

**KELLY CRISTINA COELHO DE CARVALHO BENINI**

**COMPÓSITOS DE NANOCELULOSE/PHBV: MANTA  
MICROFIBRÍLICA POR ELETROFIAÇÃO**

**Guaratinguetá**  
**2015**

KELLY CRISTINA COELHO DE CARVALHO BENINI

COMPÓSITOS DE NANOCELULOSE/PHBV: MANTA MICROFIBRÍLICA POR  
ELETROFIAÇÃO

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do  
Campus de Guaratinguetá, Universidade  
Estadual Paulista, para a obtenção do título de  
Doutor em Engenharia Mecânica na área de  
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Odila Hilário Cioffi

Guaratinguetá  
2015

B467c Benini, Kelly Cristina Coelho de Carvalho  
Compósitos de nanocelulose / PHBV: manta microfibrilica  
por eletrofiação / Kelly Cristina C. de C. Benini.-  
Guaratinguetá , 2015  
166 f.: il.  
Bibliografia: f. 143-154

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista,  
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015  
Orientador: Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald  
Coorientador: Profa. Dra. Maria Odila Hilário Cioffi

1. Materiais compostos 2. Fibras 3. Celulose I. Título

CDU 620.1

**KELLY CRISTINA COELHO DE CARVALHO BENINI**


ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: MATERIAIS

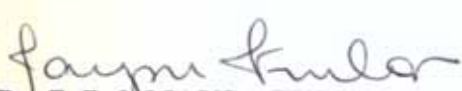
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

  
p/ Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

  
Prof. Dr. HERMAN JACOBUS CORNELIS VOORWALD  
Orientador / UNESP

  
Prof. Dr. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE  
UNIFESP/SJC

  
Prof. Dr. MAYSA FURLAN  
UNESP/Araraquara

  
Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI  
UNESP/Araraquara

  
Prof. Dr. HEITOR LUIZ ORNAGHI JUNIOR  
UCS-Universidade Caxias do Sul

Fevereiro/2015

## **DADOS CURRICULARES**

### **KELLY CRISTINA COELHO DE CARVALHO BENINI**

NASCIMENTO	20.02.1984 – GUARATINGUETÁ/SP
FILIAÇÃO	Rubens Inácio de Carvalho Luiza Gonzaga Coelho de Carvalho
1999/2001	Curso Técnico em Mecânica Industrial, no Colégio Técnico Industrial de Guaratinguetá-UNESP.
2004/2008	Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2009/2011	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2011/2015	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo, por me amar de uma maneira tão inexplicável e me permitir realizar este trabalho,

ao meu orientador Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald pela orientação, ensinamentos, confiança e oportunidade de desenvolver este trabalho;

à minha coorientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Odila Hilário Cioffi pela constante orientação, por confiar no meu trabalho, me apoiar nos momentos de dúvidas e me preparar profissionalmente e pessoalmente para a vida acadêmica que tanto amo;

à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lilia Müller Guerrini por toda ajuda e colaboração com a eletrofição;

aos amigos do Grupo de Fadiga e Materiais Aeronáuticos, Andressa Cecília Milanese, Marcos Yutaka Shiino, Midori Yoshikawa Pitanga, Sérgio Roberto Montoro, Thatiane Brocks, Paulo Henrique Fernandes Pereira, Rafael Bonora, Thiago Minto pelo constante apoio e amizade,

aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia - FEG/UNESP, em especial Manoel Francisco dos Santos Filho e Domingos Hasmann Neto pelo apoio e dedicação nas diversas etapas deste trabalho;

ao técnico do Laboratório de Reologia e Termoanálise - FEG/UNESP Elton Luíz Espíndola e à amiga Cirlene Fourquet pela realização das análises térmicas;

ao Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein, pela colaboração com as análises de microscopia eletrônica de varredura;

ao Laboratório de Física - FEG/UNESP pela disponibilidade na realização das análises de FTIR;

ao Laboratório de Microscopia Avançada do Instituto de Química da Unesp, Campus de Araraquara (LMA-IQ) pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura;

ao Prof. Dr. Paulo Suzuki do Departamento de Materiais da USP - Lorena, pela constante colaboração nas análises de difratometria de Raios X;

à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mirabel Cerqueira Rezende, à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Dayane Batista Tada e ao Prof. Dr. Fernando Henrique Cristovan do ICT-UNIFESP por viabilizarem as análises de DLS e FTIR;

ao meu marido Wilson Benini, pelo constante incentivo, companheirismo, carinho, paciência e muito amor;

aos meus pais Rubéns e Luiza, que apesar de todas as dificuldades, sempre incentivaram meus estudos.

Este trabalho contou com apoio das seguintes entidades

- CAPES – PROGRAMA DE DEMANDA SOCIAL – PDS.

- FAPESP – Processo nº 2011/14153-8.

"Não andem ansiosos por coisa alguma, mas em tudo, pela oração e súplicas, e com ação de graças, apresentem seus pedidos a Deus. E a paz de Deus, que excede todo o entendimento, guardará os seus corações e as suas mentes em Cristo Jesus".

(Filipenses 4:6-7)



BENINI, K. C. C. C. **Compósitos de nanocelulose/PHBV: manta microfibrilica por eletrofiação**. 2015. 163f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

## RESUMO

A produção de nanobiocompósitos tem crescido nos últimos anos considerando a necessidade no desenvolvimento de materiais que visam substituir aqueles produzidos com matéria-prima oriunda do petróleo e que demoram muito tempo para se degradarem, prejudicando o meio ambiente. Dentro deste contexto, foram confeccionados nanobiocompósitos de PHBV/nanocristais de celulose (NCC) por *casting* e eletrofiação. O desenvolvimento do trabalho consistiu inicialmente na determinação da melhor sequência de tratamentos químicos para a obtenção da celulose a partir do capim-sapê, e as condições determinadas foram: tratamento alcalino com solução de NaOH 5% (m/m), a 75°C, seguido por três etapas de branqueamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH. Em seguida, foi realizado um planejamento de experimentos (PE) com o qual foi possível determinar as melhores condições de hidrólise ácida para a obtenção dos NCC, que foram: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60% (m/m), a 60°C por 30 min (NCC4) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 64% (m/m), a 35°C por 75 min (NCC9). Posteriormente, outro PE foi realizado para determinar os parâmetros mais adequados para a solubilidade e processamento do PHBV, e os resultados obtidos levaram à escolha dos seguintes parâmetros: solução de PHBV com 5% (m/m) de polímero em solventes dimetilformamida e clorofórmio (razão 22/78) solubilizados a 50°C por 30h, *casting* a 153°C e eletrofiação com agulha 20x10, rotação do tambor de 27 rpm, distância de trabalho de 10 cm, com condições ambientais próximas a 25°C e 50% de umidade. Por fim, foram confeccionados os nanocompósitos PHBV/NCC4 e PHBV/NCC9, com a adição de 1% (m/m) de reforço, pelos processos de *casting* e eletrofiação, seguindo as condições de solubilidade e processamento estabelecidas no PE. A adição dos NCC nos nanocompósitos obtidos por *casting* não alterou a transparência dos filmes e proporcionou uma redução significativa na temperatura de cristalização do polímero, em especial com a adição dos NCC4, enquanto que para os nanocompósitos eletrofiados, proporcionou uma considerável melhora na eficácia do processo, com aumento do tempo de eletrofiação e qualidade das mantas obtidas.

**PALAVRAS-CHAVE:** poliidroxi(butirato-co-valerato) (PHBV), capim-sapê, eletrofiação, nanocelulose, *casting*.

BENINI, K.C.C.C. **Nanocellulose/PHBV composites: microfiliated mats by electrospinning**. 2015. 163f. Thesis (Doctor in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

### ABSTRACT

The production of nanobiocomposites has grown in recent years considering the need to develop materials to replace those produced using raw materials derived from petroleum and that take a long time to degrade, damaging the environment. However, nanobiocomposites of PHBV/cellulose nanocrystals (CNC), were obtained by solvent *casting* and electrospinning. First of all, was determined the best sequence of chemical treatments to obtain cellulose from brazilian satintail, and the conditions were: alkali treatment with NaOH solution (5% w/w) at 75°C, followed by three stages of bleaching with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH. Then, following a design of experiments (DOE) it was possible to determine the best conditions of acid hydrolysis to obtain the CNC: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60% (w/w) at 60°C for 30 min (CNC4) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 64% (w/w) at 35°C for 75 min (CNC9). Afterwards, other DOE was conducted to determine the most appropriate PHBV solubility and processing parameters, and the results obtained led to the choice of the following parameters: PHBV solution containing 5% (w/w) of polymer in solvent dimethylformamide and chloroform (ratio 22/78), solubilized at 50°C for 30h; *casting* at 153°C, and electrospinning with needle (20x10), drum rotation of 27 rpm, working distance of 10 cm and environmental conditions close to 25°C and 50% of moisture. Finally, the nanocomposites PHBV/NCC4 and PHBV/NCC9 were obtained with the addition of 1% (w/w) of reinforcement by *casting* and electrospinning process, following the solubility and processing conditions determined at DOE. The addition of CNC in the nanocomposites obtained by solvent *casting* did not change the transparency of the films and provided a significant decrease in the polymer crystallization temperature, mainly with the addition of CNC4, whereas for electrospun nanocomposites, provided a considerable improvement in process efficiency, by increasing the electrospinning time and the quality of the obtained mats.

**KEYWORDS:** polyhydroxy (butyrate-co-valerate) (PHBV), brazilian satintail, electrospinning, nanocellulose, *casting*.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Esquema transversal da estrutura da fibra vegetal.....	20
Figura 3.2 - Unidade repetitiva da celulose mostrando a direção da ligação 1-4 e as ligações de hidrogênio (linha tracejada) .....	21
Figura 3.3 - Açúcares que compõe as unidades de hemicelulose.....	22
Figura 3.4 - Unidades presentes na lignina: (a) para-hidroxifenila, (b) guaiacila e (c) siringila .....	22
Figura 3.5 - Representação esquemática da estrutura da celulose, regiões cristalinas conectadas com regiões amorfas.....	23
Figura 3.6 - Morfologia das fibras naturais com destaque para as regiões amorfa e cristalina	24
Figura 3.7 - Representação esquemática da reação que ocorre durante o tratamento alcalino	25
Figura 3.8 - Representação típica da estrutura da fibra de celulose antes e após o tratamento alcalino.....	26
Figura 3.9 - Esquema da atuação do ácido na estrutura da fibra de celulose .....	27
Figura 3.10 - Cadeia da celulose com a presença dos grupos éster-sulfatos introduzidos durante a hidrólise ácida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	27
Figura 3.11 - (a) Imagem de MET das nanofibras de algodão obtidas com ácido clorídrico; (b) Imagem de AFM de nanofibras da casca do arroz obtidas com ácido sulfúrico e (d) Imagem de MET de nanofibras de rami obtidas com ácido sulfúrico. ....	30
Figura 3.12 - Imagens de domínios birrefringentes presentes em suspensões aquosas de <i>whiskers</i> de celulose obtidos de (a) capim dourado e (b) algodão.....	31
Figura 3.13 - Planta capim-sapê .....	33
Figura 3.14 - Morfologia das fibras de capim-sapê (a) <i>in natura</i> : secção transversal (500x), (b) tratada com água quente: secção transversal (500x).....	34
Figura 3.15 - Microscopia eletrônica de varredura das fibras de capim-sapé <i>in natura</i> : (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x e alcalinizadas: (c) 500x, (d) 1000x (e) 5000x .....	34
Figura 3.16 - Estrutura química do PHB, PHV e do copolímero PHB-HV. ....	36
Figura 3.17 - Quatro regiões da gota durante o processo de eletrofiação .....	43
Figura 3.18 - Esquema do equipamento de eletrofiação .....	44
Figura 3.19 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das mantas nanofibriladas de PHB nas concentrações de (a) 3 % m/v (b) 5% m/v e (d) 7% m/v.....	46
Figura 5.1 - Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho .....	54
Figura 5.2 - Corte das fibras de capim-sapê e fibras após as etapas de moagem e peneiramento.....	55
Figura 5.3 - Esquema do processo de obtenção dos NCC por hidrólise ácida.....	57
Figura 5.4 - Sistema de eletrofiação .....	60
Figura 5.5 - Planos cristalográficos para a celulose I <sub>β</sub> , obtidos pelo programa <i>Mercury 3.0</i> : (a) pwhm=1 and (b) pwhm=3 .....	63
Figura 6.1 - Fibras de capim-sapê nas condições <i>in natura</i> e após os tratamentos químicos ..	67
Figura 6.2 - Imagens das suspensões de NCC obtidas nos experimentos de 1 a 9: (a) logo após e (b) 2 meses após a ultrasonicação .....	68
Figura 6.3 - Imagens das suspensões de NCC após secagem em estufa convencional.....	70
Figura 6.4 - Microscopia eletrônica de varredura das fibras de capim-sapê <i>in natura</i> : (a) diferentes formatos de fibras; (b) feixe de fibras e (c) parte interna da fibra com destaque para as células de parênquima .....	71
Figura 6.5 - Microscopia eletrônica de varredura das fibras de capim-sapê após o processo de polpação: (a) à temperatura ambiente (P1) e (b) a 75°C (P2), com detalhe da região desfibrilada.....	72

Figura 6.6 - Microscopia eletrônica de varredura das fibras de capim-sapê branqueadas com ácido (BA): (a) indicação dos fixos e (b) detalhe da região em destaque.....	73
Figura 6.7 - Microscopia eletrônica de varredura das fibras de capim-sapê branqueadas (a) B1, (b) B2 e (c) B3 .....	74
Figura 6.8 - Composição química das fibras de capim-sapê após cada tratamento químico ...	76
Figura 6.9 - (a) Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG) da suspensão obtida no experimento 3 e ampliações das regiões (b) 1, (c) 2 e (d) 3 .....	78
Figura 6.10- (a) Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG) da suspensão obtida no experimento 4 e ampliações das regiões (b) 1 e (c) 2.....	79
Figura 6.11 - Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG) da suspensão obtida no experimento 7 (a), com destaque para as regiões 1 (b) e 2 (c) .....	80
Figura 6.12- Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG) da suspensão obtida no experimento 9 (a), com destaque para as regiões 1 (b) e 2 (c) .....	82
Figura 6.13 - Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG) das suspensões obtidas nos experimentos (a), (b) 6 e (c), (d) 8 .....	83
Figura 6.14 - Curvas termogravimétricas das fibras <i>in natura</i> , alcalinizadas e branqueadas: (a) TGA e (b) DTG, sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	84
Figura 6.15 - Curvas termogravimétricas dos NCC: (a) TGA e (b) DTG, sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	87
Figura 6.16 - Espectros no Infravermelho para as fibras de capim-sapê <i>in natura</i> , P2, B1, B2 e B3.....	91
Figura 6.17 - Espectros no Infravermelho para a nanocelulose de capim-sapê para diferentes condições de hidrólise ácida seguindo o PE .....	91
Figura 6.18 - Difrátogramas de Raios X: fibra de capim-sapê <i>in natura</i> , alcalinizadas e branqueadas .....	94
Figura 6.19 - Difrátogramas de Raios X: celulose da fibra de capim-sapê após hidrólise ácida .....	96
Figura 6.20 - Distribuição do tamanho das partículas de nanocelulose pela intensidade de sinal.....	100
Figura 6.21 - Distribuição do tamanho das partículas de NCC pelo número de partículas....	101
Figura 6.22 - Microscopia eletrônica de varredura da manta eletrofiada no experimento 1..	105
Figura 6.23 - Mantas eletrofiadas com as soluções obtidas nos experimentos: (a) 4, (b) 6 e (c) 8 .....	106
Figura 6.24 - Mantas eletrofiadas com as soluções obtidas nos experimentos: (a) 10, (b) 11 e (c) 12 .....	108
Figura 6.25 - Histograma da distribuição do diâmetro das fibras e imagem de MEV utilizada para as medidas das mantas obtidas nos experimentos: (a) 4, (b) 6 e (c) 8. ....	109
Figura 6.26 - Histograma da distribuição do diâmetro das fibras e imagem de MEV utilizada para as medidas das mantas obtidas nos experimentos: (a) 10, (b) 11 e (c) 12 .....	110
Figura 6.27 - Valores de diâmetro médio e desvio padrão para as mantas eletrofiadas seguindo o PE.....	111
Figura 6.28 - Filmes de PHBV obtidos por <i>casting</i> e solubilizados seguindo o PE .....	112
Figura 6.29 - Difrátogramas de Raios X do PHBV em pó.....	114
Figura 6.30 - Difrátogramas de Raios X dos filmes obtidos por <i>casting</i> nos experimentos 1, 3, 5, 6 e 10 secos a 153°C .....	115
Figura 6.31 - Difrátogramas de Raios X dos filmes obtidos por <i>casting</i> nos experimentos 1 e 3 e secos a temperatura ambiente, 50°C e 153°C. ....	115
Figura 6.32 -Difrátogramas de Raios X das mantas eletrofiadas nos experimentos: (a) 4, 6 e 8 e (b) 10, 11 e 12 .....	116

Figura 6.33 - Difratoogramas de Raios X do filme e da manta obtidos a partir da solução do experimento 6 e secos a 153°C .....	117
Figura 6.34 - Curvas de TGA do PHBV em pó e dos filmes obtidos por <i>casting</i> .....	118
Figura 6.35 - Curvas de DTG do PHBV em pó e dos filmes obtidos por <i>casting</i> .....	119
Figura 6.36 - (a) PHBVc (exp 10), (b) PHBV/NCC9c, (c) PHBV/NCC4c, (d) PHBVe (exp10), (e) PHBV/NCC9e e (f) PHBV/NCC4e .....	121
Figura 6.37 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos nanocompósitos obtidos por <i>casting</i> : (a) PHBV/NCC4c e (b) PHBV/NCC9c .....	122
Figura 6.38 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos nanocompósitos obtidos por eletrofição : (a), (b) PHBV/NCC4e; (c), (d) PHBV/NCC9e.....	123
Figura 6.39 - Distribuição dos valores de diâmetro das fibras nas mantas eletrofiadas.....	124
Figura 6.40 - Diâmetro médio e desvio padrão das fibras nas mantas do PHBV e dos nanocompósitos .....	125
Figura 6.41 - Difractometria de Raios X do PHBV e dos nanocompósitos obtidos por <i>casting</i> .....	126
Figura 6.42 - Difractometria de Raios X do PHBV e dos nanocompósitos obtidos por eletrofição.....	126
Figura 6.43 - Espectro no Infravermelho, na região de absorção entre 4000 cm <sup>-1</sup> e 2400 cm <sup>-1</sup> , do PHBV e seus nanocompósitos obtidos por <i>casting</i> e eletrofição.....	129
Figura 6.44 - Espectro de FTIR, na região de absorção entre 2400 cm <sup>-1</sup> e 600 cm <sup>-1</sup> , do PHBV e seus nanocompósitos obtidos por <i>casting</i> e eletrofição .....	129
Figura 6.45 - Espectro de FTIR, na região de absorção do grupo C=O para o PHBV e seus nanocompósitos obtidos por <i>casting</i> .....	131
Figura 6.46 - Espectro de FTIR, na região de absorção do grupo C=O para o PHBV e seus nanocompósitos obtidos por eletrofição .....	131
Figura 6.47 - TGA e DTG do PHBV e seus nanocompósitos obtidos por <i>casting</i> .....	132
Figura 6.48 - Ampliação das curvas de TGA e DTG do PHBV e seus nanocompósitos obtidos por <i>casting</i> .....	133
Figura 6.49 - Curvas de DSC do 2° aquecimento para o PHBV e seus nanocompósitos obtidos por <i>casting</i> .....	134
Figura 6.50 - Curvas de DSC do 2° aquecimento para o PHBV e seus nanocompósitos obtidos por eletrofição .....	135
Figura 6.51 - Curvas de DSC do 2° aquecimento para o PHBV em pó .....	137
Figura 6.52 - Curvas de DSC do 1° aquecimento para o PHBV e seus nanocompósitos obtidos por <i>casting</i> e por eletrofição.....	139
Figura 1A - Suspensão de nanocelulose após os processos de hidrólise: H1, H2 e H3 .....	156
Figura 1B - Solução 1(5PHBV/DMF) vertidas em placa de <i>petri</i> e seca a (a) 50°C, (b) 100°C e (c) 153°C.....	159
Figura 2B - Filmes obtidos por <i>casting</i> a partir das soluções (a) 2 e (b) 5.....	159
Figura 3B - Filmes obtidos por <i>casting</i> da solução 3, secos a 50°C (a) placa de <i>petri</i> (b) molde de silicone em placa de vidro.....	160
Figura 4B - Filmes obtidos por <i>casting</i> da solução 6, secos a temperatura ambiente em (a) placa de <i>petri</i> e (b) molde de silicone em placa de vidro.....	161
Figura 5B - Filmes obtidos por <i>casting</i> da solução 7, secos a temperatura ambiente em (a) placa de <i>petri</i> e (b) molde de silicone em placa de vidro.....	161
Figura 6B - Filmes obtidos por <i>casting</i> :(a),(b) e (c) solução 12; (d), (e) e (f) solução 13 .....	162
Figura 7B - Mantas obtidas por eletrofição a parti da solução 3:(a) e (b) agulha (20x10) mm; (c) e (d) agulha (30x12) mm .....	163
Figura 8B - Mantas obtidas por eletrofição da solução 6 com diferentes ampliações.....	164
Figura 9B - Mantas obtidas por eletrofição da solução 10 com diferentes ampliações.....	165

Figura 10B - Mantas obtidas por eletrofiação a partir das soluções 11(a) e (b) e 12 (c) e (d)	165
Figura 11B - Diâmetro médio das fibras e desvio padrão para as mantas eletrofiadas.....	166

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Exemplos dos parâmetros de hidrólise ácida utilizados na obtenção de nanofibras de celulose.....	28
Tabela 3.2 - Dimensões de nanocelulose obtida de diferentes fibras lignocelulósicas. ....	30
Tabela 3.3 - Custos e país de fabricação de alguns polímeros biodegradáveis disponíveis no comércio (MORAES, 2004). ....	36
Tabela 3.4 - Aplicações industriais dos polímeros PHB e PHB-HV.....	37
Tabela 3.5 - Nanocompósitos de biopolímeros reforçados com nanocelulose, solventes utilizados e metodologia de obtenção. ....	40
Tabela 3.6 - Nanocompósitos reforçados com nanocelulose obtidos por eletrofiação. ....	46
Tabela 3.7 - Parâmetros térmicos e índice de cristalinidade (Ic) do PHB, PHBV e seus compósitos com nanocelulose. ....	49
Tabela 3.8 - Propriedades mecânicas de nanocompósitos de PHB e PHBV/nanocelulose.....	50
Tabela 3.9 - Arranjos ortogonais de Taguchi (MONTORO, 2014) .....	52
Tabela 4.1 - Dados do PHBV. ....	53
Tabela 5.1 - Pré-tratamentos químicos das fibras de capim-sapê.....	55
Tabela 5.2 - Fatores de controle e seus respectivos níveis. ....	56
Tabela 5.3 - Parâmetros usados no método de Taguchi L9.....	56
Tabela 5.4 - Fatores de controle e seus respectivos níveis. ....	58
Tabela 5.5 - Parâmetros usados no método de Taguchi L9.....	58
Tabela 5.6 - Nomenclatura dos nanocompósitos obtidos por <i>casting</i> e eletrofiação. ....	59
Tabela 5.7 - Parâmetros de eletrofiação para as diferentes soluções.....	60
Tabela 6.1 - Composição química das fibras de capim-sapê.....	75
Tabela 6.2 - Valores de massa específica e porosidade das fibras de capim-sapê .....	77
Tabela 6.3 - Perda de massa e temperaturas de degradação para as fibras de capim-sapê.....	85
Tabela 6.4 - Perda de massa e temperaturas de degradação para as nanofibras de celulose obtidas pelo PE. ....	88
Tabela 6.5 - Parâmetros de degradação para a nanocelulose obtidos das curvas de TGA. ....	90
Tabela 6.6 - Principais vibrações observadas para as fibras de capim-sapê e para outras fibras da literatura. ....	92
Tabela 6.7 - Parâmetros de cristalinidade das fibras de capim-sapê após os diferentes tratamentos químicos. ....	95
Tabela 6.8 - Índice de cristalinidade (IC) dos NCC obtidos seguindo o PE. ....	97
Tabela 6.9 - Comparação entre as principais propriedades da nanocelulose obtidas sob diferentes condições de hidrólise.....	98
Tabela 6.10 - Distribuição do tamanho dos NCC e valores do IPD, obtido por DSL.....	102
Tabela 6.11 - Potencial Zeta das melhores suspensões obtidas pelo PE. ....	103
Tabela 6.12 - Temperaturas de degradação para os filmes de PHBV por <i>casting</i> . ....	119
Tabela 6.13- Parâmetros de cristalinidade do PHBV e dos nanocompósitos PHBV/NCC para os principais planos de difração referentes aos cristais $\alpha$ . ....	127
Tabela 6.14 - Principais vibrações observadas para o PHBV, reportadas na literatura. ....	130
Tabela 6.15 - Parâmetros térmicos do PHBV e seus nanocompósitos.....	134
Tabela 6.16- Parâmetros térmicos obtidos por DSC para o PHBV e seus nanocompósitos. .	136
Tabela 1A - Experimentos realizados para a obtenção da nanocelulose do capim-sapê.....	155
Tabela 1B - Condições de solubilidade do PHBV em clorofórmio e dimetilformamida.....	158
Tabela 2B - Parâmetros de eletrofiação para as diferentes soluções.....	163

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
ASTM	<i>Association Standards Testing Materials</i>
ABTCP	Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Derivada Termogravimétrica
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo
MO	Microscopia Óptica
NCC	Nanocristais de celulose
PE	Planejamento de Experimentos
PHB	Poliidroxí (butirato)
PHB-HV	Poliidroxí (butirato-co-valerato)
TAPPI	<i>Technological Association of the Pulp and Paper Industry</i>
TGA	Termogravimetria



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO .....</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
3.1	FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS.....	20
3.2	NANOFIBRAS DE CELULOSE.....	23
3.3	PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE.....	31
3.4	FIBRAS DE CAPIM-SAPÊ.....	32
3.5	POLIIDROXI(BUTIRATO) (PHB) E POLIIDROXI(BUTIRATO-CO-VALERATO) (PHBV).....	35
3.6	NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZES BIODEGRADÁVEIS/NANOCRISTAIS DE CELULOSE	38
3.7	PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS.....	41
3.8	PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO.....	43
3.9	EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE NAS PROPRIEDADES DOS PHA....	46
<b>3.9.1</b>	<b>Difração de Raios X (DRX).....</b>	<b>47</b>
<b>3.9.2</b>	<b>Propriedades de barreira.....</b>	<b>47</b>
<b>3.9.3</b>	<b>Propriedades Térmicas .....</b>	<b>48</b>
<b>3.9.4</b>	<b>Propriedades Mecânicas .....</b>	<b>49</b>
3.10	APLICAÇÕES DOS COMPÓSITOS DE PHB E PHB-HV/NANOCELULOSE .....	50
3.11	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS (PE) POR TAGUCHI .....	51
<b>4</b>	<b>MATERIAIS .....</b>	<b>53</b>
4.1	CAPIM-SAPÊ .....	53
4.2	REAGENTES.....	53
4.3	MEMBRANAS DE DIÁLISE.....	53
4.4	POLIIDROXI (BUTIRATO-CO-VALERATO).....	53
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>54</b>
5.1	OBTENÇÃO E SELEÇÃO DAS FIBRAS DE CAPIM-SAPÊ .....	54
5.2	PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS DE CAPIM-SAPÊ.....	55
5.3	OBTENÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE (NCC) PELO PE .....	56
5.4	SOLUBILIDADE DO PHBV PELO PE.....	57
5.5	OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PHBV/NCC.....	58
5.6	PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO E <i>CASTING</i> DO PHBV E DOS NANOCOMPÓSITOS.....	59
5.7	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS .....	61
<b>5.7.1</b>	<b>Massa específica (real e aparente) e porosidade das fibras de capim-sapê .....</b>	<b>61</b>
<b>5.7.2</b>	<b>Composição química das fibras de capim-sapê.....</b>	<b>61</b>
<b>5.7.3</b>	<b>Difração de Raios X (DRX).....</b>	<b>62</b>
<b>5.7.4</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>64</b>
<b>5.7.5</b>	<b>Termogravimetria (TGA/DTG) .....</b>	<b>64</b>
<b>5.7.6</b>	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....</b>	<b>65</b>
<b>5.7.7</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	<b>65</b>

5.7.8	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).....	65
5.7.9	Determinação do diâmetro médio das fibras poliméricas.....	66
5.7.10	Espalhamento dinâmico de luz (DSL) e Potencial Zeta .....	66
6	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>67</b>
6.1	ISOLAMENTO DA CELULOSE DO CAPIM-SAPÊ.....	67
6.2	OBTENÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE (NCC).....	68
6.3	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CAPIM-SAPÊ E DOS NCC.....	70
6.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura das fibras .....	71
6.3.2	Composição química, massa específica e porosidade das fibras.....	75
6.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG) dos NCC .....	78
6.3.4	Termogravimetria (TGA/DTG) das fibras.....	84
6.3.5	Termogravimetria (TGA/DTG) dos NCC .....	86
6.3.6	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das fibras e dos NCC	90
6.3.7	Difração de Raios X das fibras e dos NCC .....	94
6.4	DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE ÁCIDA .....	98
6.4.1	Distribuição do tamanho dos NCC em suspensão obtidos nas melhores condições do PE .....	99
6.4.2	Potencial Zeta das suspensões de NCC obtidas nas melhores condições do PE.....	102
6.5	SOLUBILIDADE DO PHBV SEGUINDO O PE: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS	
	MANTAS E FILMES .....	104
6.5.1	Obtenção das mantas microfibriladas de PHBV por eletrofiação .....	104
6.5.2	Obtenção de filmes de PHBV por <i>casting</i> .....	111
6.5.3	Difração de Raios X das mantas e filmes de PHBV .....	113
6.5.4	Termogravimetria (TGA/DTG) dos filmes de PHBV.....	118
6.6	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PHBV/NCC .....	120
6.6.1	Difração de Raios X (DRX) dos nanocompósitos.....	125
6.6.2	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos nanocompósitos .	128
6.6.3	Termogravimetria (TGA/DTG) dos nanocompósitos.....	132
6.6.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos nanocompósitos.....	134
7	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>140</b>
8	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>142</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>143</b>
	<b>APÊNDICE A - TESTES PRELIMINARES PARA OBTENÇÃO DE SUSPENSÕES DE NCC .....</b>	<b>155</b>
	<b>APÊNDICE B - TESTES PRELIMINARES DE SOLUBILIDADE DO PHBV E OBTENÇÃO DOS</b>	
	<b>FILMES POR <i>CASTING</i> E DAS MANTAS POR ELETROFIAÇÃO.....</b>	<b>158</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de fibras lignocelulósicas como reforços em matrizes poliméricas na fabricação de compósitos tem sido muito estudado nos últimos anos. Paralelo a esses estudos têm sido desenvolvidos compósitos de matrizes biodegradáveis com nanoreforços celulósicos, como forma de atender a necessidade de desenvolvimento de novos materiais, que substituam os polímeros e os reforços extraídos do petróleo por materiais biodegradáveis, de fontes renováveis e que não agredem o meio ambiente (NG et al., 2015; MONDRAGON et al., 2015).

A obtenção de nanofibras de celulose tem sido estudada com foco em diversas aplicações, entre elas como reforço de matrizes biodegradáveis. As propriedades dos materiais em escala nanométrica diferem das propriedades deste mesmo material em escalas maiores, uma vez que a superfície de contato e a energia superficial são substancialmente ampliadas.

Diferentes processos de fabricação de nanocompósitos de matrizes biodegradáveis são utilizados atualmente, e a definição do processo mais adequado depende das propriedades pretendidas para o nanocompósito. O processo mais difundido na literatura é a evaporação do solvente de amostras obtidas por *casting*, que permite a obtenção de filmes finos e não depende de equipamentos sofisticados, sendo um processo simples e de baixo custo (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010a).

Em contrapartida, o processo de eletrofiação, é uma técnica atrativa capaz de produzir fibras poliméricas em escalas submicrométricas, arranjadas na forma de mantas extremamente finas (TIAN, et al., 2015). Este é um processo simples mas que possui muitas variáveis e possibilita a produção de mantas com propriedades diferenciadas das dos filmes obtidos por *casting*.

A união destes diferentes campos de pesquisa, obtenção de celulose nanocristalina e eletrofiação, é promissora no desenvolvimento de nanocompósitos com propriedades potencialmente diferentes daquelas obtidas com os mesmos materiais em escalas maiores ou por outros processos.

Os nanocompósitos reforçados com nanocelulose são promissores para o uso em diferentes aplicações, desde a área farmacêutica, médica até a indústria de embalagens alimentícias e de cosméticos, dependendo do processo de fabricação utilizado (ARRIETA et al., 2014; YU; QIN, 2014; MARTÍNEZ-SANZ et al., 2013).

O estudo das técnicas de obtenção da nanocelulose à partir de diferentes fibras naturais é importante, pois dependendo da fibra utilizada os parâmetros devem ser diferenciados. O

mesmo acontece com os processos de *casting* e eletrofiação que devem ser cuidadosamente investigados para cada sistema polimérico (polímero/solvente), que se pretende utilizar.

Dentro deste contexto, a fim de estabelecer as propriedades de nanocompósitos biodegradáveis e torná-los mais difundidos, estudos da obtenção de nanocelulose de uma nova fonte lignocelulósica, que é o capim-sapê, e a obtenção de nanocompósitos com matriz biodegradável de PHBV, obtidos por eletrofiação e por *casting*, são realizados neste trabalho.

## 2 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é o isolamento e a caracterização de nanocelulose extraída do capim-sapê, visando sua aplicação como agente de reforço em compósitos de PHBV obtidos por *casting* e eletrofiação.

Para atingí-lo, as seguintes metas são previstas:

- Selecionar a melhor sequência de pré-tratamentos químicos para a obtenção da celulose do capim-sapê;
- Estabelecer os parâmetros de hidrólise ácida para a obtenção da nanocelulose, seguindo um planejamento de experimentos de Taguchi;
- Determinar as condições de solubilidade do PHBV, de acordo com o planejamento de experimentos de Taguchi;
- Estabelecer os parâmetros de processamento para a fabricação de nanocompósitos (PHBV/nanocelulose) pelos processos de *casting* e eletrofiação;
- Caracterizar as propriedades físicas, químicas e térmicas das fibras de capim-sapê, das nanofibras de celulose, do PHBV e dos nanocompósitos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

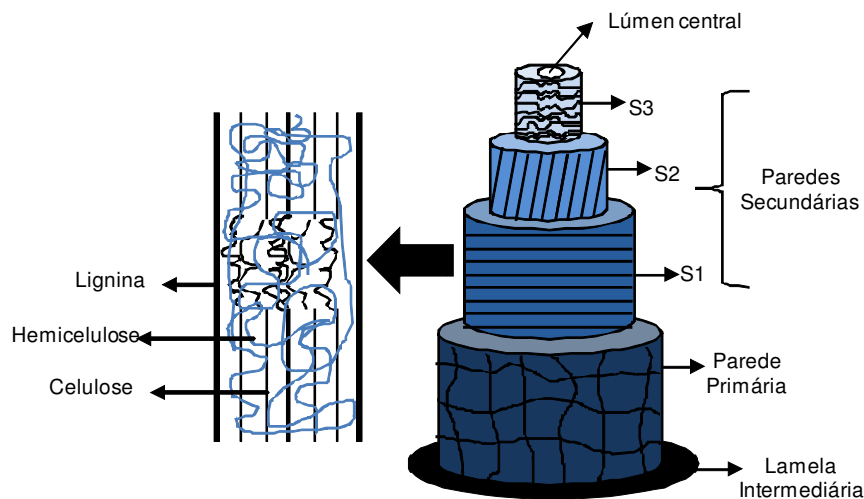
#### 3.1 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

Fibras naturais são classificadas de acordo com a origem de onde são extraídas, em vegetal, animal ou mineral. As fibras de origem vegetal são constituídas basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, além de outros constituintes amorfos em menores quantidades. Devido à esta composição química são também conhecidas como fibras lignocelulósicas (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010a).

A composição química e a estrutura celular das fibras lignocelulósicas são complexas e heterogêneas, pois cada fibra é considerada como sendo um compósito natural formado por microfibrilas rígidas de celulose, envoltas em uma matriz formada basicamente por hemicelulose e lignina (SIRÓ; PLACKETT, 2010; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010a).

De acordo com a Figura 3.1, cada fibra é formada por um lúmen central cercado por camadas de fibrilas e microfibrilas. O lúmen, responsável por transportar água e nutrientes na planta, é cercado por uma parede primária, três paredes secundárias (S1, S2 e S3) e uma lamela intermediária (SILVA et al., 2009; PIETAK et al., 2007).

Figura 3.1 - Esquema transversal da estrutura da fibra vegetal



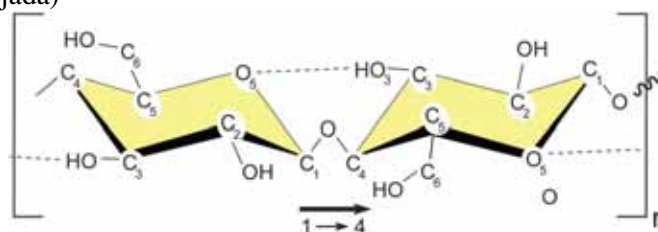
Fonte: (Adaptado de SILVA et al., 2009; PIETAK et al., 2007).

A celulose existe na parede celular das plantas, em animais marinhos e também pode ser obtida a partir de bactérias. Ocorre naturalmente na natureza com duas formas cristalinas diferentes: celulose I $\alpha$ , com estrutura cristalina monoclinica e I $\beta$  com estrutura triclinica. A proporção entre as frações I $\alpha$  e I $\beta$  está relacionada com a origem, de forma que a celulose de bactéria e de alga (*Valonia*) contém larga quantidade da célula unitária I $\alpha$ , enquanto nas

celuloses de algodão, rami e madeira predominam a célula unitária I $\beta$  (SILVA; D'ALMEIDA, 2009; ORNAGHI JR., et al., 2014).

Trata-se de um dos materiais mais abundantes na natureza e pode ser definida como um homopolímero de cadeia linear formado por unidades de anidro-glicose ligadas entre si através de ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glicosídicas (PAKZAD; YASSAR, 2010). Possui fórmula química empírica  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , na qual  $n$  varia de um mínimo de 200 para valores superiores a 7000. A unidade repetitiva da celulose, denominada celobiose (Figura 3.2), contém seis grupos hidroxilas, que estabilizam ligações de hidrogênio intra e intermolecular (SILVA et al., 2009; SUMMERSCALES et al., 2010; SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Figura 3.2 - Unidade repetitiva da celulose mostrando a direção da ligação 1-4 e as ligações de hidrogênio (linha tracejada)



Fonte: (MOON et al., 2011).

A hemicelulose é o complexo de maior ocorrência na biosfera depois da celulose. É um polissacarídeo com baixa massa molar, interceptado por microfibrilas de celulose que favorecem a elasticidade e evitam que as microfibrilas se toquem (FENGEL; WEGENER, 1989).

Diferente da celulose, que apresenta uma única unidade fundamental ( $\beta$ -D-glicose), a hemicelulose possui diversas unidades de açúcar, representadas na Figura 3.3, que aparecem em diferentes proporções dependendo do tipo de planta (CHAIKUMPOLLERT; METHACANON; SUCHIVA, 2004; MORAIS, NASCIMENTO; MELO, 2005; SILVA et al., 2009; SUMMERSCALES et al., 2010).

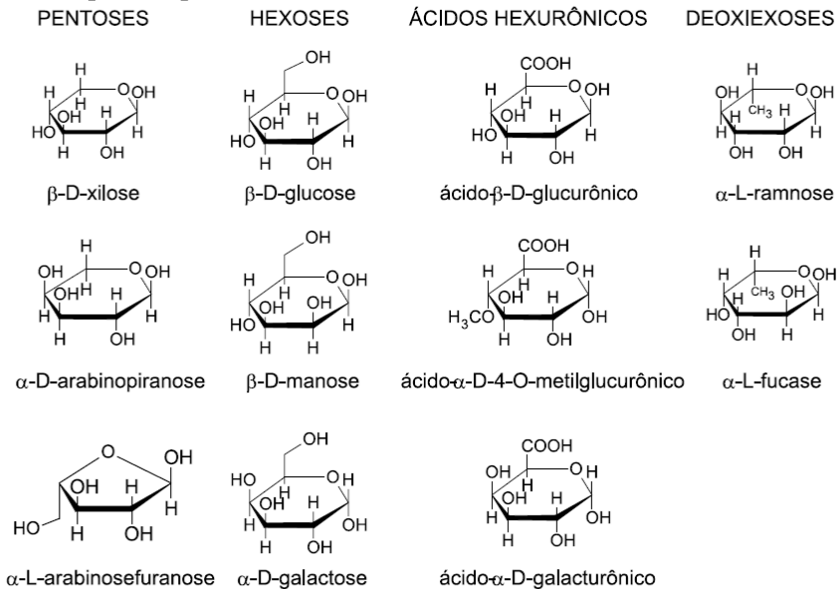
Algumas unidades monoméricas, apresentadas na Figura 3.3, possuem cinco átomos de carbono (pentoses), enquanto outras apresentam seis átomos (hexoses). Os polímeros formados por estas unidades monoméricas são, portanto, denominados de pentosanas e hexanas, respectivamente (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005).

De acordo com Spinacé et al. (2009), devido à estrutura aberta que contém muitos grupos hidroxila e acetila, a hemicelulose é parcialmente solúvel em água e higroscópica.

A lignina é uma macromolécula amorfa, complexa e de estrutura polifenólica, que atua

como um ligante entre as fibrilas e está presente em todas as camadas da parede celular do vegetal, porém concentrada nas camadas primárias e secundárias, onde ocorre em associação com a celulose e a hemicelulose (FENGEL; WEGENER, 1989; SILVA et al., 2009).

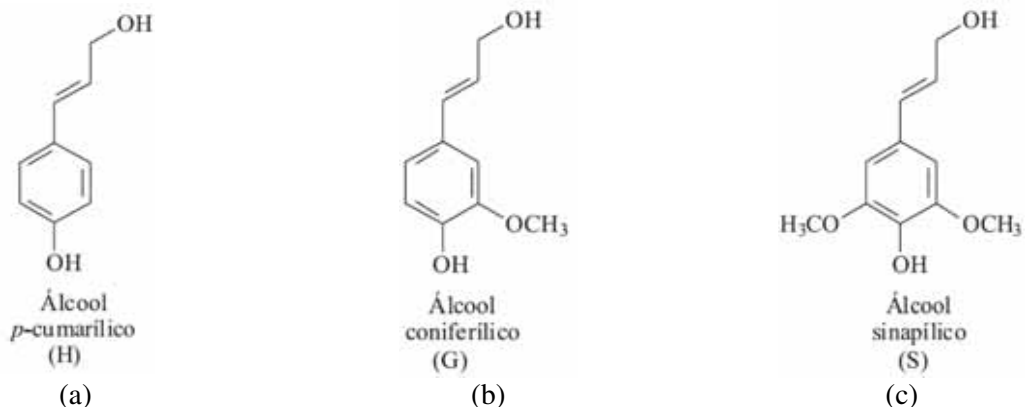
Figura 3.3 - Açúcares que compõe as unidades de hemicelulose



Fonte: (MORAIS, NASCIMENTO; MELO, 2005).

Este biopolímero, que representa cerca de 20-35% da biomassa vegetal, é formado por três unidades precursoras distintas de fenilpropanóides: guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H), derivados dos álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, respectivamente (Figura 3.4).

Figura 3.4 - Unidades presentes na lignina: (a) para-hidroxifenila, (b) guaiacila e (c) siringila



Fonte:(Adaptado de BARBOSA, MALTHA; SILVA, 2008).

A proporção relativa de cada um dos três monômeros resulta em diferentes tipos de lignina. Para as gramíneas, como o capim-sapê, a formação da lignina envolve a



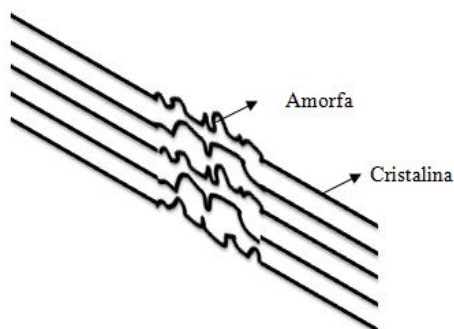
polimerização dos três tipos de unidades monoméricas, guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H) (BARBOSA et al., 2008).

### 3.2 NANOFIBRAS DE CELULOSE

As fibras de celulose são definidas como um conjunto de microfibrilas, onde as moléculas de celulose são estabilizadas lateralmente através de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas (OKSMAN et al., 2006). As microfibrilas consistem em celulose cristalina ligada por regiões amorfas, como indicado no esquema da Figura 3.5.

Na literatura, o termo microfibrila, apesar do prefixo micro, é normalmente usado para descrever fibras de celulose com 2-10 nm de diâmetro e comprimento de várias dezenas de micrometros, dependendo da fonte de onde a fibra foi extraída (CHEN et al., 2011(a); EICHHORN et al., 2010).

Figura 3.5 - Representação esquemática da estrutura da celulose, regiões cristalinas conectadas com regiões amorfas



Fonte: (Adaptado de PAKZAD; YASSAR, 2010).

Os termos nanofibrila e nanofibra também são utilizados como sinônimos para microfibrila. O termo celulose microfibrilada ou nanofibrilada, com diâmetro entre 10-60 nm e comprimento maior que 1000 nm, é definido como sendo um agregado de microfibrilas de celulose, obtido pela desintegração das fibras de celulose (SIRÓ; PLACKETT, 2010; ABDUL KHALIL et al., 2012; GAMELAS et al., 2015). Já o termo *whiskers*, ou nanocristais de celulose, são utilizados para definir a celulose cristalina, que se apresenta na forma de bastonetes com diâmetro entre 2-20 nm e comprimento entre 100 e 600 nm (ABDUL KHALIL et al., 2012).

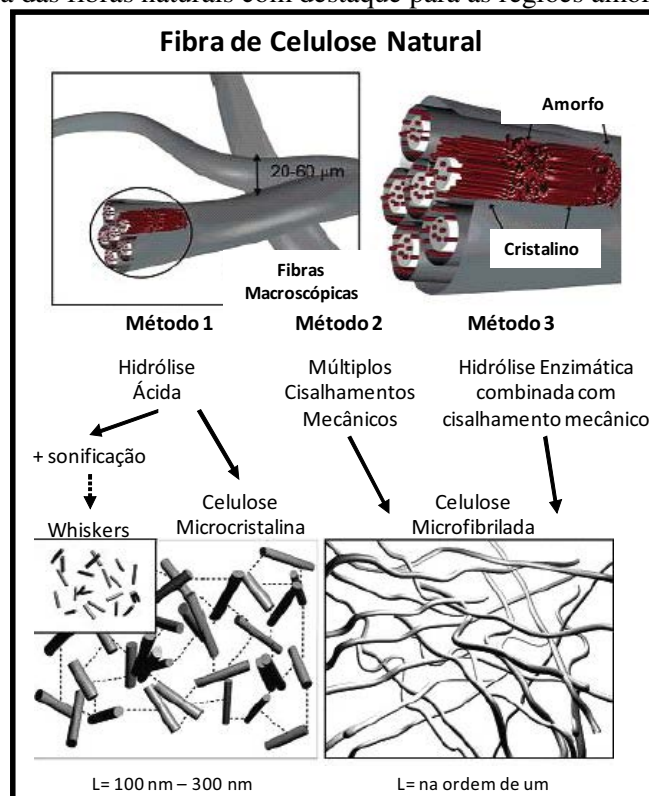
A obtenção de fibras de celulose em nanoescala e sua aplicação como reforço de compósitos e nanocompósitos biodegradáveis têm despertado grande atenção nos últimos anos, devido às propriedades de alta razão de aspecto, cristalinidade e área superficial,

excelentes propriedades mecânicas, combinadas com baixo peso, biodegradabilidade e pelos benefícios ambientais causados pelo seu uso (SIRÓ; PLACKETT, 2010; EICHHORN et al., 2010; MONDRAGON et al., 2015).

O isolamento das nanofibras de celulose a partir das fibras lignocelulósicas pode ser realizado por diferentes processos, tais como, eletrofiação (HAN et al., 2008; SHUKLA et al., 2005; XU et al., 2008; PAAKKO et al., 2007), processos mecânicos (KAUSHIK; SINGH; VERMA, 2010; GAMELAS et al., 2015; ZHAO et al., 2015a), hidrólise ácida ou enzimática (DUFRESNE; DUPEYRE; VIGNON, 2000; ALLOIN et al., 2011; LU et al., 2013; PAAKKO et al., 2007), assim como, a combinação de dois ou mais processos (CHEN et al., 2011a).

Dependendo do método empregado para a desintegração das fibras macroscópicas em fibras nano, são obtidas diferentes morfologias, conforme apresentado no esquema da Figura 3.6.

Figura 3.6 - Morfologia das fibras naturais com destaque para as regiões amorfa e cristalina



Fonte: (PAAKKO,2007).

No método 1, a hidrólise ácida leva à formação de uma suspensão coloidal de agregados, com elevada cristalinidade e alta razão de aspecto, chamado de celulose microcristalina. Após a hidrólise ácida, a etapa de sonificação tem a função de quebrar os

agregados de fibrilas, formando os *whiskers* de celulose. Quando se utiliza a aplicação de múltiplos cisalhamentos mecânicos, método 2, é obtida a celulose microfibrilada que são fibrilas interconectadas e agregados de fibrilas. A celulose microfibrilada também pode ser obtida a partir da hidrólise enzimática combinada com o cisalhamento mecânico, método 3 (PAAKKO et al., 2007).

Para a obtenção dos *whiskers* de celulose, o método mais comumente utilizado é a hidrólise ácida, com ácidos fortes como o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), clorídrico (HCl) ou combinação destes em diferentes concentrações e tempos de reação (PAKZAD; YASSAR, 2010; PAULA et al., 2009; HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; BOUJEMAOUI et al., 2015).

A primeira etapa para a obtenção de celulose por hidrólise ácida é constituída por uma série de processos conhecidos como polpação, que consistem no isolamento da celulose a partir do desmembramento do complexo lignina-celulose-poliose, sem a destruição das fibrilas celulósicas (SILVA et al., 2009; SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Um dos processos de polpação mais difundidos é o tratamento alcalino, que promove a remoção parcial de componentes amorfos como hemicelulose, lignina, graxas e óleos solúveis em soluções alcalinas, e desta forma reduz o diâmetro e o nível de agregação das fibras (KABIR; LAU; CARDONA, 2012; KALIA; KAITH; KAUR, 2009). Durante o tratamento alcalino, os grupos OH presentes nas fibras reagem com o hidróxido de sódio (NaOH) de acordo com a reação da Figura 3.7, e os grupos hidroxilas hidrofílicos são reduzidos, aumentando a resistência à absorção de umidade das fibras (KABIR; LAU; CARDONA, 2012).

Figura 3.7 - Representação esquemática da reação que ocorre durante o tratamento alcalino



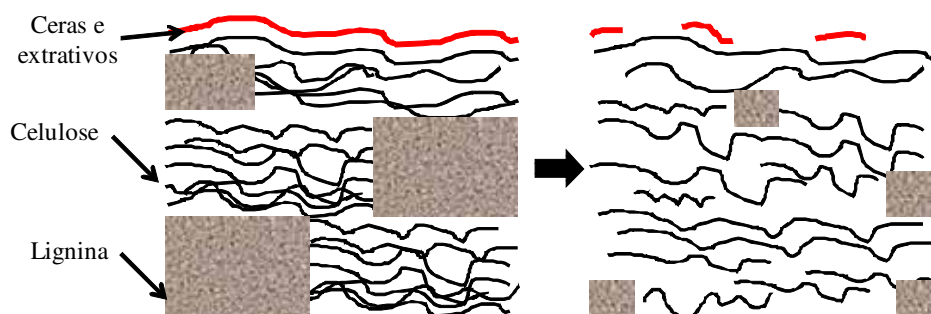
Fonte: (autor).

No tratamento alcalino, as fibras sofrem um inchamento e os componentes amorfos solúveis em solução alcalina são removidos deixando as fibrilas de celulose mais soltas, como pode ser observado no esquema da Figura 3.8.

Em processos de obtenção de celulose em escala nanométrica para diferentes aplicações, a etapa de polpação é necessária, pois com a remoção dos componentes amorfos a celulose torna-se mais exposta, facilitando os tratamentos subsequentes e também a hidrólise ácida.

Após o processo de polpação, a polpa celulósica obtida apresenta, geralmente, coloração amarelada, pois nem toda a lignina é removida, sendo necessária a utilização de tratamentos de branqueamento (SILVA et al., 2009).

Figura 3.8 - Representação típica da estrutura da fibra de celulose antes e após o tratamento alcalino



Fonte: (Adaptado de KABIR; LAU; CARDONA, 2012).

O branqueamento é um processo químico aplicado aos materiais celulósicos para elevar a alvura, reduzindo ou removendo os constituintes amorfos, que possuem grupos cromóforos, que dão coloração amarelada às fibras (SOUZA et al., 2010; XU et al., 2015). Na obtenção de nanofibras de celulose, o tratamento de branqueamento é importante, pois tem como principal objetivo atacar e remover a lignina remanescente do tratamento de polpação (BENINI, 2011).

O tratamento de branqueamento pode ser realizado com diferentes reagentes químicos, como peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) (ROSA et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2009; XU et al., 2015), hipoclorito de sódio ( $NaClO$ ) (SGHAIER et al., 2012), clorito de sódio ( $NaClO_2$ ) (CARVALHO et al., 2010), mistura de ácidos nítrico ( $HNO_3$ ) e acético ( $CH_3CO_2H$ ) (OLIVEIRA et al., 2009), entre outros.

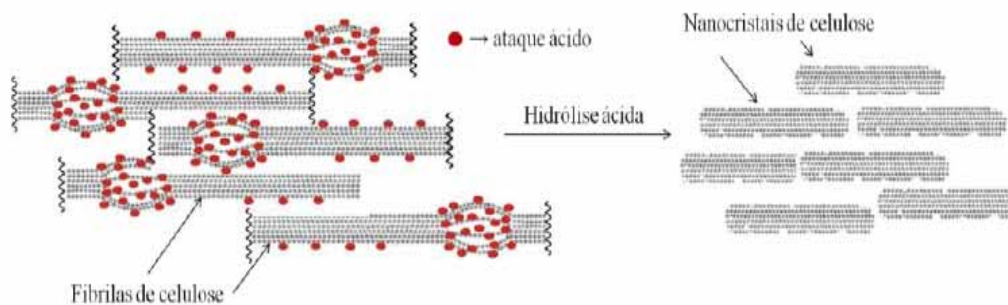
Atualmente, por problemas ambientais, os tratamentos de branqueamento livres de cloro estão sendo mais utilizados, devido ao fato de que o efluente desses tratamentos possui compostos organoclorados de significativa toxicidade às plantas, animais e seres humanos (ROSA, 2012; SEO e KIM, 2015).

Os tratamentos com peróxido de hidrogênio têm atraído a atenção de muitos pesquisadores, por ser relativamente simples e por proporcionar uma melhora nas propriedades mecânicas das fibras (KALIA; KAITH; KAUR, 2009). Durante o tratamento, os peróxidos orgânicos tendem a se decompor em radicais livres, que reagem com os grupos hidroxilas da celulose.

Após os tratamentos de polpação e branqueamento, são obtidas fibras de celulose formadas por regiões de celulose altamente cristalina, organizada, e de regiões de celulose amorfas, desorganizadas (CORRÊA, 2010; PAKZAD; YASSAR, 2010).

As regiões amorfas da celulose apresentam menor densidade, quando comparadas às regiões cristalinas; desta forma são mais susceptíveis à ação do ácido durante o processo de hidrólise, que quebra a estrutura da fibra de celulose, mantendo a região cristalina intacta (PAKZAD; YASSAR, 2010). Um esquema da atuação do ácido na fibra de celulose está apresentado na Figura 3.9.

Figura 3.9 - Esquema da atuação do ácido na estrutura da fibra de celulose

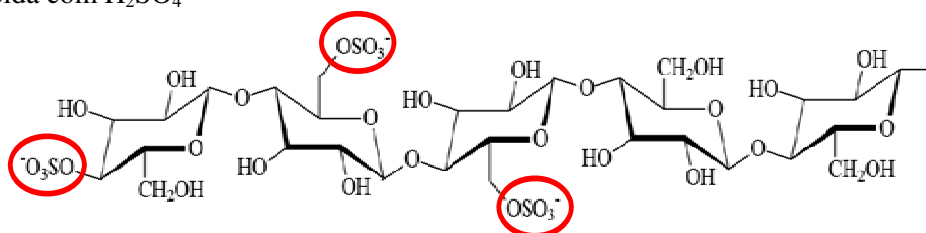


Fonte:(MESQUITA, 2012).

As condições de hidrólise, como tempo e temperatura de reação, razão ácido/polpa e tipo de ácido, influenciam diretamente na energia superficial, na morfologia e nas propriedades das nanofibras de celulose (QUA et al., 2011).

O tipo de ácido utilizado interfere nas propriedades das suspensões obtidas, de forma que quando se utiliza ácido clorídrico (HCl) tem-se uma solução aquosa com limitada dispersão dos nanocristais de celulose, que tendem a se agregarem, devido às ligações de hidrogênio. Por outro lado, quando se utiliza ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), uma reação direta entre o ácido e as hidroxilas geram grupos éster sulfatos (Figura 3.10) carregados negativamente, causando uma repulsão eletrostática entre as nanofibras, o que facilita a dispersão. Porém, neste caso, devido à presença dos grupos sulfatos, a estabilidade térmica das suspensões é menor, quando comparada com as suspensões obtidas com ácido clorídrico (MESQUITA, 2012).

Figura 3.10 - Cadeia da celulose com a presença dos grupos éster-sulfatos introduzidos durante a hidrólise ácida com  $H_2SO_4$



Fonte: (Adaptado de MESQUITA, 2012).

Na Tabela 3.1 estão apresentadas algumas das condições de hidrólise ácida mais comumente utilizadas por diversos autores, na obtenção das nanofibras de celulose a partir de diferentes fibras naturais.

Tabela 3.1 - Exemplos dos parâmetros de hidrólise ácida utilizados na obtenção de nanofibras de celulose.

