando radicais livres, carbonila e carboxila, o que acelera a degradação primária da celulose. Já entre 310 e 390 °C, formam-se três produtos de hidrólise: alcatrão (ou uma fração de óleo pesado que vaporiza a temperaturas mais altas), cinzas e gases condensáveis e não condensáveis. Estes produtos são o resultado de uma série de transglicosidações e reações de desidratação.

O PLA de acordo com as Figuras 2.19 e 2.20 apresentou uma perda de massa com T_{onset} de 265 °C, o compósito de PLA com 1,5% de CMF apresentou um T_{onset} de 256,4 °C e já o compósito de PLA com 0,5% de CMF apresentou T_{onset} de 273 °C. Já o pico de degradação máxima foi de 354 °C para o PLA, 353 °C para o compósitos com 0,5% de CMF e 356 °C para material com 1,5% de CMF. A perda de massa dos materiais foi de 99,23% para o PLA, 98,64% para material reforçado com 0,5% de fibra e 98,02% de perda para o material reforçado com 1,5% de CMF. Estes compartimentos também foram evidenciado nos estudos de Rocha *et al.* (2017), nas curvas de TG de PLA reforçado com nanopartículas de carbono, observaram a presença de três eventos de perda de massa, o que sugere que o material tenha mais de um componente, com diferentes temperaturas de degradação.

Nos compósitos e no PLA, uma segunda perda de massa em aproximadamente 65 °C caracteriza a temperatura de transição vítrea (T_G) da matriz polimérica. Uma segunda perda de massa a 170 °C pode ser relacionado a temperatura de fusão (T_m) dos compósitos e do PLA. E uma terceira em aproximadamente 360 °C relacionado a degradação máxima do matriz de PLA. Estes resultados estão de acordo com os estudos de Godoi *et al.*, (2017). Podemos verificar a partir das curvas de TGA e DTG que os compósitos degradaram em temperaturas semelhantes ao do PLA. De acordo com

SANTOS *et al.*, (2010) apesar da degradação térmica dos componentes da CMF ocorrerem em temperaturas inferiores ao PLA, o quantitativo de carga não reduziu a estabilidade térmica dos materiais. O PP teve um único evento térmico apresentando maior estabilidade que os compósitos e polímero PLA. O material de PP teve T_{onset} 360 °C e pico de degradação máxima de 450 °C.

A Tabela 2.5 exibe as porcentagens de perda de massa nas temperaturas de 100 a 400°C para os compósitos, os polímeros e a CMF. Nos compósitos a perda de massa é praticamente a mesma do material sem adição da CMF. Deste modo, comparando os polímeros e os compósitos, pode-se afirmar que adição da celulose microfibrilada auxiliou na preservação estabilidade térmica dos compósitos em comparação com o PLA.

Tabela 2.5: Perda de massa a diferentes temperaturas dos polímeros, dos compósitos e da celulose microfibrilada.

Amostra	Perda de massa (%)/ temperatura			
	100°C	200°C	300°C	400°C
PP	0	0	1,1	4,0
PLA	0	0	1,8	98,1
Celulose microfibrilada	6,5	6,6	14,3	84,6
CMF 0,5% (m/m) / PLA	0	0	0	98,1
CMF 1,5% (m/m) / PLA	0	0	3,2	98,3

2.4.8- Calorimetria exploratória diferencial (DSC) da celulose microfibrilada, dos polímeros e dos compósitos

As análises térmicas por DSC dos polímeros, dos compósitos e da celulose microfibrilada (CMF) estão mostradas na Figura 2.19 e na Tabela 2.6. Na curva de DSC do PP, o material apresentou dois eventos térmicos, o primeiro T_{pico} 166,4 °C e ΔH em 77,4 J/g relacionado a fusão do material e o segundo em 455,61 °C e ΔH em 793,1 J/g, referente a degradação térmica do material. Spinacé, Fermoseli e Paoli (2009) encontraram valores semelhantes ao produzir compósitos de PP reforçado com fibras de curauá. Nas curvas de fluxo de calor para o PLA e os compósitos obteve-se três eventos característicos. Um T_{pico} em torno 65 °C, referente ao temperatura de transição vítrea

(T_g) dos materiais. Um evento em aproximadamente 170 °C, relacionado ao temperatura de fusão (T_m) da matriz de PLA. E por último um pico em 365 °C, alusivo a degradação térmica dos materiais. Orozco *et al.* (2009) produziram copolímeros de amido e PLA variando as composições de amido de 0 a 60% utilizando como agente compatibilizante o anidrido maleíco. O material foi caracterizado termicamente utilizando DSC e encontraram três eventos térmicos. Lemos e Martins (2014) desenvolveram compósitos poliméricos à base de PLA e fibra natural encontraram temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA variando de 50°C a 80°C, e temperatura de fusão (T_m) variando de 130°C a 180°C.

Tabela 2.6: Dados da curva de DSC dos polímeros e dos compósitos.

Amostra	Cristalinidade (%)	Temperatura (°C)		Temperatura (°C)		Temperatura (°C)	
		1 ^a - ΔH (J/g)	2 ^a - ΔH (J/g)	3 ^a - ΔH (J/g)	3 ^a - ΔH (J/g)	3 ^a - ΔH (J/g)	3 ^a - ΔH (J/g)
PP	48,66	455,6	793,1	-	-	-	-
PLA	28,91	57,2	17,2	170,03	29,2	365,8	1070
CMF	63,16	64,08	327,5	349,1	575,6	-	-
CMF 0,5% (m/m) / PLA	34,24	58,3	19,1	170,3	52	364,7	923,6
CMF 1,5% (m/m) / PLA	31,93	53,6	15,1	170,9	39,2	362,43	834,9

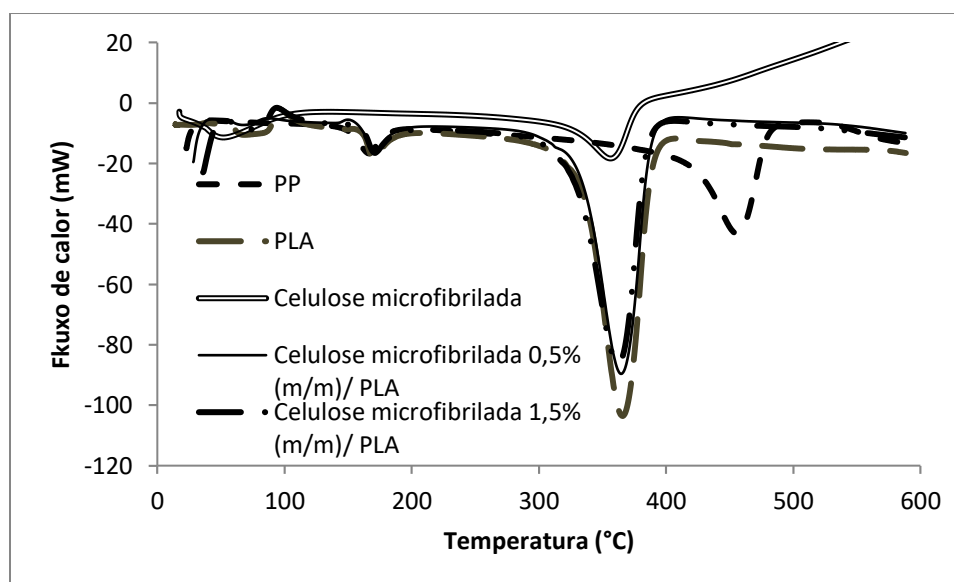


Figura 2.21: Curvas de fluxo de calor dos polímeros, dos compósitos e da fibra de celulose.

De acordo com a Figura 2.21 e a Tabela 2.6 na celulose microfibrilada foram observados dois eventos térmicos, o primeiro (antes de 100°C) atribuído ao calor de vaporização da água e o segundo a degradação da celulose (antes de 400°C). Como a fibra de celulose passou por processos de pré-tratamento e moimho desfibrilização mecânica, é pouco provável que corresponda à fusão de oligômeros de lignina ou de celulose. Este pico pode corresponder à ruptura de ligações hidrogênio inter e intramoleculares, provavelmente envolvendo a estrutura celulósica ou, ainda, ser consequente de acomodações que envolvem as regiões cristalinas da celulose e que provocam alterações no tipo de rede cristalina. (PAIVA *et al*, 1999).

Em relação ao índice de cristalinidade (X_c), como podemos ver na Tabela 2.6, verificou-se um aumento deste em todos os compósitos em comparação ao PLA. Vale destacar o aumento de cristalinidade do material reforçado com 0,5% (m/m) de CMF ($X_c = 34,24\%$), em relação ao polímero PLA, provavelmente associado a maior restrição a movimentação das cadeias poliméricas promovido pela celulose microfibrilada. Em seus estudos, Araújo, Sena Neto e Marconcini (2012) sobre obtenção e caracterização de compósitos reforçados com fibra de curauá, os autores verificaram um aumento a cristalinidade dos compósitos em comparação ao PLA. Já para Lemos e Martins (2014) a fibra pode agir com agente nucleante restringindo o movimento das cadeias carbônicas aumentando a cristalinidade dos compósitos.

2.4.9- Análise dinâmico-mecânica (DMA) dos polímeros e dos compósitos

Foram realizados ensaios de DMA para os polímeros e os compósitos a fim de verificar o comportamento viscoelástico, o módulo de armazenamento, o módulo de perda e $\tan \delta$ em função da temperatura, frequência ou tempo, usando uma pequena amostra de material.

O comportamento dinâmico mecânico de sistemas heterogêneos, como os compósitos dependem de fatores como composição, morfologia das fases, adesão entre as fases e propriedades individuais dos componentes (CASSU; FELISBERTI, 2005).

O comportamento do módulo de armazenamento para os polímeros e os compósitos são apresentados na Figura 2.22. Verifica-se um aumento no módulo de armazenamento (E') com adição da celulose microfibrilada (CMF). Este comportamento está associado ao aumento da restrição molecular imposta pela adição da CMF na matriz

biodegradável. Os compósitos com CMF apresentaram E' superior aos polímeros de PLA e PP. Com um ganho para o compósito com 0,5% de CMF, devido a adesão razoável entre a CMF e matriz polimérica e a presença de microvazios na matriz polimérica, fato comprovado no MEV-FEG. Estudos de Spinella *et al.*, (2015) verificou um comportamento semelhante em filme de nanocompósitos de poliácido láctico (PLA) reforçado com nanocristais de celulose, com a carga variando de 0 a 20% em massa. Verificaram que o material com a carga de 5% em massa de nanocristais teve um aumento 450% no módulo de armazenamento em relação ao PLA puro. Fato não observado para os compósitos obtidos neste trabalho.

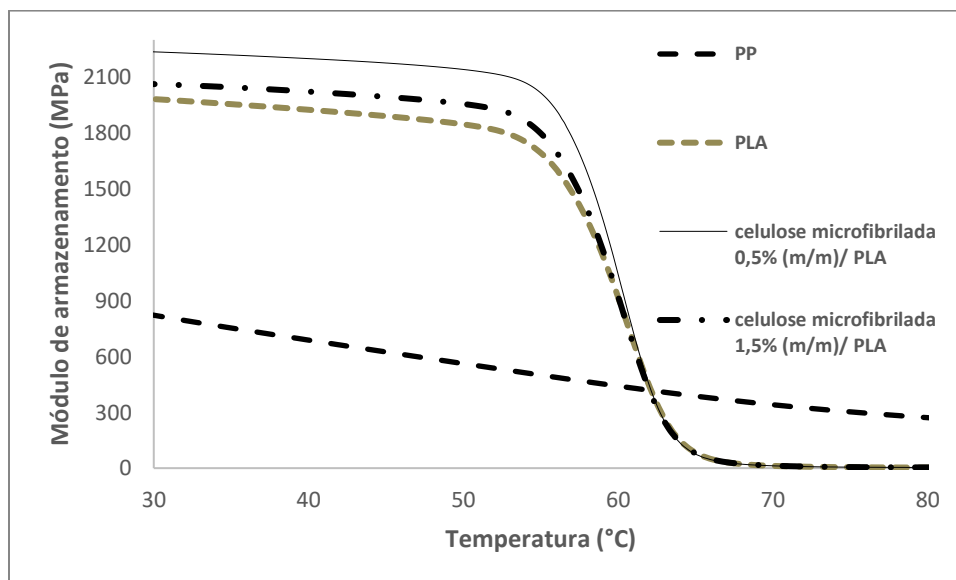


Figura 2.22: Módulo de armazenamento (E') para os polímeros e os compósitos.

A variação de $\tan \delta$ em função da temperatura para os polímeros e os compósitos é verificado na Figura 2.23. Observou-se que com a adição da CMF ocorre a uma pequena redução da altura do pico $\tan \delta$. De acordo Lorandi *et al.* (2016), as avaliações energéticas dos compósitos estão relacionadas à altura do pico de $\tan \delta$. Quanto mais intensa a interação fibra/matriz polimérica menor é a dissipação de energia e menor a altura do pico $\tan \delta$, já que a liberação de energia nos compósitos ocorre via interface (SPINELLA *et al.*, 2015). Nos compósitos analisados, foi observado uma redução no grau de amortecimento em relação ao PLA e ao PP. Com a adição da CMF diminuiu-se o quantitativo de matriz polimérica e aumentou-se o grau de amortecimento. O $\tan \delta$ indica

as movimentações das cadeias do polímero e quantifica a interação entre fibra e a matriz. O $\tan \delta$ indica a capacidade de relaxação de um material, ou seja, da resistência mecânica como podemos verificar pelo ensaio de flexão. Essa restrição na movimentação dos segmentos da cadeia da matriz polimérica fez com que houvesse um pequeno aumento do módulo de armazenamento para o compósito com 0,5% de CMF em relação ao PLA e ao PP.

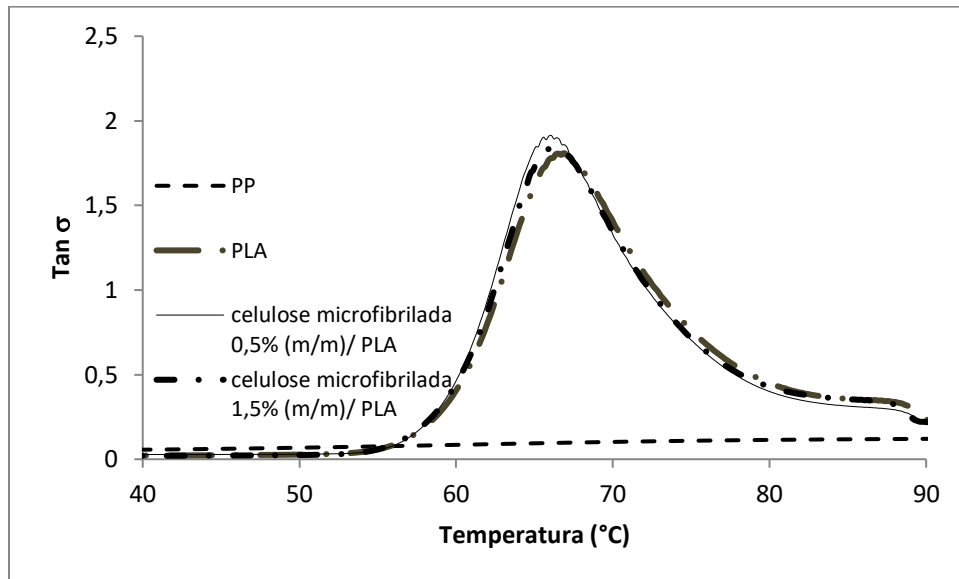


Figura 2.23: $\tan \delta$ para os polímeros e os compósitos.

A T_g está relacionada a $\tan \delta$, e é determinada na temperatura onde o valor de $\tan \delta$ é máxima, porém também é possível defini-la como a temperatura onde o valor de E'' é máximo, ou ainda na temperatura onde ocorre a maior mudança no módulo E' . O ponto de intersecção das curvas de E' e E'' também pode ser utilizado para estimar a T_g desses tipos de materiais. Rezaei *et al.*, (2009) perceberam isso nos seus estudos sobre as propriedades dinâmico-mecânica (DMA) dos compósitos de polipropileno reforçado com fibra de carbono.

Os compósitos e os polímeros tem suas propriedades físicas, químicas e mecânicas altamente influenciadas pela temperatura. Para os compósitos com matriz polimérica semicristalina, como no caso do PLA e do PP, a T_g é de suma importância, pois é nessa região que as cadeias da matriz polimérica passam de movimentos restritos e acima da T_g os compósitos adquirem mobilidade satisfatória para que grande parte da

cadeia atue conjuntamente e ocorra mudança nas conformações carbônicas (BORSOI; SCIENZA; ZATTERA, 2012). A presença de uma fase mais rígida, como as fibras de celulose pode facilitar o deslomento da T_g , da fase borrachosa para valores superiores. Ocasionalmente aumento de rigidez devido a percolação entre a fibra de celulose e a matriz polimérica de PLA.

Ao ocorrer uma boa interação entre fibra/ matriz, ocorrem restrições ao movimento das cadeias carbônicas encontradas na interface da fibra ocasionando uma redução da T_g e um decréscimo do grau de amortecimento como pode ser observado nos valores da T_g obtidas na temperatura associada ao pico de $\tan \delta$ que são dados pela Tabela 2.8 (Chen e Feng 2014). A literatura afirma que a temperatura de transição vítrea para o PLA é 60,8 °C e -20,1 °C para o PP, mostrando que estes valores estão dentro do esperado. A presença da CMF tende a ancorar a cadeia polimérica, exigindo maiores gastos energéticos para que a cadeia adquira mobilidade, aumentando a T_g dos compósitos proporcionalmente ao seu volume (CANEVAROLO Jr, 2007).

