



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE  
MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE  
POLIHIDROXIBUTIRATO E WHISKER DE  
CELULOSE**

**Meriane Cristine dos Santos**

**Belo Horizonte-MG  
2010**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE  
MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE  
POLIHIDROXIBUTIRATO E WHISKER DE  
CELULOSE**

**Meriane Cristine dos Santos**

Monografia apresentada ao Curso de  
Química Tecnológica do CEFET-MG como  
parte das exigências da disciplina Trabalho  
de Conclusão de Curso II (TCC II).

**Orientador:** Prof. Dr. Patterson Patrício de  
Souza

**Banca Examinadora:**

**Prof. Dr. Patterson Patrício de Souza(orientador)**

**Profª Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio**

**Profª Dra. Mercês Coelho da Silva**

**Monografia aprovada em \_\_\_ de \_\_\_\_\_de 2010**

**Belo Horizonte-MG**

**2010**

Aos meus pais, José Antônio e Miriam, pelo amor incondicional, pela compreensão, pelo apoio de todas as formas imagináveis e pelas lições de vida ensinadas. Os seus ensinamentos eu jamais poderia aprender em qualquer faculdade.

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família e meu noivo pelo apoio, compreensão e por acreditarem em mim.

Aos professores Dr. Patterson Patrício de Souza e Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício pela dedicação, amizade e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Rodrigo Oréfice por ter cedido espaço e equipamentos, no LEPCOM, para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos pela ajuda e pelas horas de agradável convivência.

Ao CEFET- MG pela oportunidade de realização do curso.

## RESUMO

O consumo cada vez maior de materiais poliméricos tem como desvantagens a quantidade de resíduos gerada e a fonte de matéria prima não renovável, o petróleo. Os polímeros biodegradáveis obtidos de fontes renováveis são uma solução para estes problemas. O poli-3-hidroxi-butarato (PHB) é um polímero natural biodegradável. Os whiskers de celulose são fibras cristalinas de dimensões nanométrica, também biodegradáveis, extraídas de fontes celulósicas, que podem ser usado como carga na produção de compósitos. Como são obtidos de recursos renováveis, são materiais atrativos devido à disponibilidade difundida e ao baixo custo. Os compósitos têm sido utilizados amplamente em várias aplicações devido suas propriedades mecânicas e térmicas melhoradas em relação aos polímeros puros. Os nanocompósitos se diferenciam dos compósitos convencionais pois as dimensões nanométricas das cargas podem determinar algumas propriedades. O objetivo deste trabalho é desenvolver um material nanocompósito com a incorporação de whisker de celulose na matriz polimérica de PHB para obter um material biodegradável com propriedades mecânicas melhoradas. Foi preparada uma dispersão de whisker de celulose em polietilenoglicol (PEG). As amostras foram preparadas via casting usando o clorofórmio como solvente do PHB adicionando a dispersão de whisker em PEG. Foram preparadas amostras na concentração de 0; 0,15; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5; 3,0 e 5,0% m/m de whisker e 10,0% de PEG. Foram feitas análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho, ensaio mecânico de tração e imagens por microscopia eletrônica de varredura. O compósito PHB/PEG/CNW apresentou um aumento da estabilidade térmica e da deformação mecânica com a adição de whisker de celulose. Obteve-se 300% de deformação do compósito na concentração de 3,0% de whisker de celulose. Com a concentração de 5,0% o compósito já se encontra saturado. Houve uma diminuição do índice de cristalinidade relativa do compósito com a adição de whisker.

**Palavras Chaves:** Poli-3-hidroxi-butarato, whisker de celulose, nanocompósito, dispersão de whisker de celulose

## LISTA DE ABREVIATURAS

PHB - polihidroxitirato

PVC - policloreto e vinila

PAN – poliacrilo nitrila

PET - polietileno teraftalato

L - comprimento

D - diâmetro

ASTM - American Society for Testing and Materials

TG – Transição vítrea

PEG – Polietilenoglicol

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

PHAs- polihidroxicanoatos

ATR- Reflectância total atenuada

CNW – Nanowhisker de celulose

PHBV- Polihidroxitirato- co-valerato

HV- Hidroxivalerato

POE- Poli (oxietileno)

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 - Polímero de cadeia linear.
- FIGURA 2 - Polímero de cadeia ramificada.
- FIGURA 3 - Tipos de arquitetura de cadeia ramificada.
- FIGURA 4 - Polímero de ligações cruzadas.
- FIGURA 5 - Copolímero aleatório.
- FIGURA 6 - Copolímero Alternado.
- FIGURA 7 - Copolímeros em bloco.
- FIGURA 8 - Copolímero grafitizado.
- FIGURA 9 - Polímero de estrutura semi- cristalina (a) e amorfa (b).
- FIGURA 10 - Estrutura química do poli( $\beta$  - hidroxibutirato) (PHB).
- FIGURA 11 - Estrutura da celulose.
- FIGURA 12 - Transformação da celulose nativa em vários polimorfos.
- FIGURA 13 - Estruturas propostas para a celulose nativa: (a) Triclínica,  $I_a$ , e (b) Monoclínica.
- FIGURA 14 - Estrutura da celulose I com as principais interações intermoleculares  $O6-H \rightarrow O3$  (verde) e interações intramoleculares  $O3-H \rightarrow O5$  (preto).
- FIGURA 15 - Imagens de fratura de MEV para a blenda PHB/PEG (a) e o compósito PHB/PEG/CNWs.
- FIGURA 16 - Ampliação da região entre  $1550$  e  $1000\text{cm}^{-1}$  do espectro FTIR do compósito PHB/PEG/CNW.
- FIGURA 17 - Curva termogravimétrica do compósito de PHB/PEG/CNW.
- FIGURA 18 - Imagens de fratura de MEV para a blenda PHB/PEG (a) e o compósito PHB/PEG/CNWs.
- FIGURA 19 - % de Deformação X concentração de CNW.

## LISTA DE TABELAS



TABELA 1- Bandas do espectro na região do infravermelho identificadas

TABELA 2- Índice de cristalinidade relativo

TABELA 3- Tensão máxima e deformação com o aumento da concentração de whisker

## **SUMÁRIO**

A tabela de conteúdo está vazia porque nenhum dos estilos de parágrafo selecionados no Inspetor de Documento está sendo usado no documento.

# 1 INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos tiveram o auge da sua descoberta no século XX e desde então existem pesquisas visando a melhora de suas propriedades. São muito utilizados devido sua versatilidade, por serem leves, bons isolantes térmico-acústicos, maus condutores de eletricidade, resistentes ao calor, quimicamente inertes, propriedades mecânicas como flexibilidade, além de apresentarem um custo baixo. Devido as suas características favoráveis, possui grande variedade de aplicações como por exemplo: utensílios domésticos, brinquedos, peças automotivas, peças de equipamentos eletrônicos, calçados, embalagens, pisos, revestimentos e até mesmo em medicina como próteses (Piatti and Rodrigues 2005; Borschiver 2008).