Ácido/concentração % (m/m)	Fibra	Razão fibra/ácido (g/mL)	Tempo (min)	Temp. (°C)	Referência
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /50	Caule de milho	1/20	30	40	MTIBE et al., 2015
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /60	Curauá	1/20	75	45	CORRÊA, 2010
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /60	Folhas de <i>mengkuang</i>	1/20	45	45	SHELTAMI et al., 2012
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /60	Algodão	1/20	60	45	MORAIS et al., 2013
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /64	Eucalipto	1/9	25	45	MESQUITA; DONNICI; PEREIRA, 2010
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /64	Casca de arroz	1/8,75	30-180	25	ROSA et al., 2012
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /64	Linho	1/20	50	60	QUA et al, 2011
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /64	CMC*	1/9,8	120	44	TEN; JIANG; WOLCOTT, 2013
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /64	Casca de soja	1/30	30 e 40	40	NETO et al., 2013
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /64	Óleo de palma	1/8,75	60	40	HAAFIZ et al., 2014
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /65	Sisal	1/20	40	50	BELBEKHOUCHE et al., 2011
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /65	Capim Dourado	1/20	60	50	SIQUEIRA et al., 2010
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /65	Ramie	-	30	55	ALLOIN et al., 2011
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /65	Cânhamo	1/20	20-120	45	KARGAZADEH et al., 2012
HCl/36,5	Curauá	1/20	75	45	CORRÊA, 2010
HCl/ 1 (mol/L)	Algodão	-	75	45	TEIXEIRA et al., 2010(b)
HCl/ 1 (N)	Palha de trigo	1/10	300	60	KAUSHIK; SIGHB; VERMA, 2010

\*CMC- celulose microcristalina

Além das condições de hidrólise ácida, a morfologia e as dimensões dos nanocristais de celulose também dependem da fonte de onde foram extraídos. Algumas das principais técnicas utilizadas na investigação das dimensões e/ou morfologia destas nanofibras são microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG) (FRONE et al., 2011), microscopia eletrônica de transmissão (MET) (SIQUEIRA et al., 2011; ALLOIN et al., 2011), microscopia de força atômica (AFM) (MANDAL E CHAKRABARTY, 2011) e espalhamento dinâmico de luz (DLS) (MABROUK et al., 2011).

Dependendo da técnica utilizada na realização das medidas, é possível obter variações dos valores obtidos como observado no trabalho de Mandal e Chakrabarty (2011), que mediram as dimensões da nanocelulose do bagaço de cana de açúcar por três técnicas distintas

AFM, MET e DSL (Tabela 3.2).

A microscopia de força atômica (AFM), em geral, fornece valores mais elevados, devido à interferência da ponteira utilizada. Isto ocorre pois em alguns casos a ponteira pode apresentar dimensões próximas ao diâmetro das nano partículas analisadas. Por outro lado, esta técnica não apresenta a limitação de baixo contraste e resolução apresentada pela microscopia eletrônica (PAKZAD; YASSAR, 2010). As imagens obtidas por MET são as mais comumente utilizadas, devido à maior precisão da técnica, que permite valores mais próximos aos reais com grandes ampliações.

O DLS é uma das técnicas mais populares de espalhamento de luz, pois permite analisar partículas com dimensões menores que 1 nm. Na análise de nanocelulose, o DSL é uma técnica complementar, pois fornece uma distribuição de frequência do tamanho das partículas analisadas, além de fornecer outras informações, como por exemplo, o índice de polidispersividade da amostra (ABRAHAM et al., 2013).

Rosa et al. (2010) obtiveram nanocristais de celulose de fibras de coco, com um pré-tratamento de branqueamento, seguido de hidrólise ácida com  $H_2SO_4$  (64% m/m) a 45°C por 120,150 e 180 min. Os nanocristais obtidos apresentaram diâmetro em torno 5 nm e razão de aspecto entre 35 e 41, dependendo das condições dos tratamentos utilizados.

Paakko et al. (2007) utilizaram uma combinação de hidrólise enzimática e tratamento mecânico com alta pressão de homogeneização e obtiveram nanocristais de celulose a partir de polpa de madeira branqueada. O gel aquoso obtido foi caracterizado por diferentes técnicas de microscopia, com as quais foram determinados dois grupos distintos de partículas, um com dimensões entre 10-20 nm e outro com dimensões entre 5-6 nm.

Chen et al. (2011a) isolaram nanofibras de celulose a partir da madeira, utilizando, inicialmente, processos químicos para remoção da lignina e hemicelulose, seguido por processo mecânico de ultrasonicação de alta intensidade. Os diâmetros das nanofibras obtidas dependeram da intensidade da ultrasonificação utilizada. Medidas realizadas por microscopias eletrônica de transmissão e de varredura mostraram que as nanofibras apresentaram diâmetros entre 5 e 20 nm, quando a ultrasonicação foi realizada com mais de 1000W de potência.

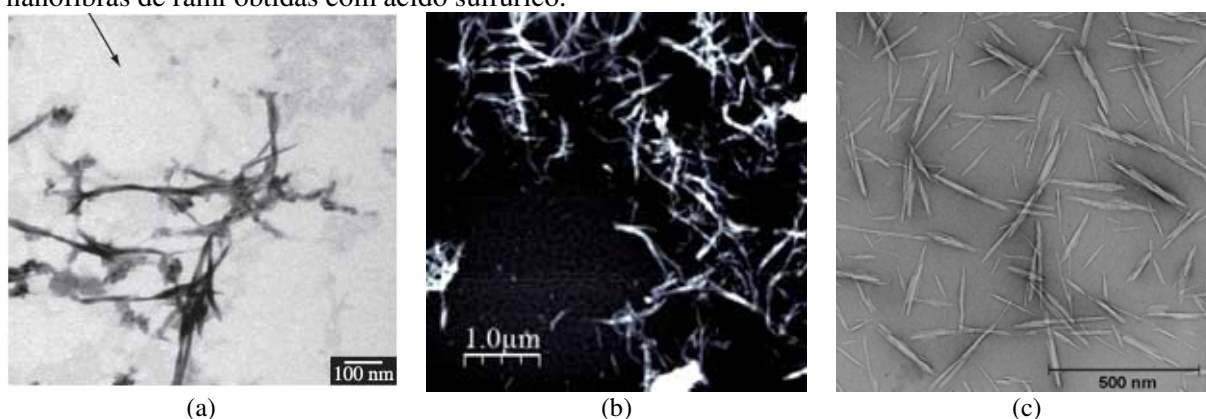
Na Tabela 3.2 são apresentados outros trabalhos da literatura, que obtiveram os valores de dimensões da nanocelulose medidos pelas técnicas de MEV-FEG, AFM, MET e/ou DLS.

Tabela 3.2 - Dimensões de nanocelulose obtida de diferentes fibras lignocelulósicas.

Fonte	Tratamento	Comp. (nm)	Diâmetro (nm)	Técnica	Referência
cânhamo	hidrólise ácida	158	12	MET	KARGARZADEH et al., 2015
bagaço de cana	hidrólise ácida	175	35	MET	MANDAL; CHAKRABARTY, 2014
casca de soja	mecânico	-	20-120	MET	ALEMDAR et al., 2008
palha de trigo	mecânico	-	10-80	MET	ALEMDAR et al., 2008
óleo de palma	hidrólise ácida	>100	<10	MET	HAAFIZ et al., 2014
madeira	hidrólise ácida	100-300	6	AFM	BOLUK et al., 2011
juta	hidrólise ácida	550	77	MEV-FEG/AFM	KASYAPI; CHAUDHARY; BHOWMICK., 2013
bagaço de cana	hidrólise ácida	-	33-220	DLS	MANDAL; CHAKRABARTY, 2011
bagaço de cana	hidrólise ácida	70-90	-	AFM	MANDAL; CHAKRABARTY, 2011
bagaço de cana	hidrólise ácida	170	35	MET	MANDAL; CHAKRABARTY, 2011
coco	hidrólise ácida	-	4-100	DLS	ABRAHAM et al., 2013

Exemplos da morfologia das nanofibras, obtidas de diversas fibras lignocelulósicas e em diferentes condições de hidrólise, podem ser observadas nas imagens da Figura 3.11.

Figura 3.11 - (a) Imagem de MET das nanofibras de algodão obtidas com ácido clorídrico; (b) Imagem de AFM de nanofibras da casca do arroz obtidas com ácido sulfúrico e (d) Imagem de MET de nanofibras de rami obtidas com ácido sulfúrico.



Fonte: (TEIXEIRA et al., 2010B; ROSA et al., 2012; MENEZES et al., 2009).

A morfologia da nanocelulose cristalina está diretamente relacionada com a razão de aspecto dessas partículas, que define sua classificação como *whiskers*, ou seja, partículas alongadas com razão de aspecto ( $l/d$ ) elevada.



### 3.3 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE

As principais propriedades das nanofibras de celulose são suas elevadas propriedades mecânicas (módulo elástico entre 120 e 140 GPa) comparada a outras fibras naturais e sintéticas, além das suas características de birrefringência e biodegradabilidade (EICHHORN et al., 2010).

As elevadas propriedades mecânicas que os *whiskers* de celulose proporcionam aos compósitos estão relacionadas à rede rígida de *whiskers*, na qual a transferência de tensão é facilitada pelas ligações de hidrogênio entre as nanofibras (MANDAL; CHAKRABARTY, 2014). Essas características são também atribuídas à morfologia dos cristais, devido à razão de aspecto elevada apresentada por estas nanofibras. A razão de aspecto depende principalmente de fatores como tipo de fibra de onde a nanocelulose foi extraída e do método de extração da mesma (BRINCHI et al., 2013; BAI; HOLBERY; LI, 2009).

Segundo pesquisadores como Medeiros et al. (2008) e Summerscales et al. (2010), o módulo de Young de uma nanofibrila cristalina de celulose pode atingir valores em torno de 140 GPa.

As propriedades ópticas das nanofibras se destacam pelo fato de que quando os cristais em suspensão aquosa atingem uma concentração específica, os mesmos tendem a se orientar, formando uma fase nemática quiral ordenada. Acima desta concentração crítica, as suspensões aquosas produzem birrefringência (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010). Esta característica foi observada por autores como Siqueira et al. (2010) e Viet, Beck-Candanedo, Gray (2007) na obtenção de nanocristais de celulose das fibras de capim dourado e algodão. Na Figura 3.12 é possível observar a birrefringência destas suspensões de *whiskers* de celulose, obtidas da literatura.

Figura 3.12 - Imagens de domínios birrefringentes presentes em suspensões aquosas de *whiskers* de celulose obtidos de (a) capim dourado e (b) algodão



Fonte: (SIQUEIRA et al, 2010; VIET; BECK-CANDANEDO;GRAY, 2007).

Outra característica importante da celulose nanocristalina é a biodegradabilidade, que permite a obtenção de materiais totalmente naturais e biodegradáveis, sendo muito utilizados em produtos de cuidado pessoal, indústria química, de alimentos e farmacêutica (PENG et al., 2011). Também são promissores como biomateriais, usados em reforço de nanocompósitos de alto desempenho, implantes biomédicos, supercapacitores entre outras, considerando o grande apelo ecológico que se tem no desenvolvimento destes novos materiais (BRINCHI et al., 2013; MOON et al., 2011).

Em muitos estudos, as nanofibras de celulose são obtidas na forma de filmes finos e transparentes, que podem ser utilizados em diferentes aplicações, como para a reconstituição de tecido, filtros, embalagens de alimentos e em componentes eletrônicos (ABDUL KHALIL et al., 2014).

Belbekhouche et al. (2011) desenvolveram filmes de celulose com foco na aplicação como barreira a gases. Os autores produziram filmes com a celulose na forma de *whiskers* e microcristalina e investigaram o efeito da forma da partícula nas propriedades de transporte de gás (dióxido de carbono, nitrogênio e oxigênio). Foi, portanto, observado que os filmes de *whiskers* de celulose são mais permeáveis a gases quando comparados com os filmes de celulose microcristalina, devido à alta porosidade proporcionada pelas nanofibras cristalinas.

### 3.4 FIBRAS DE CAPIM-SAPÊ

Na seleção de fibras para reforço em compósitos é imprescindível 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; toxicidade, reciclabilidade, molhabilidade e compatibilidade com a matriz polimérica (SHENOY, 1999).

Nanofibras de celulose podem ser extraídas de diferentes fontes lignocelulósicas como a madeira e resíduos agrícolas. Na literatura são encontrados trabalhos de obtenção e caracterização de microfibrilas e/ou *whiskers* de celulose de diferentes fontes, tais como: madeira (CHEN et al., 2011b; ABE; YANO, 2009), bambu (CHEN et al., 2011b), sisal (BELBEKHOUCHE et al., 2011), algodão (TEIXEIRA et al., 2010a, 2010b), palha de arroz (ABE ; YANO, 2009), tubérculos de batata (ABE; YANO, 2009), cânhamo (KARIMI et al., 2014), casca de coco (ABRAHAM et al. 2013), entre outros.

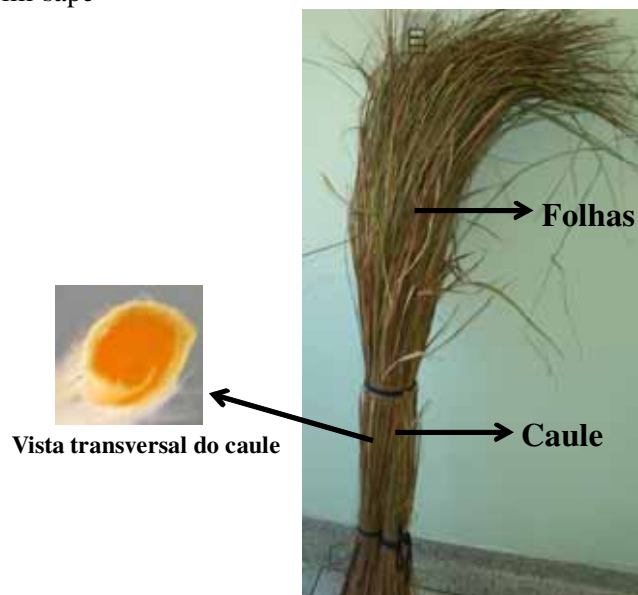
Segundo Chen et al. (2011b), como as espécies de plantas disponíveis na natureza são abundantes, estas fontes de celulose se diferem em termos de estrutura de tecido e função.

Desta forma, o isolamento e a caracterização de celulose nanocristalina de diferentes plantas são necessários para que seja possível fazer uma comparação e uma exploração eficiente destes recursos.

Dentre as diversas fontes lignocelulósicas que podem ser exploradas para a obtenção de nanocelulose, uma planta ainda pouco difundida para este fim é o capim-sapê (*Imperata brasiliensis*), Figura 3.13. Uma planta considerada invasora, que pode ser encontrada em pastagens degradadas e em áreas cultivadas de diversas regiões do Brasil, tais como Sul, Sudeste, Nordeste e Centro-Oeste (CARVALHO et al., 2000).

O uso da fibra de capim-sapê como reforço de polímeros em escalas macro e submicrométricas tem por finalidade o aproveitamento da planta agregando valor à matéria-prima.

Figura 3.13 - Planta capim-sapê



Fonte: (autor).

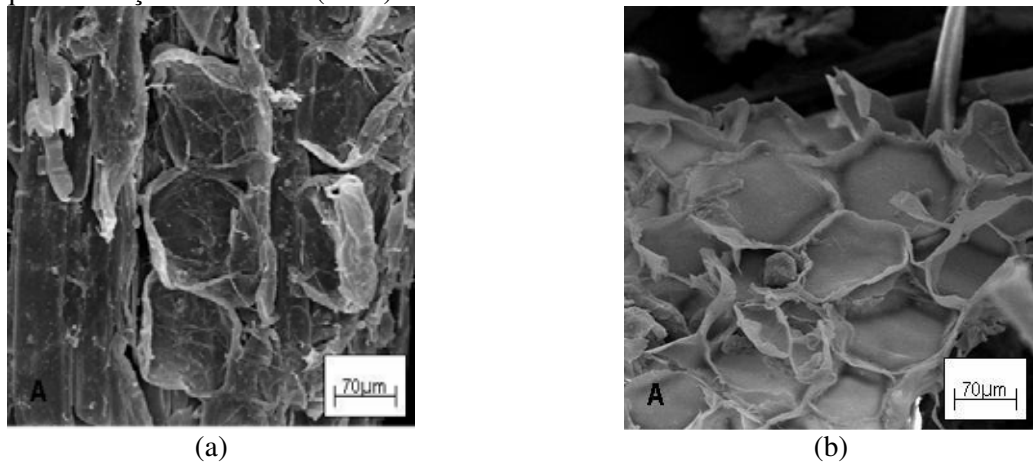
Na literatura, o uso das fibras de capim-sapê como reforço de compósitos ainda é pouco difundido, portanto a composição química assim como propriedades físicas e térmicas destas fibras ainda são dados desconhecidos e, portanto, são determinados no decorrer da execução do presente trabalho.

Mulinari (2009) no estudo da influência do tipo de fibra e modificação nas propriedades mecânicas dos compósitos com matriz de polietileno de alta densidade (PEAD), verificou que os compósitos com fibra de sapê apresentaram melhores propriedades mecânicas, quando comparados aos compósitos com fibras do pseudocaule da bananeira, da coroa do abacaxi e

da casca do coco verde, devido à sua morfologia diferenciada (Figura 3.14), que proporciona melhor ancoragem mecânica da matriz polimérica.

Com a adição de 5% (m/m) de fibras de capim-sapê tratadas com água quente na matriz de PEAD, foi possível alcançar um aumento de 45% na tensão máxima de tração e 93% no módulo elástico, quando comparado à matriz de PEAD sem reforço (MULINARI, 2009).

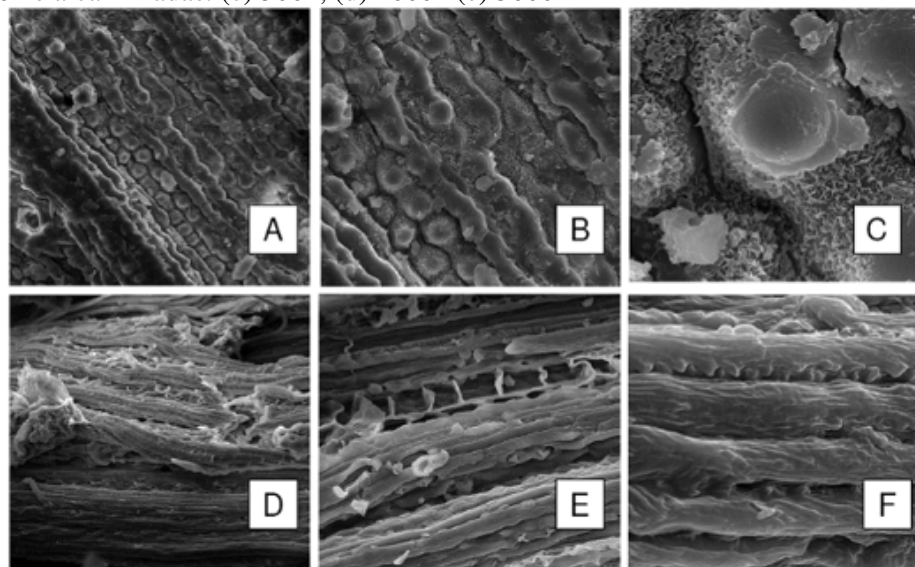
Figura 3.14 - Morfologia das fibras de capim-sapê (a) *in natura*: secção transversal (500x), (b) tratada com água quente: secção transversal (500x)



Fonte: (MULINARI, 2009).

No trabalho de Machado et al. (2009), os autores testaram diferentes concentrações de NaOH no tratamento de polpação das fibras de capim e obtiveram uma mudança significativa na morfologia após o tratamento químico (Figura 3.15).

Figura 3.15 - Microscopia eletrônica de varredura das fibras de capim-sapê *in natura*: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x e alcalinizadas: (c) 500x, (d) 1000x (e) 5000x



Fonte: (MACHADO et al., 2009).

As fibras de capim-sapê apresentaram uma superfície com fibras mais soltas e maior rugosidade, devido às reentrâncias deixadas após a remoção de componentes amorfos.

### 3.5 POLIIDROXI(BUTIRATO) (PHB) E POLIIDROXI(BUTIRATO-CO-VALERATO) (PHBV)

O uso de polímeros biodegradáveis em diferentes setores industriais como embalagens, sacolas biodegradáveis e na área médica, tem crescido a cada ano, devido ao aumento de interesse do poder público sobre os efeitos danosos que os plásticos derivados do petróleo causam ao meio ambiente (REDDY et al., 2003).

Polímeros biodegradáveis podem ser classificados em três grupos distintos:

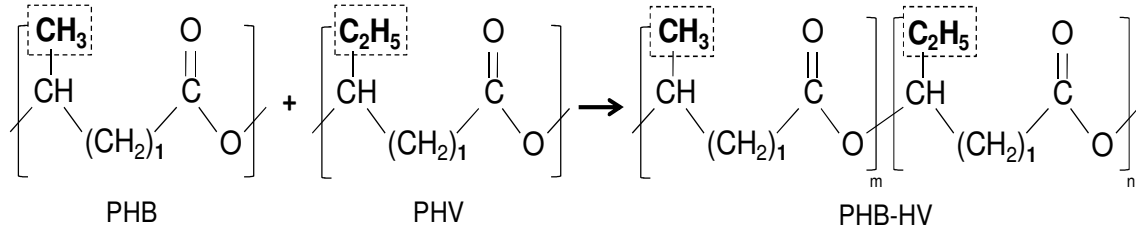
- os **polímeros naturais**, tais como amido, proteína e celulose;
- os **polímeros sintéticos obtidos de monômeros naturais** como poli (ácido láctico) (PLA), poli (ácido glicol) (PGA) e poliprolactona (PCL) (REDDY et al., 2003; BARKOULA; GARKHALIL; PEIJS, 2010), e
- os **polímeros naturais obtidos por fermentação bacteriana**, como os poliidroxicanoatos (PHA), que incluem principalmente o poliidroxi (butirato) (PHB) e seu copolímero poliidroxi (butirato-co-valerato) (PHBV ou PHB-HV) (BARKOULA; GARKHALIL; PEIJS, 2010; HOSSAIN et al., 2011).

Os polímeros da família do PHA são poliésteres naturais compostos basicamente por átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio e sintetizados a partir da fermentação de pelo menos 75 espécies diferentes de bactérias (REDDY et al., 2003; EL-HADI et al., 2002). Segundo Yu et al. (2010), entre os plásticos biodegradáveis, o grupo do PHA é o único 100% biodegradável e biossintético.

O PHB que pertence à família dos poliidroxicanoatos (PHA), é um polímero biodegradável muito conhecido e promissor atualmente, sendo o único polímero deste grupo produzido em larga escala (BARKOULA; GARKHALIL; PEIJS, 2010; EL-HADID et al., 2002).

O PHB, cuja estrutura química está representada na Figura 3.16, é insolúvel em água e solúvel em alguns solventes apolares como o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), dimetilformamida (DMF) e o diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). É um material semicristalino com alto teor de cristalinidade e com um custo de produção ainda muito elevado, devido à baixa produção, quando comparado aos polímeros termoplásticos convencionais (ALMEIDA et al., 2009; PINTO et al., 2009).

Figura 3.16 - Estrutura química do PHB, PHV e do copolímero PHB-HV.



Fonte: (autor).

Em relação aos outros polímeros biodegradáveis, o PHB também está entre os de custo mais elevado, como pode ser observado nos dados da Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Custos e país de fabricação de alguns polímeros biodegradáveis disponíveis no comércio (MORAES, 2004).

Polímero	País de Fabricação	Custo (US\$/kg)
Com base em amido	EUA, Suécia, Itália	3 a 5
PHB /PHBV	Reino Unido	7
PHB/ PHBV	Brasil	4 a5
PLA	EUA, Japão e Finlândia	2 a 6
Poliprolactona	EUA	5
Álcool Polivinílico	EUA	3 a 5

Assim como o PVC e o PET, o PHB exibe boas propriedades de barreira e pode ser usado na indústria de embalagens, na área médica e como plástico biodegradável para resolver problemas ambientais, devido à sua biodegradabilidade em água e em dióxido de carbono (BARKOULA; GARKHALIL; PEIJS, 2010; EL-HADI et al., 2002).

Algumas das principais propriedades do PHB reportadas por Pinto et al. (2009) são: resistência à tração de 43 MPa, Módulo de Young de 3,5 GPa (próximo ao do polipropileno isotático) e deformação de 5,5%.

Dentro desta classe de materiais, o PHB se destaca por apresentar características como temperatura de fusão e cristalinidade similares às do polipropileno (PP). Por outro lado, após a cristalização, o PHB torna-se quebradiço e com baixa resistência à tração (COATS et al., 2008).

Algumas propriedades do PHB podem ser melhoradas por meio da formação do seu copolímero com hidroxivalerato (HV), o PHBV ou PHBHV, o qual exibe menor cristalinidade, menor temperatura de fusão, porém maior ductilidade (TEN et al., 2010; JIANG et al., 2008).

As propriedades do PHBV como estrutura cristalina, propriedades mecânicas e térmicas, entre outras podem ser facilmente modificadas, através do controle da quantidade de HV adicionado. Com o aumento de HV, por exemplo, a temperatura de fusão do polímero

pode variar entre 75 e 170°C e o grau de cristalinidade entre 39 e 69% (CATONI et al., 2013; YU et al., 2010).

Modi, Koelling, Vodovotz (2011) estudaram a adição de diferentes quantidades (5%, 12% e 20%) do monômero hidroxivalerato (HV) no PHB, de forma a verificar a influência do teor de HV nas propriedades do polímero para aplicação em embalagens. Os autores determinaram dois picos de fusão para os polímeros com 5%, 12% e 20% de HV, sugerindo a formação de uma blenda imiscível entre o homopolímero PHB e o monômero HV. Os polímeros com adição de HV apresentaram elevado módulo de elasticidade e redução da resistência à tração. O polímero com 5% de HV apresentou o maior módulo de elasticidade, enquanto a resistência à tração e o alongamento na ruptura foram menores que os de termoplásticos convencionais utilizados atualmente para a fabricação de embalagens.

Na Tabela 3.4 estão apresentadas algumas das principais aplicações destes polímeros descritas na literatura.

Tabela 3.4 - Aplicações industriais dos polímeros PHB e PHB-HV.

<b>Polímero</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
PHB/PHBV	liberação de fármacos	AKHTAR; POUTON; NOTARIANNI, 1991
PHB/PHBV	liberação de fármacos	POUTON; AKHTAR, 1996
PHB/PHBV	embalagens	MODI; KOELLING; VODOVOTZ, 2011
PHBV	embalagens	KULKARNI et al., 2011
PHB	biomédica	HAZER; KILIÇAY; HAZER, 2012
PHBV/nanohidroxiapatita	implantes	TANG et al., 2008

Embora a aplicação em escala industrial do PHB e do PHBV seja dificultada devido à problemas como alto custo, baixa estabilidade térmica e baixa taxa de cristalização, é possível deixar estes polímeros com propriedades mais compatíveis ao mercado, frente aos demais polímeros comerciais. Esta melhora pode ser alcançada pela da adição de agentes nucleantes, que aumentam a taxa de cristalização dos polímeros interferindo nas propriedades mecânicas e térmicas dos mesmos (TEN; JIANG; WOLCOTT, 2012).

De acordo com Ten, Jiang, Wolcott (2012), os agentes nucleantes mais utilizados para melhorar as propriedades do PHBV são o nitreto de boro, talco, óxido de lantânio, sacarina, ftalimida, timina, melamina, cloreto de amônio e nanocelulose.

### 3.6 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZES BIODEGRADÁVEIS/NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Nanocompósitos poliméricos são definidos como um material de matriz polimérica reforçado com partículas que apresentam pelo menos uma dimensão em escala nanométrica (1-100 nm) (SIRÓ; PLACKETT, 2010). Quando o reforço e/ou a matriz polimérica são biodegradáveis estes materiais são também chamados de nanobiocompósitos.

As propriedades dos nanobiocompósitos, quando comparadas às de compósitos convencionais, são extensivamente estudadas pelo fato de apresentarem muitas vantagens como reciclabilidade, transparência e baixo peso. Além do mais, podem apresentar as mesmas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira, porém com um baixo nível de reforço (menos que 5%) (ABDUL KHALIL et al., 2012).

O uso de fibras e nanofibras de celulose como reforço de matrizes biodegradáveis têm atraído a atenção de muitos pesquisadores, devido ao fato de tanto o reforço como a matriz serem derivados de fontes renováveis e biodegradáveis (JIANG et al., 2008).

O PHBV, devido às suas características de biodegradabilidade e biocompatibilidade, tem sido muito estudado para diversas aplicações como plásticos biodegradáveis. Porém, apresenta algumas desvantagens como custo elevado, baixa estabilidade térmica, fragilidade e baixa taxa de cristalização, que dificulta o seu uso em muitas aplicações (TEN; JIANG; WOLCOTT, 2012).

A adição de celulose nanocristalina na matriz de PHBV, portanto, além de atuar como agente de nucleação aumentando a taxa de cristalização do polímero, também proporciona o aumento das propriedades mecânicas como resistência à tração, módulo de Young e módulo de armazenamento (TEN; JIANG; WOLCOTT, 2012).

Ten et al. (2010) estudaram as propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos de PHB-HV/*whiskers* de celulose e verificaram que a adição da celulose nanocristalina aumenta as propriedades mecânicas, devido às fortes interações entre as duas fases. Comparado com o PHB-HV puro, o módulo em tração do nanocompósito com 5% de *whiskers* de celulose aumentou 77%. Segundo os autores, esse aumento no módulo pode ser atribuído à resistência à deformação das cadeias do polímero, devido à presença dos nanocristais. A resistência à tração dos nanocompósitos também aumentou, indicando uma grande adesão interfacial entre os *whiskers* e o polímero.

Jiang et al. (2008) prepararam *nanowhiskers* de celulose a partir de celulose microcristalina usando hidrólise com ácido sulfúrico. Os *nanowhiskers* (CNW) foram



utilizados como reforço em compósitos de PHB-HV, obtidos pelos métodos de *casting* e extrusão de blendas. Os nanocompósitos obtidos por *casting* apresentaram aumento dos valores de resistência à tração, módulo elástico e temperatura de transição vítrea. Por outro lado, os nanocompósitos obtidos por extrusão, seguido de injeção, apresentaram diminuição da resistência à tração e não apresentaram alterações na temperatura de transição vítrea.

Srithep et al. (2013) estudaram as propriedades do nanocompósito de PHB-HV reforçado com celulose nanofibrilada, obtidas das fibras de eucalipto, e verificaram que a adição das nanofibras aumentou o módulo em tração, assim como as temperaturas de transição vítrea e de cristalização da matriz polimérica.

Yu et al. (2012) também verificaram o aumento das propriedades mecânicas e da estabilidade térmica de nanocompósitos de PHB-HV/nanocristais de celulose. Comparado ao PHB-HV puro, a adição de 10% (m/m) de nanocristais proporcionou um aumento de 149% na resistência à tração e 250% no módulo de Young.

Além do PHB e do PHB-HV, as principais matrizes biodegradáveis que têm sido utilizadas em nanocompósitos de celulose são o poli(ácido lático) (OKSMAN et al., 2006; JANOobi et al., 2010), poli(oxietileno) (PEO) (ALLOIN et al., 2011), a borracha natural (SIQUEIRA et al., 2011) e o álcool polivinílico (PVA) (RODRIGUEZ; THIELEMANS; DUFRESNE, 2006; RESCIGNANO et al., 2014).

Janoobi et al. (2010) prepararam nanocompósitos de PLA reforçados com nanofibras de celulose obtidas da fibra de cânhamo. Os nanocompósitos foram obtidos por extrusão e os valores de resistência e módulo em tração para os nanocompósitos reforçados com 5% (m/m) de nanofibras apresentaram um aumento de 2,9 GPa para 3,6 GPa e de 58MPa para 71 MPa, respectivamente.

Kaushik, Singh e Verma (2010) obtiveram nanofibras de celulose a partir da extração de fibras da palha de trigo usando explosão a vapor (com solução de NaOH 10-12% com razão fibra/solução de 1:10), branqueamento com solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 8% (v/v), hidrólise ácida com 10% de HCl (1N) e tratamento mecânico. Após o tratamento mecânico foi possível obter a desfibrilação das nanofibras de celulose, que apresentaram diâmetros entre 10 e 60 nm. A adição destas nanofibras em matriz de amido termoplástico proporcionou uma melhora das propriedades de barreira e também nas propriedades mecânicas da matriz termoplástica.

Alloin et al. (2011) prepararam *whiskers* de celulose a partir de fibras de rami utilizando tratamento alcalino (NaOH 2% (m/m) a 80°C por 2h) e hidrólise ácida realizada com solução de ácido sulfúrico 65% (m/m) a 50°C por 30 min, seguida por centrifugação, diálise para remoção da solução ácida e homogeneização a 13500 rpm por 5 min. Os *whiskers*

obtidos apresentaram em média diâmetro entre 6-8 nm e comprimento de 150-250 nm e foram utilizados como reforço de nanocompósitos preparados com polioxietileno por extrusão e por evaporação do solvente. Com os resultados de microscopia, os autores observaram alguns agregados de *whiskers* e uma pequena redução da razão de aspecto nos compósitos extrudados, porém para ambos os processos utilizados, os filmes obtidos apresentaram superfície homogênea.

Na Tabela 3.5 estão descritos alguns dos parâmetros, como polímero, solvente e metodologia de obtenção dos nanocompósitos, utilizados por diversos autores para a confecção de nanobiocompósitos.

Tabela 3.5 - Nanocompósitos de biopolímeros reforçados com nanocelulose, solventes utilizados e metodologia de obtenção.

Polímero	Fonte de celulose	Solvente	Metodologia de obtenção	Referência
PLA	CMC	DMA/LiCl	extrusão	OKSMAN et al., 2006
PLA	Cânhamo	clorofórmio/acetona	extrusão	JANOBI et al., 2010
PLA	CMC	clorofórmio	<i>casting</i>	KVIEN et al., 2005
PEO	Rami	metanol	<i>casting</i> /extrusão	ALLOIN et al., 2011
PHB	Eucalipto	clorofórmio	<i>casting</i>	PATRÍCIO et al., 2012
PHB	Celulose bacteriana	clorofórmio	<i>casting</i>	ZHIJIANG; GUANG, 2011
PHB-HV	CMC	DMF	<i>casting</i> /extrusão e injeção	JIANG et al., 2008
PHB-HV	CMC	DMF	<i>casting</i>	TEN et al., 2010
PHB-HV	CMC	DMF	<i>casting</i>	TEN; JIANG; WOLCOTT, 2012
PHB-HV	CMC	clorofórmio	<i>casting</i>	YU et al., 2012
PHB-HV	CMC	DMF	<i>casting</i>	TEN; JIANG; WOLCOTT, 2013
PHB-HV	CMC	água	injeção	SRITHEP et al., 2013

CMC - celulose microcristalina; DMF - dimetilformamida; DMA - dimetilacetamida; LiCl - Cloreto de lítio.

Segundo Eichhorn et al. (2010), *whiskers* de celulose obtidos por hidrólise com ácido sulfúrico, por apresentarem uma superfície carregada negativamente por grupos sulfatos, são facilmente dispersos na maioria dos solventes orgânicos. Desta maneira, os principais solventes utilizados para a dissolução do PHB e PHBV na confecção de nanobiocompósitos com nanocelulose são o dimetilformamida (DMF) e o clorofórmio, pois além de serem bons solventes para o polímero, permitem que as nanofibras de celulose permaneçam em suspensão.

### 3.7 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

Na produção de nanocompósitos de PHBV/nanocelulose, a primeira etapa que deve ser considerada é a preparação das nanofibras, as quais podem ser obtidas no processo de hidrólise ácida, ou seja, em suspensão aquosa, ou serem secas a partir de diferentes métodos de secagem.

Os métodos mais comumente utilizados para a secagem da celulose em escala nano são estufa convencional, estufa de circulação de ar e processo de liofilização.

Pelo método de secagem em estufa convencional, as nanofibras tendem a se aglomerarem de forma que após o processamento são obtidas partículas micrométricas, ou seja, a escala nanométrica é perdida (BRINCHI et al., 2013).

O processo de secagem em estufa de circulação de ar, diminui a agregação das partículas em relação a estufa convencional, porém da mesma maneira, algumas propriedades da nanocelulose podem ser afetadas.

A aglomeração das nanofibras de celulose ocorre devido à formação de ligações cruzadas e interações de hidrogênio, e como consequência altera, além do tamanho, a cristalinidade das partículas. Desta forma, o processo de mistura do reforço com a matriz polimérica é dificultado, e consequentemente, as propriedades dos nanocompósitos são prejudicadas (MARTINS et al., 2011).

O processo que fornece melhores resultados e, portanto, é o mais mencionado na literatura (YU et al., 2012), é a secagem por liofilização. Neste tipo de secagem, a água é removida através da sublimação, em um processo no qual a água passa do estado sólido (congelada) para o gasoso a temperaturas muito baixas e sem a presença de oxigênio (TERRONI et al., 2013). Este processo reduz significativamente a aglomeração das partículas, melhorando a dispersão das mesmas na matriz polimérica.

Martins et al. (2011) estudaram a obtenção de *whiskers* de celulose a partir do algodão e analisaram o efeito do método de secagem na cristalinidade e na estabilidade térmica das nanofibras. A suspensão foi seca em estufa convencional, de circulação de ar e pelo método de liofilização. A partir da análise de difração de Raios X dos *whiskers* secos, foi observado que a cristalinidade das partículas secas em estufa convencional foi em torno de 14% menor, que a dos *whiskers* secos pelos outros dois métodos, assim como a estabilidade térmica foi reduzida.

Os métodos mais comumente reportados na literatura para a obtenção de nanocompósitos biodegradáveis, reforçados com nanocelulose, são: evaporação do solvente

por *casting* e moldagem por extrusão utilizando a nanocelulose após a secagem (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010a).

No método de evaporação do solvente por *casting*, o polímero é dissolvido em um solvente apropriado ou em água, e em seguida com a evaporação do solvente é possível obter um filme fino, com dimensões que variam de acordo com o molde utilizado e com o volume de solução vertida no molde (SCHRUBEN; GONZALEZ, 2000).

O processo de *casting*, a partir da evaporação de água ou solvente, pode ser realizado em três diferentes sistemas, dependendo da natureza do polímero:

- Sistema hidrosolúvel;
- Sistema de emulsão e
- Sistema não-hidrosolúvel (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010a).

De maneira geral, mesmo utilizando métodos de secagem que diminuem a aglomeração das partículas, é extremamente difícil evitar esta aglomeração, quando as mesmas são misturadas em soluções poliméricas orgânicas (YU et al., 2012).

Considerando a produção de nanocompósitos de PHB e PHBV reforçados com nanocristais de celulose, através do sistema não-hidrosolúvel, alguns surfactantes iônicos são inseridos muitas vezes com o objetivo de diminuir esta agregação e melhorar a dispersão dos nanocristais de celulose na matriz polimérica. Uma melhor dispersão resulta, portanto, em nanocompósitos com melhores propriedades mecânicas, embora estes surfactantes, em muitos casos, diminuam a estabilidade térmica da matriz polimérica (YU et al., 2012; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010a). Outra maneira de diminuir a aglomeração das nanofibras é por meio da grafitação das cadeias hidrofóbicas na superfície dos nanocristais de celulose (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010b).

A evaporação de água ou solvente por *casting* é uma técnica simples e, portanto, muito reportada na literatura por autores como Barud et al. (2011), Yu et al. (2012), Jiang et al. (2008), Ten et al. (2010), Ten et al. (2012), Patrício et al. (2012) e Martínez-Sanz et al. (2013).

O método de *casting* é normalmente utilizado para a produção de nanocompósitos em escala de laboratório, uma vez que é um processo lento e que permite a obtenção de uma quantidade limitada de material (gramas) (BONDESON, 2007).

O método de moldagem por injeção e extrusão é um dos mais comumente utilizados em escala industrial para a obtenção de materiais poliméricos e compósitos termoplásticos, pois permite a produção de componentes em grande escala (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010a; BONDESON, 2007).

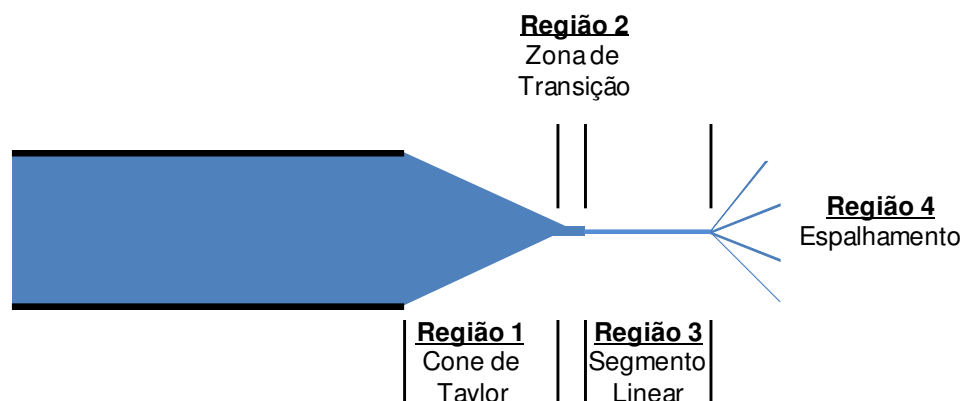
Os processos de moldagem por injeção e extrusão são utilizados na manufatura de vários componentes, usando termoplásticos convencionais tais como polipropileno (PP), polietileno (PE), policloreto de vinila (PVC) entre outros, pois permitem a obtenção de um grande número de componentes, com elevado rendimento, reprodutibilidade e diferentes formatos. Neste caso, o principal desafio no desenvolvimento de nanocompósitos é trabalhar com a nanocelulose no estado seco, devido à tendência de aglomeração que estas nanofibras apresentam.

### 3.8 PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO

A eletrofiação é um processo que vem despertando o interesse de muitos pesquisadores, devido à sua versatilidade de utilização em diferentes áreas para a produção de mantas formadas por fibras contínuas, que variam de escala submicrométrica até escalas nanométricas (1  $\mu\text{m}$  - 3 nm) (TIAN et al., 2015; AWAL; SAIN; CHOWDHURY, 2011; FRYCZKOWSKI; KOWALCZYK, 2009; CHENG et al., 2011; TEO; RAMAKRISHNA, 2006).

O processo de eletrofiação consiste na aplicação de forças eletrostáticas e de arraste na solução para a formação de mantas com fibras interconectadas. Durante o processo, uma solução polimérica é colocada em uma seringa, sem o êmbolo, com agulha, e alta tensão positiva é aplicada em um eletrodo em contato com esta solução. Com o aumento da tensão, a gota mantida por tensão superficial na extremidade da agulha se alonga formando quatro regiões distintas: cone de Taylor, zona de transição, segmento linear e região de espalhamento, conforme representado na Figura 3.17 (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015; COSTA et al., 2012).

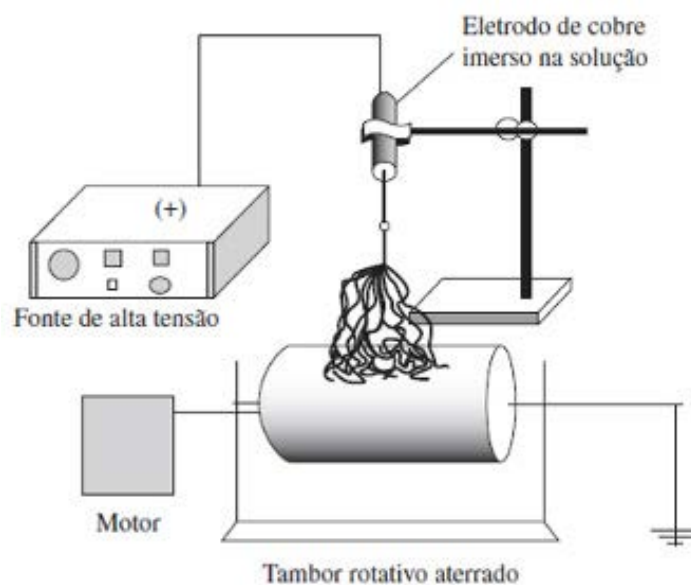
Figura 3.17 - Quatro regiões da gota durante o processo de eletrofiação



Fonte: (Adaptado de COSTA et al., 2012).

Quando as forças elétricas superam a tensão superficial da gota, um jato é formado a partir do cone. Este jato, durante sua trajetória se solidifica e se deposita em um substrato metálico sob aterramento (pólo negativo), formando a manta. Este substrato pode ser de vários tipos, sendo os mais comuns constituídos por chapa metálica e tambor rotativo (SHUKLA et al., 2005; CHENG et al., 2008; DEL GAUDIO et al., 2011; GUERRINI et al., 2006). Um esquema simplificado do processo de eletrofiiação está representado na Figura 3.18.

Figura 3.18 - Esquema do equipamento de eletrofiiação



Fonte: (GUERRINI et al., 2006).

As mantas obtidas por eletrofiiação possuem propriedades como alta razão de aspecto, alta porosidade, flexibilidade e boas propriedades mecânicas (TIAN et al., 2015; CHENG et al., 2011). Quando comparadas com filmes finos possuem a vantagem, devido ao diâmetro das fibras estarem em escala nano ou submicrométrica, de apresentarem maior área superficial, ideal para a fabricação de sensores, imobilização de biomoléculas e enzimas, liberação controlada e filtração (CACCIOTI et al., 2014).

Os principais parâmetros de processamento da eletrofiiação, que podem afetar as características das mantas eletrofiadas são: a massa molar e a estrutura do polímero, o tipo e a concentração do solvente, a viscosidade e condutividade da solução, a tensão elétrica aplicada na solução, a distância entre a agulha e o coletor (conhecido como distância de trabalho), a vazão de alimentação da solução e a velocidade de rotação do cilindro (GUERRINI et al., 2006; SHUKLA et al., 2005; COSTA et al., 2012; AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015).

As mantas podem ser eletrofiadas a partir de soluções poliméricas, cerâmicas ou compósitos e são promissoras para aplicações em processos de filtração, nanocatálises, suporte de crescimento de tecido, roupas de proteção, nanoeletrônicos, encapsulação de aditivos alimentícios, membranas de separação, embalagens funcionais para alimentos e produtos farmacêuticos e reforço de materiais compósitos (TEO e RAMAKRISHNA, 2006; CACCIOTTI et al., 2014; CHENG et al., 2008; SHUKLA et al., 2005).

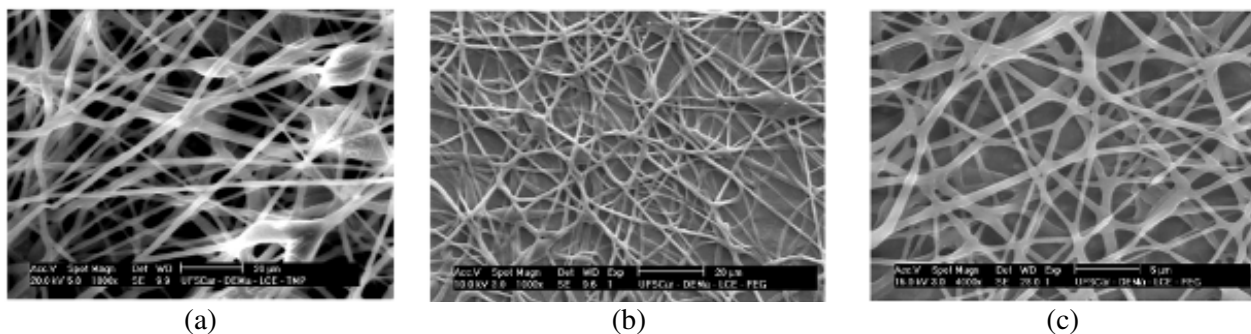
Muitos polímeros e blendas poliméricas têm sido utilizados para a fabricação de mantas por eletrofiação, entre eles pode-se destacar o poli(ácido láctico) (PLA) (CACCIOTTI et al., 2014), poliprolactona (PCL) (VATANKHAH et al., 2014), nylon 6,6 (AWAL et al., 2011), poliestireno (PS) (CASPER et al., 2004), acetato de celulose (AC) (CELEBIOGLU; UYAR, 2011; RODRÍGUEZ et al., 2014), poli(vinil álcool) (PVA) (CHARERNSRIWILAIWAT et al., 2010; MEDEIROS et al., 2008), poliacrilonitrila (PAN) (CHEN; YU, 2010), polianilina (PANI)/poliidroxi (butirato) (FRYCZKOWSKI; KOWALCZYK, 2009; BRETCANU et al., 2009), poliidroxi(butirato-co-valerato) PHBV (BRETCANU et al., 2009; BIANCO et al., 2013; CHOI et al., 2004) e poliprolactona (PCL)/ poliidroxi(butirato-co-valerato) PHBV (DEL GAUDIO et al., 2011), entre outros.

Bretcanu et al. (2009), por exemplo, obtiveram nanofibras poliméricas pelo método da eletrofiação a partir de diferentes poliésteres biodegradáveis (PHB, PHB-HV e PCL). As nanofibras foram obtidas sob um substrato vitro-cerâmico bioativo, que foi, posteriormente, caracterizado quanto à sua bioatividade e mineralização dentro de um fluído que simula o corpo humano.

O uso do PHB e do PHBV para a obtenção de mantas nanofibriladas é bastante reportado na literatura, principalmente visando aplicações médicas. Alguns pesquisadores, como Fryczkowski e Kowalczyk (2009), Bretcanu et al. (2009), Choi et al. (2004) e Cheng et al. (2008) estudaram o processo de eletrofiação destes biopolímeros para a produção de mantas nanofibriladas de aplicações biomédicas, na engenharia de tecidos.

Gonçalves et al. (2009) produziram nanofibras de PHB por eletrofiação, utilizando como solventes o clorofórmio e o dimetilformamida nas concentrações de 90% e 10% (v/v) respectivamente. Nas imagens da Figura 3.19 é possível verificar a morfologia das mantas nanofibriladas de PHB obtidas com diferentes concentrações. De acordo com os autores, o diâmetro médio das nanofibras aumentou de acordo com o aumento da concentração de polímero na solução.

Figura 3.19 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das mantas nanofibrilicas de PHB nas concentrações de (a) 3 % m/v (b) 5% m/v e (d) 7% m/v.



Fonte: (GONÇALVES et al., 2009).

O desenvolvimento de nanocompósitos reforçados com nanocelulose obtidos por eletrofiiação, apesar de menos difundido, tem sido reportado por diferentes autores no decorrer dos últimos anos, como observado nos dados da Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Nanocompósitos reforçados com nanocelulose obtidos por eletrofiiação.

<b>Polímero</b>	<b>Fonte de celulose</b>	<b>Solvente</b>	<b>Referência</b>
PS	papel de filtro	THF	ROJAS; MONTERO, HABIBI, 2009
PVA	rami	água	PERESIN et al., 2010
PVA	nanofibras de celulose	água	MEDEIROS et al., 2008
PEO	celulose bacteriana	água	PARK et al., 2007
PLA	algodão	clorofórmio/DMF	SHI et al., 2012
PMMA	madeira	DMF	DONG et al., 2012
PLA	CMC	DMF	CACCIOTTI et al., 2014

Dentro dos nanocompósitos eletrofiados reportados na literatura, o uso do PHBV como matriz não foi encontrado, desta forma a obtenção e caracterização de nanocompósitos de PHB-HV/nanocelulose pelo processo de eletrofiiação é um estudo inovador ainda não reportado na literatura.

### 3.9 EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE NAS PROPRIEDADES DOS PHA

A adição de nanocristais de celulose na matriz dos PHA, em especial o PHB e PHBV, altera significativamente as propriedades físicas, mecânicas, térmicas e de barreira dos nanocompósitos obtidos (BRINCHI et al., 2013). Estas alterações das propriedades podem ser analisadas a partir do uso de diferentes técnicas de caracterização, como apresentado nos itens a seguir.



### 3.9.1 Difração de Raios X (DRX)

A cristalinidade dos biopolímeros podem sofrer alterações com a adição de nanocelulose, pois estas partículas atuam como agentes nucleantes e, conseqüentemente, aumentam a taxa de cristalização dos polímeros.

A estrutura cristalina dos polímeros, dos nanocristais de celulose e dos nanocompósitos obtidos na união destes dois materiais, pode ser analisada pela técnica de difração de Raios X, a qual fornece difratogramas com os quais é possível determinar o tipo de estruturas cristalinas presentes nos materiais, assim como, o índice de cristalinidade ( $I_c$ ) (Tabela 3.7) dos mesmos.

O copolímero PHBV apresenta um fenômeno chamado de isodimorfismo, que ocorre quando dois meros não se cristalizam em um único cristal em todas as composições poliméricas. No caso do copolímero PHBV, com a adição de mais de 40% de HV, o polímero adota o retículo cristalino do PHV, com menos de 40% o copolímero se cristaliza com o retículo cristalino do tipo PHB (PELLICANO, 2008; DEL GAUDIO et al., 2011).

No estudo de Yu et al. (2012), a partir de difratogramas de PHBV e seus compósitos com nanocristais de celulose (NCC), não foi possível observar alterações nos difratogramas dos nanocompósitos com até 20% de reforço. Por outro lado, o índice de cristalinidade aumentou de 58,1% para o PHBV puro para um máximo de 64,1% para os nanocompósitos com 1% (m/m) de NCC, e diminuiu gradualmente para 52,7% para os nanocompósitos com 20% (massa) de NCC.

Ten, Jiang, Wolcott (2012) observaram que a adição de *whiskers* de celulose (1,5; 2; 3; 4 and 5% m/m) na matriz de PHBV tornou o pico, referente ao plano cristalográfico (020), mais nítido e mais intenso sugerindo que a adição dos *whiskers* proporcionou um aumento no nível de ordenação das cadeias moleculares e na cristalinidade do PHBV.

Arrieta et al. (2014) na incorporação de nanocristais de celulose na blenda de PLA-PHB observaram que a presença do nanoreforço afetou positivamente a interação entre o PLA e o PHB.

### 3.9.2 Propriedades de barreira

O desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis e com boas propriedades de barreira é importante, uma vez que estes materiais podem ser utilizados em diversas aplicações, tais como separação de materiais tóxicos e especialmente na indústria de

embalagens, na qual o objetivo principal é substituir os polímeros não degradáveis e de fonte não renovável que são normalmente utilizados nestas aplicações (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010a; BRINCHI et al., 2013).

O uso de nanocristais como reforço de polímeros biodegradáveis além de melhorar as propriedades de barreira também melhora outras funções como atividade antimicrobiana e imobilização de enzimas (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010a).

As propriedades de barreira de gases, principalmente focada na transmissão de vapor de água e permeabilidade ao oxigênio, é fornecida pelos nanocristais de celulose e está relacionada com o grau de cristalinidade desses nanocristais, em combinação com a habilidade que essas partículas apresentam de formar uma rede densa, devido às ligações de hidrogênio, dificultando a difusão das moléculas, que tendem a penetrar esta estrutura (SIRÓ; PLACKETT, 2010; BRINCHI et al., 2013).

De acordo com Martínez-Sanz et al. (2013), com a adição de 3% de *whiskers* de celulose bacteriana na matriz de PHBV7 (7% de HV), a permeabilidade à água aumentou de 2,59 para 4,57 ( $\text{kg m/s m}^2 \text{ Pa}$ ); a permeabilidade ao oxigênio, a 0% de umidade relativa, diminuiu de 8,16 para 2,59 ( $\text{kg m/s m}^2 \text{ Pa}$ ) e a permeabilidade ao oxigênio, a 80% de umidade relativa, aumentou de 5,29 para 7,58 ( $\text{kg m/s m}^2 \text{ Pa}$ ).

### 3.9.3 Propriedades Térmicas

A análise das propriedades térmicas do nanoreforço, da matriz polimérica e dos nanocompósitos é importante para determinar suas temperaturas de processamento e também para verificar o efeito da adição de nanocelulose nas propriedades térmicas da matriz polimérica (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010a).

As principais propriedades térmicas que são avaliadas a partir das técnicas de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) são a temperatura de início de degradação ou a temperatura *onset*, temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e a temperatura de fusão cristalina ( $T_f$ ). Na Tabela 3.7 estão apresentadas os valores destas propriedades térmicas obtidas em trabalhos da literatura para o PHB e o PHBV e seus compósitos com nanocelulose.

Arrieta et al. (2014) estudaram o efeito da adição de nanocelulose na matriz da blenda de PHB-PLA e observaram uma melhora na temperatura *onset* ( $T_{onset}$ ) dos nanocompósitos de 266°C para aproximadamente 278°C.

Tabela 3.7 - Parâmetros térmicos e índice de cristalinidade ( $I_c$ ) do PHB, PHBV e seus compósitos com nanocelulose.

Matriz	Método	Fibra (%)	$T_{onset}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)	$I_c^*$ (%)	Referência
PHBV	<i>casting</i>	0	229,4	-	111,7/130,7	58,1	YU et al., 2012
		1	225,5	-	107,2/127,7	64,1	
		3	232,8	-	131,2/142,1	61,8	
		5	260,5	-	147,5/156,9	55,3	
		7	268,4	-	-	55,1	
		10	280,8	-	157,8/168,3	53,9	
		15	278,8	-	153,3/164,5	53,1	
		20	278,2	-	150,5/164,8	52,7	
PHB/PEG	<i>casting</i>	0	228	-	156	-	PATRÍCIO et al., 2012
		0,15	272	-	160	-	
		0,45	243	-	162	-	
		0,75	276	-	163	-	
PHBV	<i>casting</i>	0	-	66	140/154	-	TEN et al., 2010
		2	-	37	-	-	
		5	-	37	-	-	

\* Obtidos por difração de Raios X; PEG (polietileno glicol)

Com base nos diferentes resultados obtidos na literatura, é possível observar que o efeito da adição de nanocelulose na matriz polimérica depende do volume de reforço adicionado, podendo aumentar ou diminuir a estabilidade térmica, temperatura de fusão e de cristalização dos nanocompósitos.

### 3.9.4 Propriedades Mecânicas

A melhora nas propriedades mecânicas de bionanocompósitos reforçados com nanocristais de celulose é reportada na literatura por muitos autores. Uma vez que, representa uma grande oportunidade de aplicação em diferentes setores industriais (BRINCHI et al., 2013).

Na Tabela 3.8 são apresentados alguns resultados de propriedades mecânicas de diferentes compósitos de PHB e PHBV reforçados com nanocelulose, reportados na literatura.

No estudo de Yu et al. (2012), a incorporação de *whiskers* de celulose na matriz de PHBV induziu a um aumento das propriedades mecânicas dos compósitos. Com a adição de 10% de reforço, a resistência à tração e o módulo de *Young* apresentaram um aumento de 149% e 250%, respectivamente, em relação ao polímero puro. Por outro lado, a deformação na ruptura reduziu em 6,9%. Para os nanocompósitos com mais de 10% de reforço a resistência à tração e o módulo apresentaram uma pequena diminuição com um consequente aumento da deformação na ruptura. Os autores atribuíram essas mudanças nas propriedades

mecânicas com uma restrição do movimento das cadeias poliméricas durante a deformação, devido à presença dos nanocristais de celulose.

Tabela 3.8 - Propriedades mecânicas de nanocompósitos de PHB e PHBV/nanocelulose.