Tabela 2.7. Propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos e dos polímeros.

Materiais	E' a 50 °C (MPa)	E'' a 60 °C (MPa)	Tan δ a 65 °C	Tg do Tan δ (°C)
PLA	1844,63	376,02	1,76	60,2
PP	558,26	433,68	0,09	-20,1
CMF 0,5% (m/m)/ PLA	2139,95	485,3	1,88	61,03
CMF 1,5% (m/m)/ PLA	1954,52	414,5	1,83	59,1

A Tabela 2.7 mostra uma comparação dos módulos dinâmicos e o $\tan \delta$ entre os polímeros e os compósitos. Os módulos E' e E'' e $\tan \delta$ indicam as mudanças de conformação nas cadeias carbônicas dos materiais poliméricos. Entretanto estão relacionados diretamente à estrutura, massa molecular e os tipos átomos. No caso dos compósitos com CMF, esses demonstraram maior módulo de elasticidade devido à adição CMF na matriz de PLA. Verificou-se um aumento do módulo de armazenamento dos compósitos com 0,5% de celulose microfibrilada em 16% em comparação ao PLA e 283% em relação PP. Com a adição da CMF na matriz natural de PLA os compósitos

tornaram mais rígido, devido a percolação entre a CMF e a matriz, fato comprovado no ensaio mecânico de flexão.

2.5- CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

A produção de compósitos reforçados com fibras de celulose a partir do master-batch foi um método bastante eficaz, pois não houve aglomeração dos materiais da celulose microfibrilada, como podemos ver pelo MEV. O MEV também mostrou que os compósitos apresentaram uma adesão razoável entre a CMF e a matriz natural de PLA, principalmente nos materiais reforçados com 0,5% de CMF.

Os compósitos de PLA com 0,5% de CMF apresentaram melhores propriedades mecânicas de flexão e dinâmico-mecânica comparadas ao PLA e PP. Já no ensaio de tração e impactos as propriedades se mantiveram em comparação com o PLA. Estes resultados indicam melhor transferência da matriz para as fibras devido à melhora na interface. Em relação a correlação digital de imagens (DIC) verificou-se que a partir do gradiente de deformação, que o material com 0,5% em massa de celulose microfibrilada (CMF) apresentou uma maior homogeneidade em relação a dispersão da carga, fato comprovado pelas propriedades térmicas, mecânicas, dinâmico-mecânicas e morfológicas, o que influenciou fortemente nas propriedades mecânicas, corroborando com a maior rigidez, tensão máxima e coeficiente de Poisson, em relação ao PLA.

No material reforçado com 1,5% de fibra, não ocorreu ganho de propriedades dinâmico-mecânicas, provavelmente devido a aglomeração de fibras, fazendo com que estes atuem como concentradores de tensão. Os compósitos apresentaram uma pequena redução da altura do pico $\tan \delta$ conforme a CMF. Os grupos hidrofílicos presentes na celulose microfibrilada e na matriz do PLA promoveram a redução no pico $\tan \delta$ devido à redução do atrito entre a CMF e a matriz na região de interface. Os compósitos reforçados com as fibras celulósicas apresentaram baixa estabilidade térmica.

Pretende-se no passo seguinte desse trabalho, reforçar essa escolha considerando as propriedades do compósito após biodegradação em solo simulado e absorção de água.

CAPÍTULO 3 – Biodegração e resitência a absorção de água dos polímeros e compósitos

3.1- Introdução

É tendência mundial a substituição de polímeros sintéticos por materiais oriundos de fontes renováveis e, dentro deste contexto, os polímeros e compósitos com matrizes biodegradáveis têm ganhado importância considerável no desenvolvimento de novos tipos de materiais.

Um material é considerado biodegradável se todos os seus componentes sofrem uma biodegradação total. E ocorre quando o material é decomposto por um determinado grupo de microrganismos (bactérias, fungos) que coexistem no meio ambiente.

Além da degradação no meio ambiente, os polímeros e compósitos poliméricos oriundos de matrizes biodegradáveis podem também ser degradados em água. Estes materiais, devido a grupamentos polares na sua cadeia poliméricas, podem sofrer hidrólise, reduzindo as suas propriedades.

Para promover melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas nos sistemas poliméricos, tem-se buscado utilizar a tecnologia e a manufatura de compósitos com microfibras de celulose. Neste contexto, e buscando métodos de análise de degradação de polímeros (PLA e PP) e compósitos (Matriz de PLA) com 0,5 e 1,5% de celulose microfibrilada (CMF), este trabalho pretende avaliar a capacidade de degradação de compósitos através da avaliação de perda de massa e análise morfológica e do decaimento das propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas e térmicas.

3.2- REVISÃO DA LITERATURA

3.2.1- Substituição de polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis

O extensivo uso de materiais poliméricos, nos quais são em grande parte produzidos a partir de recursos não renováveis (CASTRO *et al.*, 2013), produz um número significativo de resíduos plásticos, os quais se acumulam em aterros e lixões gerando grandes problemas ambientais (BRITO *et al.*, 2011).

Um dos materiais mais utilizados pela indústria para produção de bens de consumo são os polímeros sintéticos. Estes são utilizados para a confecção de roupas, acessórios de interiores veículos terrestres, aquáticos e aéreos, embalagens alimentícias, produção de tintas, eletro-eletrônicos e sacolas plásticas (DE PAOLI, 2008).

O uso de polímeros está aumentando cada vez mais no mundo todo (mais de 100 milhões de t/ano de plásticos produzidos), logo é grande a quantidade de resíduos destes materiais descartados no meio ambiente, isto é, 20% do volume total (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

O consumo de polímeros *per capita* anualmente no mundo é de 19 kg por ano, sendo que nos EUA é de 80 kg, na Europa, 60 kg e na Índia, 2 kg. Os materiais poliméricos mais usados na vida diária, desde 1940, são o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET) e poli(cloreto de vinila) (PVC) que, apesar dos avanços tecnológicos no processamento e produção, geram dois grandes problemas. Primeiro, a utilização de fonte não renovável (como o petróleo) para obtenção de sua matéria-prima e segundo, a grande quantidade de resíduos gerada pelo descarte. Além disso, sabemos que muitos plásticos precisam de muitos anos para degradação total no meio ambiente, tendo em vista que sua alta massa molar média e a hidrofobicidade dificultam a ação dos microrganismos na superfície do polímero (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

A preocupação com a preservação ambiental tem tornado atrativa a utilização de polímeros obtidos de fontes renováveis (CASTRO, *et al.*, 2013). Pesquisadores e a indústria vêm buscando alternativas para diminuir os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado dos polímeros não renováveis (BRITO *et al.*, 2011).

Entre as alternativas, destacam-se os trabalhos que estão sendo feitos para o desenvolvimento de uma nova classe de polímeros verdes e compósitos, estes últimos combinando fibras naturais com polímeros biodegradáveis (RAQUEZ *et al.*, 2010). Os compósitos biodegradáveis e os polímeros verdes possuem caráter ecologicamente sustentável, por serem totalmente decompostos na natureza. Após o seu ciclo de vida, estes podem ser descartados ou podem sofrer compostagem.

Atualmente existe um grande número desses polímeros biodegradáveis que estão disponíveis comercialmente. Eles mostram propriedades iguais, ou mesmo superiores, podendo competir com os polímeros sintéticos em diferentes campos industriais (LEMO; MARTINS, 2014).

Apesar dos benefícios para o meio ambiente, os biopolímeros possuem algumas limitações técnicas que tornam difícil sua processabilidade e seu uso como produto final. Entretanto, muitos grupos de pesquisa vêm se dedicando ao estudo da modificação dos

biopolímeros para tornar viável o seu processamento e uso dos mesmos em diversas aplicações (BRITO *et al.*, 2011). Para isso, blendas, compósitos e nanocompósitos, têm sido estudados no intuito de melhorar propriedades como processabilidade, resistência térmica, propriedades mecânicas, propriedades reológicas e taxa de degradação (LEMOS; MARTINS, 2014).

O mercado dos biopolímeros, compósitos e polímeros verdes ainda não é muito rentável no Brasil, entretanto, espera-se futuramente uma produção em larga escala. Entre as dificuldades que precisam ser superadas podemos citar, o nível de consciência de utilização destes polímeros, que no Brasil é ainda muito baixo, representando um desafio considerável, o custo de produção e desempenho comparado a outros tipos de plásticos (LEMOS; MARTINS, 2014). O mercado atual de biopolímeros e polímeros biodegradáveis no Brasil é representado pelos seguintes fornecedores: Cargill (Poliácido láctico - PLA); Biomater (amido); PHB Industrial (Polihidroxi Butirato - PHB, Polihidroxi Butirato co-3-hidroxicvalerato - PHB-Hv); Basf (Ecoflex®, blenda de Ecoflex®/Amido – Ecobras® e blenda de Ecoflex®/PLA – Ecovio®); Corn Products (amido e Ecobras®); e, Perstorp (Policaprolactona - PCL). Em relação aos polímeros verdes, o Brasil é líder mundial na produção de cana-de-açúcar, possuindo o menor custo de produção dessa matéria prima, favorecendo o país na produção de polímeros verdes à base de etanol (BRITO *et al.*, 2011).

3.2.2- Biodegradação de compósitos biodegradáveis em solo simulado e sua resistência em absorção de água

Os materiais biodegradáveis, entre eles os polímeros, são materiais que através da degradação, são completamente assimilados pela ação de mecanismos microbianos, transformando-os em elementos sustentáveis. A biodegradação de materiais poliméricos se deve principalmente à colonização de bactérias e fungos sequencialmente, destacando-se o crescimento dos últimos, visto que os mesmos têm maior aderência aos polímeros, especialmente naqueles que são relativamente mais resistentes. Na análise da biodegradação de polímeros, deve-se levar em conta o percentual de carbono do polímero e a presença de reagentes químicos, tais como aditivos, plastificantes e etc (BARDI; GUEDES; ROSA, 2006).

Os compósitos e materiais poliméricos têm tendência a sofrerem reações químicas de decomposição com o passar do tempo. E por fortes implicações econômicas, comerciais, de segurança e por reflexo na comunidade científica, isso está ligado à durabilidade e ao tempo de vida útil de materiais usados na manufatura de bens de consumo (PAIVA; ROCHA; CAVICCHIOLI, 2009).

A biodegradação não é um atributo absoluto, dependente também das características estruturais do material, e às condições as quais os ensaios são realizados. Bardi e Rosa, (2007) verificaram a ocorrência de oxidação dos grupamentos carbonílicos, seguidas de rupturas aleatórias na cadeia do referido polímero policaprolactona, acetato de celulose e suas respectivas blendas.

Os materiais poliméricos também podem ser degradados por via úmida, quando expostos a ambiente com umidade ou submetidos à ambientes aquáticos, como no caso de aplicações domésticas. Alguns polímeros, compósitos ou nanocompósitos com matrizes poliméricas polares, tem bastante afinidade com água, devido as suas características hidrofílicas. A hidrólise pode levar a cisão das cadeias poliméricas. Em contato com água ou umidade alguns polímeros como o PLA, PHB ou amido dilatam, o que origina tensões residuais quando a água se distribui de forma não uniforme (WHITE, TURNBULL, 1994).

Segundo Mrad *et al.*, (2018) quando uma fonte de fibras vegetais é adicionada em uma matriz hidrofóbica, a absorção de umidade tem um efeito importante, porque os mecanismos de difusão de água nesses materiais induzem a uma menor adesão entre a fibra e a matriz. Então, uma grande absorção de água pode levar a um envelhecimento prematuro pela perda de força de adesão entre a fibra e a matriz. Causando deslocamento interfacial e, em seguida, a redução das propriedades mecânicas dos polímeros ou compósitos poliméricos. Embora boa parte dos polímeros tem comportamento hidrofóbicos, estudos sugerem que a difusão da água através da matriz polimérica também ocorre através dos micro intervalos entre cadeias poliméricas ou até mesmo por baixa adesão entre a fibra e matriz.

As propriedades mecânicas, químicas e físicas são altamente inconsistentes e são dependentes das condições climáticas (GOWDA; NAIDU; CHHAYA, 1999). No entanto, compósitos e nanocompósitos com fibras naturais possuem mudanças dimensionais durante o uso industrial, especialmente em ambientes quentes e úmidos,

pois as fibras naturais são altamente hidrofílicas e pouco compatíveis com matrizes orgânicas hidrofóbicas. Os compósitos poliméricos degradam rapidamente em condições de temperatura moderadamente alta, o que acontece particularmente na maior parte das regiões tropicais e equatoriais (DASH *et al.*, 2000).

A influência da degradação dos materiais está relacionada com as propriedades mecânicas. Essas propriedades são facilmente controladas. Os testes de compressão, tração, dureza, fadiga podem ser aplicados (SILVA; AQUINO, 2008). Outros métodos podem ser utilizados em paralelo com testes mecânicos, como a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), variação de massa e valores de permeabilidade, assim como cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) e ressonância magnética nuclear (NMR) (SILVA; AQUINO, 2008).

Pegram e Andrady, (1989) fizeram um estudo sobre o comportamento de vários polímeros em ambiente úmido, os pesquisadores envelheceram vários tipos de termoplásticos no período de um ano e realizaram o ensaio de absorção de água. Para verificar a eficácia do método, eles monitoraram a degradação do material, medindo as propriedades de tração dos materiais. Observaram que todos os polímeros apresentaram uma perda significativa de propriedades mecânicas.

Tecnologias de desenvolvimento de novos materiais poliméricos que sejam estáveis durante seu tempo de uso e biodegradável, especialmente por ação de microrganismo, quando descartado ao meio ambiente, é uma alternativa mais promissora para minimizar a poluição dos materiais poliméricos. Os poliésteres como PLA, são polímeros biodegradáveis contendo grupos funcionais ésteres em sua estrutura. A principal razão é que as estruturas desses materiais são facilmente degradados por microrganismo através de hidrólise. Esses polímeros podem oferecer uma grande variedade de propriedades, desde plásticos rígidos altamente cristalinos a polímeros dúcteis (COELHO; ALMEIDA; VINHAS, 2008).

O material polimérico quando é exposto a luz solar e na presença de oxigênio é decomposto, no entanto as taxas de degradação foto-oxidativa dependem fortemente da natureza química do polímero (YAKIMETS *et al.*, 2004). Durante o processo de degradação do material ocorrem transformações físicas e químicas no material que levam à descoloração, fissuramento, perda de brilho e queda de resistência mecânica. Tais fenômenos estão quase sempre associados a processos de quebra das cadeias

carbônicas e, em alguns casos, ocorrem também reticulações. A fotodegradação é um processo que envolve a degradação das poliolefinas através de feixe de raios ultravioletas em uma atmosfera oxidativa (MONTAGNA; SANTANA, 2012).

Para se avaliar a estabilidade e eficiência de materiais poliméricos é necessário submetê-los a ensaios que simulem as condições às quais ele estaria exposto durante a sua vida útil. Esta técnica pode ser realizada em condições reais de exposição a biodegradação durante um determinado período (MONTAGNA; SANTANA, 2012).

A explicação mais plausível é que as substâncias como peróxidos e carbonilas atuam como iniciadores da foto decomposição, chamados cromóforos. Desta forma, a exposição das amostras ao intemperismo ou mesmo em solo simulado, pode causar mudanças na estrutura química dos polímeros, levando à quebra das cadeias carbônicas e conseqüentemente redução do tamanho das macromoléculas e a formação desses grupos, hidroxiperóxidos e carbonilas (WHITE, 1997).

Alguns tipos de degradação podem ocorrer simultaneamente quando os materiais são expostos ao ambiente de trabalho tais como: biológico, fotodegradação, mecânico, químico, térmico, exposto ao solo simulado, etc. Nas degradações, quanto maior a temperatura, maior o efeito desses agentes. Os polímeros, compósitos e nanocompósitos são considerados degradáveis quando sua estrutura apresenta componentes que acelerem a degradação da própria matriz.

Os compósitos poliméricos com matriz biodegradáveis, possuem características exclusivas e têm sido uma alternativa para redução dos problemas causados pela eliminação de resíduos plásticos convencionais. Materiais com matrizes poliméricas como PLA apresentam-se com uma alternativa na busca de soluções sustentáveis. Um polímero biodegradável pode encontrar uma enorme variedade de ambientes dependendo da sua aplicação e do seu descarte. Estes ambientes podem diferir em aspectos físicos (temperatura e cristalinidade), químicos (pH, oxigênio e quantidade de umidade) e biológicos (microorganismos e enzimas) (AZEVEDO *et al.*, 2016).

3.3 PARTE EXPERIMENTAL

3.3.1- Biodegradação em solo simulado

A Figura 3.1 descreve todas as etapas do ensaio de biodegradação dos polímeros e dos compósitos e as caracterizações após a biodegradação.

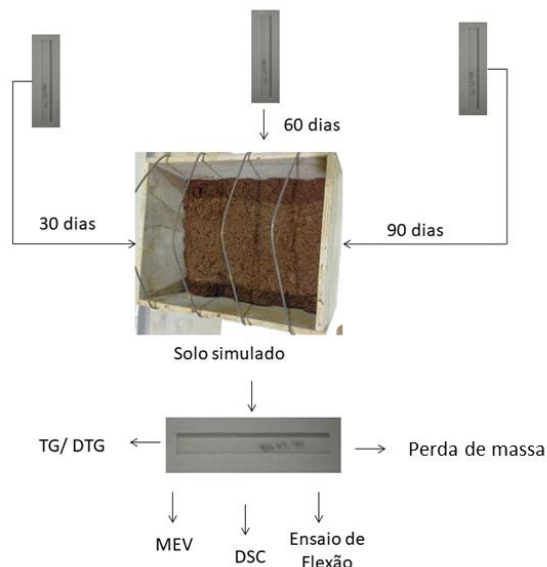


Figura 3.1: Fluxograma com o ensaio de biodegradação utilizando o solo simulado e as técnicas de caracterizações utilizadas.