Uma maneira de aperfeiçoamento dos polímeros são os materiais compósitos. Estes têm sido utilizados amplamente em várias aplicações. Suas propriedades mecânicas e térmicas, muitas vezes são melhoradas em relação aos polímeros puros. A baixa densidade quando comparada aos aços, permitiram a substituição com sucesso aços pelos compósitos. Os compósitos são formados por duas ou mais fases, denominadas matriz, fase contínua e carga, fase dispersa. Uma característica importante que possuem é a facilidade de ajustar as propriedades e comportamento com mudanças na concentração, tamanho, forma, orientação e composição do reforço na matriz polimérica. Os nanocompósitos se diferenciam dos compósitos convencionais pois as dimensões nanométricas das cargas podem determinar algumas propriedades. Apesar de suas diversas vantagens com o consumo cada vez maior destes materiais, dois problemas envolvem o uso de polímeros: o primeiro é relacionado a matéria prima pois é proveniente principalmente de uma fonte não renovável, o petróleo. O segundo problema é a quantidade de resíduos gerada associado ao elevado tempo de degradação. (Borschiver 2008).

Os polímeros biodegradáveis, vem sendo aplicados na substituição daqueles de origem petroquímica, visando minimizar os impactos ambientais. Os bioplásticos (plásticos obtidos a partir de fontes renováveis, como o amido de milho e o etanol de cana-de-açúcar), e os plásticos que incorporam elementos que aceleram o processo de degradação, são

exemplos de alternativas ao uso das resinas plásticas de origem petroquímica (ABDI 2008). Com boa receptividade do mercado, em tempos em que se exige ser ecologicamente correto, o polímero biodegradável se torna um produto desejável para o uso em vários setores das indústrias.

O PHB é um polímero natural que possui a propriedade de biodegradação. Os whiskers de celulose são fibras cristalinas de dimensões nanométrica, também biodegradáveis, extraídas de fontes celulósicas que podem ser usados como carga para produção de nanocompósitos. Como são obtidos de recursos renováveis, tornam-se materiais atrativos devido à disponibilidade difundida e ao baixo custo.

Este trabalho consiste no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis com propriedades melhoradas com a inserção de whiskers de celulose em uma matriz polimérica de polihidroxibutirato.

## **.1 Objetivo Geral**

Desenvolver um nanocompósito com a inserção de whiskers de celulose em uma matriz polimérica de polihidroxibutirato visando a obtenção de um material biodegradável com propriedades mecânicas melhoradas.

## **.2 Objetivos Específicos**

- Testar a hipótese que os whiskers de celulose podem funcionar como agente de reforço para modificar as propriedades do polihidroxibutirato.
- Testar a hipótese de que os whiskers de celulose podem ser dispersos em polietilenoglicol.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2.1 Polímeros

### 2.1.1 Histórico Geral

Os primeiros polímeros usados pelo homem eram produtos naturais, como o algodão, o amido e lã (Sperling 2006). Os materiais resinosos e graxas eram usados pelos egípcios desde a Antiguidade, para carimbar, colar e vedar vasilhames (Canevarolo Jr. 2002). Na era dos descobrimentos, século XVI, espanhóis e portugueses tiveram contato com o látex, extraído de uma árvore natural das Américas (*Havea Brasiliensis*). Após a coagulação e secagem, apresentava características interessantes como flexibilidade e elasticidade, mas apesar disso sua utilização foi bastante restrita. Mais tarde, em 1939, foi descoberta a vulcanização da borracha por Charles Goodyear, feita com enxofre e que conferia ao material características de elasticidade, durabilidade e retirava o aspecto pegajoso.

Os cientistas da época pensavam se tratar de colóides, mas em 1920, Hermann Staudinger, propôs a teoria da macromolécula, que podiam resultar de um encadeamento de 10.000 ou mais átomos de carbono (Mano 1991; Canevarolo Jr. 2002). Como era um produto que apresentava pequenas unidades de repetição estrutural, foi denominado de *polímero* (Mano 1991).

O século XX foi o auge da produção de polímeros sintéticos. O primeiro polímero totalmente sintético foi uma resina fenólica produzida pela reação do fenol e formaldeído, que leva o nome de baquelite., descoberta em 1912 por Leo Baekeland. Em 1929, nos EUA, Carothers formalizou as reações de condensação que deram origem aos poliésteres e às poliamidas, esta última denominada mais tarde de Nylon (Canevarolo Jr. 2002). Os cientistas daquela época não entendiam como funcionavam as relações das estruturas químicas e as propriedades físicas dos materiais. Estes novos materiais apresentavam propriedades diferentes do que já era conhecido, possuindo, então, potencial de serem usados em novos produtos (Sperling 2006). Substituindo os fios de seda o Nylon foi usado para confecção de meias femininas sintéticas e ganhou mercado em 1938. O Teflon foi descoberto neste mesmo ano, Roy Plunkett observou um pó branco formado dentro em um cilindro que continha gás tetrafluoreto de

etileno. Devido sua estabilidade térmica foi usado para recobrimento antiaderente de formas de bolo (Canevarolo Jr. 2002).

Atualmente os polímeros estão sempre presente na via moderna. O seu uso e comercialização têm sido muito difundido devido suas características que são interessantes para várias aplicações. Os polímeros foram usados para substituir madeiras, cerâmicas, metais e vidros (Mano 1991; Oréfice 2006). A aplicabilidade destes materiais pode ser notada em vários tipos de produtos desde embalagens, utensílios domésticos, em peças e acessórios automobilísticos, eletroeletrônicos e até na área biomédica na confecção de próteses.

## **.1 Conceito e estrutura dos polímeros**

A palavra polímero é derivada do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidades de repetição). Os polímeros são tipos de macromoléculas cuja estrutura consiste na ligação covalentes de unidades fundamentais, chamadas meros, que se repetem formando longas cadeias (Canevarolo Jr. 2002; Oréfice 2006).

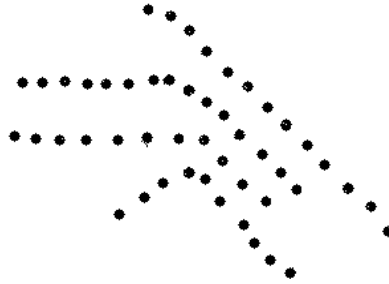
Os monômeros são a matéria prima para produção de polímeros. Eles devem possuir ao menos duas funcionalidades para proporcionar o crescimento da cadeia. A funcionalidade é o numero de pontos reativos presentes em uma molécula. Podem ser grupos funcionais reativos como por exemplo ácidos e alcoóis, que em condições propícias podem reagir entre si, ou duplas ligações que proporcionam o crescimento da cadeia. É importante que os grupos reativos não apresentem impedimento estérico para a propagação da cadeia. As ligações intramoleculares determinam a estrutura química e o tipo de cadeia polimérica, influenciam na rigidez/flexibilidade da cadeia assim como na sua estabilidade térmica. (Canevarolo Jr. 2002).

As cadeias poliméricas interagem entre si por ligações de hidrogênio, interação do tipo dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido. As forças intermoleculares determinam a maioria das propriedades físicas do polímero como temperatura de fusão cristalina, solubilidade, cristalinidade, difusão, permeabilidade, deformação e escoamento. Quanto mais forte esta

interação mais difícil se tornam os eventos de separação e fluxo de uma cadeia sobre a outra (Canevarolo Jr. 2002).