Matriz	Método	Fibra (%)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação na ruptura (%)	Referência
PHBV	<i>casting</i>	0	14,1	0,82	12,4	JIANG et al., 2008
		2	15,5	1,10	7,1	
		5	26,1	1,76	7,8	
PHBV	fusão	0	31,7 ± 0,3	1,60	8,8	SRITHEP et al., 2013
		2,5	32,1 ± 1,0	2,06	6,7	
		5	34,4 ± 0,3	2,60	5,5	
PHB	<i>casting</i>	0	28,0 ± 2,8	2,1 ± 0,4	3,6 ± 0,6	ZHIJIANG; GUANG, 2011
		50	42,4 ± 3,6	2,6 ± 0,5	14,5 ± 2,3	

De maneira geral, a adição de nanocelulose na matriz polimérica de PHB e PHBV aumentam a resistência à tração e o módulo de *Young* e diminui a deformação na ruptura. Nos estudos mencionados na Tabela 3.8 é possível observar que a deformação na ruptura para os nanocompósitos com mais de 10% (m/m) de nanoreforço também apresenta um aumento considerável, maior que 100%.

O efeito de reforço dos nanocristais depende não somente da natureza, do volume adicionado à matriz ou da qualidade da dispersão, mas principalmente da interação química que deve ocorrer entre o reforço e a matriz polimérica.

Em muitos trabalhos da literatura (YU et al., 2012; TEN et al., 2010; JIANG et al., 2008) é evidenciada a ocorrência de uma forte interação química através de ligações de hidrogênio que ocorrem entre os grupos carbonila (C=O) do PHBV e os grupos hidroxila (OH) dos nanocristais de celulose. Em outros trabalhos (PATRÍCIO et al., 2012), agentes compatibilizantes como o polietileno glicol (PEG), são adicionados de forma a melhorar esta interação química entre matriz e reforço.

### 3.10 APLICAÇÕES DOS COMPÓSITOS DE PHB E PHB-HV/NANOCELULOSE

Nanocompósitos de poliidroxicanoatos reforçados com nanocelulose podem ser utilizados em diferentes aplicações e em diversos setores industriais, em especial na indústria de embalagens alimentícias e em aplicações biomédicas (ARRIETA et al., 2014; YU; QIN, 2014; MARTÍNEZ-SANZ et al., 2013)

Na produção de embalagens alimentícias, uma característica muito importante que deve ser considerada, além da toxicidade do material, é a transparência, que permite que o consumidor veja o produto que irá consumir, através da embalagem, e também as propriedades de barreira a gases como o oxigênio, que permite manter a qualidade do produto que será consumido (ARRIETA et al., 2014).

Arrieta et al. (2014) na produção de filmes de PHB-PLA para embalagens alimentícias, observaram que a adição de PHB ao PLA levou à formação de um filme com coloração mais amarelada, porém sem alterar a cristalinidade do PLA. Contudo, com a adição de *whiskers* de celulose à blenda PHB-PLA, o efeito de amarelamento causado pela presença de PHB foi amenizado, sendo possível manter a transparência do material.

Martínez-Sanz et al. (2013) obtiveram nanoreforço de celulose a partir da celulose bacteriana e desenvolveram nanocompósitos de PHBV através do método de evaporação do solvente por *casting*, também visando aplicações no setor de embalagens alimentícias.

Para aplicações biomédicas, o principal interesse em nanocompósitos de polihidroxialcanoatos reforçados com nanocelulose, é devido a uma propriedade específica que estes compósitos apresentam, que é a mucuadesividade (SANTOS et al., 2010).

Yu, Qin (2014) desenvolveram nanocompósitos de PHB/nanocelulose modificada quimicamente e observaram que o material obtido apresentou um grande potencial para aplicações biomédicas.

### 3.11 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS (PE) POR TAGUCHI

O desenvolvimento de um novo produto e/ou processo, depende de um grande número de variáveis. Os métodos de obtenção da nanocelulose, por exemplo, dependem de fatores como tempo e temperatura de reação, concentração de ácido, razão entre fibra e solução, entre outros, que interferem diretamente na morfologia e nas propriedades dos materiais obtidos.

Da mesma maneira, os métodos utilizados para a solubilização de determinado polímero também interferem nas propriedades da solução polimérica, dependendo do solvente, da temperatura e do tempo de reação utilizados. Estas propriedades são portanto determinantes nas características finais dos materiais obtidos pelos métodos de eletrofiação e *casting*.

Dentro deste contexto, o planejamento de experimentos (PE), utilizado para avaliar diferentes tipos de processos, tem como objetivo determinar um conjunto de experimentos abordando um grande número de fatores de forma a verificar estatisticamente a influência de cada variável sobre as respostas desejadas (MONTORO, 2014).

Dentro do conceito de planejamento de experimentos, o planejamento fatorial utilizando o método de Taguchi, é uma ferramenta estatística utilizada em processos com um grande número de variáveis.

O método de Taguchi utiliza uma matriz ortogonal que aloca todos os fatores do processo que se pretende variar, diminuindo consideravelmente o número de experimentos. Esta matriz ortogonal consiste de uma matriz bidimensional construída de tal maneira que a escolha de um par qualquer de colunas fornece todos os pares de combinação de cada número do arranjo (ROSS, 1991).

A matriz é escolhida com base no números de fatores que se pretende variar, assim como o número de níveis em que estes fatores serão analisados. Na Tabela 3.9, são apresentados os diferentes arranjos ortogonais de Taguchi para cada combinação de fatores e níveis.

Tabela 3.9 - Arranjos ortogonais de Taguchi (MONTORO, 2014)

Arranjo Ortogonal	Número de Experimentos	Número de Fatores	Número máximo de colunas na matriz			
			2 níveis	3 níveis	4 níveis	5 níveis
L <sub>4</sub>	4	3	3	-	-	-
L <sub>8</sub>	8	7	7	-	-	-
<b>L<sub>9</sub></b>	<b>9</b>	<b>4</b>	-	<b>4</b>	-	-
L <sub>12</sub>	12	11	11	-	-	-
L <sub>16</sub>	16	15	15	-	-	-
L' <sub>16</sub>	16	5	-	-	5	-
L <sub>18</sub>	18	8	1	7	-	-
L <sub>25</sub>	25	6	-	-	-	6
L <sub>27</sub>	27	13	-	13	-	-
L <sub>32</sub>	32	31	31	-	-	-
L' <sub>32</sub>	32	10	1	-	9	-
L <sub>36</sub>	36	23	11	12	-	-
L' <sub>36</sub>	36	16	3	13	-	-
L <sub>50</sub>	50	12	1	-	-	11
L <sub>54</sub>	54	26	1	25	-	-
L <sub>64</sub>	64	63	63	-	-	-
L' <sub>64</sub>	64	21	-	-	21	-
L <sub>81</sub>	81	40	-	40	-	-

Com o uso desta ferramenta, é possível varrer um grande números de variáveis com uma menor quantidade de experimentos e desta forma otimizar o processo através da economia de tempo e material.

## 4 MATERIAIS

### 4.1 CAPIM-SAPÊ

As fibras de capim-sapê utilizadas neste trabalho foram recolhidas na zona rural da cidade de Guaratinguetá/SP.

### 4.2 REAGENTES

Para os tratamentos químicos das fibras foram utilizados os seguintes reagentes: hidróxido de sódio (NaOH) P.A. e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 98% P.A. da Sigma-Aldrich, peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30% da Vetec.

Para os testes de solubilidade do PHB-HV e produção de filmes por *casting* e mantas por eletrofiação foram utilizados os solventes clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>) da marca Dinâmica e N,N-dimetilformamida (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) (DMF), da Sigma-Aldrich.

### 4.3 MEMBRANAS DE DIÁLISE

Para o processo de diálise foi utilizada membrana SERVAPOR® *dialysis tubing* MWCO 12000-14000 com diâmetro de 20 mm, marca Serva. Para o fechamento das extremidades das membranas foram utilizadas presilhas de 75 mm de comprimento, da marca *Spectrum Laboratories, Inc.*

### 4.4 POLIIDROXI (BUTIRATO-CO-VALERATO)

A escolha do polímero PHBV como matriz do compósito desenvolvido neste trabalho foi baseada no fato de ser um polímero de fonte renovável, biodegradável e, ainda, por ser pouco utilizado para a fabricação de manta pelo processo de eletrofiação, devido à sua dificuldade de processamento, se tornando, assim, um desafio a ser vencido neste trabalho.

O polímero utilizado neste trabalho é da Biocycle 1000, fornecido pela PHB Industrial S/A. As propriedades do polímero estão descritas na Tabela 4.1.

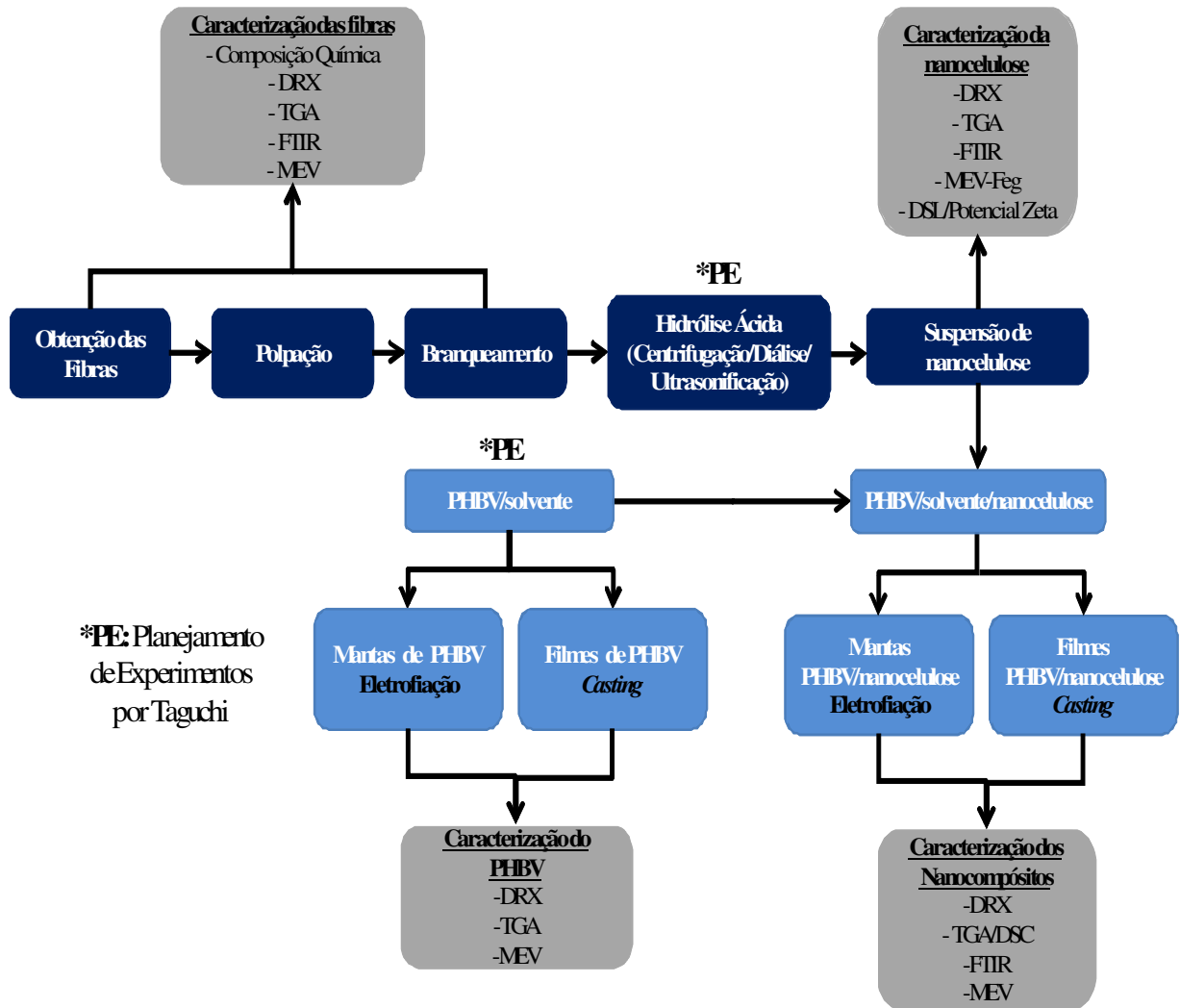
Tabela 4.1 - Dados do PHBV.

Lote	Massa molecular (MW) (Daltons)	PHB (%)	PHB- HV (%)	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Cristalinidade (%)	T <sub>fusão</sub> (°C)
PHBV L110	379,160	91,93	8,71	1,230	44,40	167,20

## 5 METODOLOGIA

Os métodos desenvolvidos para atingir os objetivos propostos neste trabalho foram realizados de acordo com o fluxograma da Figura 5.1, que descreve um esquema geral e simplificado de todas as etapas envolvidas.

Figura 5.1 - Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho



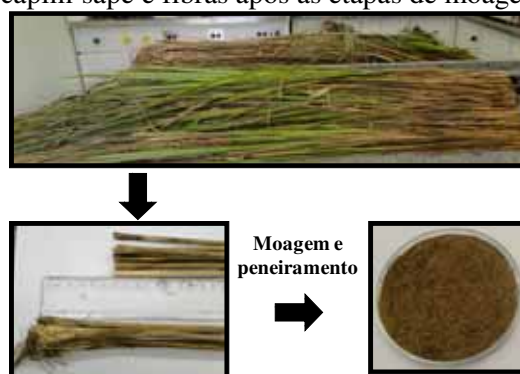
Fonte: (próprio autor).

### 5.1 OBTENÇÃO E SELEÇÃO DAS FIBRAS DE CAPIM-SAPÊ

No laboratório de preparação de amostras do Grupo de Fadiga e Materiais Aeronáuticos da UNESP Campus de Guaratinguetá, o capim-sapê foi separado e uma parte de aproximadamente 50 mm de raiz foi eliminada (Figura 5.2).



Figura 5.2 - Corte das fibras de capim-sapê e fibras após as etapas de moagem e peneiramento.



Fonte: (autor).

Em seguida, o capim (haste e folha) foi moído em uma máquina trituradora e peneirado com peneira de 25 mesh (Figura 5.2). As fibras passantes da peneira foram secas em estufa por 48 h a 60°C.

## 5.2 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS DE CAPIM-SAPÊ

As fibras moídas e peneiradas passaram por processo de polpação (ou alcalinização) com uma solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) em água 5% (m/v), sob agitação mecânica por 1 h à temperatura ambiente (P1) e à 75°C (P2).

As fibras tratadas à temperatura ambiente (P1) foram branqueadas com 95 mL de uma solução de ácido acético (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) 80% (v/v) e 10 mL de uma solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 70% (v/v), sob agitação constante durante 30 min à temperatura ambiente, procedimento chamado de BA, conforme descrito na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Pré-tratamentos químicos das fibras de capim-sapê.

Exp.	Polpação	Branqueamento
P1	NaOH 5% (m/m) T <sub>amb</sub> , 1h	-
BA	NaOH 5% (m/m) T <sub>amb</sub> , 1h	Solução 9,5:1 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> 80% (v/v) / HNO <sub>3</sub> 70% (v/v) T <sub>amb</sub> , 30 min
P2	NaOH 5% (m/m) T = 75°C, 1 h	-
B1, B2 e B3	NaOH 5% (m/m) T = 75°C, 1 h	Solução 1:1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 24%(v/v) / NaOH 4%(m/m) T = 50°C, 2 h

As fibras P2 foram branqueadas com uma solução 1:1 de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 24% (v/v) e hidróxido de sódio (NaOH) 4% (m/m) na temperatura de 50°C sob agitação

constante por 2 h. Este procedimento foi repetido três vezes para garantir toda a remoção de materiais amorfos, e as fibras obtidas após cada branqueamento foram denominadas de B1, B2 e B3.

Após cada tratamento (polpação e branqueamento) a suspensão foi filtrada a vácuo e as fibras lavadas com água destilada até atingir o pH da água utilizada no preparo da solução. Em seguida, as fibras foram novamente secas em estufa a 60°C por 48 h. A razão fibra/solução utilizada em todos os tratamentos foi de 1/20 (g/mL).

### 5.3 OBTENÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE (NCC) PELO PE

As fibras três vezes branqueadas (B3) passaram por processos de hidrólise ácida seguindo planejamento experimental de Taguchi de forma a verificar a influência dos parâmetros da hidrólise nas propriedades morfológicas, térmicas e físicas da nanocelulose obtida. Foram considerados quatro fatores: (A) Concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (B) Tempo, (C) Razão fibra/solução e (D) Temperatura, onde para cada fator foram avaliados três níveis (1, 2 e 3). O valor de cada nível foi determinado conforme apresentado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Fatores de controle e seus respectivos níveis.

Fatores	Nível 1	Nível 2	Nível 3
(A) Concentração de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( % m/m)	50	60	64
(B) Tempo (min)	30	60	75
(C) Razão fibra/solução (g/mL)	1/15	1/20	1/50
(D) Temperatura (°C)	35	55	60

Foi adotada a matriz ortogonal L<sub>9</sub> contendo os quatro principais fatores a três níveis cada. A Tabela 5.3 apresenta as condições experimentais que foram usadas.

Tabela 5.3 - Parâmetros usados no método de Taguchi L9.

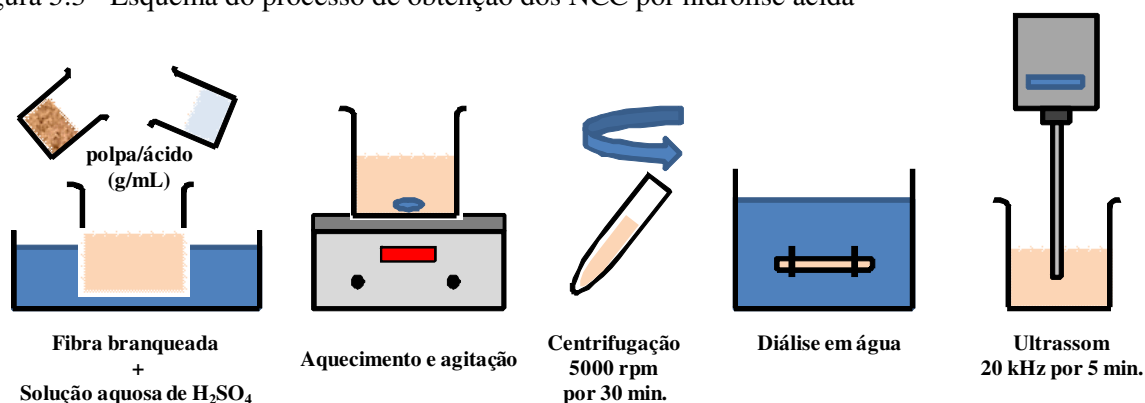
N° do Experimento	Nomenclatura	Fatores e Níveis			
		Concentração de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tempo (min)	Razão fibra/solução (g/mL)	Temperatura (°C)
1	NCC1	1	1	1	1
2	NCC2	1	2	2	2
3	NCC3	1	3	3	3
4	NCC4	2	1	2	3
5	NCC5	2	2	3	1
6	NCC6	2	3	1	2
7	NCC7	3	1	3	2
8	NCC8	3	2	1	3
9	NCC9	3	3	2	1

As suspensões resultantes em cada experimento foram submetidas à centrifugação a 5000 rpm por 30 min (aproximadamente 10 vezes), em uma centrífuga Nova Técnica (modelo NT820), disponível no Laboratório de Polímeros da UNESP Campus de Guaratinguetá e diálise em água para a remoção do excesso ácido até atingir pH 6-7, conforme esquema da Figura 5.3.

Após a diálise as fibras imersas em água passaram por um processo de ultrasonicação em um ultrassom Sonics & Materials (modelo VCX 750), de 20 kHz de frequência e 750 W de potência. A ultrasonicação foi conduzida a 20kHz, com pulsos de 20s com 5s em repouso, amplitude de 25%, durante 5 min em banho de gelo para evitar o aquecimento da solução.

Depois de ultrassonicadas as suspensões foram armazenadas em geladeira com algumas gotas de clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) para evitar o crescimento de bactérias.

Figura 5.3 - Esquema do processo de obtenção dos NCC por hidrólise ácida



Fonte: (autor).

As suspensões também foram secas em estufas para serem caracterizadas e utilizadas como reforço dos nanocompósitos. Aproximadamente 20g de cada suspensão armazenada foi vertida em placa de *petri* e as mesmas foram secas em estufa convencional a  $30^\circ\text{C}$  até a completa evaporação da água.

#### 5.4 SOLUBILIDADE DO PHBV PELO PE

Para avaliar a solubilidade do PHBV nos solventes clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) e dimetilformamida (DMF), foi proposto um planejamento experimental de Taguchi de forma a verificar a influência dos parâmetros de solubilidade nas propriedades dos materiais obtidos por *casting* e eletrofiação, assim como na eficiência do processo de eletrofiação.

Foram considerados quatro fatores: (A) Concentração de PHBV, (B) Tempo, (C) Razão entre os solventes (DMF/ $\text{CHCl}_3$ ) e (D) Temperatura, onde para cada fator foram avaliados

três níveis (1, 2 e 3) e uma triplicata no ponto central (nível 0). O valor de cada nível foi determinado conforme apresentado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Fatores de controle e seus respectivos níveis.

<b>Fatores</b>	<b>Nível 1</b>	<b>Nível 2</b>	<b>Nível 3</b>	<b>Nível 0</b>
(A) Concentração de PHBV	3	4	8	5
(B) Tempo (horas)	18	24	48	30
(C) Razão DMF/CHCl <sub>3</sub>	10/90	20/80	36/64	22/78
(D) Temperatura	25	45	80	50

Foi adotada a matriz ortogonal L<sub>9</sub> contendo os quatro principais fatores a quatro níveis cada. A Tabela 5.5 apresenta as condições experimentais que foram utilizadas.

O PHBV foi misturado inicialmente ao clorofórmio, em um sistema fechado com condensador, para evitar a perda de solvente, e a solução foi mantida em banho-maria com aquecimento controlado de acordo com as condições do PE. Na metade do tempo proposto o solvente DMF foi adicionado à solução lentamente com conta-gotas.

Tabela 5.5 - Parâmetros usados no método de Taguchi L<sub>9</sub>.

<b>Nº do Experimento</b>	<b>Fatores e Níveis</b>			
	<b>Concentração de PHBV</b>	<b>Tempo (horas)</b>	<b>Razão DMF/CHCl<sub>3</sub></b>	<b>Temperatura (°C)</b>
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1
10	0	0	0	0
11	0	0	0	0
12	0	0	0	0

## 5.5 OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PHBV/NCC

Os nanocompósitos foram preparados considerando os melhores resultados obtidos pelos planejamentos de experimentos realizados nos processos de hidrólise ácida e na solubilidade do PHBV.

O PHBV (5% em relação à massa de solventes) foi solubilizado na mistura de solventes, de acordo com as condições do experimento 10 do PE, novamente em um sistema fechado, com condensador.

Paralelamente, 1% (m/m), em relação à massa de PHBV, dos NCC4 e dos NCC9, obtidos após a secagem das suspensões em estufa convencional, foram misturados ao DMF e as suspensões NCC4/DMF e NCC9/DMF foram ultrasonicadas em um ultrassom Sonics & Materials (modelo VCX 750), de 20 kHz de frequência e 750 W de potência. A ultrasonicação foi conduzida a 20kHz, com pulsos de 20s com 5s em repouso, amplitude de 25%, durante 60 min em banho de gelo para evitar o aquecimento das suspensões.

As suspensões de NCC/DMF foram adicionadas lentamente com conta-gotas à solução de PHBV/CHCl<sub>3</sub> e o sistema foi mantido fechado, em agitação a 50°C até completar o tempo de solubilização de 30h. Em seguida, a solução foi vertida em placa de petri para obtenção dos nanocompósitos por *casting* e eletrofiadas para a obtenção das mantas. A nomenclatura utilizada para cada nanocompósito obtido por *casting* e por eletrofição está descrita na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Nomenclatura dos nanocompósitos obtidos por *casting* e eletrofição.

Nanocompósito	Processo	PHBV (%m/m)	Razão DMF/CHCl <sub>3</sub> (% m/m)	PE NCC
PHBV/NCC4c	<i>casting</i>	5	22/78	4
PHBV/NCC9c	<i>casting</i>	5	22/78	9
PHBV/NCC4e	eletrofição	5	22/78	4
PHBV/NCC9e	eletrofição	5	22/78	9

## 5.6 PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO E CASTING DO PHBV E DOS NANOCOMPÓSITOS

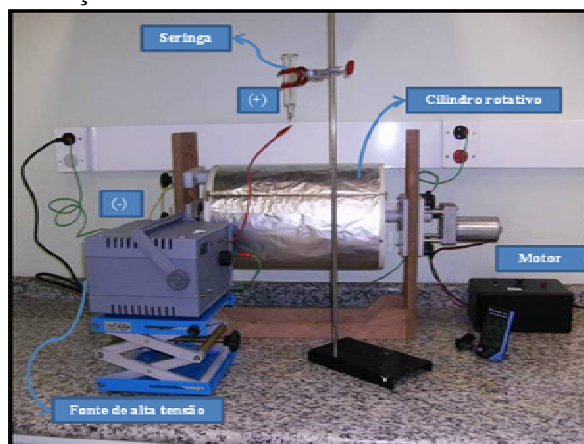
As 12 soluções de PHBV obtidas seguindo o PE e os nanocompósitos (PHBV/NCC) foram eletrofiadas no Laboratório de Polímeros e Compósitos da UNESP, Campus de Guaratinguetá, utilizando um sistema constituído por uma fonte de alta tensão (marca Faísca de 30 kV), um coletor constituído por um cilindro rotativo coberto com folha de alumínio sob aterramento e uma seringa de vidro de 20 mL, com agulha do tipo Hamilton que foi o eletrodo para aplicação da tensão (Figura 5.4).

As condições da eletrofição tais como distância de trabalho (distância entre a ponta da agulha até o coletor), tensão aplicada, rotação do tambor, entre outras, foram determinadas com base em testes experimentais e estão descritas na Tabela 5.7. Em todos os experimentos foi utilizada a distância de trabalho (DT) de 10 cm.

Após o processo de eletrofição, as mantas poliméricas obtidas sobre a folha de alumínio foram mantidas dentro da capela à temperatura ambiente (Tabela 5.7) até a completa

evaporação do solvente.

Figura 5.4 - Sistema de eletrofiiação



Fonte:(autor).

As soluções de PHBV e dos nanocompósitos (aproximadamente 15 g) foram também vertidas em placas de petri para a formação de filmes por *casting*. As 12 soluções de PHBV foram secas à três temperaturas distintas (ambiente, 50°C e 153°C), para posterior comparação, enquanto os nanocompósitos foram secos apenas a 153°C.

Após a solidificação dos filmes, o aquecimento foi desligado e os mesmos foram mantidos dentro da estufa até a temperatura ambiente.

Tabela 5.7 - Parâmetros de eletrofiiação para as diferentes soluções.

Planejamento de Experimentos do PHBV							
Experimento	PHBV (% m)	Razão DMF/CHCl <sub>3</sub> (% m)	Rotação (rpm)	Agulha* (mm x mm)	Tensão (kV)	Temp./umidade** (°C / %)	Tempo (min)
1	3	10/90	27	25x10	28	21 / 56	14
4	4	20/80	27	20x10	24	26 / 72	58
6	4	10/90	27	30x12	22	23 / 59	45
8	8	10/90	27	30x12	24	25 / 58	03
10	5	22/78	27	20x10	23	27 / 50	25
11	5	22/78	27	20x10	23	21 / 50	06
12	5	22/78	27	20x10	21	26 / 66	05
Nanocompósitos PHBV/NCC							
Amostra	PHBV (% m)	Razão DMF/CHCl <sub>3</sub> (% m)	Rotação (rpm)	Agulha* (mm x mm)	Tensão (kV)	Temp./umidade** (°C / %)	Tempo (min)
PHBV/NCC4e	5	22/78	27	20x10	23	23/51	35
PHBV/NCC9e	5	22/78	27	20x10	24	25/49	60

\*Comprimento x Diâmetro; \*\*Temperatura e umidade do ambiente.

## 5.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS

### 5.7.1 Massa específica (real e aparente) e porosidade das fibras de capim-sapê

A massa específica real ( $\rho_r$ ) das fibras de capim-sapê *in natura* e tratadas foi medida usando um Real Density Analyzer, Quantachrome Instruments (UltraFoam 1200e model), sob fluxo de gás hélio. Foram realizadas cinco medidas para cada amostra á temperatura de 24,4°C.

A massa específica aparente ( $\rho_a$ ) foi determinada usando o método de Arquimedes, baseado na norma ASTM D3800M, usando o hexano como solvente não polar e calculada de acordo com a Equação (1):

$$\rho_a = (\rho_{\text{hexano}} m_{\text{ar}}) / (m_{\text{ar}} - m_{\text{hexano}}) \quad (1)$$

onde  $\rho_{\text{hexano}}$  é a massa específica do hexano ( $0,6690 \pm 0,011 \text{ g/cm}^3$ ), e  $m_{\text{ar}}$  e  $m_{\text{hexano}}$  são as massas (g) das fibras no ar e em hexano, respectivamente.

A porosidade das fibras (P) (MWAIKAMBO; ANSELL, 2001) foi também determinada usando os valores da massa específica real ( $\rho_r$ ) e da massa específica aparente ( $\rho_a$ ) de acordo com a Equação (2):

$$P = (1 - \rho_a / \rho_r) * 100 \quad (2)$$

### 5.7.2 Composição química das fibras de capim-sapê

A análise de composição química das fibras foi realizada pelo Departamento de Química da Madeira e Tecnologia da celulose e Papel, UNESP, Campus de Itapeva, por método analítico. O teor de extrativos foi determinado seguindo a norma ABTCP M3/69 (ABTCP, 1974), os teores de lignina foram determinados seguindo o método de mini-amostras, conforme descrito por Gomide, Demuner (1986) e o teor de holocelulose foi realizado de acordo com a norma TAPPI T264-OM-62.

A porcentagem de celulose foi estimada, usando o método desenvolvido por Mwaikambo, Ansell (2001) e aplicado por Fiore, Scalici, Valenza (2014), o qual considera os valores das massas específicas real e aparente da amostra, Equação (3).

$$\%_{\text{celulose}} = \left[ 2 \left( \frac{\rho_a}{\rho_r} + \frac{\rho_r}{\rho_{\text{celulose}}} \right) - \frac{\rho_a}{\rho_{\text{celulose}}} - 2 \right] \cdot 100 \quad (3)$$

na qual:

$\rho_{\text{celulose}}$  é a massa específica teórica da celulose pura ( $\rho_{\text{celulose}} = 1,592 \text{ g/cm}^3$ ) (FIORE; SCALICI, VALENZA, 2014),  $\rho_a$  é o valor da massa específica aparente e  $\rho_r$  é o valor da massa específica real.

### 5.7.3 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de Raios X das fibras de capim-sapê, dos NCC, das mantas poliméricas eletrofiadas e dos filmes por *casting* foram obtidos em um difratômetro de Raios X da marca Shimadzu modelo XDR-6000, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena/USP, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ ), voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura 0,05 ( $2\theta/5 \text{ s}$ ) para valores de  $2\theta$  entre 10 e 50°.

Com os resultados obtidos no difratômetro foi possível calcular os índices de cristalinidade das fibras lignocelulósicas com a Equação (4), definida pelo método empírico de Segal et al. (1959):

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (4)$$

na qual:

$I_c$  → índice de cristalinidade em porcentagem;

$I_{002}$  → máxima intensidade do pico de difração que representa o material cristalino na vizinhança de  $2\theta = 22^\circ$ ;

$I_{am}$  → vale mínimo do halo de difração que representa o material amorfo na região de  $2\theta$  entre 18° e 19°.

Os valores de *d-spacing* e do tamanho do cristalito perpendicular ao plano (L) para os três principais planos cristalográficos foram também determinados.

Inicialmente foi realizada a deconvolução dos picos, com o objetivo de determinar a contribuição de cada plano cristalino nas propriedades das fibras e nanofibras. Os pontos utilizados na deconvolução foram determinados de acordo com os padrões cristalográficos da celulose I $\beta$ , os quais foram inseridos no programa *Mercury 3.0* (domínio público) da

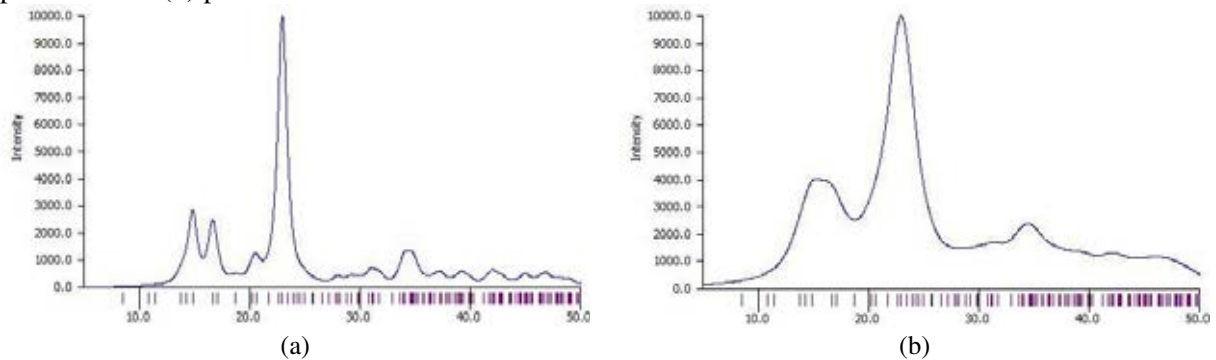


Cambridge Crystallographic Data Centre, fornecido como material digital suplementar de French et al. (2013).

O programa foi utilizado para evitar a escolha aleatória dos picos durante o processo de deconvolução, e para utilizá-lo foi necessário incluir as dimensões da célula unitária e as coordenadas atômicas da unidade assimétrica da celulose (I $\beta$ ). As dimensões da célula unitária e a coordenada atômica foram:  $a = 7,784 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,201 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,380 \text{ \AA}$  e  $\gamma = 96,55^\circ$ .

Na Figura 5.5 estão representados os padrões cristalográficos da celulose I $\beta$ , simulados pelo programa *Mercury* 3.0, com valores de largura a meia altura dos picos (pwhm) iguais a 1 e 3.

Figura 5.5 - Planos cristalográficos para a celulose I $\beta$ , obtidos pelo programa *Mercury* 3.0: (a) pwhm=1 and (b) pwhm=3



Fonte: (autor).

O valor de *d-spacing* para cada plano foi calculado usando a equação de *Bragg* (ORNAGHI JR. et al., 2014) e o tamanho do cristalito foi calculado usando a equação de *Scherrer* (Equação (5)):

$$L = (0,94 \lambda) / (H \cos \theta) \quad (5)$$

onde:  $L$  é o tamanho do cristalito perpendicular ao plano,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X (0,1542 nm),  $H$  é a largura a meia altura em radianos, e  $\theta$  é o ângulo de *Bragg* em radianos.

Os valores de *d-spacing* e de  $L$  para o PHBV foram determinados usando a equação de *Bragg* e a equação de *Scherrer* (Equação 5), respectivamente. Os valores para cada um dos picos principais do PHBV foram determinados manualmente a partir das curvas de difração. Os valores dos índices de cristalinidade ( $I_c$ ) foram determinados segundo o método de Ruland, Equação (6) (MACEDO, 2010):

$$I_c = \frac{A_{(cristalina)}}{A_{(cristalina)} + k(A_{(amorfa)})} \times 100 \quad (4)$$

na qual:

$A_{(cristalina)}$  → área total dos picos cristalinos;

$A_{(amorfa)}$  → área sob o halo amorfo;

$k$  → constante de proporcionalidade do polímero (PHB=0,96) (MACEDO, 2010).

#### 5.7.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para a avaliação dos grupos funcionais presentes nas fibras de capim-sapê e na nanocelulose foi utilizada a técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier. Os espectros foram determinados em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, disponível no Departamento de Física da UNESP, Campus de Guaratinguetá, utilizando o método de reflectância total atenuada (ATR), sendo medido os valores no intervalo de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com 12 varreduras e resolução 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros dos nanocompósitos foram determinados nas mesmas condições das demais amostras; porém em um espectrofotômetro de FT-IR IR-Affinity-1, Shimadzu, disponível no ICT/UNIFESP de São José dos Campos.

#### 5.7.5 Termogravimetria (TGA/DTG)

As amostras das fibras de capim-sapê, da nanocelulose, do PHBV em pó e após o *casting*, e dos nanocompósitos foram analisadas por termogravimetria (TGA) no Laboratório de Reologia e Termoanálise da UNESP, Campus de Guaratinguetá, em uma termobalança SII Nanotechnology INC modelo TG/DTG 6200, com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo de nitrogênio, em uma faixa de temperatura de 25°C a 600°C. As análises foram aplicadas neste estudo a fim de determinar a temperatura de degradação e a perda de massa em cada evento térmico.

A temperatura inicial de degradação ( $T_i$ ) para todas as amostras foi determinada com base na norma ASTM E2550 que descreve, entre outros, os métodos de determinação das temperaturas nas quais os materiais começam a se decompor usando análise termogravimétrica. Desta forma, a  $T_i$  foi determinada a partir da curva de DTG, sendo considerada como a temperatura da primeira inflexão da linha base.

### **5.7.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As análises por DSC das amostras de PHBV e dos nanocompósitos foram realizadas em um DSC com compensação de potência, marca PerkinElmer, modelo 8000, disponível no Laboratório de Reologia e Termoanálise da FEG/UNESP, com o objetivo de se determinar as temperaturas de fusão e cristalização dos materiais, assim como, as variações de entalpia para a fusão e cristalização. A análise foi realizada, sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  e resfriamento a  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O primeiro aquecimento foi realizado com o objetivo de remover o histórico térmico da amostra ( $-50^{\circ}\text{C}$  a  $220^{\circ}\text{C}$ ). As temperaturas e as entalpias de fusão e de cristalização foram calculadas a partir do máximo e da área do pico das curvas de 2º aquecimento, respectivamente.

### **5.7.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A análise de MEV foi utilizada para caracterizar morfológicamente as fibras (*in natura* e tratadas quimicamente), assim como, as mantas eletrofiadas. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO LS-15 com sistema EDS/EBDS Oxford INCA Energy 250 disponível no LAIMat - Laboratório de Análise de Imagens de Materiais da FEG-UNESP, operando de 15 a 20 kV e utilizando detector de elétrons secundários. As amostras foram fixadas em um suporte, com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face, e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

### **5.7.8 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)**

As suspensões de nanocelulose obtidas pelo PE foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura de emissão por campo (MEV-FEG). As análises foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura, marca JEOL, modelo 7500F, equipado com canhão eletrônico do tipo Field Emission, UNESP, Campus de Araraquara e resolução teórica de 1 nm. As suspensões foram diluídas (10 vezes) e uma gota de cada suspensão foi seca, a temperatura ambiente, sobre um substrato de vidro e em seguida recobertas através da evaporação de carbono.

Os diâmetros das fibras de capim e da nanocelulose foram medidos com o auxílio do programa de domínio público *Image J*.

### **5.7.9 Determinação do diâmetro médio das fibras poliméricas**

Para a determinação do diâmetro médio das fibras poliméricas nas mantas eletrofiadas foi utilizada uma imagem de MEV de cada manta, com ampliação de 5000x. O diâmetro foi medido manualmente com o auxílio do programa de domínio público *Image J*, sendo realizadas 100 medidas e calculados os valores de média e desvio padrão.

### **5.7.10 Espalhamento dinâmico de luz (DSL) e Potencial Zeta**

Alíquotas das suspensões de nanocelulose após a ultrassonicação foram caracterizadas quanto ao diâmetro de partículas e quanto à presença de cargas superficiais, usando um equipamento analisador de tamanho de partículas e de Potencial Zeta DelsaNano C, da Beckman Coulter, disponível no ICT/UNIFESP.

As partículas foram analisadas em uma faixa de 0,6 nm a 7 um nas seguintes condições: índice de refração da água igual a 1,3328; viscosidade de 0,8878 mPa.s; ângulo de 15° e temperatura de 25°C. Os resultados obtidos foram uma média de 3 medidas para cada amostra.

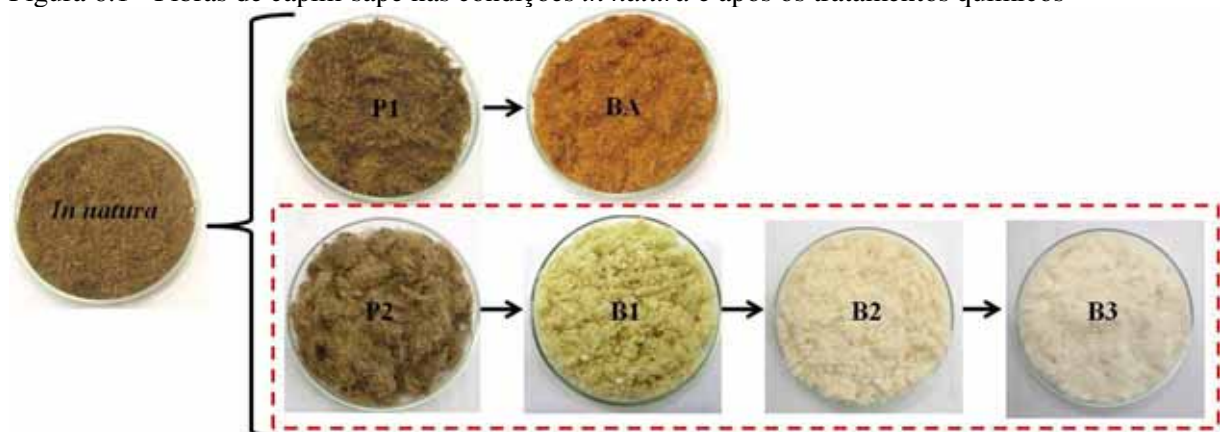
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 ISOLAMENTO DA CELULOSE DO CAPIM-SAPÊ

Para a obtenção da celulose do capim-sapê, o mesmo foi submetido a duas sequências de tratamentos químicos de polpação e branqueamento, com o objetivo de remover o material amorfo não celulósico como lignina, hemicelulose, extrativos e ceras.

Na imagem da Figura 6.1 é possível observar a mudança de coloração das fibras após cada tratamento químico realizado. Com a análise dessas imagens observa-se que na segunda sequência de tratamentos, utilizando polpação a quente e branqueamento com peróxido de hidrogênio (em destaque na Figura 6.1), a remoção dos componentes não celulósicos e amorfos, responsáveis pela coloração, foi mais eficiente, elevando ainda mais a alvura após cada etapa de branqueamento.

Figura 6.1 - Fibras de capim-sapê nas condições *in natura* e após os tratamentos químicos



Fonte: (autor).

O aumento da alvura indica remoção de grupos cromóforos que são responsáveis pelo escurecimento das fibras. Estes grupos podem ser originários de ácidos hexenurônicos (presente na hemicelulose), carboidratos oxidados, extrativos, metais de transição e principalmente lignina residual (SOUZA et al., 2010; BARROS, 2008; KAUR et al., 2010).

A lignina funciona como um elemento ligante entre as fibrilas e sua presença dificulta o acesso do ácido durante o processo de obtenção de nanofibras, desta forma, sua retirada é fundamental para que o mesmo, durante a hidrólise, atinja os domínios amorfos da celulose.

## 6.2 OBTENÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE (NCC)

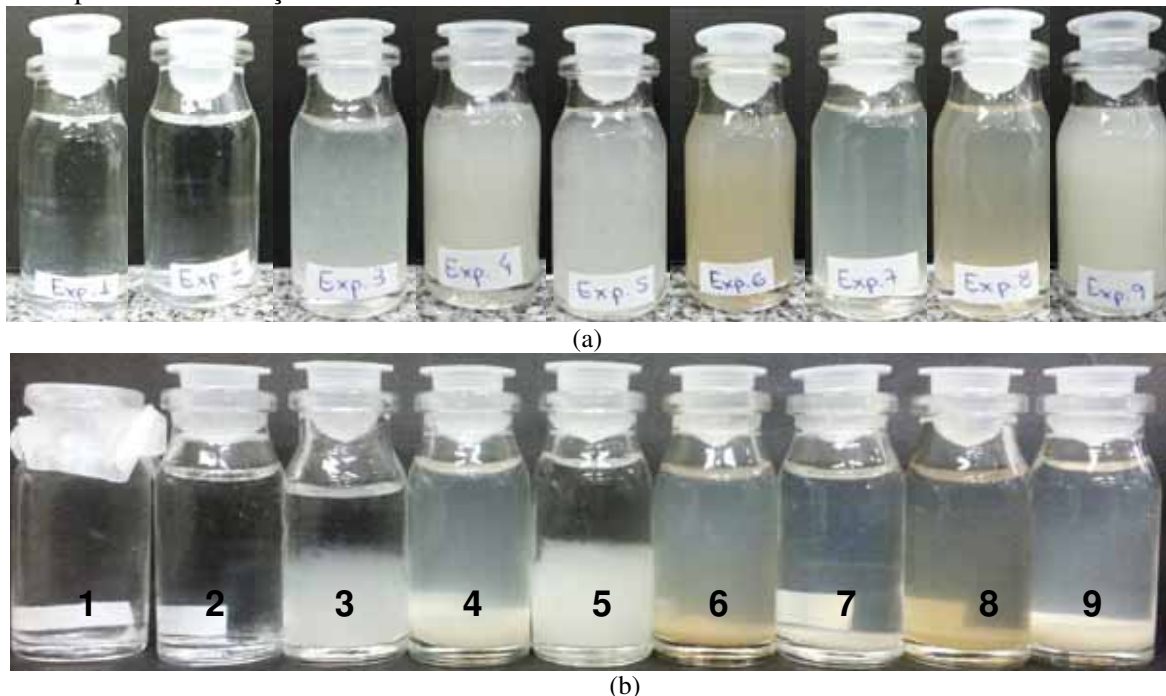
Baseados nos resultados obtidos em alguns testes preliminares de hidrólise ácida que foram realizados (Apêndice A), e em dados da literatura, foi proposto um planejamento de experimentos, com 9 condições de hidrólise. Todos os experimentos foram realizados com as fibras três vezes branqueada (B3).

Uma etapa importante do processo de hidrólise é a ultrasonicação, que cria a cavitação e alta energia de vibração da suspensão, resultando na separação dos aglomerados (QUA et al., 2011).

Segundo Mishra et al. (2012), a modificação da morfologia das fibras por ultrassom (20kHz, 40W) pode ocorrer em quatro estágios distintos: deformação da parede celular, remoção da camada S1, inchamento das fibras e fibrilação.

Na Figura 6.2 estão dispostas as imagens das suspensões logo após a ultrasonicação e no final de dois meses, a fim de verificar a mudança na estabilidade, uma vez que com o tempo, a mesma tende a se decantar e nem todas as partículas permanecem suspensas.

Figura 6.2 - Imagens das suspensões de NCC obtidas nos experimentos de 1 a 9: (a) logo após e (b) 2 meses após a ultrasonicação



Fonte: (autor).

As suspensões 1 e 2 apresentaram uma grande quantidade de fibras não hidrolisadas, por isso as mesmas foram filtradas (com papel de filtro qualitativo gramatura 80 g/m<sup>2</sup>) antes da ultrasonicação. Os filtrados apresentaram transparência significativa, o que indica a

ausência de partículas em suspensão associada às condições de hidrólise utilizadas nestes experimentos. A combinação das condições nos níveis mais baixos do planejamento, níveis 1 e 2, não foram suficientes para proporcionar a remoção da parte amorfa e a formação dos NCC. Portanto, essas duas soluções não foram consideradas nas posteriores caracterizações.

Após dois meses, as suspensões dos experimentos 4, 6, 7, 8 e 9 apresentaram decantação das partículas, portanto a suspensão ficou turva, um indicativo de que as partículas maiores (escala micrométrica) decantaram e as nanofibras permaneceram em suspensão.

Uma solução turva e com pouca decantação de partículas é um forte indício da presença de nanofibras em suspensão, como observado no trabalho de Frone et al. (2011).

A aglomeração das partículas, com a conseqüente decantação, pode acontecer devido à presença de partículas grandes (escala micrométrica) e/ou à pequena quantidade de cargas (grupos sulfatos) na superfície das mesmas (SANTOS et al., 2013). Contudo, a análise visual das suspensões fornece informações importantes sobre a eficiência do processo de hidrólise.

De todas as suspensões caracterizadas, as obtidas nos experimentos 4, 6, 7, 8 e 9 são turvas e apresentam uma pequena quantidade de fibras não hidrolisadas, fibras decantadas no fundo dos porta-amostras, visíveis a olho nú.

Mesmo todas as suspensões tendo sido obtidas da fibra B3, a coloração amarelada das suspensões 6 e 8 indica a presença de substratos orgânicos residuais, incluindo lignina e grupos hexenurônicos (QUA et al., 2011), devido às condições utilizadas no processo de hidrólise, visto que estes dois experimentos combinam condições nos níveis mais altos do planejamento, como concentração de ácido de 60% (m/m) e 64% (m/m), tempos de 75 e 60 min e razão polpa/ácido de 1/15 (g/mL).

As suspensões 3 e 5 não apresentaram decantação total das partículas, como as demais suspensões, porém permaneceram em duas fases distintas, a metade superior com água cristalina, provavelmente sem a presença de nanofibras, e a metade inferior com partículas em suspensão.

Após o processo de ultrasonicação, as suspensões também foram vertidas em placas de petri e secas em estufa para posteriores caracterizações. As imagens dos filmes formados pelas nanofibras estão apresentadas na Figura 6.3.

O processo de secagem das nanofibras de celulose, tende a provocar aglomeração, porém para algumas caracterizações como difração de Raios X, análise térmica e FTIR, o processo de secagem torna-se necessário.

Embora o processo de secagem em estufa convencional não seja muito reportado na literatura para a preparação de nanocompósitos, devido à grande aglomeração provocada por

este método, no presente trabalho foi proposta uma nova metodologia de fabricação de nanocompósitos, que parte da celulose seca em estufa convencional e que posteriormente é desaglomerada em solvente através do processo de ultrasonicação, antes de ser adicionada à solução polimérica.

Figura 6.3 - Imagens das suspensões de NCC após secagem em estufa convencional



Fonte: (autor).

Analisando a imagem das suspensões após a etapa de secagem é possível observar que nos experimentos 3 e 5 a quantidade de fibra não hidrolisada é grande, de forma que não foi obtido um filme como reportado na literatura, mas sim um aglomerado de fibras micrométricas.

Nos demais experimentos, com exceção do 1 e 2, a formação de filme fino é outro indicativo de que as condições de hidrólise propostas no PE proporcionou a formação de NCC, sendo que a razão de NCC/microfibrila variou de acordo com cada experimento.

### 6.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CAPIM-SAPÊ E DOS NCC

Segundo Sheltami et al. (2012), a remoção dos componentes amorfos das fibras lignocelulósicas influenciam a morfologia, a estabilidade térmica e a cristalinidade das fibras. Da mesma maneira, as condições de hidrólise ácida interferem nas propriedades das nanofibras de celulose.

Desta forma, as fibras nas condições *in natura* e após os tratamentos químicos, assim

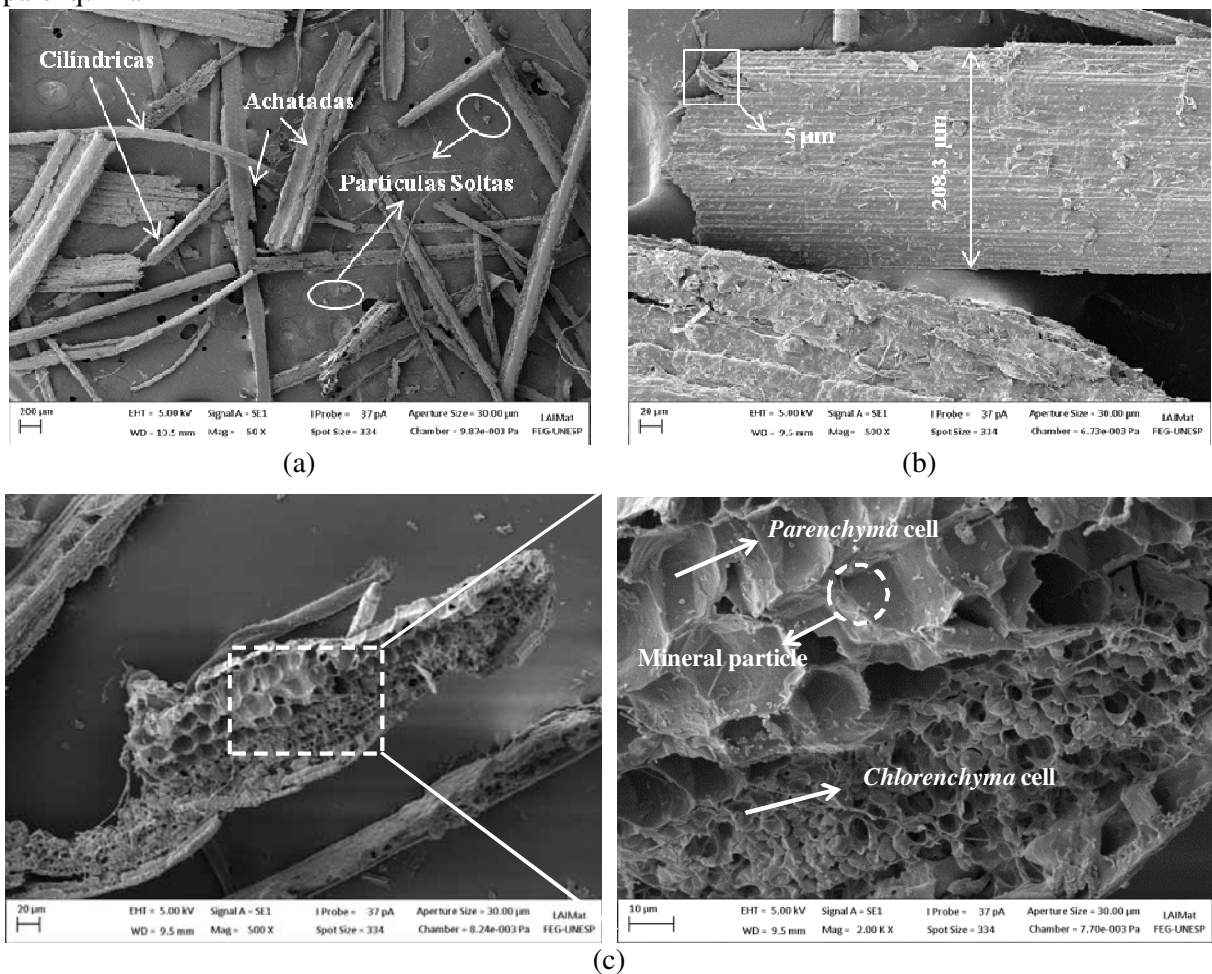


como os NCC foram caracterizados quanto à dimensão, morfologia, propriedades térmicas e físicas, e a comparação de todas estas propriedades com os parâmetros da metodologia utilizados estão apresentados nos tópicos a seguir.

### 6.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura das fibras

As fibras de capim-sapê nas condições *in natura* e após as duas sequências de tratamentos químicos realizadas (P1, P2, BA, B1, B2 e B3) foram observadas em microscópio eletrônico de varredura com o objetivo de avaliar suas características quanto à morfologia e ao aspecto superficial, além de verificar o efeito dos tratamentos sobre a superfície das mesmas. As imagens estão apresentadas nas Figuras 6.4 a 6.7.

Figura 6.4 - Microscopia eletrônica de varredura das fibras de capim-sapê *in natura*: (a) diferentes formatos de fibras; (b) feixe de fibras e (c) parte interna da fibra com destaque para as células de parênquima



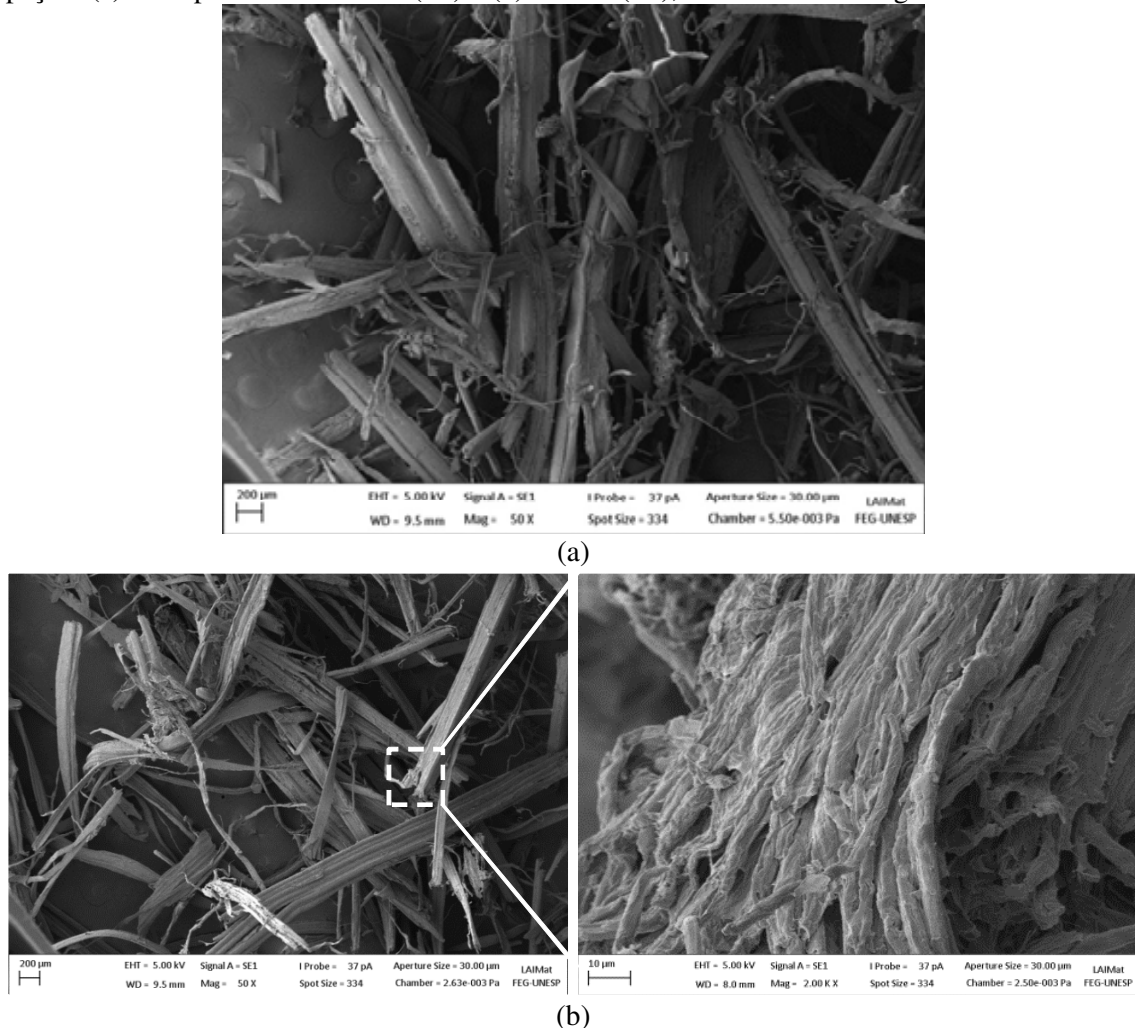
Fonte: (autor).

