



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OBTENÇÃO DE SISTEMAS DE PCL COM  
SUBPRODUTO DA CULTURA ALGODOEIRA**

Elieber Barros Bezerra

CAMPINA GRANDE  
Agosto/2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Obtenção de Sistemas de PCL com  
Subproduto da Cultura Algodoeira

Elieber Barros Bezerra

Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

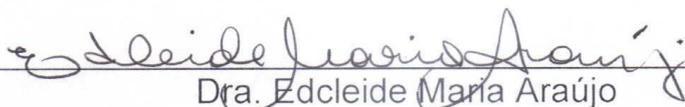
ORIENTADORAS: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo  
Profa. Dra. Morsyleide de Freitas Rosa

CAMPINA GRANDE  
Agosto/2014

Obtenção de Sistemas de PCL com Subproduto da Cultura Algodoeira.

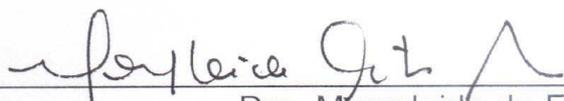
Elieber Barros Bezerra

Dissertação Aprovada em 19/08/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



---

Dra. Edcleide Maria Araújo  
(Orientadora)  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



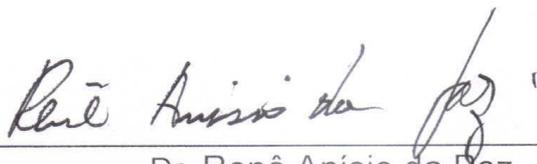
---

Dra. Morsyleide de Freitas Rosa  
(Orientadora)  
Pesquisadora/EMBRAPA/Fortaleza - CE



---

Dra. Wilma Sales Cavalcanti  
(Examinadora Externa)  
Pesquisadora/UFCG



---

Dr. Renê Anísio da Paz  
(Examinador Externo)  
Pesquisador/UFCG

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B574o Bezerra, Elieber Barros.  
Obtenção de sistemas de PCL com subproduto da cultura algodoeira /  
Elieber Barros Bezerra. – Campina Grande, 2014.  
96 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –  
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,  
2014.

"Orientação: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Edcleide Maria Araújo, Prof. Dr.<sup>a</sup> Morsyleide de  
Freitas Rosa".  
Referências.

1. Materiais Não-Metálicos. 2. Linter do Algodão.  
3. Poli (ε-caprolactona). 4. Nanolinter. I. Araújo, Edcleide Maria.  
II. Rosa, Morsyleide de Freitas. Título.

CDU 620.18-037.2(043)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, autor de meu destino, meu guia, socorro presente na hora da angústia, ao meu pai Antônio Wilson, minha mãe Océlia Barros, aos meus irmãos (Eracliton e Erbertt Barros) e a minha esposa Maria Cristina.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Engenheiro de Materiais pela UFCG (2012).

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pois sem a sua vontade, nada nessa vida é possível.

Aos meus pais, Wilson e Océlia, por todo o apoio, amor, dedicação que me foram passados ao longo de todos esses anos.

Aos meus irmãos, Eracliton e Erbertt, pela confiança e pelo carinho.

À minha esposa, Cristina, pelo amor, dedicação, companheirismo e compreensão.

À toda a minha família, que de uma forma ou de outra, contribuiu para o meu crescimento pessoal e torce por mim.

Às minhas orientadoras, Profa. Edcleide Maria Araújo e Profa. Morsyleide de Freitas Rosa, pelo incentivo no trabalho e ajuda nas discussões.

Aos pesquisadores Dra. Wilma Sales Cavalcanti e Dr. Renê Anísio da Paz, por terem aceitado o convite para participação na banca examinadora.

Às minhas amigas do Laboratório de Processamento de Materiais: Dayanne Diniz e Danyelle Campos (a cooperação de ambas foi fundamental neste trabalho), pelos conselhos, risadas, lições acadêmicas e de vida.

Aos meus amigos do Laboratório de nanocompósitos e membranas (Amanda, Caio, Keila, Larissa, Vanessa, Renê, Rodolfo), pelas contribuições, momentos divertidos e apoio.

Aos professores do PPG-CEMat, pelos valiosos ensinamentos transmitidos.

Aos funcionários da UAEMA/UFCG, em especial, aos funcionários dos laboratórios.

À coordenação do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. À Márcia pela paciência e atenção.

Ao MSc. João Paulo (Embrapa Algodão- Campina Grande-PB) pelas caracterizações químicas e pela amizade.

À Embrapa Agroindústria Tropical (Fortaleza-CE) e Embrapa Algodão (Campina Grande-PB) pelo fornecimento do material e pela disponibilidade de sua infraestrutura.

À pesquisadora Dra. Amanda Dantas de Oliveira pela realização dos ensaios de HDT no laboratório do DEMa/UFSCar.

Ao MCTI/CNPq e a UFCG pelo apoio financeiro e pela parceria na realização deste trabalho.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

## RESUMO

Estudos têm sido realizados com o intuito de criar processos que utilizem matérias-primas renováveis, gerando assim produtos não agressivos ao meio ambiente, sem perder em qualidade ou desempenho. Este trabalho teve como objetivo a obtenção de sistemas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) com subproduto da cultura algodoeira, a fim de avaliar a influência dos componentes línter e nanolínter de algodão nas propriedades finais dos compósitos poliméricos. Os sistemas de PCL com 1, 3 e 5% de cargas foram obtidos em extrusora e, processados em injetora, caracterizados quanto à composição lignocelulósica, tamanho de partícula e potencial zeta, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), propriedades mecânicas e temperatura de deflexão térmica (HDT). Por meio da caracterização lignocelulósica foi observado um alto teor de celulose para a fibra vegetal e, por medida do tamanho de partícula e potencial zeta, foram observadas partículas com diâmetro médio na faixa nanométrica. Por DRX, foi vista a presença dos picos característicos da PCL pura, do línter e da nanocelulose. Para os sistemas PCL/Línter e PCL/Nano não foram visualizadas alterações nos picos característicos da matriz. Por TG, foi verificada que a presença da carga não influenciou no comportamento térmico dos sistemas. Por DSC, não foram observadas alterações na cristalinidade dos sistemas com a presença do línter e do nanolínter. Por meio das fotomicrografias de MEV, foi observada a má adesão da matriz polimérica ao línter e ao nanolínter. Por meio dos ensaios de tração e flexão, foi observado que os sistemas com línter apresentaram um pequeno aumento no módulo e na resistência. Para os sistemas contendo nanolínter, os valores de módulo e de resistência foram similares aos da matriz. Por meio do ensaio de resistência ao impacto, foi observado que as cargas utilizadas diminuiram a resistência dos compósitos. Um aumento na temperatura de deflexão térmica (HDT) dos sistemas foi visto com a presença das cargas.

**Palavras-chave:** Poli( $\epsilon$ -caprolactona), línter de algodão, nanolínter.

## ABSTRACT

Studies have been conducted in order to create processes that use renewable raw materials, thus generating not environmentally friendly products, without losing quality or performance. This study aimed to obtain poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) systems with by-product of the cotton crop in order to evaluate the influence of the components of cotton linter and nanolinter the final properties of the polymer composites. PCL systems 1, 3 and 5% load was obtained in the extruder and processed in injection molding. The composites were characterized for lignocellulosic composition, particle size and zeta potential, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), mechanical properties and heat deflection temperature (HDT). By means of lignocellulosic characterization was observed a high content of cellulose fibers for plant and by measurement of particle size and zeta potential, particle mean diameter were observed in the nanometer range. XRD was seen in the presence of peaks characteristic of the pure PCL, the linter and nanocelulose. For systems PCL/linters and PCL/Nanolinter do not change the characteristic peaks of the matrix were visualized. By TG, was verified that the presence of the load did not influence the thermal behavior of systems. In DSC, no change in crystallinity of the systems with the presence of linter and nanolinter were observed. Through the SEM photomicrographs, it was observed poor adhesion to the polymer matrix and the loads. By means of tensile and bending was observed that systems with linter showed a small increase in modulus and strength. For systems containing nanolinter, the values for modulus and strength were similar to those of the matrix. Through the impact resistance test, it was observed that the loads used the strength of the composite decreased. An increase in heat deflection temperature (HDT) of the systems was seen with the presence of loads.

**Key-Words:** Poly( $\epsilon$ -caprolactone), cotton linter, nanolinter.

## **PUBLICAÇÕES**

### **Trabalhos Completos em Anais Nacionais**

ARAUJO, E. M.; FRANÇA, D. C.; WELLEN, R. M.; MORAIS, D. D. S.; BEZERRA, E. B. Influência do Teor de Argila e do Tempo nas Propriedades Reológicas da Poli( $\epsilon$ -caprolactona). In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis, 2013. (Publicado)

E. B. Bezerra.; D. C. França.; D. D. S. Moraes.; E. M. Araújo.; A. D. Oliveira.; M. F. Rosa. Mechanical and Thermomechanical Properties of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and PCL/linter Cotton Systems. In: 2nd Brazilian Conference on Composite Materials (BCCM2), São José dos Campos/SP, 2014. (Aceito)

### **Resumo em Anais Nacionais**

Bezerra, E. B.; França, D. C.; Moraes, D. D. S.; Araújo, E. M.; Rosa, M. F. Estudos das propriedades mecânicas de compósitos de Poli( $\epsilon$ -caprolactona)/Línter de algodão. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), Cuiabá/MT, 2014 (Aceito)

### **Resumo em Anais Internacionais**

BEZERRA, E. B.; FRANÇA, D. C.; MORAIS, D. D. S.; ARAUJO, E. M.; ROSA, M. F. Study of the mechanical properties of polymer composites obtained from the PCL and cotton linter. In: 20 International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2014), Cancún/México, 2014. (Aceito)

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT .....	iv
PUBLICAÇÕES .....	v
SUMÁRIO.....	vi
LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	xiii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	4
2.1 Objetivo Geral .....	4
2.2 Objetivos Específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1 Polímeros Biodegradáveis .....	5
3.1.1 Polímeros Biodegradáveis Naturais e Sintéticos .....	6
3.2 Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) .....	8
3.2.1 Obtenção da Poli( $\epsilon$ -caprolactona).....	9
3.3 Fibras Naturais.....	10
3.3.1 Algodão.....	13
3.3.1.1 Línter de Algodão.....	15
3.3.1.2 Nanocristais de Celulose/Nanocelulose.....	16
3.4 Compósitos .....	17
3.4.1 Compósitos Reforçados por Fibras Naturais .....	20
3.4.2 Interface Fibra-Polímero .....	21
3.5 Compósitos à Base de Nanocelulose.....	23

3.6 Revisão Específica.....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1 Materiais .....	36
4.2 Metodologia .....	36
4.2.1 Beneficiamento do Linter de Algodão .....	36
4.2.2 Obtenção do Nanolinter (Nanocelulose).....	37
4.2.3 Preparação do Concentrado Polimérico e dos Compósitos.....	38
4.2.4 Moldagem dos Corpos de Prova.....	40
4.3 Caracterização das Amostras .....	42
4.3.1 Análises Lignocelulósicas .....	42
4.3.2 Medida do Tamanho de Partícula e do Potencial Zeta .....	42
4.3.3 Difração de Raio-X (DRX).....	42
4.3.4 Termogravimetria (TG) .....	43
4.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	43
4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
4.3.7 Ensaio Mecânico de Tração .....	44
4.3.8 Resistência à Flexão.....	44
4.3.9 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto .....	44
4.3.10 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1 Análises Lignocelulósicas .....	46
5.2 Medida do Tamanho de Partícula e do Potencial Zeta .....	47
5.3 Difração de Raios-X (DRX) .....	48
5.4 Termogravimetria (TG).....	50
5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	53
5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	56

5.7 Propriedades Mecânicas.....	60
5.7.1 Ensaio Mecânico de Tração .....	61
5.7.2 Resistência à Flexão.....	64
5.7.3 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto .....	67
5.8 Propriedades Termomecânicas .....	69
5.8.1 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	69
6. CONCLUSÕES .....	72
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	74
8. REFERÊNCIAS.....	75

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Cadeia principal da policaprolactona.....	8
Figura 2: Polimerização por abertura do anel da $\epsilon$ -caprolactona. ....	9
Figura 3: Estrutura de uma fibra vegetal. ....	11
Figura 4: Cadeia de celulose.....	11
Figura 5: Representação esquemática da lignina. ....	12
Figura 6: Representação esquemática da hemicelulose.....	13
Figura 7: Semente do algodão .....	15
Figura 8: Esquema de classificação para os tipos de compósitos. ....	18
Figura 9: Representação esquemática de compósitos reforçados com fibras: (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas e (c) descontínuas aleatórias.....	20
Figura 10: Diagrama esquemático ilustrando conceitos de interface e interfase de materiais compósitos.....	22
Figura 11: Interface entre a fibra e a matriz: (a) Interface ideal e (b) Interface real. ....	22
Figura 12: Fibra de línter de algodão. ....	37
Figura 13: Nanolínter de Algodão.....	38
Figura 14: Homogeneizador Termocinético, modelo MH-50H. ....	38
Figura 15: Concentrados Poliméricos: (a) PCL/Línter e (b) PCL/Nanolínter. ...	39
Figura 16: Extrusora de rosca dupla corrotacional, ZSK-18 da Coperion. ....	39
Figura 17: Perfil de rosca utilizado na extrusão.....	40
Figura 18: Injetora Fluidmec, modelo H 30/40.....	40
Figura 19: Material extrusado e seus respectivos corpos de prova: (a) PCL pura, (b) PCL/Línter (1%), (c) PCL/Línter (3%), (d) PCL/Línter (5%), (e) PCL/Nano (1%), (f) PCL/Nano (3%) e (g) PCL/Nano (5%). ....	41
Figura 20: Difractogramas de DRX da PCL pura, do línter de algodão, do nanolínter e dos compósitos.....	50

Figura 21: Curvas TG e DTG da PCL pura, do línter de algodão e dos compósitos PCL/Línter. ....	52
Figura 22: Curvas TG e DTG da PCL pura, do nanolínter de algodão e dos compósitos PCL/Nano.....	52
Figura 23: Curvas DSC da PCL pura, do línter de algodão e dos compósitos PCL/Línter. ....	55
Figura 24: Curvas DSC da PCL pura, do nanolínter de algodão e dos compósitos PCL/Nano.....	55
Figura 25: Fotomicrografias de MEV da fibra de línter de algodão. ....	58
Figura 26: Fotomicrografias de MEV do nanolínter. ....	58
Figura 27: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da PCL pura. ....	58
Figura 28: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da PCL/ Línter (1%).....	59
Figura 29: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da PCL/ Línter (3%).....	59
Figura 30: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da PCL/ Línter (5%).....	59
Figura 31: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da PCL/ Nano (1%).....	60
Figura 32: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da PCL/ Nano (3%).....	60
Figura 33: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da PCL/ Nano (5%).....	60
Figura 34: Módulo de elasticidade da PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.....	63
Figura 35: Resistência à tração da PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.....	64
Figura 36: Resistência à flexão da PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.....	66
Figura 37: Módulo de elasticidade sob flexão da PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.....	66

Figura 38: Deformação máxima por flexão da PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.....	67
Figura 39: Resistência ao impacto da PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.....	69
Figura 40: Temperatura de deflexão térmica para a PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Polímeros ambientalmente degradáveis (PADs).....	7
Tabela 2: Composição química da fibra natural de algodão. ....	14
Tabela 3: Condições de processamento da PCL e seus sistemas – Extrusão, empregando a Extrusora Coperion (Werner-Pfleiderer ZSK 18).....	40
Tabela 4: Composição lignocelulósica do línter de algodão.....	46
Tabela 5: Medida do tamanho de partícula, Potencial Zeta e rendimento de nanocristais de línter. ....	47
Tabela 6: Teor de cristalinidade do línter de algodão, do nanolínter, da PCL pura e dos compósitos PCL/ Línter e PCL/Nanolínter.....	49
Tabela 7: Comportamento térmico da PCL pura e dos compósitos PCL/ Línter e PCL/Nanolínter.....	53
Tabela 8: Ensaio mecânico de tração da PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.....	61
Tabela 9: Ensaio mecânico de resistência à flexão da PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.....	64
Tabela 10: Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto da PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.....	67
Tabela 11: Temperaturas de Deflexão Térmica (HDT) da PCL pura e seus compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PLA - Poli (ácido láctico)

PCL - Poli ( $\epsilon$ -caprolactona)

(PHA)s - Poli (hidroxialcanoatos)

PADs - Polímeros ambientalmente degradáveis

PHB - Poli ( $\beta$ -hidroxibutirato)

PHBHV - Poli (hidroxibutirato-co-valerato)

CN - Nitrato de celulose

CA - Acetato de celulose

PVAI - Poli(álcool vinílico)

PGA – Poli(ácido glicólico)

PET - Poli(tereftalato de etileno)

TNT - (trinitrotolueno)

DRX - Difração de Raios-X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

TG – Termogravimetria

HDT - Temperatura de Deflexão Térmica

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

ASTM - American Standard for Testing and Methods

CO<sub>2</sub> - Dióxido de Carbono

CH<sub>4</sub> - Metano

CAPA - Perstorp UK Limited

## 1. INTRODUÇÃO

O problema ambiental gerado pelo consumo e descarte de plásticos na natureza tem sido amplamente discutido devido ao grande impacto que este material causa no meio ambiente. Essa preocupação está relacionada ao fato de que o plástico possui uma alta resistência ao ataque imediato de microorganismos. Os materiais poliméricos quando descartados persistem no meio ambiente por aproximadamente 100 anos, por possuírem alta massa molar média e hidrofobicidade, que dificultam a ação de microorganismos e de suas enzimas na degradação da superfície do polímero. Portanto, devido a este longo período, pode-se antever que a quantidade de lixo de origem polimérica descartada no meio estará sempre aumentando. Por outro lado, ainda existe uma grande dependência destes materiais nas áreas tecnológicas e científica (Silva, 2010a; Taipina, 2012).

Uma solução desejável é a utilização de plásticos biodegradáveis que sofrem degradação através da ação de organismos vivos, ou seja, a via mais ambientalmente compatível para a degradação. A grande maioria dos polímeros biodegradáveis possui propriedades (físicas e químicas) comparáveis a muitos polímeros à base de petróleo, tendo a potencialidade de competir com os plásticos convencionais (Silva, 2010a). No entanto, os polímeros biodegradáveis em geral apresentam alta fragilidade, baixa temperatura de deformação térmica, difícil processabilidade e sensibilidade à umidade, o que acaba limitando o seu emprego em algumas aplicações. Devido a isso, cresce a cada dia o interesse em se desenvolver materiais biodegradáveis que apresentem melhor desempenho. Além disso, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas relacionadas a plásticos biodegradáveis, como uma alternativa para a redução dos resíduos sólidos poliméricos no meio ambiente. Preparação das misturas com polímeros sintéticos ou compósitos convencionais usando cargas inorgânicas ou naturais estão entre as rotas usadas para melhorar algumas propriedades dos polímeros biodegradáveis (Yu et al., 2006).

A grande maioria dos compostos de alta massa molar que apresenta biodegradabilidade é do tipo poliéster. Os poliésteres são polímeros contendo grupos funcionais ésteres em suas estruturas, que são facilmente atacados por fungos através de hidrólise. Destes podem-se destacar: poli( $\beta$ -hidroxibutirato) (PHB), poli(ácido láctico) (PLA) e a poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) (Chui et al., 2002; Franchetti e Marconato, 2006; Brito et al., 2011).

A poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) é um poliéster alifático sintético com propriedades semelhantes a polímeros à base de petróleo e facilmente biodegradável. A PCL é um polímero semicristalino, de caráter hidrofóbico, atóxico, com massa molar média que varia em torno de 10.000 g/mol até 80.000 g/mol. Devido à sua baixa temperatura de fusão (60°C), suas aplicações práticas são limitadas, especialmente em elevadas temperaturas. Por outro lado, devido à sua biocompatibilidade, capacidade de formar blendas e copolímeros compatíveis com uma vasta gama de outros polímeros, tem sido utilizada para melhorar as propriedades mecânicas, processabilidade e permeabilidade dos materiais, expandindo as suas aplicações. A PCL é importante pela sua grande aplicação industrial e forma sistemas miscíveis com diversos polímeros sintéticos (Vogelsanger et al., 2003; Ponce et al., 2009; Albin, 2010; Roa et al., 2010).

A adição de cargas em uma matriz de PCL pode conduzir, dessa forma, a uma melhoria no comportamento mecânico. Assim a adição do línter, um dos subprodutos do esmagamento das sementes para a produção do óleo de algodão, constitui uma alternativa para a obtenção de um produto biodegradável com boas propriedades mecânicas. O interesse pelo emprego de resíduos agroindustriais no desenvolvimento de novos materiais tem crescido substancialmente. Nesse sentido, a substituição de fibras sintéticas por fibras oriundas de resíduos para utilização como agente de reforço é uma alternativa bastante atraente, principalmente por ser biodegradável, de fonte renovável e de baixo custo (Razera, 2006; Franco, 2010).

Pesquisas envolvendo o emprego de polímeros biodegradáveis como substitutos dos polímeros sintéticos convencionais ganharam espaço nos últimos anos, em virtude da intensificação das questões ambientais. Contudo, na tentativa de resolver este problema, tem-se como alternativa, o uso de fibra

natural como reforço de matrizes, a exemplo do que se faz com os polímeros convencionais (Rodolfo Junior e John, 2006; Machado et al., 2010).

O interesse recente na utilização de partículas rígidas nanométricas como materiais de reforço em matrizes poliméricas tem aumentado. Como exemplos desses tipos de nanocargas pode-se citar: as argilas, os nanotubos de carbono e, mais recentemente a nanocelulose. A nanocelulose (estruturas de celulose com pelo menos uma das dimensões menor que 100 nm) apresenta características mecânicas excepcionais, que a credenciam como um elemento de reforço ideal para materiais avançados denominados compósitos. Além disso, sua incorporação em matrizes poliméricas pode acrescentar vantagens desejáveis, como maior estabilidade térmica e melhoria das propriedades de barreira, mesmo quando em baixas concentrações. (Rosa, 2012).

A principal motivação desta pesquisa é o desenvolvimento de sistemas poliméricos de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) com cargas obtidas a partir de subprodutos da cultura algodoeira. Logo, o uso destes materiais se deve ao fato de agregar características como processabilidade, melhoria de propriedades e baixo custo. Além disso, a obtenção desses materiais pelo método de intercalação por fusão, usando uma extrusora é um processo inovador e de viabilidade técnica.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Produzir sistemas poliméricos por extrusão utilizando um polímero biodegradável, poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), como matriz e cargas (línter de algodão e nanocelulose) obtidas a partir de subproduto da cultura algodoeira.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Obter o concentrado de PCL/Línter de algodão e de PCL/Nanolínter de algodão por meio do Homogeneizador de alta rotação;
- Preparar as composições de PCL/Línter de Algodão e PCL/Nanolínter de Algodão, com teores nominais de 1, 3 e 5% de carga, por meio do processo de extrusão;
- Caracterizar os sistemas por: difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar o desempenho das propriedades mecânicas (tração, flexão, impacto) e termomecânicas (HDT) dos sistemas obtidos.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Polímeros Biodegradáveis**

Os polímeros biodegradáveis são polímeros em que a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, componentes celulares e outros produtos, segundo estabelecido pela “American Standard for Testing and Methods” (ASTM-D-833). Ou de outro modo, são materiais que se degradam em dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas (Chui et al., 2002; Franchetti e Marconato, 2006).

Descobertos a pouco mais de uma década, os polímeros biodegradáveis, também denominados plásticos biológicos ou bioplásticos, ainda hoje têm uma pequena participação no mercado internacional, mas o interesse por estes polímeros vem crescendo no mundo todo. Apesar deste crescimento, o alto custo de sua produção ainda é uma grande desvantagem em relação aos polímeros convencionais (Armani e Liu, 2000).

Nos países em desenvolvimento, a poluição ambiental por polímeros sintéticos tem provocado uma série de danos, visto que novas aplicações surgem com freqüência em todas as áreas. As pesquisas, até pouco tempo atrás, eram no sentido de dar durabilidade, tornar mais estáveis e melhorar as propriedades mecânicas dos plásticos, independente do seu tempo de vida útil. Assim, como resultado das aplicações de curta duração, surgiu o problema de descarte desses materiais, trazendo sérios problemas para as autoridades municipais das grandes cidades. Como resultado, esforços têm sido feitos para resolver estes problemas acrescentando aos polímeros a biodegradabilidade através de pequenas modificações nas suas estruturas. Deste modo, um vasto número de polímeros biodegradáveis vem sendo sintetizado e com eles, os microrganismos e enzimas capazes de degradá-los também estão sendo identificados (Armani e Liu, 2000; Freitas Junior, 2004; Oliveira e Lima, 2006).

A maior parte dos compostos de alta massa molar que apresentam biodegradabilidade são poliésteres, isso se deve ao fato de que as estruturas

desses materiais são facilmente atacadas por fungos através de hidrólise. Os poliésteres biodegradáveis são polímeros que possuem ligações ésteres hidrolisáveis. A família de poliésteres é dividida em dois grandes grupos: poliésteres alifáticos e poliésteres aromáticos. Enquanto poliésteres aromáticos como o PET exibem excelentes propriedades mecânicas, são, por outro lado, resistentes ao ataque de microorganismos. Os poliésteres alifáticos, ao contrário, são em sua maioria biodegradáveis, mas suas aplicações são limitadas devido às propriedades mecânicas inferiores (Witt et al., 2001).

Poliésteres alifáticos sintéticos são obtidos a partir de dióis e de ácidos carboxílicos via polimerização por condensação. Eles são totalmente biodegradáveis em água e solo, mas são caros e exibem propriedades mecânicas inferiores quando comparados aos polímeros convencionais. Os poliésteres em geral podem oferecer uma grande variedade de propriedades, apresentando-se como plásticos rígidos altamente cristalinos e também como polímeros dúcteis (Vieira, 2010).