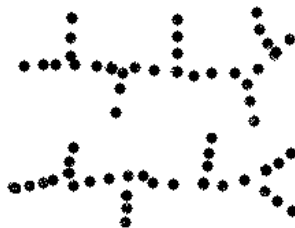
Quanto ao tipo de cadeia os polímeros podem ser classificados em:

- Cadeias lineares: Originada a partir de um reagente com funcionalidade igual a 2, levando a formação de entidades unidimensionais representada na Figura 1.

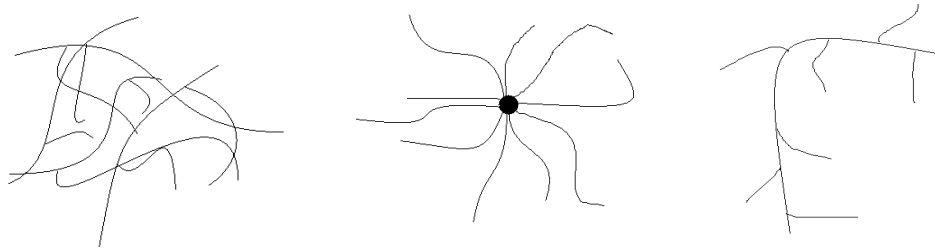


**Figura 1:** Polímero de cadeia linear

- Cadeias ramificadas: Quando da cadeia principal partem prolongamentos ou braços, formados pelo mesmo mero como mostra a Figura 2. Estes braços alteram o empacotamento das cadeias e conseqüentemente sua cristalização. As cadeias ramificadas podem possuir vários tipos de arquitetura. As principais são:
  - Aleatória: Ramificações de vários tamanhos (longos ou curtos) da mesma unidade de repetição. (Figura 3a)
  - Estrelada ou radial: Cadeia formada de vários braços a partir de um ponto centra, formando uma estrela ( Figura 3b)
  - Pente: Quando da cadeia principal partem braços de tamanho fixo. (Figura 3c)



**Figura 2:** Polímero de cadeia ramificada



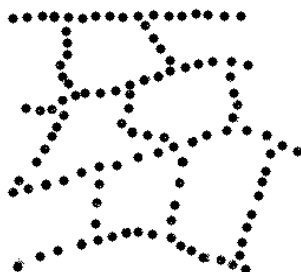
a) aleatória

b) radial

c) Pente

**Figura 3:** Tipos de arquitetura de cadeia ramificada

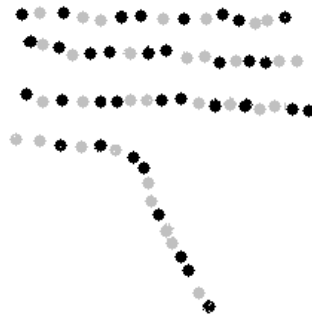
- Ligações cruzadas ou ligação reticulada: é necessário um monômero com funcionalidade maior que 2, permitindo assim o crescimento da cadeia em varias direções que eventualmente originam braços interconectados. Quando ocorre uma ligação primária entre uma cadeia principal e a ramificação de outra cadeia tem-se a ligação cruzada. (Figura 4)



**Figura 4:** Polímero de ligações cruzadas

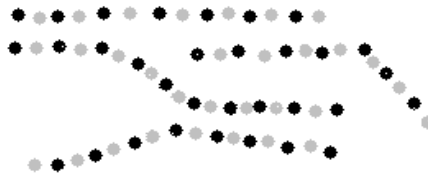
- Copolímeros: São polímeros constituídos de diferentes unidades de repetição. Podem ser:
  - Aleatórios ou Estatísticos: Não há uma seqüência definida para disposição dos meros. (Figura 5)





**Figura 5:** Copolímero aleatório

- Alternado : Os diferentes meros se dispõem de maneira alternada (Figura 6)



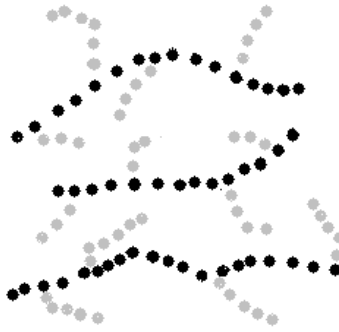
**Figura 6:** Copolímero Alternado

- Em Bloco: Há uma seqüência de grandes blocos de meros se alternando com seqüências grandes do outro mero. (Figura 7)



**Figura 7:** Copolímeros em bloco

- Grafítizado ou enxertado: Blocos de homo polímeros são inseridos como braços de uma cadeia linear. (Figura 8)



**Figura 8:** Copolímero grafítico

Dependendo do tipo de monômero podemos dividir os polímeros em três grandes classes: plásticos, borrachas e fibras.

Os plásticos são materiais poliméricos sólidos na temperatura ambiente. Estes podem ser divididos em Termoplásticos e Termorrígidos. Os termoplásticos podem ser amolecidos e fluem com o aumento da temperatura, podendo ser moldados nestas condições com a aplicação de pressão. Este comportamento possibilita a produção em larga escala de artefatos com a moldagem por injeção. Após a moldagem e o resfriamento da peça, se solidifica adquirindo a forma do molde. Devido sua propriedade de amolecer com o aquecimento este tipo de material pode ser reciclado. Exemplos deste tipo de plásticos são o polietileno, polipropileno e o PVC (policloreto de vinila). Os termorrígidos ou termofixos, não amolecem com o aumento da temperatura pois possuem ligações cruzadas entre as cadeias que uma vez solidificado, esta ligação não pode ser rompida. A elevação contínua da temperatura provoca a degradação ou queima do material antes que qualquer alteração em suas propriedades seja observada. Por isso são insolúveis, infusíveis e não recicláveis. Exemplos desta classe de polímeros são borrachas vulcanizadas, hidrogeis, resinas epóxicas (araldite) e fenólicas (baquelite) (Canevarolo Jr. 2002; Oréfice 2006).

As borrachas pertencem à classe dos elastômeros. Os elastômeros quando lhes é aplicada uma tensão podem se deformar no mínimo duas vezes seu comprimento a temperatura ambiente e retornam ao comprimento original quando cessa a tensão aplicada sobre eles. Possuem cadeias flexíveis amarradas umas as outras (Canevarolo Jr. 2002; Oréfice 2006).

As fibras são termoplásticos orientados que satisfazem a condição geométrica onde razão comprimento por diâmetro  $(L)/ (D) \geq 100$ . A orientação das cadeias é feita de modo forçado por fiação, tornando possíveis de ser usados na forma de fios. Alguns exemplos são as fibras de nylon, de poliacrilonitrila (PAN) e do poliéster PET (Canevarolo Jr. 2002).

## **.2 Cristalinidade dos polímeros**

A estrutura do estado sólido consiste no modo como as cadeias estão empacotadas. Os arranjos das cadeias podem estar desordenados, formando a parte amorfa, ou organizados, regular e repetitivo, definindo a parte cristalina. A estrutura do polímero é formada de regiões amorfas e cristalinas. Os cristalitos são segmentos moleculares de diferentes cadeias, alinhados paralelamente uns aos outros numa ordem tridimensional, assim, uma mesma cadeia pode participar de vários cristalitos. Os domínios cristalinos do polímero, denominados cristalitos, contem imperfeições e estão interconectados com a parte amorfa. A análise da Figura 9 permite verificar que não há divisão clara entre regiões cristalinas e amorfas.