Como as fibras foram extraídas tanto da haste quanto da folha do capim, é possível

verificar que os feixes de fibras de capim-sapê *in natura* (Figura 6.4a) apresentam variedade de tamanho (25 - 500  $\mu\text{m}$ ) e formas. Algumas fibras apresentam formatos alongados e achatados, outras são mais cilíndricas e com diâmetros menores, também existe a presença de algumas partículas soltas espalhadas sobre a superfície das mesmas.

Na Figura 6.4b, com maior ampliação, verifica-se que os feixes de fibra *in natura* são recobertos por uma camada superficial de ceras e extrativos (KARGAZADEH et al., 2012; JANOBI et al., 2010). O diâmetro desse feixe, medido através do programa *ImageJ*, foi em torno de 208  $\mu\text{m}$ . Em destaque na imagem é possível observar também, duas das microfibrilas que formam o feixe de fibras, e que apresentam diâmetros em torno de 5  $\mu\text{m}$ .

Figura 6.5 - Microscopia eletrônica de varredura das fibras de capim-sapê após os processo de polpação: (a) à temperatura ambiente (P1) e (b) a 75°C (P2), com detalhe da região desfibrilada



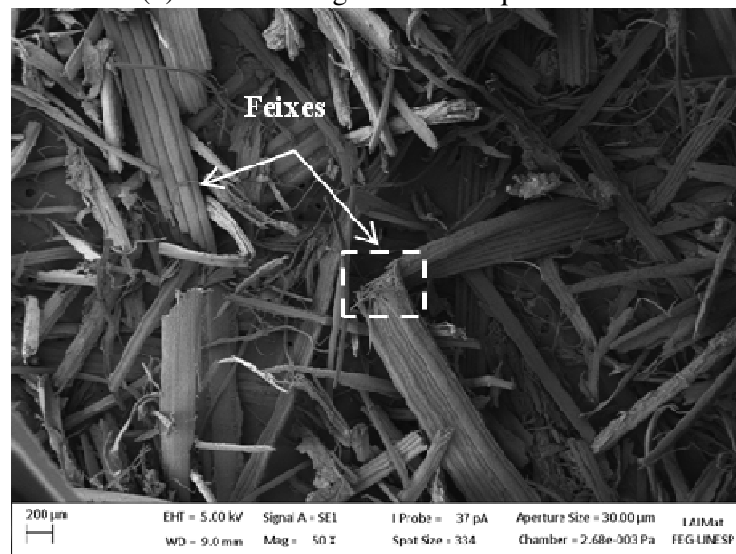
Fonte: (autor).

Na parte mais interna da fibra, Figura 6.4c, observa-se a presença das células de parênquima, que estão presentes na parede celular das fibras vegetais, como observado

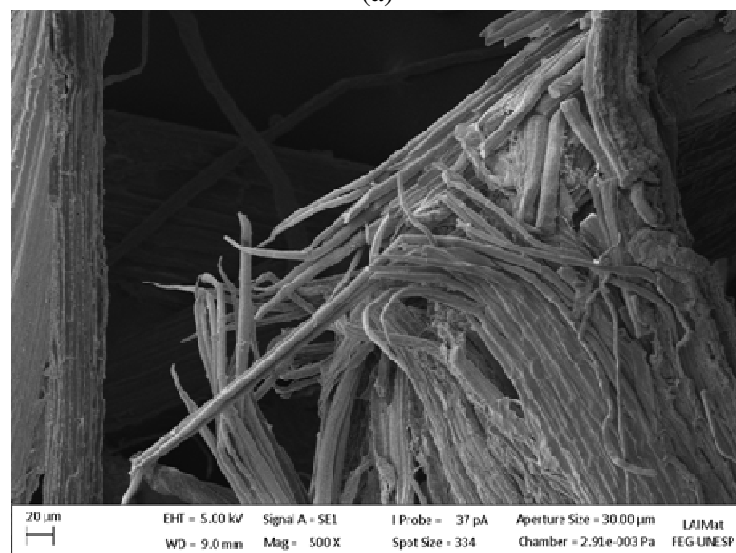
também para as fibras de capim dourado e de tubérculos de batata nos trabalhos de Siqueira et al. (2010) e Dufresne, Dupeyre, Vignon (2000), respectivamente.

Após o tratamento de polpação à temperatura ambiente (P1) (Figura 6.5a), é possível observar as fibras mais soltas, devido à remoção da camada superficial de ceras e extrativos. Como a polpação foi feita sem aquecimento, os efeitos na superfície das fibras são menos severos, quando comparados com os das fibras tratadas a 75°C (P2) (Figura 6.5b).

Figura 6.6 - Microscopia eletrônica de varredura das fibras de capim-sapê branqueadas com ácido (BA): (a) indicação dos fixes e (b) detalhe da região em destaque



(a)



(b)

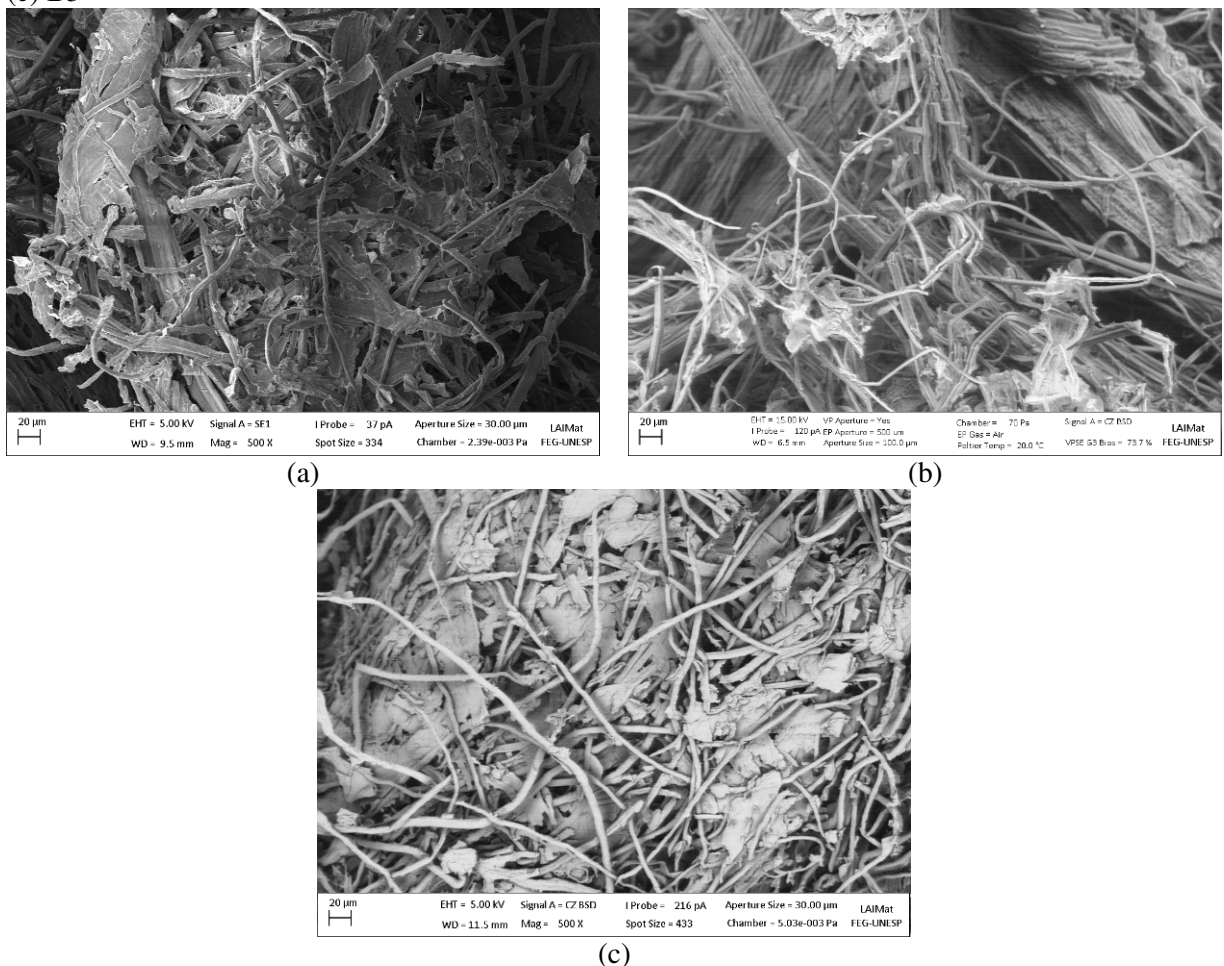
Fonte: (autor).

Segundo Kargazadeh et al. (2012) e Mandal, Chakrabarty (2011), durante a polpação a quente, parte da hemicelulose é hidrolisada e se torna solúvel em água e a lignina é parcialmente despolimerizada. Desta forma, nas fibras tratadas a 75°C inicia-se o processo de

desfibrilação, e a superfície se torna mais rugosa, devido ao maior número de reentrâncias provocada pela exposição das microfibrilas, que apresentam diâmetros em torno de 3-5  $\mu\text{m}$ . A desfibrilação significa o desmembramento do feixe de fibras em fibras individualizadas, devido à remoção dos constituintes amorfos.

Como o branqueamento ajuda a remover a lignina remanescente da polpação, após o tratamento, é esperado que o processo de desfibrilação seja intensificado, portanto no caso das fibras tratadas à temperatura ambiente e branqueadas com ácido (BA), o processo de desfibrilação foi observado apenas em alguns feixes de fibras, como em destaque na imagem da Figura 6.6a, com fibrilas de diâmetros em torno de 3-5  $\mu\text{m}$ , como observado nas fibras após os processos de polpação.

Figura 6.7 - Microscopia eletrônica de varredura das fibras de capim-sapê branqueadas (a) B1, (b) B2 e (c) B3



Fonte: (autor).

Por outro lado, as fibras B1, B2 e B3 (tratadas a 75 $^{\circ}\text{C}$  e branqueadas com solução de  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) apresentaram maior desfibrilação, quando comparadas às fibras BA, sendo que

são observados poucos feixes de fibras e muitas fibrilas com diâmetro entre 3-5  $\mu\text{m}$ .

Entre as fibras branqueadas B1, B2 e B3 não houve diferença significativa na morfologia (Figura 6.7), contudo como a mudança de coloração foi efetiva, as três etapas de branqueamento foram necessárias, a fim de garantir a menor quantidade de lignina possível na fibra, uma vez que uma pequena alteração no teor de lignina poder causar grande influência nas propriedades das nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida.

Como as fibras P2, B1, B2 e B3 apresentaram os melhores resultados quanto à coloração, observadas a olho nú, e quanto à morfologia, observada por MEV, estas fibras (segunda sequência de tratamentos) foram consideradas nas demais caracterizações que serão apresentadas.

### 6.3.2 Composição química, massa específica e porosidade das fibras

As fibras de capim-sapê *in natura*, P2, B1, B2 e B3, foram caracterizadas quanto à sua composição química, a fim de comprovar o efeito da remoção dos componentes amorfos observados visualmente. Os resultados de composição química das fibras estão apresentados na Tabela 6.1.

Analisando os dados da Tabela 6.1 e o gráfico da Figura 6.8, é possível verificar que, de maneira geral, o teor de holocelulose (celulose + hemicelulose) apresentou um aumento com o avanço dos tratamentos, com uma conseqüente diminuição dos componentes amorfos, tais como, lignina total (solúvel + insolúvel) e extrativos.

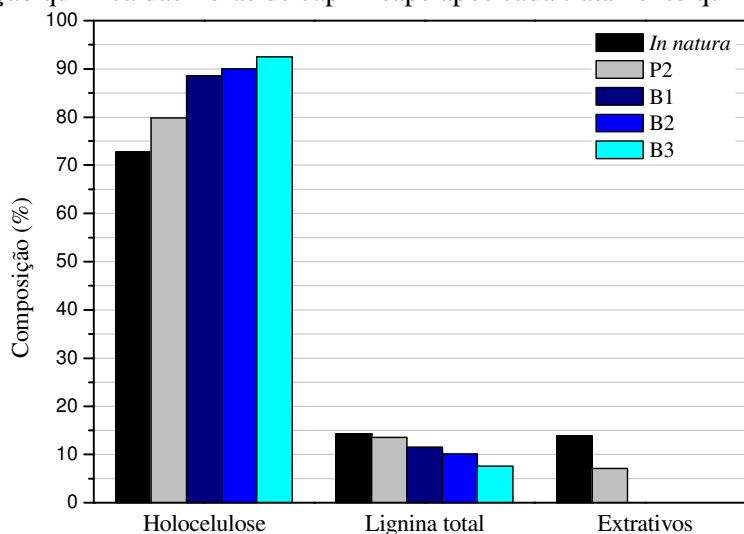
Tabela 6.1 - Composição química das fibras de capim-sapê

Amostra	Holocelulose (%)	Lignina Total (%)	Extrativos (%)	Celulose*
<i>In natura</i>	72,7	14,3	13,8	37,7
Polpação (P2)	79,8	13,6	7,1	87,7
Branqueada (B1)	88,6	11,5	-	85,7
Branqueada (B2)	90,0	10,1	-	81,3
Branqueada (B3)	92,5	7,6	-	83,4

\*calculado

Depois da polpação, o percentual de holocelulose aumentou 9,8% com um conseqüente decréscimo de 4,9% e 48,5% nos valores de lignina e extrativos, respectivamente. No B1, 100% dos extrativos foram removidos e o percentual de lignina total diminuiu 15,4%, quando comparada às fibras P2.

Figura 6.8 - Composição química das fibras de capim-sapê após cada tratamento químico



Fonte: (autor).

Considerando que todo o extrativo foi removido no tratamento B1, e que a hemicelulose foi em grande parte removida com o tratamento alcalino, devido à sua estrutura química ser facilmente solubilizada em soluções alcalinas (SILVA et al., 1998), é possível afirmar que o aumento percentual de holocelulose para as fibras B2 e B3 está relacionado ao aumento percentual de celulose na fibra, devido ao decréscimo de lignina.

Os valores de celulose, calculados a partir da relação entre os valores de massa específica real e aparente (Equação (3)), confirmam os resultados obtidos pela análise de composição química, mostrando um aumento considerável no teor de celulose depois da polpação, como consequência da remoção dos outros componentes. Como estes valores teóricos são uma aproximação dos valores reais, não é possível observar mudanças significativas entre os valores de celulose para as fibras branqueadas, uma vez que a mudança da composição química das fibras após cada branqueamento é menos expressiva.

Os valores da massa específica real e aparente, assim como a porosidade das fibras de capim-sapê foram determinadas e os resultados estão apresentados na Tabela 6.2. O estudo do efeito de cada tratamento químico na massa específica e na porosidade das fibras é importante pois, estes valores estão diretamente relacionados com as propriedades mecânicas, absorção de umidade, homogeneidade e grau de ordenação das fibras (AZIZ; ANSELL, 2004).

Os valores da massa específica aparente são consideravelmente menores que os valores da massa específica real, pois, a determinação da massa específica real por picnometria de hélio, considera todos os poros e lúmen das fibras, uma vez que o gás preenche todos os vazios da amostra. Por outro lado, na determinação da massa específica aparente os poros

internos das fibras não são levados em consideração (DEFOIRDT et al., 2010; AZIZ E ANSELL, 2004).

Tabela 6.2 - Valores de massa específica e porosidade das fibras de capim-sapê

Fibras	Massa específica real (g/cm <sup>3</sup> )	Massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade (%)
<i>in natura</i>	1,08 ± 0,06	0,83 ± 0,03	22,7
<b>P2</b>	1,67 ± 0,09	1,37 ± 0,04	18,4
<b>B1</b>	1,78 ± 0,05	1,25 ± 0,08	29,5
<b>B2</b>	1,73 ± 0,03	1,21 ± 0,03	30,2
<b>B3</b>	1,89 ± 0,05	1,16 ± 0,02	38,7

O aumento da massa específica real, depois do tratamento alcalino, em comparação com as fibras *in natura*, ocorre devido a remoção de componentes amorfos, os quais apresentam uma estrutura desordenada, e conseqüentemente, baixa cristalinidade. De acordo com Aziz, Ansell (2004), o aumento da massa específica está relacionado à densificação da parede celular que ocorre durante o tratamento alcalino.

Após a terceira etapa de branqueamento (B3), o aumento da massa específica real, comparada às fibras P2, pode estar relacionado à expressiva remoção de lignina (aproximadamente 44%).

Analisando os valores da massa específica aparente, após o tratamento alcalino, foi possível observar um aumento de 64% em relação às fibras *in natura* e, conseqüentemente, a porosidade destas fibras diminuiu 23%. Entre as fibras tratadas (polpação e branqueamento), considerando os valores de desvio padrão, foi possível verificar que, estatisticamente, não existe diferença significativa entre os valores da massa específica aparente.

O fato da massa específica aumentar após o tratamento alcalino, e permanecer praticamente a mesma depois das três etapas de branqueamento, está de acordo com os resultados de cristalinidade, determinados por DRX, que serão apresentados no item 6.3.5.

Resultados similares foram observados no trabalho de Azubuiké et al. (2012), no estudo de  $\alpha$ -celulose e celulose microcristalina derivadas de fibras de casca de amendoim, no qual os autores observaram uma relação direta entre o índice de cristalinidade e os valores da massa específica, uma vez que a remoção dos constituintes amorfos das fibras interfere diretamente em ambas as propriedades.

Desta forma, tem-se que a sequência de tratamentos químicos utilizando polpação a quente e três etapas de branqueamento, possibilitou uma expressiva remoção de componentes

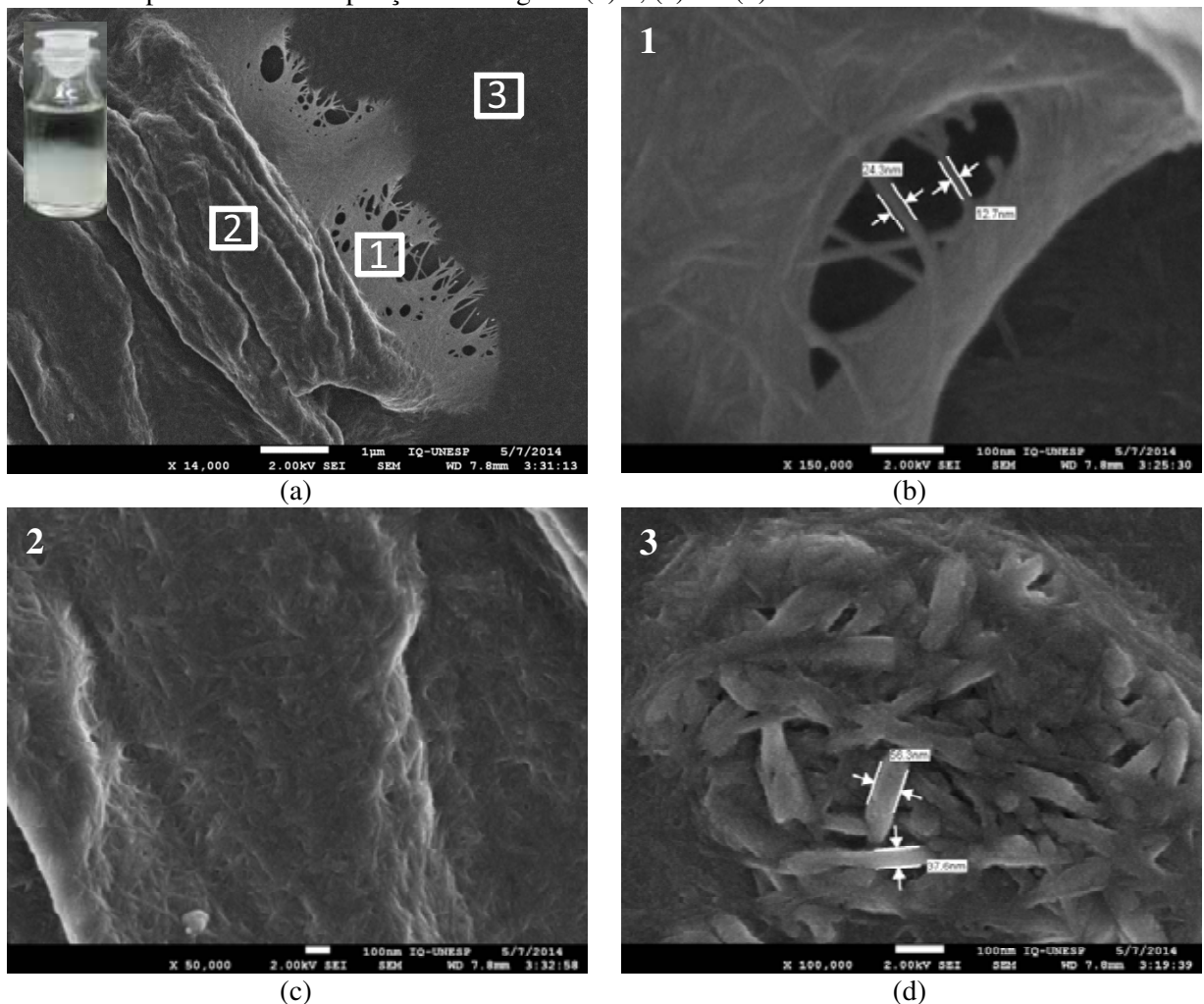
amorfos, obtendo no final do B3 uma fibra contendo aproximadamente 83,4% de celulose (valor calculado de acordo com a equação 3); 9,1% de hemicelulose e 7,5 % de lignina total.

Esta fibra de capim-sapê, que pode ser considerada uma fibra de celulose, devido ao alto teor deste componente, foi utilizada neste trabalho como a precursora para a obtenção da nanocelulose.

### 6.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG) dos NCC

Com o objetivo de relacionar a estabilidade das suspensões com a morfologia e dimensão dos NCC, as mesmas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e as imagens das suspensões 3, 4, 6, 7, 8 e 9 estão dispostas nas Figuras 6.9 a 6.13.

Figura 6.9 - (a) Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG) da suspensão obtida no experimento 3 e ampliações das regiões (b) 1, (c) 2 e (d) 3



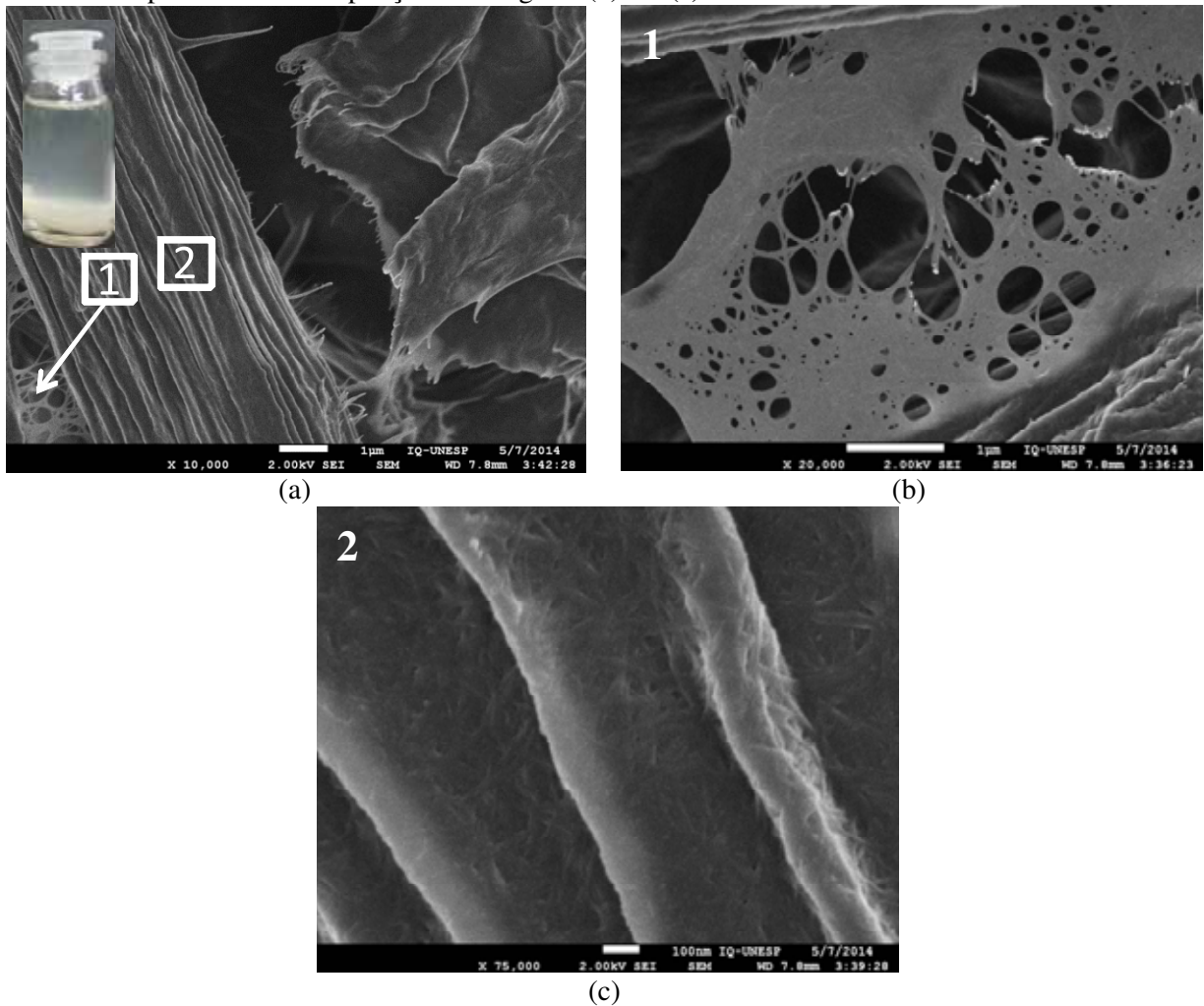
Fonte: (autor).



Nas imagens da suspensão obtida no experimento 3, é possível verificar a presença de partículas micrométricas e nanométricas, em três regiões distintas, como identificado na Figura 6.9a. Na região 1, Figura 6.9b, é possível identificar nanofibras de celulose, com diâmetros na ordem de 10 a 25 nm, formando uma rede de nanofibras interconectadas.

Na região 2, Figura 6.9c, tem-se uma fibra micrométrica com a superfície recoberta por partículas nanométricas com diâmetros menores que 50 nm.

Figura 6.10- (a) Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG) da suspensão obtida no experimento 4 e ampliações das regiões (b) 1 e (c) 2



Fonte: (autor).

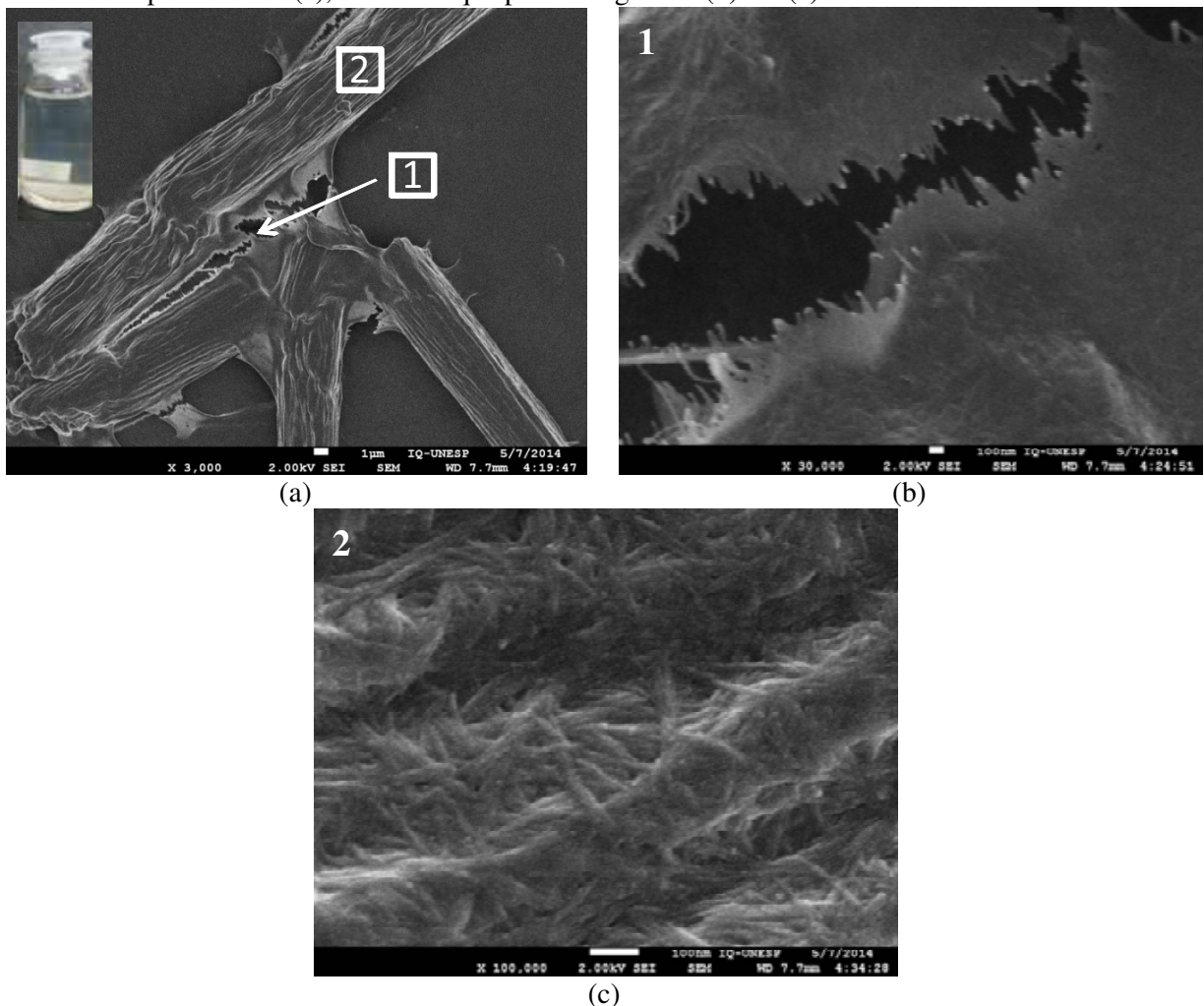
Sob a superfície do substrato, região 3 em destaque na Figura 6.9d, também foram encontradas regiões com aglomeração de nanofibras, com diâmetros na ordem de 30 a 56 nm e comprimento entre 150-250 nm. No trabalho de Yu et al. (2012), partículas com morfologia semelhantes, em forma de hastes, foram obtidas a partir da hidrólise ácida de celulose microcristalina. As dimensões dessas partículas foram na ordem de 20 nm de diâmetro e 230

nm de comprimento.

As suspensões obtidas nos experimentos 4, 7 e 9, Figuras 6.10 a 6.12, apresentaram a mesma morfologia observada na suspensão 3, porém as nanofibras se concentraram sobre a superfície das fibras micrométricas, não sendo observada a presença de partículas sobre o substrato (região 3).

Nas regiões identificadas como 1, nas Figuras 6.10b, 6.11b e 6.12b observa-se uma rede de nanofibras interconectadas, com diâmetros em torno de 30 nm, a mesma grandeza de dimensões e morfologia observadas para as partículas da suspensão do experimento 3. Nas regiões identificadas como 2, é visível a presença de partículas nanométricas sobre a superfície de fibras micrométricas, como em destaque nas Figuras 6.10c, 6.11c e 6.12c.

Figura 6.11 - Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG) da suspensão obtida no experimento 7 (a), com destaque para as regiões 1 (b) e 2 (c)



Fonte: (autor).

A presença de fibras micro e nanométricas justifica o fato das suspensões apresentarem

um aspecto turvo, devido à presença de nanofibras em suspensão e também uma certa quantidade de partículas que foram decantadas.

A suspensão obtida no experimento 5, embora tenha apresentado o mesmo aspecto visual da suspensão 3, com partículas em suspensão, não foi possível observar partículas nanométricas nas imagens de microscopia, apenas fibras micrométricas. Provavelmente, a quantidade de nanofibras formadas nesta suspensão foi relativamente menor que na suspensão 3, o que indica que as condições de hidrólise utilizadas neste experimento ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  (60% m/m); 60 min.; razão 1/50; 35°C) não foram suficientes para promover a remoção da celulose amorfa e formação de celulose nanocristalina.

De acordo com Rosa et al. (2010), quanto maior a razão *whisker*/microfibrila melhor é a dispersão e a estabilidade da suspensão aquosa. Desta forma, é possível considerar que a razão de nanofibras/microfibrilas nas suspensões 3 e 5 é menor que nas demais suspensões, uma vez que as suspensões 3 e 5 apesar de conterem nanofibras não apresentaram turbidez, indicando menor estabilidade.

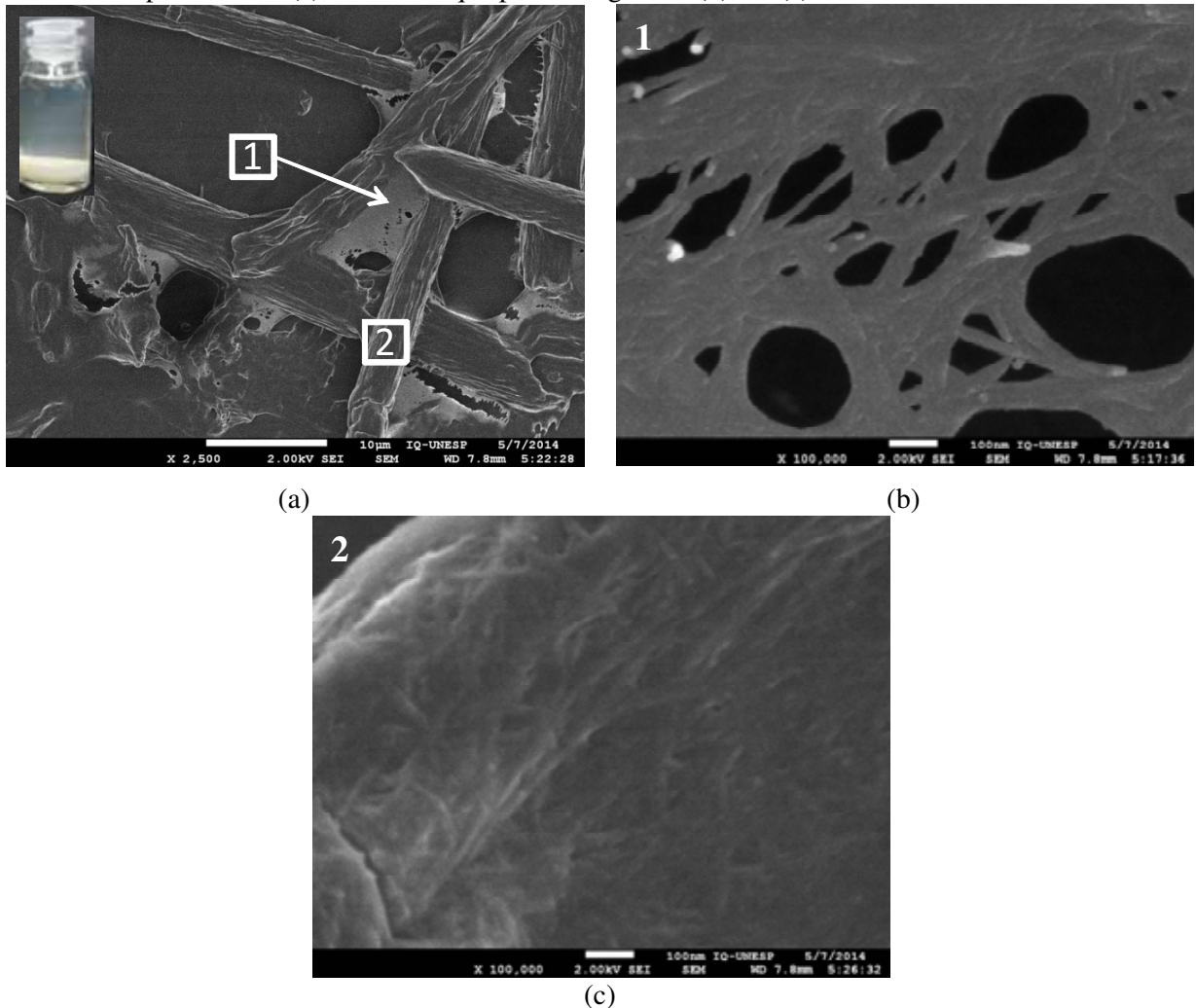
Nas imagens da Figura 6.13, suspensões 6 e 8, é possível verificar a presença de fibras com dimensões entre 13 e 60  $\mu\text{m}$  de comprimento e diâmetro em torno de 3 a 9  $\mu\text{m}$ . Sobre algumas regiões do substrato e, principalmente, sobre a superfície destas fibras micrométricas, (Figura 6.13b e d), foi observado um grande número de nanofibras de celulose.

Estas nanofibras, por estarem em grande quantidade, se sobrepuseram dificultado a ampliação das imagens e, conseqüentemente, a realização de medidas. Portanto, foi possível verificar que as mesmas possuem diâmetros nanométricos e comprimentos variados que ultrapassam 100 nm, como indicado nas imagens das Figuras 6.13d.

As suspensões 6 e 8 apresentaram coloração amarelada, indicando um possível processo de oxidação, o que pode ter inibido a formação de uma rede interconectada de nanofibras como observada para as demais suspensões. Desta forma, as condições destes experimentos, assim como as dos experimentos 1, 2 e 5, foram consideradas como insatisfatórias nesta primeira análise.

Quando se utiliza o processo de hidrólise ácida seguida por ultrasonicação para a obtenção de nanocelulose, o que se espera é a obtenção de nanofibras cristalinas, também chamadas na literatura de nanocristais de celulose, nanocelulose ou simplesmente *whiskers*, os quais apresentam diâmetros menores que 20 nm e comprimento entre 100 e 600 nm (FRONE et al., 2011, ABDUL KHALIL et al., 2012).

Figura 6.12- Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG) da suspensão obtida no experimento 9 (a), com destaque para as regiões 1 (b) e 2 (c)



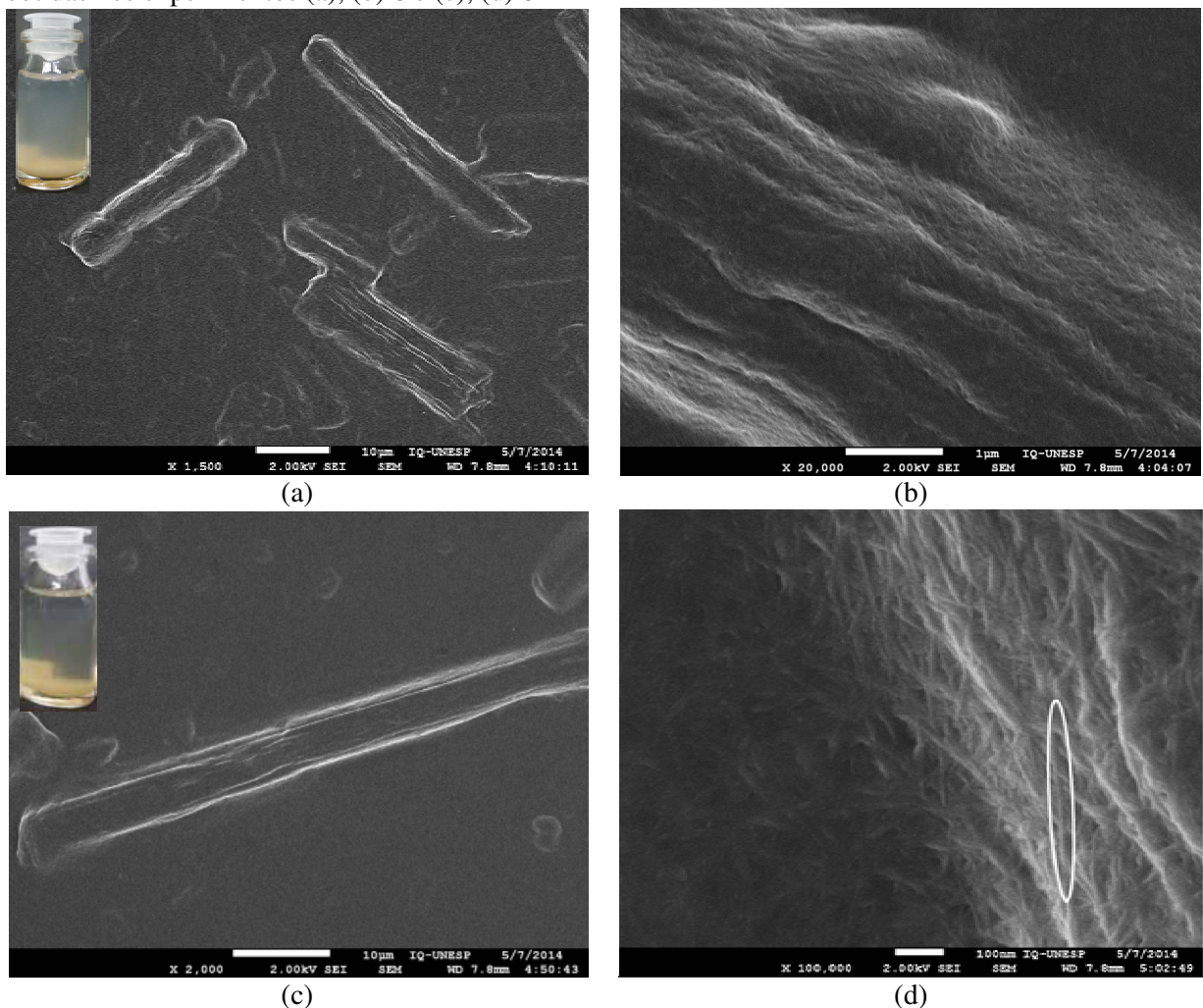
Fonte: (autor).

Com a análise das imagens de microscopia, embora não tenha sido possível realizar medidas sistemáticas do diâmetro e do comprimento, com a consequente determinação da razão de aspecto, foi observado que as partículas obtidas na maioria dos experimentos realizados de acordo com o PE, apresentaram diâmetros (entre 20 e 50 nm), consideravelmente menores que o comprimento (acima de 100 nm).

Por outro lado, também foram observadas fibras micrométricas e uma grande aglomeração de nanofibras. Esta característica pode estar associada a duas peculiaridades do processo de obtenção da nanocelulose. Primeiramente, a suspensão analisada está com uma concentração elevada (diluída 10 vezes), o que faz com que as partículas fiquem aglomeradas dificultando determinar o comprimento das mesmas. Em segundo lugar, o processo de ultrasonicação pode não ter sido suficiente para quebrar todas as cadeias de celulose e promover a desaglomeração das mesmas.

No trabalho de Frone et al. (2011), usando diferentes tempos (10 e 20 min) e intensidades de ultrasonicação (200 W e 400 W), os autores observaram diferenças significativas na dimensão das partículas obtidas. Nas amostras preparadas com tempo e intensidade menores foi verificada a presença de fibras micrométricas e muitas fibras com diâmetro entre 70 e 150 nm. Por outro lado, nas amostras preparadas com maior tempo e intensidade de ultrasonicação não foi detectada a presença de fibras micrométricas e a maioria das fibras apresentaram diâmetros entre 10 e 100 nm.

Figura 6.13 - Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG) das suspensões obtidas nos experimentos (a), (b) 6 e (c), (d) 8



Fonte: (autor).

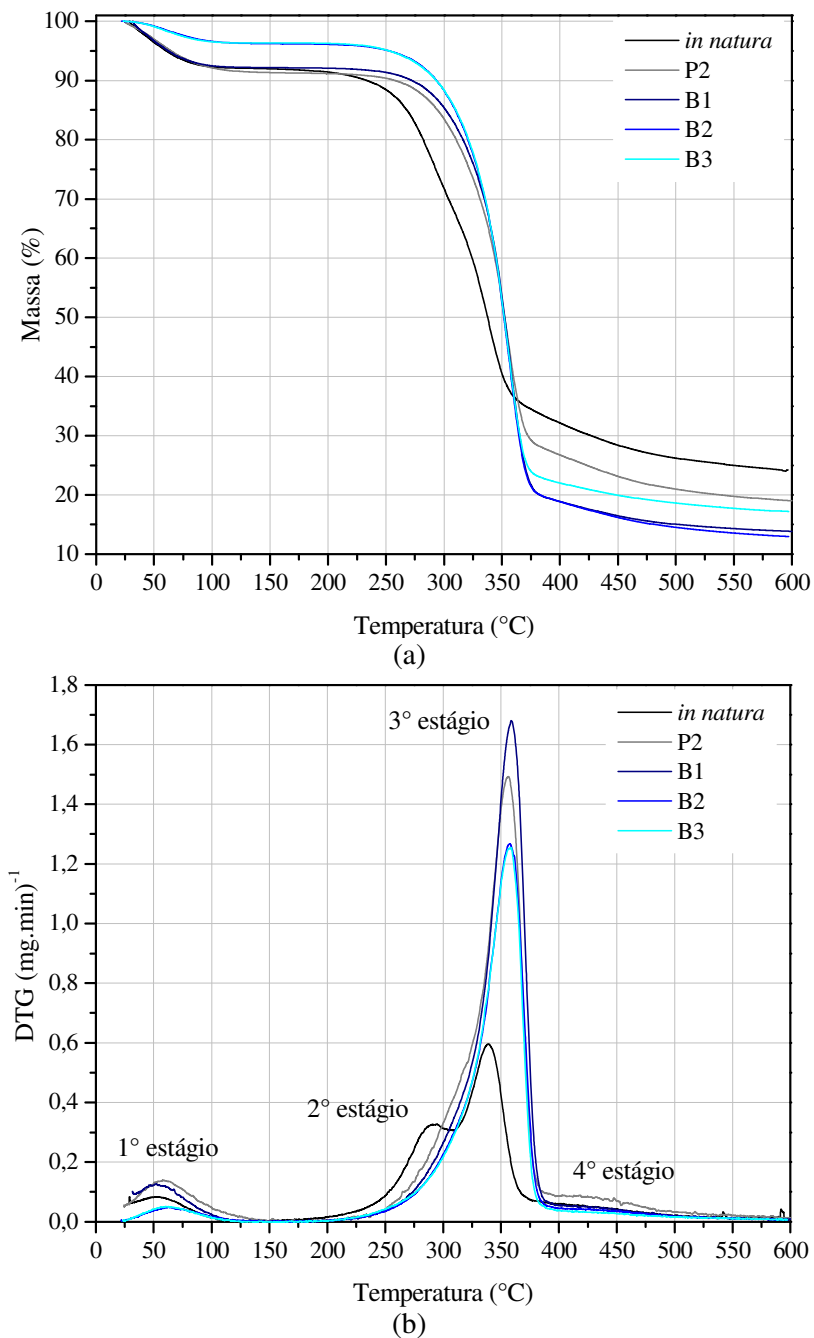
Contudo, apesar dos resultados obtidos no presente trabalho, o tempo e a intensidade de ultrasonicação utilizados (750 W por 5 min) não foram alterados, visto que na metodologia de obtenção dos nanocompósitos, as nanofibras de celulose passarão novamente por processo de ultrasonicação, o que proporcionará homogeneidade na morfologia e desaglomeração das

nanofibras.

### 6.3.4 Termogravimetria (TGA/DTG) das fibras

A estabilidade térmica das fibras de capim-sapê, obtidas na segunda sequência de tratamentos químicos (P2, B1, B2 e B3) foi investigada por termogravimetria e os resultados estão apresentados nos gráficos da Figura 6.14.

Figura 6.14 - Curvas termogravimétricas das fibras *in natura*, alcalinizadas e branqueadas: (a) TGA e (b) DTG, sob atmosfera de N<sub>2</sub>



Fonte: (autor).

Com a análise das curvas de TGA da Figura 6.14a, observa-se que para as fibras de capim-sapê *in natura* a perda de massa ocorre em quatro estágios, enquanto para as fibras tratadas e branqueadas a perda de massa foi caracterizada por três estágios distintos, que podem ser melhor observados nas curvas de DTG (Figura 6.14b).

O primeiro estágio, até aproximadamente 150°C, é referente à vaporização de água absorvida, perda de umidade e de componentes de baixa massa molar como extrativos (ORNAGHI JR. et al., 2014). O segundo estágio representa a decomposição da hemicelulose, pectina e parte da lignina, na faixa entre 175 e 310°C, apresentando um pico em 292°C (SILVÉRIO et al., 2013). Este pico é mais evidente para as fibras *in natura*, desaparecendo nas curvas das fibras após a polpação e branqueamento. O desaparecimento deste pico é um indicativo de que grande parte do material amorfo, em especial a hemicelulose, foi removida após o tratamento de polpação.

Com estes dados é possível justificar também que o aumento no teor de holocelulose observado na análise de composição química das fibras tratadas está relacionado ao aumento do percentual apenas da celulose, uma vez que grande parte da hemicelulose foi removida com o tratamento alcalino.

O terceiro estágio de degradação (entre 200°C e 400°C), conforme descrito na Tabela 6.3, ocorre devido à perda de massa promovida pela decomposição da celulose, através de reações de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas (SILVÉRIO et al., 2013).

Tabela 6.3 - Perda de massa e temperaturas de degradação para as fibras de capim-sapê.

Amostra	Estágios de degradação	$\Delta T$ (°C)	$T_{\text{pico}}$ (°C)	$T_i$ (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo a 600°C (%)
<i>in natura</i>	1°	25-125	55		7,9	24,3
	2°	175-310	292	157	24,5	
	3°	310-375	339		32,8	
	4°	375-600	400		10,2	
<b>P2</b>	1°	25-150	58		8,7	17,8
	3°	200-400	355	200	64,4	
	4°	400-600	425		7,7	
<b>B1</b>	1°	25-125	53		7,8	13,2
	3°	200-400	360	200	73,2	
	4°	400-600	425		5,0	
<b>B2</b>	1°	25-125	65		3,7	13,0
	3°	200-400	360	200	77,3	
	4°	400-600	425		5,8	
<b>B3</b>	1°	25-125	65		3,4	17,2
	3°	200-400	360	200	74,3	
	4°	400-600	425		4,8	

No último estágio, a mudança de inclinação da curva próxima à temperatura de 400°C está relacionada aos processos de decomposição, os quais envolvem reações químicas simultâneas como quebra das ligações C-C da lignina, liberação de água, de CO e de CO<sub>2</sub> (CASTRO, 2010).

Os resíduos obtidos no final do processo de degradação, a aproximadamente 600°C (Tabela 6.3), apresentaram uma redução de acordo com a ascensão dos tratamentos químicos, sendo mais um indicativo da remoção de componentes amorfos pelos tratamentos.

A maior perda de massa ocorreu para todas as fibras no terceiro estágio relativo à degradação da celulose, componente presente em maior quantidade.

A perda de massa no último estágio de degradação das fibras branqueadas, quando comparado às demais fibras, também foi reduzida, devido à remoção da lignina residual, assim como observado no trabalho de Rosa et al. (2010).

A degradação da lignina também ocorre, simultaneamente, nos outros estágios de degradação, sendo que parte dela se mantém como resíduo no final da análise. Isto ocorre pois a lignina tem uma estrutura química complexa, composta por anéis aromáticos fortemente ligados e com alta massa molar, que podem se decompor em uma ampla faixa de temperatura (TEODORO et al., 2011, FIORE; SCALICI; VALENZA, 2014, ORNAGHI JR.; ZATTERA; AMICO, 2014).

Entre as fibras B1, B2 e B3, apesar das diferenças de coloração apresentadas, principalmente entre B1 e B2, não foram observadas diferenças significativas quanto à temperatura inicial de degradação e perda de massa em cada estágio. Isto ocorre pois, de um branqueamento para o outro o teor de lignina removido é baixo, quando comparado ao teor de lignina removido no primeiro branqueamento.

A principal diferença entre os três branqueamentos ocorreu no primeiro estágio de degradação, decorrente da vaporização e remoção da umidade, sendo que a perda de massa neste estágio foi consideravelmente maior para as fibras B1 (7,8%) e praticamente a mesma para as fibras B2 (3,7%) e B3 (3,4%).

### **6.3.5 Termogravimetria (TGA/DTG) dos NCC**

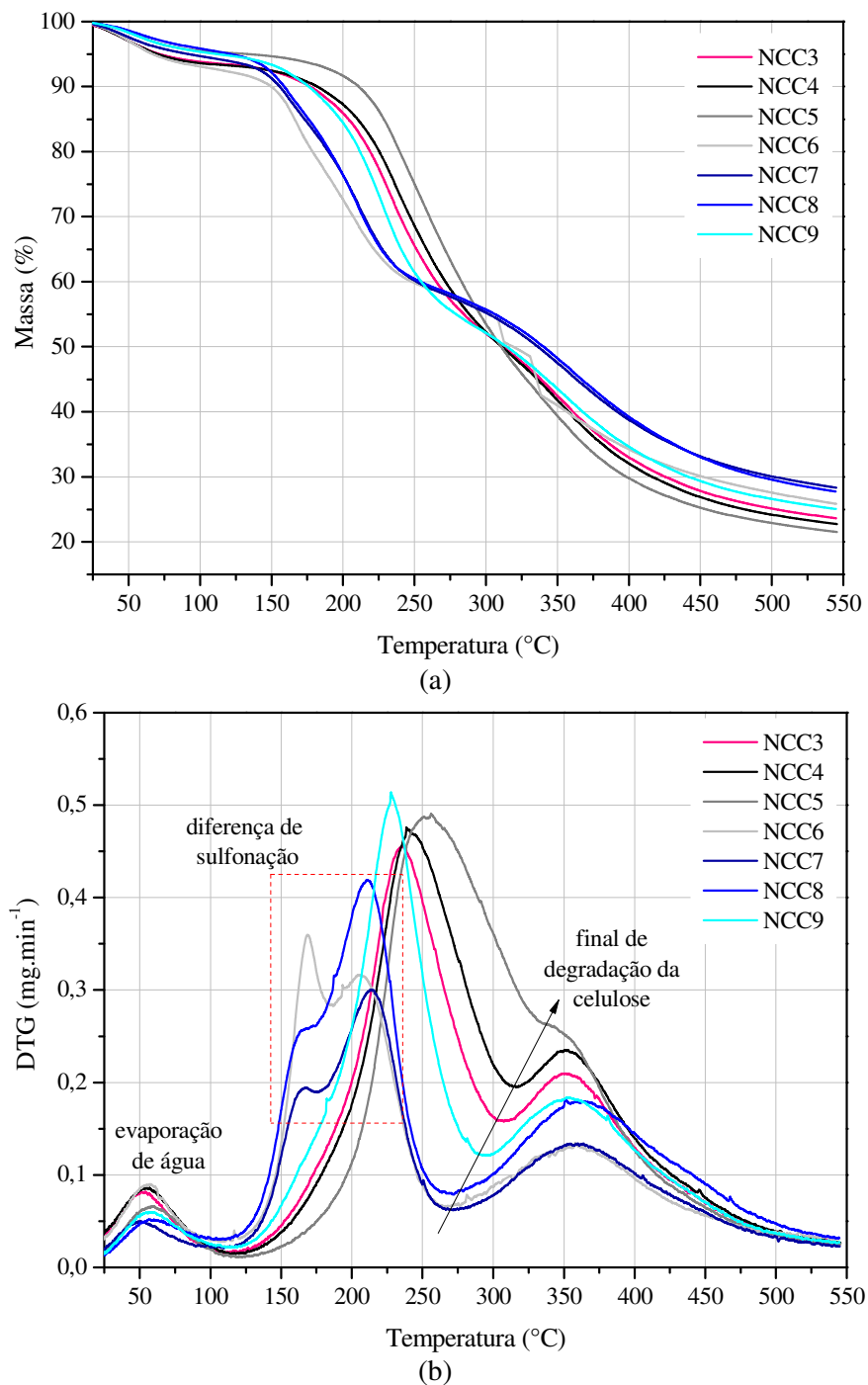
A decomposição térmica dos NCC apresentou diferenças significativas quando comparada às fibras de sapê *in natura* e tratadas quimicamente. Este mesmo comportamento foi observado na obtenção de nanocelulose a partir das fibras de cânhamo e do sabugo de milho, nos trabalhos de Kargarzadeh et al. (2012) e Silvério et al. (2013), respectivamente.



As curvas termogravimétricas das suspensões de nanocelulose obtidas seguindo o PE estão dispostas na Figura 6.15, e os parâmetros térmicos calculados estão dispostos nas Tabelas 6.4 e 6.5.

As suspensões apresentaram perda de massa em três estágios distintos, identificados pelas quedas na curva de TGA e pelos picos nas curvas de DTG, e temperaturas iniciais de degradação em torno de 75 a 83°C, abaixo da  $T_i$  das fibras branqueadas (B3).

Figura 6.15 - Curvas termogravimétricas dos NCC: (a) TGA e (b) DTG, sob atmosfera de  $N_2$



Fonte: (autor).

A redução da estabilidade térmica dos NCC comparada às fibras B3 está relacionada à presença de lignina residual nas fibras (ROSA et al., 2010) e/ou à presença de grupos sulfatos, que promovem reações de desidratação, pois liberam água e catalisam as reações de degradação da celulose (TEIXEIRA et al., 2010a; KARGARZADEH et al., 2012; SILVÉRIO et al., 2013). Contudo é possível afirmar que em todas as condições de hidrólise (com excessão dos experimentos 1 e 2) ocorreu a sulfonação.

Tabela 6.4 - Perda de massa e temperaturas de degradação para as nanofibras de celulose obtidas pelo PE.

Amostra	$\Delta T$ (°C)	$T_{\text{pico}}$ (°C)	$T_i$ (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo a 550°C (%)
NCC3	25-120	52	120	6,6	23,6
	120-310	235		43,1	
	310-550	352		26,7	
NCC4	25-125	56	125	6,9	22,7
	120-315	242		43,9	
	315-550	351		26,5	
NCC5	25-125	59	125	4,9	21,6
	125-335	254		51,9	
	335-550	-		21,7	
NCC6	25-108	57	108	7,8	25,8
	108-188	169		15,4	
	188-278	208		19,3	
	278-550	358		31,7	
NCC7	25-117	50	117	5,6	28,3
	117-175	167		9,9	
	175-271	214		26,4	
	271-550	400		29,7	
NCC8	25-114	59	114	4,5	27,8
	114-175	-		10,2	
	175-270	211		26,7	
	270-550	364		30,8	
NCC9	25-117	57	117	5,2	25,1
	117-295	229		42,1	
	295-550	355		27,7	

O primeiro estágio de degradação, devido à evaporação de água, ocorre para todas as amostras em um intervalo bem definido entre 25°C e 125°C, e corresponde a uma perda de massa que varia entre 4,5% (NCC8) a 7,8% (NCC6).