O solo simulado, que foi utilizado para a avaliação da biodegradação dos compósitos e dos polímeros, foi preparado, de acordo com a norma ASTM G160-03, com três partes iguais de terra, areia e esterco de cavalo, totalizando 12 kg de solo. De início, peneirou-se a areia e a terra em uma peneira 10 *mesh* e o esterco foi desfiado manualmente, em função do alto teor de umidade. Os materiais foram colocados em uma betoneira e misturados por 30 minutos, até homogeneizar todo o material. O solo simulado foi então disposto em uma estufa (Figura 3.1). Esta estufa consiste em uma caixa de madeira, forrada com lona, colocada sobre uma estrutura a 1,5 m do chão, e coberta com lona transparente.

O solo permaneceu em processo de maturação durante 3 meses. No período, realizou-se a verificação diária da temperatura do solo, com o auxílio de termômetros, e o controle da umidade e do pH a cada 15 dias. Segundo a norma utilizada, o solo deveria permanecer com umidade entre 20 e 30% e pH entre 6,5 e 7,5. De acordo com a norma utilizada, após o tempo de maturação, avaliou-se a eficácia da biodegradação do solo

através de um teste com amostras de tecido de algodão. O tecido tem ser 100% algodão virgem, com gramatura de 460 g/cm². O tecido de algodão foi utilizado para preparar 5 amostras, cortadas em dimensões de corpo de prova para ensaio de tração de tecidos de algodão, conforme adaptação da norma ABNT NBR 11912:0. As amostras de tecido de algodão foram colocadas no solo simulado no período de 5 dias e depois foram secas em estufa a 70 °C durante 3 horas e então realizou-se os ensaios mecânicos de tração. Em conformidade com a norma ASTM D790 (ASTM, 2003), o solo encontra-se em condições ideais para utilização no teste de biodegradabilidade quando o tecido indicado perder, após o tempo de exposição, 50% ou mais de suas propriedades mecânicas.

Confirmadas as condições do solo após a maturação, cinco amostras de cada compósitos e os polímeros foram selecionados e enterradas (5 replicatas) e permaneceram no solo por períodos de 30, 60, 90 dias – utilizou-se corpos de prova do ensaio de flexão. No período do teste realizou-se a verificação diária da temperatura do solo e quinzenal da umidade e do pH do solo, conforme solicitado pela norma.

As amostras retiradas do solo, nos períodos determinados, foram lavadas com água destilada, a fim de remover o excesso de solo aderido à superfície, e colocadas em um dessecador por 96 horas, para posterior caracterização.

3.3.2- Variação da massa dos compósitos e dos polímeros após exposição ao solo simulado

As amostras foram previamente pesadas antes de serem dispostas no solo simulado; após a retirada do solo simulado, as amostras foram lavadas com água destilada e colocadas em um dessecador por 5 dias; posteriormente as amostras foram novamente pesadas. Para o cálculo da porcentagem de perda de massa após exposição ao solo simulado (ΔM_S), utilizou-se a Equação 3.1, sendo M_i refere-se à massa inicial da amostra (g) e M_f à massa final da amostra (g).

$$\Delta M_S(\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad 3.1$$

3.3.3- Ensaio de absorção de água nos polímeros e compósitos

A Figura 3.2 descreve todas as etapas da absorção de água dos polímeros e dos compósitos e as caracterizações após a absorção de água.

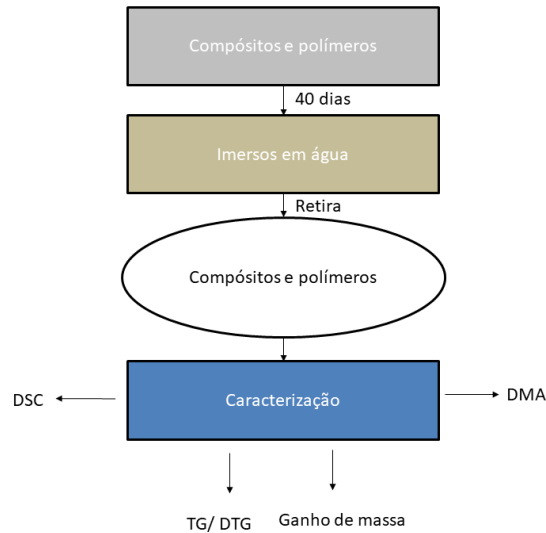


Figura 3.2: Fluxograma de todas as etapas da absorção de água dos polímeros e dos compósitos.

Os ensaios de absorção de água dos materiais foram realizados de acordo com a norma ASTM D 570 - 98. Os corpos de prova foram medidos, pesados e imersos em água pura à temperatura ambiente. Em intervalos de tempo pré-determinados, foram retirados da água, secos com papel toalha, pesados em uma balança de precisão ($\pm 0,1$ mg) e novamente colocados na água. Este procedimento foi repetido por aproximadamente 40 dias, quando foi atingido o ponto de saturação dos materiais em relação a absorção de água. Ao final do ensaio foi obtida a curva de absorção de água (%) versus tempo de imersão (dias), conforme a norma. A porcentagem de absorção de água nos compósitos e nos polímeros será calculada a partir da equação 3.2:

$$\Delta M_a(\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad 3.2$$

onde: ΔM_a é a variação da absorção de água, M_i e M_f correspondem as massas das amostras antes e após a imersão em água.

3.3.4- Ensaios de flexão

Em uma máquina universal de ensaios INSTRON da Faculdade UnB/ Gama foi realizado o ensaio de flexão 3 pontos para os polímeros e compósitos antes e após o

solo simulado. A velocidade utilizada para o ensaio foi de 1,5 mm/ min. O ensaio de flexão foi feito de acordo com a ASTM D790 (ASTM, 2003). O ensaio foi realizado com 5 corpos de prova no qual foi aplicada a média aritmética entre os resultados numéricos dos ensaios realizados nos compósitos e os polímeros.

3.3.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os materiais utilizados para este ensaio foram polímeros e compósitos antes e após o solo simulado, sendo a superfície recoberta com ouro utilizando-se um metalizador por um tempo de exposição de 3 min antes das análises. A análise de MEV foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura da marca SHIMADZU, modelo Superscan SS-500, com uma tensão de aceleração de 15 kV.

3.3.6- Análise de termogravimetria (TGA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos materiais

As análises de TGA e DSC foram realizadas em um analisador simultâneo TGA-DSC da TA Instruments, modelo SDT Q600 da Universidade de Brasília – FGA - Gama. As análises foram feitas em cadinho de alumina com um massa aproximada de 10 a 20 mg de amostra em uma faixa de temperatura de 30 a 500°C sob atmosfera de N₂ (fluxo de 100 mL.min⁻¹) e razão de aquecimento de 10°C. min⁻¹. Os polímeros e os compósitos foram ensaiados antes e após o solo simulado e o ensaio de absorção de água.

Sendo X_c o índice de cristalinidade em %, ΔH_f *polímero* a entalpia de fusão de polímero, em J/ g, $\Delta H F^\circ$ a entalpia de fusão do polímero teoricamente 100% cristalino, que corresponde a 93,7 J/ g para o PLA e 138,1 J/ g para o PP e w é o percentual mássico de matriz no compósito.

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f \text{ polímero}}{w \cdot \Delta H F^\circ} \cdot 100 \quad 3.3.$$

3.3.7- Análise termo dinâmico-mecânico (DMA)

Amostras retangulares de 25 x 5 x 4,05 mm foram usadas para as análises dinâmico-mecânicas. Estes foram adquiridos a partir de corpos de prova de tração. O equipamento usado para o ensaio foi um Perkin Elmer da Universidade de Alberta no

Canadá, operando no modo de flexão, partindo de 20°C até 150°C com taxa de aquecimento de 3°C/ min.

3.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1- Ensaio após a biodegradação em solo simulado

3.4.1.1- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 3.3 apresenta a morfologia no MEV da seção transversal das amostras fraturadas nos ensaios de flexão após diferentes períodos de exposição em solo simulado. O material produzido a partir do PLA não apresentou alterações significativas em sua morfologia durante os 90 dias de exposição em solo simulado. O mesmo foi observado para os demais materiais expostos no solo. Alguns microrganismos foram visualizados aderidos a face do PLA, celulose microfibrilada (CMF) e na face dos compósitos após 60 dias de exposição no solo (indicados pelo círculo vermelho).

Na análise da morfologia dos compósitos verificou-se a presença de rachaduras (indicadas por pelo círculo vermelho), provavelmente este efeito tornou o material mais frágil conforme o ensaio mecânico de flexão. Verificou-se pela análise da Figura 3.3 (F), (H) e (I) uma maior exposição da CMF dos materiais em relação à matriz após 60 dias em solo simulado. Atribuiu-se esse fato à absorção de umidade pela CMF, possibilitando que a mesma tivesse acesso à matriz, sugerindo que os produtos de hidrólise formados próximo à superfície, fossem dissolvidos no meio e assimilados. Os estudos de Karaduman e Onal (2010) tiveram efeitos semelhantes para compósitos poliméricos de baixo custo produzidos a partir de resíduos de juta e fios de carpete.

A absorção de água também pode influenciar na estabilidade dimensional dos materiais aumentando a espessura e até a cor do material, como podemos verificar através da Figura 3.9. Nos seus estudos Costa e D'almeida (1999) verificaram um efeito semelhante.

Nas microscopias de MEV das amostras degradadas e na análise de perda de massa, verificaram-se que a biodegradação ocorreu principalmente no polímero natural. Azevedo *et al.* (2016) perceberam estes fenômenos nos seus estudos sobre a avaliação de biodegradação em compósitos reforçados com fibras naturais. Nos seus estudos, os autores verificaram a produção de dióxido de carbono e perda de massa dos materiais.

Portanto, com a adição da celulose microfibrilada, ocorreu uma perda de massa menor que nos compósitos, mesmo que tenha havido um aumento na biodegradação.

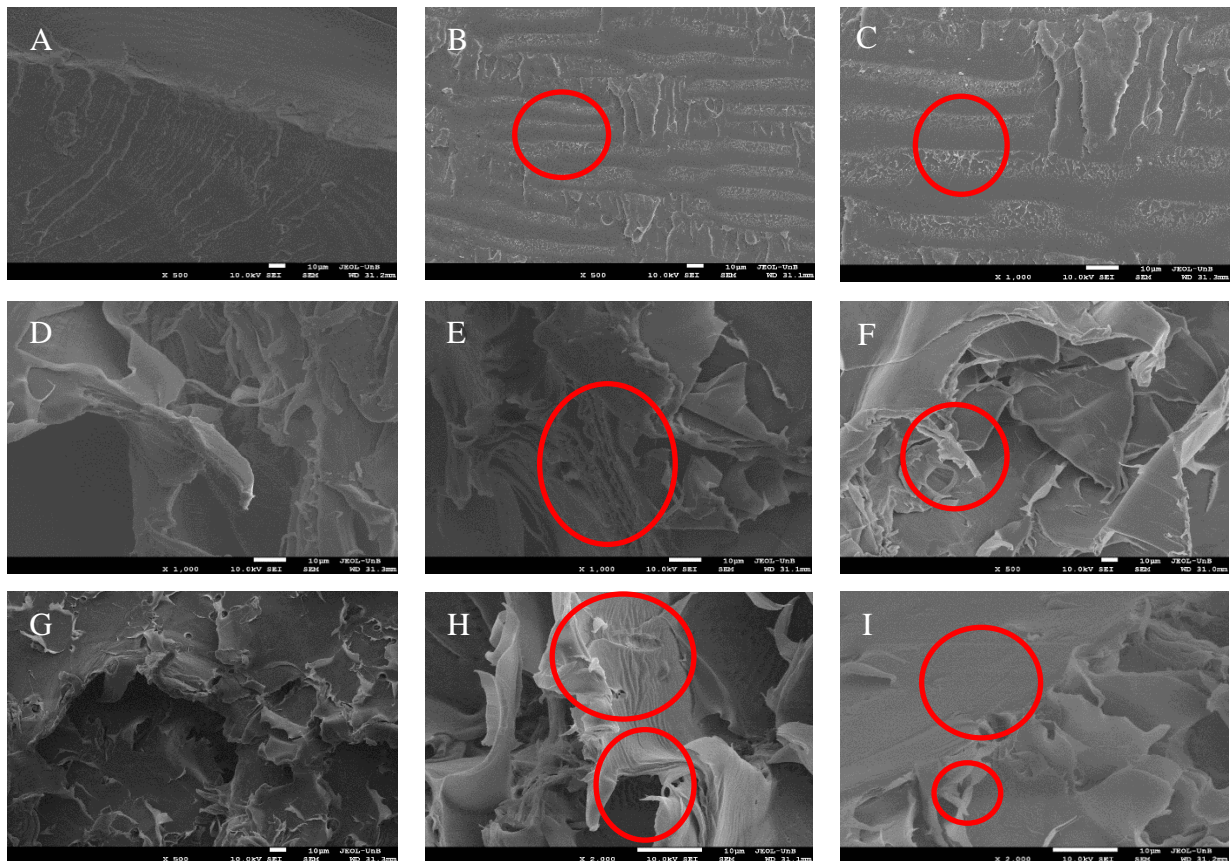


Figura 3.3: Microscopia de MEV dos materiais exposto em solo simulado, PLA (A) 30 dias, (B) 60 dias, (C) 90 dias; compósito de PLA reforçado com 0,5% de celulose microfibrilada, (D) 30 dias, (E) 60 dias, (F) 90 dias; compósito de PLA reforçado com 1,5% de celulose microfibrilada, (G) 30 dias, (H) 60 dias e (I) 90 dias.

3.4.1.2- Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos materiais após biodegradação no solo simulado

As Curvas de DSC para o PLA, compósito reforçado com 0,5% de celulose microfibrilada e compósito reforçado com 1,5% de celulose microfibrilada após exposição ao solo simulado em 0, 30, 60 e 90 dias são apresentados na Figura 3.4.

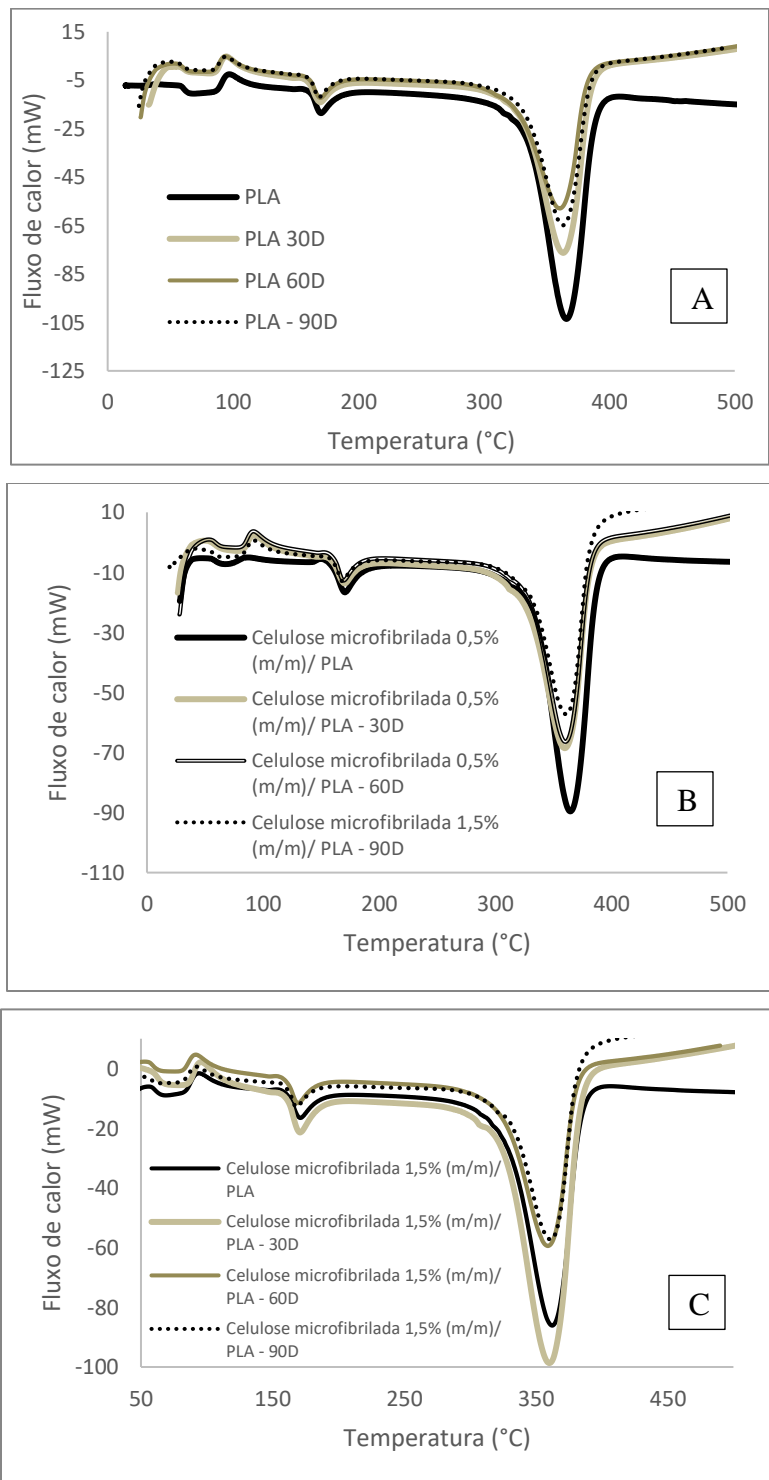


Figura 3.4: Curvas DSC para o PLA (A), compósito reforçado com 0,5% de celulose microfibrilada (B) e compósito reforçado com 1,5% de celulose microfibrilada (C) após exposição ao solo simulado em 0, 30, 60 e 90 dias.