Os processos de cristalização dos polímeros são restringidos por fenômenos governados pela cinética. O estado cristalino é energeticamente favorável, entretanto, as macromoléculas apresentam pequena mobilidade o que dificulta a acomodação rápida em sítios regularmente distribuídos no espaço.

A maioria das propriedades dos polímeros depende do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior o grau de cristalinidade maior a rigidez, a resistência química, a densidade e menor a resistência ao impacto, alongação e claridade óptica (Canevarolo Jr. 2002; Oréfice 2006)..

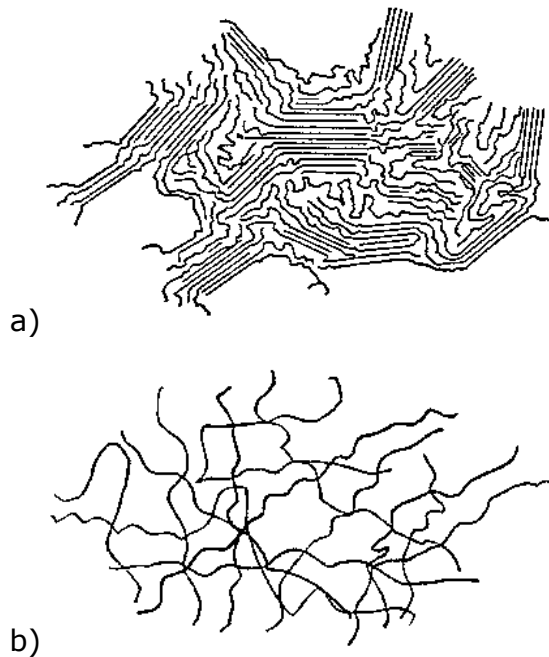
O grau de cristalinidade depende de vários fatores. Estes fatores são aqueles capazes de modificar a forma de empacotamento dos polímeros. Alguns fatores que dificultam a cristalização são:

- estrutura química com ramificações
- configuração cis das dupla ligações
- a rigidez da cadeia principal

- a presença de aditivos e impurezas

Fatores que contribuem para um maior grau de cristalização são:

- estrutura química linear da cadeia
- configuração *trans* das duplas ligações
- alta mobilidade da cadeia principal



**Figura 9:** Polímero de estrutura semi-cristalina (a) e amorfa (b)

## **.1 Fontes de matéria prima**

### **.1.1 Produtos Naturais**

Os produtos naturais são encontrados na natureza na forma de macromoléculas como por exemplo os carboidratos. Distingue-se dos

polímeros sintéticos por apresentar cadeias de mesmo tamanho, elevada especificidade e organização molecular (Canevarolo Jr. 2002; Oréfice 2006).

A celulose é um carboidrato presente em quase todos os vegetais que apresenta uma estrutura química constituída de unidades de glicose ligadas por átomos de oxigênio, formando uma longa cadeia. A borracha Natural, encontrada no látex da seringueira como emulsão de borracha e água também é um exemplo de polímero natural (Canevarolo Jr. 2002).

### **.1.2 Petróleo**

Com a destilação fracionada do óleo cru obtém como um dos produtos o nafta. Esta é a fração interessante para a fabricação de polímeros. Após o craqueamento térmico do nafta tem-se então molécula insaturadas como o etileno, propileno, butadieno, buteno e isobuteno, etc, Estes são os monômeros, a matéria prima para produção de polímeros via reações de polimerização (Canevarolo Jr. 2002; Oréfice 2006).

## **.4 Polímeros biodegradáveis e Biodegradação**

Segundo a American Society for Testing and Materials (ASTM) Polímeros biodegradáveis são materiais que sofrem cisão da ligação no esqueleto da cadeia carbônica através de forças físicas, químicas e biológicas do ambiente, a uma taxa que leva a fragmentação ou desintegração do polímero (Oréfice 2006).

A biodegradação é um processo natural pelo qual produtos químicos orgânicos no ambiente são convertidos em compostos mais simples, como CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub>, água e biomassa (Franchetti 2006). Quando um agente biológico usa um material como nutriente, este material pode ser chamado de biodegradável. Para isso estes microorganismos devem produzir enzimas adequadas para promover a quebra das ligações químicas da cadeia principal do polímero. Para que ocorra a biodegradação é necessário ter as condições adequadas de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio (Oréfice 2006; D´Paoli 2008).

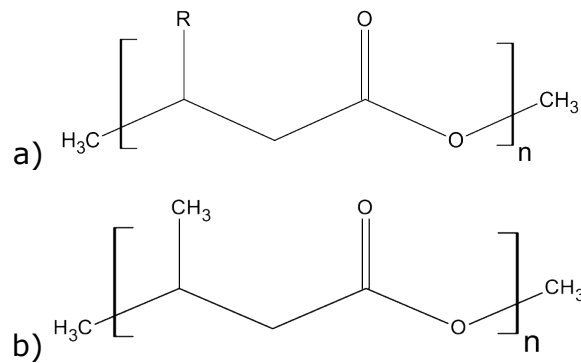
Os polímeros biodegradáveis apresentam ligações hidrolisáveis ao longo da cadeia alifática (Franchetti 2006) , como por exemplo amidas, éster e uréia. A hidrólise é a enzima dos microrganismos que catalisa a hidrólise de ligações. Para que o polímero sintético seja biodegradável por catálise enzimática, a cadeia polimérica deve ser flexível o suficiente para se encaixar no sítio ativo das enzimas, por isso os poliésteres alifáticos podem se prontamente degradado por sistemas biológicos enquanto o PET, poli (tereftalato etileno), mais rígido, é praticamente inerte a catálise enzimática de hidrólise (Oréfice 2006).

Os polímeros biodegradáveis naturais são formados durante o ciclo de crescimento de um microorganismo vivo. As reações do monômero ativado, catalisadas por enzimas, promovem o aumento da cadeia polimérica. Dentre os polímeros biodegradáveis naturais tem-se: Polissacarídeos (celulose, amido e em especial carboidratos mais complexos como quitosana, quitinas e xantanas), polipeptídios naturais (gelatina) e os poliéster bacterianos: (PHA) (polihidroxiálconoatos) (Franchetti 2006).

Os materiais poliméricos biodegradáveis podem ser aplicados em diversas áreas como por exemplo: encapsulamento de sementes, liberação controlada de defensivos agrícolas, recobrimento de plantações, contenção de encostas para evitar erosão e, principalmente, embalagens descartáveis (D´Paoli 2008).

#### **.4.1 Polihidroxibutirato (PHB)**

O principal representante dos polihidroxiálconoatos (PHAs) é o poli ( $\beta$  - hidroxibutirato) (PHB) (Franchetti 2006), é o mais encontrado na natureza e o que apresenta estrutura química mais simples dos PHAs. É um derivado do ácido 3- hidroxibutírico (3- hidroxibutanóico). A Figura 10 mostra a estrutura química do PHA (a) e PHB (b). (Machado 2008).