O segundo estágio, que se inicia entre 108°C e 125°C, está relacionado à degradação térmica da celulose. Contudo, para os NCC6, NCC7 e NCC8 são observados dois picos distintos, intervalo de temperatura entre 108°C e 278°C.

Esta duplicidade de picos está relacionada à diferença de sulfonação da celulose, o que faz com que a degradação da mesma ocorra em dois estágios distintos. O primeiro estágio,

que ocorre à temperaturas mais baixas (108°C a 188°C), refere-se à degradação das regiões mais acessíveis da celulose, nas quais há maior presença de grupos sulfatos, e o segundo corresponde às regiões mais cristalinas da celulose, mais dificilmente acessadas pelo ácido (TEODORO et al. 2011; SILVÉRIO et al., 2013).

As amostras que apresentaram um ou os dois picos de degradação da celulose mais deslocados para a esquerda, como as suspensões dos experimentos 6, 7, 8 e 9, foram mais afetadas pelo ácido sulfúrico. Isto justifica também a coloração amarelada das suspensões 6 e 8, que apesar de apresentarem a mesma quantidade de lignina residual das outras amostras, foram obtidas em condições de hidrólise mais severas (concentração de ácido, tempo de hidrólise e razão fibra/solução).

Contudo, é possível afirmar que menor  $T_i$  de degradação, não necessariamente indica sulfonação mais efetiva, uma vez que a mesma também sofre interferência devido à presença de lignina residual.

Desta forma, as melhores condições de hidrólise com base nos dados de degradação são aquelas que apresentaram valores intermediários para  $T_i$  de degradação e com apenas um pico de degradação da celulose (sulfonação homogênea), que são os NCC obtidos nos experimentos 3, 4 e 9.

O terceiro e último estágio de degradação, que ocorreu para todas as amostras acima de 278°C, está relacionado à degradação de resíduos carbonáceos e/ou presença de cinzas (BARUD et al., 2011). A perda de massa neste estágio variou de 21,7% para os NCC5 a 31,7% para os NCC6.

A temperatura de cada evento térmico, assim como os dados de perda de massa e resíduo estão apresentados na Tabela 6.4, na qual é possível observar que todas as suspensões apresentaram valores próximos para a temperatura inicial de degradação (114 a 125°C) e para o teor de resíduo a 550°C (21 a 28%, aproximadamente).

As temperaturas de degradação para as nanofibras de celulose no intervalo de 5-75% de degradação, apresentadas na Tabela 6.5, foram analisadas com o objetivo de associar a estabilidade térmica das suspensões com as condições da hidrólise ácida.

É possível observar que em 5% de degradação, os NCC obtidos nos experimentos 3, 4, 6 e 7 apresentaram perda de massa em temperaturas mais baixas (66°C a 90°C), que nos demais experimentos, indicando uma menor estabilidade térmica destas amostras.

A diferença de sulfonação observada para os NCC6, NCC7 e NCC8 fez com que 25% da amostra fosse degradada a temperaturas mais baixas que nos demais experimentos, indicando que 25% da amostra sofreu sulfonação mais efetiva. Por outro lado, 50% de

degradação ocorreu em temperaturas ligeiramente mais elevadas para estes NCC, ou seja, em 50% do material a hidrólise não foi efetiva.

Tabela 6.5 - Parâmetros de degradação para a nanocelulose obtidos das curvas de TGA.

Amostra	Temperatura (°C)			
	5% degradação	25% degradação	50% degradação	75% degradação
NCC3	<b>71,38</b>	229,87	312,06	<b>503,58</b>
NCC4	<b>70,03</b>	236,32	311,22	<b>481,36</b>
NCC5	132,99	250,03	310,71	<b>454,38</b>
NCC6	<b>66,87</b>	<b>193,34</b>	<b>319,11</b>	545,16
NCC7	<b>91,68</b>	<b>203,41</b>	<b>336,41</b>	545,06
NCC8	121,37	<b>203,18</b>	<b>340,30</b>	544,74
NCC9	111,62	222,05	314,61	544,94

Analisando as temperaturas para 75% de degradação foi observado que os NCC3, NCC4 e NCC5 apresentaram a menor estabilidade térmica, com uma redução máxima de 91°C para os NCC5.

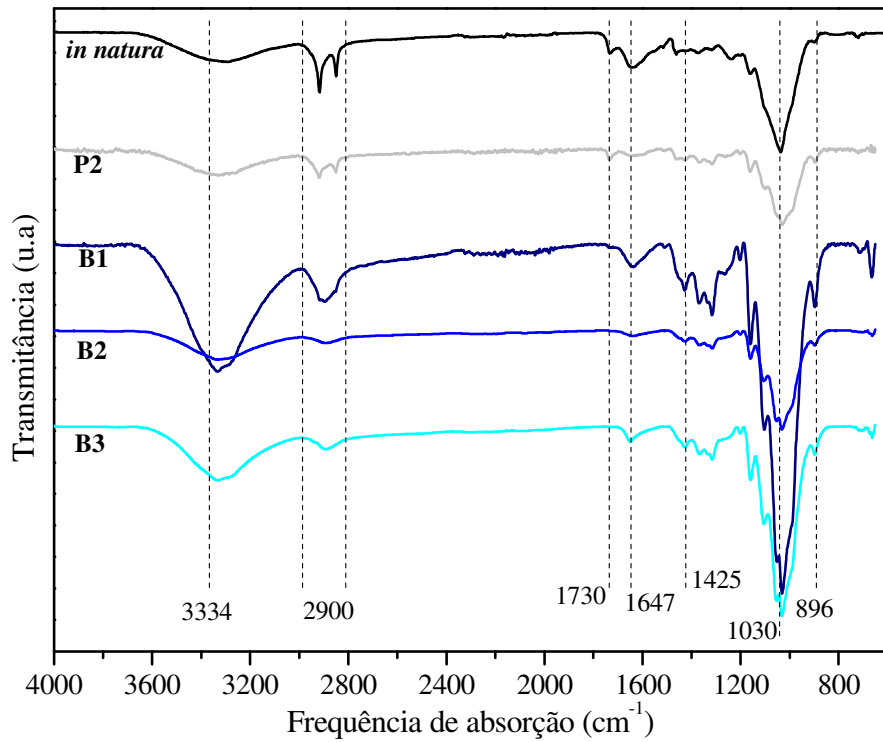
Este estudo do processo de degradação dos NCC é importante, pois fornece informações sobre o intervalo de temperatura no qual a nanocelulose apresenta estabilidade térmica, para que desta forma possa ser utilizada como reforço de materiais compósitos e/ou nanocompósitos (ROMANZINI et al., 2012, MILANESE; CIOFFI; VOORWALD, 2011).

### 6.3.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das fibras e dos NCC

Nas Figuras de 6.16 e 6.17 estão apresentados os espectros de FTIR para as fibras de capim-sapê *in natura*, P2, B1, B2 e B3 e para as nanofibras de celulose obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida, seguindo o PE.

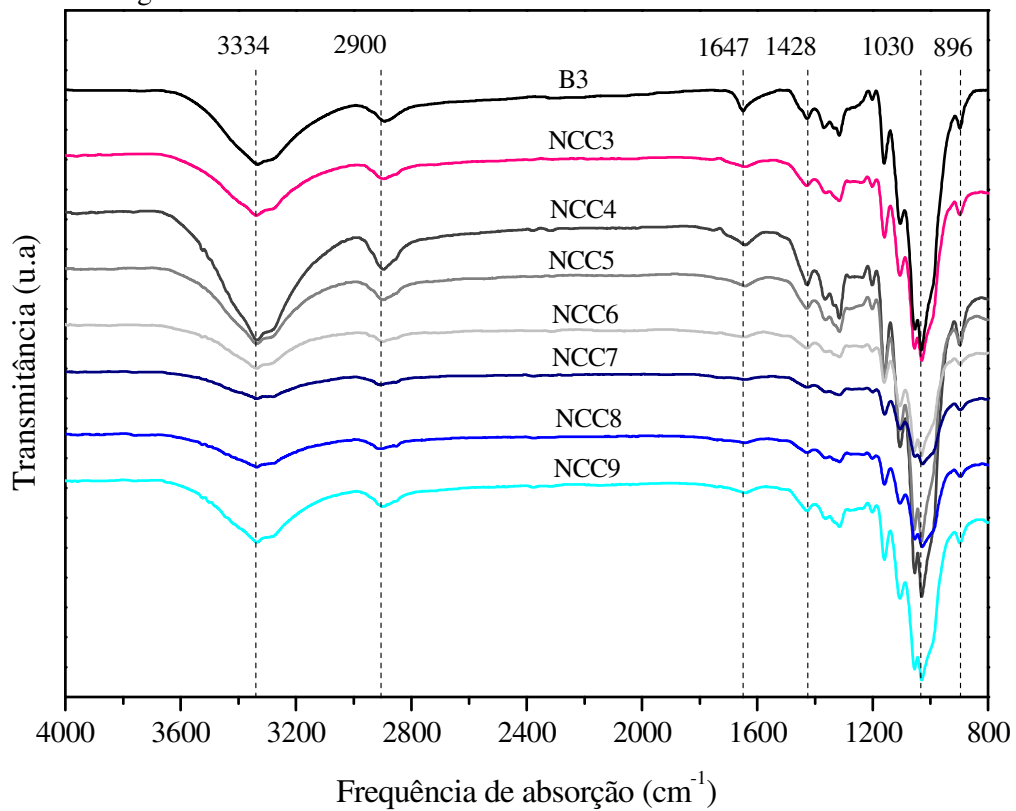
Em todos os espectros é possível destacar duas regiões principais de absorção. A primeira no intervalo de 2800-3600  $\text{cm}^{-1}$  e a segunda entre 750-1750  $\text{cm}^{-1}$ . Nessas regiões estão os números de onda relacionados às principais interações entre a radiação e os grupos funcionais, sendo possível obter informações sobre as mudanças químicas que ocorrem durante os tratamentos (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011).

Figura 6.16 - Espectros no Infravermelho para as fibras de capim-sapê *in natura*, P2, B1, B2 e B3.



Fonte: (autor).

Figura 6.17 - Espectros no Infravermelho para a nanocelulose de capim-sapê para diferentes condições de hidrólise ácida seguindo o PE



Fonte: (autor).

Para facilitar o entendimento dos gráficos e identificar as principais frequências de absorção relativas às absorções significativas para as fibras lignocelulósicas, foi construída a Tabela 6.6. Podem ser encontradas as principais vibrações e a respectiva frequência de absorção para diferentes fibras lignocelulósicas encontradas na literatura, as quais foram alcalinizadas, branqueadas e hidrolisadas para a obtenção de celulose nanocristalina.

No comprimento de onda de  $3334\text{ cm}^{-1}$  tem-se a presença de uma banda larga no espectro de todas as fibras, que corresponde ao estiramento assimétrico da ligação de grupos O-H livres presentes na celulose e grupos O-H que correspondem às ligações de hidrogênio intra e intermoleculares presentes na celulose e água adsorvida. Esta banda aparece com maior intensidade no espectro das fibras branqueadas B1 e B3, devido à maior exposição da celulose nestas fibras. Para as nanofibras de celulose, esta banda larga é mais evidente no espectro dos NCC4 e NCC9, indicando a maior exposição da celulose.

Tabela 6.6 - Principais vibrações observadas para as fibras de capim-sapê e para outras fibras da literatura.

Comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Comprimento de onda capim-sapê ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de vibração	Referência
3500-3200	3334	Estiramento da ligação O-H da celulose/água absorvida	MANDAL; CHAKRABARTY, 2011; SHELTAMI et al., 2012; JANOBI et al., 2009; KARGARZADEH et al., 2012; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010b
2868- 2970	2900	Estiramento assimétrico da ligação C-H, presente na celulose e hemicelulose	MANDAL; CHAKRABARTY, 2011; SHELTAMI et al., 2012; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010b; JANOBI et al., 2009; ROSA et al., 2012; KASYAPI et al., 2013
1730-1737	1730	estiramento da ligação C=O do grupo acetil ou ligações éster do grupo carboxílico da hemicelulose	MANDAL; CHAKRABARTY, 2011; JANOBI et al., 2009; KARGARZADEH et al., 2012; SHELTAMI et al., 2012
1650-1620	1647	Deformação angular do grupo OH da celulose/água absorvida	MANDAL; CHAKRABARTY, 2011; SHELTAMI et al., 2012; JANOBI et al., 2009; KARGARZADEH et al., 2012
1430-1420	1428	Deformação angular simétrica do grupo $\text{CH}_2$ e deformação angular da ligação C-O e C-H presente em polissacarídeos	JANOBI et al., 2009; KARGARZADEH et al., 2012; KARGARZADEH et al., 2015
1028-1161	1030	Estiramento da ligação C-O e deformação angular da ligação C-H	KARGARZADEH et al., 2015
895-902	896	Ligações $\beta$ -glicosídicas entre unidades de glucose da celulose e/ou deformação angular da ligação C-H	JANOBI et al., 2009; SHELTAMI et al., 2012; MANDAL; CHAKRABARTY, 2011

A absorção na região do espectro entre 3000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  apresenta uma mudança de comportamento para as fibras branqueadas, quando comparadas às fibras *in natura* e P2, devido ao desaparecimento da banda bi-partida, sendo um indicativo da remoção de hemicelulose, assim como observado nas análises de composição química e termogravimetria apresentadas anteriormente (KASYAPI; CHAUDHARY; BHOWMICK, 2013).

A banda em 1730  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao estiramento da ligação C=O do grupo éster acetil urônico da hemicelulose e/ou referente às ligações éster dos grupos carboxílicos presentes principalmente na hemicelulose. O desaparecimento desta banda nas fibras branqueadas e nos NCC é um indicativo da remoção de hemicelulose com os tratamentos químicos.

No comprimento de onda próximo a 1647  $\text{cm}^{-1}$ , a banda é decorrente da deformação angular do grupo OH da água presente na celulose (KARGARZADEH et al., 2012; JANOABI et al., 2009; MANDAL; CHAKRABARTY, 2011), esta banda é mais evidente para as fibras *in natura*, B1 e B3 e torna-se pouco evidente no espectro dos NCC.

A banda entre 1425  $\text{cm}^{-1}$  e 1428  $\text{cm}^{-1}$  está associada à deformação angular simétrica do grupo  $\text{CH}_2$  e aparece no espectro das fibras branqueadas e das nanofibras de celulose (JANOABI et al., 2009; KARGARZADEH et al., 2012).

Na região entre 1028 e 1059  $\text{cm}^{-1}$ , a banda em 1030  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da ligação C-O-C do anel de pirose (ROSA et al., 2012; KARGARZADEH et al., 2012).

A banda próxima a 896  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração das ligações  $\beta$ -glicosídicas entre a unidade de glucose da celulose (KASYAPI; CHAUDHARY; BHOWMICK, 2013). Esta mesma banda foi observada para as fibras de cânhamo e bagaço nos trabalhos de Janoobi et al. (2009) e Mandal, Chakrabarty (2011), respectivamente. A presença desta banda nos espectros das nanofibras é interessante, pois pode indicar que não houve perda de material celulósico durante a hidrólise ácida.

As diferenças nos espectros de FTIR entre as fibras de capim sapê e os NCC ilustram a eficiência do processo de extração da nanocelulose, usando como precursor a fibra de capim-sapê três vezes branqueadas.

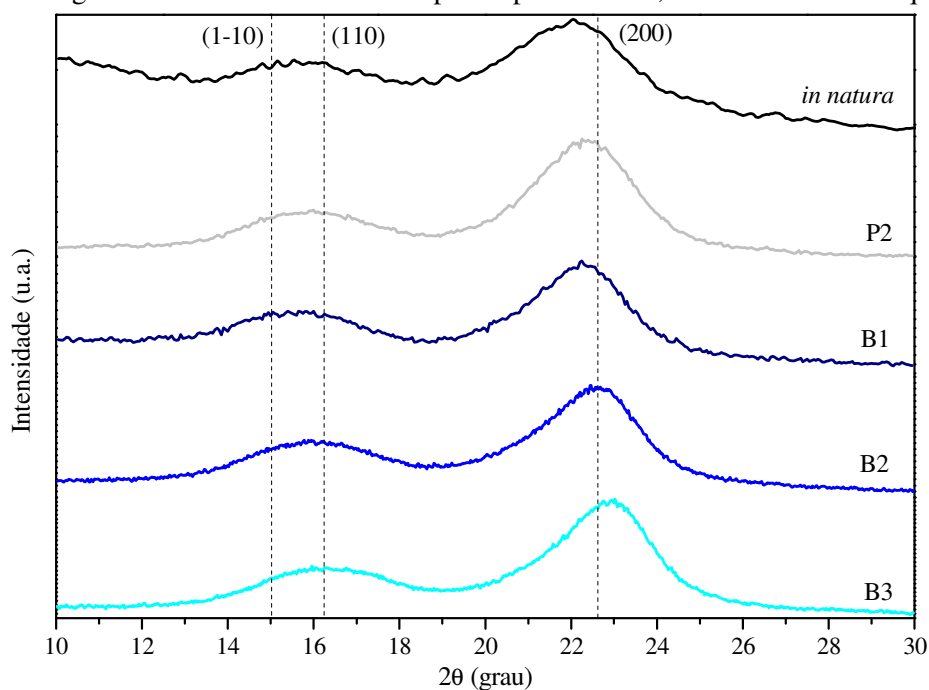
Entre os espectros dos NCC obtidos em diferentes condições de hidrólise ácida não foram observadas mudanças significativas. Sendo que todos os espectros são semelhantes aos espectros dos *whiskers* de celulose extraídos das fibras de sisal e linho nos trabalhos de Siqueira, Bras, Dufresne (2010b) e Qua et al. (2011), respectivamente.

### 6.3.7 Difração de Raios X das fibras e dos NCC

Os difratogramas de Raios X das fibras de capim-sapê *in natura* e tratadas, e das nanofibras estão apresentados nas Figuras 6.18 e 6.19.

Para todas as amostras foi observada a ocorrência de dois picos intensos, próximos aos valores de  $2\theta \approx 16^\circ$  e  $22^\circ$ . Os picos em  $2\theta \approx 16^\circ$  correspondem aos planos cristalográficos, sobrepostos (1-10) e (110) e os picos em  $2\theta \approx 22^\circ$  correspondem ao plano (200). Estes picos cristalográficos são característicos de materiais semicristalinos, tais como as fibras lignocelulósicas (GUIMARÃES et al., 2010), sendo que o pico em  $2\theta \approx 22^\circ$  é característico do polimorfismo cristalino da celulose I $_{\beta}$  (MARTINS et al., 2011; FRENCH et al., 2013).

Figura 6.18 - Difratogramas de Raios X: fibra de capim-sapê *in natura*, alcalinizadas e branqueadas



Fonte: (autor).

É possível observar que a posição dos picos não estão totalmente de acordo com os valores teóricos para os planos cristalinos (1-10), (110) e (200) em  $2\theta \approx 14,88^\circ$ ,  $16,68^\circ$  e  $22,9^\circ$ , respectivamente. Esse deslocamento dos picos pode ocorrer devido a diferentes fatores, como variações do tamanho do cristalito devido a diferentes forças compressivas no cristal e na célula unitária. Diferenças na largura e altura do pico podem ser atribuídas a uma gama de orientações em direções distintas (FRENCH et al., 2013).

Os dois picos em  $2\theta$  próximo a  $16^\circ$  são melhores visualizados em difratogramas de fibras lignocelulósicas com alto teor de celulose, tais como curauá, algodão e linho



(ORNAGHI JR.; ZATTERA; AMICO, 2014). Para outras fibras lignocelulósicas, como no caso do capim-sapê, é possível visualizar a presença de apenas um pico. Os picos ficam sobrepostos, pois a celulose fica encoberta por constituintes amorfos e não celulósicos, tais como lignina, hemicelulose e celulose amorfa (SPINACÉ et al., 2009).

Os valores do índice de cristalinidade (IC), tamanho do cristalito perpendicular a cada um dos três planos principais (L) e a distância interplanar (*d-spacing*) para cada plano cristalográfico do capim-sapê foram calculados e estão apresentados na Tabela 6.6. Os planos cristalográficos (1-10), (110) and (200) estão identificados com os índices 1, 2 e 3, respectivamente.

Os valores de *d-spacing* são importantes pois podem fornecer informações sobre mudanças no tipo de celulose ( $I\alpha$  e  $I\beta$ ), uma vez que as estruturas cristalinas são diferentes (triclínica e monoclínica). O tamanho do cristalito (L) é um indicativo da rigidez do material e varia de acordo com o teor de celulose (WADA; OKANO, 2001).

Tabela 6.7 - Parâmetros de cristalinidade das fibras de capim-sapê após os diferentes tratamentos químicos.

Amostra	d-spacings (nm)			Tamanho do cristalito (nm)			IC (%)
	d1	d2	d3	L1	L2	L3	
<i>in natura</i>	0,59	0,55	0,40	8,30	5,52	3,23	39,85
<b>P2</b>	0,59	0,54	0,40	5,94	5,06	3,31	64,21
<b>B1</b>	0,59	0,55	0,40	5,33	4,88	3,79	61,90
<b>B2</b>	0,58	0,54	0,39	5,14	4,94	3,63	63,31
<b>B3</b>	0,57	0,52	0,39	5,34	6,22	3,59	62,25

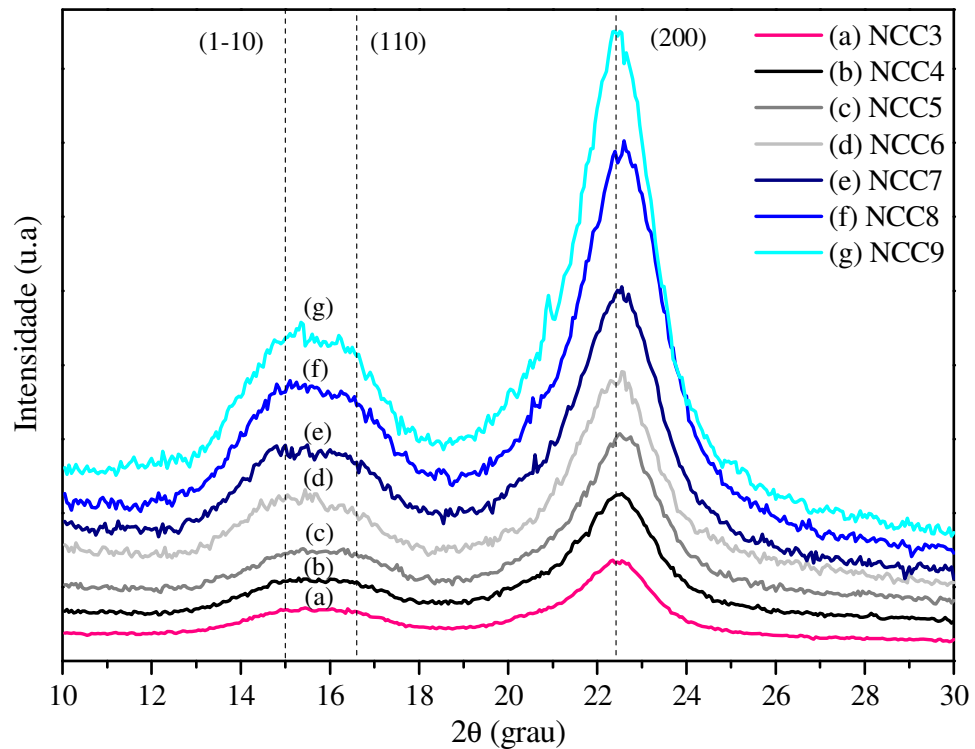
Os valores de *d-spacing* para os três planos (d1, d2 e d3) permaneceram praticamente inalterados até o B1, sendo um importante indicativo de que os tratamentos atuam na remoção dos componentes amorfos sem, portanto, alterar a estrutura cristalina da celulose.

Os valores de L sofreram variações com o avanço dos tratamentos químicos para os planos (1-10) e (110), e permaneceram inalterados para o plano (200),

O aumento no índice de cristalinidade das fibras tratadas (P2, B1, B2 e B3), quando comparado às fibras *in natura*, ocorre devido à diminuição de constituintes amorfos não celulósicos que foram removidos com os tratamentos químicos.

Analisando os valores do índice de cristalinidade das fibras *in natura* e P2 verifica-se que, assim como observado nos resultados de composição química e nos valores de massa específica, o tratamento alcalino foi efetivo na remoção de material amorfo, apresentando um aumento no índice de cristalinidade das fibras P2, quando comparados com o aumento para as fibras após cada etapa de branqueamento.

Figura 6.19 - Difratomogramas de Raios X: celulose da fibra de capim-sapê após hidrólise ácida



Fonte: (autor).

Entre as fibras B1, B2 e B3, a diferença entre os índices de cristalinidade não foi expressiva, pois assim como reportado nos resultados de análise térmica, a quantidade de lignina removida de um branqueamento para o outro é pequena.

Os difratogramas dos NCC apresentados na Figura 6.19, apresentam os mesmos picos referentes aos planos cristalográficos (1-10), (110) e (200) observados para as fibras de capim-sapê nas condições *in natura* e tratadas, significando que o processo de hidrólise ácida, assim como os tratamentos químicos, não alterou significativamente a estrutura cristalina da celulose.

Na Tabela 6.8 estão apresentados os valores de *d-spacing* e do tamanho do cristal ( $L$ ), assim como os índices de cristalinidades para os NCC obtidos seguindo o PE, ou seja, sob diferentes condições de hidrólise ácida.

Os valores da distância interplanar, para os três planos cristalográficos, não sofreram alterações significativas com as mudanças dos parâmetros de hidrólise. Os valores obtidos para os NCC são similares aos valores determinados para celulose microcristalina (*Cladophora sp.*) tratada com ácido sulfúrico 60% (m/m) no trabalho de Wada e Okano (2001).

Comparando os valores da distância interplanar dos NCC com os da fibra B3 é possível

verificar que o processo de hidrólise proporcionou um aumento discreto nos valores de *d-spacing* para os planos (1-10) e (110).

O tamanho dos cristalitos, por outro lado, foram mais efetivamente afetados de acordo com as condições de hidrólise, em especial no plano (110) onde L variou de 5,28 nm até 8,39 nm.

Tabela 6.8 - Índice de cristalinidade (IC) dos NCC obtidos seguindo o PE.

Amostra	<i>d-spacings</i> (nm)			Tamanho do cristalito (nm)			IC (%)
	d1	d2	d3	L1	L2	L3	
NCC3	0,59	0,54	0,40	5,37	5,95	4,68	<b>66,81</b>
NCC4	0,59	0,54	0,39	5,62	6,41	4,23	64,84
NCC5	0,59	0,54	0,39	5,08	6,61	4,34	64,63
NCC6	0,60	0,55	0,39	5,48	5,28	4,26	60,63
NCC7	0,60	0,54	0,39	5,51	8,39	4,23	60,54
NCC8	0,59	0,54	0,39	5,27	6,17	4,28	64,86
NCC9	0,59	0,54	0,40	5,27	7,17	4,84	<b>65,45</b>
<b>B3</b>	0,57	0,52	0,39	5,34	6,22	3,59	62,25

Após a hidrólise ácida, espera-se que domínios amorfos da celulose sejam removidos e, portando, o índice de cristalinidade em geral tende a aumentar. Nas suspensões de NCC obtidas nos experimentos 6 e 7 a cristalinidade diminuiu, indicando que as condições destes experimentos proporcionaram degradação de parte da celulose cristalina.

A degradação da celulose ocorrida nos experimentos 6 e 7 também pode ser observada de acordo com os dados de degradação térmica apresentados anteriormente, visto que os NCC6 e NCC7 apresentaram degradação da celulose em dois estágios distintos que ocorreram em temperaturas inferiores às dos outros experimentos.

Nos demais experimentos, os maiores índices de cristalinidade foram observados para os NCC3 (66,81%) e NCC9 (65,45%). Os NCC obtidos nestes dois experimentos também apresentaram os melhores resultados na análise de TGA.

No trabalho de Rosa et al. (2010), o tempo de hidrólise afetou o grau de cristalinidade, sendo que amostras hidrolisadas por 120 min apresentaram o maior índice de cristalinidade (65,9%), enquanto que com o aumento do tempo para 150 e para 180 min as amostras apresentaram uma redução da cristalinidade para 62,2 e 62,5%, respectivamente. Segundo os autores isto ocorre, pois o tempo prolongado de hidrólise não remove apenas os domínios amorfos mas também destrói parcialmente os domínios cristalinos.

Outro parâmetro importante que afeta o grau de cristalinidade das nanofibras de celulose é o método de secagem da amostra, que pode provocar o aglomeração das partículas através de ligações de hidrogênio e ligações cruzadas (MARTINS et al., 2011).

Martins et al. (2011), em seu trabalho de obtenção de *whiskers* de celulose a partir do algodão, estudaram o efeito do tipo de secagem na cristalinidade e na estabilidade térmica dos *whiskers*. A suspensão foi seca em estufa convencional, estufa de circulação de ar e pelo método de liofilização. Na análise dos difratogramas de Raios X dos *whiskers* secos das três diferentes formas foi observado que a cristalinidade do material seco em estufa convencional foi em torno de 14% abaixo do valor calculado para os *whiskers* secos pelos demais métodos, assim como a estabilidade térmica foi reduzida.

Desta forma, é possível afirmar que os valores dos índices de cristalinidade das amostras após a hidrólise estão relacionados não apenas à eficácia do processo de hidrólise, mas também ao método de secagem utilizado (estufa convencional), que tende a aglomerar as nanofibras de celulose.

No presente trabalho, a aglomeração das partículas neste estágio não foi um problema visto que as mesmas foram novamente ultrasonicadas, juntamente com o solvente DMF, para a formação de uma suspensão homogênea antes de serem adicionadas ao polímeros para a confecção dos nanocompósitos.

#### 6.4 DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE ÁCIDA

Considerando todos os resultados para as 9 suspensões obtidas de acordo com o PE, resumidos na Tabela 6.9, foi realizada uma análise comparativa de forma a determinar a condição de hidrólise que proporcionou os melhores resultados quanto à obtenção de NCC.

Analisando quanto à concentração do ácido utilizado, tem-se que para 50% (m/m) só foi possível obter suspensão nas condições mais severas de tempo (75 min) e temperatura (60°C) (experimento 3), ainda assim a suspensão não apresentou boa estabilidade quanto à decantação das partículas.

Tabela 6.9 - Comparação entre as principais propriedades da nanocelulose obtidas sob diferentes condições de hidrólise.

Exp	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> % (m/m)	Tempo (min)	Razão (fibra/sol.)	Temp. (°C)	Ti (°C)	Ic (%)	Aparência	Estabilidade
1	50	30	1/15	35	-	-	transparente	-
2	50	60	1/20	55	-	-	transparente	-
<b>3</b>	<b>50</b>	<b>75</b>	<b>1/50</b>	<b>60</b>	<b>120</b>	<b>66,6</b>	<b>turva</b>	<b>ruim</b>
<b>4</b>	<b>60</b>	<b>30</b>	<b>1/20</b>	<b>60</b>	<b>125</b>	<b>64,0</b>	<b>turva</b>	<b>boa</b>
5	60	60	1/50	35	125	64,1	turva	ruim
6	60	75	1/15	55	108	60,4	turva/amarelada	boa
7	64	30	1/50	55	117	59,6	turva	boa
8	64	60	1/15	60	114	63,5	turva/amarelada	boa
<b>9</b>	<b>64</b>	<b>75</b>	<b>1/20</b>	<b>35</b>	<b>117</b>	<b>64,5</b>	<b>turva</b>	<b>boa</b>

Com o aumento da concentração de ácido para 60% (m/m), experimentos 4, 5 e 6, foi possível obter NCC apenas nos experimentos 4 e 6. Contudo, considerando que, no experimento 6 a coloração da suspensão foi amarelada, assim como o índice de cristalinidade e a estabilidade térmica foram menores, devido à degradação da celulose durante a hidrólise, é possível concluir que a melhor condição entre os experimentos realizados foi a do experimento 4.

Condições muito severas que degradam a celulose não são interessantes no processo de obtenção de nanofibras, pois a degradação ocorre também nas regiões cristalinas, as quais possuem melhores propriedades térmicas e mecânicas, devido à alta cristalinidade e razão de aspecto.

Dentre as suspensões obtidas com concentração de ácido sulfúrico de 64% (m/m), experimentos 7, 8 e 9, a melhor condição foi a do experimento 9, por apresentar uma suspensão turva, com o maior índice de cristalinidade (64,5%), maior temperatura inicial de degradação (117°C) e o não surgimento de ombro no pico de degradação da celulose, o que indica uma sulfonação mais homogênea (TEODORO et al., 2011).

Portanto, foi possível concluir que as melhores suspensões foram as obtidas nos experimentos 3, 4 e 9.

Estas suspensões foram então caracterizadas quanto ao tamanho, distribuição e estabilidade das partículas com a análise de espalhamento dinâmico de luz (DLS), que será apresentada nos itens 6.4.1 e 6.4.2.

#### **6.4.1 Distribuição do tamanho dos NCC em suspensão obtidos nas melhores condições do PE**

A técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) foi utilizada com o objetivo de obter uma distribuição estatística das partículas de NCC em suspensão.

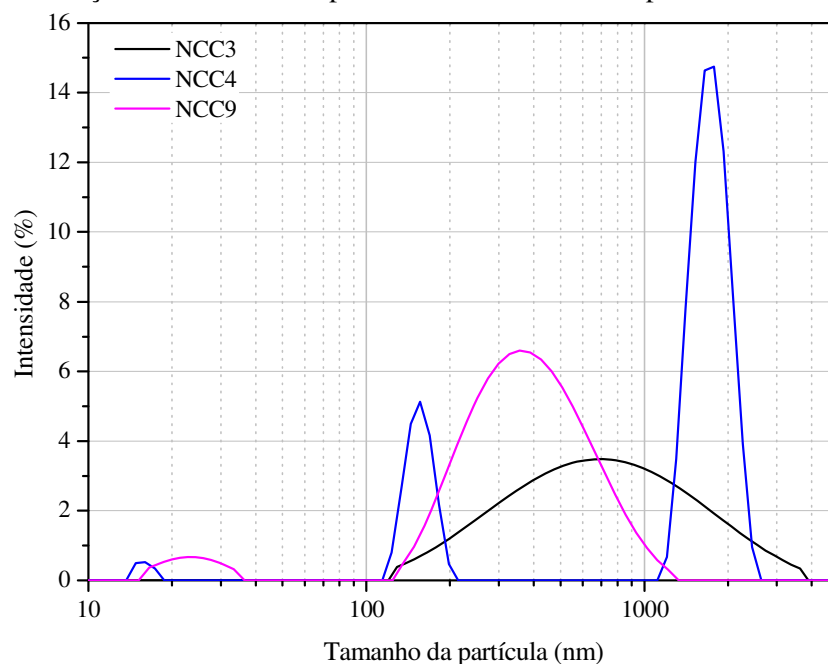
É importante ressaltar que, as medidas realizadas por DLS consideram todas as partículas como sendo esféricas e os valores obtidos dependem da orientação das fibras no fluido. Como a nanocelulose obtida neste trabalho possui uma morfologia alongada, observada nas imagens de MEV-FEG, os valores que serão discutidos são aproximações dos valores reais, e são importantes a título de comparação entre as diferentes amostras (FRONE et al., 2011).

Os valores obtidos por DSL são na maioria dos casos maiores que os valores reais e/ou obtidos por microscopia. Esta diferença ocorre pois, na análise de microscopia são realizadas

medidas físicas das partículas secas, enquanto que por DSL é medido o diâmetro hidrodinâmico das partículas em suspensão, que por serem altamente hidrofílicas e se agregarem rapidamente em suspensão, fornecem valores significativamente maiores (ADSUL et al., 2012; ZHOU et al., 2012).

Os gráficos da distribuição do diâmetro das partículas de nanocelulose em suspensão aquosa, pela intensidade de sinal e pelo número de partículas estão apresentados nas Figuras 6.20 e 6.21, respectivamente.

Figura 6.20 - Distribuição do tamanho das partículas de nanocelulose pela intensidade de sinal.



Fonte: (autor).

A distribuição considerando a intensidade do sinal fornece informações da amostra como um todo e é obtida diretamente a partir das medidas realizadas pelo equipamento. Por outro lado, o gráfico de distribuição de tamanho pelo número, é derivado dos dados de intensidade e é utilizado para estimar a quantidade relativa de material em cada pico separadamente, sendo que os valores de diâmetro são menos confiáveis.

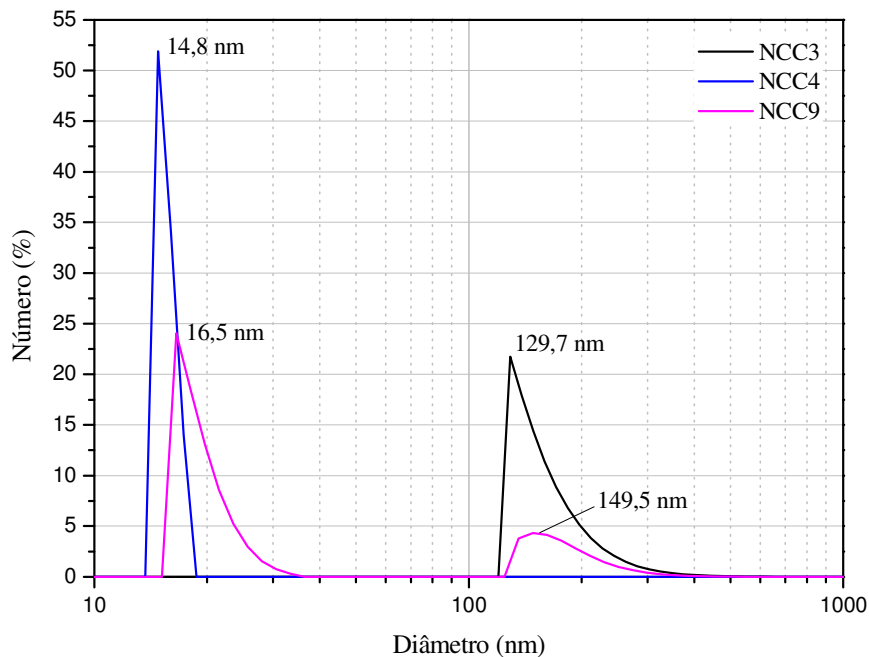
Como nas análises anteriores (microscopia e análise visual das suspensões) foi observado que existem partículas micrométricas e submicrométricas, os dois gráficos foram analisados em conjunto, a fim de se obter um melhor entendimento dos resultados obtidos.

Considerando os valores de acordo com a intensidade de sinal, Figura 6.20, é possível observar que a suspensão obtida no experimento 3 apresenta apenas um pico com valores próximos a 700 nm. Para a suspensão do experimento 4, tem-se uma distribuição em três

intervalos diferentes, com valores médios próximos a 15 nm, com intensidade abaixo de 1%, 150 nm, com intensidade máxima de aproximadamente 5% e uma população mais expressiva (~15%) com dimensão média de 1700 nm. Por fim, as nanofibras obtidas no experimento 9, apresentaram uma distribuição bi-modal, com picos entre 10 nm e 40 nm e entre 100 nm e 1000 nm, aproximadamente.

Considerando-se a distribuição por número (Figura 6.21), para as partículas obtidas no experimento 3, aproximadamente 21% estão no intervalo entre 100 nm e 400 nm. No experimento 4 mais de 50% das partículas apresentam dimensões entre 15 nm e 20 nm. No experimento 9 aproximadamente 25% das partículas estão entre 15 nm e 35 nm e menos que 5% estão entre 100 nm e 300 nm.

Figura 6.21 - Distribuição do tamanho das partículas de NCC pelo número de partículas.



Fonte: (autor).

Os valores mínimos e máximos de cada grupo de partículas, considerando a intensidade e o número, assim como os valores do índice de polidispersão (IPD) de cada amostra, estão apresentados na Tabela 6.10.

Considerando os intervalos de tamanho apresentados na Tabela 6.10, tem-se que a distribuição do diâmetro hidrodinâmico das partículas em relação ao número fornece informações consideravelmente diferentes daquelas observadas com a análise da intensidade de sinal, principalmente para NCC3 e NCC4, significando que estas suspensões apresentam uma alta dispersão de tamanho.

Essa alta dispersão também foi observada nas imagens de microscopia, as quais apresentam fibras micro e nanométricas e está representada pelos valores de polidispersão das amostras.

Tabela 6.10 - Distribuição do tamanho dos NCC e valores do IPD, obtido por DSL.

Amostras	NCC3 (nm)			NCC4 (nm)			NCC9 (nm)		
	1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°
<b>Grupos</b>									
<b>Intensidade</b>	-	120-4000	-	10-20	115-215	1100-2600	15-40	125-1290	-
<b>Número</b>	-	100-400	-	13-20	-	-	15-35	125-300	-
<b>IPD</b>	0,361			0,494			0,305		

O índice de polidispersão (IPD) fornece informações sobre a homogeneidade da distribuição de tamanhos dos NCC em suspensão. Os valores variam de 0 a 1 e quanto mais próximo de 1, maior é a dispersão e menos confiáveis são os resultados (COSTA, 2012; SPAREMBERGER et al., 2013).

Com base nos valores de IPD, juntamente com os intervalos de distribuição de diâmetros por intensidade e número, apresentados na Tabela 6.10, é possível afirmar que as suspensões obtidas nos experimentos 3 e 9 são as mais homogêneas.

Analisando os resultados em relação às condições de hidrólise utilizada em cada experimento tem-se que, no experimento 3 existe uma homogeneidade no tamanho das partículas, consideradas micrométricas, com dimensões acima de 100 nm. Contudo é possível concluir que a concentração de ácido utilizada neste experimento (50% m/m), mesmo no nível mais alto dos fatores (tempo, razão e temperatura) não foram suficientes para remover completamente os domínios amorfos da celulose e obter partículas nanométricas em quantidades superiores às micrométricas.

No experimento 4, com o aumento da concentração de ácido para 60% (m/m) foi possível obter um grande número de partículas menores que 100 nm, contudo a distribuição não foi homogênea. Por fim, no experimento 9, condições no nível mais alto do experimento, com exceção da temperatura (35°C), foi possível obter uma maior homogeneidade (distribuições próximas nas análises por intensidade e número e menor valor para o IPD) e um valor considerável de partículas abaixo de 100 nm.

#### 6.4.2 Potencial Zeta das suspensões de NCC obtidas nas melhores condições do PE

O processo de hidrólise ácida destrói as regiões amorfas das fibras, fazendo com que os grupos hidroxilas presentes na celulose sejam substituídos por grupos sulfatos. A presença



destes grupos promove a formação de uma suspensão coloidal em meio aquoso neutro, que se mantém estável, devido à repulsão eletrostática entre as cargas negativas advindas dos grupos sulfatos. Esta carga na superfície das nanofibras, está diretamente ligada com o valor do potencial zeta, que fornece um indicativo da efetividade da hidrólise (TEODORO et al., 2011; CORREA et al., 2010).

Os resultados do potencial zeta para as suspensões obtidas nos experimentos 3, 4 e 9 estão apresentados na Tabela 6.11.

Entre as três suspensões caracterizadas as que apresentaram maiores valores de potencial zeta, significando boa estabilidade, com a formação de uma suspensão coloidal, são as suspensões obtidas nos experimentos 4 e 9, que também apresentaram partículas de menores diâmetros. Isto ocorre pois segundo Dong, Revol, Gray (1998), uma hidrólise incompleta pode gerar *whiskers* mais largos e com baixa carga superficial.

Tabela 6.11 - Potencial Zeta das melhores suspensões obtidas pelo PE.

<b>Amostra</b>	<b>Potencial Zeta (mV)</b>
<b>NCC3</b>	-21,86 ± 0,33
<b>NCC4</b>	-26,89 ± 0,37
<b>NCC9</b>	-30,83 ± 1,36

Os valores de potencial zeta calculados para as nanofibras de capim-sapê obtidas no presente trabalho são próximos dos valores obtidos para *whiskers* de celulose obtidos do algodão e do curauá, nos trabalhos de Teixeira et al. (2010) e Corrêa (2010), respectivamente.

De acordo com Zhou et al. (2012), de maneira geral, valores menores que -15 mV representam início de aglomeração e valores maiores que -30 mV (em módulo) significam que existe repulsão mútua suficiente, resultando em uma estabilidade coloidal.

É possível observar que os valores do potencial zeta variam de acordo com as condições utilizadas na obtenção das suspensões, e neste caso especial, os valores são maiores de acordo com a concentração de ácido sulfúrico utilizado na hidrólise ácida (NCC9>NCC4>NCC3) (ZHAO et al., 2015b). Este é um indicativo que a concentração interfere na dimensão e na estabilidade das suspensões, mais do que os outros parâmetros, uma vez que estas propriedades estão diretamente relacionadas com a efetividade do ataque do ácido às regiões amorfas da celulose e substituição das hidroxilas por grupos sulfatos.

Com base nestes resultados e em todas as caracterizações realizadas com as 9 suspensões obtidas pelo PE, as suspensões dos experimentos 4 e 9 foram escolhidas para serem utilizadas como reforço nos nanocompósitos de PHBV/NCC.

## 6.5 SOLUBILIDADE DO PHBV SEGUINDO O PE: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MANTAS E FILMES

As condições do PE para o estudo da solubilidade do PHBV, em especial os solventes utilizados e a proporção entre eles, foram determinadas com base em alguns testes preliminares (Apêndice B) e em dados da literatura.

As misturas de solventes (clorofórmio/dimetilformamida) têm sido muito utilizadas em trabalhos de eletrofição do PHB e/ou PHBV (CHENG et al., 2011; CHENG et al., 2008; YU et al., 2010), uma vez que o PHBV apresenta boa solubilidade no clorofórmio e, a dimetilformamida (DMF) auxilia no processo de eletrofição, pois atua com um solvente de baixa volatilidade (temperatura de ebulição do DMF é 153°C, enquanto a do clorofórmio é 61,2°C) (CHENG et al., 2008).

Outro fator importante na determinação dos solventes foi o fato de que o DMF além de auxiliar no processo de eletrofição, é adequado para a obtenção de uma suspensão homogênea de NCC. Como o PHBV não é solúvel em água, no presente trabalho os NCC secos foram adicionados ao DMF para a formação de uma suspensão de PHBV/solvente/NCC no processo de obtenção dos nanocompósitos (TEN et al., 2012; TEN et al., 2010; JIANG et al., 2008).

Neste PE, além dos 9 experimentos realizados de acordo com a matriz ortogonal de Taguchi, foram realizados mais 3 experimentos no ponto médio, uma vez que os resultados obtidos nos 9 experimentos não tinham sido satisfatórios.

### 6.5.1 Obtenção das mantas microfibriladas de PHBV por eletrofição

O processo de eletrofição é regido por três parâmetros principais, são eles: solução, processo e ambiente. Nesta etapa do trabalho, os parâmetros da solução foram alterados de acordo com o PE. Os parâmetros de processo foram variados de acordo com a solução, e parâmetros do ambiente foram parcialmente controlados.

A análise das mantas eletrofiadas foi baseada nos parâmetros da solução e nos parâmetros ambientais. De todas as soluções preparadas segundo o PE, foi possível eletrofiar sete, são elas: 1, 4, 6, 8, 10, 11 e 12. As demais apresentaram uma viscosidade muito baixa, de forma que ocorria o gotejamento (soluções 2 e 3) e não era possível formar o jato da solução; ou uma viscosidade muito alta que impedia o escoamento da solução pela agulha apenas com a força da gravidade (soluções 5, 7, e 9).

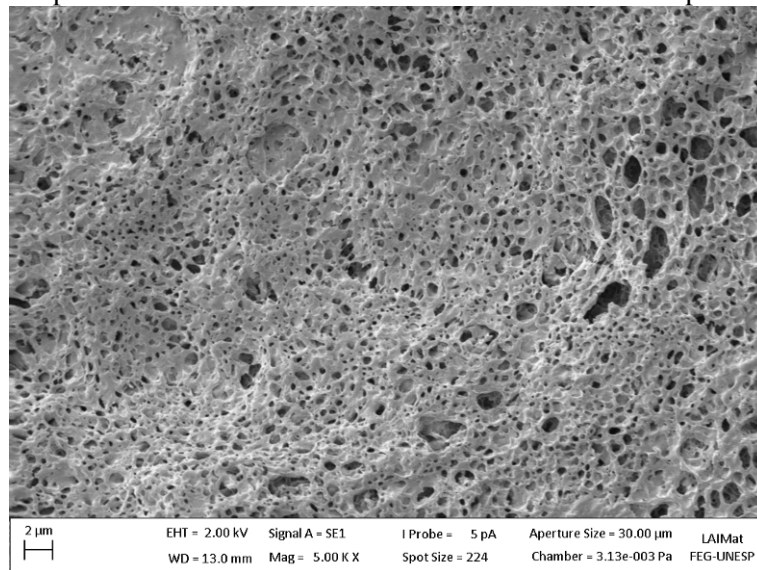
Entre as 5 soluções que não foram eletrofiadas, três (3, 5 e 7) foram obtidas com a razão

de DMF no ponto mais alto do PE (36%), o que impediu a completa dissolução do polímero no solvente.

Para a solução 2, a baixa viscosidade pode estar relacionada ao baixo teor de polímero (3% m/m), enquanto para a solução 9 a alta viscosidade pode estar relacionada ao alto teor de polímero (8% m/m), juntamente com a baixa temperatura de solubilização (25°C).

As micrografias das mantas eletrofiadas estão dispostas nas Figuras 6.22 a 6.26.

Figura 6.22 - Microscopia eletrônica de varredura da manta eletrofiada no experimento 1



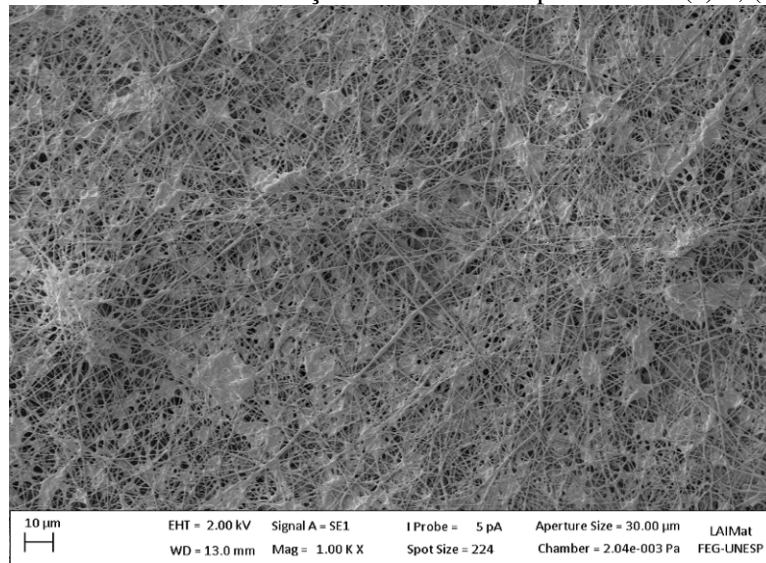
Fonte: (autor).

No experimento 1 não houve formação de fibras como pode ser observado na imagem da Figura 6.22. Foi obtida uma estrutura porosa, que pode ter ocorrido devido à não formação do jato durante o trajeto da solução polimérica da agulha até atingir o coletor, provavelmente devido à baixa viscosidade da solução relacionada ao teor de polímero de 3% (m/m), como ocorrido na solução 2.

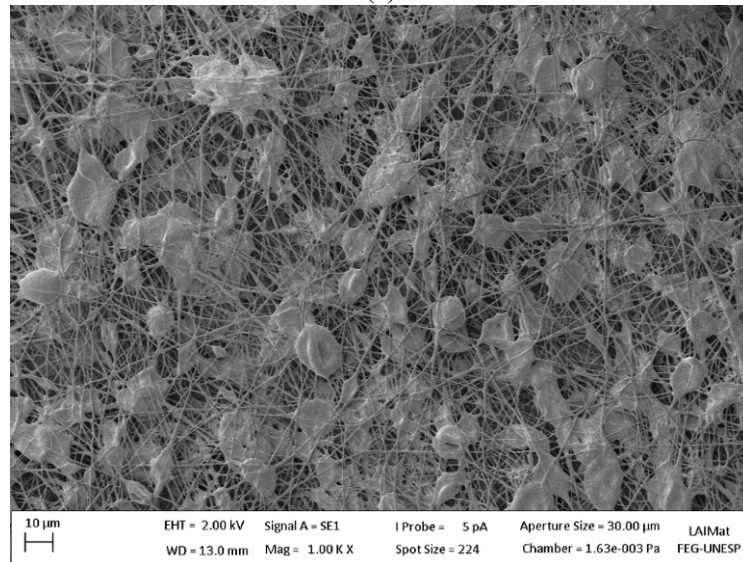
As mantas obtidas nos experimentos 4, 6 e 8 (Figuras 6.23) apresentaram uma grande quantidade de contas ou gotas, que podem estar relacionadas à alta temperatura (80°C) e/ou tempo (48 min) de solubilização.

No experimento 8, devido ao baixo tempo de processo (3 min), a quantidade de fibras foi extremamente pequena, quando comparada à dos experimentos 4 e 6, o que pode estar relacionado à alta concentração de polímero nesta solução (8% m/m) e/ou ao baixo teor de DMF (10% m/m), que fez com que a mesma se solidificasse dentro da seringa impedindo continuar o processo.

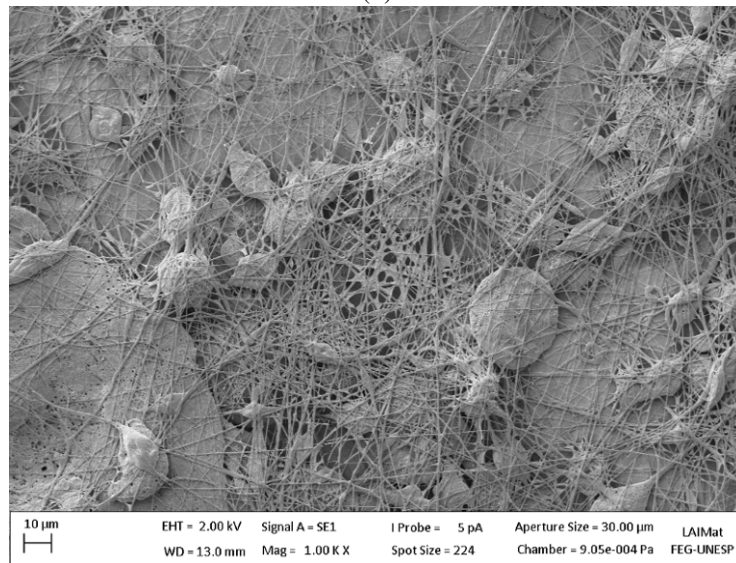
Figura 6.23 - Mantas eletrofiadas com as soluções obtidas nos experimentos: (a) 4, (b) 6 e (c) 8



(a)



(b)



(c)

Fonte: (autor).

As melhores mantas foram obtidas no ponto médio do PE (experimentos 10, 11 e 12). Através das imagens da Figura 6.24 é possível observar uma maior quantidade de fibras na manta obtida pelo experimento 10, que pode ser explicada pelo maior tempo de eletrofição (25 min), enquanto nos experimentos 11 e 12 os tempos foram 6 e 5 min, respectivamente.

Como os três experimentos do ponto médio foram realizados em dias diferentes, os fatores ambientais como umidade e temperatura influenciaram consideravelmente na quantidade e dimensões das fibras.

No experimento 11, a umidade do ambiente foi a mesma do experimento 10 (50%). Porém, a temperatura foi 6°C abaixo. Esta diferença na temperatura provocou o entupimento da agulha, impedindo o escoamento da solução. Este mesmo problema foi encontrado no processo de eletrofição da solução 12, que neste caso foi realizada com a temperatura mais próxima à do experimento 10, porém com percentual de umidade alto (66%).

Assim é possível concluir que tanto a temperatura quanto a umidade do ambiente provocam o entupimento na ponta da agulha o que interfere diretamente no tempo de processo, e que as melhores condições ambientais para eletrofiar a solução 5PHBV/22DMF/78CHCl<sub>3</sub> são 27°C com 50% de umidade (condições do experimento 10) (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

Nas mantas do ponto médio do PE também foi identificada a presença de contas, porém em quantidades consideravelmente inferiores, quando comparadas às mantas obtidas nos experimentos 4, 6 e 8.

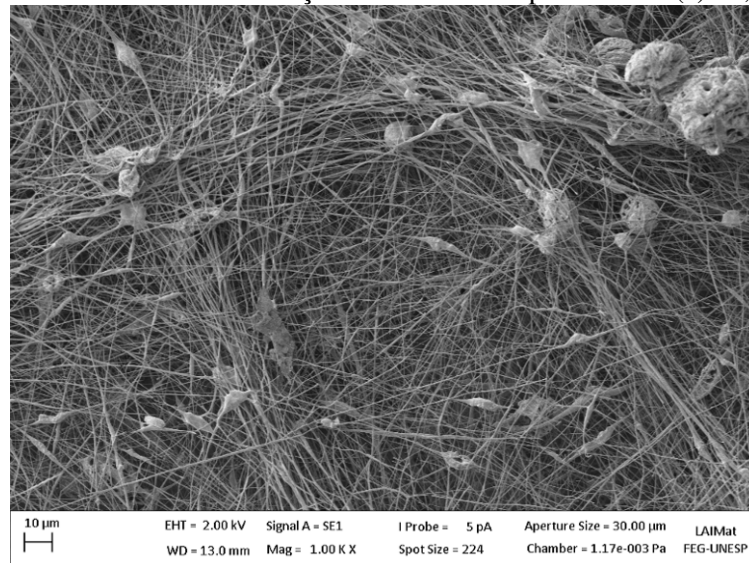
A partir das imagens obtidas por microscopia foi possível realizar medidas para a determinação dos valores do diâmetro médio das fibras poliméricas nas mantas eletrofiadas.

Os histogramas com a distribuição do diâmetro das fibras, assim como a imagem utilizada para a realização das medidas estão dispostos nas Figuras 6.25 e 6.26.