Tabela 3.1: Entalpias de cristalização e grau de cristalinidade do PLA e os seus compósitos.

Período	Material	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)	%X
Antes do solo simulado	PP	67,2	-	48,66
	PLA	27,09	31,33	28,91
	Celulose microfibrilada 0,5% (m/m)/ PLA	32,09	29,32	34,24
	Celulose microfibrilada 1,5% (m/m)/ PLA	29,92	24,64	31,93
Após do solo simulado	PP	68,99	-	49,96
	PLA	39,2	32,48	41,83
	Celulose microfibrilada 0,5% (m/m)/ PLA	41,25	22,86	44,02
	Celulose microfibrilada 1,5% (m/m)/ PLA	44,8	35,48	47,81

Nos primeiros 30 dias, todos os materiais tiveram ganho de cristalinidade, como podemos verificar da Tabela 3.4. Os materiais produzidos a partir da matriz de PLA não apresentaram eventos térmicos relacionados a diminuição da temperatura de degradação térmica, nos primeiros 30 dias, como podemos verificar na Figura 3.4. Após 60 dias, o PLA apresentou ganho de mais 78% de cristalinidade e os compósitos, ganhos um pouco maiores que 45% em comparação ao material antes do solo. Em 90 dias os materiais mantiveram os mesmos patamares de ganho de cristalinidade de 30 e 60 dias. De acordo com os estudos de Zimmermann *et al.*, (2013), a perda de massa do PLA e seus derivados está associado às rachaduras na superfície da matriz ocorrida pela delaminação e encolhimento da fase polimérica devido ao aumento cristalização dos materiais após a submissão em solo simulado, como podemos ver na microscopia de MEV na Figura 3.3. Posteriormente a hidrólise na região amorfa que é preferencialmente atacada por microrganismos devido à menor interação e empacotamento das moléculas, depois a fase cristalina é afetada.

Verificou-se a aumento de cristalinidade no polímero e nos compósitos após a submissão do material em 60 dias. Provavelmente relacionado a absorção de água e colonização de microrganismos nas regiões amorfas, na sequência tem-se os processos de cisão de cadeia por hidrólise, em cadeias menores, e a região cristalina passa a ser afetada (ZIMMERMANN *et al.*, 2013).

A partir da análise das curvas de DSC verifica-se que todas as amostras após o solo simulado, apresentam dois eventos térmicos anteriores a temperatura fusão da matriz polimérica do PLA, o primeiro está associado à umidade, presente no PLA e nos compósitos devido a manutenção da umidade do solo. E o segundo evento associado a temperatura de cristalinização dos materiais, que consiste do rearranjo das regiões amorfas numa fase cristalina (PEREIRA; MORALES, 2014).

De acordo com os estudos de Hidayat e Tachibana (2012), o tempo de degradação no meio ambiente para o PLA e seus compósitos variam de 6 meses a 2 anos dependendo das condições em que o material for submetido. Em relação a cristalinidade dos materiais, averigou-se uma não linearidade dos resultados. Entretanto, nos compósitos, notou-se uma redução gradativa principalmente no material reforçado com 0,5% de CMF para o tempo de 60 e 90 dias de exposição em comparação ao PLA. Estes valores de perda de cristalinidade podem estar associados ao ataque dos microrganismos às regiões amorfas do compósito, favorecido pela presença da CMF ou mesmo a formação de microvazios.

Para Solarski, *et al.*, (2005), o ganho da cristalinidade de PLA após a degradação em solo simulado está relacionado a dois fatores: materiais poliméricos semi-cristalinos sofrem ataque preferencial em suas regiões amorfas, devido a maior susceptibilidade de penetração da água e oxigênio, proporcionando a hidrólise do mesmo. Então, a percentagem de regiões cristalinas aumenta em função do tempo de degradação. Para os autores exposição em 90 dias ou superior em solo simulado faz com que a cristalinidade diminuía e isso pode ser atribuído a hidrólise ser o mecanismo predominante.

A degradação biológica do PLA e seus compósitos ocorre de maneira mais lenta que outros polímeros biodegradáveis, como o PHB ou amidos e etc, percebeu-se que com a presença da celulose microfibrilada houve aumento da cristalinidade para todos os compósitos e perda das propriedades mecânicas, demonstrando que a CMF acelerou o processo de degradação, mesmo sob condições ideais (isto é, temperatura, pH, humidade, etc.) (LOPERA-VALLE *et al.*, 2019).

3.4.1.3- Ensaio de flexão após a biodegradação em solo simulado dos polímeros e dos compósitos

Os resultados do limite de resistência a flexão (LRF) e módulo de elasticidade em flexão (E) dos corpos de prova submetidos ao teste de biodegradação em solo simulado, no período de 30 a 90 dias encontram-se apresentados na Tabela 3.2.

A partir da análise da Tabela 3.2 observa-se que a resistência à flexão diminuiu após exposição das amostras em solo simulado. Verificou-se um aumento do módulo de elasticidade em flexão a partir dos 30 dias de exposição em solo simulado, Decorrente da cristalinidade do material também ter aumentado fato comprovado no ensaio térmico de calorimetria exploratória diferencial (DSC), provavelmente resultante da absorção de água e a hidrólise dos grupamentos éster presentes no PLA e conseqüente ataque de microrganismos as regiões amorfas do material.

Tabela 3.2: Resistência e módulo de flexão dos polímeros e dos compósitos antes e após o solo simulado.

LRF (MPa)				
Material	Antes	30 dias	60 dias	90 dias
PP	33,04 ± 1,55	-	34,22 ± 0,82	33,24 ± 1,01
PLA	42,84 ± 4,74	28,28 ± 8,96	23,33 ± 9,33	29,81 ± 3,54
Celulose microfibrilada 0,5% (m/m)/PLA	50,38 ± 2,83	38,55 ± 4,64	43,48 ± 4,64	33,97 ± 1,84
Celulose microfibrilada 1,5% (m/m)/PLA	44,09 ± 8,35	34,59 ± 10,27	24,23 ± 13,89	13,07 ± 13,96

E (GPa)				
Material	Antes	30 dias	60 dias	90 dias
PP	0,88 ± 0,04	-	0,52 ± 0,11	0,51 ± 0,03
PLA	2,58 ± 0,06	3,95 ± 0,46	3,08 ± 0,67	3,53 ± 0,25
Celulose microfibrilada 0,5% (m/m)/PLA	2,88 ± 0,04	3,78 ± 0,23	3,68 ± 0,12	3,47 ± 0,13
Celulose microfibrilada 1,5% (m/m)/PLA	2,49 ± 0,18	3,91 ± 0,31	2,81 ± 0,59	2,07 ± 1,75

Hidayat e Tachibana (2012), produziram compósitos de PLA e fibra de kenaf e verificaram a biodegradação dos materiais quando expostos em fungo do tipo *Pleurotus ostreatus*. Os compósitos foram expostos em meio fúngico em um período de 30 a 180 meses. Os fungos degradaram os compósitos em mais de 45%, quando exposto ao

período de 180 dias. Os autores também observaram uma diminuição da propriedade mecânica causada pela ação dos fungos. A interação entre a matriz PLA e a celulose microfibrilada (CMF) provavelmente foram clivadas por fungos pela ação enzimática de suas vias metabólicas. Isso pode ter acontecido pela degradação da CMF, desta forma diminuindo a resistência à flexão do material e o aumento do módulo.

A resistência mecânica e o módulo de elasticidade são influenciados pelo tempo de exposição em solo, Luo e Netravali (2003) em seus estudos, investigaram as variações das propriedades mecânicas em compósitos biodegradáveis, eles afirmaram que as propriedades variaram significativamente com o tempo de exposição, devido aos defeitos na superfície promovidos pela biodegradação. Já Hermida *et al.* (2009) verificaram que durante o período de biodegradação da matriz polimérica ocorre o aumento do tamanho dos poros e das microfissuras na superfície até um tamanho crítico, tornando-se pontos de falhas. Quando as amostras são expostas a algum tipo de esforço mecânico, ocorre uma concentração de tensões em torno destas fendas, o que promove a falha, com reduzida deformação plástica.

A água provavelmente penetrou nas regiões amorfas da matriz polimérica do PLA e devido aos grupamentos hidrofílicos, incham e estas forçam a torção de fios diminuindo a força de interação na interface dos compósitos diminuindo assim a resistência a flexão. Em seus estudos Karaduman e Onal (2010) verificaram a degradação de compósitos reforçados resíduos de carpete e juta, os autores verificaram a queda da resistência a flexão e o aumento do módulo de elasticidade devido ao efeito plastificante da água.

3.4.1.4- Variação da massa dos compósitos e dos polímeros após exposição ao solo simulado

Na Tabela 3.3, os resultados mostraram que não houve variação de massa significativa para todos os compósitos após 30, 60 e 90 dias em relação aos materiais originais, ou seja, antes do ensaio. Segundo a norma ASTM G160-03 é necessário o solo ter umidade entre 20 a 30%.

Tabela 3.3: Massa dos corpos de prova de flexão antes e após a exposição no solo simulado.

Material	Antes	30 dias	60 dias	90 dias
PP	4,81 ± 0,09	-	4,81 ± 0,11	4,82 ± 0,09
PLA	7,24 ± 0,21	7,23 ± 0,21	7,24 ± 0,23	7,21 ± 0,11
Celulose microfibrilada 0,5% (m/m)/PLA	7,33 ± 0,09	7,25 ± 0,07	7,29 ± 0,09	7,21 ± 0,05
Celulose microfibrilada 1,5% (m/m)/PLA	7,29 ± 0,11	7,26 ± 0,01	7,32 ± 0,11	7,25 ± 0,05

A manutenção da umidade do solo simulado, faz com que ocorra difusão de água para o interior dos materiais, então o PLA e seus compósitos iniciam seus processos de degradação por hidrólise. De acordo com Azevedo *et al.* (2016) e Hidayat e Tachibana (2012), a degradação do PLA acontece em duas etapas: a hidrólise do material e depois ocorre o ataque de microrganismos aos oligômeros de ácido láctico. Para os autores, o tempo da biodegradação em solo simulado pode variar de seis meses a dois anos. Na sequência do processo de biodegradação ocorre a redução das cadeias em fragmentos menores e solúveis, o que gera uma redução de massa do material.

De acordo a norma ASTM G160-03 se faz necessário o acompanhamento do índice de umidade do solo simulado, então verificou-se que houve um incremento de massa devido à absorção de água dos polímeros e dos compósitos. Para Costa *et al.* (2014), o processo de hidrólise é especialmente importante para a degradação de polímeros como o PET, o PLA e seus copolímeros, ácidos poli(α -glutâmicos) e polidimetilsiloxanas ou silicones. Para os autores os polímeros sintéticos mais suscetíveis à hidrólise enzimática são os poliuretanos e os poliésteres, e esta ocorre sobre ligações éster mediada por hidrolases.

Pela análise da Tabela 3.3 verifica-se que praticamente não houve a perda de massa, entretanto, houve variação na cristalinidade como podemos ver na técnica de DSC e o material também ficou mais frágil, com perdas significativas nas propriedades de flexão. O PP também não apresentou perda de massa, diferença na cristalinidade ou mesmo variação das propriedades mecânicas de flexão devido hidrofobicidade do polímero.

3.4.2. Ensaio após a absorção de água nos polímeros e compósitos

3.4.2.1- Análise dinâmico-mecânica (DMA) dos materiais

Os ensaios de DMA foram realizados nos materiais (não submetido ao ensaio de absorção de água) a seco e em meio com umidade a fim de avaliar o efeito da água sob os módulos dinâmicos sob diferentes frequências (1 Hz e 10 Hz). Para Menard (2008), as frequências mais altas induzem comportamento mais elástico, enquanto frequência mais baixa induz um comportamento mais viscoso. Para o autor podemos escolher arbitrariamente uma frequência, mas a indústria geralmente usa 1 Hz e 10 Hz. O comportamento do módulo de armazenamento para os polímeros e compósitos foram apresentados na Figura 3.5 e na Tabela 3.4.

Na Tabela 3.4 são comparados os módulos de armazenamento e perda, e o amortecimento para os polímeros e compósitos. Em relação ao polímero PLA podemos verificar, que o meio aquoso influenciou diretamente nos módulos dinâmicos, principalmente no módulo de perda, provavelmente relacionado à degradação hidrolítica do material, por isso ocorreu tanto o aumento do E' , como o E'' em proporções iguais, mantendo assim $\tan \delta$ constante. Já para os compósitos, o meio teve grande influência principalmente no E' , tendo uma redução de mais 40% para o compósito reforçado com 0,5% de fibra e de mais 30% para o material reforçado com 1,5% de fibra. Acredita-se que esta redução está associada ao quantitativo de microvazios na matriz polimérica, fato comprovado pelo MEV-FEG. Quin, *et al.* (2011), tiveram efeitos semelhantes em seus estudos, segundo eles isso pode ser atribuído à rápida relaxação de cadeias com menor massa molecular relacionada à degradação hidrolítica. Assim como a adesão razoável entre fibra e a matriz, fato comprovado no ensaio mecânico de flexão. Como também a degradação por hidrólise das partes amorfas da matriz poliméricas e a posterior degradação dos componentes cristalinos dos compósitos. A frequência não apresentou influência significativa sobre a degradação dos compósitos. Outro efeito esperado para o material reforçado com 0,5% de CMF está relacionado à restrição das macromoléculas provado pelo efeito de percolação entre fibra e matriz polimérica.

Verifica-se também a partir da Tabela 3.4 que a frequência não influenciou no comportamento dos materiais em meio aquoso. A adição da CMF ao compósito com 0,5% , como mencionado anteriormente, provocou o efeito esperado sobre este material, principalmente no módulo de armazenamento (E'), entretanto não foi perceptível no \tan

δ . Os compósitos e os polímeros praticamente não alteram o $\tan \delta$ mantendo-se praticamente constante para todos os materiais. Para Fukushima (2009) o decréscimo da altura do pico $\tan \delta$ está associado ao aumento da cristalinidade do PLA, fato comprovado nos ensaios térmicos, pois materiais semi-cristalinos são degradados a partir de ataques nas regiões amorfas, devido a hidrólise do mesmo. Então, ocorreu um aumento significativo de regiões cristalinas em relação ao tempo de degradação hidrolítica.

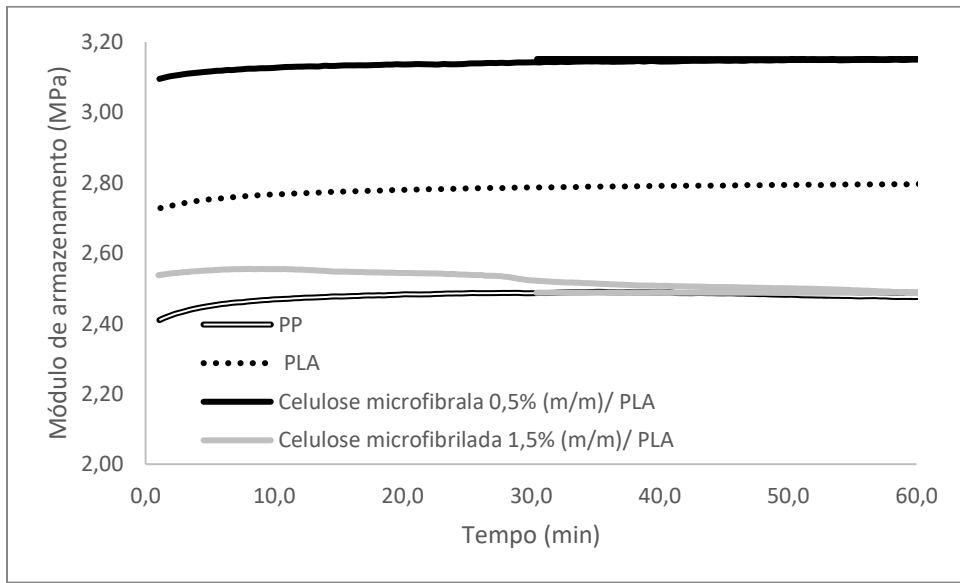
Já a partir da análise das Figuras, verifica-se que o compósito com 0,5% de CMF em meio aquoso teve o maior o módulo de armazenamento (E'), em comparação aos polímeros e o material com 1,5% de CMF. Comportamento este associado a restrição molecular imposta pela adição da celulose microfibrilada na matriz do PLA, a melhor adesão entre a CMF e a matriz que proporcionou um melhor empacotamento das macromoléculas de PLA e redução dos defeitos, como podemos ver na Figura 3.6.

O compósito com 0,5% de CMF apresentou aumento de mais 12% em comparação ao PLA e mais de 20% em comparação ao PP. Entretanto, a partir da Tabela 3.4 podemos verificar que este ganho não está associado com o amortecimento, provavelmente devido a presença de microvazios na matriz polimérica ou mesmo a hidrólise da matriz polimérica provocado pela difusão de água na matriz do PLA. Já o compósito reforçado com 1,5% de celulose microfibrilada apresentou E' inferior a todos os materiais. Este compósito provavelmente devido a aglomeração da CMF e a presença de concentradores de tensão na matriz de PLA facilitando a difusão da água na microestrutura do material. Para Quin, *et al.* (2010), isso pode ser atribuído à relaxação de cadeias com menor massa molecular relacionada à quebra das macromoléculas pela água (hidrólise).