**Figura 10** : Estrutura química dos PHAs (a) e do PHB (b)

O PHB é produzido pela fermentação bacteriana para atuar como reserva para obtenção de carbono ou como fonte de energia. O polímero é acumulado na forma de grânulos no interior da célula bacteriana para que haja um suprimento de energia caso faltem elementos essenciais para sua sobrevivência no ambiente. Várias bactérias podem produzir este polímero por fermentação. Dentre elas a *Waustersia eutropha* que pode possuir 90% do seu peso seco como polímero, a bactéria *B. magaterium* podem conter 44% do seu peso seco. A síntese e incorporação dos monômeros depende de condições adequadas, tal com fornecimento de substrato adequado que possa ser convertido em monômero e a presença da enzima PHA sintase para a síntese da cadeia polimérica. (Bohmet 2002, Lenz 2005, LIMA 2001).

O PHB é um poliéster linear saturado, totalmente biodegradável. Possui temperatura de fusão de 180°C e temperatura de transição vítrea (TG) de 5°C (Franchetti 2006; D'Paoli 2008). Sua principal desvantagem é a baixa estabilidade térmica. Não é solúvel em água, mas é solúvel em alguns solventes apolares como o clorofórmio. Possui tensão máxima na ruptura 40 MPa, e alongamento na ruptura de 4%. É um material semicristalino com alta cristalinidade o que o torna extremamente quebradiço. Esta característica juntamente com a baixa estabilidade térmica dificulta seu processamento, limitando seu uso como plástico comercial (Canevarolo Jr. 2002; Machado 2008).

Diferente dos polímeros sintéticos, o PHB não possui nenhum resíduo de catalisador. No Brasil o PHB é produzido com o nome comercial de Biocycle (D'Paoli 2008; Machado 2008). A síntese biológica confere ao PHB uma regularidade estereoquímica. Possui cadeias lineares e todos os

centros quirais possuem configuração estereoquímica R. Isto implica que o mesmo seja perfeitamente isotático. (Koning 1995; Machado 2008)

O PHB usados para fabricação de embalagens para produtos de limpeza e higiene, cosméticos, produtos farmacêuticos e na medicina como próteses ósseas, cápsulas que liberam gradativamente o medicamento na corrente sanguínea, por ser biocompatível (Borschiver 2008).

O PHB a uma temperatura acima de 170°C desprende um odor marcante de ácido crotônico ( ácido 2-butenóico), como produto de degradação do PHB (Koning 1995). O PHB é totalmente degradado em análise térmica tanto em atmosfera inerte ou oxidante, pois sua degradação térmica ocorre sem a participação do oxigênio atmosférico. ( Quental 2001)

Rosa e colaboradores (Rosa 1999) avaliaram as propriedades térmicas do PHB processado. Os resultados da análise térmica mostraram que a temperatura de fusão não sofreu variação significativa, mas a entalpia de fusão apresentou variação significativa de 104,9 j/g para o PHB e 86,2 j/g para o PHB processado. Houve ainda um decréscimo no grau de cristalinidade do material de 71,9% para 58,1%. Durante o processamento a temperatura acima de 170°C ocorre a degradação do material o que acarreta na diminuição do grau de cristalinidade do mesmo. Segundo os autores este decréscimo na fase cristalina do material pode aumentar sua deformação e estabilidade, diminuir sua densidade, dureza e resistência mecânica.

A incorporação de monômeros de 3-hidroxicaprolato (HV) nas cadeias do PHB foi feita por Koning (Koning, 1995). Com a adição de nutrientes específicos na cultura de bactérias foi possível desenvolver o copolímero contendo de 5 a 20% de HV. A inserção de HV na matriz polimérica ocasionou numa diminuição da taxa de cristalização do copolímero, correspondendo a um decréscimo na nucleação e na velocidade do crescimento de cristais. Propriedades mecânicas do material como o módulo de elasticidade e a resistência mecânica diminuíram com o aumento de HV enquanto a deformação aumentou (Koning 1995).

Segundo Bhardwaj (Bhardwaj, 2006) copolímero baseados em PHB podem superar as deficiências do mesmo, como, por exemplo, o PHBV, que apresenta maior flexibilidade e ponto de fusão mais baixo que em relação ao homopolímero PHB. Compósitos formam preparados pelos autores a



partir de PHBV e fibras de celulose recicladas. Estas fibras são uma mistura de fibras recuperadas de jornais, revistas ou papel Kraft. A incorporação das fibras celulósicas no PHBV resultou em um aumento da temperatura de transição vítrea, devido ao impedimento causado pela estrutura rígida da fibra reciclada de celulose à mobilidade das cadeias poliméricas do PHBV. Nos ensaios mecânicos o módulo de elasticidade aumento de 1GPa para 3,2GPa para o compósito com 40% de fibra de celulose.

Rosa e colaboradores (Rosa, 2001) adicionaram amido na matriz polimérica de PHB. Com a incorporação do amido nos polímero puro ocorreu mudança na morfologia do material. O aumento da quantidade de amido incorporado ao polímero ocasionou na redução na sua propriedade mecânica. Através das imagens de MEV verificou a incompatibilidade do amido e do PHB, o que influenciou na redução das propriedades mecânicas.

Compósitos poliméricos de PHB e farinha de celulose nas proporções de 10% e 40% foram preparados por Caraschi e colaboradores (Caraschi, 2002). A farinha de madeira adicionada a PHB resultou em materiais com menor resistência química, maior taxa de absorção de umidade e maior velocidade de degradação no ambiente. Com o aumento da degradabilidade estes materiais poderiam ser aplicados em materiais com descartabilidade rápida.

## **.5 Compósitos**

Com a difusão do uso de materiais poliméricos iniciou-se vários estudos para se obter novas propriedades dos materiais e ampliar sua aplicação. A melhoria das propriedades poliméricas foi conquistada pela associação de outros componentes a matriz polimérica (Oréfice 2006; D'Paoli 2008).

Os compósitos são formados por uma mistura imiscível de dois ou mais componentes, ou seja, são materiais heterogêneos e multifásicos. Possuem, pelo menos, uma fase contínua chamada matriz e uma

descontínua, chamada de carga. Estes componentes em conjunto alteram as propriedades finais do material que estão separados por uma interface (Mano 1991; Oréfica 2006; D´Paoli 2008). As dimensões da carga e o grau de dispersão de uma fase na outra é de grande importância para o desempenho tecnológico (Mano 1991).

Uma das características importante dos compósitos é a capacidade de possuir propriedades ajustáveis, através da alteração do tipo de carga constituinte, concentração da carga, a morfologia, orientação, tamanho e forma do agente de reforço. A combinação de diferentes materiais pode-se obter um novo material com propriedades superiores a dos componentes unitários (Mano 1991; Oréfica 2006).

Os compósitos são usados em diversas áreas como elétrica, biomédica, química, entre outras. Sua produção é motivada pela possibilidade de substituição de aços e madeira por estes materiais, que possuem alta resistência mecânica, baixa densidade, menor suscetibilidade a fratura por fadiga, menor suscetibilidade a corrosão que os metais. Também são candidatos a substituir os polímeros puros. Algumas vantagens dos compósitos sobre os polímeros puros são: maior rigidez e estabilidade dimensional; maior resistência á deformação com a temperatura, maior capacidade de amortecimento, permeabilidade reduzida, maior tenacidade ou resistência ao impacto e mais baixo custo no caso dos agentes de reforço ser menos onerosos que o próprio polímero. Uma desvantagem com relação aos polímeros puros é a dificuldade de processamento (Oréfica 2006).