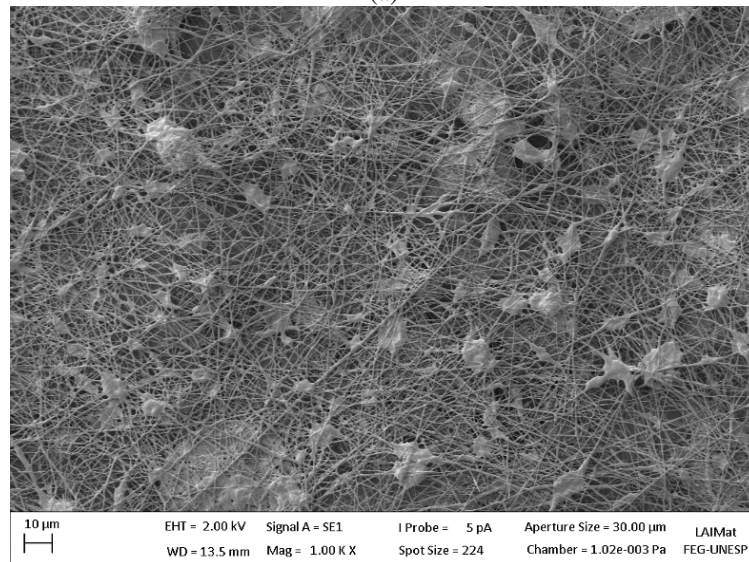
Para os experimentos 4, 6 e 8, a distribuição dos valores de diâmetro está entre 0,09 e 0,88 µm, com exceção do experimento 6 que possui fibras com diâmetro maior que 1,0 µm, como pode ser claramente observado na imagem de microscopia (Figura 6.25).

Nestes experimentos, a presença de fibras com diâmetros maiores e regiões de coalescência das fibras, estão relacionadas à deformação da amostra e/ou à evaporação não eficiente do solvente (NAVEEN et al., 2010). Nestas regiões, as gotas não se alongaram o suficiente e houve sobreposição das mesmas, gerando defeitos. Por isso, em algumas regiões não houve a formação das fibras.

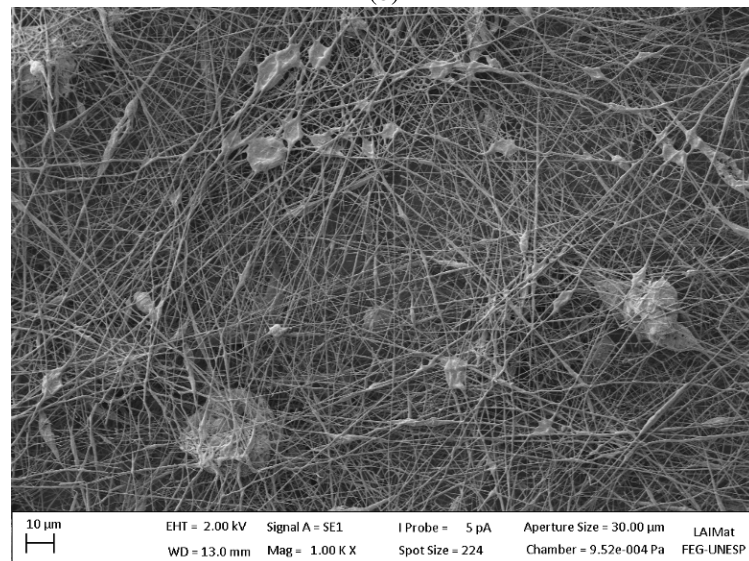
Figura 6.24 - Mantas eletrofiadas com as soluções obtidas nos experimentos: (a) 10, (b) 11 e (c) 12



(a)



(b)

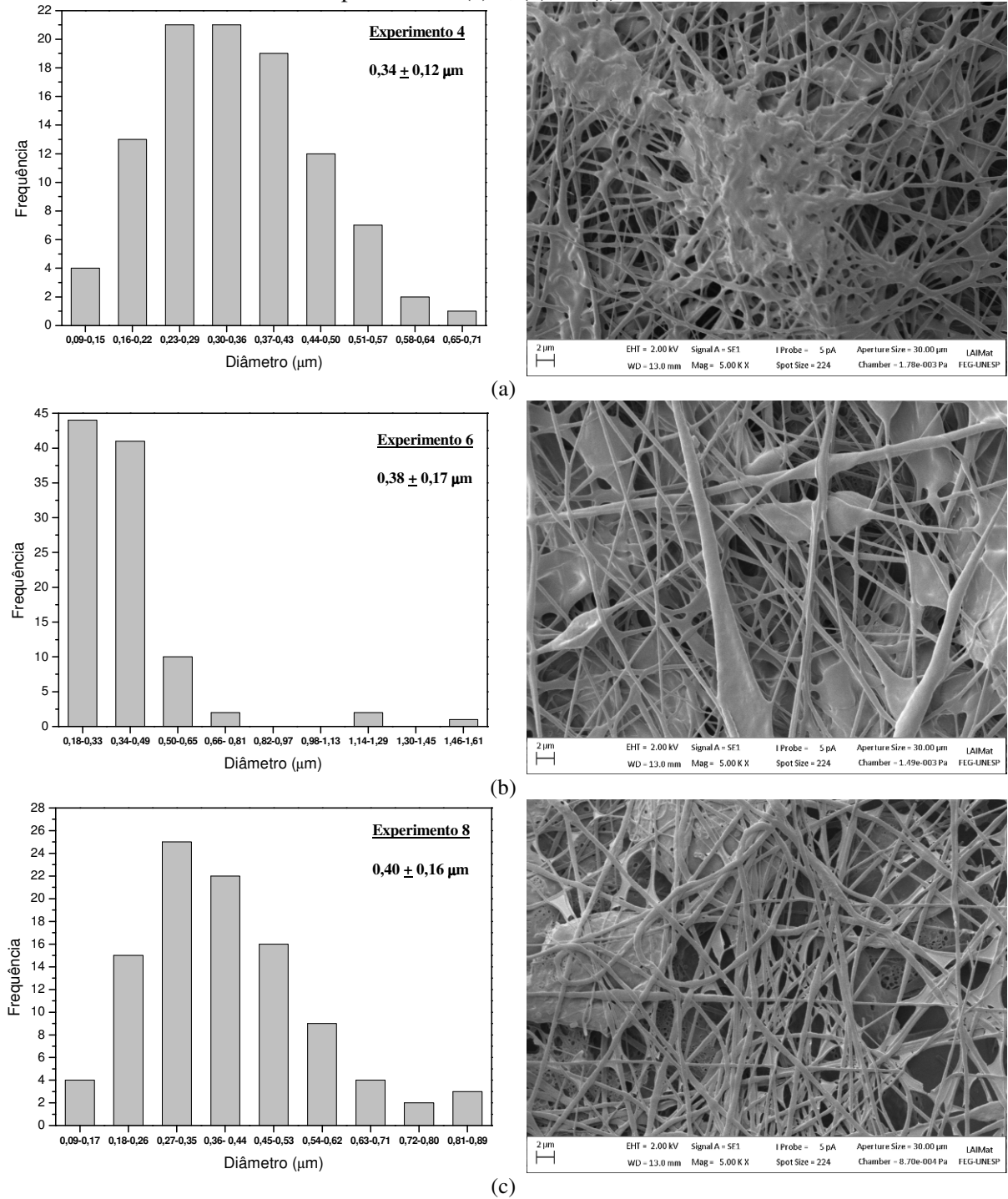


(c)

Fonte: (autor).

No ponto médio do PE, Figura 6.26, além da menor quantidade de contas, os diâmetros das fibras foram consideravelmente menores, entre 0,06 e 0,82  $\mu\text{m}$ .

Figura 6.25 - Histograma da distribuição do diâmetro das fibras e imagem de MEV utilizada para as medidas das mantas obtidas nos experimentos: (a) 4, (b) 6 e (c) 8.

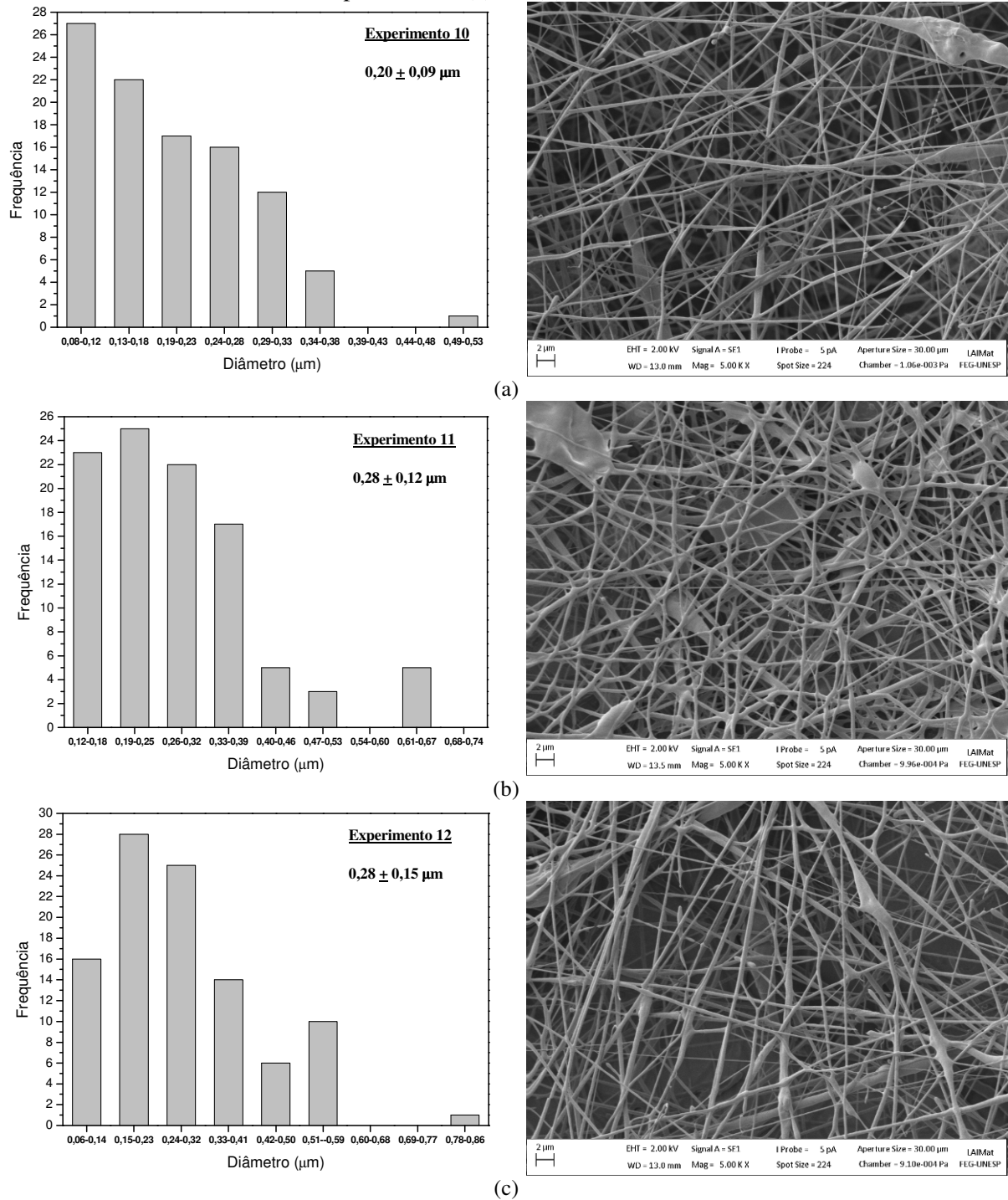


Fonte: (autor).

Analisando o gráfico da Figura 6.27, que apresenta o diâmetro médio das fibras e os respectivos valores de desvio padrão, observa-se que os menores diâmetros foram obtidos

para as mantas do ponto médio do PE (10, 11 e 12), sendo que, considerando apenas o valor da média, o menor diâmetro de fibra foi o da manta do experimento 10.

Figura 6.26 - Histograma da distribuição do diâmetro das fibras e imagem de MEV utilizada para as medidas das mantas obtidas nos experimentos: (a) 10, (b) 11 e (c) 12



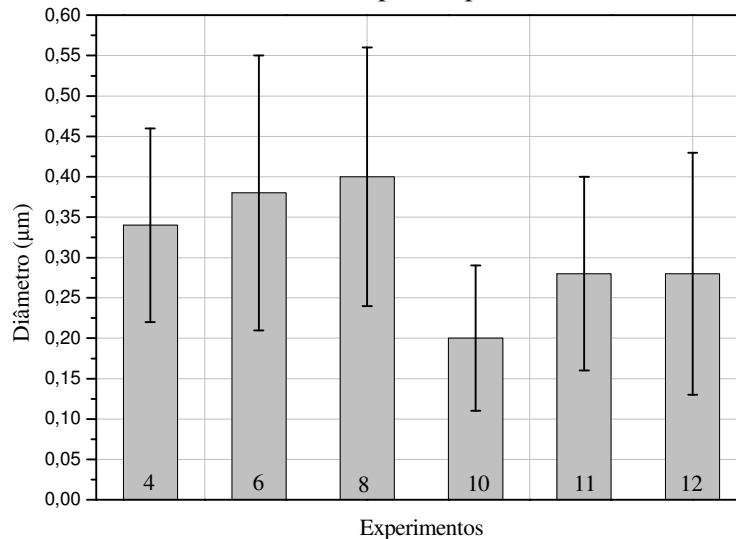
Fonte: (autor).

O menor diâmetro das fibras implica em uma maior área superficial da manta, característica importante, considerando a aplicação dessas mantas fibriladas como reforço de



materiais compósitos ou ainda para a fabricação de sensores, liberação controlada de fármacos e filtração (CACCIOTI et al., 2014).

Figura 6.27 - Valores de diâmetro médio e desvio padrão para as mantas eletrofiadas seguindo o PE.



Fonte: (autor).

Contudo, foi possível concluir que os experimentos nos quais foram utilizadas concentração de PHBV de 3% (m/m), e/ou razão entre solventes de 36/64 (DMF/CHCl<sub>3</sub>) e/ou temperatura de 25°C, experimentos 2, 3, 5, 7 e 9 não foi possível realizar o processo de eletrofição.

Nas demais condições do PE foram obtidas soluções com propriedades compatíveis ao processo, porém a melhor manta microfibrilada, baseado nas imagens de microscopia e no diâmetro das fibras (menor diâmetro), foi a obtida no experimento 10.

### 6.5.2 Obtenção de filmes de PHBV por *casting*

As doze soluções de PHBV obtidas seguindo o PE, além de serem testadas no processo de eletrofição também foram vertidas em placa de *petri* para evaporação do solvente e formação de filmes por *casting*. Os filmes foram secos a três temperaturas diferentes para verificar o efeito da velocidade de evaporação do solvente no aspecto visual, na integridade e na cristalinidade dos mesmos.

As imagens de todos os filmes obtidos estão apresentadas na Figura 6.28, com exceção da solução do experimento 9, com a qual não foi possível obter o filme, devido à alta viscosidade.

Nos experimentos 1, 3, 5, 6, 8, 10 e 11, os melhores filmes foram obtidos na

temperatura de 153°C, nestas soluções a razão entre os solventes utilizadas foram 10/90, 36/64 e 22/78.

Figura 6.28 - Filmes de PHBV obtidos por *casting* e solubilizados seguindo o PE



Fonte: (autor).

Os melhores filmes obtidos a 50°C foram nos experimentos 4, 7 e 12 e, à temperatura ambiente no experimento 2.

Nesta primeira análise é possível verificar que 58% dos filmes que apresentaram melhor aspecto visual e integridade foram obtidos na temperatura de 153°C.

Analisando quanto à concentração de polímero, para os filmes com 3% (m/m) de PHBV (experimentos 1, 2 e 3), o filme que apresentou melhor aspecto visual e integridade foi o obtido no experimento 1, onde se utilizou razão de solvente 10/90 a 25°C por 18h e

temperatura de secagem de 153°C.

Com a adição de 4% (m/m) de polímero (experimentos 4, 5 e 6) foi possível obter filmes íntegros em três condições diferentes. No experimento 4, seco a 50°C, e nos experimentos 5 e 6 secos a 153°C.

Com o aumento da concentração de polímero para 8% (m/m) foram obtidos filmes apenas nos experimentos 7 e 8 e os melhores foram à temperatura ambiente no experimento 7 e a 153°C no experimento 8.

No ponto médio do PE, ou seja, com 5% (m/m) de polímero o melhor filme foi o obtido no experimento 12 e seco a 50°C.

Considerando que o objetivo do trabalho é obter uma condição de solubilidade, de forma que seja possível eletrofiar a solução e paralelamente obter filmes íntegros por *casting*, os resultados mais relevantes na determinação da melhor condição do PE para a solubilidade do PHBV, foi a capacidade da solução de ser eletrofiada e a qualidade das mantas obtidas, visto que este processo é o que mais depende das propriedades da solução polimérica.

Contudo, como a solução que apresentou melhor resultado na eletrofiação foi a do experimento 10, entre os filmes de *casting* obtidos com esta solução o melhor resultado foi para o filme seco a 153°C.

### 6.5.3 Difração de Raios X das mantas e filmes de PHBV

As propriedades cristalinas das mantas eletrofiadas e dos filmes obtidos por *casting* são importantes, pois interferem nas aplicações práticas dos materiais e, por isso, devem ser estudadas e analisadas de forma a verificar quais e como os fatores de processo interferem nestas propriedades (CHENG et al., 2008).

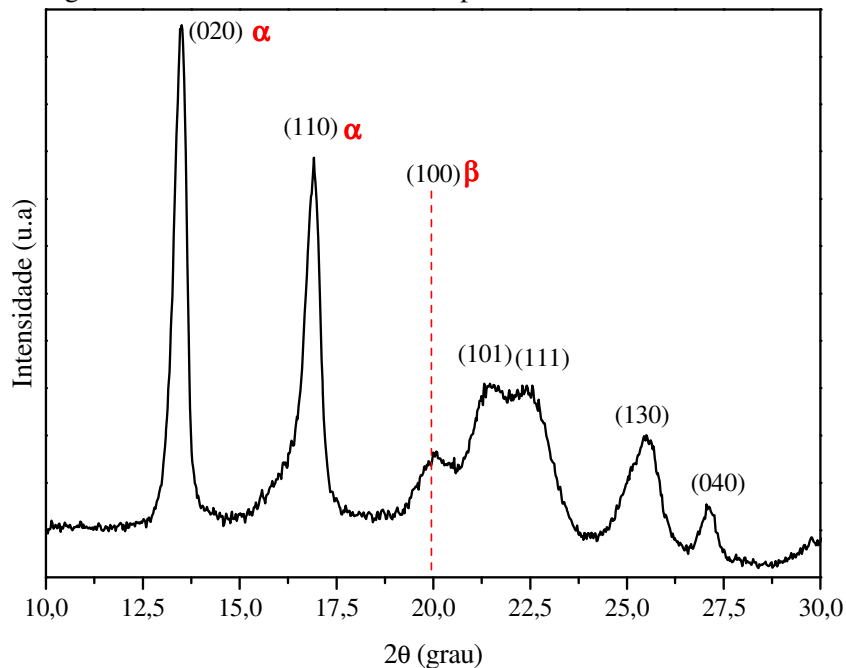
O difratograma do PHBV em pó está disposto no gráfico da Figura 6.29, no qual tem-se a presença de dois picos principais de difração, que são típicos de uma estrutura cristalina ortorrômbica de PHB (cristais  $\alpha$ ), em 13,4° e 16°, atribuídos aos planos cristalográficos (020) e (110), respectivamente, e de uma estrutura cristalina hexagonal (cristais  $\beta$ ), com conformação zig-zag, que é revelada pelo ombro de difração em  $2\theta = 20^\circ$  (WANG; HSU; HWANG, 2008).

O PHBV utilizado neste trabalho tem 8,71% de HV e segundo Ten et al. (2012) copolímeros de PHV com menos de 40% de HV apresentam o mesmo difratograma do homopolímero PHB, ou seja, apresenta um fenômeno chamado isodimorfismo, que ocorre quando dois meros não se cristalizam em um único cristal em todas as composições

poliméricas. No caso do copolímero PHBV com a adição de mais de 40% de HV, o polímero adota o retículo cristalino do PHV, com menos de 40% o copolímero se cristaliza com retículo cristalino do tipo PHB (PELLICANO, 2008; DEL GAUDIO et al., 2011).

Segundo Wang, Hsu, Hwang (2008) a presença de uma pequena quantidade de cristais na forma  $\beta$  com conformação zig-zag, indicam um alto nível de estiramento molecular da região amorfa entre as lamelas dos cristais  $\alpha$ .

Figura 6.29 - Difratomogramas de Raios X do PHBV em pó



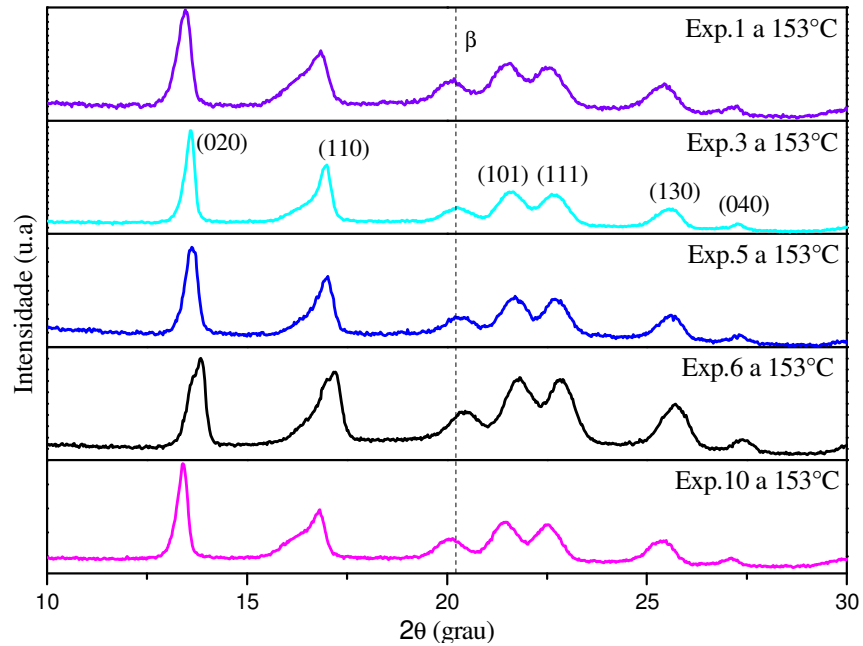
Fonte: (autor).

Na Figura 6.30 estão apresentados apenas os difratogramas dos filmes obtidos nos experimentos 1, 3, 5, 6 e 10, secos a 153°C, escolhidos aleatoriamente, visto que os difratogramas dos filmes obtidos nos demais experimentos apresentaram curvas semelhantes.

Com base nos difratogramas dos filmes obtidos por *casting*, com diferentes condições de solubilidade e secos na mesma temperatura (153°C), Figura 6.30, observa-se que os filmes apresentaram os mesmos picos do PHBV em pó, referentes aos planos cristalográficos (020), (110), (100), (101), (111), (130) e (040).

Analisando quanto ao efeito da temperatura utilizada para a evaporação do solvente tem-se que os filmes obtidos em um determinado experimento, ou seja a partir da mesma solução, e secos a diferentes temperaturas, apresentaram diferenças significativas quanto à cristalinidade, como observado nos difratogramas da Figura 6.31.

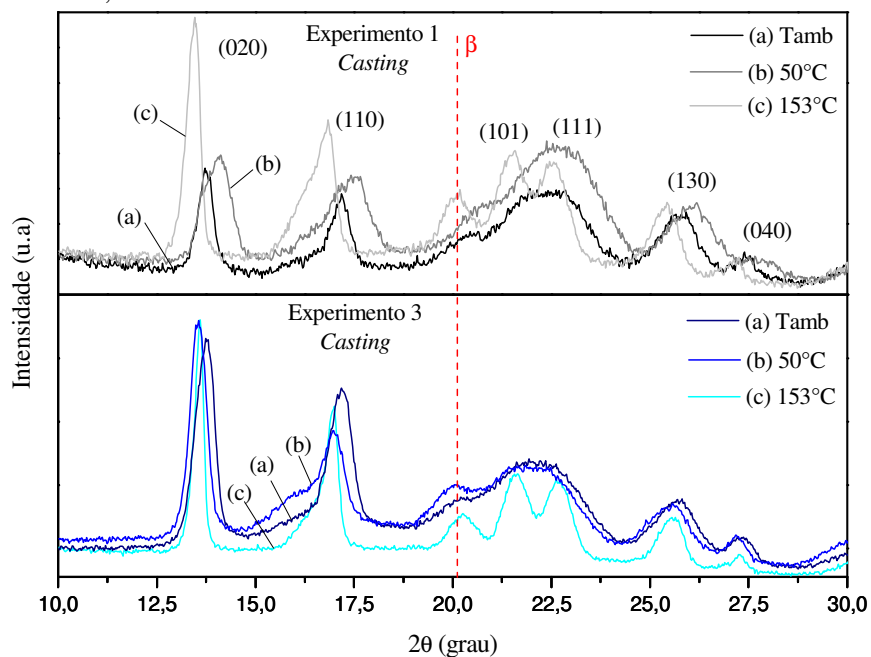
Figura 6.30 - Difratomogramas de Raios X dos filmes obtidos por *casting* nos experimentos 1, 3, 5, 6 e 10 secos a 153°C



Fonte:(autor).

Entre os filmes secos à temperatura ambiente e a 50°C as alterações não foram significativas, porém com o aumento da temperatura de secagem para 153°C, os picos característicos do PHBV em pó, ficaram mais estreitos e bem definidos. O pico referente ao cristal  $\beta$  também se torna mais aparente de acordo com o aumento da temperatura.

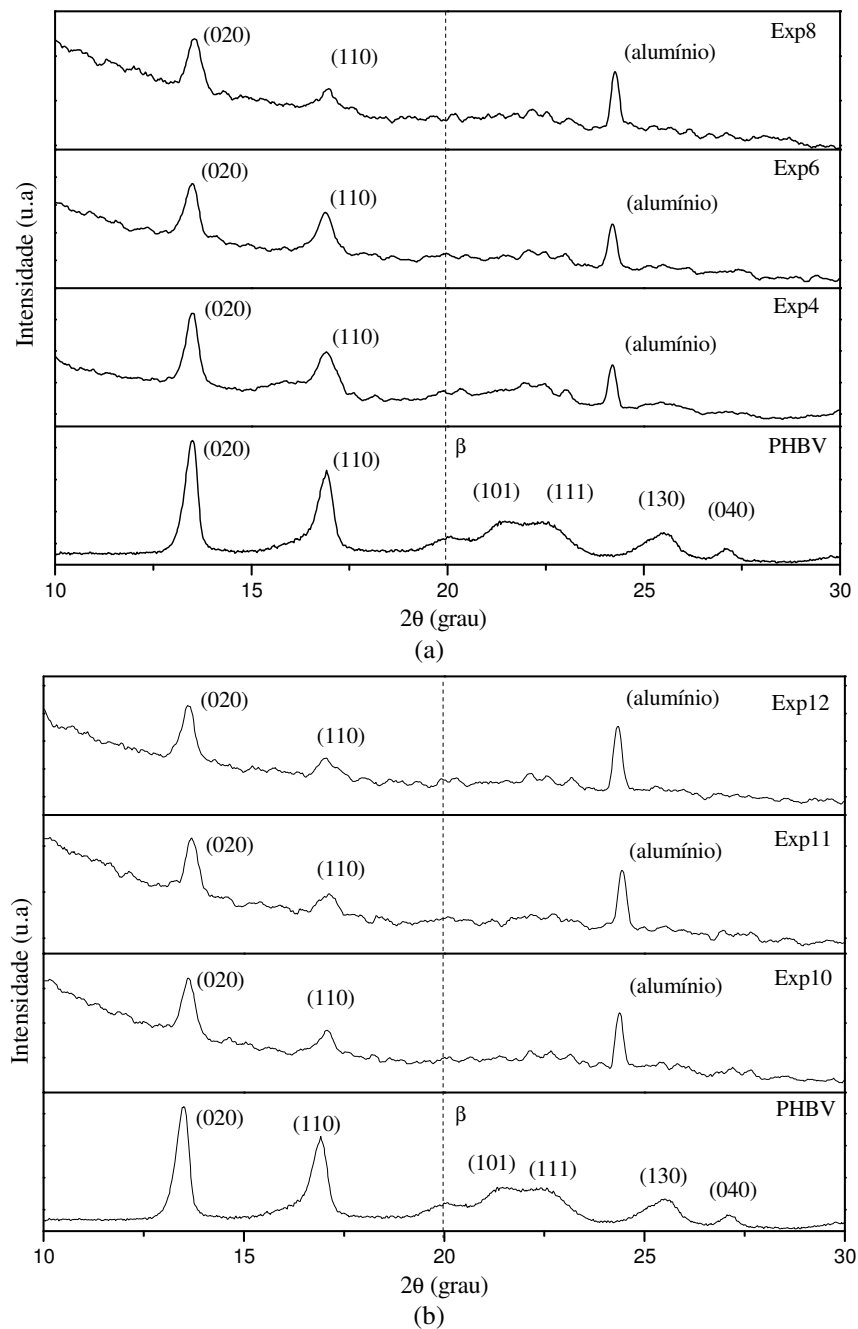
Figura 6.31 - Difratomogramas de Raios X dos filmes obtidos por *casting* nos experimentos 1 e 3 e secos a temperatura ambiente, 50°C e 153°C.



Fonte: (autor).

Os difratogramas das mantas obtidas por eletrofiacção estão dispostos no gráfico da Figura 6.32. Comparando estes difratogramas com o do PHBV em pó, é possível observar que os picos referentes aos planos cristalográficos (101), (111), (130) e (040) desaparecem para as mantas eletrofiadas, indicando que o processo de eletrofiacção interfere na estrutura cristalina do material, independente da solução polimérica.

Figura 6.32 -Difratogramas de Raios X das mantas eletrofiadas nos experimentos: (a) 4, 6 e 8 e (b) 10, 11 e 12



Fonte: (autor).

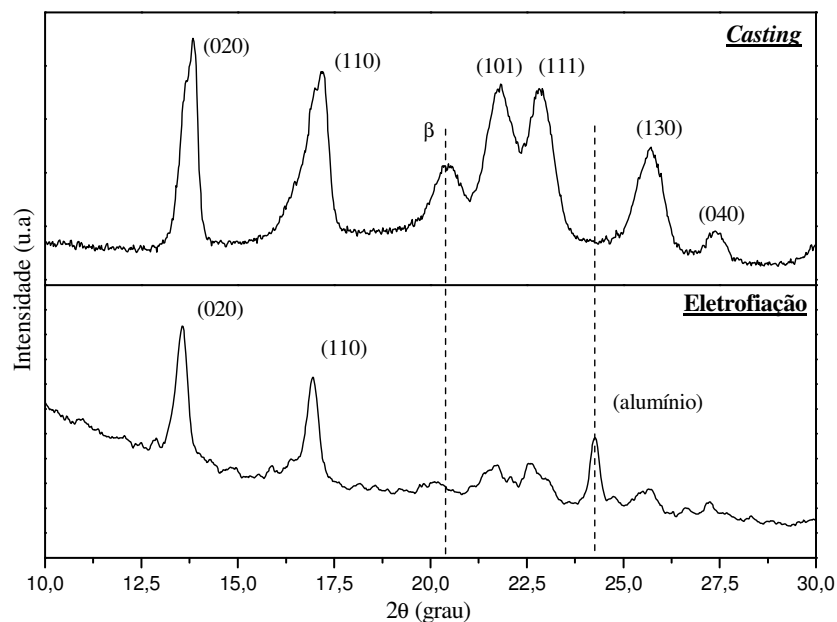
Como as mantas eletrofiadas foram caracterizadas na forma como foram obtidas, sob

um substrato de alumínio, o mesmo também foi caracterizado para que fosse possível identificar os picos característicos deste material. Neste caso, o pico referente ao papel alumínio aparece próximo a  $2\theta \approx 25^\circ$ , conforme identificado no gráfico da Figura 6.32.

Quando são comparados os filmes obtidos por *casting* e por eletrofição, a partir da solução do experimento 6, secos a  $153^\circ\text{C}$  (Figura 6.33), observa-se que os filmes por *casting* apresentaram todos os picos de difração observados no PHBV em pó, enquanto na manta eletrofiada só é possível observar a presença dos picos de difração em (020) e (110).

Este mesmo comportamento foi observado no trabalho de Cheng et al. (2008) na comparação entre as mantas eletrofiadas e os filmes obtidos por *casting*. O autor ainda relaciona o desaparecimento destes picos com o fato das fibras poliméricas apresentarem apenas uma dimensão, o que restringe o crescimento do cristal em outros planos de reflexão.

Figura 6.33 - Difratogramas de Raios X do filme e da manta obtidos a partir da solução do experimento 6 e secos a  $153^\circ\text{C}$



Fonte: (autor).

O desaparecimento do pico referente ao cristal  $\beta$ , é outro forte indicativo de que o processo de eletrofição interferiu na cristalinidade do polímero, independente da temperatura de secagem, visto que mesmo no espectro da manta eletrofiada e seca a  $153^\circ\text{C}$ , o pico próximo a  $2\theta \approx 20^\circ$  não aparece.

Contudo é possível concluir que existem dois fatores principais que interferem na cristalinidade e na formação dos cristais, são eles: temperatura de secagem dos filmes ou mantas e método de obtenção dos materiais, *casting* ou eletrofição.

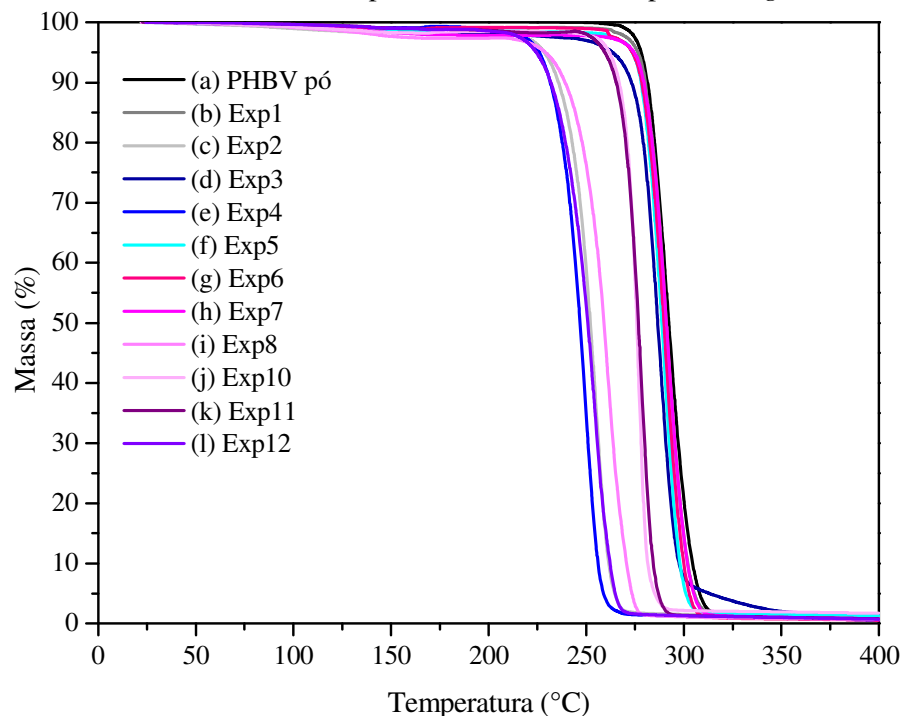
A influência do processo de obtenção na estrutura cristalina do material é um fator importante que deve ser considerado de acordo com a aplicação pretendida. Em aplicações onde a cristalinidade é mais relevante, o método de obtenção de filmes por *casting* é mais indicado, portanto em aplicações biomédicas ou em embalagens por exemplo, onde a área superficial e a porosidade são propriedades fundamentais, a eletrofiação é o processo mais adequado.

#### 6.5.4 Termogravimetria (TGA/DTG) dos filmes de PHBV

A estabilidade térmica dos filmes obtidos por *casting* e secos a 50°C também foi analisada em comparação ao PHBV em pó para verificar o efeito das condições de solubilização nas propriedades térmicas dos filmes.

Analisando os gráficos das Figuras 6.34 e 6.35 verificou-se que tanto o polímero em pó como os filmes apresentaram degradação térmica em um único estágio, porém com temperaturas de degradação diferentes para cada filme.

Figura 6.34 - Curvas de TGA do PHBV em pó e dos filmes obtidos por *casting*



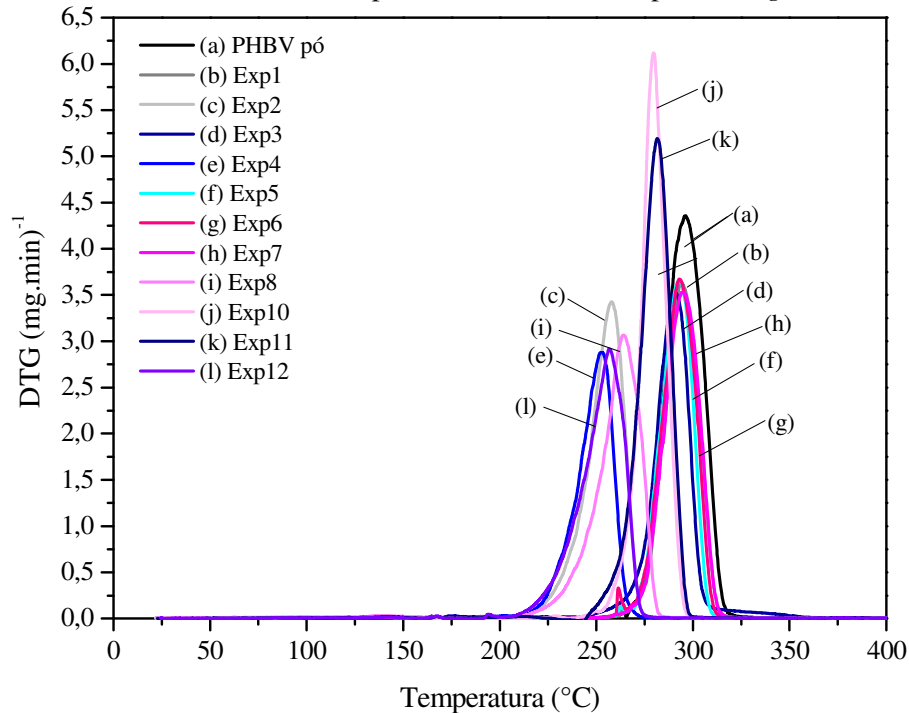
Fonte:(autor).

Os filmes obtidos nos experimentos 1, 5, 6 e 7 não apresentaram diferenças significativas na estabilidade térmica, quando comparados com o PHBV em pó, sendo que a temperatura inicial de degradação destas amostras foi de 258°C. Os filmes obtidos nos



experimentos 3, 10 e 11 apresentaram uma pequena queda em torno de 14°C.

Figura 6.35 - Curvas de DTG do PHBV em pó e dos filmes obtidos por *casting*



Fonte:(autor).

A estabilidade térmica dos filmes obtidos nos experimentos 2, 4, 8 e 12 diminuiu consideravelmente, em torno de 43°C, quando comparado com o polímero em pó.

Analisando as curvas de TGA e DTG juntamente com as temperaturas descritas na Tabela 6.12, não é possível estabelecer uma relação entre a concentração de polímero e o comportamento térmico dos filmes.

Tabela 6.12 - Temperaturas de degradação para os filmes de PHBV por *casting*.

Exp.	Amostra	T <sub>pico</sub> (°C)	T <sub>i</sub> (°C)
-	<b>PHBV em pó</b>	<b>296</b>	<b>258</b>
1	3PHBV/10DMF/90CHCl <sub>3</sub>	294	258
2	3PHBV/20DMF/80CHCl <sub>3</sub>	258	215
3	3PHBV/36DMF/64CHCl <sub>3</sub>	291	244
<b>4</b>	<b>4PHBV/20DMF/80CHCl<sub>3</sub></b>	<b>253</b>	<b>215</b>
5	4PHBV/36DMF/64CHCl <sub>3</sub>	293	258
<b>6</b>	<b>4PHBV/10DMF/90CHCl<sub>3</sub></b>	<b>293</b>	<b>258</b>
7	8PHBV/36DMF/64CHCl <sub>3</sub>	295	258
<b>8</b>	<b>8PHBV/10DMF/90CHCl<sub>3</sub></b>	<b>264</b>	<b>215</b>
<b>10</b>	<b>5PHBV/22DMF/78CHCl<sub>3</sub></b>	<b>279</b>	<b>242</b>
<b>11</b>	<b>5PHBV/22DMF/78CHCl<sub>3</sub></b>	<b>281</b>	<b>245</b>
<b>12</b>	<b>5PHBV/22DMF/78CHCl<sub>3</sub></b>	<b>257</b>	<b>208</b>

Por outro lado, as temperaturas de pico e de início de degradação permaneceram próximas para os filmes obtidos com diferentes concentração de polímeros e mesma razão entre solventes. Esta informação é um indicativo de que a razão entre os solventes interfere efetivamente na estabilidade térmica do material.

Uma exceção, portanto, foi observada no ponto médio do PE, para o filme obtido no experimento 12, que apresentou comportamento diferente dos filmes obtidos nos experimentos 10 e 11, o que não era esperado, visto que os três experimentos foram realizados nas mesmas condições.

Considerando apenas as soluções que puderam ser eletrofiadas, experimentos 4, 6, 8, 10, 11 e 12, em destaque na Tabela 6.9, os filmes que apresentaram a maior temperatura inicial de degradação foram os obtidos nos experimentos 6, 10 e 11.

## 6.6 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PHBV/NCC

De acordo com os resultados das caracterizações dos NCC, das mantas e dos filmes de PHBV puro apresentados anteriormente, foram confeccionados nanocompósitos de PHBV/NCC por *casting* e por eletrofiação, seguindo os melhores resultados obtidos nos dois PE realizados.

Os NCC utilizados como reforço foram os obtidos nos experimentos 4 e 9 (NCC4 e NCC9), as condições de solubilidade e os parâmetros de eletrofiação foram as do experimento 10, e os filmes por *casting* foram secos a 153°C.

As imagens do PHBV e dos nanocompósitos, obtidos por *casting* e por eletrofiação, estão dispostas nas imagens da Figura 6.36.

Com a análise visual dos filmes foi possível observar que não existe a presença de aglomerados e que a transparência não foi afetada pela adição dos NCC. Desta forma, sugere-se que o método desenvolvido neste trabalho para realizar a mistura dos NCC com a solução polimérica de PHBV proporcionou uma boa dispersão das nanofibras, que possuem uma grande tendência de aglomeração.

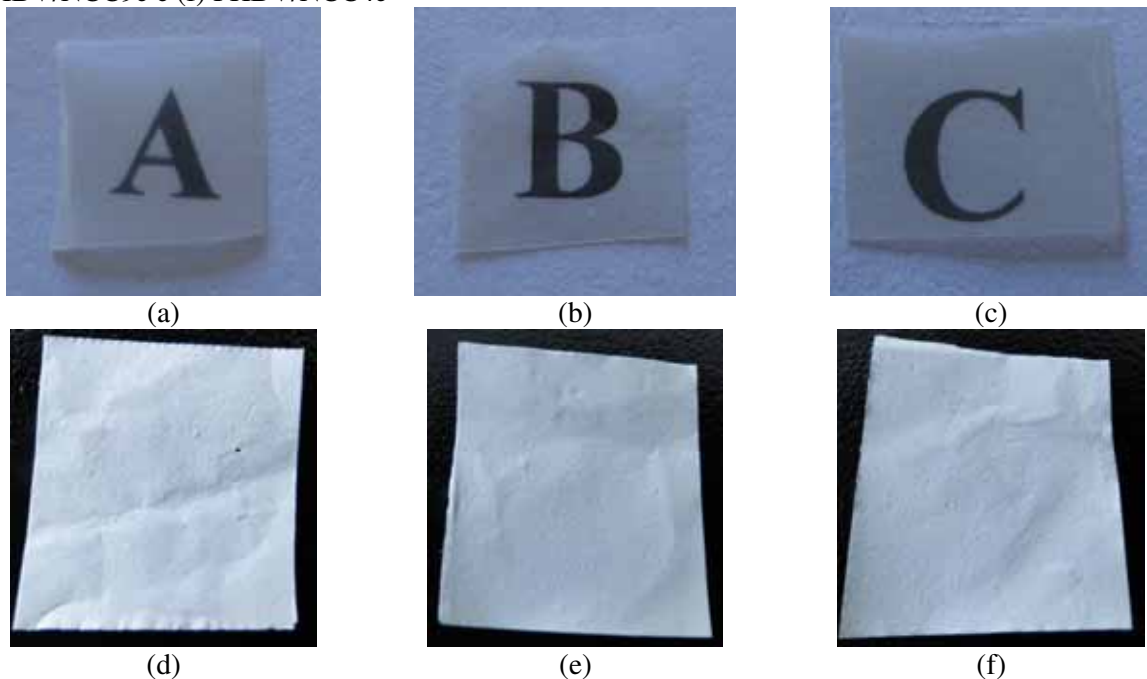
Este mesmo comportamento foi observado no trabalho de Silvério et al. (2013) na incorporação de nanocristais de celulose do sabugo de milho na matriz de PVA (polivinil-álcool).

A espessura dos filmes obtidos por *casting* foi de 90 µm para o nanocompósito PHBV/NCC4c e 60 µm para o PHBV/NCC9c.

Nas mantas obtidas por eletrofiação, é possível observar que não existe diferença no

aspecto visual do polímero e dos nanocompósitos. Contudo, os materiais obtidos por eletrofição são completamente diferentes daqueles obtidos por *casting*. Enquanto no *casting* são obtidos filmes poliméricos, transparentes, homogêneos, e que são facilmente desmoldados da superfície na qual foram obtidos (placa de petri), por eletrofição são obtidas mantas extremamente finas e maleáveis, com coloração branca, opacas, e aderidas à superfície na qual foram eletrofiadas (folha de alumínio).

Figura 6.36 - (a) PHBVc (exp 10), (b) PHBV/NCC9c, (c) PHBV/NCC4c, (d) PHBVe (exp10), (e) PHBV/NCC9e e (f) PHBV/NCC4e



Fonte: (autor).

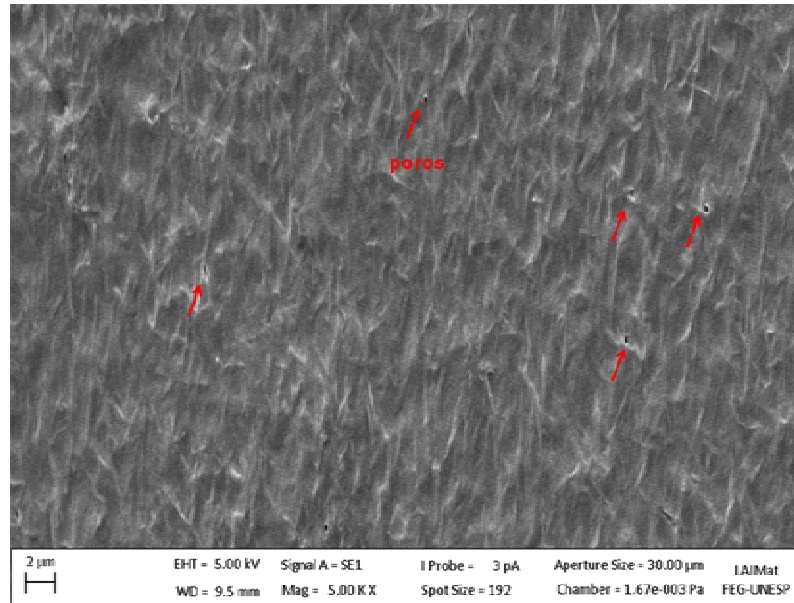
Nas imagens de microscopia dos filmes de *casting* (Figura 6.37) têm-se uma superfície homogênea, sem a presença visível de aglomerados. Não foram observadas diferenças significativas entre os dois nanocompósitos, sendo que ambos apresentaram alguns poros provocados pela rápida evaporação do solvente devido à alta volatilidade durante o processo de secagem a 153°C (MARTÍNEZ-SANZ et al., 2013).

Os dois nanocompósitos eletrofiados apresentaram espessura de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ . As medidas da espessura, das mantas e dos filmes, foram realizadas com um micrômetro, e representa a média de três valores.

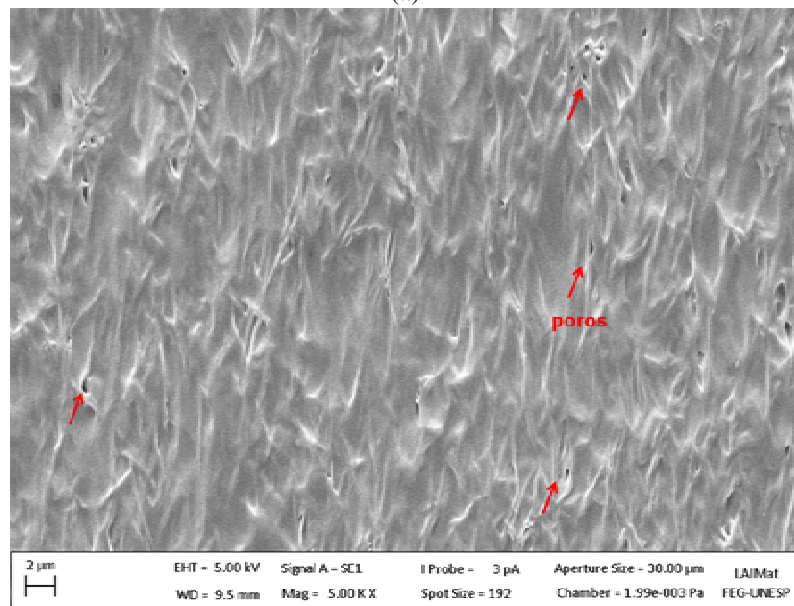
As imagens de microscopia dos nanocompósitos eletrofiados, apresentadas na Figura 6.38, revelaram uma morfologia homogênea sem a presença de contos, indicando que a solução polimérica acrescida de NCC facilitou o processo de eletrofição. Isto pode ter

ocorrido pelo fato de que a adição de NCC tende a aumentar a viscosidade da solução, o que diminui a formação de gotas na ponta da agulha, prevenindo a formação de contos.

Figura 6.37 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos nanocompósitos obtidos por *casting* : (a) PHBV/NCC4c e (b) PHBV/NCC9c



(a)



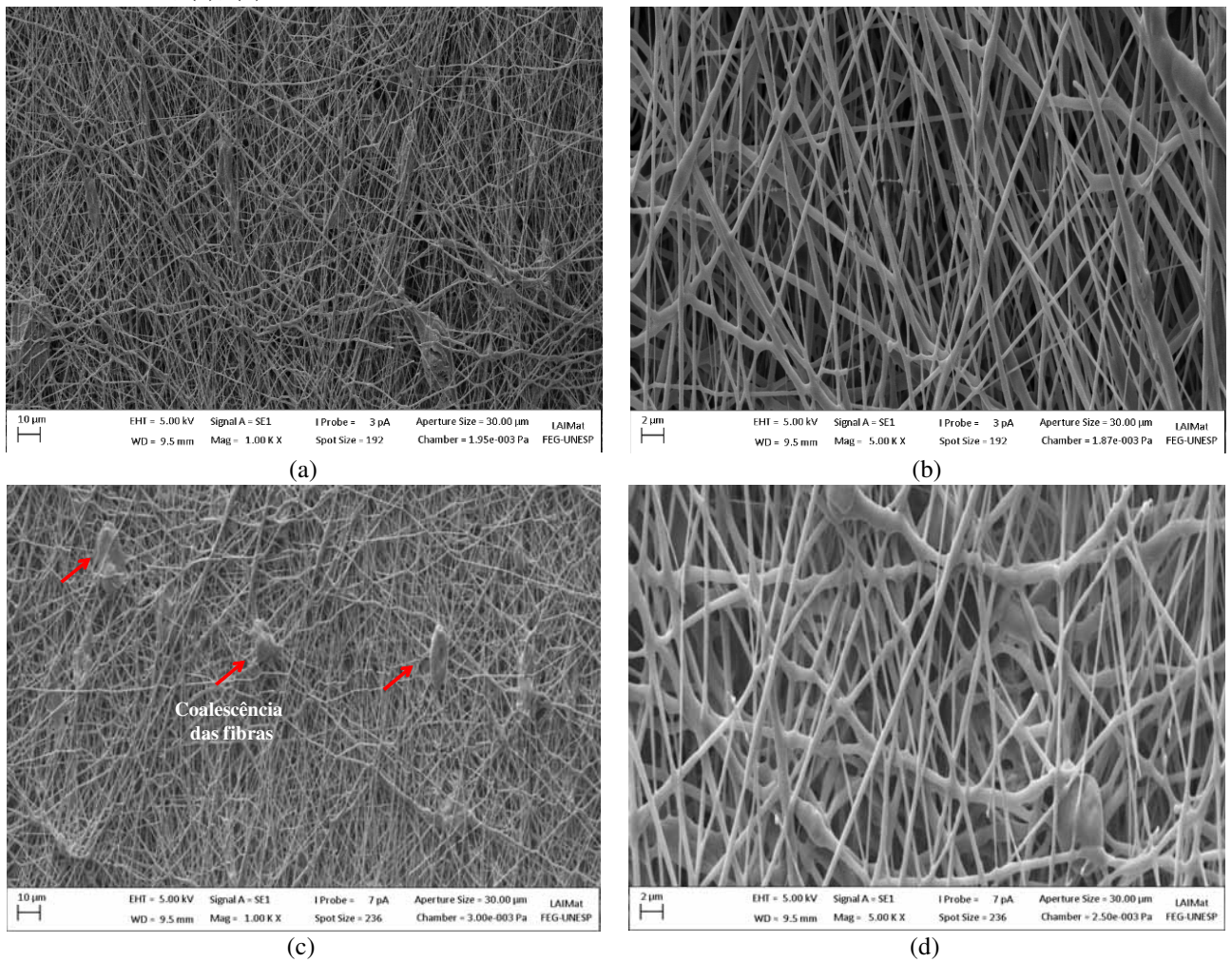
(b)

Fonte: (autor).

Em algumas regiões, principalmente para o PHBV/NCC9c, são observados alguns defeitos, devido à coalescência das fibras, porém em menores quantidades quando comparado à manta de PHBV puro.

Com as imagens de microscopia foram determinados os valores do diâmetro médio das fibras poliméricas nos nanocompósitos eletrofiados. Os histogramas com a distribuição do diâmetro das fibras estão dispostos na Figura 6.39.

Figura 6.38 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos nanocompósitos obtidos por eletrofiação : (a), (b) PHBV/NCC4e; (c), (d) PHBV/NCC9e

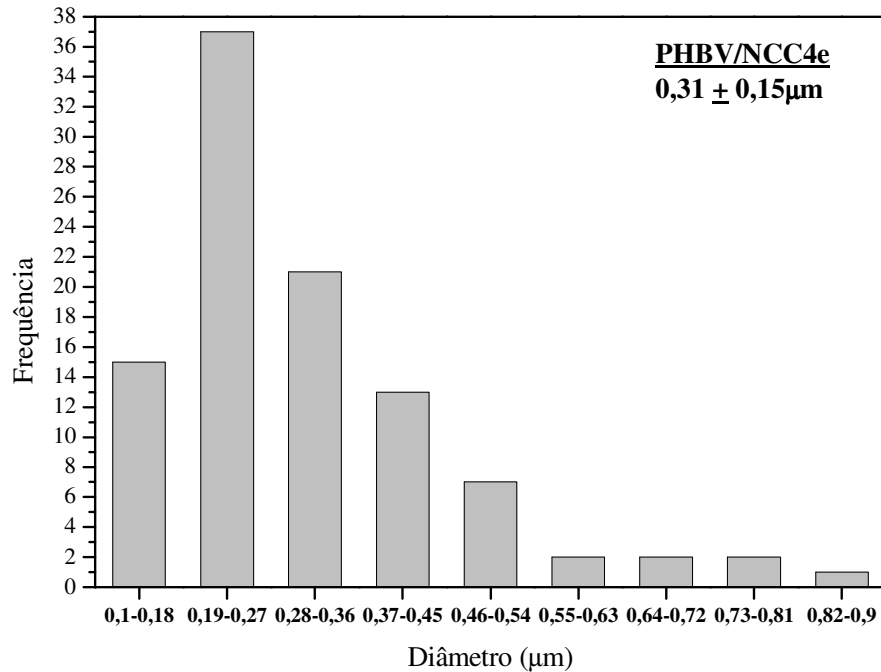


Fonte: (autor).

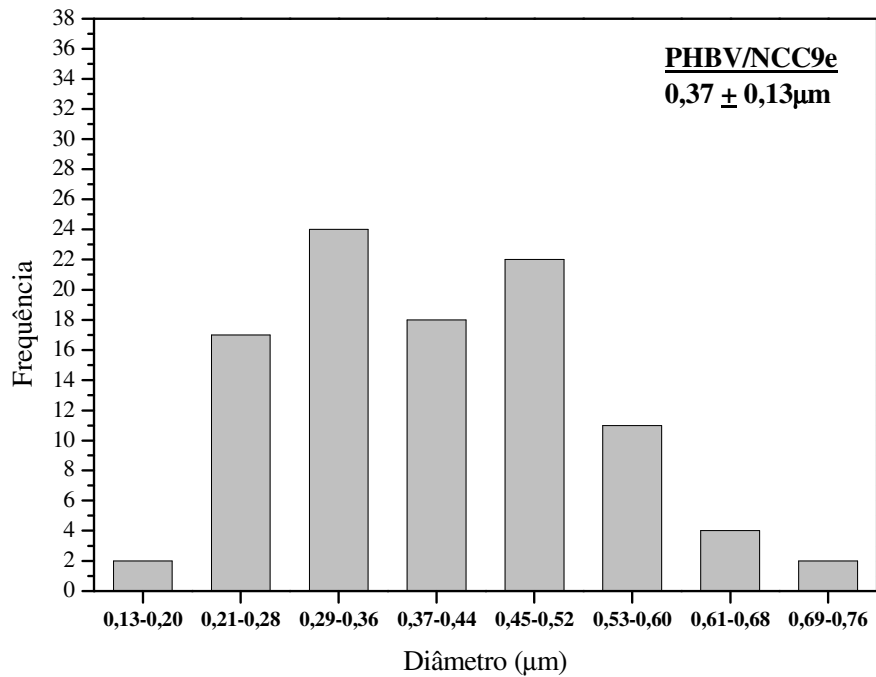
Para o PHBV puro, como visto anteriormente na Figura 6.26a, o diâmetro das fibras variou entre 0,08 µm e 0,50 µm, enquanto para os nanocompósitos esta variação ficou entre 0,10 µm e 0,86 µm para o PHBV/NCC4e e entre 0,13 µm e 0,75 µm para o PHBV/NCC9e.

O diâmetro médio das fibras na manta de PHBV foi de 0,20 µm, enquanto que para os nanocompósitos foi 0,31 µm e 0,37 µm para PHBV/NCC4e e PHBV/NCC9e, respectivamente.