Os polímeros biodegradáveis são classificados, de acordo com seu processamento de síntese, em quatro categorias: (Bordes et al., 2009; Silva, 2010a)

- Polímeros de biomassa: obtidos de recursos agrícolas (amido, celulose);
- Polímeros produzidos por microorganismos (polihidroxialcanoatos-PHAs);
- Polímeros quimicamente sintetizados utilizando monômeros obtidos a partir da biomassa (Poli (ácido láctico));
- Polímeros cujos monômeros são obtidos pela síntese química de recursos fósseis (poli( $\epsilon$ -caprolactona)).

### **3.1.1 Polímeros Biodegradáveis Naturais e Sintéticos**

Os polímeros biodegradáveis podem ser agrupados em duas classes principais: naturais e sintéticos (Franchetti e Marconato, 2006).

Os materiais ambientalmente degradáveis ou PADs podem ser produzidos por várias tecnologias a partir de recursos renováveis ou não.

Usualmente são termoplásticos e, portanto, podem ser processados por métodos comuns de processamento (extrusão, injeção, etc). A Tabela 1 cita exemplos de materiais ambientalmente degradáveis (Schroeter, 1998).

**Tabela 1:** Polímeros ambientalmente degradáveis (PADs).

<b>PADs baseados em recursos renováveis</b>	<b>PADs baseados nos recursos petroquímicos</b>
Polihidroxialcanoatos (PHAs)	Policaprolactona (PCL)
Amido e blendas contendo amido	Poliesteramidas
Viscose	Poli(álcool vinílico)- (PVAL)
Nitrato celulose (CN)	
Acetato Celulose (CA)	
Poli (ácido láctico) (PLA)	
Poli (ácido láctico glicólico)	
Polímeros de caseína	
Outros	

Fonte: Schroeter, 1998.

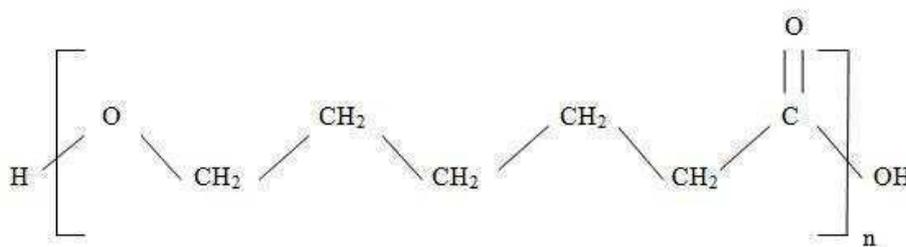
Os polímeros biodegradáveis naturais são polímeros formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos, então, denominados polímeros naturais. Sua síntese envolve, geralmente, reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados, que são formados dentro das células por processos metabólicos complexos. Dentre eles é possível citar exemplos os polissacarídeos, como a celulose, o amido; e os poliésteres bacterianos, que são sintetizados por bactérias, como os PHAs os quais incluem o PHB e o poli (hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) (Chandra e Rustgi, 1998).

Os polímeros biodegradáveis sintéticos são polímeros derivados de monômeros bioderivados ou da indústria petroquímica. Nesta classe encontram-se o poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA) e a poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), estes apresentam vantagens com relação aos de origem natural. Isto porque esse tipo de material é facilmente manipulado para a obtenção das propriedades e a variação entre lotes é menor (Middleton e Tipton, 2000; Averous et al., 2000).

### 3.2 Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL)

A poli( $\epsilon$ -caprolactona) ou policaprolactona (PCL) é um polímero termoplástico biodegradável, derivado do petróleo. Embora não seja produzido a partir de materiais naturais renováveis, é completamente biodegradável, sendo um polímero que possui inúmeras aplicações (Casarin, 2004; Freitas Junior, 2004). É um poliéster alifático e linear com caráter semicristalino, com grau de cristalinidade de aproximadamente 50%, de caráter hidrofóbico (Albini, 2010; Tavares, 2011). A Figura 1 representa a parte da cadeia principal do PCL.

**Figura 1:** Cadeia principal da policaprolactona.



Fonte: Rudnick, 2008.

Este polímero possui boas propriedades mecânicas, sendo biocompatível, biodegradável e apresenta facilidade em formar blends com outros polímeros. Apesar das suas propriedades promissoras, possui uma baixa temperatura de fusão ( $T_f = 50-60^\circ\text{C}$ ). Contudo, devido à sua baixa temperatura de transição vítrea ( $T_g = -60^\circ\text{C}$ ) e habilidade para aumentar a mobilidade molecular, a PCL tem sido usada como plastificante polimérico (Freitas Junior, 2004; Albini, 2010). Estas propriedades encontradas na PCL devem-se ao fato de possuir cadeias de carbono muito extensas e de pouca mobilidade, o que lhe confere propriedades mecânicas que permite ser um bom copolímero, possuindo uma boa elasticidade (Tavares, 2011).

Além disso, a baixa taxa de cristalização da poli( $\epsilon$ -caprolactona) ocasiona alterações na cristalinidade com o decorrer do tempo. Por esse e outros motivos citados anteriormente, até pouco tempo atrás, a PCL não era

usada em quantidades significativas para aplicações de um polímero biodegradável devido ao seu alto custo. Atualmente, estas barreiras de custo foram superadas misturando-se a PCL com outros polímeros e outros produtos (amido, farinha de madeira, etc) (Matsui, 2007; Casarin, 2010).

### 3.2.1 Obtenção da Poli( $\epsilon$ -caprolactona)

Vários métodos de síntese da PCL têm sido propostos na literatura, destacando-se a polimerização por abertura de anel utilizando os mecanismos de iniciação radical ou iônica, proveniente do monômero de  $\epsilon$ -caprolactona, resultando como produto um poliéster alifático, esta polimerização requer o uso de um iniciador alcoólico em combinação com ácido de Lewis, que é o catalisador da reação. (Freitas Junior, 2004; Ramos, 2011; Silva, 2011).

A polimerização da PCL é uma importante alternativa, pois o processo não gera grupos que possam limitar a conversão do monômero em polímero. A abertura do anel do monômero é relativamente fácil e se dá por compostos que possuam átomos ativos de hidrogênio, como os alcoóis; alguns exemplos podem ser citados como o etanol, o propanol e o etileno glicol entre outros (Chiellini e Solaro, 1996). A Figura 2 mostra a polimerização por abertura do anel da  $\epsilon$ -caprolactona.

**Figura 2:** Polimerização por abertura do anel da  $\epsilon$ -caprolactona.



Fonte: Rudnick, 2008.

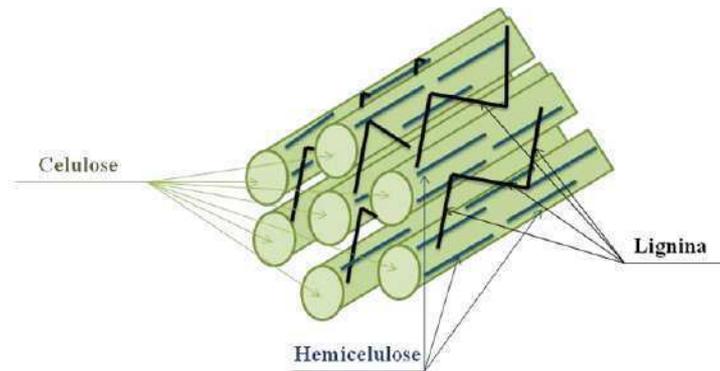
### 3.3 Fibras Naturais

A introdução de fibras naturais na fabricação de materiais compósitos vem recebendo uma grande atenção de pesquisadores e ecologistas, bem como da indústria. Estas proporcionam excelentes propriedades mecânicas, são biodegradáveis, renováveis e apresentam baixo custo em relação às fibras sintéticas. Entre as principais fibras existentes, merecem destaques o sisal, algodão, juta, coco e bagaço da cana de açúcar, dentre outras (Couto, 2008; Passatore et al., 2012).

As fibras apresentam também algumas desvantagens que devem ser levadas em conta, dentre elas pode-se citar: a baixa temperatura de processamento, limitada a 200°C, não podem ser recicladas por meios mecânicos, a reciclagem deve ser por meios térmicos, se decompõem termicamente acima de 220°C. Comparando-se às fibras vegetais com as fibras sintéticas, observa-se que os materiais reforçados por fibras vegetais possuem uma maior inflamabilidade e uma alta absorção de umidade. Além disso, apresentam uma falta de uniformidade de suas propriedades, devido às modificações na fibra de acordo com a sua origem (Franco, 2010).

As fibras naturais têm encontrado uma grande aceitação no mercado internacional, isso é devido às suas aplicações nos setores da construção civil, automobilístico, têxtil, calçadista, moveleiro, entre outros. A composição das fibras naturais é basicamente formada por celulose, hemicelulose e lignina. Sua composição química varia de acordo com as condições climáticas e idade da fibra (Correa et al., 2003; Couto, 2008). A Figura 3 mostra a estrutura de uma fibra vegetal.

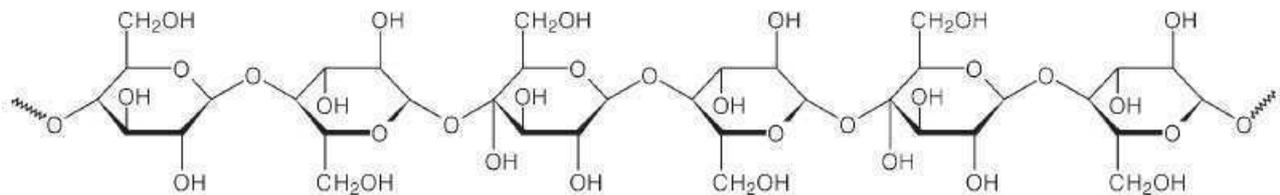
**Figura 3:** Estrutura de uma fibra vegetal.



Fonte: Gonçalves Filho, 2011.

A celulose (Figura 4) é um polissacarídeo linear constituído por único tipo de unidade de açúcar, é basicamente o principal componente da parede celular de uma fibra natural. É considerada como sendo um polímero de alta massa molecular (Cunha et al., 2009). É constituída por moléculas que tendem a se desenvolver por ligações de hidrogênio intramoleculares que são responsáveis por uma rigidez das cadeias unitárias e por ligações hidrogênio intermoleculares que são responsáveis pela concepção da fibra vegetal. As consecutivas paredes celulares das fibras naturais são desenvolvidas pela arrumação das fibrilas, sendo estas geradas a partir das microfibrilas, que por sua vez são desenvolvidas pelo alinhamento das moléculas de celulose (Couto, 2008; Seniuk, 2008; Carvalho et al., 2009).

**Figura 4:** Cadeia de celulose.

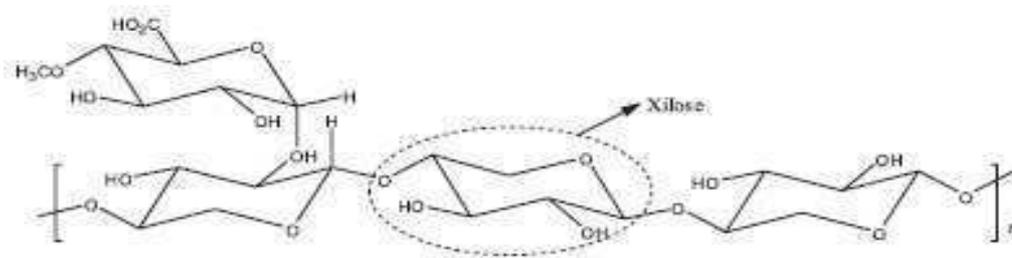


Fonte: Santos et al., 2001.

A lignina é considerada um polímero amorfo de composição química complexa, que fornece rigidez e firmeza estrutural as fibras da celulose, além de atuar como um ligante permanente de ligação entre as células. Não



**Figura 6:** Representação esquemática da hemicelulose.



Fonte: Santos et al., 2012.

### 3.3.1 Algodão

O algodão é uma fibra branca ou esbranquiçada obtida dos frutos de algumas espécies do gênero *Gossypium*, família *Malvace* (Oliveira, 1997; Finkler, 2005; Borsoi et al., 2011).

Existem muitas espécies nativas das áreas tropicais da África, Ásia e América, tendo indícios da utilização do algodão há cerca de 7.000 anos. Nos dias atuais cinco espécies são aproveitadas de forma significativa, das quais duas se destacam: o *American Upland* (*Gossypium hisurtum*), originário do México, representando aproximadamente a 95% da produção mundial e o *Prima Americano* (*Gossypium barbadense*), de origem peruana, que responde por 5% da produção mundial (Finkler, 2005; Cunha, 2010).

O algodoeiro tem como principal produto o seu fruto, cuja massa é composta pelas sementes (52%), fibras (40%) e demais estruturas botânicas (8%). As sementes contêm aproximadamente 15% de óleo, 3% de fibras, 40% de proteínas e 42% de tegumentos. Já as fibras possuem um comprimento que varia entre 24 a 38 mm, além disso, detêm estruturas compostas de celulose, tornando as fibras o principal produto econômico do algodoeiro (Cunha, 2010; Borsoi et al., 2011).

A fibra de algodão consiste de celulose praticamente pura e pode ser descrita quimicamente como poli(1,4-β-D-anidroglicopiranoose). A celulose é um carboidrato com fórmula molecular  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , onde n é alguns milhares. A regularidade da cadeia da celulose e a grande quantidade de ligações entre o

hidrogênio e os grupos hidroxilas das cadeias adjacentes fazem com que a celulose seja um material cristalino, insolúvel e infusível. Por isso, não pode ser processada em solução ou no estado fundido (Finkler, 2005).

A fibra de algodão é constituída, basicamente, pelos seguintes elementos: celulose, proteínas, cinzas, substâncias pécticas, ácidos, cera, açúcares e não dosados. A Tabela 2 ilustra a composição química aproximada da fibra natural de algodão (Marinelli et al., 2008).

**Tabela 2:** Composição química da fibra natural de algodão.

<b>Composição</b>	<b>Porcentagem %</b>
Celulose	94
Proteínas	1,3
Cinzas	1,2
Substâncias pécticas	0,9
Ácidos	0,8
Cera	0,6
Açúcares	0,3
Não dosados	0,9
Total	100

Por não apresentar grandes exigências em relação ao clima ou ao solo, a fibra de algodão pode ser produzida em praticamente todos os continentes. No entanto, é uma planta de cultura delicada e muito sujeita a pragas, sendo grande consumidora de desfolhantes, herbicidas e fungicidas. Seu preço é regulado pela oferta, demanda e classificação de qualidade, especialmente em relação às características da fibra, como, por exemplo, o índice de uniformidade e o teor de impurezas presentes na matéria-prima (fardos). Os principais usos da fibra de algodão incluem: cosméticos, embalagens, filmes, estofamentos para móveis, cordas e tecidos (Oliveira, 1997; Finkler, 2005).

O Brasil é o quinto produtor mundial depois de: China, Índia, Estados Unidos e Paquistão e o quarto maior exportador da fibra. Os maiores produtores brasileiros são os estados do Mato Grosso, Bahia, Goiás e Mato Grosso do Sul. Cerca de 90% do algodão brasileiro é produzido no cerrado

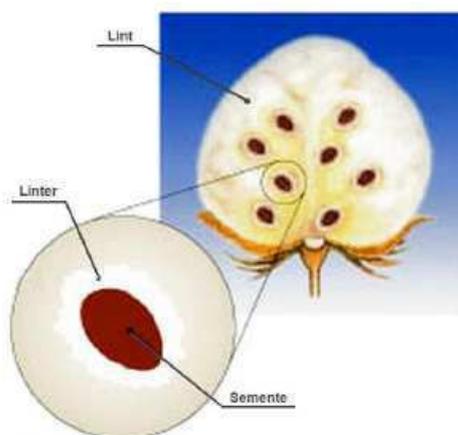
(Centro Oeste, oeste da Bahia, sul do Maranhão e Piauí), região que oferece condições favoráveis à expansão da lavoura, como clima, baixo custo de produção e condições topográficas ideais para a mecanização do plantio e da colheita. O restante é plantado no norte e oeste do Paraná e oeste e sul de São Paulo. O algodão de baixa tecnologia de subsistência é produzido no Nordeste (Vieira et al., 2008; Cunha, 2010).

### 3.3.1.1 Linter de Algodão

Na fase de colheita do algodão, as sementes, no interior dos capulhos, encontram-se intimamente ligadas às fibras. A separação dessas fibras das sementes é realizada através de máquinas dotadas de serra ou rolos em operação denominada de descaroçamento. É a fase mais importante pós colheita, pois se trata do principal objetivo do cultivo de algodão, isto é, a produção de fibra (Mota, 2009; Morgado, 2009).

As sementes, após o descaroçamento, apresentam-se cobertas por grande quantidade de linter (Figura 7), camada fina de fibras curtas, com aproximadamente 3 a 12 mm de comprimento, aderidas ao tegumento, não retiradas no processo de descaroçamento do capulho do algodão. Como são fibras curtas, elas são vistas como um co-produto de baixo valor, dentro da cadeia produtiva das fibras destinadas ao setor têxtil (Vieira et al., 2008; Shi et al., 2010; Cassales et al., 2011).

**Figura 7:** Semente do algodão



Fonte: Morgado, 2009.

O línter, segundo o número de cortes processados no deslincamento da semente, é chamado línter de primeiro, segundo e de terceiro corte. O de primeiro corte, que apresenta fibras mais longas, é usado para a fabricação de algodão hidrófilo (absorvente) e tecidos cirúrgicos. O línter de segundo corte é usado para a fabricação de celulose, bem como o línter de terceiro corte. O uso do línter permite a produção da celulose química de elevado conteúdo de  $\beta$ -celulose, de alta viscosidade. Outras utilidades do línter podem ser citadas como (Brasil, 1990; Mota, 2009):

- Estofamento de automóveis, enchimento de almofadas e colchões;
- Na indústria bélica, empregado na preparação de pólvora e outros explosivos como o TNT (trinitrolueno);
- Misturado com a lã para a fabricação de tecidos em variada aplicação na indústria têxtil;
- De modo geral, para moldar os mais diversos produtos elaborados pela indústria de embutidos;
- Fabricação de papel moeda;
- Fabricação de espessantes para a indústria alimentícia e de limpeza.

As fibras de línter são uma fonte celulósica de alta qualidade, possuindo uma reatividade maior que as fibras normais de algodão, por apresentarem melhor acessibilidade aos reagentes à sua celulose, devido à arquitetura oca, quebradiça e porosa da fibra (Zhao et al., 2007; Vieira et al., 2008; Cassales et al., 2011).

### **3.3.1.2 Nanocristais de Celulose/Nanocelulose**

Muitos termos têm sido utilizados para denominar as estruturas obtidas por degradação parcial de celulose, tais como: "nanowhiskers" de celulose; "whiskers" de celulose; cristalitos de celulose; cristais de celulose; celulose nanocristalina; nanocristais, monocristais e microcristais de celulose (Rosa, 2012).

Os nanocristais de celulose são partículas de celulose aciculares (aspecto físico de agulha) de alta cristalinidade (monocristais quase sem defeitos) e com, pelo menos, uma dimensão menor ou igual a 100nm (Flauzino Neto et al., 2013).

Atualmente, os nanocristais são obtidos por diferentes métodos, incluindo: hidrólise enzimática e hidrólise assistida por ultrassom, dissolução em N,N-13 dimetilacetamida (DMAc)/LiCl e líquidos iônicos. Porém, a metodologia mais utilizada é a hidrólise ácida. Durante a reação, as regiões amorfas, mais acessíveis, são rapidamente atacadas em comparação com os domínios cristalinos que permanecem intactos após o processo (Kalia et al., 2011; Mesquita, 2012; Santos, 2013).

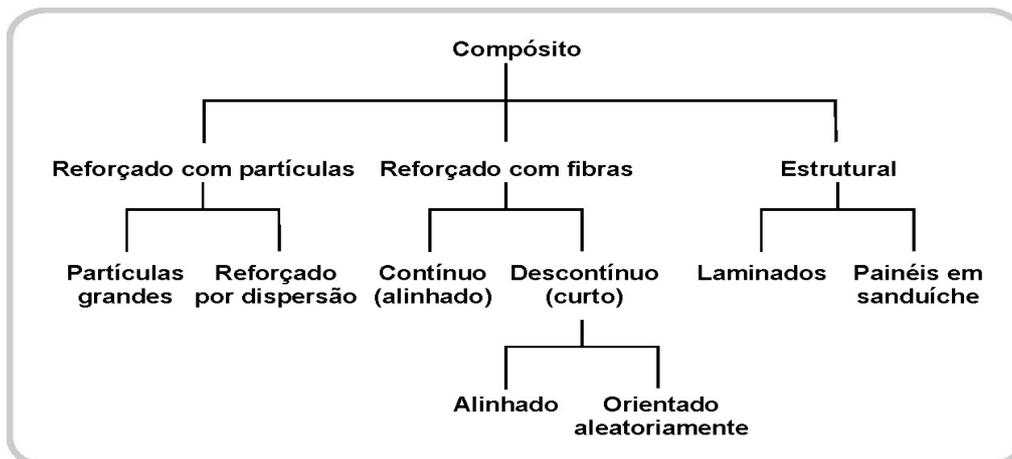
As principais características que estimulam a utilização dos nanocristais enquanto agentes de reforço em matrizes poliméricas são: a enorme área superficial específica (estimada em várias centenas de  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), o grande módulo de elasticidade (cerca de 120-150 GPa), a alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro) e a eminente capacidade de reforço em baixos níveis de carga. Outras vantagens atraentes dos nanocristais são: baixa densidade (cerca de  $1.566\text{g}/\text{cm}^3$ ), natureza não abrasiva (menor desgaste dos equipamentos envolvidos em seu processamento), caráter não-tóxico, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Além disso, os nanocristais provêm de fontes naturais renováveis que são abundantes e, portanto de baixo custo, não sendo necessário sintetizá-los. Como desvantagens, podem ser citadas a baixa temperatura de processamento ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) e a falta de uniformidade de suas propriedades, dependendo da origem e sazonalidade (Kalia et al., 2011; Rosa, 2012; Santos, 2013).

### **3.4 Compósitos**

Os materiais de aplicação estrutural podem ser divididos em quatro categorias básicas: metais, cerâmicas, polímeros e compósitos, sendo esta última obtida a partir da combinação entre as duas ou três demais categorias, ou seja, compósitos são materiais heterogêneos multifásicos, formados por, pelo menos, uma fase contínua e uma fase descontínua (Mano, 1990).

Vários outros tipos de classificação são disponíveis para compósitos. Um desses tipos de classificação define compósitos em termos da morfologia de seus agentes de reforço: compósitos particulados, com fibras e estrutural (Figura 8) (Callister, 2002; Santos, 2007; Araújo, 2009).

**Figura 8:** Esquema de classificação para os tipos de compósitos.



Fonte: Callister (2002).

Compósitos poliméricos também podem ser definidos como sendo a combinação de dois ou mais materiais que tendem a permanecer com suas características intrínsecas quando em sistema bifásico. Definindo-se a fase contínua como matriz (polímero) e a fase dispersa como carga, porém estes elementos são combinados em uma estrutura para obter vantagens e melhorias que nenhum dos componentes poderia fornecer isoladamente. As cargas podem estar na forma de partículas, ou mesmo de fibras, e podem se apresentar na forma sólida, orgânica ou inorgânica, de origem natural ou sintética. São utilizadas principalmente para diminuir os custos comerciais ou modificar as propriedades mecânicas (Rabello, 2000; Araújo, 2009).

O objetivo principal em se obter compósitos é de combinar diferentes materiais para produzir um único dispositivo com propriedades superiores às dos componentes unitários. Dessa forma, sistemas onde a matriz polimérica é reforçada por fibras vegetais, a fibra e o polímero combinam algumas propriedades físicas e mecânicas para gerar um novo material com novas propriedades. As fibras vegetais possuem uma elevada resistência mecânica e um alto módulo de elasticidade e a matriz polimérica normalmente possui

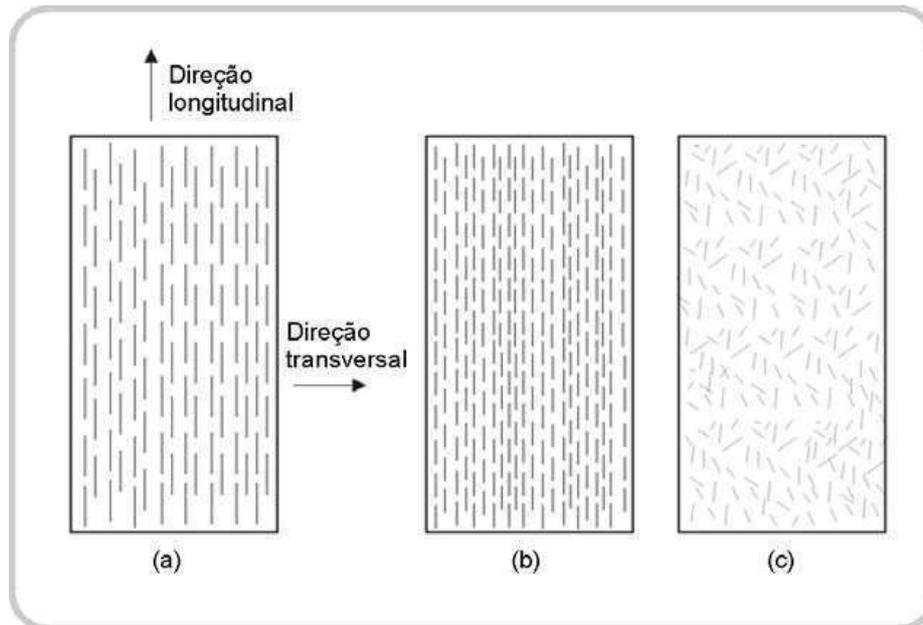
elevada resistência a agentes químicos e ambientais. A combinação fibra-polímero, portanto, é capaz de gerar um material com boas propriedades mecânicas e com a alta resistência a agentes químicos (Mano e Mendes, 1999; Cordi, 2008).