### ***.5.1 Nanocompósitos***

Os nanocompósitos poliméricos não são sistemas heterofásicos do ponto de vista macroscópico, pois as cargas de reforço possuem dimensões nanométricas. São consideradas cargas nanométricas aquelas que possuem dimensões de 1- 100 nm. Alguns exemplos de nanoestruturas são os nanotubos de carbono, argila tipo montmorilonita (Sperling 2006).

Os nanocompósitos se diferenciam dos compósitos convencionais pois as dimensões nanométricas das cargas podem determinar algumas propriedades. As nano cargas podem alterar significativamente alguma

propriedade do polímero, tal como: resistência a flexão, inflamabilidade, temperatura de deflexão térmica, etc. (D´Paoli 2008).

O uso dos nanocompósitos teve como marco inicial do uso em grande escala a produção pela Toyota em 1988 de poliamida-6 reforçada com 5% em peso de argila. A adição da argila nanométrica aumentou em 40% a tensão na força máxima, em 68% o módulo, em 60% a tensão máxima de flexão, em 126% o módulo de flexão e a temperatura de deflexão térmica aumentou de 65°C para 152°C (D´Paoli 2008).

A argila da classe montimorilonita tem sido usada como nano carga para polímeros. É um alumino silicato que possui partículas com 1µm x 1µm x 1 nm (Sperling 2006). A vantagem adicional é que essas propriedades são obtidas com concentrações abaixo de 5% em peso de argila. Entretanto as argilas para serem usadas como agentes de reforço de poliolefinas precisam de um agente de acoplamento (D´Paoli 2008).

Outro reforço que tem sido muito difundido são os nanotubos de carbono. São estruturas cilíndricas com diâmetro de 0,7 a 1,4 nm e seu comprimento pode chegar a ordem de µm. Pode conter uma única camada ou várias camadas. Quando usados como cargas de compósitos podem conferir a estes um melhoramento das propriedades mecânicas e térmicas (Sperling 2006).

## **.5.2 Agentes de Reforço**

Para obter as propriedades mecânicas dos polímeros melhoradas pode-se adicionar agentes de reforço produzindo-se os chamados polímeros reforçados (Oréfice 2006; D´Paoli 2008).

O agente de reforço ou carga de reforço é um componente estrutural responsável pelo aumento da resistência a esforços mecânicos. As propriedades mecânicas dos compósitos serão decorrentes do tipo de interação entre a matriz e o agente de reforço. Os agentes de reforços podem ser de diferentes tipos: particulados, fibras e laminados (Oréfice 2006), também podem ser orgânicos e inorgânicos (D´Paoli 2008).

Os particulados são adicionados para aumentar a rigidez do material, reduzir custos, modificar propriedades térmicas e elétricas. Também podem ser usados como agentes nucleantes para controlar o grau de cristalinidade de um polímero quando processado (D'Paoli 2008). Em materiais frágeis pode ser adicionadas partículas elastoméricas para aumentar a tenacidade à fratura (Oréfice 2006). Se o objetivo final da inserção da carga é a redução de custos será chamada de carga de enchimento ou carga "inerte". Exemplos de carga inerte ou carga de enchimento freqüentemente usada em termoplásticos são: o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), o caolin que é um silicato de alumínio hidratado e a sílica (D'Paoli 2008).

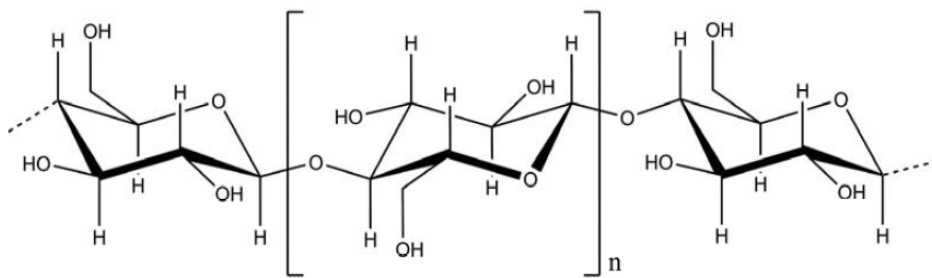
As fibras são materiais que apresentam seção transversal muito pequena em relação ao comprimento, diâmetro de 10 a 100  $\mu\text{m}$  e possuem grande resistência mecânica. Tais cargas são muito usados como agentes de reforço em compósitos como sustentadores de tensão. Exemplos de fibras usadas são as fibras de vidro, de carbono e de boro, de polietileno e Kevlar. As fibras podem ser contínuas ou descontínuas. Nos compósitos de fibras contínuas a tensão aplicada é suportada pelas fibras, a matriz atua apenas como agente de união das fibras e distribuidor de tensões. Em compósitos de fibras descontínuas a tensão suportada por estas é menor que os das fibras contínuas, entretanto, a facilidade de processamento é maior comparado com a da fibra contínua. No caso das fibras descontínuas um tamanho crítico da fibra é necessário para que ela reforce efetivamente a matriz, enquanto que as fibras menores que o valor crítico não são eficazes para carregar as tensões. O tamanho crítico da fibra é inversamente proporcional a adesão da fibra na matriz. A disposição das fibras pode gerar materiais com propriedades diferentes (Oréfice 2006).

Os laminados são formados pelo empilhamento de várias camadas de fibras impregnadas com resinas poliméricas (Oréfice 2006).

A concentração máxima do agente de reforço que pode ser incorporado na matriz polimérica depende do fator de empacotamento, ou seja, da capacidade de organização do agente para ocupar o espaço (Oréfice 2006).

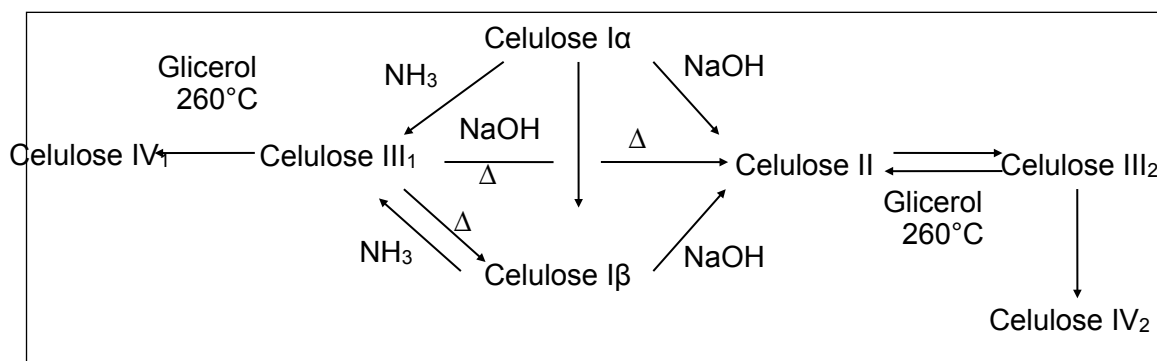
### **.5.2.1 Celulose**

A celulose é o polímero natural, renovável e biodegradável mais abundante no mundo (Samir, Alloin et al. 2005). Trata-se de um homopolisacarídeo de cadeia longa, formado por monômeros de glicose em ligações  $\beta$ -1,4- D- glicopiranosil como mostra a Figura 11. Possui três hidroxilas livres ligadas ao carbono 2, 3 e 6 que são responsáveis pelas ligações intermoleculares. Estas ligações de hidrogênio afetam essencialmente a estrutura e as propriedades da celulose. (Myllytie 2009).