Figura 6.39 - Distribuição dos valores de diâmetro das fibras nas mantas eletrofiadas



(a)

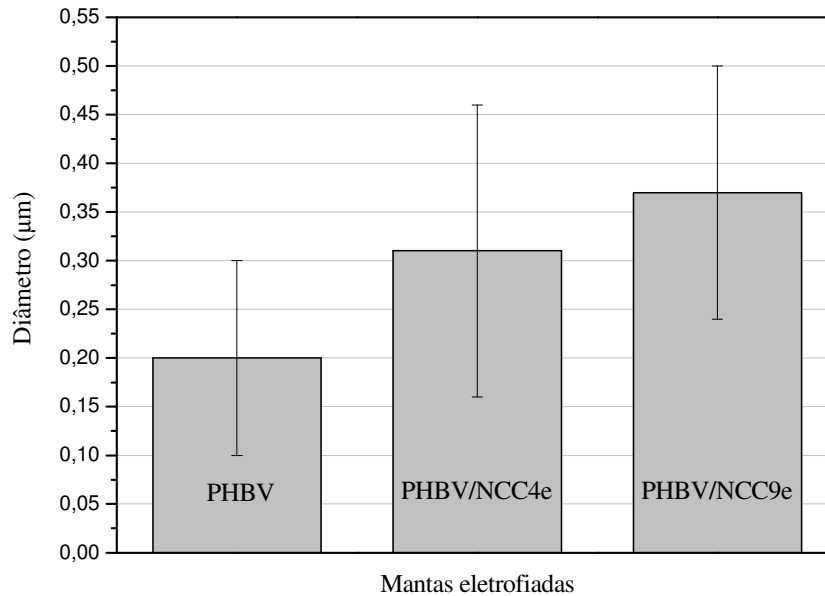


(b)

Fonte: (autor).

Analisando o gráfico da Figura 6.40, é possível observar que a adição dos NCC proporcionaram um aumento significativo do diâmetro médio das fibras, o que pode ser decorrente do aumento da viscosidade das soluções. Contudo, considerando os valores de desvio padrão, que foram próximos para todas as amostras, não existe uma diferença significativa estatisticamente entre os valores de diâmetro.

Figura 6.40 - Diâmetro médio e desvio padrão das fibras nas mantas do PHBV e dos nanocompósitos



Fonte: (autor).

A homogeneidade no diâmetro das fibras nos nanocompósitos, mesmo com maior tempo de processamento (aproximadamente 140% maior quando comparado ao PHBV puro), não sofreu interferência, indicando que é possível obter mantas mais espessas (maior tempo de eletrofição) com a mesma homogeneidade dos materiais obtidos neste trabalho.

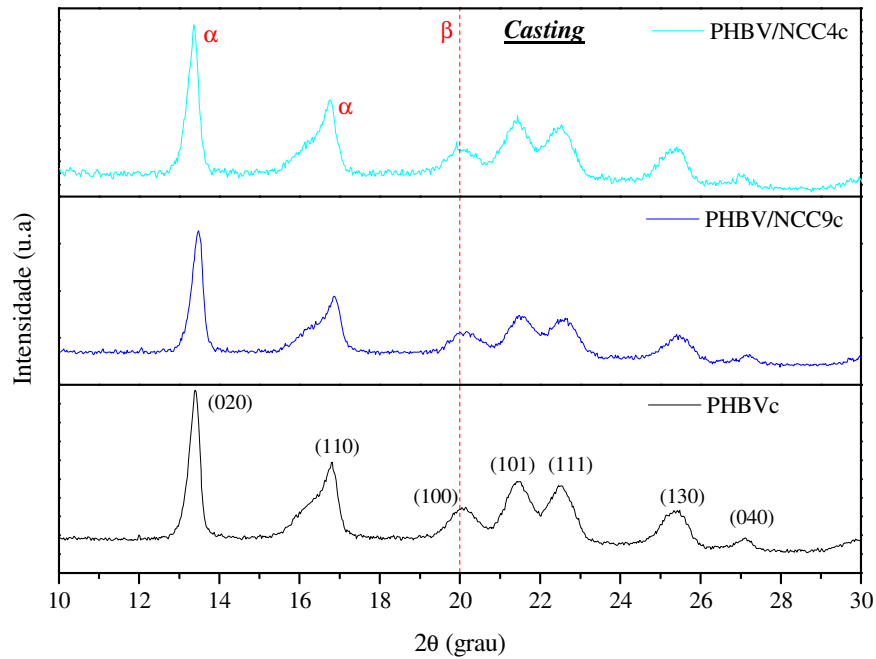
### 6.6.1 Difração de Raios X (DRX) dos nanocompósitos

Para avaliar o efeito da adição dos NCC nas propriedades de cristalinidade do PHBV, os filmes e as mantas foram caracterizados e as curvas estão apresentadas nas Figuras 6.41 e 6.42, respectivamente.

Os difratogramas dos filmes de nanocompósitos obtidos por *casting* apresentaram o mesmo comportamento do PHBV puro obtido por *casting* e do PHBV em pó (Figura 6.29), apresentando picos característicos do PHBV em  $2\theta \approx 13,4^\circ$ ;  $16,8^\circ$ ;  $20,0^\circ$ ;  $21,4^\circ$ ;  $22,5^\circ$ ;  $25,4^\circ$  e  $27,1^\circ$ , referentes aos planos cristalográficos (020), (110), (100), (101), (111), (130) e (040), respectivamente.

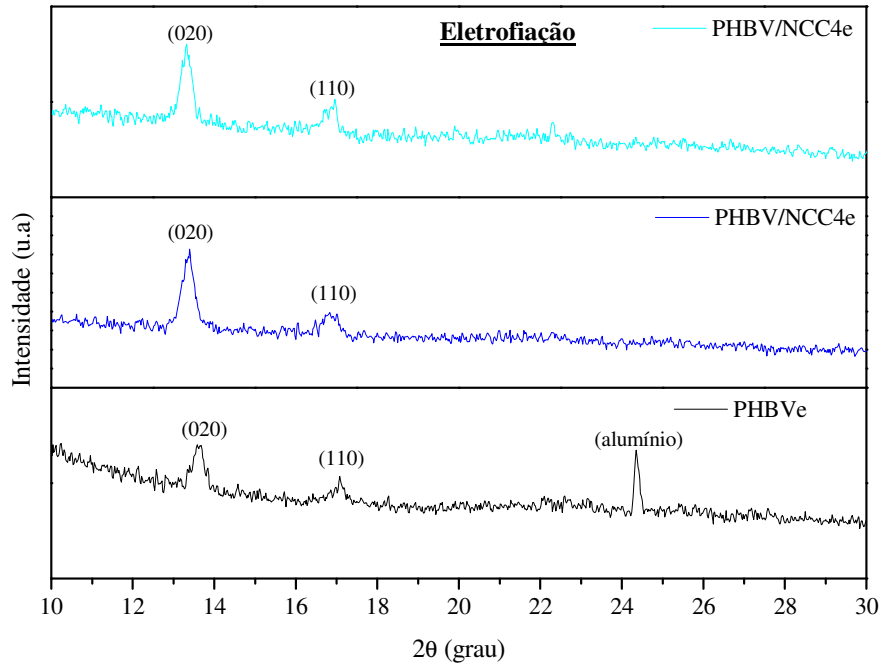
Os difratogramas do polímero puro e dos nanocompósitos eletrofiados (Figura 6.42), apresentaram apenas dois picos cristalinos, próximos a  $2\theta \approx 13^\circ$  e  $17^\circ$ , referentes aos planos cristalográficos (020) e (110), respectivamente, indicando que o processo de eletrofição mudou a estrutura cristalina do material, assim como foi observado na análise das mantas de PHBV puro obtidas seguindo o PE.

Figura 6.41 - Difratometria de Raios X do PHBV e dos nanocompósitos obtidos por *casting*



Fonte: (autor).

Figura 6.42 - Difratometria de Raios X do PHBV e dos nanocompósitos obtidos por eletrofição



Fonte: (autor).

Na Tabela 6.13 estão apresentados os principais parâmetros de cristalinidade calculados a partir dos gráficos de DRX para o PHBV puro e seus nanocompósitos.

Comparando os materiais obtidos por *casting*, não foram observadas mudanças significativas nos difratogramas, assim como para os valores de *d-spacing*, indicando que a adição dos NCC não alterou significativamente a rede cristalina do PHBV. Por outro lado,



proporcionou um aumento discreto no tamanho (L) do cristalito perpendicular ao plano (110), com uma consequente redução no índice de cristalinidade.

Entre os dois nanocompósitos (PHBV/NCC4c e PHBV/NCC9c), a adição dos NCC9 proporcionou um material com estrutura cristalina mais ordenada, ou seja, aumento de 3,2% no índice de cristalinidade.

Tabela 6.13- Parâmetros de cristalinidade do PHBV e dos nanocompósitos PHBV/NCC para os principais planos de difração referentes aos cristais  $\alpha$ .

Propriedades	d-spacing (nm)		L (nm)		IC (%)
	020	110	020	110	
<b>PHBVc</b>	0,6612	0,5262	27,8873	13,1240	73,0
<b>PHBV/NCC4c</b>	0,6573	0,5262	26,9899	14,7365	64,4
<b>PHBV/NCC9c</b>	0,6631	0,5293	26,1433	16,7974	67,6
<b>PHBVe</b>	0,6486	0,5194	28,8567	33,6087	68,4
<b>PHBV/NCC4e</b>	0,6393	0,5268	25,3511	19,0899	56,0
<b>PHBV/NCC9e</b>	0,6651	0,5231	26,9855	24,0025	69,8

Nos materiais eletrofiados, a adição dos NCC tornaram o pico referente ao plano (020) mais intenso e mais estreito, indicando que a presença dos NCC aumentou o nível de ordenação das cadeias moleculares de PHBV, assim como observado no trabalho de Ten et al. (2012).

O tamanho (L) dos cristalitos para os nanocompósitos eletrofiados apresentou uma discreta redução no plano (020) e uma redução significativa no plano (110), quando comparado ao PHBV puro. Apesar do processo de eletrofiação inibir a formação de cristais em outros planos, os NCC atuaram mais efetivamente como agentes nucleantes, que é evidenciado pela redução do tamanho dos cristais, porém não proporcionaram aumento significativo da cristalinidade.

Comparando os espectros dos materiais eletrofiados, é possível observar também que o pico referente ao substrato no qual as mantas foram obtidas (alumínio) não apareceu no espectro dos nanocompósitos o que indica uma maior espessura destas mantas. Desta forma, é possível afirmar, considerando o tempo de eletrofiação de cada material, que a adição dos NCC tornou a eletrofiação mais eficaz, sendo que o tempo de eletrofiação dos nanocompósitos foi de até 140% (PHBV/NCC9e) maior que o tempo de processo do polímero puro.

De maneira geral, em relação ao tipo de processo, foram observadas as mesmas alterações reportadas na análise do polímero puro.

Quanto à adição de NCC, apenas os nanocompósitos obtidos por eletrofiação apresentaram mudanças significativas nos valores do tamanho dos cristais.

O índice de cristalinidade foi reduzido para todos os nanocompósitos, obtidos pelos dois processos, com excessão do PHBV/NCC9e para o qual a cristalinidade permaneceu praticamente inalterada, quando comparado ao PHBV puro.

Como a quantidade de reforço (1% m/m) adicionada foi relativamente baixa, o efeito nas propriedades cristalinas dos materiais não foram muito significativos. Segundo Yu et al. (2012), a capacidade de reforço dos NCC não depende apenas das nanofibras mas também das interações de hidrogênio entre os NCC e o PHBV. Contudo, não é possível atribuir estes resultados apenas ao baixo teor de reforço, mas também a uma possível falta de ligação química entre a matriz e o reforço.

### **6.6.2 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos nanocompósitos**

Os nanocompósitos de PHBV/NCC foram caracterizados por FTIR, técnica que permite investigar as interações moleculares específicas dos materiais e fornece informações importantes sobre o efeito da adição dos NCC na matriz de PHBV.

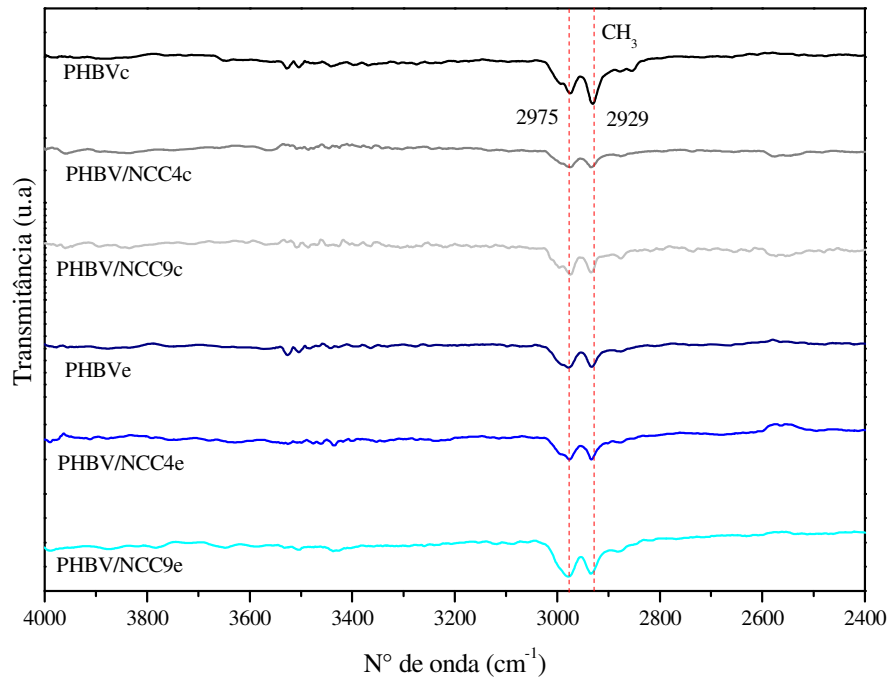
Os espectros obtidos para os filmes e mantas de PHBV puro e para os nanocompósitos, na região de comprimento de onda entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $2400\text{ cm}^{-1}$  e entre  $2400\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  estão apresentados nas Figuras 6.43 e 6.44, respectivamente.

Para os nanocompósitos em estudo, a matriz (PHBV) possui grupos carbonila (C=O), enquanto que o reforço (NCC) possui grupos hidroxila (O-H), de forma que ligações de hidrogênio podem ser formadas nos nanocompósitos e possivelmente detectadas no espectro de FTIR na região entre  $3200\text{ cm}^{-1}$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$  (FEI et al., 2003).

Na Figura 6.43, é possível observar que não existe banda de absorção neste comprimento de onda, que pode estar relacionada à pequena quantidade de reforço e/ou à falta de interação química entre o PHBV e os NCC.

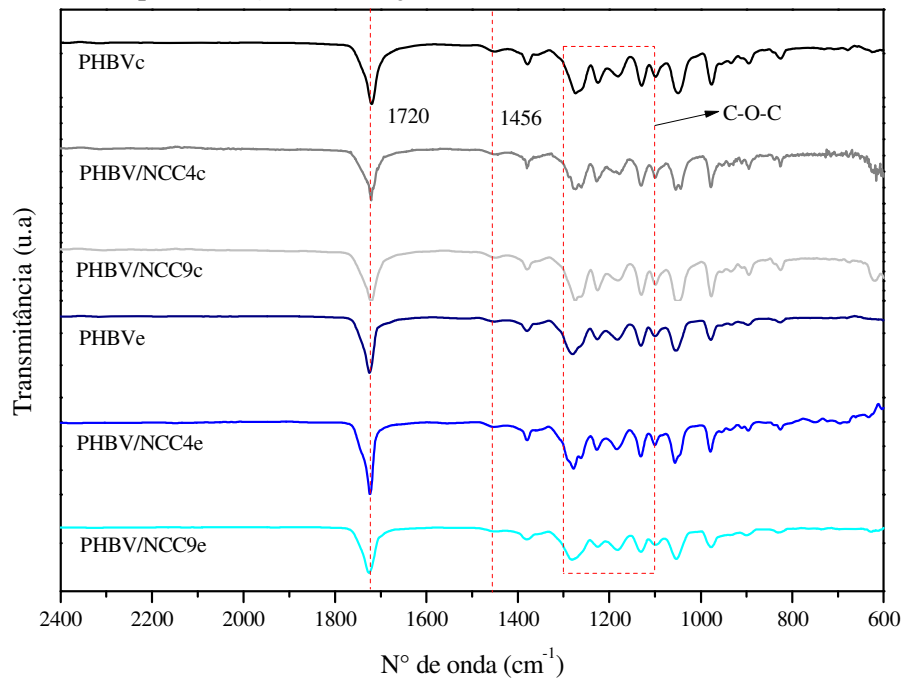
Contudo, não foram observadas mudanças significativas nos espectros dos nanocompósitos, quando comparados com o PHBV puro, de forma que todas as bandas observadas são decorrentes das vibrações de ligações presentes apenas no PHBV. De qualquer forma, o estudo destas bandas é importante pois fornece informações sobre o efeito dos NCC na cristalinidade do polímero.

Figura 6.43 - Espectro no Infravermelho, na região de absorção entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $2400\text{ cm}^{-1}$ , do PHBV e seus nanocompósitos obtidos por *casting* e eletrofiação



Fonte: (autor).

Figura 6.44 - Espectro de FTIR, na região de absorção entre  $2400\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ , do PHBV e seus nanocompósitos obtidos por *casting* e eletrofiação



Fonte: (autor).

Na Tabela 6.14, estão descritos os principais comprimentos de onda, nos quais aparecem interações de grupos moleculares presentes nos materiais analisados, e que foram reportados na literatura.

Tabela 6.14 - Principais vibrações observadas para o PHBV, reportadas na literatura.

Comprimento de onda literatura (cm <sup>-1</sup> )	Comprimento de onda PHBV (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibração	Referência
2979-2930	2975 e 2929	Estiramento da ligação CH <sub>3</sub>	YU; QIN, 2014
1740-1720	1720	Estiramento da ligação C=O	XU et al., 2002
1456	1456	Dobramento da ligação C-H	YU; QIN, 2014
1276 e 1226	1280 e 1226	Estiramento da ligação C-O-C (fase cristalina)	XU et al., 2002; PATRICIO et al., 2012; YU; QIN, 2014
1261 e 1183	1180	Estiramento da ligação C-O-C (fase amorfa)	XU et al., 2002; PATRICIO et al., 2012; YU; QIN, 2014

As duas primeiras bandas que aparecem nas frequências de onda 2975 cm<sup>-1</sup> e 2929 cm<sup>-1</sup>, são referentes ao estiramento da ligação CH<sub>3</sub>.

A banda mais fracas em 1456 cm<sup>-1</sup>, segundo Yu, Qin (2014), está relacionada ao dobramento da ligação C-H presente no PHBV.

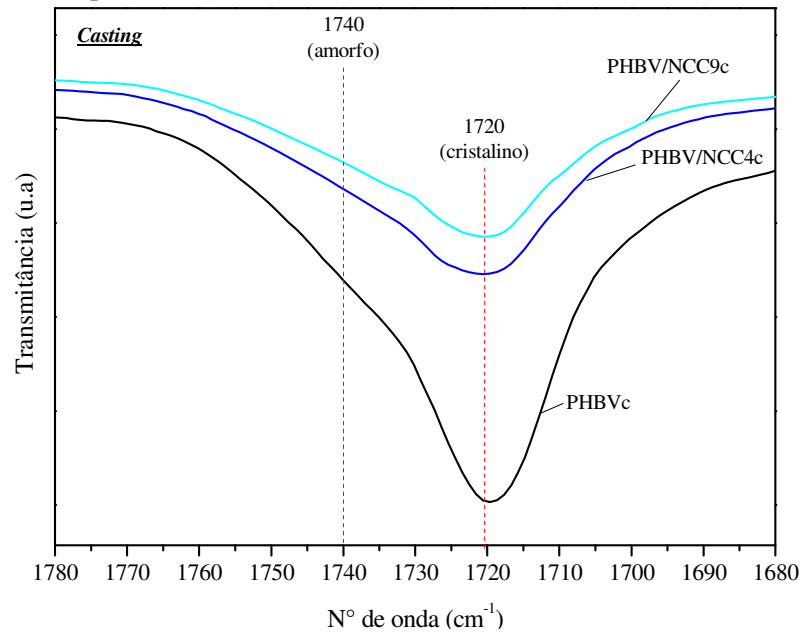
As bandas que aparecem no espectro na região entre 1300-1100 cm<sup>-1</sup> são devidas ao estiramento da ligação dos grupos C-O-C nas fases cristalinas (1280 e 1226 cm<sup>-1</sup>) e amorfas (1180 cm<sup>-1</sup>) (PATRÍCIO et al., 2012).

A banda mais intensa que aparece na região de 1720 cm<sup>-1</sup> (Figura 6.44) é decorrente do estiramento da ligação C=O presente no grupo éster (YUAN et al., 2009). As absorções, próximas a esta região são muito importantes no estudo da cristalinidade do PHBV, pois são sensíveis às fases cristalinas (YU et al., 2010; FEI et al., 2003). Contudo, esta região do espectro esta plotada em detalhe nos gráficos das Figuras 6.45 e 6.46.

A banda em 1720 cm<sup>-1</sup> ocorre devido à vibração de ligação do grupo carbonila no estado cristalino, enquanto que a banda em 1740 cm<sup>-1</sup> normalmente está relacionada com uma fase amorfa situada entre as lamelas cristalinas (YU et al., 2010; YU; QIN, 2014; XU et al., 2002).

Segundo Xu et al. (2002) esta diferença do comprimento de onda de acordo com a cristalinidade ocorre pois, na fase cristalina os átomos de oxigênio dos grupos carbonila (C=O) estão mais próximos dos átomos de hidrogênio dos outros segmentos da cadeia, de forma que o momento dipolar diminui e a banda aparece em uma frequência de onda menor.

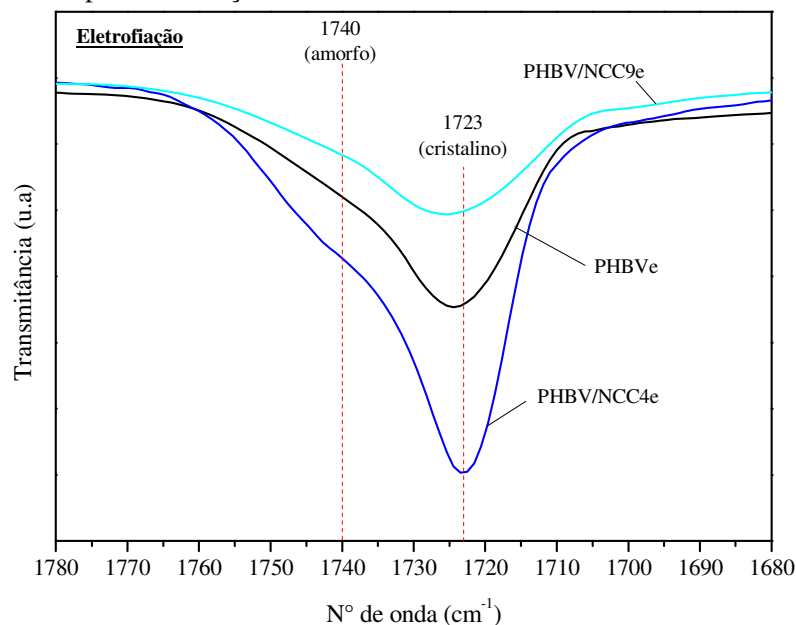
Figura 6.45 - Espectro de FTIR, na região de absorção do grupo C=O para o PHBV e seus nanocompósitos obtidos por *casting*



Fonte: (autor).

Para os materiais obtidos por *casting*, têm-se apenas a presença da banda referente a parte cristalina em  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, para os materiais obtidos por eletrofiação, além da banda referente à fase cristalina, que está discretamente deslocada para esquerda (maior comprimento de onda), observa-se um ombro próximo à região de  $1740\text{ cm}^{-1}$  para o PHBV/NCC4e, indicando vibrações da fase amorfa do grupo C=O.

Figura 6.46 - Espectro de FTIR, na região de absorção do grupo C=O para o PHBV e seus nanocompósitos obtidos por eletrofiação



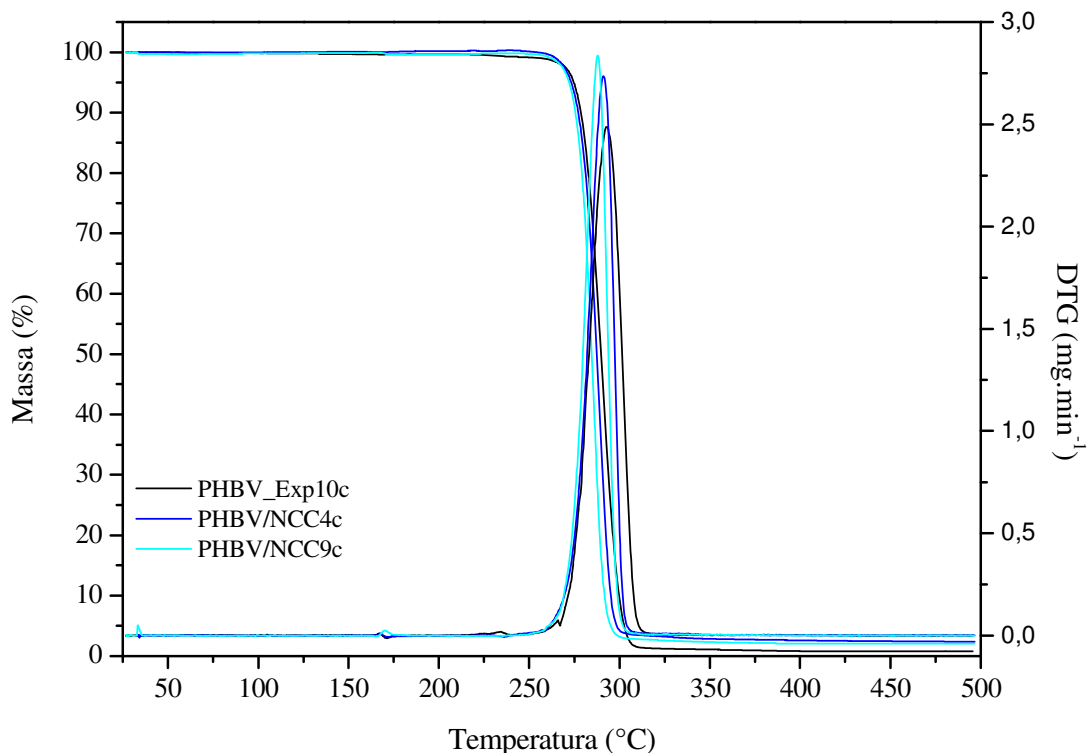
Fonte: (autor).

Este resultado corrobora com os resultados de DRX apresentados anteriormente, nos quais foi verificado que o nanocompósito PHBV/NCC4e apresentou o menor índice de cristalinidade entre todas as amostras analisadas.

### 6.6.3 Termogravimetria (TGA/DTG) dos nanocompósitos

A estabilidade térmica dos nanocompósitos, obtidos por *casting*, foi avaliada por termogravimetria e os resultados estão apresentados nos gráficos das Figuras 6.47 e 6.48, e na Tabela 6.15.

Figura 6.47 - TGA e DTG do PHBV e seus nanocompósitos obtidos por *casting*



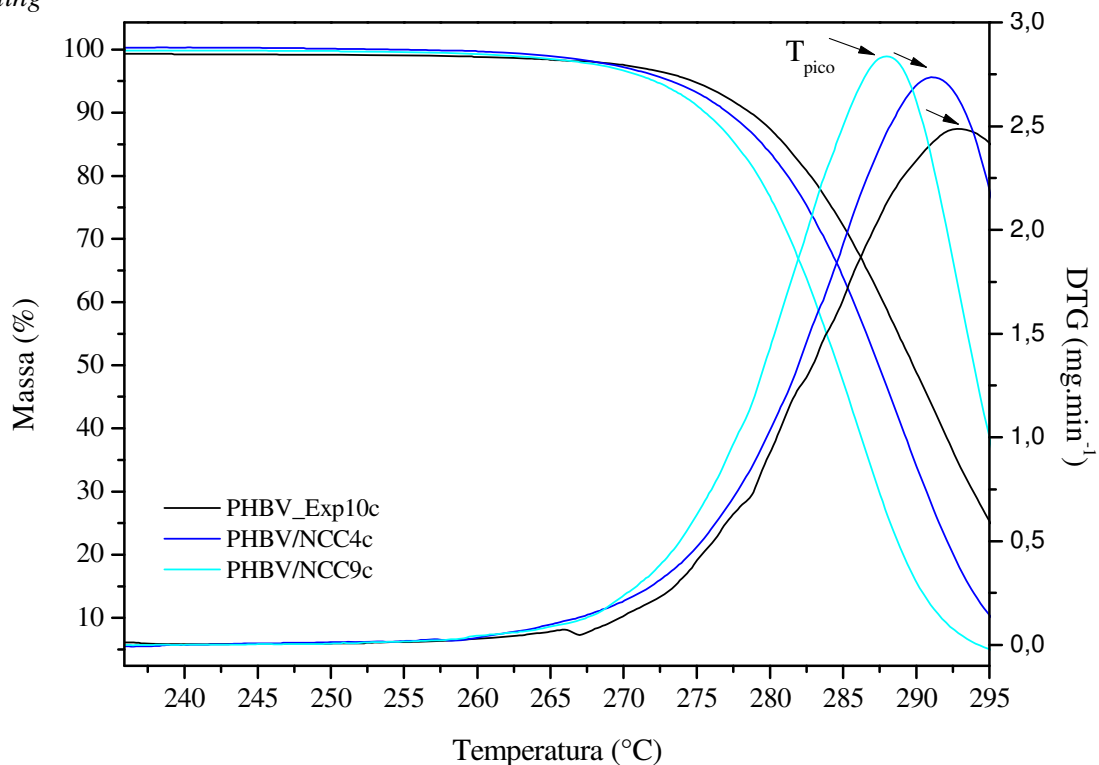
Fonte: (autor).

Analisando as curvas de TGA dos nanocompósitos e do PHBV puro, é possível observar que ambas apresentam um único estágio de degradação, uma vez que o baixo teor de reforço adicionado não foi suficiente para proporcionar estágios de degradação que sejam referentes à celulose.

Observando a ampliação do gráfico, Figura 6.48, é possível verificar que a adição dos NCC proporcionaram uma pequena queda na estabilidade térmica do polímero, temperatura inicial de degradação ( $T_i$ ) e na máxima taxa de perda de massa ( $T_{pico}$ ), o que era esperado visto que a estabilidade térmica dos NCC é consideravelmente menor que a do PHBV.

No trabalho de Ten et al. (2010), os autores também observaram uma pequena queda na temperatura de decomposição (máxima taxa de perda de massa) para nanocompósitos de PHBV reforçados com 5% (m/m) de *whiskers* de celulose. Os autores relacionaram este comportamento com o fato de a adição dos nanocristais proporcionarem um aumento na condutividade térmica do polímero.

Figura 6.48 - Ampliação das curvas de TGA e DTG do PHBV e seus nanocompósitos obtidos por *casting*



Fonte: (autor).

O percentual de resíduos obtidos no final do processo de degradação para os nanocompósitos, apresentados na Tabela 6.16, foi em torno de 1,6 maior que o do PHBV puro, o que pode estar relacionado com a presença de NCC, visto que os mesmos apresentaram em torno de 20% de resíduos a 550°C.

Analisando a temperatura para 25%, 50% e 75% de degradação, observa-se a mesma tendência apresentada na temperatura inicial de degradação, sendo que a temperatura diminui na seguinte ordem: PHBV>PHBV/NCC4>PHBV/NCC9, com uma diferença de aproximadamente 2°C entre cada amostra.

Este comportamento pode ser explicado com base nos valores da  $T_i$  de degradação dos NCC, que foi 117°C e 125°C para os NCC9 e NCC4, respectivamente.

Tabela 6.15 - Parâmetros térmicos do PHBV e seus nanocompósitos.

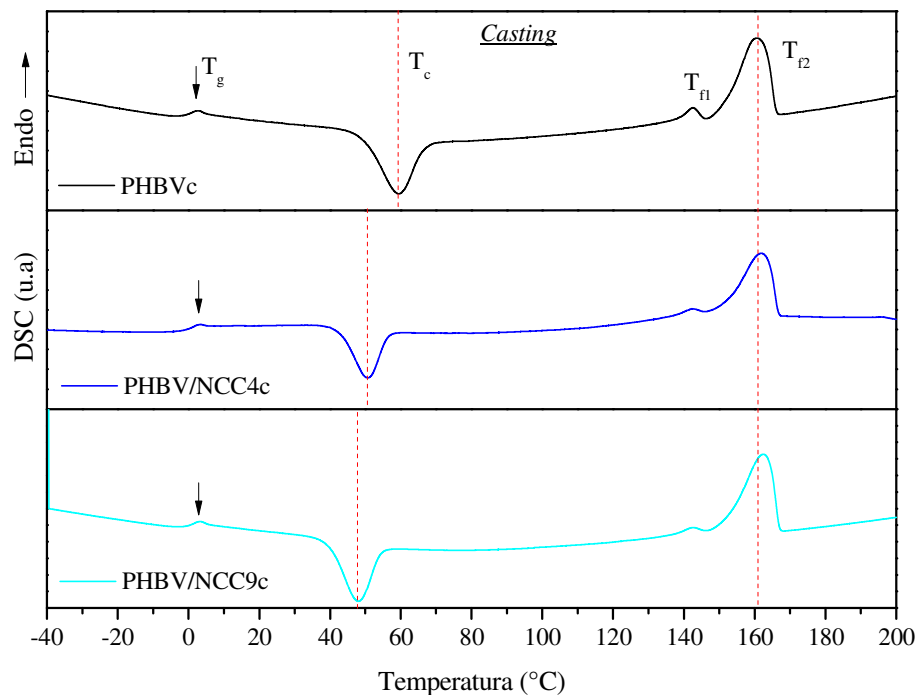
Amostras	$T_i$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	Temperatura (°C)			Resíduo a 500°C (%)
			25% de degradação	50% de degradação	75% de degradação	
PHBVc	277	293	284	290	295	0,8
PHBV/NCC4c	276	291	282	287	291	2,4
PHBV/NCC9c	274	288	280	284	288	2,1

A redução da estabilidade térmica proporcionada pela adição da nanocelulose, que foi pequena devido ao baixo teor de reforço, pode prejudicar as etapas de processamento no caso de processos como injeção e extrusão, porém na formação de filmes por *casting* e/ou por eletrofiação, esta redução da estabilidade térmica não compromete o produto final, visto que são processos que não demandam temperaturas elevadas.

#### 6.6.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos nanocompósitos

A adição de NCC em determinadas quantidades alteram o comportamento de cristalização e de nucleação do PHBV. Nas Figuras 6.49 e 6.50 estão apresentadas as curvas de DSC, do 2º aquecimento, para o PHBV e seus nanocompósitos, obtidos por *casting* e por eletrofiação, respectivamente.

Figura 6.49 - Curvas de DSC do 2º aquecimento para o PHBV e seus nanocompósitos obtidos por *casting*



Fonte:(autor).

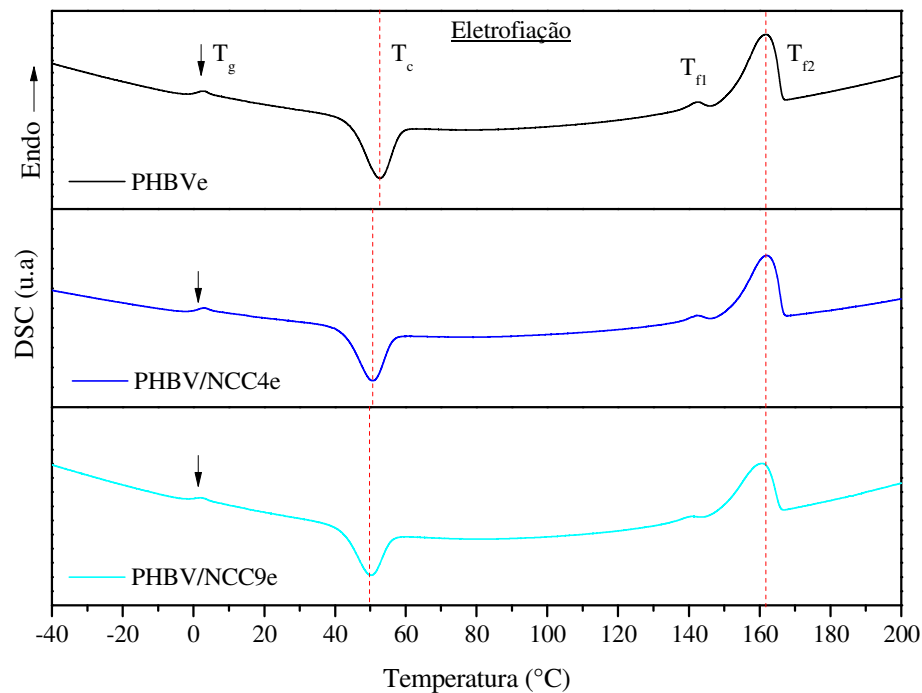


A partir dos gráficos foram obtidas as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização ( $T_c$ ), fusão cristalina ( $T_f$ ), assim como as entalpias de fusão ( $\Delta H_f$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ) que estão descritas na Tabela 6.17.

A determinação dos parâmetros térmicos a partir da curva do 2º aquecimento, é importante pois, neste caso tem-se a resposta da amostra após seu histórico térmico ter sido apagado (JIANG et al., 2008).

As amostras de PHBV e seus nanocompósitos obtidos por *casting* e por eletrofiação apresentaram, no 2º aquecimento, temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) entre 0,1 e 0,5°C, um pico exotérmico de cristalização e dois picos endotérmicos referentes à fusão.

Figura 6.50 - Curvas de DSC do 2º aquecimento para o PHBV e seus nanocompósitos obtidos por eletrofiação



Fonte: (autor).

As temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos não sofreram mudanças significativas, quando comparadas à do polímero puro, sendo que a maior diferença foi observada para o PHBV/NCC9c, aumento de 0,4°C. Este mesmo comportamento foi observado nos nanocompósitos de PHBV reforçado com 1, 2, 3, 4 e 5% (m/m) de *nanowhiskers* de celulose no trabalho de Ten et al. (2010), o que pode indicar que independente do teor de celulose adicionado, a presença destes nanocristais não interferem significativamente na transição vítrea do PHBV.

Contudo, a adição dos NCC nos filmes obtidos por *casting* provocou um decréscimo nas temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) de 21,5% para o PHBV/NCC4c e de 18,8% para o PHBV/NCC9c, indicando uma melhora na capacidade de nucleação do PHBV. Este mesmo comportamento foi observado por Jiang et al. (2008) e Ten et al. (2010) que afirmaram que os NCC atuam como agente nucleante e induzem o PHBV a cristalizar em temperaturas mais baixas, uma vez que reduzem a barreira de energia para a formação de núcleos de PHBV.

Estes resultados corroboram com os resultados de DRX, com os quais foi possível observar que o PHBV/NCC4c, que apresentou uma redução mais expressiva na  $T_c$  e na  $\Delta H_c$ , também apresentou cristais menores e menor cristalinidade.

A presença de um pico na curva de resfriamento deste nanocompósito ( $T_c = 53,8^\circ\text{C}$  e  $\Delta H_c = 15,9$ ) justifica os menores valores de  $T_c$  e  $\Delta H_c$ , obtidos no 2º aquecimento, visto que para as demais amostras nenhum evento térmico ocorreu durante o resfriamento.

No trabalho de Yu et al. (2012) este pico na curva de resfriamento foi observado apenas para nanocompósitos com 3% (m/m) ou mais de reforço, indicando que a taxa de cristalização aumenta de acordo com o aumento do teor de reforço.

No presente trabalho, a adição de apenas 1% (m/m) de NCC4 no nanocompósito obtido por *casting* proporcionou um aumento expressivo na taxa de cristalização do polímero, fazendo com que o PHBV iniciasse sua cristalização durante o resfriamento. Como a taxa de resfriamento foi elevada ( $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ) não foi possível que todo o material se cristalizasse durante o resfriamento, por isso a cristalização ocorreu também durante o 2º aquecimento.

Para os nanocompósitos eletrofiados os NCC também provocaram redução na  $T_c$ , 10,3% para o PHBV/NCC4e e 10,7% para o PHBV/NCC9e, porém esta redução foi menos expressiva visto que os materiais obtidos por este processo apresentaram perda de alguns planos cristalinos.

Tabela 6.16- Parâmetros térmicos obtidos por DSC para o PHBV e seus nanocompósitos.

Amostra	Propriedades						
	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f1</sub> (°C)	T <sub>f2</sub> (°C)	T <sub>f</sub> <sup>*</sup> (°C)	ΔH <sub>f1</sub> / ΔH <sub>f2</sub> (J/g)
PHBVc	0,1	59,2	41,2	142,8	161,2	168,1	2,7/48,4
PHBV/NCC4c	0,1	46,5	12,9	142,9	162,2	165,2	2,1/44,4
PHBV/NCC9c	0,5	48,1	46,0	142,8	162,9	167,9	1,4/61,7
PHBVe	0,3	52,6	36,5	141,9	162,2	166,1	4,7/49,8
PHBV/NCC4e	0,4	50,4	36,2	142,2	162,1	166,1	2,0/50,4
PHBV/NCC9e	0,1	50,2	26,3	139,7	160,6	165,5	1,7/38,6

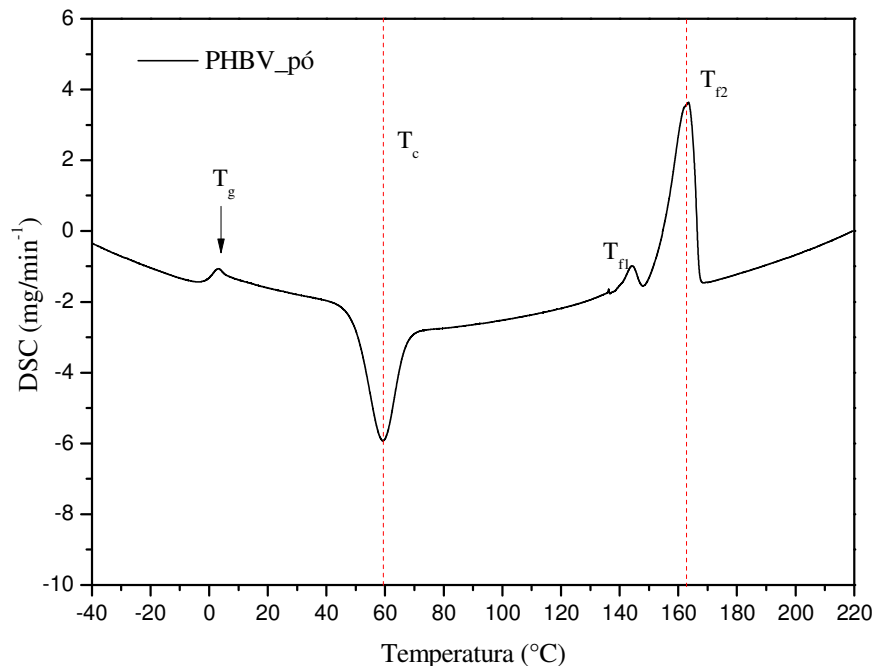
\*T<sub>f</sub> - Temperatura de fusão no 1º aquecimento

Todas as amostras apresentaram dois picos endotérmicos de fusão com temperaturas para  $T_{f1}$  variando entre 139,7°C e 142,9°C e para  $T_{f2}$  variando entre 160,6°C e 162,9°C.

Ten et al. (2010) relaciona estes dois picos de fusão ao processo de fusão-recristalização-fusão do polímero, enquanto que segundo Del Gaudio et al. (2011) os dois picos de fusão são reportados na literatura como a fusão dos cristais primários e do material recristalizado.

Martínez-Sanz et al. (2013) relacionaram o primeiro pico de fusão aos cristais formados na cristalização, que ocorre durante o segundo aquecimento, enquanto que o segundo pico de fusão foi relacionado com a formação de cristais durante o processo de *casting*. No presente trabalho, esta afirmação não pode ser feita visto que na curva de 2º aquecimento do PHBV em pó (Figura 6.51) também são observados 2 picos de fusão, o que significa que o segundo pico de fusão não é devido à fusão dos cristais formados durante o processo de *casting* e/ou eletrofiação.

Figura 6.51 - Curvas de DSC do 2º aquecimento para o PHBV em pó



Fonte: (autor).

De acordo com Jiang et al. (2008), estes picos de fusão estão relacionados com a baixa taxa de aquecimento durante a análise de DSC (5°C/min), que proporciona tempo suficiente para que os cristais menos perfeitos sejam fundidos e se reorganizem em cristais com maior perfeição estrutural. Os cristais reorganizados são, conseqüentemente, refundidos a temperaturas mais elevadas. Os autores também afirmam que os cristais que se fundem a

temperaturas mais baixas apresentam a mesma estrutura dos cristais que são fundidos em temperaturas mais elevadas, porém a espessura da lamela deles é menor.

Das discussões apresentadas, a que melhor se aplica aos resultados apresentados no presente trabalho, é a de Jiang et al. (2008), embora tenha sido utilizada taxa de aquecimento mais elevada (10°C/min).

De maneira geral, a adição dos NCC não provocaram mudanças significativas nos valores das temperaturas de fusão, com exceção do nanocompósito PHBV/NCC9e, que apresentou uma redução de aproximadamente 2,2°C e 1,6°C, para  $T_{f1}$  e  $T_{f2}$ , respectivamente.

Por outro lado, o tamanho do primeiro pico de fusão, valores de  $\Delta H_{f1}$ , foi reduzido com a adição dos NCC, indicando que a presença dos NCC inibiram a formação de cristais defeituosos e que se fundem a temperaturas mais baixas. Comparando a razão de área entre os dois picos de fusão, é possível verificar que a quantidade dos cristais menos perfeitos é muito menor que a quantidade de cristais que se fundem a temperaturas mais elevadas (JIANG et al., 2008).

Segundo Yu et al. (2012) quanto maior a  $T_{f2}$  maior é a perfeição e mais fina são as lamelas dos cristais de PHBV. Nos nanocompósitos obtidos por *casting*, por apresentarem cristais menores e maior taxa de nucleação, a adição dos NCC provocaram um aumento de aproximadamente 2°C na  $T_{f2}$  para o PHBV/NCC9c. Importante ressaltar que o aumento foi discreto uma vez que o teor de reforço adicionado foi de apenas 1% (m/m).

Nas curvas de primeiro aquecimento (Figura 6.52) os eventos de transição vítrea e cristalização não foram observados, assim como o primeiro pico de fusão, indicando que todas as amostras foram totalmente cristalizadas durante o processo de *casting* e/ou eletrofiação (TEN et al., 2010).

As temperaturas de fusão ( $T_{f2}$ ) para todas as amostras foram maiores no primeiro aquecimento, indicando que os processos utilizados facilitaram o crescimento dos esferulitos de PHBV levando a formação de esferulitos com maior espessura de lamela, os quais consequentemente se fundem a temperaturas mais elevadas (TEN et al., 2010).

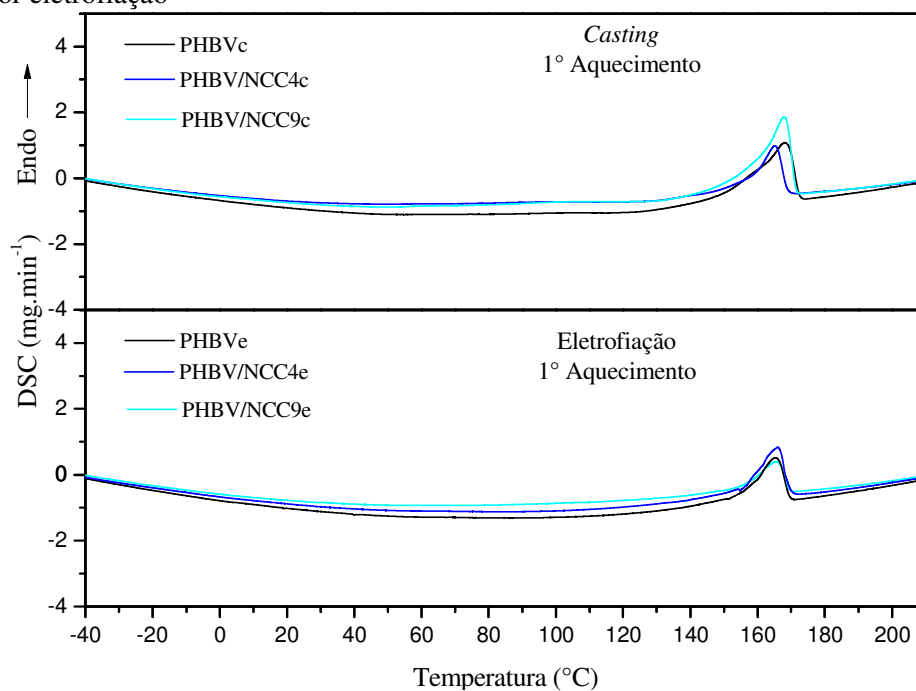
Por fim, comparando os resultados de DSC para os nanocompósitos obtidos com os NCC4 e NCC9, tem-se que o efeito da adição de reforço foi contrária dependendo do processo utilizado.

Nos nanocompósitos obtidos por *casting*, a adição dos NCC4 proporcionou redução significativa nos valores de  $T_g$ ,  $\Delta H_c$  (quatro vezes menor) e  $\Delta H_{f2}$  em relação aos nanocompósitos reforçados com NCC9.

Por outro lado, entre os nanocompósitos eletrofiados, o PHBV/NCC4e apresentou valores superiores para  $T_g$ ,  $\Delta H_c$ ,  $T_{f1}$ ,  $T_{f2}$ ,  $\Delta H_c$  e  $\Delta H_{f2}$  quando comparado ao PHBV/NCC9e.

A diferença observada entre os NCC4 e NCC9, visto que foi utilizada a mesma porcentagem de reforço, pode estar relacionada com a diferença na dimensão, homogeneidade de tamanho de partículas, estabilidade térmica e potencial zeta das nanofibras obtidas em cada experimento, visto que estes são parâmetros que interferem diretamente na dispersão das mesmas dentro da matriz polimérica.

Figura 6.52 - Curvas de DSC do 1º aquecimento para o PHBV e seus nanocompósitos obtidos por *casting* e por eletrofiação



Fonte: (autor).

Considerando-se que, a principal vantagem da adição dos NCC na matriz de PHBV, reportada na literatura, é o aumento da taxa de nucleação e de cristalização do polímero, temos que para materiais obtidos por *casting* os melhores resultados foram com a adição dos NCC4 e para os eletrofiados os NCC9.

## 7 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi possível obter suspensões estáveis de NCC, utilizando como material precursor o capim-sapê, planta considerada invasora de pastagens e que não possui significativo valor agregado. Os NCC foram adicionados à matriz biodegrável de PHBV e foram obtidos nanobiocompósitos de PHBV/NCC por dois processos distintos, *casting* e eletrofição.

Com os resultados obtidos na análise das diferentes rotas de tratamento químico foi possível concluir que os tratamentos de polpação e branqueamento mais eficientes para a remoção de constituintes amorfos das fibras de capim-sapê e obtenção de celulose foram a polpação a quente com solução de NaOH 5% (m/m), a 75°C por 1h, e o branqueamento com solução de NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 50°C por 2 horas, realizado três vezes.

Dentre as 9 condições de hidrólise ácida que foram realizadas, os NCC que apresentaram os melhores resultados quanto à coloração da suspensão obtida, aspecto visual quanto à decantação, índice de cristalinidade, propriedades térmicas, dimensão das partículas e potencial zeta foram os obtidos nos experimentos 4 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60% (m/m), a 60°C por 30 min) e 9 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 64% (m/m), a 35°C por 75 min).

Os NCC4 e NCC9 apresentaram valores próximos para o índice de cristalinidade, porém os valores da temperatura inicial de degradação e do índice de polidispersão dos NCC9 foram menores enquanto o potencial zeta, ou seja, a estabilidade da suspensão foi maior.

Quanto ao PE para testar a solubilidade do PHBV e obter filmes por *casting* e mantas por eletrofição, a melhor condição foi a do experimento 10: PHBV 5% (m/m) em mistura de solventes clorofórmio e dimetilformamida na proporção 78/22, solubilizadas a 50°C por 1 hora, temperatura de secagem no *casting* de 153°C e os seguintes parâmetros de eletrofição: agulha 20x10, rotação do tambor de 27 rpm, distância de trabalho de 10 cm, com condições ambientais próximas a 25°C e 50% de umidade.

Com as caracterizações dos filmes e das mantas seguindo o PE foi possível concluir que a temperatura de secagem influencia na cristalinidade dos filmes obtidos por *casting*, e que o processo de eletrofição diminui a quantidade de planos cristalográficos do PHBV.

Por fim, a adição de 1% (m/m) de NCC nos nanocompósitos obtidos *casting* não alteraram a transparência dos filmes, contudo proporcionaram um aumento expressivo na taxa de cristalização em especial para o PHBV/NCC4c, enquanto que para os nanocompósitos eletrofiados proporcionou uma considerável melhora na eficácia do processo, com aumento

do tempo de eletrofiação e qualidade das mantas, assim como aumento da taxa de cristalização, que foi menos expressiva quando comparado aos filmes.

A morfologia e a estrutura cristalina dos materiais obtidos pelos diferentes processos é diferenciada e por isso a escolha de um processo em relação ao outro deve ser baseada nas propriedades finais do material considerando a aplicação para o qual será destinado.

## **8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Com base em todo o trabalho realizado foi possível estabelecer os melhores parâmetros de processo para obtenção dos nanocompósitos de PHBV/NCC, contudo a fim de melhorar as propriedades dos materiais obtidos assim como a gama de aplicações, sugere-se como trabalhos futuros aumentar o teor de reforço e adicionar agentes compatibilizantes de forma a melhorar a interação química entre a matriz e reforço, assim como caracterizar mecanicamente os nanocompósitos obtidos a fim de vislumbrar aplicações mais específicas.



## REFERÊNCIAS

- ABDUL KHALIL, H.P.S.; BHAT, A.H., IREEANA YUSRA, A.F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v.87, p.963-979, 2012.
- ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649– 665, 2014.
- ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. **Cellulose**, v. 16, p. 1017-1023, 2009.
- ABRAHAM, E. et al. Environmental friendly method for the extraction of coir fibre and isolation of nanofibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1477-1483, 2013.
- ADSUL, M. et al. Facile approach for the dispersion of regenerated cellulose in aqueous system in the form of nanoparticles. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 9, p. 2890–2895, 2012.
- AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. **Desalination**, v. 356, p. 15 - 30, 2015.
- AKHTAR, S. POUTON, C.W.; NOTARIANNI, L. J. The influence of crystalline morphology and copolymer composition on drug release from solution *casting* and melt-processed P(HB-HV) copolymer matrices. **Journal of controlled release**, v.17, p.225-234, 1991.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1664–1671, abr. 2008.
- ALLOIN, F. et al. Poly (oxyethylene) and ramie *whiskers* based nanocomposites: influence of processing: extrusion and *casting*/evaporation. **Cellulose**, v.18, p. 957-973, 2011.
- ALMEIDA, L. L.; ROCHA, G. A.; HUI, W. S. Modificação química do polímero biodegradável poli(3-hidroxitirato) com poli(óxido de etileno). In: 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS- CBPol, Foz do Iguaçu, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E2550**: Standard test method for thermal stability by thermogravimetry. United States, 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3800M**: Standard test method for density of high-modulus fibers. United States, 1999.
- ARRIETA, M. P. et al. Multifunctional PLA – PHB / cellulose nanocrystal films : Processing, structural and thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 107, p. 16–24, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **ABTCP**: Normas Técnicas. São Paulo, 1974.
- AWAL, A.; SAIN, M. ; CHOWDHURY, M. Preparation of cellulose-based nano-composite fibers by electrospinning and understanding the effect of processing parameters. **Composites:Part B**, v. 42, p.1220-1225, 2011.
- AZIZ, S. H.; ANSELL, M. P. The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: Part 1 – polyester resin matrix. **Composites Science and Technology**, v. 64, n. 9, p. 1219–1230, jul. 2004.

AZUBUIKE, C. P.; ODULAJA, O.; OKHAMAFE, A. O. Physicotechnical , spectroscopic and thermogravimetric properties of powdered cellulose and microcrystalline cellulose derived from groundnut shells. **Journal Excipients and Food Chemical**. v. 3, n. p. 106–115, 2012.

BAI, W.; HOLBERY, J.; LI, K. A technique for production of nanocrystalline cellulose with a narrow size distribution. **Cellulose**, v. 16, p. 455-465, 2009.

BARBOSA, L. C. A. et al. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM). **Química Nova**, v.31, p. 2035-2041, 2008.

BARKOULA, N. M.; GARKHAIL, S. K.; PEIJS, T. Biodegradable composites based on flax/polyhydroxybutyrate and its copolymer with hydroxyvalerate. **Industrial Crops and Products**, v.31, p.34-42, 2010.

BARROS, D. P. **Aplicação do ácido peracético no branqueamento da polpa de eucalipto e o impacto na sua qualidade**. 2008. 165f. Dissertação (*Magister Scientiae*) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

BARUD, H. S. et al. Bacterial cellulose / poly ( 3-hydroxybutyrate ) composite membranes. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 3, p. 1279–1284, 2011.

BELBEKHOUCHE, S. et al. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose *whiskers* and microfibrils films. **Carbohydrate Polymers**, v.83, p. 1740-1748, 2011.

BENINI, K.C.C.C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar**. 2011. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 325-347, 2010.

BIANCO, A.; CALDERONE, M.; CACCIOTTI, I. Electrospun PHBV/PEO co-solution blends: microstructure, thermal and mechanical properties. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 33, n. 3, p. 1067–77, 1 abr. 2013.

BRETCANU, O. et al. Electrospun nanofibrous biodegradable polyester coatings on Bioglass-based glass-ceramics for tissue engineering. **Materials Chemistry and Physics**, v.118, p.420-426, 2009.

BRINCHI, L. et al. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**,v. 94, p.154-169, 2013.

BOLUK, Y. et al. Suspension viscosities and shape parameter of cellulose nanocrystals (CNC). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.377, p.297-303, 2011.

BONDESON, D. **Biopolymer-based Nanocomposites : Processing and Properties**. 2007. Thesis for the degree of philosophiae doctor Trondheim, Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Engineering Science and Technology Department of Engineering Design and Materials, 2007.

BOUJEMAOUI, A. et al. Preparation and characterization of functionalized cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**,v. 115, p. 457 - 464, 2015.

CACCIOTTI, I. et al. Effect of silver nanoparticles and cellulose nanocrystals on electrospun

poly(lactic) acid mats: Morphology, thermal properties and mechanical behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p.22-31, 2014.

CARVALHO, M. M. et al. Correção da acidez do solo e controle do capim-sapê. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.29, n.1, p.33-39, 2000.

CASPER, C. L. et al. Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process. **Macromolecules**, v. 37, p. 573-578, 2004.

CASTRO, D. O. **Biocompósitos a partir de Biopolietileno de alta densidade reforçados por fibras de curauá**. 2010. 125f. Dissertação (Mestrado em Físico Química) - Instituto de Química de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

CATONI, S. E.M. et al. Influence of Poly(Ethylene Glycol) – (PEG) on the Properties of Influence of Poly(3-Hydroxybutyrate-CO-3-Hydroxyvalerate) - PHBV. **Polímeros**, v. 23, p. 320-325, 2013.