Devido às propriedades individuais dos elementos constituintes de um compósito serem distintas, suas propriedades finais serão extremamente dependentes de alguns fatores como (Franco et al., 2004; Yu et al., 2006):

- Características intrínsecas do reforço, incluindo sua geometria (tamanho e formato de partícula, distribuição de tamanho e razão de aspecto), área superficial e porosidade, propriedades físicas, mecânicas, químicas, térmicas, ópticas, elétricas, dentre outras.
- Tipos e intensidade das interações entre as diversas fases presentes; a interação entre as fases afeta a adesão e a transferência de tensão da matriz para a fibra. As interações interfaciais estão também relacionadas com as características superficiais do reforço, como tensão superficial e reatividade superficial. Estes parâmetros controlam a molhabilidade e a dispersão das fibras na matriz.
- O método de incorporação das fibras no polímero fundido e sua distribuição no produto acabado, ou seja, os métodos de processamento utilizados para a confecção dos compósitos.

A orientação, concentração e distribuição das fibras também exercem influência na resistência e em outras propriedades dos compósitos reforçados com fibras. Existem duas possibilidades de orientação: alinhamento paralelo ao eixo longitudinal das fibras e alinhamento totalmente aleatório. Normalmente, as fibras contínuas (longas) estão alinhadas e as fibras descontínuas (curtas) podem estar alinhadas ou orientadas aleatoriamente (Figura 9). A melhor combinação das propriedades dos compósitos se dá quando a distribuição das fibras é uniforme (Callister, 2002; Santos, 2007).

**Figura 9:** Representação esquemática de compósitos reforçados com fibras: (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas e (c) descontínuas aleatórias.



Fonte: Callister (2002).

### 3.4.1 Compósitos Reforçados por Fibras Naturais

A incorporação de materiais lignocelulósicos como reforço em compósitos poliméricos com o objetivo de substituir total ou parcialmente as fibras sintéticas tem recebido muita atenção nos últimos anos. Isso porque as fibras vegetais apresentam vantagens importantes como: baixo custo, baixa densidade, boa resistência mecânica, grande deformabilidade, baixa abrasividade aos equipamentos de processo e também por serem provenientes de fontes renováveis de matéria-prima, disponíveis em todo o mundo. Além disto, as fibras vegetais são biodegradáveis e não são tóxicas ou poluentes, de modo que o seu descarte não acarreta problemas ambientais (Ishizaki et al., 2006; Taherzadeh e Karimipacheco, 2007; Leão, 2008; Araújo, 2009; Couto, 2008).

As principais desvantagens no emprego dessas fibras em compósitos poliméricos são relacionadas à natureza polar e hidrofílica bem como à susceptibilidade destas fibras a ataques de fungos e bactérias. A natureza hidrofílica resulta em pobre umectação e adsorção de grande parte dos

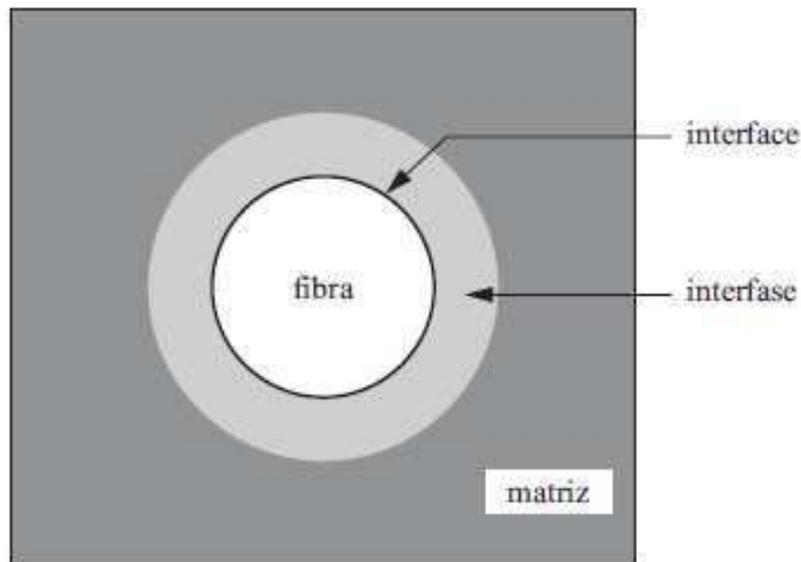
polímeros em sua superfície, resultando em fraca adesão interfacial polímero-fibra. Essa incompatibilidade entre as fibras e matriz polimérica é responsável por propriedades mecânicas insatisfatórias, logo a alteração física ou química da superfície da fibra pode ser realizada para a obtenção de um compósito com propriedades desejáveis (Ishizaki et al., 2006; Silva et al., 2009).

As fibras lignocelulósicas possuem menor densidade e provocam menor desgaste do que as sintéticas nos equipamentos convencionais de processamento de polímeros, além disso, as propriedades finais de um compósito polimérico incorporado com uma fibra vegetal dependerão fortemente das propriedades dos componentes individuais, da quantidade (%) presente no compósito e principalmente, da interação entre a matriz e a fibra, ou seja, da região de interface. A interação química entre a matriz e o reforço determina até que ponto as propriedades mecânicas do compósito serão mantidas em serviço. Dependendo do tipo de interação que houver na interface, as tensões localizadas que se concentram nessa região podem funcionar como pontos de tensão ocasionando a falha prematura no material (Franco et al., 2004; Roquel et al., 2005; Solomão, 2011).

### **3.4.2 Interface Fibra-Polímero**

Um dos parâmetros mais importantes em materiais compósitos, com uma ou mais fases contínuas, é a interface entre o reforço e a matriz. A interface é a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito (Figura 10). A região interfacial é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço, características reológicas e de resistência à degradação, sorção e difusão, entre muitas outras propriedades dos compósitos. A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início das falhas, comprometendo o desempenho dos compósitos (Vogelsanger et al., 2003; Santos, 2006; Taherzadeh e Karimipacheco, 2007).

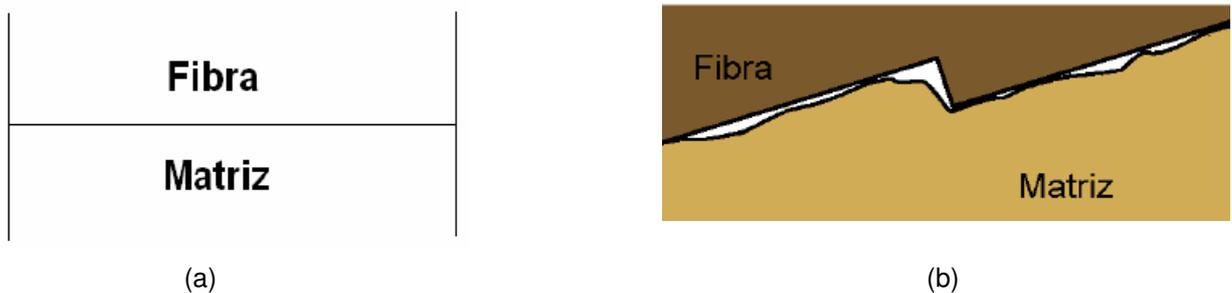
**Figura 10:** Diagrama esquemático ilustrando conceitos de interface e interfase de materiais compósitos.



Fonte: Razera, 2006.

A Figura 11a ilustra uma interface ideal entre a fibra e a matriz e a Figura 11b apresenta a interface que é normalmente obtida em compósitos reforçados com fibras, tanto naturais como sintéticas (Razera, 2006).

**Figura 11:** Interface entre a fibra e a matriz: (a) Interface ideal e (b) Interface real.



Fonte: Razera, 2006.

A interação entre os componentes na região interfacial depende na prática de dois fatores: grau de contato (molhabilidade) das superfícies na interface, e das forças coesivas (adesividade) nesta região. Os fatores que estão relacionados com a adsorção do polímero na superfície das fibras são forças intermoleculares, orientação molecular/conformação na interface e mobilidade das cadeias poliméricas. Já os fatores como ângulo de contato e

tensão superficial e da área superficial de contato são os parâmetros que estão relacionados com a molhabilidade. Estes fatores são interdependentes, pois, se não houver suficiente área de contato entre os componentes será difícil assegurar boa adesividade entre as fases (Vogelsanger et al., 2003; Santos, 2006; Araújo, 2009).

A grande dificuldade apresentada no processo de compatibilização entre os componentes do compósito é combinar as diferentes características químicas destes. Em razão das diferentes naturezas das ligações químicas envolvidas e da diferença entre os coeficientes de expansão térmica, a adesividade na interface torna-se um parâmetro bastante complexo no desenvolvimento de compósitos (Santos, 2006; Razera, 2006).

Sendo assim, o desenvolvimento de uma ligação química ou de uma interação de natureza física pode fornecer a adesão desejada entre a fibra e a matriz. Quando essa interação não ocorre com a intensidade necessária, pode-se recorrer ao uso de modificadores (Joseph et al., 1996; Razera, 2006; Leão, 2008).

Quando a ligação matriz-fibra é fraca pode ocorrer uma diminuição da resistência à oxidação por facilitar a exposição da fibra e, ainda, estimular a oxidação no interior do compósito. Nem sempre uma melhoria na adesão promove aumento na resistência do compósito, principalmente com relação ao impacto (Razera, 2006).

### **3.5 Compósitos à Base de Nanocelulose**

Recentemente, na área de compósitos, muitas pesquisas têm sido dirigidas à preparação de materiais contendo nanocristais de celulose. Devido às suas propriedades intrínsecas, como as dimensões nanoescala, elevada área superficial, morfologia única, de baixa densidade (que é estimada em  $1,61 \text{ g/cm}^3$ , para celulose pura cristalina), resistência mecânica, renováveis e biodegradáveis (Chen et al., 2009; Phan The et al., 2009).

Os nanocristais de celulose são uma alternativa atraente para preparo de compósitos poliméricos, devido às suas excepcionais propriedades mecânicas e sua natureza renovável. No entanto, a dispersão em polímeros

hidrofóbicos é dificultada, devido à agregação e a fraca interação com a matriz, podendo ser feitas modificações químicas na superfície dos nanocristais de celulose para melhorar a interação com estas matrizes. No entanto geralmente estas modificações são trabalhosas, envolvendo várias etapas de reação e gerando resíduos químicos adicionais (Oksman, 2008).

Dependendo da matéria-prima e das condições de hidrólise, vários tamanhos podem ser obtidos, o que influencia diretamente na aplicação da nanocelulose. Sendo assim, a incorporação dessas nanopartículas, para reforçar sistemas constituídos de matrizes poliméricas biodegradáveis está sendo alvo de novas pesquisas. Um dos desafios científicos nesta área de pesquisa é o desenvolvimento de compósitos formados por matrizes poliméricas biodegradáveis e nanopartículas derivados de fontes renováveis. Essa nova área requer esforços multidisciplinares para atingir escalas a nível comercial. Além disso, outros desafios devem ser atribuídos à eficiência no isolamento destas nanopartículas de fontes renováveis, bem como, a compatibilização dos nanoreforços com a matriz polimérica utilizada (Oksman, 2008; Sgriccia e Hawley, 2008; Phan The et al., 2009).

### **3.6 Revisão Específica**

Chen e Sun (2005) avaliaram o tamanho de partícula, distribuição do peso molecular, irradiação na interação e propriedades interfaciais de compósitos de poli( $\epsilon$ -caprolactona)/hidroxiapatita. Três sistemas de compósitos com conteúdo de 0, 20%, 40% e 60% em massa de hidroxiapatita, foram preparados por fusão, num misturador acoplado a um Reômetro de Torque Haake e prensados em molde a 120°C. Após sua preparação, os compósitos foram caracterizados por análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), calorimetria de exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e teste de tração. Alguns compósitos foram modificados por feixe de radiação de elétrons. Os resultados mostraram que os compósitos com uma estreita distribuição de peso molecular e menores tamanhos de partículas tiveram uma melhor processabilidade, como também apresentaram melhores propriedades mecânicas. Do mesmo modo, interação interfacial determinada a

partir de DSC, em conjunto com o DMTA, também se mostrou mais intensa. Por MEV, os autores observaram que a irradiação danificou seriamente a interação adesiva entre as duas fases, promovendo assim uma deterioração das propriedades desses compósitos.

Avérous e Le Digabel (2006) analisaram o comportamento térmico e mecânico de biocompósitos. Os autores utilizaram como matriz um poliéster biodegradável, o poli (butileno adipato co-tereftálico) (PBAT). A carga utilizada foi o subproduto de um processo de fracionamento industrial, a palha de trigo, à qual foi utilizada uma porcentagem em peso de 0, 10, 30 e 40%. O processamento da matriz e do biocompósito foi realizado em uma extrusora de rosca simples e logo após os corpos de prova foram moldados por injeção. A palha de trigo foi caracterizada em relação à sua granulométrica e estrutura química, sendo que a celulose, lignina e hemicelulose foram determinadas por meio de diferentes técnicas. O comportamento térmico dos biocompósitos foi investigado por TGA (degradação térmica) e DSC (temperatura de transição e cristalinidade). Os autores concluíram que os biocompósitos apresentam uma melhora no comportamento mecânico, através dos resultados de ensaio de tração uniaxial. Comparando com termoplásticos reforçados, esses biocompósitos mostraram um comportamento similar. A evolução do comportamento mecânico dos compósitos foi devido a um efeito de reforço associado a boas interações enchimento-matriz.

Ishizaki et al. (2006) investigaram a influência do teor de fibra e das condições de mistura de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde. Compósitos de polipropileno com 10, 20 e 30% em volume de fibra de coco foram obtidos em câmara de mistura Haake, tendo como variáveis a temperatura de processamento e a velocidade de cisalhamento. As fibras foram caracterizadas por microscopia ótica e os seus compósitos através das propriedades mecânicas (teste de flexão) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O módulo de flexão e as características morfológicas dos diferentes compósitos obtidos foram avaliados e comparados com o polipropileno puro. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que o uso da câmara de mistura Haake para a obtenção dos compósitos não foi eficiente, já que o desempenho dos compósitos foi semelhante ao polipropileno puro. Dentre as

condições de processamento, a temperatura de 170 °C, a velocidade do rotor de 60rpm e o teor de 30% forneceram o melhor desempenho quanto à flexão, conforme corroborado pelas análises de microscopia eletrônica de varredura

Rosa et al. (2007) estudaram as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas da PCL/CA e das blendas PCL/CA/PE-g-MA. A poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) e acetato de celulose (CA) foram misturados em diferentes proporções (80/20, 60/40, 40/60 e 20/80 PCL/CA). As soluções foram preparadas dissolvendo-se o material em 10% (m/v) de acetona, com agitação a  $60\pm 5^\circ\text{C}$ , durante 6 horas. As misturas foram então vertidas em placas de cultura e o solvente foi evaporado sob uma atmosfera saturada com acetona. O mesmo procedimento foi utilizado para as misturas, contendo 3% em peso de PE-g-GMA (polietileno enxertado metacrilato de glicidila). A influência da adição do PE-g-GMA, como um compatibilizante foi investigada através da avaliação térmica (calorimetria exploratória diferencial, DSC), propriedades mecânicas (resistência à tração, o alongamento na ruptura e módulo de Young) e morfológicas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os autores concluíram que a adição do PE-g-GMA aumentou a  $T_m$  para todas as formulações e promoveu um aumento na resistência à tração da PCL pura e da blenda (40/60), mas reduziu a do CA. Da mesma forma, o PE-g-GMA aumentou o alongamento à ruptura da PCL e das blendas (80/20 e 60/40), mas reduziu este parâmetro para o CA e para a blenda (20/80). Por MEV, os autores observaram que o PE-g-GMA aumentou a dispersão da PCL, indicando uma maior interação entre as cadeias de polímero.

Corradini et al. (2009) estudaram as propriedades de compósitos biodegradáveis de amido/glúten de milho/glicerol reforçados com fibras de sisal. Neste estudo, o teor de fibra em relação à matriz variou de 5 a 30%. O processamento da matriz e dos compósitos foi realizado em um reômetro de torque Haake. As misturas obtidas foram moldadas por compressão à quente e, logo em seguida, foram estudadas suas propriedades mecânicas, termodinâmico-mecânico (DMTA) e de absorção de água. O aumento do conteúdo de fibra provocou uma melhoria nas propriedades mecânicas dos compósitos com relação à matriz. O compósito reforçado com 30% de fibra de sisal apresentou aumento no módulo de elasticidade e tensão na ruptura de

aproximadamente de 560 e 162%, respectivamente e, diminuição nos valores de alongamento na ruptura de 81%. Os resultados obtidos por DMTA mostraram aumento progressivo do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e diminuição do módulo de amortecimento ( $\tan \delta$ ) com o aumento do teor de fibra, confirmando o efeito de reforço das fibras de sisal na matriz. A incorporação das fibras na matriz também provocou diminuição da absorção de umidade e no coeficiente de difusão de água. A análise da morfologia dos compósitos ilustrou boa dispersão das fibras na matriz.

Oksman et al. (2009) investigaram a influência da morfologia, propriedades mecânicas e do processo de obtenção de diferentes fibras naturais em compósitos à base de polipropileno. Os materiais compósitos foram fabricados utilizando LTF (comprimento de fibra termoplástica) de extrusão e moldagem por compressão e as fibras usadas foram de sisal, banana, juta e linho. O teor de fibra foi variando entre 20 e 45% em peso. Os autores processaram as composições em uma extrusora de rosca dupla (Coperion Werner & Pfeleiderer ZSK 25 WLE, Alemanha). Os compósitos obtidos foram caracterizados através de: propriedades mecânicas, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de comprimento de fibra. Os resultados mostraram que o compósito a base da fibra de sisal deteve as melhores propriedades de impacto e as fibras mais longas após a extrusão. Os autores observaram que geralmente, a rigidez à flexão foi aumentada com o acréscimo de fibras, sendo maior para a composição obtida de linho. A resistência à flexão não foi afetada pela adição de fibras, devido à baixa compatibilidade. A adição de 2% em peso de polipropileno maleado melhorou significativamente os compósitos e suas propriedades. Ao contrário das outras fibras estudadas, a fibras de linho teve que ser separada em fibras individuais durante o processo, devido à maceração enzimática e baixo conteúdo de lignina.

Leite et al. (2010) avaliaram a biodegradabilidade em solo simulado de compósitos de PCL/fibra de coco verde (antes e após a modificação química da fibra por reação de acetilação) com avaliação da perda de massa e da modificação da morfologia. A composição das misturas (% massa peso) foi de 99% de PCL puro e 1% de fibra tratada e não tratada. Após a preparação dos

compósitos estes foram caracterizados por: calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e teste de biodegradabilidade. O compósito com tamanho médio de fibra de 1,3 cm (peneira de 35 mesh) tratada foi o que apresentou melhor adesão e incorporação da fibra. Os autores mostraram, que os compósitos com ou sem modificação química preparados podem ser considerados materiais biodegradáveis (de acordo com a Norma ASTM G160–03 de Biodegradabilidade). O tratamento químico empregado, nesta fibra aumentou ligeiramente o tempo de biodegradação do compósito, onde a incorporação das fibras na matriz de PCL provocou a diminuição do teor de cristalinidade da PCL que ocorre devido à presença da fibra gerar uma desorganização no empacotamento das cadeias.

Borsoi et al. (2011) obtiveram e caracterizaram compósitos, utilizando poliestireno como matriz e resíduos de fibra de algodão da indústria têxtil como reforço. Os compósitos foram desenvolvidos em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional, precedidos de uma pré-mistura em extrusora mono-rosca e moldados por injeção. O teor de fibra foi de 10 e 20% em peso. As composições foram avaliadas mediante ensaios mecânicos, térmicos, termo dinâmico-mecânico e de morfologia. Os ensaios de flexão e tração mostram que a adição de 20% de fibra de algodão faz com que essas propriedades aumentem, sendo esse efeito intensificado em presença de compatibilizante. Os autores observaram o aumento da resistência ao impacto com adição de carga; porém, as composições com compatibilizante apresentaram resultados inferiores. A HDT para os compósitos com 20% de fibra de algodão foi de aproximadamente 7°C de aumento. Por meio da TGA, observaram que a adição de fibras de algodão desloca o início da perda de massa para temperaturas próximas a 200°C. Na análise de DMTA, notaram que, com a adição da fibra de algodão, ocorre um aumento na rigidez e no módulo de armazenamento. As micrografias mostraram redução no pull-out (arrancamento) das fibras, devido a uma maior adesão fibra/matriz, com a utilização do agente compatibilizante.

Campos et al. (2011) avaliaram as propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas dos biocompósitos a base de amido termoplástico (TPS)/PCL/Sisal. Os autores utilizaram fibras de sisal com quatro tratamentos distintos: fibra lavada com água, lavada com cicloexano/etanol, tratamento alcalino (NaOH) e tratamento com peróxido alcalino (branqueamento), após o tratamento das fibras de sisal, as mesmas foram incorporadas na blenda amido termoplástico/polilactona 80/20 (TPS/PCL). Os biocompósitos foram obtidos por meio de processamento em misturador de câmara interna, realizando uma mistura prévia dos componentes antes da alimentação no reômetro, nas seguintes proporções: amido termoplástico 72%, sendo glicerol 18%, água 10%, 0,2% de ácido esteárico, PCL 18 %, fibra de sisal 10%, resultando em uma composição final de 90% de TPS/PCL 80:20 (m/m) e 10% de fibra de sisal. A caracterização dos biocompósitos foi realizada através de: microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaios mecânicos de tração. Os autores concluíram que as fibras branqueadas apresentaram melhora da resistência à tração, melhora da estabilidade térmica e, portanto, melhor adesão fibra-matriz. Os resultados sugeriram que a fibra de sisal branqueada pode ser aplicada na blenda TPS/PCL como agente de reforço.

Mandal e Chakrabarty (2011) obtiveram e caracterizaram a nanocelulose a partir do resíduo do bagaço da cana de açúcar. Neste estudo o resíduo da cana de açúcar passou pelo processo de hidrólise ácida a fim de se obter a nanocelulose. O produto obtido foi caracterizado através de: espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios-x (DRX), espalhamento dinâmico de luz (DLS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os autores observaram que a nanocelulose e a celulose apresentaram espectros de FTIR idênticos. Por TG, analisaram que o resíduo do bagaço de cana começa a se degradar mais cedo do que a celulose e a nanocelulose. Os estudos de DSC revelaram que o teor de umidade presente no bagaço de cana se difere em conteúdo da celulose e nanocelulose. Os difratogramas mostraram um enriquecimento na proporção da fase cristalina da nanocelulose. Os estudos do

DSL mostraram a distribuição de tamanho de partícula na qual foi na escala nanométrica, sendo este resultado comprovado através do MET, MEV e AFM.

Spinacé et al. (2011) estudaram poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas (sisal e curauá). Os autores preparam compósitos de polietileno de alta densidade ou polipropileno com 20% em massa de fibras curtas de sisal ou de curauá com ou sem agentes de acoplagem. Todas as composições foram processadas por extrusão e moldadas por injeção, exatamente nas mesmas condições. A caracterização foi realizada através de: ensaios de resistência à tração, flexão, impacto, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de determinação das dimensões das fibras após o processamento. Os compósitos de polietileno de alta densidade e polipropileno reforçados com fibras de curauá apresentaram propriedades de resistência mecânica superiores no modo de tração e flexão. Para os ensaios de resistência ao impacto não houve uma diferença significativa entre as duas fibras estudadas. Segundo os autores, estes resultados estão relacionados às propriedades mecânicas das fibras de sisal comparadas com as das fibras de curauá. A fragilidade da fibra de sisal provocou a quebra da mesma no processo de moagem, reduzindo a sua razão de aspecto e influenciando a eficiência de reforço. Estes resultados indicaram que é possível obter compósitos com características e aplicações distintas, selecionando o método de processamento, a poliolefina e a fibra adequada.

Alomayri et al. (2013) estudaram o comportamento físico, mecânico e de fratura do geopolimérico (polímeros inorgânicos, que são aluminossilicatos formado a partir da polimerização de aluminossilicatos com soluções alcalinas), reforçados com fibras de algodão (0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1% em peso). Os compósitos foram preparados num mixer Hobart. A caracterização foi realizada através de: microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de radiação síncrotron (SRD), propriedades mecânicas. Os resultados indicaram que fibras de algodão podem ser usadas como reforço para o desenvolvimento de compósitos. O aumento do conteúdo de fibras de algodão (até 0,5% em peso) aumentou a resistência à flexão, módulo de flexão e resistência à fratura dos materiais. No entanto, teores de fibra superiores a 0,5% em peso, causaram uma redução das propriedades mecânicas, devido à má trabalhabilidade o que

levou a formação de espaços vazios e aglomerações de fibras. A densidade diminuiu com um aumento no teor de fibra. Resultados envolvendo a microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram um aumento nos eventos de dissipação de energia para as composições com menor percentual de fibra. Os materiais com baixos teores de fibra mostraram melhor interação interfacial entre fibra e a matriz.

Flauzino Neto et al. (2013) avaliaram o uso da casca de soja como uma fonte de celulose para obter nanocristais por hidrólise ácida. A hidrólise foi realizada a 40°C durante aproximadamente 30 ou 40 minutos, utilizando-se 30 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 64% por cada grama de celulose. Os nanocristais resultantes foram caracterizados pelo índice de cristalinidade, morfologia, carga superficial e estabilidade térmica. Os resultados mostraram que as condições de hidrólise mais drásticas (40 minutos) resultaram em um comprimento mais curto de nanocristais, causando alguns danos na estrutura cristalina da celulose. No tempo de extração de 30 minutos, os nanocristais apresentaram uma elevada cristalinidade (73,5%), um comprimento médio de 122.66 ± 39,40 nm, um diâmetro de 2,77 ± 0,67 nm e uma proporção em torno de 44, portanto, apresentando um grande potencial como reforço em preparações de nanocompósitos.