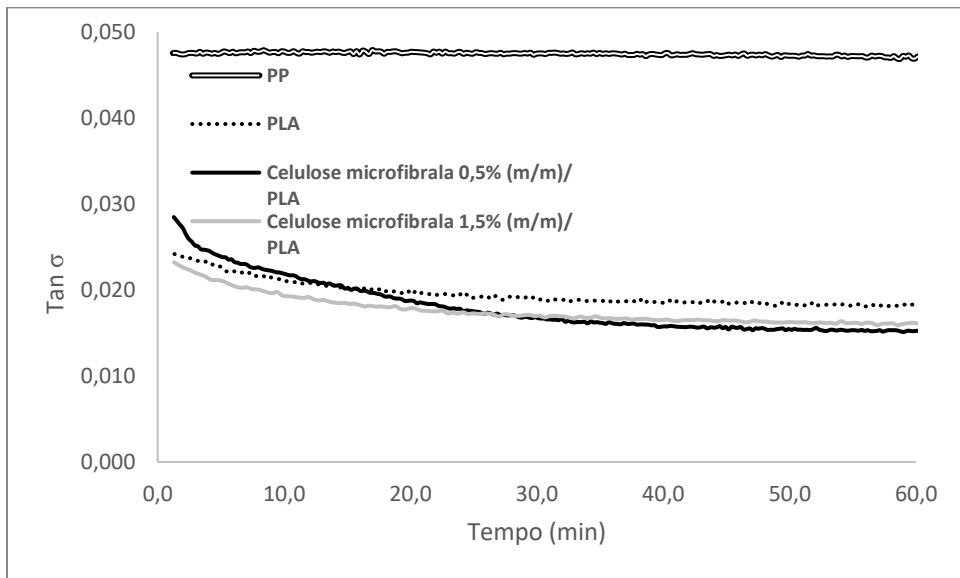
Tabela 3.4. Propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos e dos polímeros em condições de variação da frequência e umidade.

Condição		Seco			Aquoso		
Frequência	Materiais	E' (GPa)	E'' (MPa)	Tan δ	E' (GPa)	E'' (MPa)	Tan δ
1 Hz	PLA	2,77	57,88	0,02	3,01	60,81	0,018
	PP	2,48	125,4	0,05	2,11	95,04	0,048
	Celulose microfibrilada 0,5% (m/m) / PLA	3,13	36,55	0,01	1,85	35,01	0,021
	Celulose microfibrilada 1,5% (m/m) / PLA	2,55	33,74	0,01	1,77	31,55	0,019
	PLA	2,81	49,95	0,02	3,05	57,83	0,021
10 Hz	PP	2,62	126,2	0,05	2,11	97,7	0,046
	Celulose microfibrilada 0,5% (m/m) / PLA	3,16	33,88	0,01	1,83	31,68	0,018
	Celulose microfibrilada 1,5% (m/m) / PLA	2,58	29,38	0,01	1,81	27,2	0,016
	PLA	2,81	49,95	0,02	3,05	57,83	0,021
	PP	2,62	126,2	0,05	2,11	97,7	0,046

Pela análise da Figura 3.5 e Tabela 3.4, verificou-se que o material produzido a partir do PP, teve o maior o módulo de armazenamento (E'), em comparação ao PLA e seus compósitos. Este comportamento está associado a hidrofobicidade do material e seu nível de empacotamento, que acaba evitando a difusão de água ou mesmo a formação de microvazios ou concentradores de tensão. A pouca umidade absorvida pode ter ajudado na absorção de energia ou auxiliado nos movimentos das macromoléculas do PP (RAYMUNDO *et al.*, 2012).



A



B

Figura 3.5: Módulo de armazenamento (E') para os polímeros e os compósitos submetidos a frequência de 10 Hz em meio seco (A) e aquoso (B).

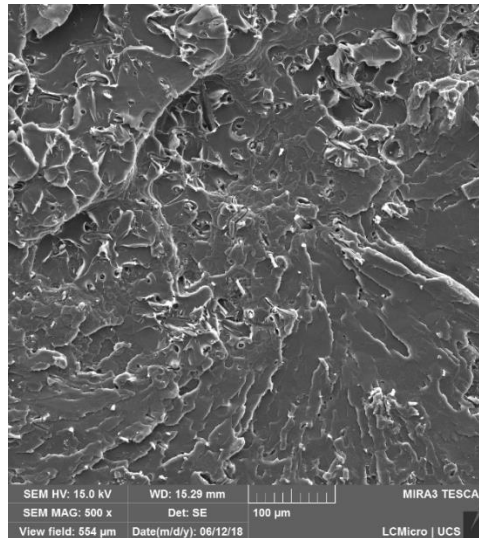


Figura 3.6: Microscopia da interface do compósito com 0,5% de CMF.

A variação de $\tan \delta$ em função do tempo para os polímeros e os compósitos são verificados na Tabela 3.4. Observa-se que a frequência não influenciou no comportamento dos materiais em meio com umidade. A adição da CMF não provocou o efeito esperado sobre os compósitos. Já os polímeros PP e PLA praticamente não altera o $\tan \sigma$ mantendo-se em 0,019 para o PLA e 0,047 para PP. De acordo Solarski, *et al.* (2005) esta redução da altura do pico $\tan \sigma$ pode ser associado ao aumento da cristalinidade do PLA, fato comprovado no ensaios térmicos e mecânicos, pois polímeros semi-cristalinos são degradados a partir de ataques preferenciais em regiões amorfas, devido a maior facilidade de penetração da água e oxigênio nestas regiões, proporcionando a hidrólise do mesmo. Então, a percentagem relativa de regiões cristalinas aumenta em função do tempo de degradação hidrolítica. A segunda razão está associado a quebra das cadeias poliméricas e conseqüente formação de cadeias de menor massa molar.

A partir das análise de DMA em meio com umidade e a seco podemos verificar que a celulose microfibrilada auxilia na degradação do material, pois aumenta a cristalinidade, como podemos ver no nos ensaios de DSC, como também aumenta o módulo de elasticidade em flexão.

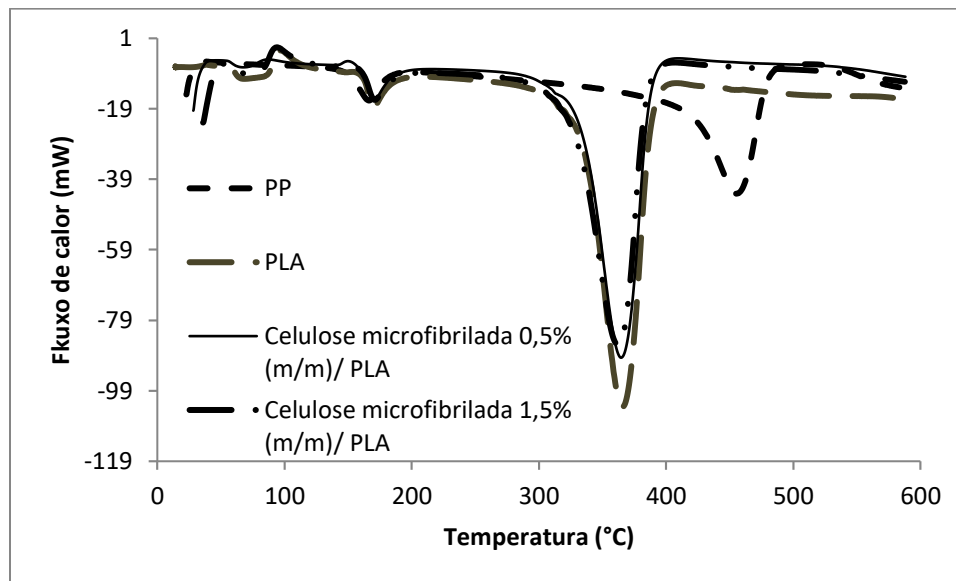
3.4.2.2- Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos materiais após o ensaio de absorção de água

Os eventos térmicos dos materiais após o ensaio de absorção são apresentados na Figura 3.7 e na Tabela 3.5.

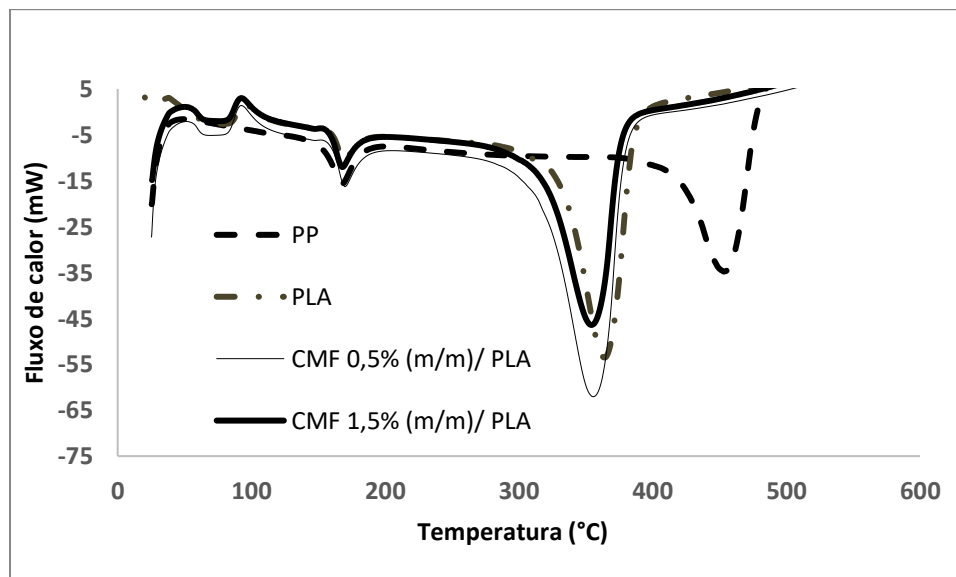
Tabela 3.5: Entalpia de cristalização e grau de cristalinidade do PLA sem fibras e os seus compósitos após o ensaio de absorção de água.

Período	Material	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)	%X
Antes da absorção de água	PP	67,2	-	48,66
	PLA	27,09	31,33	28,91
	Celulose microfibrilada 0,5% (m/m)/ PLA	32,09	29,32	34,24
	Celulose microfibrilada 1,5% (m/m)/ PLA	29,92	24,64	31,93
Após a absorção de água	PP	68,99	-	49,96
	PLA	39,2	32,48	41,83
	Celulose microfibrilada 0,5% (m/m)/ PLA	41,25	22,86	44,02
	Celulose microfibrilada 1,5% (m/m)/ PLA	44,8	35,48	47,81

Os resultados das análises de DSC dos polímeros e dos compósitos antes (A) e após (B) o ensaio de absorção de água são apresentados na Figura 3.7 e na Tabela 3.5. Nas curvas do PP antes e após o ensaio de absorção de água, o material apresentou dois eventos térmicos, o primeiro T_{pico} 166,8 °C referente ao ponto de fusão do material relacionado a fusão do material e o segundo em 455,73 °C, referente a degradação térmica do material. Spinacé, Femoseli e Paoli (2009) em seus estudos sobre degradação térmica de compósitos de PP reforçados com fibras naturais, encontraram valores semelhantes, confirmando que devido a hidrofobicidade e empacotamento, o material não foi afetado pela água.



A



B

Figura 3.7: Curvas de fluxo de calor dos polímeros e dos compósitos antes (A) e após (B) o ensaio de absorção de água.

A partir da análise da Figura 3.7 e da Tabela 3.5 observaram-se que houve um pequeno deslocamento da temperatura de fusão (T_m), provavelmente, resultado da hidrólise das regiões amorfas da matriz de PLA. Para Zimmermann *et al.*, 2013 esse

deslocamento está associado a quebra das macromoléculas da matriz polimérica do PLA pela exposição do material em meio aquoso, a água tem preferência por ataques nas regiões amorfas ou com baixa cristalinidade.

A cristalinidade do material foi calculado para o PLA e seus compósitos antes e após a exposição, como podemos ver na Tabela 3.5. Verificamos que o PLA após o ensaio, teve uma cristalinidade 44% maior que o anterior ao ensaio (A). Já os compósitos poliméricos tiveram um aumento de 28% para o compósito com 0,5% de CMF e quase 50% para o material com 1,5% de CMF em comparação ao compósito sem a exposição. Atribuiu-se a esse aumento, a hidrólise da parte amorfa do PLA, aumentando a parte cristalina do material, algo semelhante que aconteceu nos materiais que foram submetidos ao solo simulado. Efeito semelhante aconteceu no trabalho de Fukushima *et al.*, (2009), que atribuíram o aumento da cristalinidade ao efeito de plastificação de oligômeros de ácido láctico formados a partir do processo de degradação, aumentando a mobilidade da cadeia. Já para Quin, *et al.*, (2010), verificou que este aumento da cristalinidade pode ser associado à rápida relaxação de cadeias com menor massa molecular relacionada à degradação hidrolítica. Para Zimmermann *et al.*, (2013), a temperatura de cristalinização (T_{cc}) diminuiu durante o processo de degradação hidrolítica como podemos ver na Figura 3.6 e esta associado à formação de oligômeros de PLA resultante da cisão da cadeia durante a hidrólise e degradação de porções amorfas da matriz, o que leva a uma maior mobilidade e relaxamento das cadeias poliméricas. As cadeias com menores massas moleculares cristalizam mais facilmente, pois o empacotamento ocorre com mais facilidade e têm temperaturas de cristalização mais baixas.

3.4.2.3- Ensaio de absorção de água dos polímeros e compósitos

O ensaio de absorção de água foi realizado nos compósitos e polímeros, os percentuais de absorção são mostrados na Figura 3.8.

A partir da análise do gráfico verificou-se que os valores resultantes do ensaio indicam que o PLA registrou os menores valores de absorção de água, devido a inexistência de celulose microfibrilada (CMF) e também concentradores de tensão, fato comprovado no ensaio de MEV, absorvendo ao final dos 41 dias 0,65%, já o PP absorveu aproximadamente 0,8%. Já o compósito que absorveu mais foi o PLA com 0,5% de CMF

com quase 1%, seguido do material com 1,5% de CMF com aproximadamente 0,8%. Esse fato pode ser atribuído ao desarranjo das macromoléculas provocado pela celulose microfibrilada. Nayak *et al.* (1997) percebeu um efeito semelhante em seus estudos, segundo os autores o número de hidroxilas livres e interação eficaz influenciam diretamente na absorção de água dos materiais. Já Alvarez *et al.*, (2003) verificaram as propriedades de absorção de água de compósitos biodegradáveis preparados a partir de uma matriz de MaterBi-Y (uma blenda biodegradável comercial sintetizada a partir do amido, derivados de celulose e aditivos) e fibra de juta, os autores afirmam que quanto menor a carga, menor é a absorção de água. Para eles a adição de fibras podem aumentar o quantitativo de concentradores de tensão (pontos de falhas), aumentando absorção de água dos materiais, diminuindo assim as propriedades mecânicas. Neste trabalho a celulose microfibrilada variou de 0,5 a 1,5% na matriz de PLA, devido a este quantitativo de carga, a absorção de água foi baixa comparada ao PLA e o PP. Vale salientar que a água, devido afinidade com o PLA (ambos são polares) pode quebrar as cadeias poliméricas da matriz, através da hidrólise, reduzindo as propriedades mecânicas. Outros fatores tais como a microestrutura e cristalinidade podem afetar as propriedades de absorção de água em polímeros biodegradáveis.

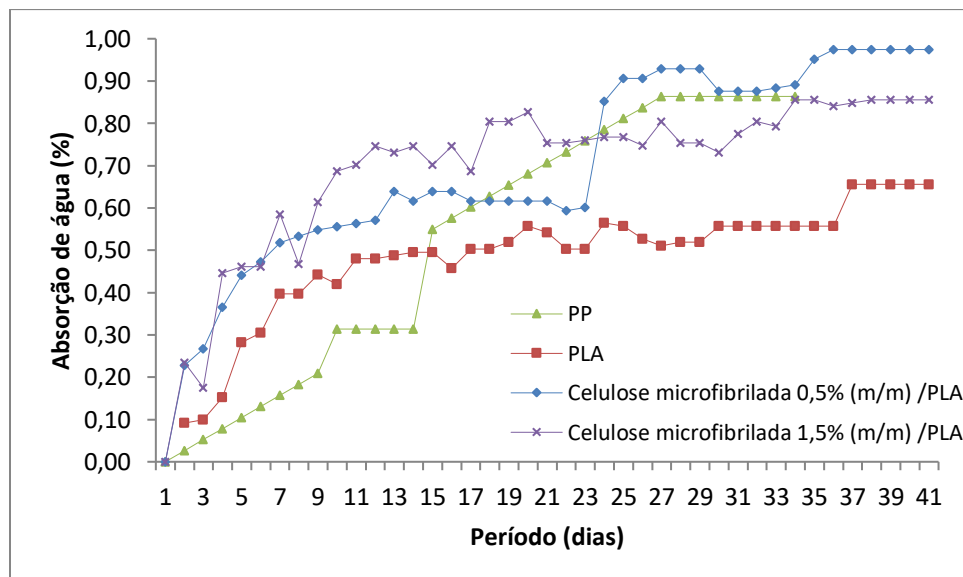


Figura 3.8: Curva de absorção de água para os polímeros e compósitos.

A absorção de água também pode influenciar as propriedades mecânicas como podemos verificar nos módulos de elasticidade de flexão após o solo simulado e na análise dinâmico-mecânica dos materiais. A interação fibra/ matriz natural dos grupos hidroxila nas paredes das células da CMF permanece ligada. A absorção também afeta a estabilidade dimensional aumentando a espessura e até a cor do material, como podemos pela Figura 3.9. Estes mesmos resultados foram evidenciados por Costa e D'almeida (1999).