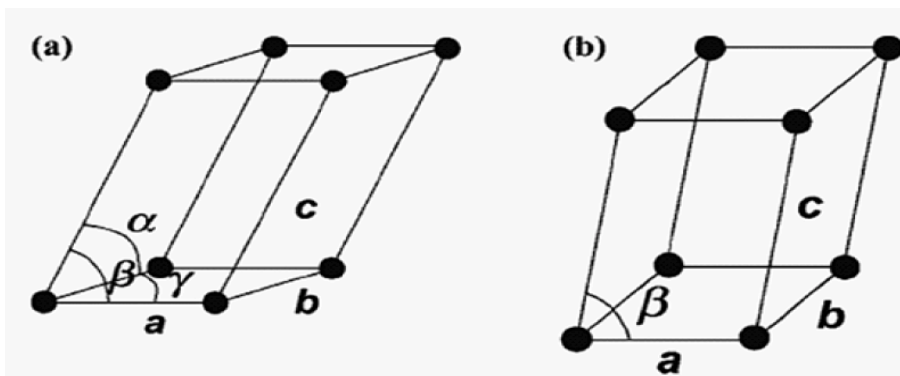
**Figura 11:** Estrutura da celulose (Myllytie 2009)

É um polímero semicristalino, polimorfo e sua cristalinidade depende do arranjo das ligações intermoleculares e da origem da fonte de celulose. A forma cristalina da celulose Ia e I $\beta$  existe na celulose nativa em taxas diferentes dependendo da origem do material. As outras formas de celulose são obtidas após processamento químico (Souza and Redouane 2004), como mostra a Figura 12.

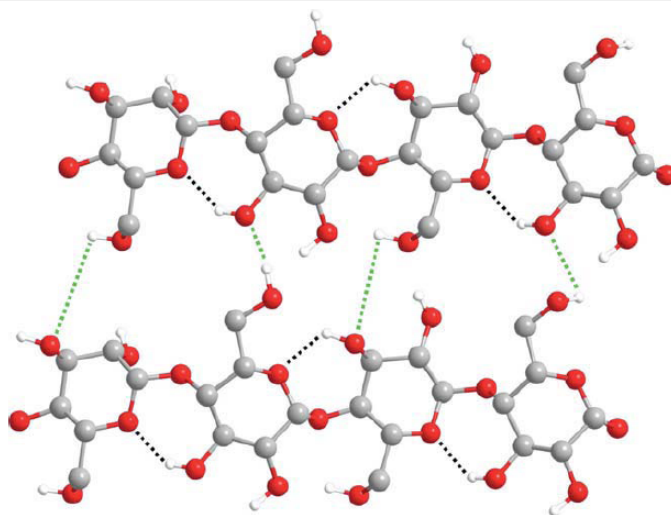


**Figura 12:** Transformação da celulose nativa em vários polimorfos

A forma cristalina da celulose I $\alpha$  e I $\beta$  difere entre si quanto a estrutura da célula unitária, Figura 13, mas, o padrão de ligação de hidrogênio é o mesmo para ambos, O6-H  $\rightarrow$  O3 como mostra a Figura 14. As ligações O3-H  $\rightarrow$  O5 são responsáveis pela rigidez da cadeia de celulose e também está indicada na Figura 14.



**Figura 13:** Estruturas propostas para a celulose nativa: (a) Triclínica, I $\alpha$ , e (b) Monoclínica, I $\beta$  (Souza and Redouane 2004)



**Figura 14:** Estrutura da celulose I com as principais interações intermoleculares O6-H  $\rightarrow$  O3 (verde) e interações intramoleculares O3-H  $\rightarrow$  O5 (preto)

São estas interações sucessivas que dão origem as fibras que compõem a estruturas da parede celular dos vegetais. As fibras de celulose podem formar:

- Micelas: agrupamento das cadeias em feixes
- Microfibrilas: agregados de micelas
- Fibrilas: agregados de microfibrilas.

As microfibrilas, são constituídas de regiões cristalinas e amorfas. A região cristalina é formada pelo processo de biopolimerização e cristalização da celulose, comandado pela ação enzimática. Este modo de biogênese pode gerar microfibrilas cristalinas que são quase livres de defeitos (Samir, Alloin et al. 2005). A parte amorfa é devido à má formação da estrutura no processo de cristalização (Myllytie 2009).

A celulose é um biopolímero com amplas vantagens de uso, sendo as principais: a biodisponibilidade, baixo custo, alta resistência, baixa densidade, entre outras. Todas essas características a torna atraente para o uso em novos materiais ecologicamente corretos, cujo objetivo é serem adequados para o uso e com contaminação reduzida após o descarte (Samir, Alloin et al. 2005).

#### **.5.2.1.1 Whisker de Celulose**

Os whiskers de celulose (CNW) são fibras cristalinas de dimensões nanométrica encontradas em fontes celulósicas. Os CNW são materiais atrativos pois são obtidos de recursos renováveis com disponibilidade difundida e baixo custo. Podem ser extraídos de fontes como sisal (Rodriguez and Dufresne 2006), eucalipto, algodão e fibra de coco (Carvalho 2010) ou até mesmo de resíduo agrícola de mandioca (Teixeira 2007) e da casca de arroz (Rosa, Reis et al. 2008).

Os whiskers possuem alta razão de comprimento por diâmetro (L/d) que variam dependendo da origem da celulose (Rodriguez and Dufresne 2006; Rosa, Reis et al. 2008). Por exemplo, as fibras de algodão possuem dimensões variando de 100 a 300 nm de comprimento e 8-10 nm de diâmetro (Souza and Redouane 2004), enquanto as fibras sisal possuem valores médios de 250 nanômetros de comprimento e de 4 nanômetro de

diâmetro (Rodriguez and Dufresne 2006). Devido a vários fatores como sua geometria, razão (L/d), e alta cristalinidade, essas fibras têm sido amplamente utilizadas na preparação de nanocompósitos baseados em matrizes poliméricas, atuando como agente de reforço (Souza and Redouane 2004; Samir, Alloin et al. 2005). Possuem potenciais para melhorar as propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, dentre outras (Samir, Alloin et al. 2005).

O processo para obtenção dos whiskers de fontes celulósicas contém de várias etapas. Inicialmente a fibra é submetida a um pré tratamento que consiste no clareamento, secagem e moagem da fibra, posteriormente a hidrólise ácida para obtenção do whisker, outra etapa é a diálise para retirar o ácido livre na dispersão, obtêm a dispersão completa com o uso do ultrassom e por último a filtração da suspensão de whiskers obtida (Rodriguez and Dufresne 2006).