Henrique et al. (2013) estudaram a extração e caracterização de nanocristais de celulose (CN) a partir de sementes de manga. Os autores obtiveram a nanocelulose por meio de hidrólise ácida e a utilizaram como agente de reforço na fabricação de nanocompósitos. As fibras da semente de manga foram moídas e purificadas para remover a lignina. A semente de manga (MS) e a semente de manga purificada (PMS) foram analisadas através de sua composição química, por difração de raios-x e espectroscopia de infravermelho. Os autores concluíram que a CNM possuíam forma de agulha, com alta cristalinidade (90,6%), boa estabilidade térmica (cerca de 248°C), um comprimento médio (L) de 123,4±22,1 nm e um diâmetro (D) de 4,59±2,22 nm, dando uma relação de aspecto (L/D) de cerca de 34,1±18,6. Este trabalho também teve como objetivo reutilizar as sementes de manga produzidas como resíduo industrial, dando-lhe uma aplicação útil e evitando o seu papel como um poluente no meio ambiente.

Maiti et al. (2013) estudaram a preparação da nanocelulose a partir de três diferentes materiais lignocelulósicos: algodão chinês, algodão sul-africano e resíduos de papel seda. Os autores prepararam os nanocristas de celulose a partir do método de hidrólise ácida. A caracterização dos materiais lignocelulósicos e da nanocelulose foi realizada através de: microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise do tamanho de partícula, difração de raios-x (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados desse estudo mostraram que a forma e tamanho dos nanocristas geralmente dependem da natureza do precursor e condição de hidrólise. As morfologias apresentadas revelaram um intervalo de comprimento de 50 a 200 nm e um diâmetro de 10 a 90 nm. Os resultados de DRX revelaram uma menor cristalinidade para as nanoceluloses. Por TG, observou-se uma maior estabilidade térmica desse material. Estes resultados indicaram que o algodão chinês, sul-africano e o resíduo de papel, podem ser usados para gerar nanocelulose, as quais possuem uma combinação única de propriedades, podendo ser utilizados como carga de reforço em bionanocompósitos.

Morais et al. (2013) caracterizaram a nanocelulose extraída da fibra de línter algodão. Os autores obtiveram os nanocristas de celulose através do método de hidrólise ácida. A caracterização foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-x, análises térmicas, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, ângulo de contato, medição do tamanho de partícula e potencial zeta. Os resultados sugeriram que as propriedades dos nanocristas eram consideravelmente diferentes do línter de algodão. A hidrólise ácida aplicada para extrair a nanocarga aumentou o índice de cristalinidade e a hidrofiliabilidade. Por meio da TG, os autores observaram a diminuição da estabilidade térmica. Em média, os nanocristas foram 177 nm de comprimento e 12 nm de largura, com uma razão de aspecto de 19. Os resultados obtidos por FTIR mostraram coerência com as dimensões do material estudado. No geral, os autores reportaram que o línter de algodão possui um enorme potencial para se obter cristais de nanométricos de celulose, particularmente para ser utilizado na produção de nanocompósitos hidrofílicos.

Teodoro et al. (2013) estudaram a influência da nanocarga nas propriedades mecânicas e biodegradação de nanocompósitos TPS/PCL/NS. As nanofibras de sisal (NS) foram obtidas via hidrólise ácida e incorporadas por extrusão em matriz polimérica de blenda de amido termoplástico (TPS) e policaprolactona (PCL) na proporção de 80:20. As NS foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e por difração de raios X (DRX). Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), ensaio mecânico de tração e de biodegradação. Os autores mostraram que através da hidrólise com ácido sulfúrico foi possível obter cargas nanométricas a partir de sisal com comprimentos e diâmetros médios de 210 e 5 nm, respectivamente, e com índice de cristalinidade de 78%. As amostras obtidas por extrusão e o nanocompósito PCL/TPS/NS5%, apresentaram efeito de reforço significativo, no que se deve à boa dispersão da nanocarga. O aumento no teor de carga para 10% influenciou negativamente as propriedades, devido à presença de maiores aglomerados das nanofibras. A evolução de CO<sub>2</sub> dos nanocompósitos indicou o favorecimento da biodegradação pela presença de nanocarga de celulose, uma vez que tais valores foram superiores nos nanocompósitos do que nas respectivas matrizes poliméricas.

Zimmermann et al. (2014) avaliaram a influência do tratamento alcalino na fibra de bananeira (FB), nas proporções de 1, 5 e 10% e seu uso como agente de reforço em compósitos expandidos de poli(etileno-co-acetato de vinila)-EVA. O processo de mistura dos compósitos ocorreu em um misturador de aberto de rolos e, logo após, conformados e expandidos em uma prensa aquecida com moldes de volumes variáveis. Os compósitos foram avaliados por suas propriedades mecânicas (resistência ao rasgo e tração), espectroscópicas (espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)) e morfológicas (microscopia eletrônica de varredura (MEV)). Os resultados indicaram que o tratamento alcalino promoveu a extração de componentes menos estáveis na FB, tais como: lignina, hemicelulose, ceras e óleos de baixo peso molecular. O uso da FB nos compósitos proporcionou um decréscimo das propriedades mecânicas de resistência à tração e ao rasgo em relação ao EVA puro, devido à moderadas propriedades de interface polímero-

fibra. Nos compósitos expandidos, as propriedades mecânicas decresceram com a diminuição da densidade em função da maior presença de espaços vazios no interior dos compósitos. Porém, as propriedades mecânicas específicas de resistência ao rasgo apresentaram melhores resultados com 10 pcr de FB em todos os moldes utilizados.

Lemos e Martins (2014) analisaram o comportamento de compósitos que contêm em sua formulação um biopolímero originário de indústrias da agricultura sustentável. O biopolímero selecionado, poli(ácido láctico), (PLA) e um polímero termoplástico (poliuretano), (TPU), foram misturados a fibras naturais (madeira e coco). Em um primeiro momento, foram preparadas formulações contendo 10, 20 e 30% em massa de fibra vegetal em relação à blenda de PLA-TPU (na proporção de 70/30% em massa). Em um segundo momento, manteve-se a mesma proporção em massa de fibra vegetal em relação à blenda de PLA-TPU, porém foram adicionados 5% em massa de anidrido maleico. Logo em seguida, as referidas formulações sofreram o processo de extrusão em uma extrusora de rosca dupla. As formulações foram avaliadas por meio de caracterizações físico-mecânicas (resistência ao rasgo e tração, ensaio de resistência à flexão, ensaio de determinação da temperatura de deflexão (HDT)), térmicas (calorimetria exploratória diferencial (DSC)) e microscópica (microscopia eletrônica de varredura (MEV)). Os autores observaram uma baixa adesão interfacial entre a blenda polimérica e as fibras vegetais, ressaltando ainda, a fraca atuação do anidrido maleico como agente de acoplamento. Além disso, os autores mostraram que os biocompósitos formulados podem atender à necessidade de nichos específicos de mercados populares, como o de decoração, os quais não demandam alto desempenho de seus produtos, viabilizando o uso de fibras vegetais devido à redução de custo do compósito final.

Beltrami et al. (2014) avaliaram a influência do tratamento alcalino das fibras de curauá, nas concentrações de 1, 5 e 10%(m/v) de NaOH, nas propriedades dos compósitos com matriz de PHBV e 20% em massa de fibras de curauá. Os compósitos foram processados por extrusão e injeção e avaliadas suas propriedades morfológicas (microscópio eletrônico de varredura (MEV), espectroscópicas (espectroscopia na região do infravermelho por

transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG)) e mecânicas (ensaios mecânicos de resistência à tração, resistência à flexão e à resistência ao impacto IZOD). Os resultados de FTIR mostraram que o tratamento alcalino promoveu modificações na estrutura das fibras de curauá, comprovadas pela remoção da hemicelulose e da lignina, evidenciadas pela ausência das bandas típicas destes compostos. Os compósitos com fibras de curauá, tratadas com solução de NaOH na concentração de 5%, apresentaram um aumento de 30% na resistência à flexão e 12% na resistência ao impacto, quando comparados aos compósitos com fibras sem tratamento. Estes resultados indicaram que o tratamento alcalino promoveu uma melhoria na adesão das fibras na matriz, o que melhorou significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Materiais**

Para o desenvolvimento desse trabalho, foram utilizados os seguintes materiais:

- Poli( $\epsilon$ -caprolactona) - PCL de nome comercial CAPA 6500<sup>®</sup>, Mn=50000, IF=7g/10min (160°C/2,16 Kg).
- Línter de algodão, cultivar Delta Opal, colhido em 2011 em Luís Eduardo Magalhães, Bahia, Brasil. Material cedido pela Embrapa Algodão, Campina Grande/Paraíba.
- Nanolínter de algodão, produzido e cedido pela Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza/Ceará.

### **4.2 Metodologia**

#### **4.2.1 Beneficiamento do Línter de Algodão**

Foi realizado um beneficiamento laboratorial no línter de algodão, na tentativa de diminuir o grande número de “impurezas” (areia, terra, resto de folhas, sementes de plantas daninhas, etc) presentes no mesmo.

O beneficiamento do línter foi realizado em duas partes:

- Ciclone de decantação: com o auxílio de duas garrafas PET's (2L e 500ml) e um compressor de ar. Desenvolveu-se um pequeno sistema de decantação, com o intuito de remover partículas de impurezas com baixas densidades.
- Pentes de limpeza: por meio do auxílio de dois pentes para PET's (Modelo Pet-92 com Cabo de Madeira), foram removidas as impurezas restantes aderidas às fibras do línter.

A Figura 12 ilustra o línter de algodão após a etapa de beneficiamento.

**Figura 12:** Fibra de línter de algodão.



#### **4.2.2 Obtenção do Nanolínter (Nanocelulose)**

Os procedimentos abaixo descritos foram realizados no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza/Ceará.

O línter foi moído em moinho de facas Wiley e hidrolisado sem nenhum pré-tratamento. O método de hidrólise ácida foi aplicado, com pequenas adaptações. O línter foi adicionado (na proporção de 1:20 m/v) a uma solução de ácido sulfúrico concentrado (60% m/m) e mantido sob agitação, a 45°C, durante 60 minutos. A suspensão de nanocristais foi centrifugada durante 15 minutos a 13.000 rpm e, a 4°C. O precipitado foi ressuspenso em água destilada e passou por tratamento ultrassônico, por 2 minutos a 60 W, para desagregação dos nanocristais de celulose e, logo em seguida, sendo centrifugado novamente. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes. Finalmente, a suspensão de nanocelulose foi mantida em sistema de diálise até atingir um valor constante de pH (6-7), como reportado por Moraes et al. (2013).

A suspensão de nanocelulose obtida foi congelada em ultrafreezer a uma temperatura de -20°C por 24h e seca em liofilizador (Liotop LP 510) a uma pressão (da câmara e do trap no final do processo) de 800 µHg, com temperatura inicial de -20°C até a temperatura ambiente. O tempo de

liofilização foi de 30 h. O produto final obtido foi macerado em almofariz e pistilo (Figura 13) (Morais et al., 2013).

**Figura 13:** Nanolínter de Algodão.



#### 4.2.3 Preparação do Concentrado Polimérico e dos Compósitos

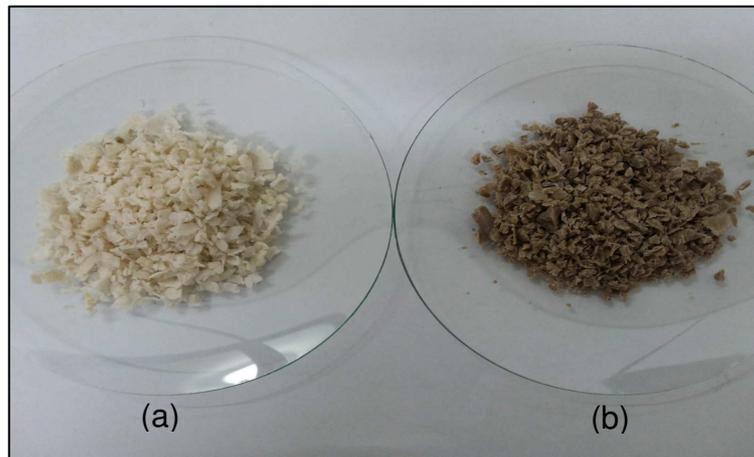
Os concentrados poliméricos de PCL, com línter de algodão e nanolínter foram preparados pelo método de intercalação por fusão, usando um misturador de alta rotação (Homogeneizador Termocinético), modelo MH-50H da marca MH equipamentos (Figura 14).

**Figura 14:** Homogeneizador Termocinético, modelo MH-50H.



Inicialmente, foram preparados concentrados de PCL/Línter e PCL/Nanolínter na proporção de 95/5. Em seguida, o equipamento foi acionado, durante um período de aproximadamente 8 segundos, ocorrendo assim à mistura e a fusão deste material por atrito. Após o término deste procedimento, o material foi triturado em moinho de facas e, posteriormente, adicionado à matriz polimérica, em quantidades necessárias para a obtenção de teores nominais de 1, 3 e 5% em peso de línter e nanolínter de algodão. Para esta etapa, foi utilizada uma extrusora de rosca dupla corrotacional, ZSK-18 da Coperion. A Figura 15 ilustra os concentrados triturados e a Figura 16 a foto da extrusora utilizada.

**Figura 15:** Concentrados Poliméricos: (a) PCL/Línter e (b) PCL/Nanolínter.



**Figura 16:** Extrusora de rosca dupla corrotacional, ZSK-18 da Coperion.

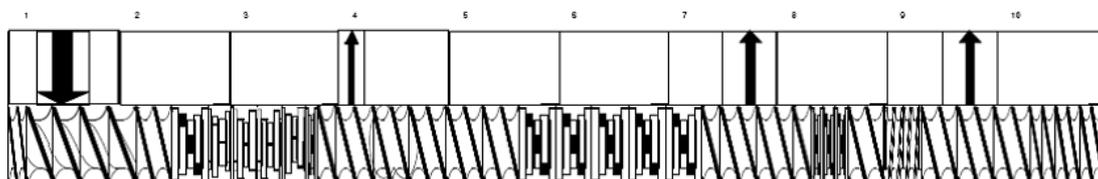


Na Tabela 3 estão apresentadas as temperaturas para cada zona de aquecimento, a velocidade de rotação da rosca e taxa de alimentação. O material resultante foi granulado logo após sua extrusão e seco em estufa sob vácuo a 40°C por 24h. Na Figura 17 está ilustrado o perfil da rosca utilizado na extrusão dos materiais.

**Tabela 3:** Condições de processamento da PCL e seus sistemas – Extrusão, empregando a Extrusora Coperion (Werner-Pfleiderer ZSK 18).

Variáveis de Processamento	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7
Temperaturas(°C)	80	80	80	90	90	90	90
Rotação da Rosca (rpm)				180			
Torque (%)				±65			
Vazão de Alimentação (kg/h)				3			

**Figura 17:** Perfil de rosca utilizado na extrusão.



#### 4.2.4 Moldagem dos Corpos de Prova

Após todo o material ter sido extrusado e granulado, ele foi submetido ao processo de moldagem por injeção. Foi utilizada uma injetora Fluidmec, modelo H 30/40 (Figura 18).

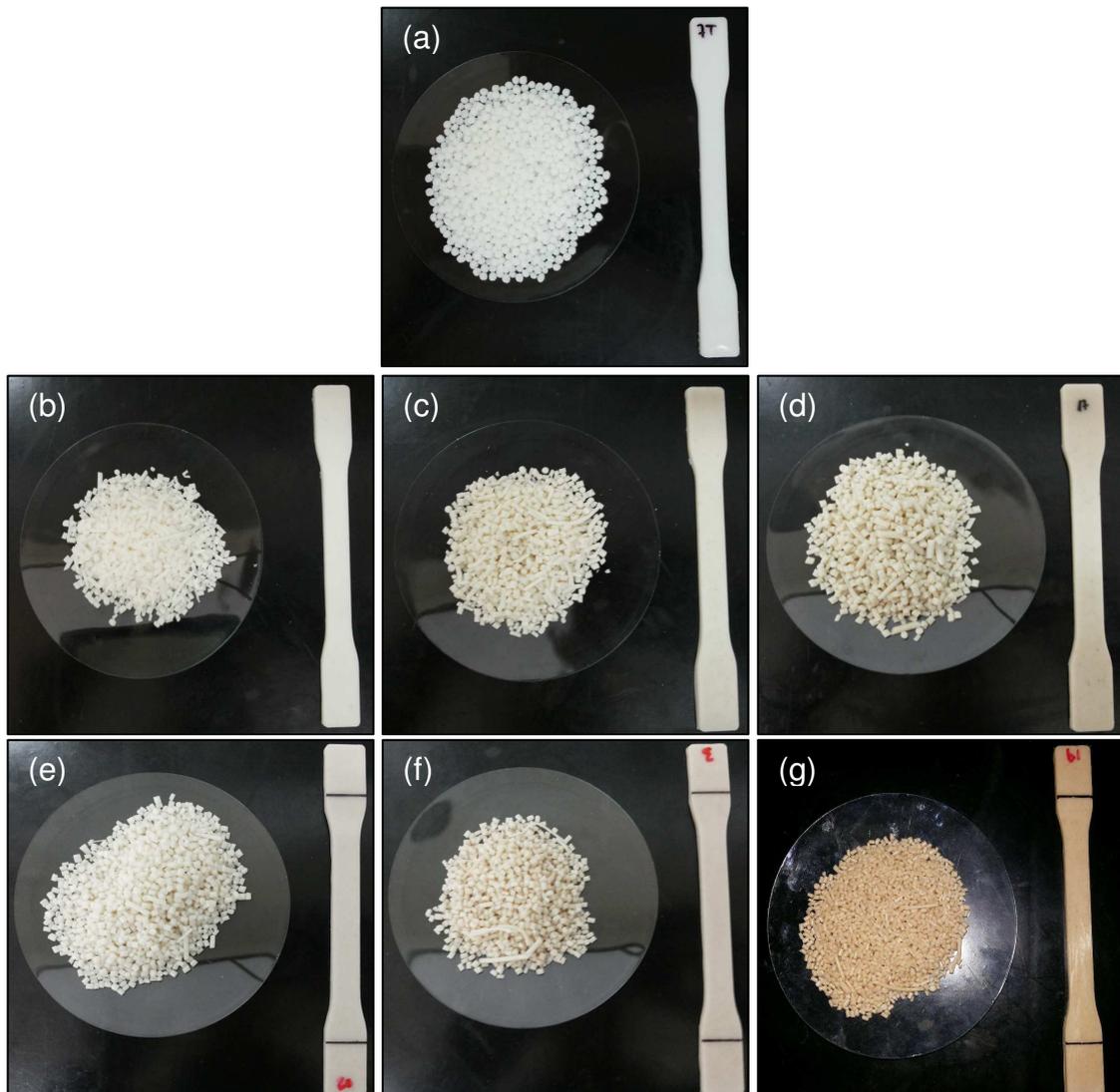
**Figura 18:** Injetora Fluidmec, modelo H 30/40.



Os corpos de prova foram confeccionados para os ensaios de resistência à tração, impacto, flexão e de temperatura de deflexão térmica (HDT), segundo as normas ASTM D638, D256, D790 e D648.

A Figura 19 ilustra os sistemas extrusados e seus respectivos corpos de prova obtidos após a moldagem por injeção.

**Figura 19:** Material extrusado e seus respectivos corpos de prova: (a) PCL pura, (b) PCL/Línter (1%), (c) PCL/Línter (3%), (d) PCL/Línter (5%), (e) PCL/Nano (1%), (f) PCL/Nano (3%) e (g) PCL/Nano (5%).



### **4.3 Caracterização das Amostras**

#### **4.3.1 Análises Lignocelulósicas**

O subproduto da cultura algodoeira (línter de algodão) foi caracterizado por meio de análises lignocelulósicas para a determinação de: alfacelulose, lignina, holocelulose, teor de extrativos, teor de umidade e teor percentual de cinzas. As análises foram realizadas no laboratório pertencente à Embrapa Algodão Campina Grande, Paraíba, segundo os procedimentos para análise lignocelulósica (Morais et al., 2010).

#### **4.3.2 Medida do Tamanho de Partícula e do Potencial Zeta**

As medidas do tamanho de partícula, por espalhamento de luz dinâmica (DLS), e o potencial zeta foram conduzidos usando um instrumento Zetasizer Nano ZS (Malvern). As análises foram realizadas no laboratório pertencente à Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza/Ceará.

#### **4.3.3 Difração de Raio-X (DRX)**

As análises de DRX foram realizadas para todas as amostras estudadas, em um aparelho Shimadzu XRD-6000, utilizando-se radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ), tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $30^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

Por meio dos difratogramas de raios-X foi possível calcular o índice de cristalinidade de cada amostra. Neste trabalho utilizou-se dois métodos, para a obtenção desses percentuais cristalinos.

O primeiro método utiliza a equação de Segal, Equação 1, dada a seguir:

$$CrI = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad (1)$$

Nesta equação, onde  $C_{rl}$  expressa o grau de cristalinidade relativo,  $I_{002}$  é a intensidade máxima (em unidades arbitrárias) da rede de difração em 002 e  $I_{am}$  é a intensidade de difração nas mesmas unidades em  $2\theta=18^\circ$  (Segal et al., 1959; Gümüşkaya et al., 2003).

O Segundo método utiliza a deconvolução dos picos das curvas de difração de raios-X, tomando-se uma função de distribuição gaussiana como formato dos picos cristalinos e halos amorfos. Utilizando-se o software Origin 7.5, foram estimados os índices de cristalinidade com base nas áreas sob os picos cristalinos e o halo amorfo após a correção da linha base.

#### **4.3.4 Termogravimetria (TG)**

As análises para todas as amostras estudadas foram realizadas em um aparelho SDT-Q600 da TA Instruments, empregando-se cerca de 5 mg de amostra, taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e vazão do gás de 50 mL/min da temperatura ambiente até  $1000^\circ\text{C}$ , cadinho aberto, utilizando-se atmosfera de nitrogênio.

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

As análises por DSC foram realizadas em um equipamento DSC-50 da Shimadzu, com varreduras partindo da temperatura ambiente até  $350^\circ\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , sob atmosfera de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). Foram utilizadas aproximadamente 5 mg de amostra.

#### **4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As análises de MEV foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan da Shimadzu, a uma voltagem de 10 kV, sob alto vácuo, na superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto.

#### **4.3.7 Ensaio Mecânico de Tração**

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D 638 para determinar as propriedades mecânicas dos corpos de prova: módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento até a ruptura. Os ensaios foram realizados em um equipamento universal EMIC, modelo DL10000, usando uma célula de carga de 200 kgf, a velocidade de deformação de 50mm/min, operando em temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 10 corpos de prova para cada composição.

#### **4.3.8 Resistência à Flexão**

Os ensaios mecânicos de resistência à flexão foram realizados em uma máquina universal AG-X 50KN da Shimadzu, com célula de carga de 20 kN, e com velocidade de 5 mm/min, força inicial de 29 N e distância entre apoios ( $l_0$ ) igual a 64 mm, de acordo com a norma ASTM D790. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 5 corpos de prova para cada composição.

#### **4.3.9 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto**

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em corpos de prova entalhados, utilizando-se um equipamento do tipo Resil 5,5 da Ceast e pêndulo de 2,75 J, de acordo com a norma ASTM D 256, em temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 10 corpos de prova para cada composição.

#### **4.3.10 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)**

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida, conforme a norma ASTM D 648, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT/N 6921.000, com uma tensão de 455 kPa, taxa de aquecimento de 120 °C/h (método A). A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm. Uma série

de cinco amostras foi ensaiada e a temperatura de deflexão térmica, com seu respectivo desvio-padrão, reportados.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análises Lignocelulósicas

A Tabela 4 apresenta os valores médios percentuais dos componentes lignocelulósicos e seus respectivos desvios-padrão. Os teores de alfacelulose e hemicelulose foram calculados com base no teor de holocelulose.

**Tabela 4:** Composição lignocelulósica do línter de algodão.

<b>Parâmetros</b>	<b>Teor Percentual</b>
Umidade	5,3 ± 0,1
Cinza	1,5 ± 0,0
Lignina	5,9 ± 0,0
Holocelulose	87,5 ± 1,2
Alfacelulose	83,9 ± 0,6
Hemicelulose	3,6 ± 0,6

Pode-se verificar que o línter de algodão possui um alto teor de holocelulose, por volta de 87,5%, dos quais mais de 83,9% são constituídos de celulose. A presença de resíduos provenientes da raspagem da semente de algodão pode ter influenciado o conteúdo de lignina e de cinzas. O baixo teor de cinzas, lignina e hemicelulose, aliado ao elevado teor de celulose, tornam o línter um material promissor para a extração de nanoestruturas de celulose, envolvendo baixas necessidades de pré-tratamentos. Além disso, pode-se correlacionar a composição química do línter às suas propriedades mecânicas, na qual teores elevados de celulose estão associados a uma maior resistência à tração enquanto que teores altos de lignina aumentam a resistência à compressão, conforme reportado por Schniewind e Berndt (1991), Tita et al. (2002), Pereira et al. (2003), Corradini et al. (2009) e Nascimento et al. (2011).

## 5.2 Medida do Tamanho de Partícula e do Potencial Zeta

A Tabela 5 apresenta os resultados da medida do tamanho de partícula e do potencial zeta dos nanocristais de celulose.

**Tabela 5:** Medida do tamanho de partícula, Potencial Zeta e rendimento de nanocristais de línter.

Potencial Zeta (mV)	-50,0
Percentual de Partículas, < 100 nm (%)	7,2
Tamanho de Partículas, < 100 nm (nm)	89,7
Percentual de Partículas, 100-1000 nm (%)	92,2
Tamanho de Partículas, 100-1000 nm (nm)	319,5
Rendimento (%)	29,4

A medida do potencial zeta foi realizada a fim de descobrir se o material apresenta tendência à floculação. O valor negativo obtido para o potencial zeta (-50 mV) se deve às esterificações das hidroxilas dos carboidratos com os grupamentos sulfatos, os quais são aniônicos. Sendo esse valor, em módulo, superior a 25 mV, pode-se considerar que essa suspensão de nanocelulose é estável, conforme também visto pelos autores Mirhosseini et al. (2008), Cassales et al. (2011) e Morais et al. (2013).