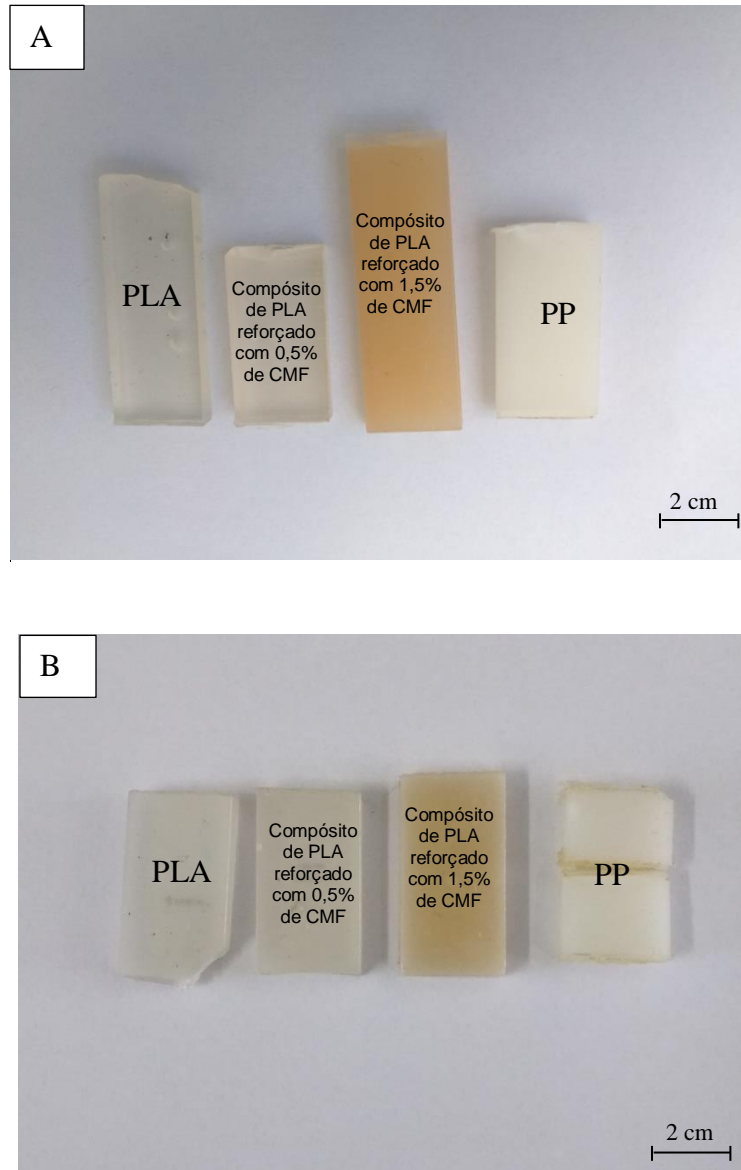


Figura 3.9: Materiais, respectivamente (A) antes e (B) após o ensaio de absorção de água.

Karaduman e Onal (2010) estudaram o comportamento de absorção de água de compósito polimérico de baixo custo reforçado por juta de resíduos de fios de carpete e a matriz de resina termofixas (epóxi e poliéster). O comportamento de absorção de água dos compósitos e os desvios de suas propriedades de flexão e impacto após o envelhecimento em água foram investigados. O tratamento com NaOH de fios de juta também foi investigado em termos do comportamento de absorção dos compósitos. Foi demonstrado que o tratamento alcalino reduz a absorção de água dos compósitos notavelmente, o que foi atribuído à melhoria da interface. Resistência à flexão e módulo dos compósitos diminuíram até 40% e 60%, respectivamente, enquanto a força de impacto de Charpy aumentou para 30% após 168 horas de imersão em água.

3.5- CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

O ensaio de biodegradação via solo simulado se mostrou viável, visto que é um processo acelerado, pois os microrganismos estão em ambiente propício para seu desenvolvimento. Já a degradação do material em meio aquoso se mostrou bastante praticável, visto que esta técnica não demonstra qualquer tipo de dificuldade.

Os compósitos reforçados com CMF tiveram os mesmos patamares de perdas de massa após a exposição em solo que o PLA. Já para o ensaio de absorção de água, estes materiais absorveram quase 1%. Em relação ao ensaio de DMA a seco, verifica-se que o compósito reforçado com 0,5% de CMF teve o maior módulo de armazenamento (E'), em comparação aos polímeros e o material com 1,5% de CMF. E o ensaio de DMA em meio com umidade, estes materiais tiveram os menores E' . No ensaio de DSC após o ensaio de absorção de água e a exposição ao solo, os materiais tiveram ganhos de cristalinidades, entretanto o menos afetado foi o compósito com 0,5%. Estes comportamentos, provavelmente são decorrentes da absorção de água e hidrólise dos grupamentos ésteres presente na matriz de PLA e consequente ataque de microrganismos as regiões amorfas do material.

Em referência aos polímeros após o solo simulado, o PP não teve redução de massa e o PLA teve os mesmos graus de perdas dos compósitos. No ensaio mecânico de flexão, o PP não teve qualquer redução nas suas propriedades de flexão e o PLA teve praticamente manteve as mesmas características dos seus compósitos. Já o DMA com umidade, verifica-se que o PP, teve o maior o módulo de armazenamento (E'), em

comparação ao PLA e seus compósitos. E o DMA sem umidade o PP teve as menores propriedades e o PLA manteve os comportamentos dos compósitos. No ensaio de absorção de água, tanto o PP, quanto o PLA tiveram pouca umidade absorvida. Este quantitativo pode ter ajudado na absorção de energia ou auxiliado nos movimentos das cadeias poliméricas. No ensaio de DSC o polímero PP não teve sua cristalinidade afetada pelo solo ou pela água, ao contrário do PLA. Este comportamento do PP está associado a hidrofobicidade do material e seu nível de empacotamento, que acaba evitando a difusão de água ou mesmo a formação de microvazios ou concentradores de tensão.

Os ensaios morfológicos através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), observou-se que os materiais não apresentaram alterações significativas em sua morfologia durante os 90 dias de exposição no solo simulado. Alguns microrganismos foram visualizados aderidos a face do PLA, na CMF e na face dos compósitos após 60 dias de exposição no solo.

Por fim, o ensaio de biodegradação em solo simulado e em exposição a água mostraram que a adição de CMF oriunda da fibra de curauá auxilia na biodegradação dos compósitos. Estes materiais híbridos apresentam uma perspectiva interessante de aplicação tecnológica/ industrial, pois todos mantiveram as mesmas propriedades do PLA e ainda acelerou processo de biodegradação tanto em solo, como em meio com umidade. Então, a aplicação destes compósitos, principalmente o material reforçado com 0,5% de CMF, visando a substituição em utensílios domésticos descartáveis, assim como outras aplicações é altamente viável e diminui o impacto ambiental destes materiais no meio ambiente.

6. CONCLUSÃO GERAL

Durante esta tese foram analisados diversos aspectos relativos à produção de compósitos com celulose microfibrilada, visando possível substituição de materiais de polipropileno (PP) de uso não estrutural. O PP é o terceiro polímero mais consumido do mundo e não é biodegradáveis.

No capítulo 1 foi discutido a obtenção de celulose microfibrilada (CMF). Verificou-se que os métodos químicos e a desbrilagem mecânica são métodos bastante eficazes para a produção deste tipo material. A produção de CMF foi confirmada através dos

ensaios térmicos, DRX e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

No capítulo 2 foi discutido a produção dos compósitos de PLA com celulose microfibrilada, as propriedades mecânicas, térmicas, dinâmico-mecânicas, morfológicos em comparação com o PLA e PP sem adição de fibra. Observou-se que o compósito de PLA com 0,5% de CMF apresentou melhores propriedades mecânicas de flexão e dinâmico-mecânico comparadas ao PLA e PP. Já no ensaio de tração as propriedades se mantiveram em comparação com o PLA. Já em relação DIC verificou que a partir do gradiente de deformação, que o material com 0,5% em massa de CMF apresentou uma maior homogeneidade em relação a dispersão da carga, fato comprovado pelas propriedades térmicas, mecânicos, dinâmico-mecânicas e morfológicos, o que influenciou fortemente nas propriedades mecânicas, corroborando com a maior rigidez, tensão máxima e coeficiente de Poisson, em relação ao PLA.

No capítulo 3, verificou a biodegradabilidade do material em solo simulado e em umidade, visto que muitos destes materiais são descartados em lixões e aterros; e muitas vezes até mesmo nos mares, lagos e rios. Analisou-se que a adição celulose microfibrilada oriunda da fibra de curauá auxilia na biodegradação dos compósitos tanto em solo como em meio com umidade, fato comprovado nos ensaios mecânicos, dinâmico-mecânicos, térmicos e morfológicos.

Por fim, os compósitos apresentam uma perspectiva interessante de aplicação tecnológica/ industrial, pois todos mantiveram as mesmas propriedades do PLA e algumas superiores e ainda acelerou o processo de degradação tanto em solo, como em meio com umidade. Então, a aplicação destes compósitos, principalmente o material reforçado com 0,5% de CMF, visando a substituição em utensílios domésticos descartáveis, assim como outras aplicações é altamente viável e diminui o impacto ambiental destes materiais no meio ambiente.

6. PERSPECTIVAS

Recomenda-se para trabalhos futuros, o estudo da degradação deste materiais em um período de 6 meses a 1 ano, em solo simulado e em meio com umidade. A produção de compósitos com diferentes concentrações de celulose microfibriladas (CMF) e análises de FTIR e difração de raio-X dos materiais antes e após biodegradação.

Assim como também um estudo sobre a degradação deste materiais em soluções similares ao suco gástrico de alguns animais ou ser humano, visto que alguns animais podem se alimentar de plástico ou microplástico. E um estudo sobre a viabilidade econômica para a produção dos compósitos, assim como a substituição de PP por estes materiais.

Com isso acredita-se que com todos esses estudos desta tese, adicionado a sugestões acima, os materiais compósitos de PLA reforçado com CMF pode ser amplamente aplicados na Engenharia.

6.REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D638: **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, EUA, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D638: **Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial**, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D790: **Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastic and Electrical Insulating Materials**, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D256, **Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**, 2018.

ABIPLAST. **Perfil** 2018. 2019. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil2018/>>. Acesso em: 26 mar. 2019.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, É. B.; VISCONTE, L. L. Y.; Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 36, n. 1, p.114-122, 29 nov. 2012.

ALMEIDA, I. A. et al. Comportamento estrutural de painéis sanduíche compósitos para aplicações na indústria da construção. **Revista da Associação Portuguesa de Análise Experimental de Tensões**, Lisboa, v. 19, n. 1, p.79-90, jan. 2011.

ALMEIDA, M. G.; et al. Mechanical properties of foams comprising virgin and waste polyethylene. **Polymer Bulletin**, [s.l.], v. 59, n. 5, p.677-683, 20 jul. 2007. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-007-0812-7>.

ALVAREZ, Vera A.; RUSCEKAITE, Roxana A.; VAZQUEZ, Analia. Mechanical Properties and Water Absorption Behavior of Composites Made from a Biodegradable Matrix and Alkaline-Treated Sisal Fibers. **Journal Of Composite Materials**, [s.l.], v. 37, n. 17, p.1575-1588, set. 2003. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0021998303035180>.

ARAUJO, J.r.; WALDMAN, W.r.; PAOLI, M.a. de. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 93, n. 10, p.1770-1775, out. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.021>.

ARAÚJO, Marcos A. M.; SENA NETO, Alfredo R.; MARCONCINI, José M.. Obtenção e caracterização de compósitos Poliméricos Biodegradáveis de Políácido Láctico reforçados com fibras de curauá para aplicação em tubetes. In: 6º WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 2012, São Carlos. **Anais**. São Carlos: Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada Ao Agronegócio, 2012. p. 1 - 5.

ASHBY, Richard D.; SOLAIMAN, Daniel K. Y.; FOGLIA, Thomas A.. Bacterial Poly(Hydroxyalkanoate) Polymer Production from the Biodiesel Co-product Stream. **Journal Of Polymers And The Environment**, [s.l.], v. 12, n. 3, p.105-112, jul. 2004. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/b:joee.0000038541.54263.d9>.

AZEVEDO, Joyce B. et al. Biodegradation Evaluation of Composites with Natural Fiber by Weight Loss and CO₂ Production. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 8, n. 4, p.1115-1129, 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20160080>.

ARRIETA, M.p. et al. PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 107, p.139-149, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.010>.

ARRIETA, Marina P. et al. Ternary PLA–PHB–Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 50, p.255-270, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.11.009>.

BABEL, Wolfgang; ACKERMANN, Jörg-uwe; BREUER, Uta. Physiology, Regulation, and Limits of the Synthesis of Poly(3HB). **Biopolyesters**, [s.l.], p.125-157, 2001. Springer Berlin Heidelberg. http://dx.doi.org/10.1007/3-540-40021-4_4.

BAIMURATOV, E.; SAIDOV, D.s.; KALONTAROV, I.y.. Thermal, photo and γ -radiation degradation of mechanically loaded poly(vinyl alcohol) (PVA). **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 39, n. 1, p.35-39, jan. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90122-y](http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(93)90122-y).

BARDI, M.a.g.; ROSA, D.s.. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli (ϵ -caprolactona), acetato de celulose e suas blendas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, Itatiba, v. 26, n. 1, p.1-5, 20 mar. 2007.

BARNETO, Agustín G.; VILA, Carlos; ARIZA, José. Eucalyptus kraft pulp production: Thermogravimetry monitoring. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 520, n. 1-2, p.110-120, jun. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.027>.

BARONE, J. R.; PLUCKTAVEESAK, N.; WANG, S. Q.. Interfacial molecular instability mechanism for sharkskin phenomenon in capillary extrusion of linear polyethylenes. **Journal Of Rheology**, [s.l.], v. 42, n. 4, p.813-832, jul. 1998. Society of Rheology. <http://dx.doi.org/10.1122/1.550902>.

BELTRAMI, L. V. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J.; Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 24, n. 3, p.388-394, 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.024>.

BENATAR, A., and GUTOWSKI, T. G. **Method for fusion bonding thermoplastic composites**. United States: N. p., 1986. Web.

BERG, Otto van Den et al., (2007) Nanocomposites based on cellulose whiskers and (semi)conducting conjugated polymers. **Journal Of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 17, n. 26, p.2746-2753. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b700878c>.

BERG, Otto van Den; CAPADONA, Jeffrey R.; WEDER, Christoph. Preparation of Homogeneous Dispersions of Tunicate Cellulose Whiskers in Organic Solvents. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 8, n. 4, p.1353-1357, abr. 2007. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/bm061104q>.

BERTOLLA, L.; DLOUHÝ, I.; BOCCACCINI, A.r.. Preparation and characterization of Bioglass®-based scaffolds reinforced by poly-vinyl alcohol/microfibrillated cellulose composite coating. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 34, n. 14, p.3379-3387, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.003>.

BHATTACHARYYA, Debes; JAYARAMAN, Krishnan. Manufacturing and Evaluation of Woodfibre-Waste Plastic Composite Sheets. **Polymers & Polymer Composites**, [s.i.], v. 11, n. 6, p.433-440, abr. 2003.

BORSOI, Cleide et al. Isolation and Characterisation of Cellulose Nanowhiskers from Microcrystalline Cellulose Using Mechanical Processing. **Polymers And Polymer Composites**, [s.l.], v. 25, n. 8, p.563-570, out. 2017. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/096739111702500801>.

BORSOI, Cleide; SCIENZA, Lisete C.; ZATTERA, Ademir J.. Characterization of composites based on recycled expanded polystyrene reinforced with curaua fibers. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 128, n. 1, p.653-659, 11 jul. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.38236>.

BRÍGIDA, A. I. S.; CALADO, V. M. A.; GONÇALVES, L. R. B.; COELHO, M. A. Z.; Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, v.79, p.832- 838, 2010.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 6, n. 2, p.127-139, set. 2011. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/222/204>>. Acesso em: 24 mar. 2019.

BRUNETTO, Luís G. et al. Caracterização das propriedades mecânicas de nanocompósitos de PP/PP-e-AM/MMT. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz Iguaçu. **Resumo técnico**. Foz Iguaçu: Cbpol, 2009. p. 1 - 10.

CANEVAROLO Jr. S. V, **Técnicas de caracterização de polímeros**, Artliber, 2007, 1ª edição, 385 p á 404 p

CARASCHI, José Cláudio; LEÃO, Alcides Lopes. Woodflour as Reinforcement of Polypropylene. **Materials Research**, [s.l.], v. 5, n. 4, p.405-409, out. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14392002000400003>.

CARDOSO, Juliano Ferreira. **Uso de chapas de zinco no processo de estampagem incremental variando fluido lubri-refrigerante**. 2017. 43 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

CASTRO, D. O, *et al* . Preparation and characterization of biocomposites based on curaua fibers, high-density biopolyethylene (HDBPE) and liquid hydroxylated polybutadiene (LHPB). **Polímeros**, São Carlos , v. 23, n. 1, p. 65-73, 2013 Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282013000100014&lng=pt&nrm=iso>.

CASTRO, Daniele O. *et al*. Preparação e caracterização de biocompósitos baseados em fibra de curauá, biopolietileno de alta densidade (BPEAD) e polibutadieno líquido hidroxilado (PBHL). **Polímeros**, [s.l.], v. 23, n. 1, p.65-73, 18 jan. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282013005000002>.

CASSU, Silvana Navarro; FELISBERTI, Maria Isabel. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, [s.l.], v. 28, n. 2, p.255-263, mar. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000200017>.

CESAR, Natália Reigota. **Nanocompósitos de acetato de celulose reforçado com whiskers da macrófita Typha domingensis**. 2013. 174 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2013.

CHEN, W.; *et al*. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 83, n. 4, p.1804-1811, 1 fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.040>.