CELEBIOGLU, A.; UYAR, T. Electrospun porous cellulose acetate fibers from volatile solvent mixture of dichloromethane/acetone. **Materials Letters**, v. 65, p. 2291-2294, 2011.

CHAIKUMPOLLERT, O.; METHACANON, P.; SUCHIVA, K. Structural elucidation of hemicelluloses from Vetiver grass. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 191-196, 2004.

CHARERNSRIWILAIWAT, N. et al. Preparation and characterization of chitosan-hydroxybenzotriazole/polyvinyl alcohol blend nanofibers by the electrospinning technique. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p.675–680, 2010.

CHEN, H-M.; YU, D-G. An elevated temperature electrospinning process for preparing acyclovir-loaded PAN ultrafine fibers. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 210, p. 1551–1555, 2010.

CHEN, W. et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonification combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v.83, p.1804-181, 2011(a).

CHEN, W. et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. **Cellulose**, v.18, p.433-442, 2011(b).

CHENG, M-L. et al. Structure, mechanical properties and degradation behaviors of the electrospun fibrous blends of PHBHHx/PDLLA. **Polymer**, v.52, p.1391-1401, 2011.

CHENG, M-L. et al. Processing and characterization of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) nanofibrous membranes. **Polymer**, v. 49, p.546-553, 2008.

CHOI, J. S. et al. Effect of organosoluble salts on the nanofibrous structure of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). **International Journal of Biological Macromolecules**, v.34, p.249-256, 2004.

COATS, E. R. et al. Production of natural fiber reinforced thermoplastic composites through the use of polyhydroxybutyrate-rich biomass. **Bioresource Technology**, v.99, p.2680-2686, 2008.

CORRÊA, A. C. **Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA**. 2010. 130f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de tecnologia - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

CORRÊA, A. C. et al. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 6, p. 1183–1192, 22 set. 2010.

COSTA, P. R. **Síntese e caracterização de nanofibras de ouro como ferramenta terapêutica e diagnóstica**. 2012. 79f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações) - CDTN - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2012.

COSTA, R. G. F et al. Eletrofição de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22, p. 170-177, 2012.

DEFOIRDT, N. et al. Assessment of the tensile properties of coir, bamboo and jute fibre. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 5, p. 588–595, maio 2010.

DEL GAUDIO, C. et al. Assessment of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blends processed by solvent *casting* and electrospinning. **Materials Science and Engineering A**, v.528, p.1764-1772, 2011.

DONG, X. M.; REVOL, J-F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v. 5, n. 1, p. 19–32, 1998.

DONG, H. et al. Cellulose nanocrystals as a reinforcing material for electrospun poly(methyl methacrylate) fibers: Formation, properties and nanomechanical characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2488-2495, 2012.

DUFRESNE, A. DUPEYRE, D.; VIGNON, M.R. Cellulose Microfibrils from Potato Tuber Cells: Processing and Characterization of Starch–Cellulose Microfibril Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.76, p. 2080-2092, 2000.

EICHHORN, S.J. et al. Review: current international into cellulose nanofibres and nanocompósitos. **Journal of Materials Science**, v.45, p.1-33, 2010.

EL-HADI, A. et al. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. **Polymer Testing**, v. 21, p.665–674, 2002.

FEI, B. et al. Quantitative FTIR study of PHBV/bisphenol A blends. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 10, p. 1939–1946, out. 2003.

FENGEL, D. AND WEGENER, G. Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions. New York, Walter de Gruyter, 1989.

FIORE, V., SCALICI, T., VALENZA, A. Characterization of a new natural fiber from *Arundo donax* L. as potential reinforcement of polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 106, p. 77 - 83, 2014.

FLAUZINO NETO, W. P. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480-488, 2013.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, v. 21, n. 2, p. 885–896, 25 ago. 2013.

FRONE, A. N. et al. Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication. **Bioresources**, v. 6, n°1, p. 487-512, 2011.

FRYCZKOWSKI, R.; KOWALCZYK, T. Nanofibres from polyaniline/polyhydroxybutyrate blends.

**Synthetic Metals**, v.159, p. 2266–2268, 2009.

GAMELAS, J. A. F. et al. Surface properties of distinct nanofibrillated celluloses assessed by inverse gas chromatography. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.12.058>, 2015.

GOMIDE, J.L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método klason modificado. **O Papel**, n. 8, p.36-38, 1986.

GONÇALVES, J. et al. Caracterização das mantas de poli(3-hidroxiбутирато) obtidas pelo método de eletrofição. In: 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS- *CBPol*, Foz do Iguaçu, 2009.

GUERRINI, L. M. et al. eletrofição do Poli(álcool vínlico) via solução aquosa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, p.286-293, 2006.

GUIMARÃES, J. et al. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v.80, p.130-138, 2010.

HAAFIZ, M. K. M. et al. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 119-125, 2014.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J.; Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3479-3500, 2010.

HAN, S. O. et al. Electrospinning of cellulose acetate nanofibers using a mixed solvent of acetic acid/water: Effects of solvent composition on the fiber diameter. **Materials Letters**, v. 62, p.759–762, 2008.

HAZER, D. B.; KILIÇAY, E.; HAZER, B. Poly(3-hydroxyalkanoate)s: Diversification and biomedical applications A state of the art review. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, p.637–647, 2012.

HOSSAIN, M. K. et al. Mechanical performances of surface modified jute fiber reinforced biopol nanophased green composites. **Composites: Part B**, v.42, p.1701-1707, 2011.

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

JIANG, L. et al. Composites Prepared by Solution *Casting* and Melt Processing Study of the Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Cellulose Nanowhisker. *Journal of Composite Materials*, v. 42, p.2629-2645, 2008.

KABIR, M. M.; LAU, H.W.K. T.; CARDONA, F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: an overview. **Composites: Part B**, v. 43, p. 2883-2892, 2012.

KALIA, S.; KAITH, B.S.; KAUR, I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites - A review. **Polymer Engineering and Science**, v.49, p. 1253-1272, 2009.

KARGARZADEH, H. et al. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, cristallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. **Cellulose**, *impress*, 2012.

KARGARZADEH, H. et al. Cellulose nanocrystal: A promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite. **Polymer**, v. 56, p. 346-357, 2015.

KARIMI, S. V. et al. Kenaf bast cellulosic fibers hierarchy: A comprehensive approach from micro to nano. **Carbohydrate Polymers**, v.101, p. 878-885, 2014.

KASYAPI, N.; CHAUDHARY, V.; BHOWMICK, A. K. Bionanowhiskers from jute: Preparation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1116-1123, 2013.

KAUR, H.; DOTT, D.; TYAGE, C. H. Optimization of soda pulping process ligno-cellulosic residues of lemon and sofia grasses produced after steam distillation. **Bioresources**, v. 6, n. 1, p. 103 - 120, 2010.

KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 337-345, 2010.

KULKARNI, S. O. et al. Characterisation of copolymer, poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHB-co-PHV) produced by *Halomonas campisalis* (MCM B-1027), its biodegradability and potential application. **Bioresource Technology**, v.102, p. 6625-6628, 2011.

KVIEN, I.; TANEM, B. S.; OKSMAN, K. Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 6, p. 3160-3165, 2005.

LU, H. et al. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. **Food Research International**, v.50, p.121-128, 2013.

MABROUK, A. B. et al. Synthesis and characterization of cellulose *whiskers*/polymer nanocomposite dispersion by mini-emulsion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, p.129-136, 2011.

MACEDO, J. S. **Desenvolvimento de biocompósitos à base de polihidroxibutirato e resíduos do processamento de fibras de casca de coco**. 2010. 138f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MACHADO, M. S. et al. Avaliação térmica do tratamento alcalino em fibras de sapé utilizadas em compósitos naturais. In: 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS - *CBPol*, Foz do Iguaçu, 2009.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 462-473, 2014.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p.1291-1299, 2011.

MARTÍNEZ-SANZ, M. et al. Characterization of polyhydroxyalkanoates synthesized from microbial mixed cultures and of their nanobiocomposites with bacterial cellulose nanowhiskers. **New Biotechnology**, v.00, p. 1-13, 2013.

MARTINS, M. A. et al. Extraction and characterization of cellulose *whiskers* from commercial cotton fibers. **Journal of Materials Science**, v.46, p. 7858-7864, 2011.

MEDEIROS, E. S. et al. Electrospun Nanofibers of Poly(vinyl alcohol) Reinforced with Cellulose Nanofibrils. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v.2, p. 1-12, 2008.

MENEZES, A. J. et al. Extrusion and characterization of functionalized cellulose *whiskers* reinforced polyethylene nanocomposites. **Polymer**, v. 50, p.4552-4563, 2009.

MESQUITA, J. P. **Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais**. 2012. 165f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

MESQUITA, J. P.; DONNICI, C. L.; PEREIRA, F. V. Biobased Nanocomposites from Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanowhiskers with Chitosan. **Biomacromolecules**, v. 11, p. 473-480, 2010.

MILANESE, A. C.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C. Mechanical behavior of natural fiber composites. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 2022-2027, 2011.

MISHRA, S. P. et al. Production of nanocellulose from native cellulose - Various options utilizing ultrasound. **Bioresources**, v. 7, p. 422-436, 2012.

MODI, S.; KOELLING, K.; VODOVOTZ, Y. Assessment of PHB with varying hydroxyvalerate content for potential packaging applications. **European Polymer Journal**, v. 47, p.179-186, 2011.

MONDRAGON, G. et al. Bionanocomposites based on gelatin matrix and nanocellulose. **European Polymer Journal**, v. 62, p.1-9, 2015.

MONTORO, S. R. **Influência dos parâmetros de processamento por RTM no volume de vazios em compósitos carbono/epóxi**. 2014. 140f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Campus de Guaratinguetá - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Review**, v. 40, p. 3941-3994, 2011.

MORAES, M. F. V. **Produção e caracterização da blenda polimérica biodegradável Poli(hidroxibutirato)[PHB]/copoliéster alifático aromático [ecoflex®] para aplicações em embalagens**. 2004. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerias- Universidade Federal de Ouro, Belo Horizonte, 2004.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de Pinus oocarpa Parte I – Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 21, p. 461-470, 2005.

MORAIS, J. P. S. et al. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, p.229- 235, 2013.

MTIBE, A. et al. A comparative study on properties of micro and nanopapers produced from cellulose and cellulose nanofibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 118, p. 1 - 8, 2015.

MULINARI, D. R. **Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar**. 2009. 111f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. The determination of porosity and cellulose content of plant fibers by density methods. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, p. 2095 - 2096, 2001.

NAVEEN, N. et al. Synthesis of Nonwoven Nanofibers by Electrospinning – A Promising Biomaterial for Tissue Engineering and Drug Delivery. **Advanced Engineering Materials**, v. 12, n. 8, p. 380-387, 2010

NG, H-M. et al. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. **Composites Part B**, doi: 10.1016/j.compositesb.2015.01.008, 2015.

OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose *whiskers*/polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v.66, p.2776-2784, 2006.

OLIVEIRA, F. B. et al. Obtenção de nanofibras de celulose a partir de fibras de sisal para atuar como reforço em matrizes biodegradáveis. In: 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS - CBPol, Foz do Iguaçu, 2009.

ORNAGHI JR. , H. L. et al. Correlation of the thermal stability and the decomposition kinetics of six different vegetal fibers. **Cellulose**, v. 21, n°1, p. 177-188, 2014.

ORNAGHI JR., H. L.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Thermal behavior and the compensation effect of vegetal fibers. **Cellulose**, v. 21,n° 1, p. 189 - 201, 2014.

PAAKKO, M. et al. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, v.8, p.1934-1941, 2007.

PAKZAD, A.; YASSAR, R.S. Mechanics of cellulose nanocrystals and their polymer composites, *Advanced Structured Materials*, Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/?k=Mechanics+of+cellulose>>. Acesso em: 12 nov. 2010.

PARK, W. et al. Electrospinning of Poly(ethylene oxide) with bacterial cellulose *whiskers*. **Macromolecules Symposium**, v. 249-250, p. 289–294, 2007.

PATRÍCIO, P. S. O. et al. Increasing the Elongation at Break of Polyhydroxybutyrate Biopolymer: Effect of Cellulose Nanowhiskers on Mechanical and Thermal Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, DOI: 10.1002/app.37811, 2012.

PAULA, M. P. et al. Hidrólise ácida de celulose de sisal: estudos visando obtenção de nanofibras e de bioetanol. In: 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS - CBPol, Foz do Iguaçu, 2009.

PELLICANO, M. **Desenvolvimento e caracterização de blendas PHBV/Ecoflex® e suas modificações com amidos**. 2008. 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2008.

PENG, B. L. et al. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, n. 5, p. 1191–1206, 6 out. 2011.

PERESIN, M. S. et al. Nanofiber composites of Polyvinyl Alcohol and cellulose nanocrystals: Manufacture and characterization. **Biomacromolecules**, v. 11, 674–681, 2010.

PIETAK, A. et al. Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 3627-3635, 2007.

PINTO, C. E. S. et al. Studies of the effect of molding pressure and incorporation of sugarcane bagasse fibers on the structure and properties of poly (hydroxyl butyrate). **Composites: Part A**, v.40,



p. 573-582, 2009.

POUTON, C. W.; AKHTAR, S. Biosynthetic polyhydroxyalkanoates and their potential in drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 18, p.133-162, 1996.

QUA, E. H. et al. Preparation and characterization of cellulose nanofibres. **Journal of Materials Sciences**, v. 46, p.6029-6045, 2011.

REDDY, C. S. K. et al. Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresource Technology**, v. 87, p.137–146, 2003.

RESCIGNANO, N. et al. PVA bio-nanocomposites: A new take-off using cellulose nanocrystals and PLGA nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v.99, p. 47-58, 2014.

RODRÍGUEZ, K. et al. Electrospun nanofibrous cellulose scaffolds with controlled microarchitecture. **Carbohydrate Polymers**, v. 100, p. 143-149, 2014.

RODRIGUEZ, N. L.G.; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. Sisal cellulose *whiskers* reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. **Cellulose**, v. 13, p. 261-270, 2006.

ROMANZINI, D. et al. Influence of fiber hybridization on the dynamic mechanical properties of glass/ramie fiber-reinforced polyester composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 31, p. 1652-1661, 2012.

ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 83-92, 2010.

ROJAS, O. J.; MONTERO, G. A.; HABIBI, Y. Electrospun Nanocomposites from Polystyrene Loaded with Cellulose Nanowhiskers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 927–935, 2009.

ROSA, M. L. R. et al. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and *whisker* isolation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p.1131– 1138, 2012.

ROSA, S. M. L. **Isolamento de nanocristais de cellulose de residuos agrícolas empregado em nanocompósitos de polipropileno**. 2012. 97f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

ROSS, P. J. Aplicações das Técnicas Taguchi na Engenharia da Qualidade. Editora Makron, McGraw-Hill. São Paulo, 1991.

SANTOS, M. C. et al. Desenvolvimento e Caracterização de Bionanocompósitos de PHB/PEG/CNWs visando aplicações biomédicas. In: **33º REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**, 2006.

SANTOS, R. M. DOS et al. Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 707–714, out. 2013.

SCHRUBEN, D. L.; GONZALEZ, P. Dispersity Improvement in Solvent *Casting* Particle/Polymer Composite. **Polymer Engineering and Science**, v. 40, n°1, p. 139- 142 , 2000.

SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v.29, p.786–794, 1959.

- SEO, J-H.; KIM, H-J. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bleaching with ultrasonication on the properties of thermomechanical pulp and unbleached kraft pulp. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 23, p. 347-353, 2015.
- SGHAIER, A. E. O. B. et al. Morphological and crystalline characterization of NaOH and NaOCl treated *Agave Americana* L. fiber. **Industrial Crops and Products**, v. 36, p.257-266, 2012.
- SHELTAMI, R. M. et al. Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). **Carbohydrate Polymers**, v.88, p. 772-779, 2012.
- SHENOY, A.V. Rheology of filled Polymer Systems. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 475 p., 1999.
- SHI, Q. et al. Mechanical properties and in vitro degradation of electrospun bio-nanocomposite mats from PLA and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 301-308, 2012.
- SHUKLA, S. et al. Electrospinning of hydroxipropyl cellulose fibers and their application in synthesis of nano and submicron tin oxide fibers. **Polymer**, v.46, p.12130-12145, 2005.
- SILVA, S. S. et al. Extração e caracterização de xilanas de sabugos de milho. **Polímeros**, v. 8, n. 2, p. 25-33, jun. 1998.
- SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose (Cellulose Whiskers). **O Papel**, v. 70, n. 7, p. 34-52, jul. 2009.
- SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e compósitos. **Química Nova**, v.32, p.661-67, 2009.
- SILVÉRIO, H. A. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 427-436, 2013.
- SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v. 2, p. 728-765, 2010a.
- SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate. **Langmuir**, v.26, p. 402-411, 2010b.
- SIQUEIRA, G. et al. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). **Cellulose**, v.17, p.289-298, 2010.
- SIQUEIRA, G. et al. Mechanical properties of natural rubber nanocompósitos reinforced with cellulosic nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. **Cellulose**, v.18, p. 57-65, 2011.
- SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, v.17, p.459-494, 2010.
- SOUZA, N.F. et al. Caracterização das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê para posterior utilização em nanomateriais. In: 5º CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO - CONNEPI, Maceió, 2010.
- SPAREMBERGER, R. M. et al. Análise físico-química de nanocápsulas contendo óleo de semente de uva em diferentes concentrações. **Disciplinarum Scientia. Série: Ciências Naturais e Tecnológicas**, v. 14, n. 1, p. 123-130, 2013.

- SPINACÉ, M. A. S. et al. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 47–53, maio 2009.
- SRITHEP, Y. et al. Melt compounding of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/nanofibrillated cellulose nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 1439-1449, 2013.
- SUMMERSCALES J. et al. A review of bast fibres and their composites part 2 – Fibres as reinforcements. **Composites: Part A**, v.41, p.1336-1344, 2010.
- TANG, C. Y. et al. Water absorption and solubility of PHBHV/HA nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1927 - 1934, 2008.
- TEIXEIRA, E. M. et al. Cellulose nanofibres from white and naturally colored cotton fibres, **Cellulose**, v.17, p. 595-606, 2010(a).
- TEIXEIRA, E. M. et al. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida, **Polímeros**, v.4, p. 264-268, 2010(b).
- TEN, E. et al. Thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites. **Polymer**, v.51, p.2652-2660, 2010.
- TEN, E.; JIANG, L.; WOLCOTT, M.P. Crystallization kinetics of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites. **Carbohydrate Polymers**, v.90, p. 541-550, 2012.
- TEN, E.; JIANG, L.; WOLCOTT, M. P. Preparation and properties of aligned poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites. **Carbohydrate Polymers**, v.92, p. 206-213, 2013.
- TEO, W. E.; RAMAKRISHNA, S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. **Nanotechnology**, v. 17, p. 89-106, 2006.
- TEODORO, K. B. R. et al. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v. 21,p. 280-285, 2011.
- TERRONI, H. C. et al. Liofilização. **Revista Científica UNILAGO**, 2013. Disponível em: <http://www.unilago.edu.br/revista/edicaoatual/sumario/downloads/2013/LIOFILIZA%C3%87%C3%83O.pdf>. Acessado em: 13 fev 2014.
- TIAN, L. et al. Fabrication of hydroxyapatite nanoparticles decorated cellulose triacetate nanofibers for protein adsorption by coaxial electrospinning. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 818 - 825, 2015.
- VATANKHAH, E. et al. Artificial neural network for modeling the elastic modulus of electrospun polycaprolactone/gelatin scaffolds. **Acta Biomaterialia**, v.10, p.709–721, 2014.
- VIET, D.; BECK-CANDANEDO, S.; GRAY, D.G. Dispersion of cellulose nanocrystals in polar organic solvents. **Cellulose**, v.14, p.109-113, 2007.
- XU, J. et al. In situ FTIR study on melting and crystallization of polyhydroxyalkanoates. **Polymer**, v. 43, p. 6893–6899, 2002.
- XU, S. et al. Electrospinning of native cellulose from nonvolatile solvent system. **Polymer**, v.49, p.2911-2917, 2008.

XU, C. et al. Establishment of an activated peroxide system for low-temperature cotton bleaching using N-[4-(triethylammoniomethyl)benzoyl] butyrolactam chloride. **Carbohydrate Polymers**, v. 119, p. 71-77, 2015.

YU, H-Y. et al. Simultaneous improvement of mechanical properties and thermal stability of bacterial polyester by cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 971-978, 2012.

YU, W. et al. Influence of zinc oxide nanoparticles on the crystallization behavior of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanofibers. **Polymer**, v. 51, p. 2403-2409, 2010.

YU, H-Y.; QIN, Z-Y. Surface grafting of cellulose nanocrystals with poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 471–478, 2014.

YUAN, J. et al. Fabrication of PHBV/keratin composite nanofibrous mats for biomedical applications. **Macromolecular Research**, v. 17, n. 11, p. 850–855, 2009.

WADA, M.; OKANO, T. Localization of I  $\alpha$  and I  $\beta$  phases in algal cellulose revealed by acid treatments. **Cellulose**, v.8, p. 183–188, 2001.

WANG, C.; HSU, C. H.; HWANG, I. H. Scaling laws and internal structure for characterizing electrospun poly[(R)-3-hydroxybutyrate] fibers. **Polymer**, v. 49, n. 19, p. 4188–4195, set. 2008.

ZHAO, Y. et al. Fabrication and characteristics of cellulose nanofibril films from coconut palm petiole prepared by different mechanical processing. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 96 - 101, 2015a.

ZHAO, Y. et al. Tunicate cellulose nanocrystals: Preparation, neat films and nanocomposite films with glucomannans. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 286 - 296, 2015b.

ZHOU, Y. M. et al. Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. **Polymer Letters**, v.6, p. 794-804, 2012.

ZHIJIANG, C.; GUANG, Y. Optical nanocomposites prepared by incorporating bacterial cellulose nanofibrils into poly(3-hydroxybutyrate). **Materials Letters**, v. 65, p. 182–184, 2011.

## APÊNDICE A - Testes preliminares para obtenção de suspensões de NCC

As fibras branqueadas BA e B1 passaram por um processo de hidrólise ácida com uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de acordo com as condições descritas na Tabela 1A.

Tabela 1A - Experimentos realizados para a obtenção da nanocelulose do capim-sapê.

Exp.	Fibra	Hidrólise Ácida	Polpa/ácido (g/mL)
01	BA	Hidrólise 01 (H1) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64% (m/m) T = 45°C, 1 h	1/50
02	B1	Hidrólise 02 (H2) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64% (m/m) T = 45°C, 1 h	1/50
03	B1	Hidrólise 03 (H3) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60% (m/m) T = 45°C, 30 min	1/20

A suspensão resultante foi submetida à centrifugação a 10000 rpm por 10 min em uma centrífuga Beckman Coulter (modelo Allegra TM64R) disponível no LOQ- Departamento de Engenharia Química da EEL/USP e diálise em água para a remoção do excesso ácido até atingir pH 6-7.

Após a diálise as fibras imersas em água passaram por um processo de ultrasonificação em um ultrassom Sonics & Materials (modelo VCX 750), de 20 kHz de frequência e 750 W de potência. A ultrasonificação foi conduzida a 20kHz, com pulsos de 20s com 5s em repouso, amplitude de 25%, durante 5 min em banho de gelo para evitar o aquecimento da solução.

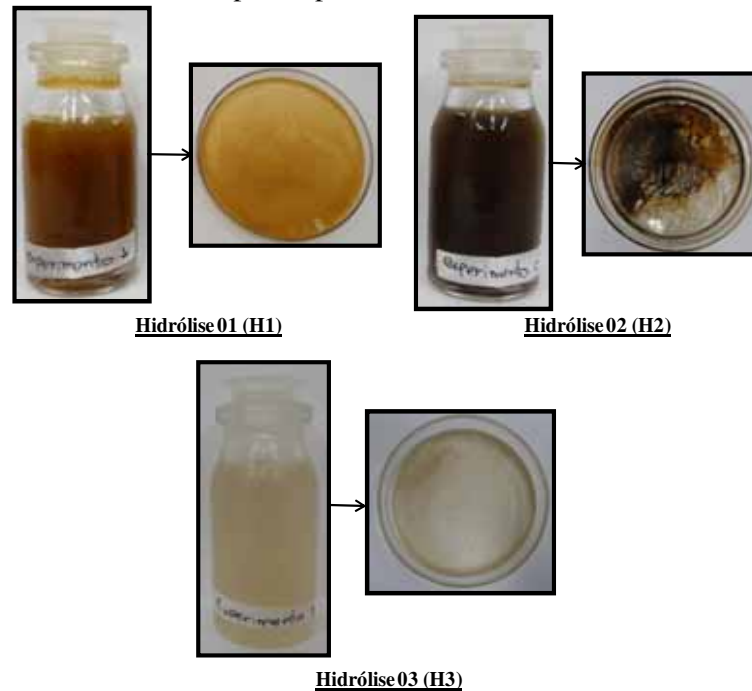
Depois de ultrasonificadas as suspensões foram armazenadas em geladeira com algumas gotas de clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>) para evitar o crescimento de bactérias.

As imagens das suspensões obtidas estão dispostas na Figura 1A. As suspensões também foram vertidas em placa de *petri* e secas à temperatura ambiente, para que as nanofibras de celulose pudessem ser caracterizadas.

No processo de obtenção das nanofibras, a suspensão obtida apresentou coloração escura, que pode ter ocorrido devido ao tempo e/ou concentração de ácido sulfúrico na hidrólise. Outro fator que pode ter influenciado na coloração da suspensão é a quantidade de lignina residual presente no capim-sapê, confirmada pela coloração amarelada da fibra após o branqueamento com ácido (BA), como observado na imagem da Figura 6.1. Essa mesma coloração escura foi obtida para a suspensão de nanocelulose de fibras de dendê no trabalho

de Souza et al. (2010).

Figura 1A - Suspensão de nanocelulose após os processos de hidrólise: H1, H2 e H3



Fonte: (autor).

Na obtenção de *whiskers* de celulose a partir das fibras de coco, Rosa e colaboradores (2010) também obtiveram suspensão com coloração marrom decorrente de uma quantidade significativa de lignina, que permaneceu nas fibras após o branqueamento.

Comparando as suspensões obtidas nas hidrólises H1 e H2, tem-se que como os dois processos foram realizadas nas mesmas condições, o único parâmetro que interferiu na coloração das suspensões foi o pré-tratamento químico. Como a fibra utilizada no processo de hidrólise H2, teve maior remoção de material amorfo, confirmado pela coloração (Figura 6.1) e morfologia das fibras (Figura 6.7 (a)) a coloração mais escura da suspensão obtida na H2 pode estar relacionada à ocorrência de um processo de oxidação durante a hidrólise ácida, devido à maior exposição da celulose nestas fibras.

Com base nos resultados obtidos na hidrólise H1 e H2 foram preparadas suspensões de nanocelulose a partir das fibras B1, porém com concentração de  $H_2SO_4$  e tempo de reação menores que nas hidrólises anteriores. A suspensão resultante da H3 apresentou coloração mais clara que as obtidas nas hidrólises H1 e H2, indicando que a mudança dos parâmetros da hidrólise evitou o possível processo de oxidação e ataque dos domínios cristalinos da celulose que ocorreu na H2.

A suspensão obtida na H3, vertida em placa de *petri* também apresentou aspecto de

filme, diferente das outras suspensões que, com a evaporação da água o resultado era um pó fino bem aderido à placa.

Dentre estes três processos de hidrólise realizados inicialmente, a H3 foi a que se mostrou mais eficiente, apesar da suspensão ainda apresentar coloração amarelada, devido à presença de lignina remanescente, que foi de 11,5% (8,3% insolúvel e 3,2% solúvel).

Contudo os experimentos de hidrólise ácida seguindo o PE foram realizadas com as fibras B3 que apresentaram, entre outras propriedades mais adequadas, menor teor de lignina (7,6%).

## APÊNDICE B - Testes preliminares de solubilidade do PHBV e obtenção dos filmes por *casting* e das mantas por eletrofição

Os testes de solubilidade do PHBV foram realizados utilizando diferentes porcentagens de polímero nos seguintes solventes: clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) e dimetilformamida (DMF) nas condições de tempo, temperatura e concentração conforme descrito na Tabela 1B.

Após o preparo de cada solução, a mesma foi vertida em placas de petri para a evaporação do solvente e obtenção de filmes poliméricos por *casting*. As temperaturas utilizadas neste processo estão descritas na Tabela 1B.

As soluções onde foram adicionadas a nanocelulose (em suspensão ou seca) foram submetidas ao ultrassom por 5 min antes do *casting* e dos testes de eletrofição.

Tabela 1B - Condições de solubilidade do PHBV em clorofórmio e dimetilformamida.

Sol.	Composição	Polímero (m/m)	Solvente	Condições		Temp. Secagem <i>Casting</i> (°C)
				Tempo (h)	Temp. (°C)	
1	5PHBV/DMF	5%	DMF	06	80	50,100, 153
2	sol. 1 + 50% (m/m) NCC em suspensão*	5%	DMF	06	80	153
3	5PHBV/80 $\text{CHCl}_3$ /20DMF	5%	80 $\text{CHCl}_3$ /20DMF	08	45	50
4	sol. 3 + 0,5% (m/m) NCC seco*	5%	80 $\text{CHCl}_3$ /20DMF	04	45	não
5	sol. 1 + 25% (v/v) NCC suspensão	5%	DMF	08	80	50
6	5PHBV/70 $\text{CHCl}_3$ /30DMF	5%	70 $\text{CHCl}_3$ /30DMF	24	50	amb.
7	5PHBV/60 $\text{CHCl}_3$ /40DMF	5%	60 $\text{CHCl}_3$ /40DMF	24	45	amb.
8	5PHBV/50 $\text{CHCl}_3$ /50DMF	5%	50 $\text{CHCl}_3$ /50DMF	30	45	não
9	3PHBV/80 $\text{CHCl}_3$ /20DMF	3%	80 $\text{CHCl}_3$ /20DMF	24	45	não
10	5PHBV/80 $\text{CHCl}_3$ /20DMF	5%	80 $\text{CHCl}_3$ /20DMF	02	45	não
11	5PHBV/80 $\text{CHCl}_3$ /20DMF	5%	80 $\text{CHCl}_3$ /20DMF	13	45	não
12	5PHBV/78 $\text{CHCl}_3$ /22DMF	5%	78 $\text{CHCl}_3$ /22DMF	0,5	50	T <sub>amb</sub> ,50, 153
13	8PHBV/64 $\text{CHCl}_3$ /36DMF	8%	64 $\text{CHCl}_3$ /36DMF	24	45	T <sub>amb</sub> ,50, 153

\* Nanocelulose obtida na H3

As soluções de PHBV foram vertidas em placa de *petri* para a formação de filmes por evaporação do solvente (*casting*) e submetidas ao processo de eletrofição.

A solução 1 (5% de PHB-HV/DMF) apresentou solubilidade com aspecto homogêneo, porém com a retirada do aquecimento a solução ficou extremamente líquida não sendo possível, portanto eletrofiar a solução.

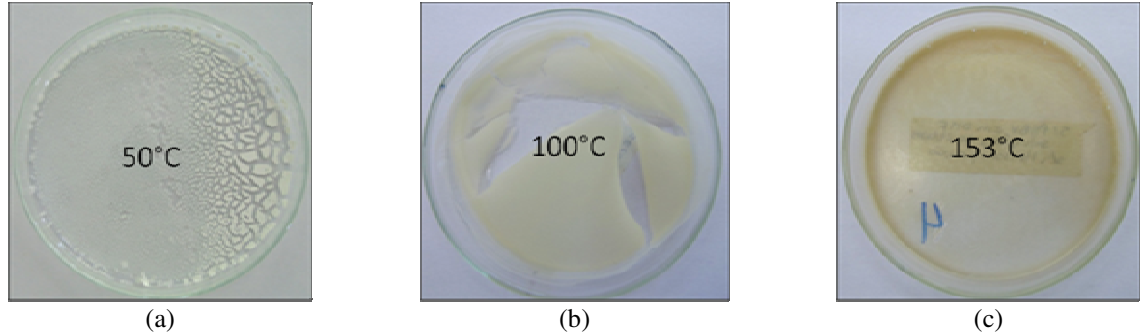
As imagens dos filmes obtidos por *casting* e secos a 50°C, 100°C e 153°C (temperatura de ebulição do DMF) estão apresentados na Figura 1B.

A solução seca a temperatura mais alta (Figura1B(c)) apresentou coloração amarelada e transparência, porém ficou aderida à placa de petri não sendo possível ser retirada de forma integral para posteriores caracterizações. Por outro lado, a solução seca a 100°C formou um filme opaco e esbranquiçado não aderido à placa de vidro, sendo retirado com facilidade,



porém, apresentou fissuras como pode ser observado na imagem da Figura 1B(b).

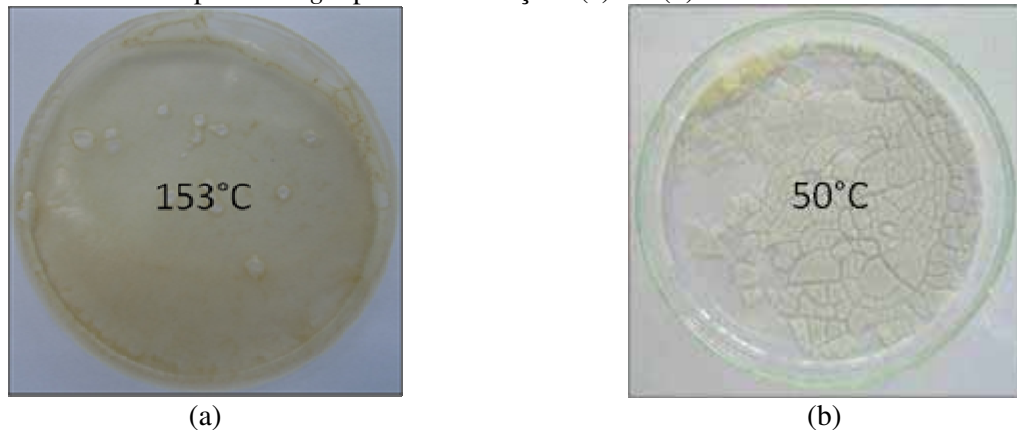
Figura 1B - Solução 1(5PHBV/DMF) vertidas em placa de *petri* e seca a (a) 50°C, (b) 100°C e (c) 153°C



Fonte: (autor).

A suspensão de nanocelulose obtida na H3 foi adicionada à solução 1 em duas proporções diferentes em relação à massa do solvente: 50% (m/m) (solução 2) e 25% (V/V) (solução 5). As duas soluções foram aquecidas a 80°C por 6 e 8 horas, respectivamente, para a total evaporação da água da suspensão e, em seguida, foram levadas à ultrasonificação por 5 min, vertidas em placa de petri e secas a 153°C e a 50°C, respectivamente. Os filmes formados após a evaporação do solvente estão dispostos na imagem da Figura 2B.

Figura 2B - Filmes obtidos por *casting* a partir das soluções (a) 2 e (b) 5



Fonte: (autor).

Comparando o filme obtidos com a mesma solução e secos em temperaturas diferentes, é possível observar que com o filme obtido com a solução 2 e seco a 153°C apresentou maior maleabilidade podendo ser desmoldado e manipulado sem perder a integridade. Por outro lado, o filme obtido a partir da solução 5 e seco a 50°C, apresentou-se opaco e quebradiço, indicando que o teor de nanocelulose adicionado e a temperatura de secagem influenciaram consideravelmente nas propriedades do filme obtido.

A solução 3 foi seca a 50°C em placa de petri e também em placa de vidro para verificar a possível formação de filmes mais finos, vertendo uma pequena quantidade em placa de vidro com molde de silicone.

Os filmes formados após a secagem (Figura 3B) apresentaram aspectos diferentes, devido à quantidade de solução que foi vertida em cada caso. O filme obtido em placa de vidro, devido à menor quantidade de solução, apresentou transparência e maleabilidade. Por outro lado, o filme mais espesso obtido na placa de petri se apresentou opaco e menos maleável. O aspecto dos filmes formados indica que a solubilidade do PHB-HV na mistura de solventes foi adequado, o que permitiu a solução ser eletrofiada, porém a quantidade de material vertido na placa e a temperatura influenciaram na formação do filme por *casting*.

Figura 3B - Filmes obtidos por *casting* da solução 3, secos a 50°C (a) placa de petri (b) molde de silicone em placa de vidro



(a)



(b)

Fonte: (autor).

A solução 4 foi obtida a partir da mistura da solução 3 com 0,5% de nanocelulose obtida na H3 e previamente seca à temperatura ambiente. Após a secagem da suspensão foi formado um filme fino que ao ser misturado com a solução polimérica por ultrasonificação não se dissolveu, portanto não foi possível a formação de filmes por *casting* e por eletrofição.

Na solução 6, a proporção entre os solventes foi alterada para 70CHCl<sub>3</sub>/30DMF, devido à maior quantidade de DMF o tempo de solubilização foi maior do que o utilizado no preparo da solução 3. Os filmes formados após o *casting* em placa de petri e em placa de vidro apresentaram aspectos diferentes quando comparados com os filmes da solução 3, pois além da diferença das porcentagens de solvente, no caso da solução 6 os filmes foram secos a temperatura ambiente (Figura 4B), portanto apresentaram uma maior contração, e o filme mais fino obtido na placa de petri não apresentou transparência, um forte indicativo que a temperatura de secagem influencia na cristalinidade dos filmes obtidos.

Figura 4B - Filmes obtidos por *casting* da solução 6, secos a temperatura ambiente em (a) placa de petri e (b) molde de silicone em placa de vidro



Fonte:(autor).

A solução 7 foi preparada nas mesmas condições da solução 6, assim como a formação dos filmes foi realizada na mesma temperatura, porém a proporção entre os solventes foi de 60CHCl<sub>3</sub>/40DMF.

Na imagem da Figura 5B é possível observar que os filmes obtidos a partir da solução 7 apresentaram aspectos semelhantes aos filmes da solução 6. Porém, neste caso, não houve contração dos filmes e os mesmos mantiveram sua integridade, apesar de ambos terem sido secos a temperatura ambiente.

Figura 5B - Filmes obtidos por *casting* da solução 7, secos a temperatura ambiente em (a) placa de petri e (b) molde de silicone em placa de vidro



Fonte: (autor).

A mudança na razão entre os solvente afetou principalmente a capacidade de eletrofiar da solução visto que dentre as duas soluções (6 e 7) apenas com a solução 6 foi possível obter uma manta eletrofiada.

As soluções 8 e 9 não foram solubilizadas, apresentando separação de fases após a retirada da temperatura e agitação, portanto não foi possível obter filmes por *casting* dessas soluções.

As soluções 10 e 11 foram eletrofiadas porém não foram obtidos filmes por *casting*,

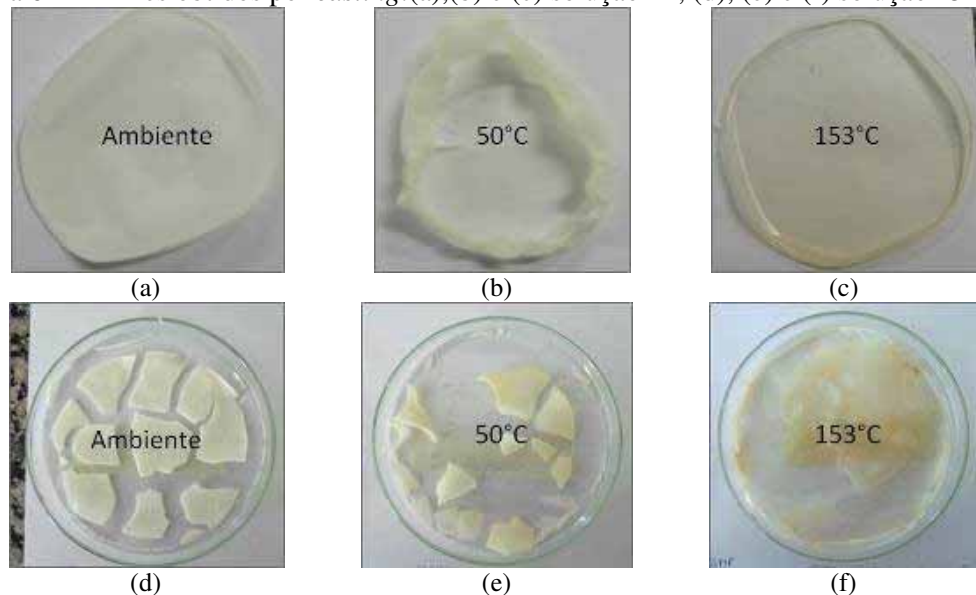
pois toda a solução preparada foi utilizada no processo de eletrofiação.

Com base nos resultados obtidos nas soluções anteriores, e visto que a temperatura de secagem causou grande influência nas propriedades dos filmes obtidos, nas duas últimas soluções (12 e 13) foram obtidos filmes em três temperaturas distintas (ambiente, 50°C e 153°C).

As imagens dos filmes obtidos estão apresentadas na Figura 6B, na qual é possível observar que a proporção de solventes e de polímero utilizada na solução 12 foi mais adequada, sendo possível a formação de filmes finos, maleáveis uma vez que puderam ser desmoldados com facilidade, e sem contração.

A influência da temperatura em ambos os casos foi visível, sendo que os filmes obtidos a temperaturas mais elevadas apresentaram melhor aspecto visual e maior transparência, sendo um indicativo da alteração na cristalinidade do material.

Figura 6B - Filmes obtidos por *casting*:(a),(b) e (c) solução 12; (d), (e) e (f) solução 13



Fonte: (autor).

De todas as soluções preparadas de acordo com a Tabela 1B foi possível eletrofiar apenas as soluções 3, 6, 10, 11 e 12 e as condições utilizadas no processo de eletrofiação de cada solução estão apresentadas na Tabela 2B.

As soluções 1, 5, 7, 8 e 9 apresentaram alta viscosidade após a retirada do aquecimento, solidificando na ponta da agulha assim que se iniciava o processo de eletrofiação. A solução 2, na qual foi adicionado a suspensão aquosa de nanocelulose, ficou com viscosidade muito baixa e mesmo com a agulha de menor diâmetro (20x10) mm ocorria o gotejamento não formando jato, mesmo com o aumento da tensão.

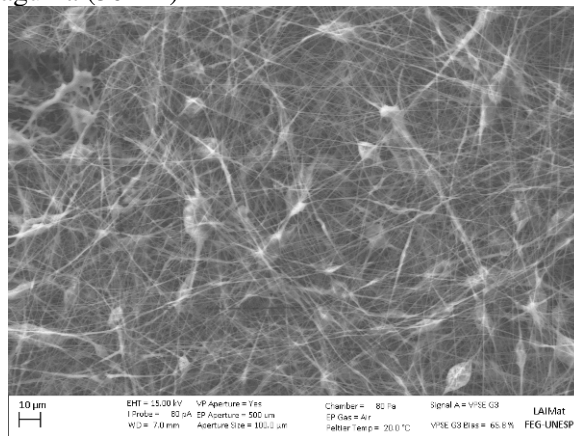
Tabela 2B - Parâmetros de eletrofiiação para as diferentes soluções.

Solução	Descrição	Condições Eletrofiiação				
		Rotação (rpm)	Agulha* (mm x mm)	Tensão (kV)	Temp./umidade** (°C / %)	Tempo (min.)
3	5PHBHV/80CHCl <sub>3</sub> /20DMF	25,5	30x12	24	24,0 / 43,0	22
3	5PHBHV/80CHCl <sub>3</sub> /20DMF	23,4	20x10	17	26,4 / 66,0	30
6	5PHBHV/70CHCl <sub>3</sub> /30DMF	29,4	30x12	22	24,4 / 80,0	20
10	5PHBHV/80CHCl <sub>3</sub> /20DMF	24,3	30x12	23	21,9 / 62,0	26
11	5PHBHV/80CHCl <sub>3</sub> /20DMF	23,9	30x12	22	23,4 / 52,0	36
12	5PHBHV/78CHCl <sub>3</sub> /22DMF	27,0	20x10	21	26,9 / 55,0	29

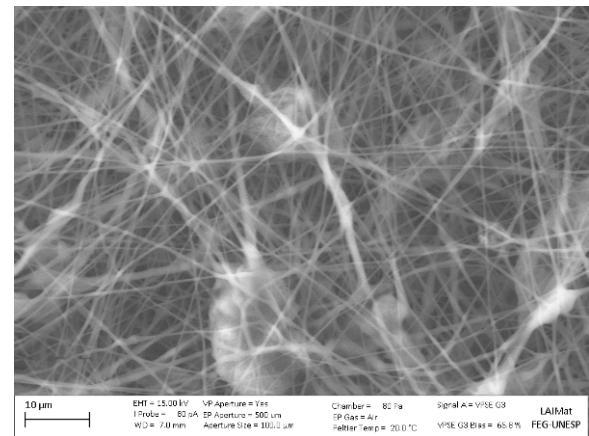
\*Comprimento x Diâmetro; \*\*Temperatura e umidade do ambiente.

As micrografias das mantas eletrofiadas estão dispostas nas Figuras 7B a 10B.

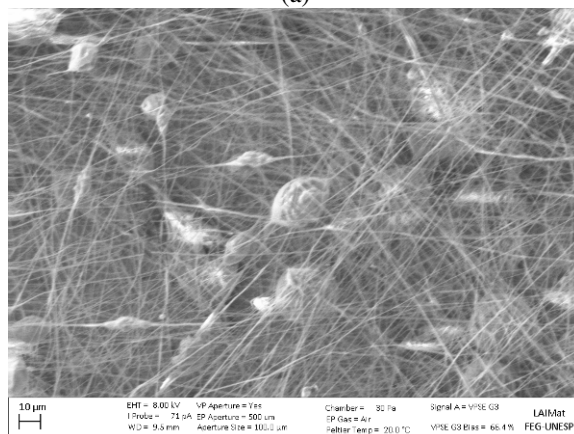
Figura 7B - Mantas obtidas por eletrofiiação a parti da solução 3:(a) e (b) agulha (20x10) mm; (c) e (d) agulha (30x12) mm



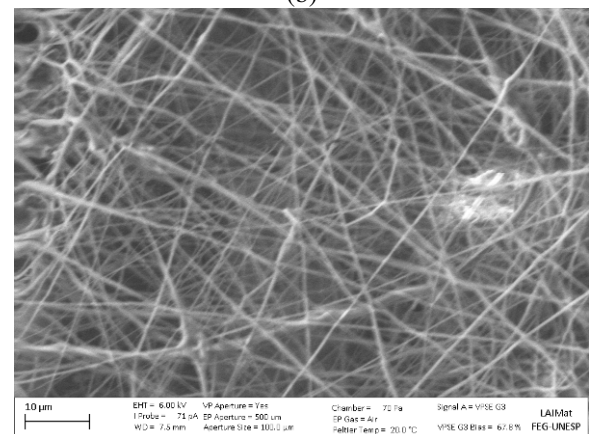
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: (autor).

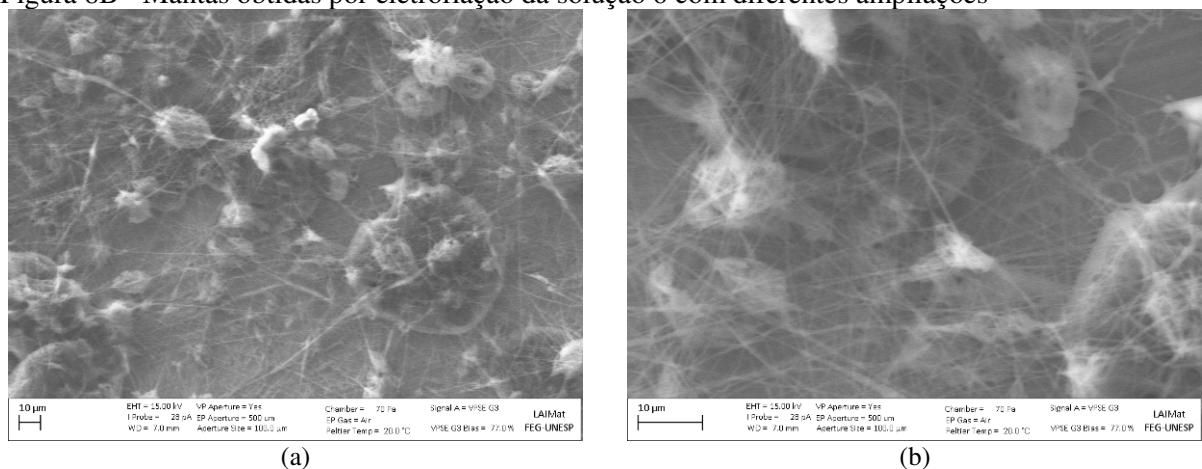
A eletrofiiação utilizando a solução 3 foi possível como uso das agulhas (30x12) mm e (20x10) mm. Com as soluções 6, 10 e 11 as mantas eletrofiadas foram obtidas somente utilizando a agulha (30x12) mm. E, por fim, a eletrofiiação utilizando a solução 12, devido à baixa viscosidade, foi obtida com a agulha (20x10) mm.

Em todas as mantas eletrofiadas foi observada a presença das contas, ou partículas esféricas, que ocorrem devido à baixa viscosidade da solução ocasionando uma instabilidade na extremidade do jato levando a um espalhamento eletrostático ao invés de eletrofiação (COSTA et al., 2012).

Nas duas mantas obtidas com a solução 3 (Figura 7B) as contas são maiores na manta eletrofiada com a agulha (30x12) mm, devido ao maior diâmetro da agulha utilizada. O diâmetro médio das fibras foi de 0,4620  $\mu\text{m}$  e 0,4350  $\mu\text{m}$  para as mantas obtidas com as agulhas (20x10) mm e (30x12) mm, respectivamente. Foi possível observar que neste caso o diâmetro da agulha não interferiu no diâmetro das fibras, sendo que as fibras obtidas com a agulha de menor diâmetro apresentaram valores ligeiramente maiores, o que pode ser justificado pelo grande desvio padrão apresentado em ambos os casos.

A manta obtida com a solução 6 (Figura 8B), apresentou uma grande quantidade de contas e uma baixa quantidade de fibras, que pode ser explicado pela baixa viscosidade da solução que apresentou gotejamento no início do processo de eletrofiação.

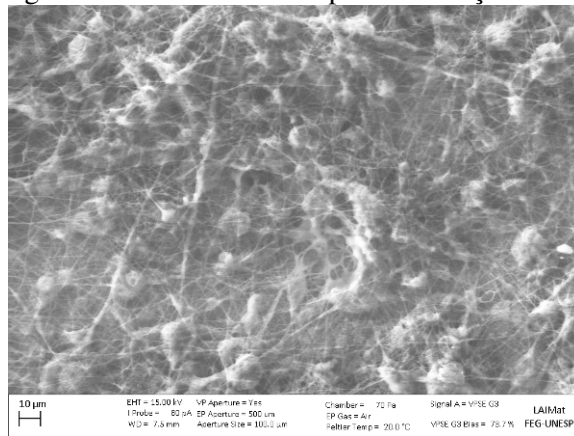
Figura 8B - Mantas obtidas por eletrofiação da solução 6 com diferentes ampliações



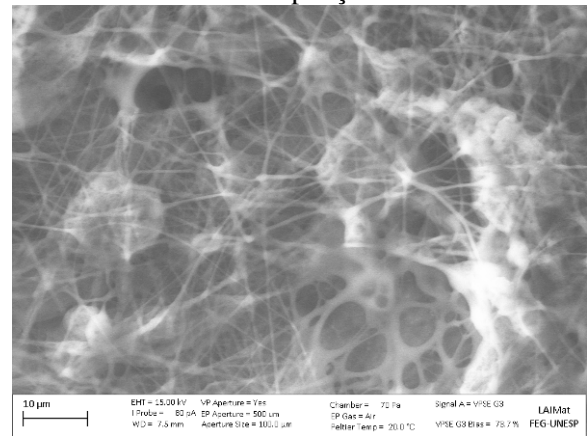
Fonte: (autor).

No processo de eletrofiação da solução 10 (Figura 9B), apesar de não ter sido percebido o gotejamento, a manta obtida também apresentou uma grande quantidade de contas, com tamanhos aparentemente menores que as observadas na manta da solução 6. Como as soluções 6 e 10 foram eletrofiadas praticamente nas mesmas condições os principais parâmetros que podem ter influenciado na obtenção da manta foram a relação entre os solventes, as condições de tempo e temperatura utilizadas no preparo da solução e a umidade do ambiente que foi de 80% para solução 6 e 62% para a solução 10.

Figura 9B - Mantas obtidas por eletrofiação da solução 10 com diferentes ampliações



(a)

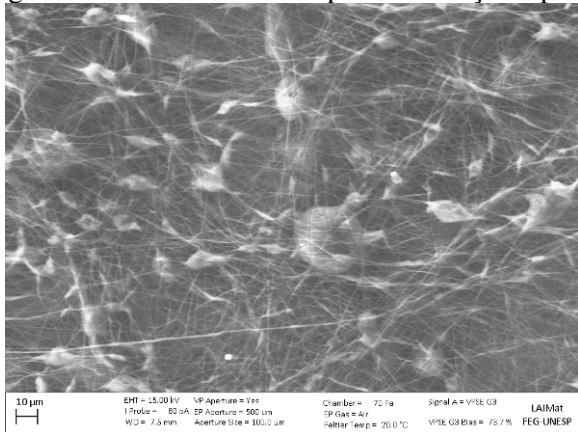


(b)

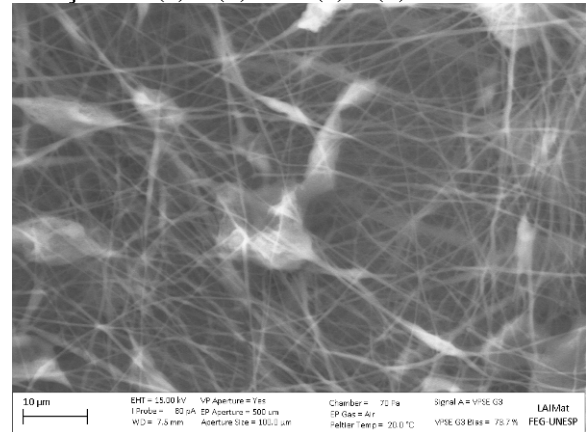
Fonte: (autor).

As mantas obtidas com as soluções 11 e 12 (Figura 10B), apresentaram menores quantidades de contas, sendo que na manta da solução 12, o tamanho das contas foi consideravelmente menor.

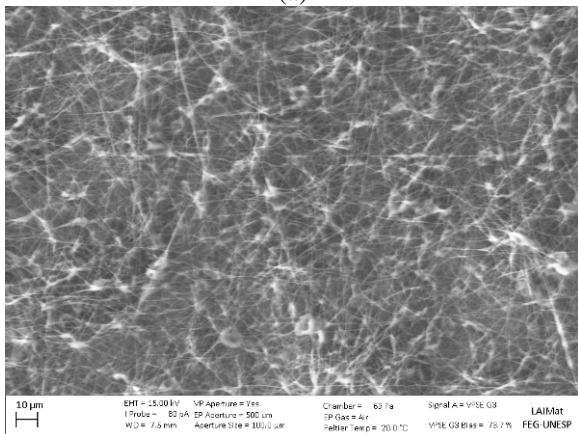
Figura 10B - Mantas obtidas por eletrofiação a partir das soluções 11(a) e (b) e 12 (c) e (d)



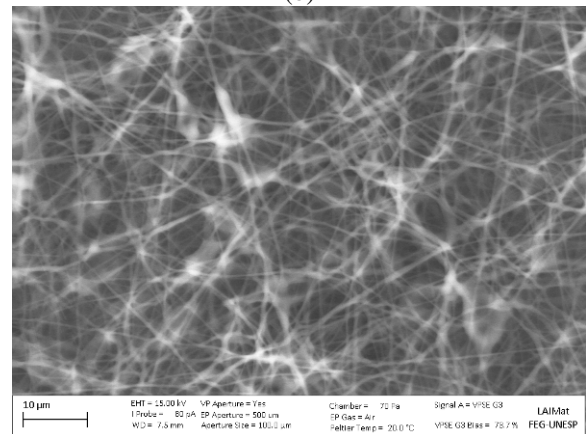
(a)



(b)



(c)

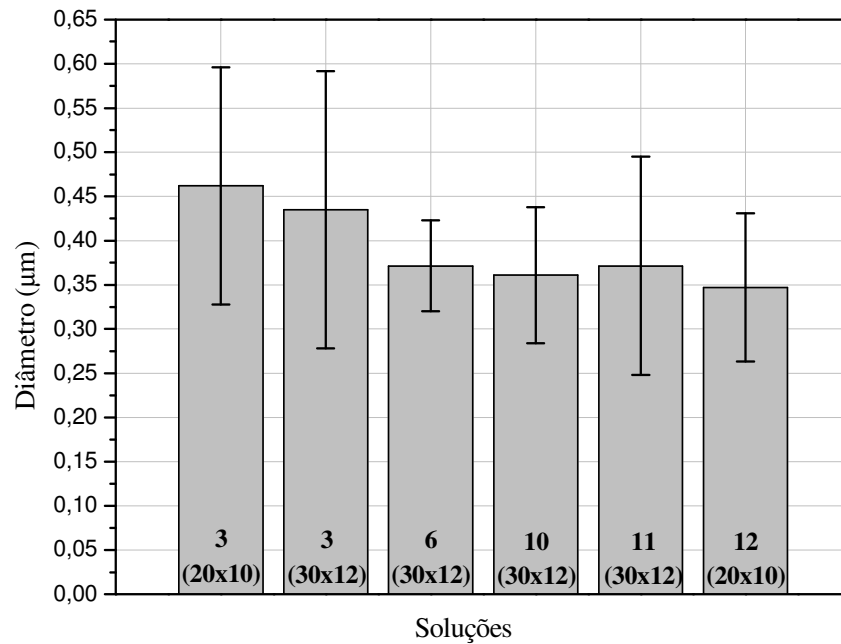


(d)

Fonte: (autor).

No gráfico da Figura 11B estão apresentados os valores do diâmetro médio das fibras obtidas nas mantas eletrofiadas. As soluções 3 foram as que apresentaram maiores diâmetros enquanto que as soluções 6, 10, 11 e 12 apresentaram valores médios próximos entre 0,25 e 0,45  $\mu\text{m}$ .

Figura 11B - Diâmetro médio das fibras e desvio padrão para as mantas eletrofiadas



Fonte: (autor).

O desvio padrão calculado para todas as amostras foi expressivo, principalmente no caso da solução 3, o que sugere que as condições do processo de eletrofiação devem ser melhor controladas de forma que o diâmetro das fibras obtidas apresentem menor variabilidade.