Avaliando-se a distribuição do tamanho das partículas, verificaram-se dois grupos principais: 7,2% das partículas possuíam cerca de 89,7 nm e 92,2% das partículas possuíam 319,5 nm. Não se pode afirmar se esses valores se referem às dimensões do diâmetro e do comprimento dos cristais ou dos aglomerados por eles formados, como também reportado por Cassales et al. (2011) e Morais et al. (2013).

Foi calculado o rendimento do processo em relação à quantidade de nanocristais obtidos, sendo considerada a relação entre a massa da fonte de celulose antes da hidrólise e a massa do material obtido após a liofilização (Tabela 5). O resultado de 29,4% evidencia que o material precipitado era formado majoritariamente por nanocristais, de acordo com Bondeson e Oksman (2007).

### 5.3 Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura 20 estão ilustradas as curvas de DRX do línter de algodão, do nanolínter, da PCL pura e de seus respectivos compósitos.

Para o difratograma da fibra de línter de algodão (Figura 20), verifica-se que os picos em torno de: 14,44°, 16,38°, 22,66° e 34,99° indicam a presença de celulose tipo I, sendo esses atribuídos aos planos (101), ( $10\bar{1}$ ), (002) e (004), conforme reportado por Adel et al. (2010) e Saha et al. (2012).

A partir do difratograma obtido para os nanocristais de celulose (nanolínter) pode-se verificar que, após a hidrólise ácida, as nanopartículas de celulose apresentam os mesmos padrões de difração, levando à conclusão de que a cristalinidade inicial do material é mantida, indicando uma modificação apenas na superfície da nanoestrutura. Contudo, observou-se que para esse difratograma os picos tornaram-se mais bem delimitados. Nota-se ainda que o pico 22,67° (002) do nanolínter é mais intenso do que a fibra de línter, indicando uma provável maior perfeição da rede cristalina no plano (002) dos nanocristais, conforme reportado por Abraham et al. (2011), Cao et al. (2012) e Moraes et al. (2013).

O difratograma referente à PCL pura apresenta os dois picos característicos da mesma: o primeiro em aproximadamente 21,1° e o segundo por volta de 23,5°, atribuídos aos planos de reflexão 110 e 200, conforme também visto e reportado por Jiang et al. (2001), Kim et al. (2004), Vertuccio et al. (2009), Gautam et al. (2013).

A partir das curvas de difração de raios-x dos materiais foram calculados os percentuais de cristalinidade que se encontram na Tabela 6.

**Tabela 6:** Teor de cristalinidade do línter de algodão, do nanolínter, da PCL pura e dos compósitos PCL/ Línter e PCL/Nanolínter.

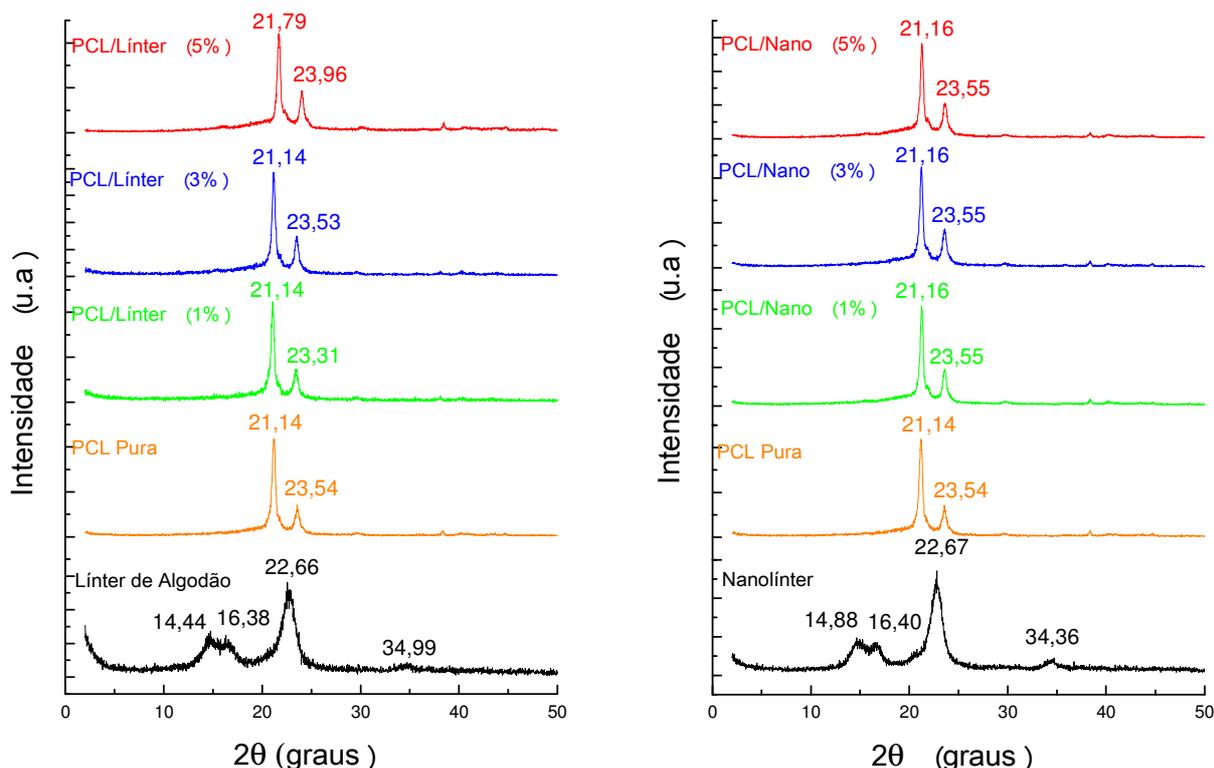
<b>Composição</b>	<b>Grau de Cristalinidade (Crl) (%)</b>
Línter de Algodão	83
Nanolínter de Algodão	88
PCL Pura	80
PCL/Línter (1%)	80
PCL/Línter (3%)	81
PCL/Línter (5%)	82
PCL/Nano (1%)	81
PCL/Nano (3%)	80
PCL/Nano (5%)	83

De acordo com os resultados, observa-se que o grau de cristalinidade aumenta de 83%, no caso do línter de algodão, para 88%, para a nanocelulose extraída por hidrólise ácida (Tabela 6). Esse aumento na cristalinidade é esperado, pois as fibras não tratadas apresentam maior porção amorfa, em razão principalmente da presença de lignina (5,9%) e hemicelulose (3,6%). Isso se reflete nos picos cristalinos, que se apresentam mais acentuados e intensos para a nanocelulose, em razão tanto da remoção dos referidos domínios amorfos (lignina e hemicelulose) quanto pelo rearranjo das cadeias de celulose após o tratamento químico, de acordo com Adel et al. (2010), Rosa et al. (2010), Johar et al. (2012), Morais et al. (2013), Jiang e Hsieh (2013).

A semelhança entre os difratogramas da PCL pura e dos compósitos (PCL/Línter e PCL/Nano) (Figura 20) e também entre os valores do grau de cristalinidade (Tabela 6) mostram que a adição dos teores (1, 3 e 5%) de fibra e nanocelulose não exerceram influência significativa sobre a cristalinidade destas amostras. Provavelmente, a carga adicionada não está posicionada no interior dos cristais de PCL e, além disso, as cargas podem estar alocadas na fase amorfa do polímero. Outro fator que pode estar correlacionado são os baixos teores de carga e a sua dispersão na matriz polimérica, que podem ter favorecido ao desaparecimento do pico da fase cristalina da celulose, conforme

reportado por Vertuccio et al. (2009), Adel et al. (2010), Mandal e Chakrabarty, (2011), Abraham et al. (2012), Saha et al. (2012) e Gautam, et al. (2013).

**Figura 20:** Difratomogramas de DRX da PCL pura, do línter de algodão, do nanolínter e dos compósitos.



#### 5.4 Termogravimetria (TG)

O comportamento térmico da fibra vegetal, da nanocelulose e das composições PCL/Línter e PCL/Nanolínter foi estudado por termogravimetria e os resultados são ilustrados nas Figuras 21 e 22. Com a caracterização por termogravimetria foi possível estabelecer relações entre as temperaturas de degradação, o efeito da adição da fibra vegetal e da nanocelulose e a estabilidade térmica dos sistemas.

Nas Figuras 21 e 22, observa-se que o línter de algodão e a nanocelulose apresentam curvas semelhantes de TG e DTG. Nota-se para ambas as cargas, um processo de perda de massa relacionada à perda de umidade da amostra, em temperatura próxima de 100°C. Sabe-se que esse

processo está relacionado às características hidrofílicas da celulose, onde há uma retenção de água no línter e na nanocelulose. Estes resultados também foram obtidos por Morán, et al. (2008), Cho e Park (2010).

As curvas TG e DTG do línter apresentaram um segundo evento de decomposição entre 200°C a 400°C, e esse está associado à pirólise da celulose, lignina e hemicelulose para o línter (Figura 21). Sabe-se que a hemicelulose e a lignina são os primeiros a se degradar, por volta dos 200°C, sendo que a lignina persiste até a temperatura de 700°C, enquanto que a hemicelulose pirolisa completamente aos 315°C. A celulose começa aos 315°C e chega até aos 400°C. O terceiro evento pouco expressivo é referente à lignina, pois a mesma possui uma alta resistência até a temperatura de 700°C, conforme também visto por Morán, et al. (2008), Rosa et al. (2010), Abraham et al. (2011).

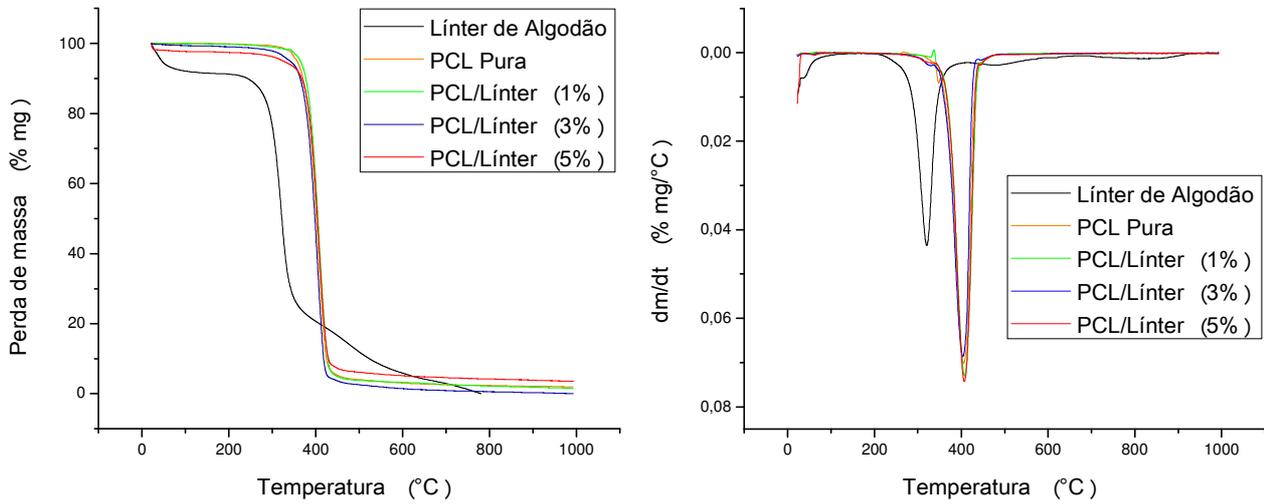
Em relação ao segundo evento de decomposição da nanocelulose, observa-se que o mesmo ocorreu entre a faixa de 200°C e 400°C (Figura 22). Neste evento, a substituição dos grupos hidroxila, pelos grupos sulfatos ácidos na etapa de hidrólise não influenciaram a energia de ativação para a degradação da celulose. No terceiro evento, ocorrem às quebras de ligação das moléculas de celulose mais internas, isto é, que não fizeram contato com o ácido sulfúrico. O pico observado no gráfico de DTG deve-se ao fato de ainda haver lignina residual do processo de hidrólise. Estes resultados também foram reportados por Morán, et al. (2008), Rosa et al. (2010), Madal e Chakrabarty, (2011) e Abraham et al. (2011).

A PCL pura apresentou um único estágio de degradação com início em aproximadamente 260°C, apresentando temperatura máxima de degradação em 405°C, atingindo resíduo inferior a 2% ao final do processo (Figura 21 e 22), resultado confirmado por Mohamed et al. (2007).

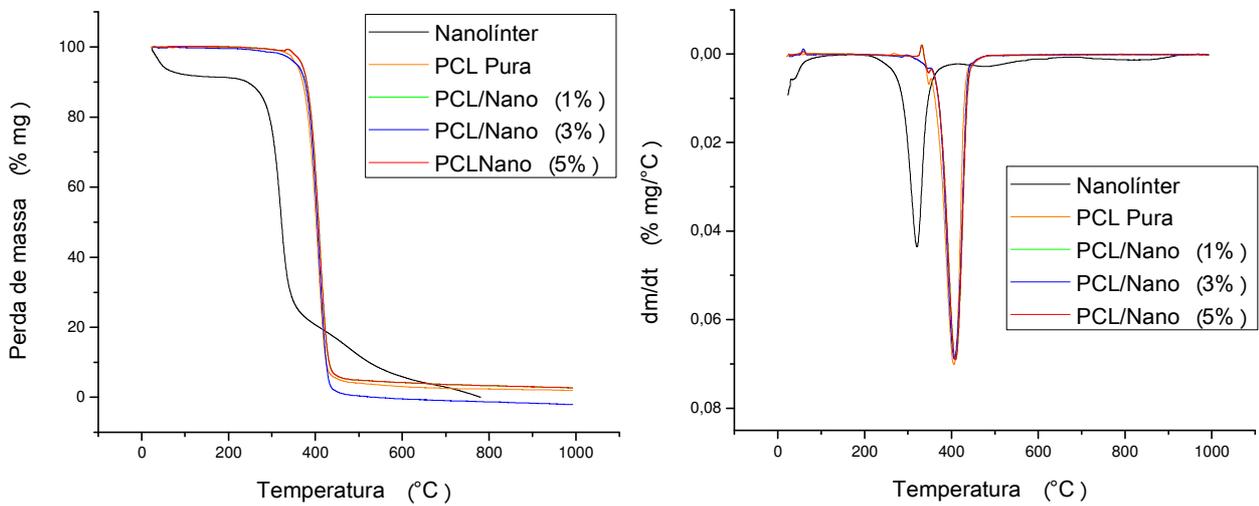
Em geral as curvas TG e DTG dos sistemas estudados com as cargas de línter e nanolínter apresentaram comportamento semelhante à PCL pura, todos com um único evento de perda de massa e pouca mudança na temperatura de velocidade máxima de degradação. Esse fato é bastante interessante, pois apesar das cargas apresentarem uma faixa de decomposição inferior à PCL pura, a decomposição dos sistemas estudados

permaneceu inalterada e semelhante à matriz, permanecendo a estabilidade térmica da PCL.

**Figura 21:** Curvas TG e DTG da PCL pura, do línter de algodão e dos compósitos PCL/Línter.



**Figura 22:** Curvas TG e DTG da PCL pura, do nanolínter de algodão e dos compósitos PCL/Nano.



## 5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O línter, a nanocelulose, a PCL pura e os compósitos (PCL/Línter e PCL/Nano) foram analisados também por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para avaliação de suas propriedades térmicas. As curvas de aquecimento e resfriamento da PCL, do línter, da nanocelulose e dos compósitos estão apresentadas na Figura 23 e na Figura 24.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados obtidos dos termogramas referentes ao grau de cristalinidade ( $X_c$ ), as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) e os calores de fusão ( $\Delta H_f$ ) para o componente puro (PCL) e para os compósitos.

**Tabela 7:** Comportamento térmico da PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nanolínter.

Amostras	(%)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$X_c$ (%)
PCL Pura	100	60,1	30,0	78,3	56,1
PCL/Línter	99/1	59,5	29,9	75,1	53,3
PCL/Línter	97/3	59,5	29,9	84,4	58,7
PCL/Línter	95/5	60,7	32,9	86,0	58,6
PCL/Nano	99/1	58,3	36,6	84,1	59,7
PCL/Nano	97/3	59,5	38,9	66,5	46,2
PCL/Nano	95/5	59,5	38,6	77,0	52,4

$T_m$  = Temperatura do pico de fusão;  $\Delta H_f$  = Entalpia de fusão;  $X_c$  = Grau de cristalinidade,  $X_c = \Delta H_f / \Delta H_f 100 \times 100\%$ .  $\Delta H_f 100$  = Entalpia de fusão da PCL com 100% de cristalinidade, 139,5 J/g (Eldsäter et al., 2000).

\*As determinações do grau de cristalinidade,  $X_c$ , foram normalizadas em relação à PCL.

Nas curvas DSC do línter pode-se verificar a presença de um pico endotérmico entre 25 e 125°C, que pode ser atribuído à vaporização de água residual (Figura 23a). Entre 175 e 350° observa-se para o línter uma região alargada, referente à decomposição térmica da celulose. Este amplo intervalo de temperatura é referente à vaporização de água, já que a água pode interagir

com a cadeia de celulose com diferentes graus de intensidade, dependendo inclusive da região em que estas moléculas se encontram (cristalina ou não cristalina), conforme reportado por Fengel e Wegener (1989) e Soares et al. (1998) e Morgado (2009).

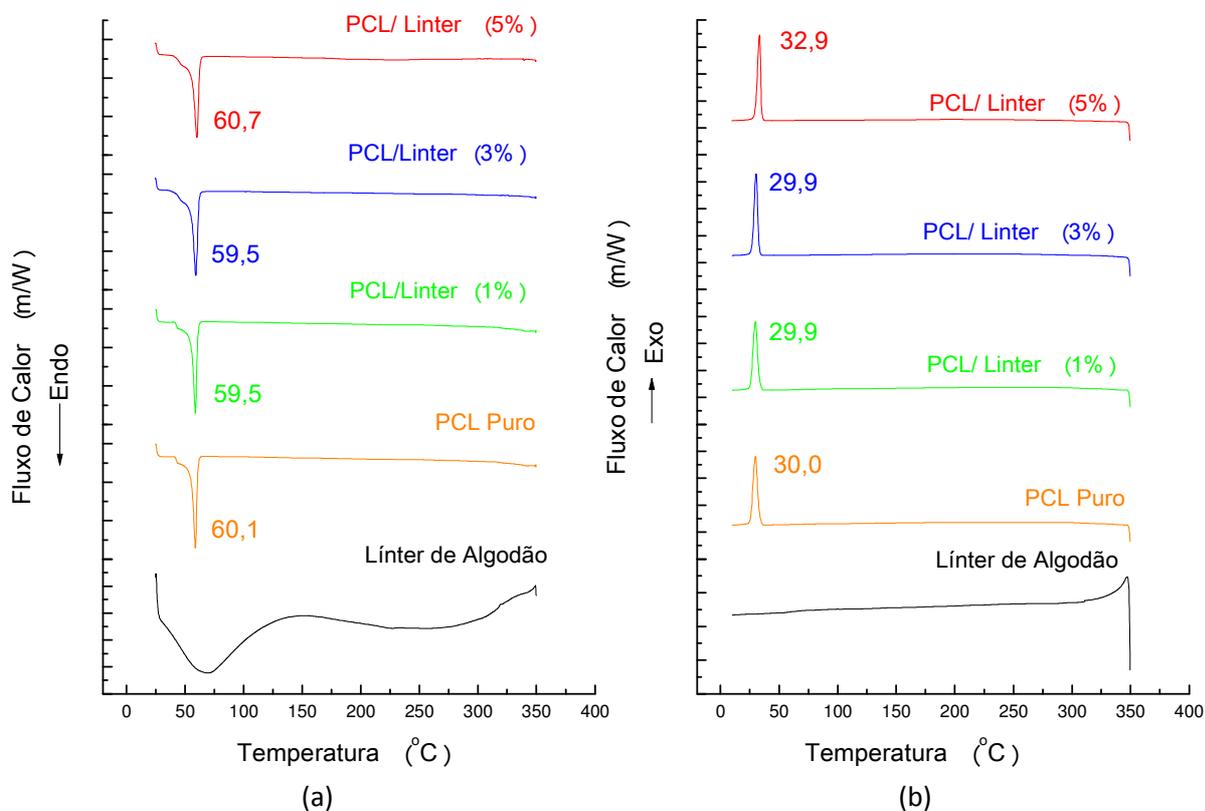
Para a curva DSC da nanocelulose (Figura 24a), observa-se um comportamento similar à curva apresentada para o línter, ou seja, um pico endotérmico entre 25 e 150°C. Em relação ao segundo pico endotérmico, observa-se um pico, diferente ao observado na curva do línter de algodão. Isso se deve provavelmente ao fato da nanocelulose passar por um tratamento químico. Observa-se que o máximo desse pico ocorre em aproximadamente 320°C, o qual está relacionado aos processos de degradação da celulose como despolimerização e posterior decomposição das unidades glicosídicas, seguido da formação de resíduos carbonáceos, conforme também visto por Fengel e Wegener (1989), Soares et al. (1998) e Picchi (2010).

De acordo com a Tabela 7, o percentual de cristalinidade calculado para a PCL pura foi de 56,1% e sua temperatura de fusão foi de 60,1°C.

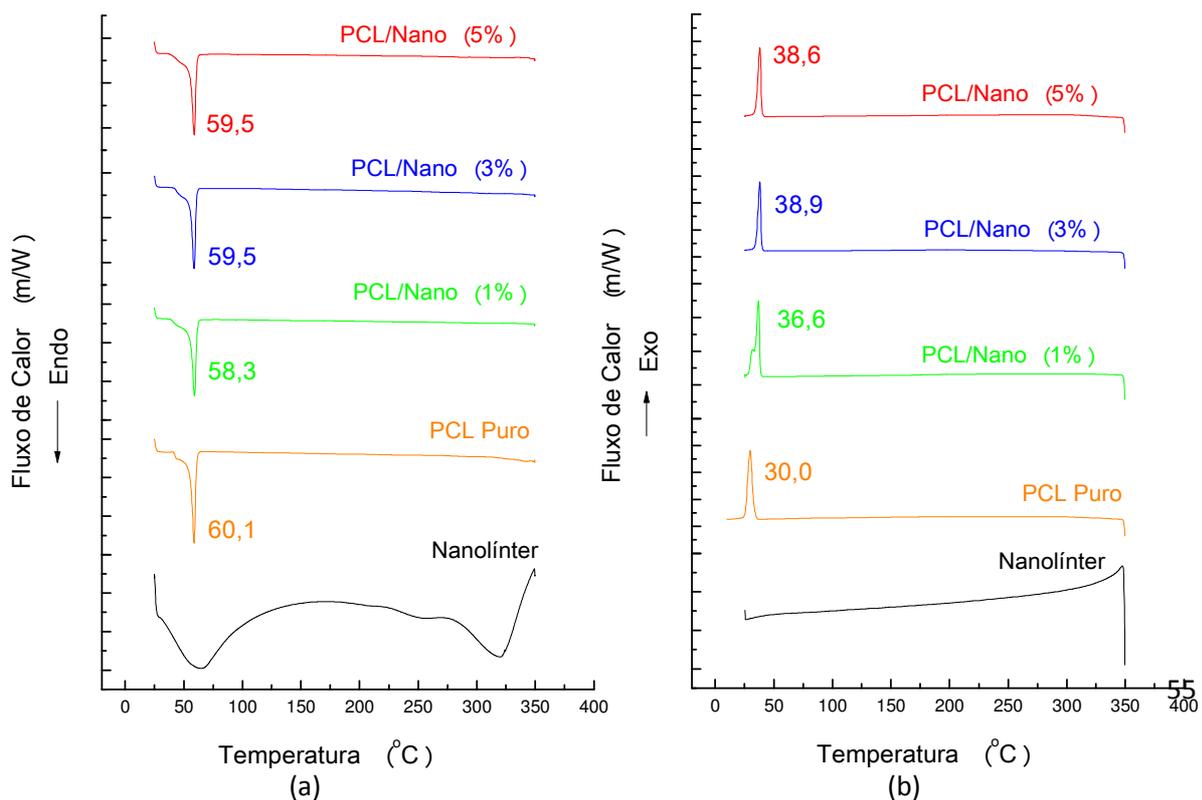
Comparando-se os valores do teor de cristalinidade e da temperatura de fusão da PCL pura com valores obtidos para os compósitos, pode-se observar que a incorporação da carga na matriz de PCL provocou pequenas variações na cristalinidade do material, bem como na temperatura de fusão do material.

Ao analisar as temperaturas de cristalização (Figura 23b), nota-se que praticamente o valor  $T_c$  da PCL não apresentou variações para os compósitos estudados com o línter de algodão. Provavelmente, isto se deve ao fato da utilização dos baixos teores de cargas para esses sistemas estudados. Para os sistemas formados com o nanolínter (Figura 24b), nota-se um aumento para essa temperatura de cristalização, de 30°C para a PCL pura para aproximadamente 39°C para os sistemas contendo a carga nanométrica. Isso provavelmente está relacionado ao método de obtenção dessa nanocarga, onde a mesma tendeu a promover uma maior estabilidade térmica do material, evidenciado por meio da termogravimetria. Além disso, é provável que a nanocarga tenha atuado como um agente de nucleação acelerando a taxa de cristalização e, conseqüentemente,  $T_c$  dos compósitos.

**Figura 23:** Curvas DSC da PCL pura, do línter de algodão e dos compostos PCL/Línter.



**Figura 24:** Curvas DSC da PCL pura, do nanolínter de algodão e dos compostos PCL/Nano.



## 5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O línter de algodão, a nanocelulose e os sistemas (PCL/Línter e PCL/Nano) foram caracterizados morfológicamente por MEV para observação da microestrutura e para correlacioná-la com as propriedades obtidas.