CHEN, S. and J. Feng, Epoxy laminated composites reinforced with polyethyleneimine functionalized carbon fiber fabric: Mechanical and thermal properties. **Composites Science and Technology**, 2014. 101: p. 145-151.

CHERIAN, B. M.; LEÃO, A.L.; SOUZA, S.F.; COSTA, L.M.M.; OLYVEIRA, G.M.; KOTTAISAMY, M.; NAGARAJAN, E.R.; THOMAS, S. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1790-1798, 2011.

CHUAYPLOD, Patcharaporn; AHT-ONG, Duangdao. A study of microcrystalline cellulose prepared from parawood (*Hevea brasiliensis*) sawdust waste using different acid types. **Journal Of Metals, Materials And Minerals**, Thailand, v. 28, n. 2, p.106-114, 12 ago. 2018.

COCCIA, Valentina et al. Cellulose Nanocrystals Obtained from *Cynara Cardunculus* and Their Application in the Paper Industry. **Sustainability**, [s.l.], v. 6, n. 8, p.5252-5264, 13 ago. 2014. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/su6085252>.

COELHO, N. S.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M.; A biodegradabilidade da blenda de poli(β -Hidroxi-butirato-co-Valerato)/amido anfótero na presença de microrganismos. **Polímeros**, [s.l.], v. 18, n. 3, p.270-276, set. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282008000300014>.

CORRÊA, E. D. **Evolução de materiais plásticos (polipropileno) na linha automotiva**. TCC FEI, 2013.

COSTA, F. H. M. M e D'ALMEIDA J. R. M., Effect of water absorption on the mechanical properties of sisal and jute fiber composites. **Polym-Plast Technol Eng** 1999; 38(5): 1081–1094.

COSTA, Carolina Zanon et al. MICROBIAL AND ENZYMATIC DEGRADATION OF POLYMERS: A REVIEW. **Química Nova**, [s.l.], p.259-267, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140293>.

COPELAND, L.O.; McDONALD, M.B.; **Principles of seed science and technology**, Kluwer Massachusetts: Academic Publishers, 4.ed. p.165-192, 2001.

CORRÊA, A. C.; *et al.* Cellulose nanofibers from curaua fibers. Cellulose, [s.l.], v. 17, n. 6, p.1183-1192, 22 set. 2010. **Springer Nature**. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-010-9453-3>.

DASH, B.N., *et al*, **Novel Low-Cost Jute- Polyester Composites. III. Weathering and Thermal Behavior**, Salipur College, India, (2000).

D'ÁVILA, Marcos; AHRENS, Carlos H; BRETAS, Rosario E. S. Simulação do processo de injeção de polipropileno isotático (iPP) utilizando um modelo de cinética de cristalização quiescente. **Polímeros**, [s.l.], v. 7, n. 4, p.62-72, dez. 1997. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14281997000400010>.

DE PAOLI, P. A., SANTOS, M. A. S.; SPINACÉ, K. K. G.; FERMOSELLI, M. A.; Efeito da Forma de Processamento e do Tratamento da Fibra de Curauá nas Propriedades de Compósitos com Poliamida- **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, nº 1, p. 31-39, 2009

DUARTE, M. A. T.; JÚLIO, C. F.; MARTINS, E. S. e PEZZIN, S. H, Estudo da compactação a frio de poli(3-hidroxi-butirato) - PHB morfologia e resistência à compressão, **Anais** do 1º Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, Joinville - SC, (2004).

ESCUSA, G.; GARZÓN-ROCA, J.; ABDOLPOUR, H.; **Caracterização experimental do comportamento mecânico de painéis sandwich com lâminas de gfrp e núcleo de poliuretano**. 2014. Disponível em:

<https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/32418/1/jpee2014_submission_282.pdf>. Acesso em: 27 fev. 2017.

FARIA, A. U; MARTINS-FRANCHETTI, MARA, S, Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) e blenda de PP/PHB por microrganismos das águas do Rio Atibaia. **Polímeros**, [s.l.], v. 20, n. 2, p.141-147, jun. 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282010005000024>.

FARUK, O.; et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 37, n. 11, p.1552-1596, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>.

FARIA, Paulo César de; WISBECK, Elisabeth; DIAS, Luciana Pereira. Biodegradação de polipropileno reciclado (ppr) e de poli (tereftalato de etileno) reciclado (petr) por *Pleurotus ostreatus*. **Matéria (rio de Janeiro)**, [s.l.], v. 20, n. 2, p.452-459, jun. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620150002.0045>.

FELLER, R. L, **Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects**. Michigan: Dinah Berland, 1994. 292 p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. 2003. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Germany: Walter de Gruyter, 612 p.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C.; Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, [s.l.], v. 29, n. 4, p.811-816, jul. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422006000400031>.

GARCIA, E. E. C.; Nanocompósitos: novas opções em materiais de embalagem. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, Campinas – SP, v. 15, n. 1, p.1-6, mar. 2003.

GINDL, W.; KECKES, J.. All-cellulose nanocomposite. **Polymer**, [s.l.], v. 46, n. 23, p.10221-10225, nov. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.08.040>.

GAVA, G. V., **Ensaio de Flexão em Corpos-de-Prova Prismáticos de Concreto Reforçado com Fibras de Aço**. Trabalho acadêmico da disciplina “Instrumentação de Ensaios”- PPGEC – UFSC, 2003.

GODOI, Amanda Soares et al. Filmes de poli (ácido láctico) (PLA) incorporados com óleo de chia (*Salvia hispanica L*) – análise térmica (TGA). In: **Simpósio científico sobre recursos naturais - SCR N**, 1., 2017, Dourado. SCR N. Dourado: Scrn, 2017. p. 1 - 1. Disponível em: <http://eventos.sistemas.uems.br/assets/uploads/eventos/279d95c879e48101c4aa753ef42570f4/programacao/2_2017-05-15_16-40-54.pdf>. Acesso em: 24 jul. 2018.

GOWDA, T. Munikenche; NAIDU, A.c.b.; CHHAYA, Rajput. Some mechanical properties of untreated jute fabric-reinforced polyester composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 30, n. 3, p.277-284, mar. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-835x\(98\)00157-2](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-835x(98)00157-2).

GROSS, R. A.. Biodegradable Polymers for the Environment. **Science**, [s.l.], v. 297, n. 5582, p.803-807, 2 ago. 2002. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.297.5582.803>.

GUTIÉRREZ M.C., PAOLI M.A., FELISBERT M.I, Cellulose acetate and short curuauá fibers biocomposites prepared by large scale processing: Reinforcing and thermal insulating properties, **Industrial Crops and Products**, v. 52, pp. 363-271, Jan. 2014.

GURUSIDESWAR, S.; VELMURUGAN, R.; GUPTA, N.k.. High strain rate sensitivity of epoxy/clay nanocomposites using non-contact strain measurement. **Polymer**, [s.l.], v. 86, p.197-207, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2015.12.054>.

HAMAD, K.; KASEEM, M.; DERI, F.; Preparation and Characterization of Binary and Ternary Blends with Poly(Lactic Acid), Polystyrene, and Acrylonitrile-Butadiene-Styrene. **Journal Of Biomaterials And Nanobiotechnology**, [s.l.], v. 03, n. 03, p.405-

412, 2012. Scientific Research Publishing, Inc.,
<http://dx.doi.org/10.4236/jbnp.2012.33040>.

HASSAN, M. L.; EL-SAKHAWY, M. Physical and Mechanical Properties of Microcrystalline Cellulose Prepared from **Local Agricultural Residues**. In: ARAB INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYMER SCIENCE & TECHNOLOGY, 8., 2005, Cairo-sharm. p. 1 - 17. Disponível em: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/39/079/39079818.pdf?r=1&r=1>. Acesso em: 09 jun. 2019.

HERNANDEZ, R. J. —**Polymer properties II**, In: Yam, K. L., (editor), *The Wiley Encyclopedia of Packag-ing Technology*, 3 ed., chapter P, United States of America, John Wiley & Sons, 2009.

HE, Yihong; MAKEEV, Andrew; SHONKWILER, Brian. Characterization of nonlinear shear properties for composite materials using digital image correlation and finite element analysis. **Composites Science And Technology**, [s.l.], v. 73, p.64-71, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.09.010>.

HERMIDA, É.B.; YASHCHUK , O.; MIYAZAKI, S.S. Changes in the mechanical properties of compression moulded samples of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) degraded by *Streptomyces omiyaensis* SSM 5670. **Polymer Degradation and Stability**, n. 94, p. 267–271, 2009.

HIDAYAT, Asep; TACHIBANA, Sanro. Characterization of polylactic acid (PLA)/kenaf composite degradation by immobilized mycelia of *Pleurotus ostreatus*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s.l.], v. 71, p.50-54, jul. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.02.007>.

HOLBERY, James; HOUSTON, Dan. Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. **Jom**, [s.l.], v. 58, n. 11, p.80-86, nov. 2006. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-006-0234-2>.

HOLMES, P. A, **Applications of PHB – a microbially produced biodegradable thermoplastic**, *Phys. Technol.* 1985, 16, 32–36.

HOYOS, Catalina Gómez; CRISTIA, Emilien; VÁZQUEZ, Analía. Effect of cellulose microcrystalline particles on properties of cement based composites. **Materials & Design**, [s.l.], v. 51, p.810-818, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.04.060>.

HU, Xiao-ping; HSIEH, You-lo. Effects of Dehydration on the Crystalline Structure and Strength of Developing Cotton Fibers. **Textile Research Journal**, [s.l.], v. 71, n. 3, p.231-239, mar. 2001. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/004051750107100308>.

IECZONKA, L et al. Impact damage detection in light composite sandwich panels using piezo-based nonlinear vibro-acoustic modulations. **Smart Mater. Struct.**, [s.l.], v. 23, n. 10, p.105021-105033, 16 set. 2014. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/23/10/105021>.

INTERNATIONAL STANDARD. IEC 60068-2-38: **Environmental testing – Part 2-38: Tests – Test Z/AD: Composite temperature/humidity cyclic test**, EUA, 2009.

ISENMANN, Armin. **Química a partir de Recursos Renováveis**. 3. ed. Timóteo: Edição do Autor, 2016.

JANSSON, Anna; MÖLLER, Kenneth; GEVERT, Thomas. Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling—mechanical properties. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 82, n. 1, p.37-46, jan. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910\(03\)00160-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(03)00160-5).

JESUS, L. C., LUZ, S., LEÃO, R., AMICO, S., e ZATTERA, A. (2015). Propriedades mecânicas de compósitos de poliestireno reforçado com celulose de bagaço de

cana. **Revista Interdisciplinar De Pesquisa Em Engenharia**, 1(1).
<https://doi.org/10.26512/ripe.v1i1.20721>.

JOSEPH, K et al. **Natural Fiber Reinforced Thermoplastic Composites**, in Natural Polymers and Agrofibers Composites, Eds., San Carlos, Brazil, Embrapa, USP-IQSC, UNESP, 159 (2000).

JUE, ZHANG et al. Damage and fracture evaluation of granular composite materials by digital image correlation method. **Acta Mechanica Sinica**, [s.l.], v. 20, n. 4, p.408-417, ago. 2004. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02489379>.

KALIA, S.; KAITH, B.; KAUR, I.; Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review. **Polymer Engineering & Science**, [s.l.], v. 49, n. 7, p.1253-1272, jul. 2009. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.21328>.

KARADUMAN, Y.; ONAL, L.. Water absorption behavior of carpet waste jute-reinforced polymer composites. **Journal Of Composite Materials**, [s.l.], v. 45, n. 15, p.1559-1571, 16 dez. 2010. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0021998310385021>.

KATO, M., USUKI, A., 2000, **Polymer-Clay Nanocomposites**. In: PINNAVAIA, T.J., BEALL, G.W. (eds.), **Polymer-Clay Nanocomposites**, 1 ed., capítulo 5, Chichester, John Wiley and Sons.

KATZ, H.S., MILEWSKI, J. V., **Handbook of fillers for plastics**, New York, Van Nostrand Reinhold, 1987.

KRÄSSIG, H.A., **Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity**. Gordon and Breach Science Publishers: Yverdon, Switzerland. 376p. 1993.

KHRISTOVA, P., KORDSACHIA, O., PATT, R., KARAR, I., KHIDER, T.; **Environmentally friendly pulping and bleaching of bagasse**. *Ind. Crops. Prod.* 2006, 23, 131-139.

KJELDAHL, J. N., **Bemaerkninger om den jodometriske Syretitrering. Medd. Lab. Carlsberg** 1888b, 2 (5), 323–329; Quelques Remarques sur le Dosage Iodometrique des Acides (French summary: Resum ´ e du CR Trav. Lab. Carlsberg; separately paged section), 2 (5), 193–196

KIM, Beom Soo et al. Production of poly(3-hydroxybutyric acid) by fed-batch culture of *Alcaligenes eutrophus* with glucose concentration control. **Biotechnology And Bioengineering**, [s.l.], v. 43, n. 9, p.892-898, 15 abr. 1994. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/bit.260430908>.

LEÃO A. L, CARASCHI J. C, TAN I. H. IN: FROLLINI E, LEA~O AL, MATTOSO LHC, editors. Curua´ fiber – a tropical natural fibers from Amazon: Potential and applications in composites, natural polymers and agrofibers composites. São Carlos, SP, **Brasil: Embrapa Instrumentação** ,Agropecuária; 2000. p. 257–72.

LEÃO, Rosineide Miranda et al. Environmental and technical feasibility of cellulose nanocrystal manufacturing from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 175, p.518-529, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.087>.

LEE, Sang Yup; PARK, Si Jae. Fermentative Production of SCL Polyhydroxyalkanoates (SCL-PHAs). **Biopolymers Online**, [s.l.], p.263-290, 15 jan. 2005. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <http://dx.doi.org/10.1002/3527600035.bpol3a09>.

LEMOIS, A. L.; MARTINS, R. M.; Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos Poliméricos à Base de Poli(Ácido Láctico) e Fibras Naturais. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 24, n. 2, p.190-197, 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.047>.

LENDVAI, László et al. Production and characterization of microfibrillated cellulose-reinforced thermoplastic starch composites. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 133, n. 2, p.1-11, 20 maio 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.42397>.

LENGOWSKI, Elaine Cristina et al. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**. Piracicaba, p. 185-194. jun. 2013.

LIMA, M. F. S.; **Polipropileno isotático modificado via recozimento e deformação plástica: Estudo da morfologia e comportamento térmico** – Tese de Doutorado, UFRGS, 2011.

LIN, Song et al. Structure and mechanical properties of new biomass-based nanocomposite: Castor oil-based polyurethane reinforced with acetylated cellulose nanocrystal. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 95, n. 1, p.91-99, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.023>.

LIU, Taibei et al. A Survey of the ¹⁴C Content of Dissolved Inorganic Carbon in Chinese Lakes. **Radiocarbon**, [s.l.], v. 60, n. 2, p.705-716, 16 nov. 2017. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1017/rdc.2017.113>.

LOPERA-VALLE, Adrián et al. Influence of Epoxidized Canola Oil (eCO) and Cellulose Nanocrystals (CNCs) on the Mechanical and Thermal Properties of Polyhydroxybutyrate (PHB)—Poly(lactic acid) (PLA) Blends. **Polymers**, [s.l.], v. 11, n. 6, p.933-951, 29 maio 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym11060933>.

LORANDI, Natalia Pagnoncelli et al. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia Cum Industria**, [s.l.], v. 4, n. 1, p.48-59, 2 abr. 2016. Universidade Caixias do Sul. <http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v4iss1p48>.

LUO, S; NETRAVALI, A.n. A study of physical and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) during composting. **Polymer Degradation**

And Stability, [s.l.], v. 80, n. 1, p.59-66, jan. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910\(02\)00383-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(02)00383-x).

LUZI, F. et al. Study of disintegrability in compost and enzymatic degradation of PLA and PLA nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia Oceanica*. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 121, p.105-115, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.016>.

LV, Shanshan et al. Modification of wood flour/PLA composites by reactive extrusion with maleic anhydride. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 133, n. 15, p.1-9, 29 dez. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.43295>.

MA, LIBO et al. Preparing cellulose nanocrystal/acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposites using the master-batch method. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 125, p.352-359, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.062>.

MACHADO, MIRIAM L. C. et al. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero Poli-3-hidroxitirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira. **Polímeros**, [s.l.], v. 20, n. 1, p.65-71, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282010005000011>.

MACHADO, B. A. S.; et al. Obtaining nanocellulose from green coconut fibers and incorporation in biodegradable films of starch plasticized with glycerol. **Química Nova**, [s.l.], p.1275-1282, 01 ago. 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140220>.

MAKEEV, Andrew et al. A method for measurement of multiple constitutive properties for composite materials. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 43, n. 12, p.2199-2210, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.07.021>.

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, n. 52, p. 791-806, 2014.

MARROQUIM, S. **Uso da fibra de coco e látex na engenharia automotiva: memorial da Crina-Látex do Brasil**. Abreu e Lima: ABRACOCO, 1994.

MARINELLI, Alessandra L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros**, [s.l.], v. 18, n. 2, p.92-99, jun. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282008000200005>.

MOGADPALLI, G. P.; PARAMESWARAN, V.. Determination of Stress Intensity Factor for Cracks in Orthotropic Composite Materials using Digital Image Correlation. **Strain**, [s.l.], v. 44, n. 6, p.446-452, dez. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-1305.2007.00391.x>.

MOHAMMADKAZEMI, Faranak; AZIN, Mehrdad; ASHORI, Alireza. Production of bacterial cellulose using different carbon sources and culture media. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 117, p.518-523, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.008>.

MARTINS, S. A.; Efeitos do envelhecimento acelerado em compósito polimérico à base de PTFE. **Foz do Iguaçu: 10° Congresso Brasileiro de Polímeros - Cbpol**, 2009. 8 p.