As Figuras 25, 26 e 27 apresentam as fotomicrografias do línter de algodão, da nanocelulose (nanolínter) e da PCL pura, respectivamente.

Na Figura 25, observam-se morfologias torcidas (indicadas por setas) para a fibra de línter de algodão. Verifica-se para essa fibra vegetal um comprimento bem maior do que sua largura o que, pela observação das fotomicrografias, confere uma razão L/D da ordem de várias dezenas. Estes resultados também foram reportados por Cassales et al. (2011).

Para o nanolínter (Figura 26), observa-se que o procedimento de obtenção da nanocelulose promoveu uma morfologia diferente da encontrada na fibra vegetal. Isto se deve provavelmente ao método de hidrólise ácida que ocasionou a dissolução ou degradação da hemicelulose e lignina.

Por meio das micrografias na Figura 27 percebe-se a ocorrência de fratura dúctil, com evidências de deformação plástica.

As Figuras 28 a 33 ilustram os sistemas de PCL/Línter e PCL/Nano com suas respectivas cargas (1, 3 e 5%).

Ao analisar as Figuras 28 a 33, observa-se que o método de processamento proporciona uma má dispersão das fibras e da nanocelulose na matriz de PCL. Fica evidente, que a matriz polimérica se apresenta de forma contínua em todas as composições. Os autores Borsoi et al. (2011), Spinacé et al. (2011) e Alomayri et al. (2013) estudaram os sistemas contendo fibras vegetais e verificaram comportamentos semelhantes.

A fibra vegetal é um material lignocelulósico polar hidrofílico, que possui grupos hidroxila (-OH) na superfície enquanto que a matriz polimérica é um material hidrocarbônico hidrofóbico. A adesão entre essas duas partes é auxiliada pela forma e teores de lignina presentes nas fibras que podem variar de fibra para fibra e depende também da época da colheita, forma de secagem e tipo de tratamento. Pode-se perceber claramente que não ocorreu uma boa adesão da matriz polimérica às fibras (línter de algodão) que pode ser

confirmada nas Figuras 28, 29 e 30. Nesses sistemas, devido à fraca adesão interfacial, espaços vazios podem ser visualizados em torno das fibras (indicadas por setas), indicando a baixa molhabilidade da fibra pela matriz. Verifica-se que fibras foram arrancadas da matriz (pull-out), indicando que neste caso a PCL foi a principal responsável por suportar o esforço aplicado, como também reportado por Mwaikambo e Bisanda (1999), Finkler (2005), Ishizaki et al. (2006), Santos et al. (2010) e Alomayri et al. (2013).

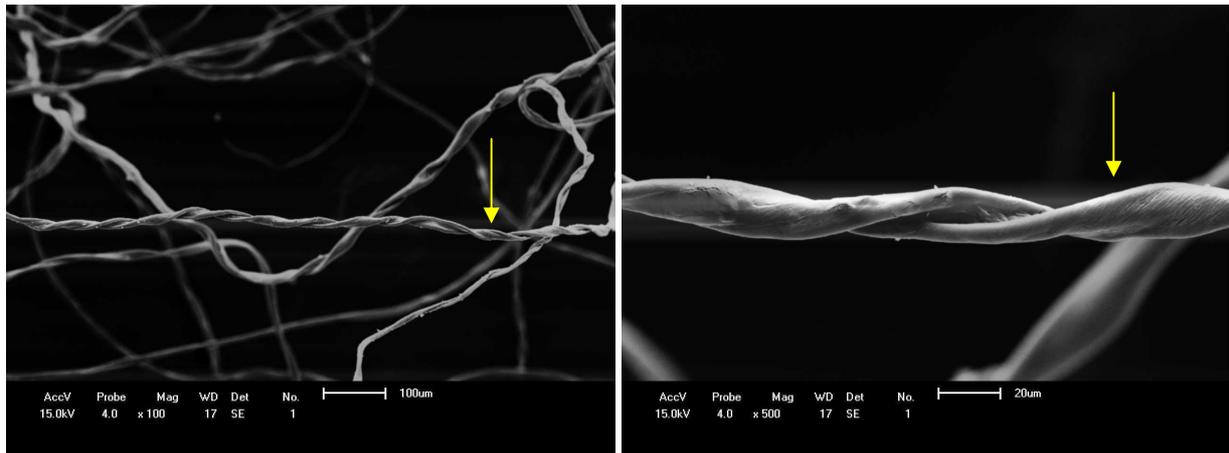
A fraca interação entre a fibra e a matriz está relacionada à energia de superfície, pois as fibras em geral são predominantemente polares, enquanto as matrizes poliméricas são apolares. Melhorias na adesão da fibra à matriz podem ser realizadas com o uso de compatibilizantes, que facilitarão a transferência de tensões nesta região, reduzindo a tensão interfacial, resultando na compatibilização do sistema, de acordo com Carvalho (2002) e Borsoi et al. (2012).

Nas Figuras 31, 32 e 33 encontram-se os sistemas de PCL e nanolínter. Nota-se para esses sistemas uma semelhança na superfície de fratura em relação aos sistemas PCL/Línter. Apesar de ser uma carga nanométrica, verifica-se uma fraca adesão desta com a matriz polimérica. As fotomicrografias ilustram que as partículas de nanolínter encontram-se descoladas (indicadas por setas) da matriz polimérica, sugerindo pouca afinidade entre as fases. Observa-se para essas fotomicrografias, que apesar da etapa de secagem das suspensões, a nanocelulose tendeu ao entrelaçamento e à agregação ou coalescência, devido provavelmente às interações dos grupos OH das cadeias de celulose e a ausência da funcionalização prévia da carga, como reportado por Eichhorn et al. (2010).

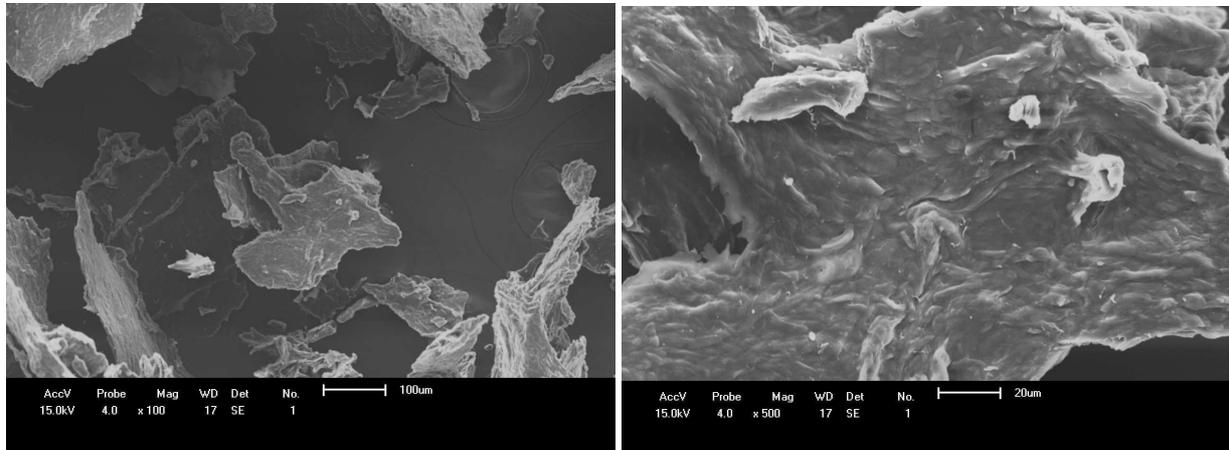
De uma maneira geral, verifica-se que a presença da nanocelulose promoveu um sistema mais homogêneo e uma maior interação matriz carga quando confrontado com o sistema matriz/línter. Isso se deve provavelmente ao fato da fibra possuir tamanho e dimensões diferentes da nanopartícula. Para ambos os sistemas é visível a necessidade de uma melhoria nesta interação matriz/carga, como também apresentado por Mwaikambo e Bisanda (1999), Finkler (2005) e Ishizaki et al. (2006).

A partir das análises da morfologia, pode-se afirmar que as micrografias revelam informações importantes referentes à estrutura dos materiais compósitos, e que devem ser correlacionadas com a resistência mecânica dos sistemas.

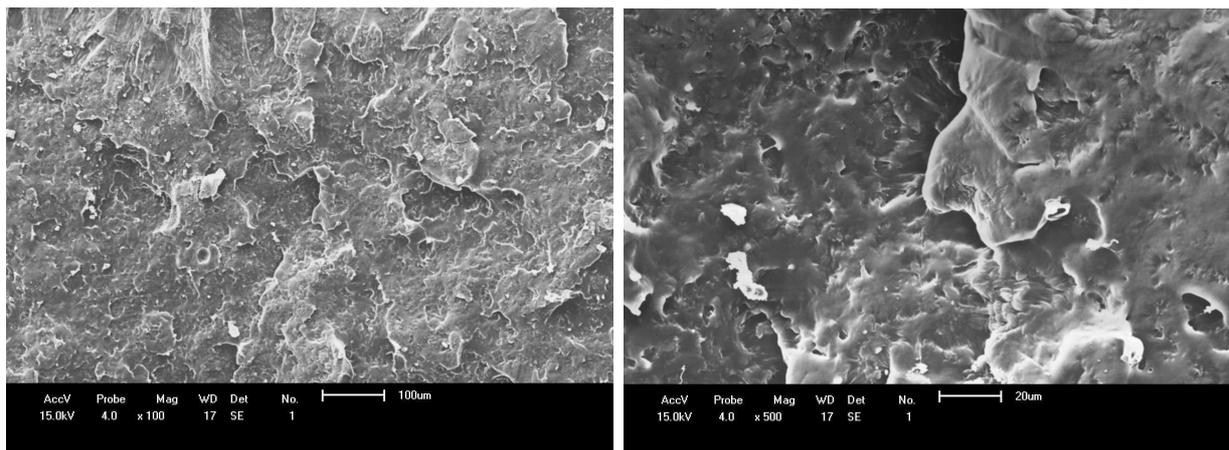
**Figura 25:** Fotomicrografias de MEV da fibra de línter de algodão.



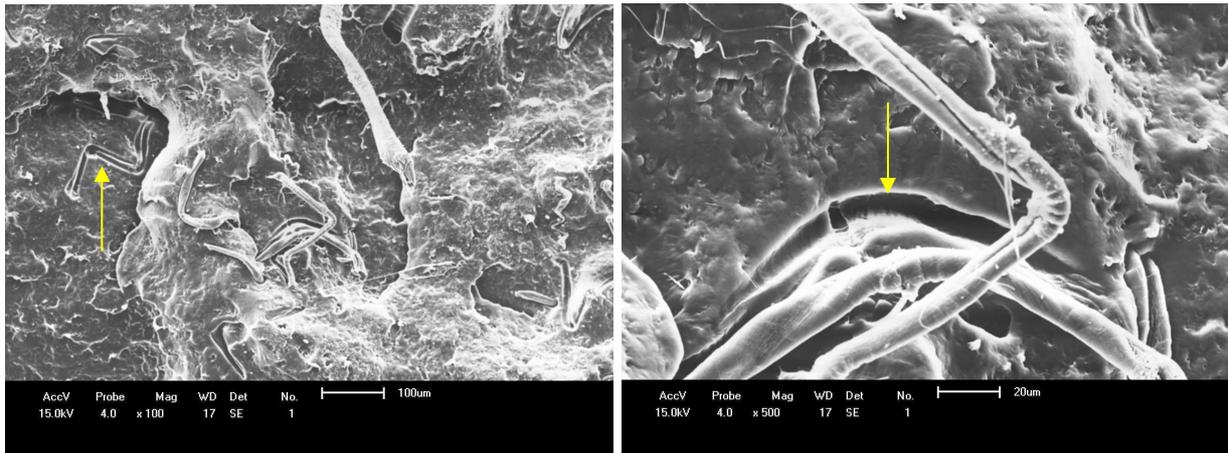
**Figura 26:** Fotomicrografias de MEV do nanolínter.



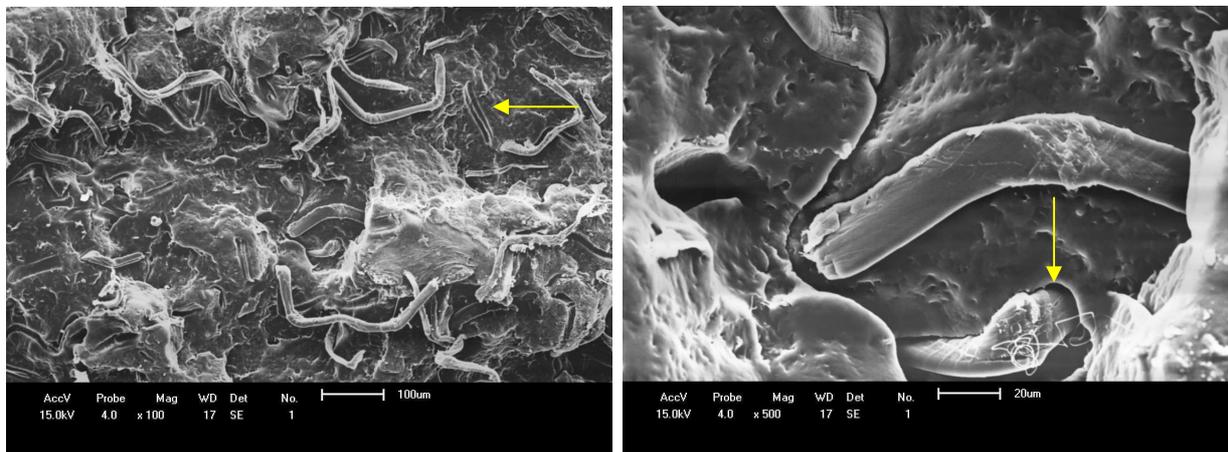
**Figura 27:** Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da PCL pura.



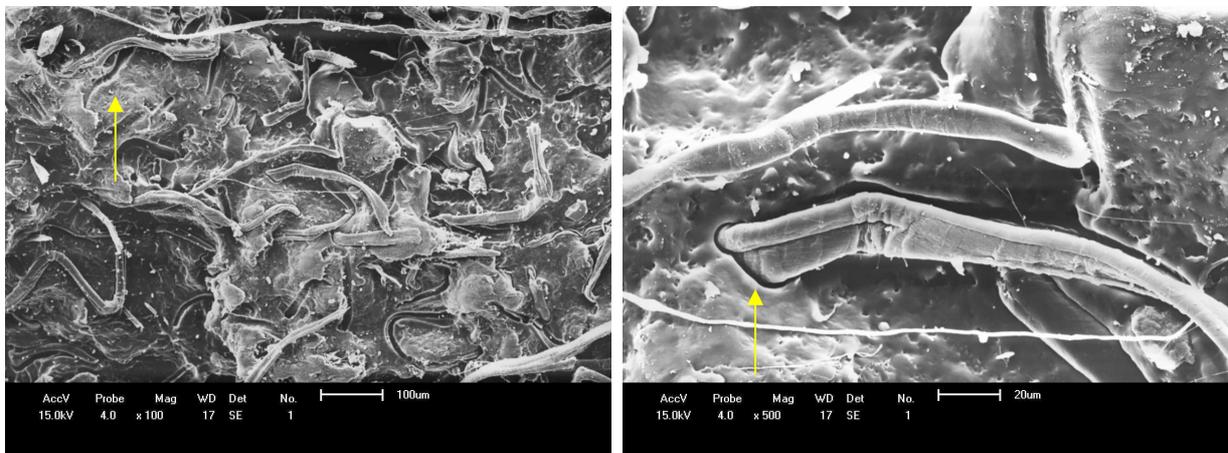
**Figura 28:** Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da PCL/Línter (1%).



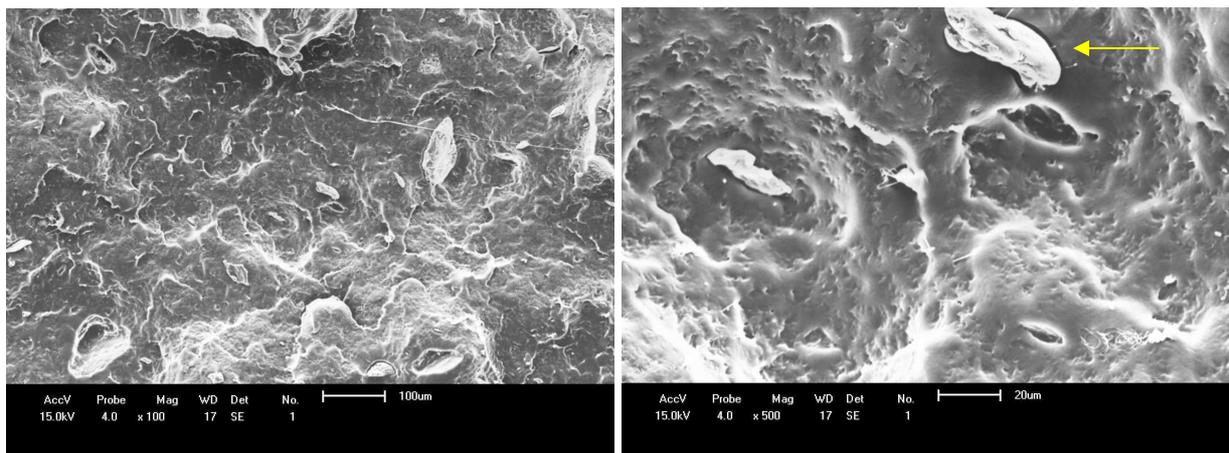
**Figura 29:** Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da PCL/Línter (3%).



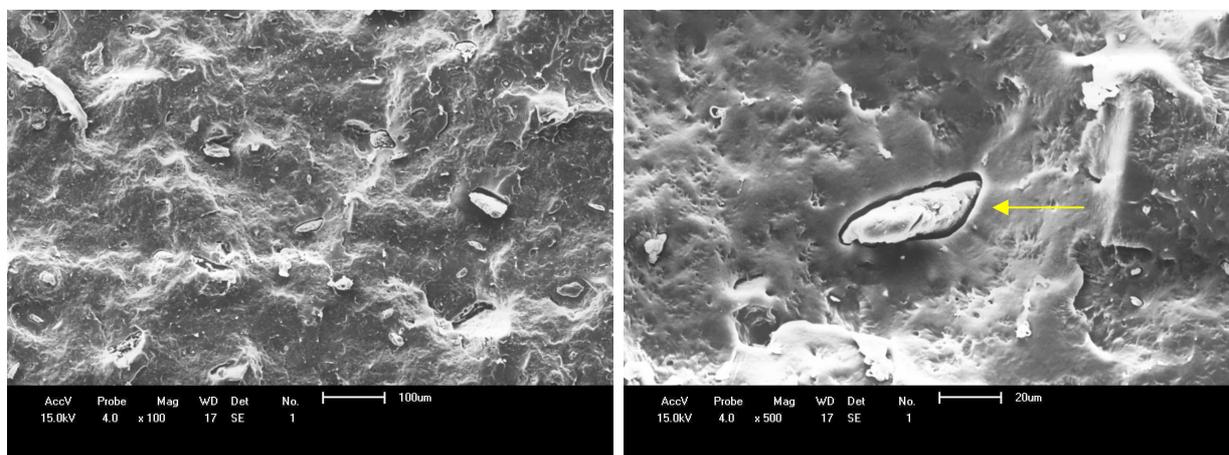
**Figura 30:** Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da PCL/Línter (5%).



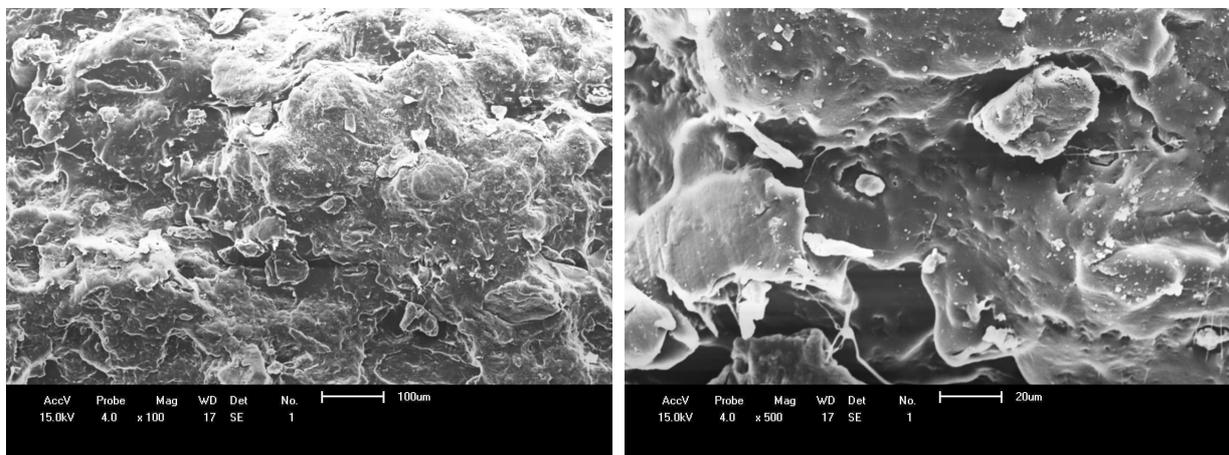
**Figura 31:** Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da PCL/Nano (1%).



**Figura 32:** Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da PCL/Nano (3%).



**Figura 33:** Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da PCL/Nano (5%).



### 5.7.1 Ensaio Mecânico de Tração

A Tabela 8 e as Figuras 34 e 35 apresentam os resultados das propriedades mecânicas obtidas por meio do ensaio de tração da PCL e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano com 1, 3 e 5%.

**Tabela 8:** Ensaio mecânico de tração da PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.

<b>Material</b>	<b>Módulo de Elasticidade (MPa)</b>	<b>Resistência à Tração (MPa)</b>	<b>Alongamento na Ruptura (%)</b>
PCL (Pura)	228,6±21,3	19,5±1,5	418,6±34,7
PCL/Línter (1%)	227,5±17,7	21,7±0,9	Máximo
PCL/Línter (3%)	263,8±18,0	21,9±0,9	Máximo
PCL/Línter (5%)	255,2±14,2	18,9±1,8	432,8±39,7
PCL/Nano (1%)	227,1±15,9	18,0±1,2	421,8±19,6
PCL/Nano (3%)	230,8±10,5	18,2±1,1	421,8±36,2
PCL/Nano (5%)	237,5±12,2	18,5±0,7	432,6±21,3

A partir dos dados obtidos (Tabela 8), como foi mostrado também por Avella et al. (2000), é possível dizer que a PCL é um polímero dúctil, capaz de sofrer grandes deformações e possui um valor baixo de módulo de elasticidade, o que impede sua utilização para qualquer aplicação onde uma grande rigidez seja requerida. Deste modo, a presença do línter de algodão e do nanolínter, tendeu a promover sensíveis variações no valor do módulo, ou seja, incorporação do línter e do nanolínter de algodão sem qualquer tratamento ou adição de agente de acoplamento resultou em pequenas alterações nas propriedades mecânicas dos compósitos em relação ao polímero puro, conforme reportado por Freitas Júnior (2004), Ronqui et al. (2005), Vertuccio et al. (2009) e Croisier et al. (2012).

Na Figura 34, observa-se que o módulo de elasticidade teve um pequeno aumento em relação à PCL pura, sendo esse efeito mais pronunciado para o percentual de 3 e 5% de línter e nanolínter. Nota-se que para os teores de 1% praticamente não houve variação no módulo.

A Figura 35 ilustra os valores médios da resistência à tração para os corpos de prova ensaiados. Pode-se constatar que a adição do línter de algodão na PCL promoveu um pequeno aumento na resistência à tração. Observa-se que para as composições com 1 e 3% de línter o aumento dessa resistência foi mais pronunciado. Para as composições PCL/Nano (1, 3 e 5%) e PCL/Línter (5%) nota-se um pequeno decréscimo desta propriedade.

Obviamente, a presença de lignina e hemicelulose na fibra de línter de algodão não provocou um relativo enfraquecimento do material. Pode ser visto que, para essas fibras o alto teor de celulose, tendeu a provocar pequenos aumentos na resistência à tração dos corpos de prova, conforme também visto por Abdulkhani et al. (2013).

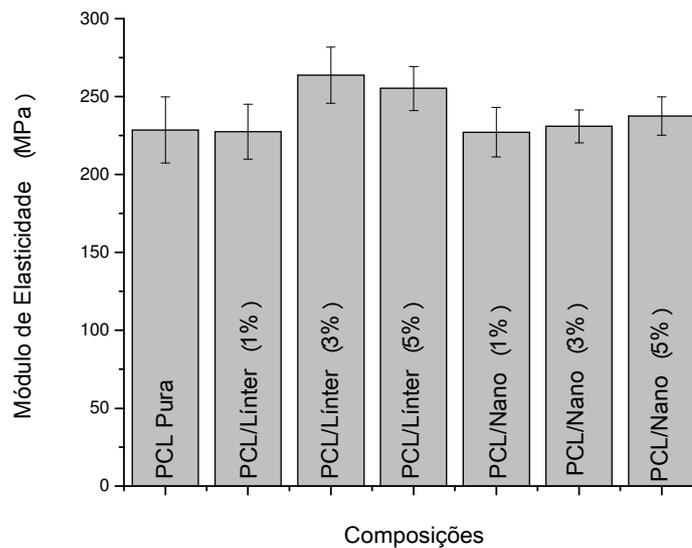
Para o alongamento na ruptura (Tabela 8) nota-se que duas composições, 1 e 3% de línter, não apresentaram ruptura no corpo de prova. Para as demais composições, observa-se um pequeno acréscimo desta propriedade.

Pode-se afirmar que a resistência à tração para os sistemas obtidos a partir de línter depende de alguns fatores, como o tipo de fibra, a razão de aspecto (l/d) e a natureza química da fibra, ou seja, com o incremento do teor de fibras, as tensões passam a ser mais uniformemente distribuídas. Com isso, a incorporação de fibras descontínuas na matriz polimérica tende a melhorar às propriedades de rigidez e resistência dos compósitos obtidos. Estes resultados também foram reportados por Corradini et al. (2008), Marinelli et al. (2008), Assmann (2009), Alexandre et al. (2009) e Borsoi et al. (2011).

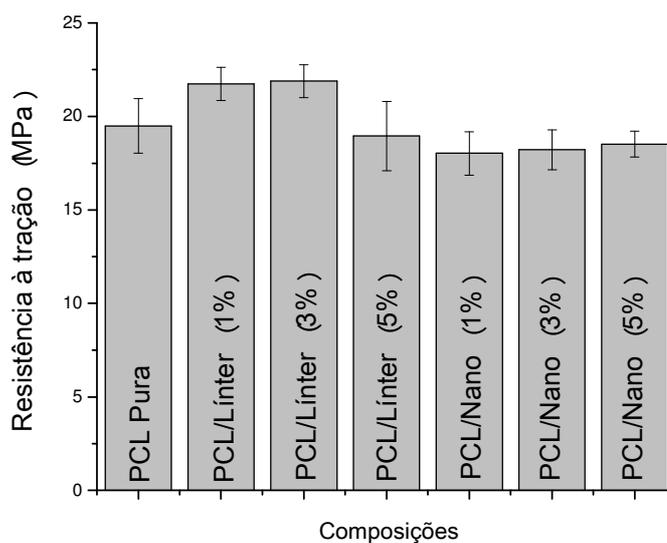
Como já era esperado, dada à natureza hidrofílica dos nanocristais e o caráter hidrofóbico da PCL, os compósitos obtidos com nanolínter não apresentaram boas propriedades de tração. Assim como também foi observado pelas fotomicrografias, os nanocristais não apresentam adesão à matriz. Esses compósitos obtidos com nanocristais sem modificação de superfície, não apenas apresentam cargas sem adesão à PCL, como também apresentam aglomerados de cargas em razão das interações de hidrogênio existentes entre as cadeias de celulose, conforme também visto pelos autores Moreira (2010), Cho e Park (2011), Khan et al. (2012), Masoodi et al. (2012), Pereira (2013) e Sirvio et al. (2014).

No geral, as propriedades mecânicas apresentaram uma dispersão elevada de valores. O que revelou uma má distribuição das fibras e da nanocelulose durante o processo de obtenção dos componentes do sistema, como também observado através das fotomicrografias. Um importante detalhe a ser apontado é que as propriedades mecânicas obtidas pelo ensaio de tração dos sistemas PCL/nanocelulose foram ligeiramente inferiores aos sistemas obtidos a partir da fibra de linter de algodão. Isto pode estar relacionado à maior tendência de agregação das nanofibras, fazendo com que a tensão não seja distribuída igualmente para as partículas de nanocelulose, gerando pontos de concentração de tensões, diminuindo a resistência mecânica do material, conforme reportado por Takagi e Asano (2008), Assmann (2009), Moreira (2010), Khan et al. (2012) e Masoodi et al. (2012).

**Figura 34:** Módulo de elasticidade da PCL pura e dos compósitos PCL/Linter e PCL/Nano.



**Figura 35:** Resistência à tração da PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.



### 5.7.2 Resistência à Flexão

A Tabela 9 e as Figuras 36, 37 e 38 ilustram os resultados das propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de resistência à flexão da PCL e dos sistemas PCL/Línter (1,3 e 5%) e PCL/Nano (1,3 e 5%).

**Tabela 9:** Ensaio mecânico de resistência à flexão da PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.

Material	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência à Flexão (MPa)	Deformação Máxima (%)
PCL (Pura)	390,6±15,0	28,2±0,3	9,9±0,6
PCL/Línter (1%)	391,4±19,7	27,7±2,1	11,0±0,3
PCL/Línter (3%)	414,0±33,1	29,1±2,7	9,9±0,7
PCL/Línter (5%)	453,3±10,1	29,5±1,1	10,5±0,5
PCL/Nano (1%)	227,0±26,0	19,1±1,9	10,6±0,5
PCL/Nano (3%)	212,4±13,8	17,5±0,7	11,3±0,6
PCL/Nano (5%)	227,8±19,1	18,3±1,2	10,7±0,5

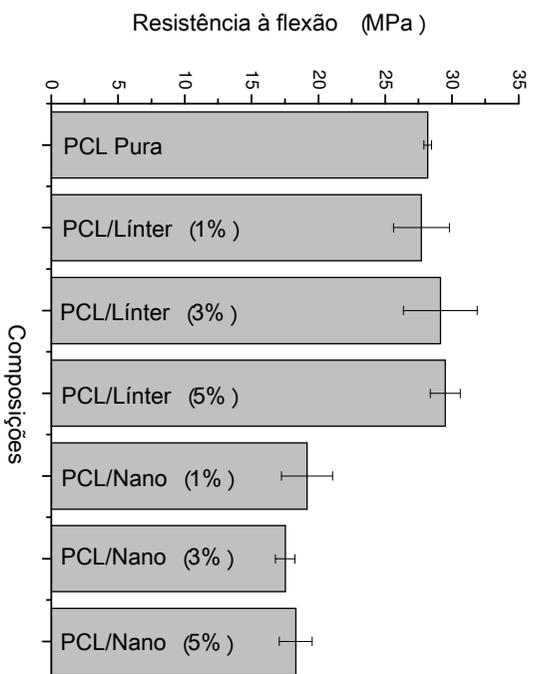
Na Figura 36, observa-se que a adição do línter de algodão e do nanolínter na matriz PCL, promoveu alterações distintas em relação à resistência à flexão. Para os sistemas PCL/Línter, nota-se que praticamente não houve alteração nesta propriedade em relação à PCL pura. Para os sistemas PCL/Nano observa-se uma queda acentuada na resistência à flexão.

Pode-se observar, na Figura 37, que os sistemas PCL/Línter apresentaram um aumento em relação ao módulo de elasticidade. Já para os sistemas os sistemas PCL/Nano, nota-se uma queda nesta propriedade.

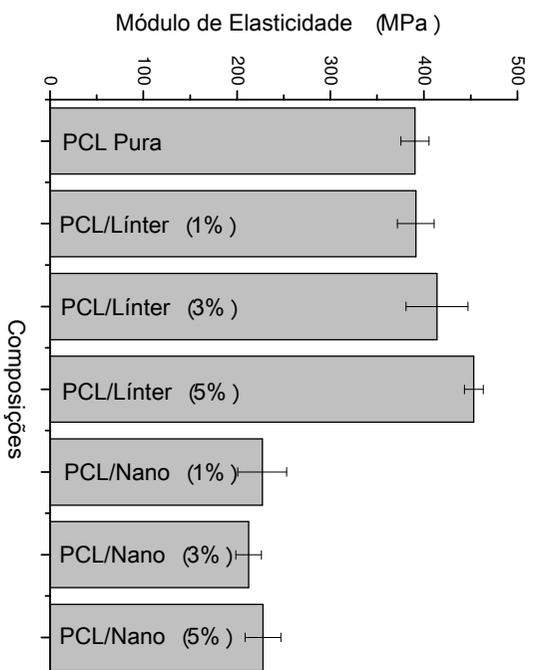
Os resultados de deformação máxima dos compósitos PCL/Línter e dos compósitos PCL/Nano (Figura 38) não apresentaram variações significativas em relação ao polímero puro.

A partir dos ensaios de flexão (Tabela 9), comprova-se novamente que a adição da fibra de línter de algodão na matriz PCL apresentou bons resultados. Percebe-se também que à medida que existe um aumento na quantidade de línter nos compósitos, ocorre uma tendência em se melhorar a sua resistência. Apesar desses sistemas não apresentarem uma boa dispersão e uma fraca adesão das fibras na matriz, a adição da fibra de línter de algodão na matriz PCL, tende a influenciar positivamente as propriedades de flexão, devido provavelmente à característica fibrilar do línter. Para as propriedades módulo de elasticidade e resistência à flexão obtida para os sistemas PCL/Nano verifica-se que a má distribuição da nanocarga durante o processamento e a fraca adesão, influenciou diretamente essas propriedades, visto que, os pontos críticos para obter reforço em compósitos com nanocelulose são a dispersão, as condições de processamento e a adição de um agente compatibilizante, conforme também visto por Sutherland et al. (1999), Sapuan et al. (2006), Ahmed et al. (2008), Takagi e Asano (2008), Carbajal e Mujika (2009), Assmann (2009), Bárány et al. (2010), Croisier et al. (2012) e Peponi et al. (2013).

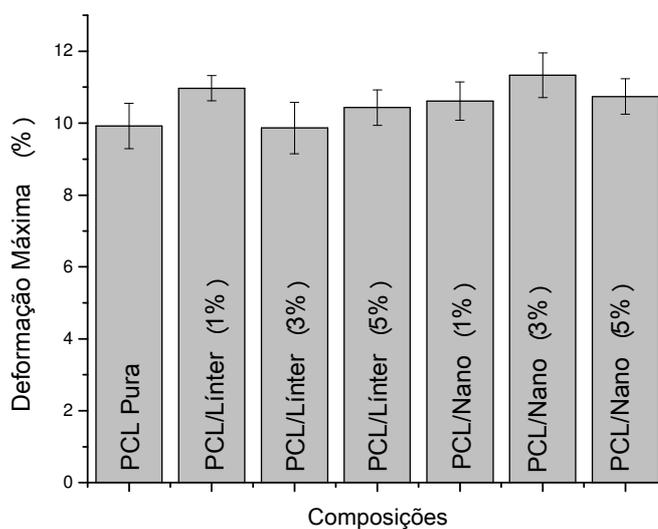
**Figura 36:** Resistência à flexão da PCL pura e dos compostos PCL/Línter e PCL/Nano.



**Figura 37:** Módulo de elasticidade sob flexão da PCL pura e dos compostos PCL/Línter e PCL/Nano.



**Figura 38:** Deformação máxima por flexão da PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.



### 5.7.3 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto

A Tabela 10 e a Figura 39 apresentam os resultados das propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de resistência ao impacto da PCL e dos sistemas PCL/Línter (1,3 e 5%) e PCL/Nano (1,3 e 5%).

**Tabela 10:** Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto da PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.

Material	Resistência ao Impacto (J/m)
PCL (Pura)	239,0±9,9
PCL/Línter (1%)	133,0±5,9
PCL/Línter (3%)	104,3±5,3
PCL/Línter (5%)	107,6±5,6
PCL/Nano (1%)	135,6±9,8
PCL/Nano (3%)	106,7±7,6
PCL/Nano (5%)	97,6±8,3

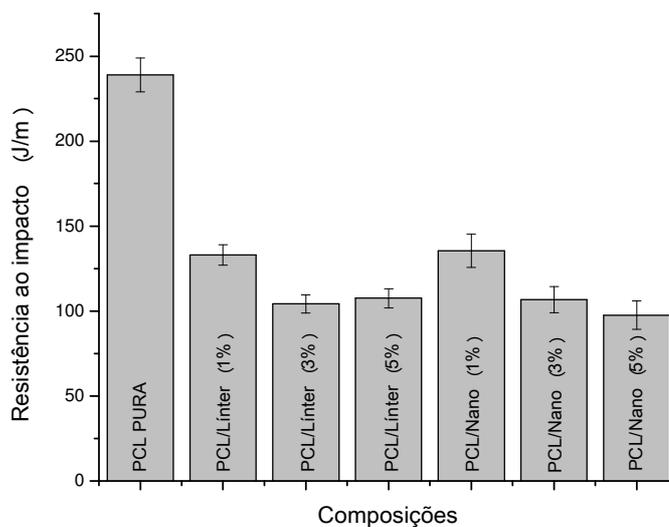
A partir dos valores apresentados na Tabela 10 e Figura 39, pode-se dizer que houve uma diminuição na resistência ao impacto nos sistemas PCL/Línter e PCL/Nano.

A resistência ao impacto, em um compósito com fibras, está associada à força das interações interfaciais entre a fibra e a matriz, que alteram o mecanismo de absorção de impacto (Fung et al., 2002). O mecanismo consiste, basicamente, no rompimento da ligação entre a fibra e a matriz e o “pull-out”, ou seja, as fibras podem ser arrancadas da matriz e dissipar energia durante a fricção mecânica, fragilizando o material, conforme reportado por Tita et al. (2002), Herrera-Franco e Valadez-González (2004), Ronqui et al. (2005) e Arrakhiz et al. (2013).

Na Tabela 10, observa-se que polímero puro apresenta valor de resistência ao impacto superior aos dos compósitos com fibras de línter de algodão. Este comportamento se deve ao aumento da rigidez do composto, aumentando a fragilidade do material e, conseqüentemente, diminuindo a resistência. Esse comportamento pode ser atribuído a uma má dispersão das fibras na matriz, resultando em baixa contribuição como reforço mecânico, ou ainda, devido aos baixos teores de fibras, onde a matriz não é suficientemente ancorada pelas fibras e deformações locais elevadas ocorrem na matriz a baixas tensões, o que faz com que a ligação fibra-matriz se rompa e a matriz seja diluída por fibras não reforçantes, conforme também visto por Tita et al. (2002), Ismail et al. (2002), Ronqui et al. (2005), Alexandre et al. (2009) e Arrakhiz et al. (2013).

Para os sistemas obtidos através do nanolínter (Tabela 10), nota-se um padrão semelhante ao encontrado nos compósitos com fibras. Comprova-se através da Figura 39, que a má dispersão das partículas e sua baixa interação, observadas nas fotomicrografias promoveram uma resistência ao impacto inferior à matriz pura. Todos os resultados apresentam um valor de desvio entre 5 e 10%, o que pode ter ocorrido pela ausência de homogeneidade das amostras, conforme reportado por Takagi e Asano (2008), Cho e Park (2011), Khan et al. (2012) e Arrakhiz et al. (2013).

**Figura 39:** Resistência ao impacto da PCL pura e dos compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.



## 5.8 Propriedades Termomecânicas

### 5.8.1 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Tabela 11 e a Figura 40 ilustram as temperaturas de deflexão térmica para a PCL e para os compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.

**Tabela 11:** Temperaturas de Deflexão Térmica (HDT) da PCL pura e seus compósitos PCL/Línter e PCL/Nano.

Material	Temperatura (°C)
PCL (Pura)	41,5±1,9
PCL/Línter (1%)	41,2±2,9
PCL/Línter (3%)	53,7±0,7
PCL/Línter (5%)	42,2±3,1
PCL/Nano (1%)	53,0±1,1
PCL/Nano (3%)	52,6±2,1
PCL/Nano (5%)	53,2±0,8

A adição das fibras naturais em polímeros tende a provocar um sensível aumento na rigidez do material, como pode ser observado pelo módulo de

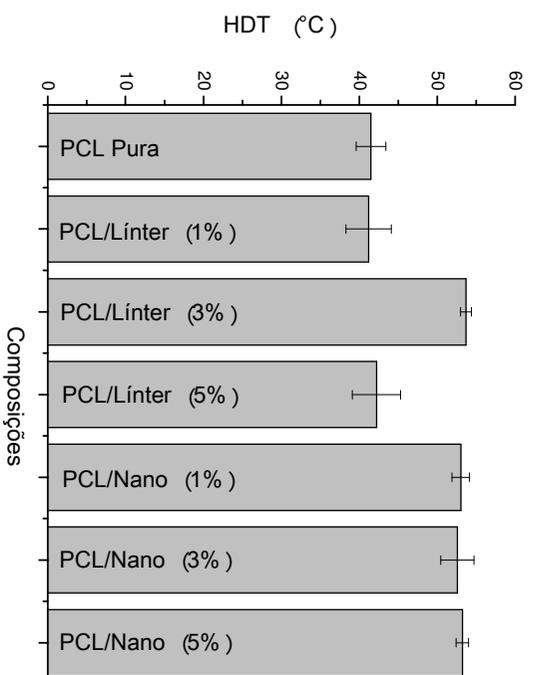
elasticidade, ocasionando também um aumento da temperatura de deflexão térmica. Além disso, fatores como a orientação molecular, cristalinidade, peso molecular e ligações intermoleculares entre as cadeias poliméricas e as cargas, no caso dos materiais compósitos, são importantes nas suas propriedades térmicas finais, segundo os autores Vianna et al. (2004), Garcia et al. (2008), Borsoi et al. (2011) e Cavalcante e Canto (2012).

Os ensaios de temperatura de deflexão térmica, HDT, apresentaram valores de temperatura, em sua maioria, maiores que a PCL pura, com uma tendência maior de aumento e menor desvio padrão para os sistemas PCL/Nano (Tabela 11). Observa-se que as fibras vegetais ocasionaram um pequeno aumento na deflexão térmica dos compósitos, em relação à matriz polimérica pura (Figura 40).

Comparando-se os compósitos PCL/Línter com os compósitos PCL/Nano, nota-se que o aumento da temperatura de deflexão térmica foi mais expressivo para os sistemas obtidos com a nanocelulose. Para os resultados de HDT, Tabela 11, levando-se em consideração as temperaturas de deflexão das composições formadas pela nanocelulose, nota-se que para essas formulações o aumento da temperatura de deflexão foi de aproximadamente 10°C.

Em geral, esta evolução pequena na HDT já era esperada para o sistema PCL/Línter, uma vez que a PCL é um polímero semicristalino. Assim, ao ser aplicada uma temperatura no material, as cadeias poliméricas adquirem mobilidade para se deformarem (escoamento), de modo a não ocorrer mais ancoramento das fibras pela matriz, ou seja, as fibras ficam imersas em um “líquido viscoso” (Araújo, 2012). Para os sistemas PCL/Nano, este aumento na HDT, está provavelmente relacionado à melhor estabilidade térmica da nanocelulose após seu tratamento químico. Provavelmente, o rearranjo das cadeias de celulose e a remoção dos domínios amorfos (lignina e hemicelulose), promoveram uma maior estabilidade térmica ao nanolínter e, portanto para o sistema PCL/Nano, como também verificado por Adel et al. (2010), Johar et al. (2012) e Morais et al. (2013).

**Figura 40:** Temperatura de deflexão térmica para a PCL pura e dos compostos PCL/Línter e PCL/Nano.



## 6. CONCLUSÕES

A partir da obtenção dos sistemas de PCL com subproduto da cultura algodoeira foi possível concluir que:

- Os concentrados poliméricos de PCL, com línter de algodão e nanolínter foram preparados pelo método de intercalação por fusão, usando um misturador de alta rotação.
- As composições de PCL/Línter e PCL/Nanolínter, com diferentes teores de carga (1, 3 e 5%), foram obtidas por meio do processo de extrusão;
- A fibra de línter e o nanolínter apresentaram padrões de difração semelhantes. Para os difratogramas de DRX dos compósitos de PCL/Línter e PCL/Nano, a adição dos teores de fibra e da nanocelulose na matriz polimérica de PCL não influenciou significativamente a cristalinidade dos sistemas estudados. Os picos característicos da PCL foram preservados.
- Os sistemas contendo as cargas de línter e nanocelulose apresentaram comportamento térmico por TG idêntico à PCL pura.
- A presença da fibra de línter de algodão e da sua nanocelulose na matriz de PCL não promoveu alterações significativas na cristalinidade desse material, observada por DSC.
- Não houve uma boa dispersão das cargas na matriz de PCL. A partir das fotomicrografias de MEV foi visualizada uma má adesão da matriz polimérica ao línter de algodão e à nanocelulose. Sistemas com falta de molhabilidade entre a carga e a matriz e carga arrancada (pull-out) da matriz foram vistos.

- A PCL é um polímero dúctil e a presença do línter de algodão promoveu um pequeno aumento no valor do módulo e na resistência à partir dos resultados dos ensaios mecânicos. Para os valores de alongamento na ruptura observou-se que as composições com 1 e 3% de línter não apresentaram ruptura do corpo de prova. Já as demais composições apresentaram ruptura de seus corpos de prova e os valores obtidos foram similares aos da matriz pura. Por meio do ensaio de resistência ao impacto foi observado que a presença do línter de algodão e da nanocelulose reduziu significativamente esta propriedade.
- A adição do línter no compósito ocasionou um leve aumento na HDT, em relação à matriz polimérica pura. Para os sistemas formados com a nanocelulose, um aumento significativo de aproximadamente 10°C na temperatura de deflexão desses sistemas foi verificado.

Sistemas de PCL com 1, 3 e 5% de subproduto da cultura algodoeira, línter de algodão e nanolínter, foram obtidos e as propriedades térmicas, mecânicas, termomecânicas e suas morfologias avaliadas. Normalmente, os sistemas são produzidos por “casting” e, neste trabalho, surgiu o desafio de utilizar o processo de extrusão. Os compósitos por extrusão foram obtidos e foi verificado que tanto o nanolínter quanto o línter alteraram as propriedades dos sistemas, em geral, melhorando-as. Estes apresentam viabilidade de uso e são promissores para aplicações específicas, tais como: sacolas plásticas e componentes automotivos.

## 7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Estudar a utilização de maiores percentuais de carga (Línter e/ou Nanolínter).
- Estudar a utilização de agentes compatibilizantes para os sistemas com PLC/Línter e PCL/Nanolínter.
- Analisar a morfologia dos sistemas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), para entender melhor a sua compatibilidade.
- Estudar a biodegradabilidade da PCL, da PCL/Línter e da PCL/Nanolínter em solo simulado.

## 8. REFERÊNCIAS

ABDULKHANI, A.; MARVASTA, E. H.; ASHORI, A.; KARIMI, A. N. Effects of dissolution of some lignocellulosic materials with ionic liquids as green solvents on mechanical and physical properties of composite films. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 95, p. 57-63, 2013.

ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L. A.; JACOB, M.; THOMAS, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 86, p. 1468-1475, 2011.

ABRAHAM, E.; ELBI, P. A.; DEEPA, B.; JYOTISHKUMAR, P.; POTHAN, L. A.; NARINE, S. S.; THOMAS, S. X-ray diffraction and biodegradation analysis of green composites of natural. **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 97, p. 2387-2378, 2012.

ADEL, A. M.; EL-WAHAB, Z. H. A.; IBRAHIM, A. A.; AL-SHEMY, M. T. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I. Acid catalyzed hydrolysis. **Bioresource Technology**, Vol. 101, p. 4446-4455, 2010.

AHMED, I.; PARSONS, A. J.; PALMER, G.; KNOWLES, J. C.; WALKER, G. S.; RUDD, C. D. Weight loss, ion release and initial mechanical properties of a binary calcium phosphate glass fibre/PCL composite. **Acta Biomaterialia**, Vol. 4, p. 1307-1314, 2008.

ALBINI, L. T. **Solubilidade do Biopolímero PCL em Solventes para Aplicação no Processo de Microencapsulação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná-UFPR, Curitiba, 2012.

ALEXANDRE, M. E. O.; LADCHUMANANANDASIVAM, R.; TEIXEIRA, I. P.; ALVES, R. F. **Compósitos poliméricos reforçados com a fibra da folha do abacaxizeiro**. IV Congresso de Pesquisa e Inovação Tecnológica da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica, Belém-PA, 2009.

ALOMAYRI, T.; SHAIKH, F. U. A.; LOW, I. M. Characterisation of cotton fibre-reinforced geopolymer composites. **Composites: Part B**, Vol. 50, p. 1-6, 2013.

ANDRADE, C. T.; COUTINHO, F. M. B.; DIAS, M. L.; LUCAS, E.F.; OLIVEIRA C. M. F.; TABAK, D. **Dicionário de polímeros**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

ARAÚJO, D. G. **Desenvolvimento de Compósito de Policloreto de Vinila (PVC) Reforçado com Fibra de Vidro**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos-UFSCAR, São Carlos, 2012.

ARAÚJO, J. R. **Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reforçados com Fibra de Curauá Obtidos por Extrusão e Injeção**. Dissertação (Mestrado em Química), UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP), Campinas, 2009.

ARMANI, D. K.; LIU, C. Microfabrication technology for polycaprolactone, a biodegradable polymer. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, Vol. 10, p. 80-84, 2000.

ARRAKHIZ, F. Z.; EL ACHABY, M.; MALHA, M.; BENSALAH, M. O.; FASSI-FEHRI, O.; BOUHFID, R.; BENMOUSSA, K.; QAISS, A. Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. **Materials and Design**, Vol. 43, p. 200-205, 2013.

ASSMANN, V. **Obtenção de compósitos termomoldados a partir da torta de mamona plastificada com glicerol, derivado do processo de**

**transesterificação de óleos e gorduras.** Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, 2009.

AVELLA M.; LA ROTA, G.; MARTUSCELLI, E.; RAIMO, M.; SADOCCO, P.; ELEGIR, G.; RIVA, R. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and wheat straw fiber composites: thermal, mechanical properties and biodegradation behavior. **Journal of Materials Science**, Vol. 35, p. 829-836, 2000.

AVEROUS, L.; MORO, L.; DOLE, P.; FRINGANT, C. Properties of thermoplastic blends: starch - polycaprolactone. **Polymer**, Vol. 41, p. 4157-4167, 2000.

AVÉROUS, L.; LE DIGABEL, F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 66, p. 480-493, 2006.

BÁRÁNY, T.; CZIGÁNY, T.; KARGER-KOCSIS, J. Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review. **Progress in Polymer Science**, Vol. 35, p. 1257-1287, 2010.

BELTRAMI, L. V. R.; SCIENZA, L. C.; ZATERRA, A. J. Efeito do Tratamento Alcalino de Fibras de Curauá sobre as Propriedades de Compósitos de Matriz Biodegradável. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 24, n° 3, p. 388-394, 2014.

BONDESON, D.; OKSMAN, K.. Polylactic acid/cellulose whiskers nanocomposites modified by polyvinyl alcohol. **Composites Part A**, Vol. 38, p. 2486, 2007.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, Vol. 34, p. 125-155, 2009.

BORSOI, C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J.; ANGRIZANI, C. C. Obtenção e Caracterização de Compósitos Utilizando Poliestireno como Matriz e Resíduos de Fibras de Algodão da Indústria Têxtil como Reforço. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 21, nº 4, p. 271-279, 2011.

BORSOI, C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Characterisation of composites based on recycled expanded polystyrene reinforced with curaua fibres. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 128, p.653, 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria N° 55, de 09 de fevereiro de 1990.