MATTOSO, L. H. C et al., **Utilização de fibras vegetais para reforço de plásticos**, PA/3, CNPDIA, nov/96, p.3.

MENARD, Kevin P.. **Dynamic mechanical analysis : a practical introduction**. 2. ed. Texas: Crc Press Is An Imprint Of The Taylor & Francis Group, An Informa Business, 2008. 240 p.

MIRANDA, L. F. de et al. Estudo comparativo do polipropileno modificado pela presença de talco e de sílica. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**, 1., 2002, Natal. Resumo técnico. Natal: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2002. p. 4725 - 4731.

MISHRA, Satyendra; NAIK, Jitendra. Absorption of water at ambient temperature and steam in wood-polymer composites prepared from agrowaste and polystyrene. **Journal Of Applied Polymer Science**, India, v. 68, n. 4, p.681-686, out. 1998.

MOTHÉ, C. G.; DIAS, F. T. G.; MOTHÉ, M. G.; Avaliação térmica e mecânica da degradação de materiais poliméricos na proteção ao meio ambiente. In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 10., 2009, Florianópolis. **Congresso**. Florianópolis: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009. p. 1 - 10. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/572.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2016.

MOTHES, G.; ACKERMANN, J.-u.; BABEL, W.. Mole Fraction Control of Poly([R]-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHB/HV) Synthesized by *Paracoccus denitrificans*. **Engineering In Life Sciences**, [s.l.], v. 4, n. 3, p.247-251, jun. 2004. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/elsc.200320029>.

MOTHES, G.; SCHNORPFEIL, C.; ACKERMANN, J.-u.. Production of PHB from Crude Glycerol. **Engineering In Life Sciences**, [s.l.], v. 7, n. 5, p.475-479, out. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/elsc.200620210>.

MONTAGNA, L. S.; SANTANA, R. M.; Campomanes. Influência da radiação solar na degradação do polipropileno. **Resumo**: 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 3., 2012, Bento Gonçalves. Congresso. Bento Gonçalves: 3º Congresso Internacional de Tecnologias Para O Meio Ambiente, 2012. p. 1 - 7.

Disponível em: <<http://www.proamb.com.br/downloads/zmqng5.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2016.

MONTEIRO, Sergio N. *et al.* Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—An overview. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 557, p.17-28, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.109>.

MORAES, Katherine Kaneda *et al.* Avaliação das propriedades mecânicas de compósitos de matriz cimentícia com microcelulose cristalina. **Matéria (rio de Janeiro)**, [s.l.], v. 23, n. 3, p.1-17, 18 out. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620180003.0514>.

MRAD, Hatem *et al.* Numerical and experimental assessment of water absorption of wood-polymer composites. **Measurement**, [s.l.], v. 115, p.197-203, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement.2017.10.011>

MUNIKENCHE, T. Gowda, T.; NAIDU, A.c.b.; CHHAYA, Rajput. Some mechanical properties of untreated jute fabric-reinforced polyester composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 30, n. 3, p.277-284, mar. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-835x\(98\)00157-2](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-835x(98)00157-2).

NASIRZADEH, R.; SABET, A. R.; Study of foam density variations in composite sandwich panels under high velocity impact loading. **International Journal Of Impact Engineering**, [s.l.], v. 63, p.129-139, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2013.08.009>.

NAKAGAITO, A.n.; YANO, H.. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. **Applied Physics A**, [s.l.], v. 80, n. 1, p.155-159, jan. 2005. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-003-2225-2>.

NAYAK, Pritishree et al. Polymers from renewable resources. IX. Interpenetrating polymer networks based on castor oil polyurethane poly(hydroxyethyl methacrylate): Synthesis, chemical, thermal, and mechanical properties. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 63, n. 5, p.671-679, 31 jan. 1997. Wiley. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19970131\)63:53.0.co;2-x](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19970131)63:53.0.co;2-x).

NETO. F. L.; PARDINI. L. C; **Compósitos estruturais, ciência e tecnologia**, Edgar Blucher, 2006, 1ª edição, 01 p á 10 p.

NOTARIO, B. et al. Experimental validation of the Knudsen effect in nanocellular polymeric foams. **Polymer**, [s.l.], v. 56, p.57-67, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.10.006>.

OBBERG, M., ANFLOR, C. (2017). A thermoelastic analysis using the boundary elements, dic and thermal images. **Revista Interdisciplinar De Pesquisa Em Engenharia**, 2(6), 99-111. <https://doi.org/10.26512/ripe.v2i6.21474>

OROZCO. V. H, et al. Preparation and Characterization of Poly(Lactic Acid)-g-Maleic Anhydride + Starch Blends. **Macromolecular Symposia**, [s.l.], v. 277, n. 1, p.69-80, fev. 2009. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200950309>.

OKSMAN, K.; SKRIFVARS, M.; SELIN, J. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. **Composites Science And Technology**, [s.l.], v. 63, n. 9, p.1317-1324, jul. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0266-3538\(03\)00103-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0266-3538(03)00103-9).

OKADA, Akane; USUKI, Arimitsu. Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites. **Macromolecular Materials And Engineering**, [s.l.], v. 291, n. 12, p.1449-1476, 8 dez. 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200600260>.

OLIVEIRA, Janaíne Mônica de. **Obtenção e caracterização de compósitos biodegradáveis de poliácido lático (PLA) reforçado com fibra de Curauá**. 2016. 86

f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Integridade de Materiais da Engenharia, Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

PAIVA, Jane M. F.; TRINDADE, Wanderson G.; FROLLINI, Elisabete. Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais. **Polímeros**, [s.l.], v. 9, n. 4, p.170-176, dez. 1999. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14281999000400028>.

PAIVA, Renato Inhasz et al. Câmaras climáticas para o envelhecimento acelerado: ação de microambientes sobre bens culturais. **Química Nova**, [s.l.], v. 33, n. 1, p.189-194, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000100032>.

PANTANO F., R.; ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H. E AGNELLI, J. A. M; Avaliação da biodegradação de PHB, PHB-V e PCL em solo compostado, **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Belo Horizonte - MG, (2001).

PASQUINI, N. **Polypropylene Handbook 2E** Published by Hanser Publications, 2005).

PATIL, Namrata V. et al. Microfibrillated cellulose-reinforced nonedible starch-based thermoset biocomposites. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 133, n. 45, p.1-18, 18 maio 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.43803>.

PEGRAM, Jan E.; ANDRADY, Anthony L.. Outdoor weathering of selected polymeric materials under marine exposure conditions. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 26, n. 4, p.333-345, jan. 1989. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(89\)90112-2](http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(89)90112-2).

PEREIRA, Bárbara Luísa Corradi et al. Estudo da degradação térmica da madeira de Eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, [s.l.], v. 37, n. 3, p.567-576, jun. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-67622013000300020>.

PEREIRA, Renato Brisigueli; MORALES, Ana Rita. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 24, n. 2, p.198-202, 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.042>.

PEMATEC TIANGEL. Projeto Curauá, Disponível em: <http://www.pematec.com.br/curaua.htm>, 2013.

PETRY, André. **Mercado brasileiro de polipropileno com ênfase no setor automobilístico**. 2011. 35 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

PEREIRA, R. B.; MORALES, A. R.; Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 24, n. 2, p.198-202, 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.042>.

PIRES, Eduardo N. et al. Efeito do tratamento alcalino de fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi. **Polímeros**, [s.l.], v. 22, n. 4, p.339-344, 28 ago. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282012005000053>.

PIMENTEL. M. G, et al. Resposta à flexão e análise de tenacidade de argamassas reforçadas com fibra de Curauá. **Matéria (rio J.)**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 1, p.18-26, mar. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620160001.0003>.

PINHEIRO, J. A.; 2013, Florianópolis. Análise comparativa entre dois processos de obtenção de nanocelulose a partir das fibras de dendê. **Resumo**: Florianópolis: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros - Cbpol, 2013. 4 p. Disponível em: <<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/977375/1/2013178.pdf>>.

Acesso em: 20 nov. 2016.

RAO, S.; JAYARAMAN, K.; BHATTACHARYYA, D.; Short fibre reinforced cores and their sandwich panels: Processing and evaluation. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 42, n. 9, p.1236-1246, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.05.006>.

RAQUEZ, J.; et al. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 35, n. 4, p.487-509, abr. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.001>.

RAYMUNDO, Emerson Augusto et al. Analysis of water absorption in polymeric composites reinforced with natural reinforced with natural fibres. **Cadernos Unifoa Edição Especial do Curso de Mestrado Profissional em Materiais**. Rio de Janeiro, p. 23-28. jul. 2012.

REZAEI, F., R. YUNUS, and N.A. IBRAHIM, Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Materials & Design**, 2009. 30(2): p. 260-263.

REDIGHIERI, K. I. e COSTA, D.A. Propriedades mecânicas e absorção de água dos compósitos de pebdrec e partículas de madeira de reflorestamento, **Revista Universidade Rural**, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ, EDUR, v. 25, n. 1, p.28-35, 2006.

RIIS, V.; MAI, W.. Gas chromatographic determination of poly- β -hydroxybutyric acid in microbial biomass after hydrochloric acid propanolysis. **Journal Of Chromatography A**, [s.l.], v. 445, p.285-289, jan. 1988. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)84535-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673(01)84535-0).

ROSA, M.f. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 81, n. 1, p.83-92, maio 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>.

ROCHA, Anne Caroline da Silva et al. Avaliação do efeito da adição de nanopartículas de carbono nas propriedades da matriz de PLA visando a aplicação em embalagens poliméricas. **Resumo: IX ENCONTRO TÉCNICO DE MATERIAIS E QUÍMICA RIO DE JANEIRO**, 9., 2017, Rio de Janeiro. Congresso. Rio de Janeiro: 9 Etmq, 2017. p. 1 - 4. Disponível em: <https://www.marinha.mil.br/ipqm/sites/www.marinha.mil.br.ipqm/files/etmq/32.pdf>. Acesso em: 24 jul. 2018.

ROSLI, Noor Afizah; ROSLI, Noor Afizah; ROSLI, Noor Afizah. Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Agave angustifolia Fibre. **Bioresources**, [s.i.], v. 8, n. 2, p.1893-1908, 21 fev. 2013.

SAMIR, My Ahmed Said Azizi; ALLOIN, Fannie; DUFRESNE, Alain. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 6, n. 2, p.612-626, mar. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/bm0493685>.

SANTANA, Leonardo et al. Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. **Matéria (rio de Janeiro)**, [s.l.], v. 23, n. 4, p.1-28, 6 dez. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0601>.

SANTOS, A. H. A. et al. Study of size effect using digital image correlation. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, [s.l.], v. 8, n. 3, p.323-340, jun. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1983-41952015000300005>.

SANTOS, Reginaldo da Silva et al. Cardanol–formaldehyde thermoset composites reinforced with buriti fibers: Preparation and characterization. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 41, n. 9, p.1123-1129, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.04.010>.

SAVI, Denise Toledo Bonemer de. **Membranas condutoras iônicas de celulose bacteriana**. 2017. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de São Paulo, Araraquara, 2017.

SEGAL, L. et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, [s.l.], v. 29, n. 10, p.786-794, out. 1959. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/004051755902901003>.

SEHAQUI, H.; et al. Cellulose Nanofiber Orientation in Nanopaper and Nanocomposites by Cold Drawing. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [s.l.], v. 4, n. 2, p.1043-1049, 22 fev. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/am2016766>.

SPINACÉ, Marcia A. Silva; FERMOSELI, Karen K. G.; PAOLI, Marco-a de. Recycled polypropylene reinforced with curaua fibers by extrusion. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 112, n. 6, p.3686-3694, 15 jun. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.29683>.

SKARŚYNSKI, Ł.; SYROKA, E.; TEJCHMAN, J.. Measurements and Calculations of the Width of the Fracture Process Zones on the Surface of Notched Concrete Beams. **Strain**, [s.l.], v. 47, p.319-332, 20 mar. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-1305.2008.00605.x>.

SUSHEEL, Kalia; KAITH, B.s.; KAUR, Inderjeet. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review. **Polymer Engineering & Science**, [s.l.], v. 49, n. 7, p.1253-1272, jul. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.21328>.

SILVA, R.v.; AQUINO, E.m.f.. Curaua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites. **Journal Of Reinforced Plastics And Composites**, [s.l.], v. 27, n. 1, p.103-112, 1 jan. 2008. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/07316844080270010301>.

SILVA, Rafael et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 3, p.661-671, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000300010>.

SOLARSKI, S.; FERREIRA, M.; DEVAUX, E.. Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry. **Polymer**, [s.l.], v. 46, n. 25, p.11187-11192, nov. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.027>.

SOUSA, Vitor Magalini Zago de. **Caracterização mecânica, térmica e morfológica de compósitos de Polihidroxibutirato (PHB) reforçados com fibras de Curauá**. 2016. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Integridade de Materiais da Engenharia, Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

STUMPF, Taisa Regina. **Desenvolvimento de hidrogéis de celulose bacteriana para a cultura de células e permeação de biomoléculas**. 2012. 192 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SUZAN A. CASARIN, JOSÉ A. M. AGNELLI, Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo, **Polímeros**, vol. 23, n. 1, p. 115-122, 2013, <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282013005000003>

SPINELLA, S.; et al. Polylactide/cellulose nanocrystal nanocomposites: Efficient routes for nanofiber modification and effects of nanofiber chemistry on PLA reinforcement. **Polymer**, [s.l.], v. 65, p.9-17, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2015.02.048>.

TITA, V. **Projeto e Fabricação de Estruturas em Material Compósito Polimérico**. Notas de aula. Universidade de São Paulo, Faculdade de Engenharia Mecânica, 2007. 68 p.

TOMCZAK. F, SATYANARAYANA. K. G, SYDENSTRICKER, DEMÉTRIO. T. H, Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 38, n. 10, p.2227-2236, out. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.06.005>.

QIN, Lijun et al. Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate). **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 166, n. 2, p.772-778, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.039>.

RUTGERS, Rulande; MACKLEY, Malcolm. The correlation of experimental surface extrusion instabilities with numerically predicted exit surface stress concentrations and melt strength for linear low density polyethylene. **Journal Of Rheology**, [s.l.], v. 44, n. 6, p.1319-1334, nov. 2000. Society of Rheology. <http://dx.doi.org/10.1122/1.1319176>.

INSIGHT, Plastics. **Polylactic Acid Properties, Production, Price, Market and Uses**. 2019. Disponível em: <<https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polylactic-acid/>>. Acesso em: 26 mar. 2019.

URIBE, B. E. B.; CARVALHO, A. J. F.; TARPANI, J. R.. Low-cost, environmentally friendly route to produce glass fiber-reinforced polymer composites with microfibrillated cellulose interphase. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 133, n. 46, p.1-9, 5 ago. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.44183>.

VELDE. K, KIEKENS. P, **Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites**. **Composite Structures**, [s.l.], v. 54, n. 2-3, p.355-360, nov. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0263-8223\(01\)00110-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0263-8223(01)00110-6).

VELOSA, J. C. et al. **Mechanical behavior of novel sandwich composite panels based on 3D-knitted spacer fabrics.** *Journal Of Reinforced Plastics And Composites*, [s.l.], v. 31, n. 2, p.95-105, 1 jan. 2012. <http://dx.doi.org/10.1177/0731684411431354>.

WANG, Shi-qing; PLUCKTAVEESAK, N.. Self-oscillations in capillary flow of entangled polymers. *Journal Of Rheology*, [s.l.], v. 43, n. 2, p.453-460, mar. 1999. Society of Rheology. <http://dx.doi.org/10.1122/1.551033>.

WESTON, N.E., FORD, R., WOOL, R.P., CHAWLA, K. F.T.; Value-In-Use of Reinforcing Fibers, **in: Advanced Fibers**, Plastics, Laminates and Composites, , Eds., Materials Research Society, Symposium Proceedings, Warrendale, 702, 151 (2002).

WHITE, J. R.; TURNBULL, A.. Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling. *Journal Of Materials Science*, [s.l.], v. 29, n. 3, p.584-613, 1994. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00445969>.

YAKIMETS, I. et al. **Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state.** *Polymer*, v. 46, n. 26, p. 12577-12585, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.090>.

YAN, Yutao et al. Microfibrillated Lignocellulose Enables the Suspension-Polymerisation of Unsaturated Polyester Resin for Novel Composite Applications. *Polymers*, [s.l.], v. 8, n. 7, p.255-266, 11 jul. 2016. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym8070255>.

YANG, Zhaozhe et al. Bleached extruder chemi-mechanical pulp fiber-PLA composites: Comparison of mechanical, thermal, and rheological properties with those of wood flour-PLA bio-composites. *Journal Of Applied Polymer Science*, [s.l.], v. 133, n. 48, p.1-9, 22 ago. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.44241>.

TSUKAMOTO, J.; DURÁN, N.; TASIC, L.; Nanocellulose and Bioethanol Production from Orange Waste using Isolated Microorganisms. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], p.1537-1543, 2013. Sociedade Brasileira de Quimica (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130195>.

ZHANG, Min; THOMAS, Noreen L.. Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties. **Advances In Polymer Technology**, [s.l.], v. 30, n. 2, p.67-79, 11 abr. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adv.20235>.

ZIMMERMANN, M. V.; *et al.* Drying techniques applied to cellulose nanofibers. **Journal Of Reinforced Plastics And Composites**, [s.l.], v. 35, n. 8, p.628-643, abr. 2016. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0731684415626286>.

ZIMMERMANN, Matheus V. G. *et al.* Observations of the effects of different chemical blowing agents on the degradation of poly(lactic acid) foams in simulated soil. **Materials Research**, [s.l.], v. 16, n. 6, p.1266-1273, 13 ago. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14392013005000133>.