BRITO, G. F.; AGRAWAL. P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Vol. 6.2, p. 127-139, 2011.

CALLISTER JR., William D. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. 5° Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CAMPOS, A.; TEODORO, K. B. R.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Efeito do Tratamento das Fibras nas Propriedades do Biocompósito de Amido Termoplástico/Policaprolactona/Sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 21, nº 3, p. 217-222, 2011.

CAO, X.; DING, B.; YU, J.; AL-DEYAB, S. S. Cellulose nanowhiskers extracted from tempo-oxidized jute fibers. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 90, p. 1075-1080, 2012.

CARBAJAL, N.; MUJICA, F. Determination of compressive strength of unidirectional composites by three-point bending tests. **Polymer Testing**, Vol. 28, p. 150-156, 2009.

CARVALHO, A. J. F. **Compósitos de amido termoplástico e fibras celulósicas: preparação, caracterização e estudo do efeito dos teores de plastificante e reforço.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo-USP, São Carlos, 2002.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma Visão Sobre a Estrutura, Composição e Biodegradação da Madeira. **Química Nova**, Vol. 32, nº 8, p. 2191-2195, 2009.

CASSALES, A. R.; MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; ALEXANDRE, L. C.; NORÕES, A. K. M.; MOTA, M. C. G. **Caracterização Morfológica Por MEV De Fibras De Linter De Algodão.** 8º Congresso Brasileiro de Algodão &/Cotton Expo 2011, São Paulo, São Paulo, 2011.

CASSALES, A. R.; MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; ALEXANDRE, L. C.; NORÕES, A. K. M.; MOTA, M. C. G. **Potencial ZETA e Tamanho De Partículas De Nanoestruturas Celulósicas Derivadas De Linter Por Hidrólise Ácida.** 8º Congresso Brasileiro de Algodão &/Cotton Expo 2011, São Paulo, São Paulo, 2011.

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

CASARIN, S. A. **Blendas de PHBV e PCL para uso em Dispositivos de Osteossíntese.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos- UFSCAR, São Carlos, 2010.

CAVALCANTE, A. P.; CANTO, L. B.; Uso de Resíduo Industrial a Base de Resina Fenólica como Carga para o Polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 22, nº 3, p. 245-252, 2012.

CARVALHO, A. J. F. **Compósitos de amido termoplástico e fibras celulósicas: preparação, caracterização e estudo do efeito dos teores de plastificante e reforço.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo- USP, São Carlos, 2002.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, Vol. 23, p. 1273-1335, 1998.

CHEN, B.; SUN, K. Poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/hydroxyapatite composites: effects of particle size, molecular weight distribution and irradiation on interfacial interaction and properties. **Polymer Testing**, Vol. 24, p. 64-70, 2005.

CHEN, Y.; LIU, C.; CHANG, P. R.; CAO, X.; ANDERSON, D. P. Bionanocomposite based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 76, p. 113-118, 2009.

CHIELLINI, E.; SOLARO, R. Biodegradable Polymeric Materials. **Advanced Materials**, Vol. 8, n° 4, p. 305-313, 1996.

CHO, M-J.; PARK, B-D. Tensile and thermal properties of nanocellulose-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Vol. 17, p. 36-40, 2011.

CHUI, Q. S. H.; ROSA, D. S.; FILHO, R. P.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da Biodegradação de Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato), Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- $\epsilon$ -(caprolactona) em Solo Compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 12, n° 4, p. 311-317, 2002.

CORRADINI, E.; AGNELLI, J. A. M.; MORAIS, L. C.; MATTOSO, L. H. C. Estudo das Propriedades de Compósitos Biodegradáveis de Amido/Glúten de Milho/Glicerol Reforçados com Fibras de Sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 18, n° 4, p. 353-358, 2008.

CORRADINI, E.; ROSA, M. F.; MACEDO, B. P.; PALADIN, P. D.; MATTOSO, L. H. C. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Vol. 31, nº 3, p. 837-846, 2009.

CORDI, LÍVIA. **Estudo da Biodegradação dos filmes de Poli ( $\epsilon$ -caprolactona), da Blenda Poli ( $\epsilon$ -caprolactona)/Amido e do Compósito Poli ( $\epsilon$ -caprolactona)/Amido/Pó de Fibra de Coco por Fungos e Bactérias.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2008.

COUTO, L. O. **Avaliação da biodegradabilidade de compósito de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) e fibra de coco verde.** Dissertação (Mestrado em Química), Universidade do estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, 2008.

CROISIER, F.; DUWEZ, A. S.; JÉRÔME, C.; LÉONARD, A. F.; VAN DER WERF, K. O.; DIJKSTRA, P. J.; BENNINK, M. L. Mechanical testing of electrospun PCL fibers. **Acta Biomaterialia**, Vol. 8, p. 218-224, 2012.

CUNHA, P. L. R.; PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos da Biodiversidade Brasileira: Uma Oportunidade de Transformar Conhecimento em Valor Econômico. **Química Nova**, Vol. 32, nº 3, p. 649-660, 2009.

CUNHA, A. J. **Fibra Natural de Algodão Modificada com Ácido Cítrico: um Biossorvente para Metais Pesados.** Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; Roman, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS T. Review: current

international research into cellulose nanofibres and nanocompósitos. **Journal of Materials Science**, Vol. 45, p. 1-33, 2010.

ELDSÄTER, C.; ERLANDSSON, B.; RENSTAD, R.; ALBERTSSON, A. C.; KARLSSON, S. The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly ( $\epsilon$ -caprolactone). **Polymer**, Vol. 41, p. 1297, 2000.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Dietrich Fengel (Ed.) et al. New York, 1989.

FINKLER, MAIRA. **Desenvolvimento de Compósitos com Base em Rejeito de Tecidos de Algodão e Acrílico em Matriz de Polietileno de Alta Densidade**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2005.

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, Vol. 42, p. 480-488, 2013.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros Biodegradáveis – Uma Solução Parcial para Diminuir a Quantidade dos Resíduos PLÁSTICOS. **Química Nova**, Vol. 29, nº 4, p. 811-816, 2006.

FRANCO, C.R. et al. Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre. **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 86, p. 95-103, 2004.

FRANCO, F. J. P. **Aproveitamento da fibra do epicarpo do coco babaçu em compósito com matriz de epóxi: Estudo do efeito do tratamento da fibra**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2010.

FREITAS JUNIOR, N. F. **Estudo das Propriedades Termomecânicas e Morfológicas de Blendas Biodegradáveis de Poli ( $\epsilon$ -Caprolactona) (Pcl) com Amido de Milho Natural e Modificado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2004.

FUNG, K. L.; LI, R. K. Y.; TJONG, C. Interface modification on the properties of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 85, p. 169-176, 2002.

GARCIA, M.; GARMENDIA, I.; GARCIA, J. Influence of natural fiber type in eco-composites. **Journal Applied Polymer Science**, Vol. 107, p. 2994-3004, 2008.

GAUTAM, S.; DINDA, A. K.; MISHRA, N. C. Fabrication and characterization of PCL/gelatin composite nanofibrous scaffold for tissue engineering applications by electrospinning method. **Materials Science and Engineering C**, Vol. 33, p. 1228-1235, 2013.

GONÇALVES FILHO, L. C. **Utilização do pseudocaule de bananeira como substrato da fermentação alcoólica: avaliação de diferentes processos de despolimerização.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade da Região de Joinville (Univille), Joinville, 2011.

HENRIQUE, M. A.; SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; PASQUINI, D. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Management**, Vol. 121, p. 202-209, 2013.

HERRERA-FRANCO, P. J.; VALADEZ-GONZÁLEZ, A. Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. **Composites**, Vol. 35, p. 339-345, 2004.

ISHIZAKI, M. H.; VISCONDE, L. L. Y.; FURTADO, C. R. G.; LEITE, M. C. A. M.; LEBLANC, J. L. Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 16, nº 3, p. 182-186, 2006.

ISMAIL, H.; SHUHELMY, S.; EDYHAM, M.R. The effects of a silane coupling agent on curing characteristics and mechanical properties of bamboo fibre filled natural rubber composites. **European Polymer Journal**, Vol. 38, p. 37-47, 2002.

JIANG, S.; JI, X.; AN, L.; JIANG, B. Crystallization behavior of PCL in hybrid confined environment. **Polymer**, Vol. 42, p. 3901-3907, 2001.

JIANG, F.; HSIEH, Y-L. Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 95, p. 32-40, 2013.

JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, Vol. 37, p. 93-99, 2012.

JOSEPH, K.; VARGHESE, S.; KALAPRASAD, G.; THOMAS, S.; PRASANNAKUMARI, L.; KOSHYL, P.; PAVITHRAN. Influence of interfacial adhesion on the mechanical properties and fracture behaviour of short sisal fibre reinforced polymer composites. **European Polymer Journal**, Vol. 32, p. 1243-1250, 1996.

KALIA, S.; DUFRESNE, A.; CHERIAN, B. M.; KAITH, B. S.; AVÉROUS, L.; NJUGUNA, J. Cellulose Based Bio and Nanocomposites: A Review. **International Journal of Polymer Science**, Vol. 2011, p. 1-35, 2011.

KHAN, A.; KHAN, R. A.; SALMIERI, S.; TIEN, C. L.; RIEDL, B.; BOUCHARD, J.; CHAUVE, G.; TAN, V.; KAMAL, M. R.; LACROIX, M. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 90, p. 1601-1608, 2012.

KIM, H-W.; KNOWLES, J. C.; KIM, H-E. Hydroxyapatite/poly( $\epsilon$ -caprolactone) composite coatings on hydroxyapatite porous bone scaffold for drug delivery. **Biomaterials**, Vol. 25, p. 1279-1287, 2004.

LEÃO, M. A. Fibras de Licuri: **Um Reforço Alternativo de Compósitos Poliméricos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN, Natal, 2008.

LEITE, M. C. A. M.; FURTADO, C. R. G.; COUTO, L. O.; OLIVEIRA, F. L. O.; CORREIA, T. R. Avaliação da Biodegradação de Compósitos de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona)/Fibra de Coco Verde. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 20, nº 5, p. 339-344, 2010.

LEMO, A. L.; MARTINS, R. M.; Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos Poliméricos à Base de Poli(Ácido Lático) e Fibras Naturais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 24, nº 2, p. 190-197, 2014.

MACHADO, M. L. C.; PEREIRA, N. C.; MIRANDA, L. F.; TERENCE, M. C. Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli-3-Hidroxibutirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 20, nº 1, p. 65-71, 2010.

MAITI, S.; JAYARAMUDU, J.; DAS, K.; REDDY, S. M.; SADIKU, R.; RAY, S. S.; LIU, D. Preparation and characterization of nano-cellulose with new shape from different precursor. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 98, p. 562-567, 2013.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 86, p. 1291-1299, 2011.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. Editora Edgar Blucher LTDA, São Paulo, 1990.

MANO, E.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros, 2º, Edição Revista e Ampliada**. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1999.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, MÁRCIO.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 18, nº 2, p. 92-99, 2008.

MARTINS, J. D. S. **Membranas de Policaprolactona/Hidroxiapatite para Aplicação Estomatológica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica), Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) e a Universidade Nova de Lisboa (UNL), 2011.

MASOODI, R.; EL-HAJJAR, R. F.; PILLAI, K. M.; SABO, R. Mechanical characterization of cellulose nanofiber and bio-based epoxy composite. **Materials and Design**, Vol. 36, p. 570-576, 2012.

MATSUI, M. **Correlações Entre Estrutura Química, Super-Estrutura Macromolecular e Morfologia das Blendas e Redes Poliméricas à Base de Quitina e Poliuretano**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Paraná- UFPR, Curitiba, 2007.

MESQUITA, J. P. **Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para**

**aplicações tecnológicas e ambientais.** Tese (Doutorado em Ciência-Química), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

MIDDLETON, J. C.; TIPTON, A. J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. **Biomaterials**, Vol. 21, p. 2335-2346, 2000.

MIRHOSSEINI, H.; TAN, C. P.; HAMID, N. S. A.; YUSOF, S. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on zeta-potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion. **Colloids and Surfaces A: hysicochemical and Engineering Aspects**, Vol. 315, p. 47-56, 2008.

MOHAMED, A.; GORDON, S. H.; BIRESAW, G. Polycaprolactone/polystyrene bioblends characterization by thermogravimetric, modulated differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy. **Polymer Degradation and stability**, Vol. 92, p.1177-1185, 2007.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI J. M. **Procedimentos para análise lignocelulósica.** EMBRAPA Algodão, Documento 236. Campina Grande, PB. 2010.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M. S. M.; NASCIMENTO, L. D.; NASCIMENTO, D. M.; CASSALES, A. R. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 91, p. 229-235, 2013.

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, Vol. 15, p.149-159, 2008.

MOREIRA, F. K. V. **Desenvolvimento de Nanocompósitos Poliméricos Biodegradáveis a partir de Pectina, Amido e Nanofibras de Celulose.**

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos-UFSCAR, São Carlos, 2010.

MORGADO, D. L. **Biocompósitos a partir de celulose de línter: filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose**. Tese (Doutorado em Ciências Físico-Química), Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2009.

MOTA, E. G. **Utilização do Línter Hidrolisado como Fonte de Energia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia-UFU, Uberlândia, 2009.

MWAIKAMBO, L. Y.; BISANDA, E. T. N. The performance of cotton–kapok fabric–polyester composites. **Polymer Testing**, Vol. 18, p. 181-198, 1999.

NASCIMENTO, L. D.; SILVA, P.; MONTEIRO, A. K.; LIMA, E. E.; OLIVEIRA, L. S. C.; SARAIVA, J. P.; MEDEIRO, E. P.; ROSA, M. F. **Perfil lignocelulósico de línter de algodão**. 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, Santa Catarina, 2011.

OLIVEIRA, M. H. (Gerente Setorial de Bens de Consumo Não-Duráveis- Banco Nacional de Desenvolvimento). **Principais Matérias-Primas Utilizadas na Indústria Têxtil**, 1997.

OLIVEIRA R. B.; LIMA E. M. Polímeros na Obtenção de Sistemas de Liberação de Fármacos. **Revista Eletrônica de Farmácia**, Vol. 3, nº 1, p. 29-35, 2006.

OKSMAN, K., Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics. **Cellulose**, Vol. 17, p. 99-643, 2008.

OKSMAN, K.; MATHEW, A. P.; LANGSTROM, R.; NYSTROM, B.; JOSEPH, K. The influence of fibre microstructure on fibre breakage and mechanical

properties of natural fibre reinforced polypropylene. **Composites Science and Technology**, Vol. 69, p. 1847-1853, 2009.

PASSATORE, C. R.; LEÃO A. L., CARVALHO, C. L., ROSA, D. S. **Estudo das propriedades mecânicas em compósitos de polipropileno com reforço de fibras vegetais tipo cambará, coco, sisal e piaçava**. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais (CBCIMAT), Joinville-SC, 2012.

PEPONI, L.; NAVARRO-BAENA, I.; SONSECA, A.; GIMENEZ, E.; MARCOS-FERNANDEZ, A.; KENNY, J. M. Synthesis and characterization of PCL–PLLA polyurethane with shape memory behavior. **European Polymer Journal**, Vol. 49, p. 893-903, 2013.

PEREIRA, H.; GRAÇA, J.; RODRIGUES, J.C. Wood chemistry in relation to quality. **Wood quality and its biological basis**. Ed. Barnett J.R.; Jeronimidis G., CRC Press Oxford, p. 53-86, 2003.

PEREIRA, A. L. S. **Nanocompósitos Baseados em PVOH e Nanocristais de Celulose obtidos de Pseudocaule de Bananeira**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Ceará-UFC, Fortaleza, 2013.

PHAN THE, D.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A.; LUU, D. Biopolymer Interactions Affect the Functional Properties of Edible Films Based on Ágar, Cassava Starch and Arabinoxylan Blends. **Journal of Food Engineering**, Vol. 90, p. 548-558, 2009.

PICCHI, J. B. **Preparo e caracterização físico-química e biológica de um biocompósito à base de celulose associada à própolis**. Dissertação (Mestrado em Ciências), pós-graduação interunidades em bioengenharia - Escola de Engenharia de São Carlos, Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto

e Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, Vol. 16, p. 435-448, 1993.

PONCE, P.; BUENO, V. B.; LUGÃO, A. B. **Filmes Biodegradáveis Produzidos com Poli (caprolactona) (PCL) e Nanopartículas de Prata: Embalagens Ativas para Maçã**. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, 2009.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. Artliber Editora LTDA, São Paulo, 2000.

RAMOS, S. L. F. **Membranas de Policaprolactona Obtidas por Eletrofiação para Utilização em Engenharia Tecidual**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas, 2011.

RAZERA, I. A. T. **Fibras Lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. Tese (Doutorado em Ciências Físico-química), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

ROA, J. P. B.; FAUSTINO, P. B.; MANO, V.; FELIX, E. B.; SILVA, M. E. S. R.; FILHO, J. S. F. Síntese e Caracterização do Copolímero Poli (3-Hidroxi-butirato-co- $\epsilon$ -Caprolactona) a Partir de Poli (3-Hidroxi-butirato) e Poli ( $\epsilon$ -Caprolactona). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 20, nº 3, p. 221-226, 2010.

RODOLFO JUNIOR, A.; JOHN, V. M. Desenvolvimento de PVC Reforçado com Resíduos de Pinus para Substituir Madeira Convencional em Diversas Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 16, nº 1, p. 1-11, 2006.

RONQUI, C. L.; JESUS, R. C.; MEI, L. H. I. **Estudo para Estabelecimento das Melhores Condições de Processamento do PHB e de suas Blendas com Fibras Naturais à Base de Sisal.** Anais do VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005.

ROSA, D. S.; GUEDES, C. G. F.; BARDI, M. A. G. Evaluation of thermal, mechanical and morphological properties of PCL/CA and PCL/CA/PE-g-GMA blends. **Polymer Testing**, Vol. 26, p. 209-215, 2007.

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

ROSA, S. M. L. **Isolamentos de Nanocristais de Celulose de Resíduos Agrícolas e Emprego em Nanocompósitos de Polipropileno.** Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

RUDNICK, E. **Compostable Polymer Materials.** 1<sup>a</sup> ed. Oxford: Elsevier, 2008.

SAHA, P.; MANNA, S.; SEN, R.; ROY, D.; ADHIKARI, B. Durability of lignocellulosic fibers treated with vegetable oil-phenolic resin. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 87, p. 1628-1636, 2012.

SALIBA, E. O. S.; SERGIO, N. M. R.; MORAIS, S. A. L.; VELOSO, D. P. Ligninas – Métodos de Obtenção e Caracterização Química. **Ciência Rural**, Vol. 31, nº5, p. 917-928, 2001.

SANTOS, C. P.; REIS, I. N.; MOREIRA, J. E. B.; BRASILEIRO, L. B. Papel como se fabrica?. **Química Nova na Escola**, nº 14, 2001.

SANTOS, A. M. **Estudo de Compósitos Híbridos Polipropileno/Fibras de Vidro e Coco para Aplicações em Engenharia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SANTOS, A. S. **Estudo da viabilidade de aplicação de fibras da pupunheira (*Bactris gasepaes* H. B.K) como alternativa à fibra de vidro no desenvolvimento de produtos**. Dissertação (Mestrado em Saúde e Meio Ambiente), Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2007.

SANTOS, E. F.; MORESCO, M.; ROSA, S. M. L.; NACHTIGALL, S. M. B. Extrusão de Compósitos de PP com Fibras Curtas de Coco: Efeito da Temperatura e Agentes de Acoplamento. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 20, nº 3, p. 215-220, 2010.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da Palha de Cana-de-açúcar para a Produção de Etanol. **Química Nova**, Vol. 35, nº 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, R. M. **Extrusão e Caracterização de Nanocristais de Celulose a Partir de Folhas de Abacaxi**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

SAPUAN, S. M.; LEENIE, A.; HARIMI, M. BENG, Y. K. Mechanical properties of woven banana fibre reinforced epoxy composites. **Materials and Design**, Vol. 27, p. 689-693, 2006.

SCHNIEWIND, A.P.; BERNDT, H. The composite nature of wood. **Wood structure and composition**, Ed: Lewin, M.; Goldstein, I.S.; Dekker, M. INC. Vol. 11, p. 435-476, 1991.

SCHROETER, J. Creating the framework for a widespread use of biodegradable polymers (standardization, labeling, legislation, biowaste management). **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 59, p. 377-381, 1998.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN JR, A. E.; CONRAD, C. M. **Textile Research Journal**, p. 786, 1959.

SENIUK, A. C. V. **Caracterização físico-química de materiais baseados em celulose**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Belo Horizonte, 2008.

SGRICCIA, N.; HAWLEY, M.C.; MISRA, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. **Composites, Part A**, Vol. 39, p. 1632-1637, 2008.

SHI, N.; SHANNON, T.G.; PELKY, E. Novel use of waste keratin and cotton linter fibers for prototype tissue papers and their evaluation. **BioResources**, Vol. 5, nº 3, p. 1425-1435, 2010.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, Vol. 32, nº 3, p. 661-671, 2009.

SILVA, L. C. A. **Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos à Base de Polihidroxialcanoato/Atapulgita**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Sergipe- UFS, São Cristóvão, 2010a.

SILVA, T. R. G. **Obtenção de filmes poliméricos a partir de nanocompósitos poliamida 6/argila bentonítica**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2010b.

SILVA, F. M. **Desenvolvimento, Caracterização e Estudo Pré-Clínico de Dispositivos Implantáveis Biocompatíveis Baseados no Polímero Poli(ε-**

**caprolactona**). Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN, São Paulo, 2011.

SIRVIO, J. A.; KOLEHMAINEN, A.; LIIMATAINEN, H.; NIINIMAKI, J.; HORMI, O. E. O. Biocomposite cellulose-alginate films: Promising packaging materials. **Food Chemistry**, Vol. 151, p. 343-351, 2014.

SOARES, S.; CAMINO, G.; LEVCHIK, S. Effect of metal carboxylates on the thermal decomposition of cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 62, p. 25-31, 1998.

SOLOMÃO, Z. **Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos de Poli ( $\epsilon$ -Caprolactona) (PCL) E B-Fostato Tricálcico (B-TCP) para uso em Biomateriais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2011.

SPINACÉ, M. A. S.; JANEIRO, L. G.; BERNARDINHO, F. C.; GROSSI, T. A.; DE PAOLI, M-A. Poliolefinas Reforçadas com Fibras Vegetais Curtas: Sisal vs. Curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 21, nº 3, p. 168-174, 2011.

SUTHERLAND, L. S.; SHENOI, R. A.; LEWIS, S. M. Size and scale effects in composites: I. Literature review. **Composites Science and Technology**, Vol. 59, p. 209-220, 1999.

TAHERZADEH, M.; KARIMI, K. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. **Bioresources**, Vol. 2, p. 472-499, 2007.

TAKAGI, H.; ASANO, A. Effects of processing conditions on flexural properties of cellulose nanofiber reinforced "Green" composites. **Composites: Part A**, Vol. 39, p. 685-689, 2008.

TAIPINA, M. O. **Nanocristais de Celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície.** Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

TAVARES, V. A. C. D. B. **Matrizes de Policaprolactona e Quitosano para aplicação em Engenharia de Tecidos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica), Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) e a Universidade Nova de Lisboa (UNL), 2011.

TEODORO, K. B. R.; CAMPOS, A.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; WOOD, D.; WILLIAMS, T.; MATTOSO, L. H. C. **Influência da Nanocarga nas Propriedades Mecânicas e Biodegradação de Nanocompósitos TPS/PCL/Nanofibras de Sisal.** VII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, Embrapa Instrumentação, São Carlos, 2013.

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 12, nº 4, p. 228-239, 2002.

VERTUCCIO, L.; GORRASI, G.; SORRENTINO, A.; VITTORIA, V. Nano clay reinforced PCL/starch blends obtained by high energy ball milling. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 75, p. 172-179, 2009.

VIANNA, W. L.; CORREA, C. A.; RAZZINO, C. A. Efeitos do Tipo de Poliestireno de Alto Impacto nas Propriedades de Compósitos Termoplásticos com Farinha de Resíduo de Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 14, nº 5, p. 339-348, 2004.

VIEIRA, R. M.; BELTRÃO, N. E. M.; LIMA, R. L. S.; LEÃO, A. B. Produção de sementes do algodoeiro. In: BELTRÃO, N. E. de M.; AZEVEDO, D. M. P. (Ed.).

**O Agronegócio do Algodão no Brasil.** Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica. Cap. 17, p. 509-533, 2008.

VIEIRA, M. M. G. **Desenvolvimento de Compostos Poliméricos Biodegradáveis Modificados com Cargas e Fibras Naturais Vegetais.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos- UFSCAR, São Carlos, 2010.

VOGELSANGER, N.; FORMOLO, M. C.; PEZZIN, A. P. T.; SCHNEIDER, A. L. S.; FURLAN, S. A.; BERNADO, H. P.; PEZZIN, S. H.; PIRES, A. T. N.; DUEK, E. A. R. Blendas Biodegradáveis de Poli (3-Hidroxi-butirato)/Poli ( $\epsilon$ -Caprolactona): Obtenção e Estudo da Miscibilidade. **Materials Research**, Vol. 6, Nº 3, p. 359-365, 2003.

WITT, U.; EINIG, T.; YAMAMOTO, M.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W. D.; MULLER, R. J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemospher**, Vol. 44, p. 289-299, 2001.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L.; Polymer blends and composites from renewable resources; **Progress in Polymer Science**, Vol. 31, p. 576-602, 2006.

ZHAO, H.; KWAK, J. H.; ZHANG, C.; BROWN, H. M.; AREY, B. W.; HOLLADAY, J. E. Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 68, nº 2, p. 235-241, 2007.

ZIMMERMANN, M. V. G.; TURELLA, T. C.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Influência do Tratamento Químico da Fibra de Bananeira em Compósitos de Poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem Agente de Expansão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 24, nº 1, p. 58-64, 2014.