A etapa principal para obtenção de whiskers é a hidrólise ácida. Nesta etapa são removidas as regiões amorfas restando apenas as partes nanométricas e monocristalinas (Rodriguez and Dufresne 2006). Devido organização das moléculas de celulose nas regiões cristalinas esta se torna inacessível a ataques ácidos nas condições em que estes são empregados. Sendo assim, estas regiões onde predomina a organização estrutural são insolúveis em ácidos. Na parte amorfa a acessibilidade do ácido é favorecida devido à desorganização natural das moléculas de celulose. Assim, a hidrólise é feita apenas nas regiões amorfas e conservando as regiões cristalinas (Samir, Alloin et al. 2005). As regiões cristalinas são insolúveis em água, mas em baixas concentrações, podem ser convertidas em uma suspensão estável (Souza and Redouane 2004; Samir, Alloin et al. 2005).

Alguns nanocompósitos com propriedades diversificadas podem ser obtidos por meio da incorporação de whiskers de celulose em uma matriz polimérica. As principais vantagens do uso da celulose como carga, comparada as cargas inorgânicas, em matrizes poliméricas são: Proven de recursos renováveis, a biodisponibilidade, baixo custo, alta resistência, processabilidade relativamente fácil, baixa densidade (Samir, 2005).

Samir (Samir, 2005) adicionou CNW ao Poli(oxietileno) (POE) para produzir nanocompósito condutor de lítio. O CNW promoveu um reforço na matriz polimérica. Devido as fortes interações entre a matriz e a carga



houve uma diminuição do grau de cristalinidade do polímero. Neste trabalho foi usado uma dispersão aquosa de whisker.

A água é o meio de dispersão mais usual de whiskers. suspensões aquosas de whiskers não são compatíveis com a grande maioria dos polímeros utilizados como matrizes, devido esses polímeros serem insolúveis em água, o que dificulta as interações na formação dos nanocompósitos. Algumas alternativas para esta limitação são:

- o uso de polímeros que pode ser disperso em água, por exemplo, o látex, permitindo a utilização conjunta com polímeros hidrofóbicos. este polímero atua como mediador permitindo simultaneamente as interações entre nanopartículas e polímero na matriz; Samir (2005); Bondeson 2007
- modificação química da superfície dos whiskers elevando a sua hidrofobicidade, como, por exemplo, a inserção de cadeias químicas na superfície, procedimento conhecido na literatura como funcionalização de superfície; Como exemplo a enxertia (grafting) com maleato de polipropileno. (Ljungberg 2005)
- utilização de surfactantes de forma a facilitar a dispersão dos whiskers em solventes orgânicos. (Ljungberg 2005)

Ljungberg (Ljungberg, 2005) estudou nanocompósitos de whisker de celULOSE incorporado a matriz polimérica de polipropileno atático. Os whiskers foram utilizados de três maneiras diferentes, com superfícies e características de dispersão variadas: agregados e sem tratamento superficial; agregados com inserção de maleato de polipropileno na superfície; e individualizados e dispersos com surfactante. As duas primeiras alternativas apresentaram filmes opacos, enquanto a última, com surfactante, se apresentou transparente. Este fato foi explicado por esses autores pela presença de agregados nos dois primeiros e a sua ausência no último, avaliados pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os filmes confeccionados com agregados de whiskers apresentaram

resistência mais baixa comparando aos whiskers individualizados. As propriedades mecânicas do nanocompósito foram melhoradas em relação ao polipropileno puro. Isso ocorreu pois as interações entre a carga e a matriz, bem como a qualidade de dispersão desempenham um papel importante nas propriedades mecânicas dos compósitos (Ljungberg 2005).

## **.6 Interfaces: Polímero / Agente de Reforço**

Em uma mistura polimérica os constituintes podem interagir entre si, a nível molecular formando uma única fase, caracterizando um sistema miscível. Em sistemas imiscíveis, tais como compósitos, a interação ocorre somente na interface, formando mais de uma fase no sistema (Mano 1991).

A interface é algo crucial no desenvolvimento do compósito com propriedades superiores. Nos compósitos de matriz polimérica três tipos de interações ocorrem entre os constituintes da interface, são eles: interações químicas, físicas e mecânicas. A interação mecânica ocorre quando os constituintes do compósito possuem superfícies rugosas que pode levar a altos índices de resistência mecânica interfacial. A interação física é produzida pela diferença de expansão térmica dos constituintes do compósito. A interação química são as próprias ligações químicas que podem ser formadas entre os constituintes do compósito. Esta última é a interação mais estudada em compósitos (Oréfice 2006).

Um sistema imiscível pode possuir fases com compatibilidade parcial ou totalmente incompatíveis. Quando a afinidade química é muito pequena, é necessário adicionar um terceiro componente para promover maior interação química entre as interfaces, chamado compatibilizante (Mano 1991). As Interações químicas são promovidas pelos compatibilizantes devido sua superfície possuir afinidades química com a matriz polimérica e o agente de reforço simultaneamente (Oréfice 2006). Quando se tem um compósito de matriz polimérica (geralmente apolar ou hidrofóbico) e um agente de reforço polar ou hidrofílico usa-se um agente de acoplamento para promover a interação entre o polímero e o outro componente (D'Paoli 2008). Alguns agentes de acoplamento são os polímeros grafitizados e agentes silanos (Oréfice 2006).

Em termos de propriedade mecânica, a interface é de grande importância no desempenho da mistura. Quando há incompatibilidade, a interface é a região mais fraca e o local onde ocorre falha no material (Mano 1991). Uma interface com alto grau de compatibilidade entre os componentes da mistura, é muito resistente pois pode levar a elevados níveis de transferência de tensões da matriz para as cargas. Entretanto a interface entre a matriz e a carga pode atuar como caminho para corrosão o que acarretará na perda das propriedades mecânicas (Oréfice 2006).

Outra forma para melhorar a adesão da carga na matriz polimérica é a modificação estrutural de um dos componentes, para criar possibilidades de ligações primárias entre as fases, induzir a produção de outras formas de interação (Oréfice 2006).

### **3 METODOLOGIA**

#### **3.1 Material**

A dispersão aquosa de whisker de celulose foi cedida pelo Laboratório de Físico-química do departamento de química da UFMG.

#### **3.2 Dispersão de Whiskers de celulose em PEG**

A solução aquosa de whisker de celulose a 1,00% m/v foi colocada em PEG (Polietileno Glicol) 200 da marca Sigma Aldrich em um béquer. A mistura foi deixada sob agitação e mantida sob aquecimento a 90° C até que se evaporasse toda água e obtivesse apenas o volume do PEG 200.

#### **3.3 Preparo do Compósito**

As amostras foram preparadas por *casting*. O PHB foi solubilizado em clorofórmio, com aquecimento de 40° C e agitação constante até a

completa dissolução. A dispersão de Whisker de celulose em PEG foi adicionada na solução de PHB e permaneceu sob agitação por 24 horas para completa dispersão de whisker na matriz de PHB. Após o tempo de agitação, as amostras foram vertidas em placas de Petri onde permaneceram a temperatura ambiente até que secasse completamente o solvente formando assim um filme. Foram preparadas amostras nas concentrações de 0; 0,15; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5; 3,0 e 5,0 % (m/m) de whisker e 10% (m/m) de PEG.

### **3.4 Análise dos compósito**

#### ***3.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho***

As amostras sólidas foram comprimidas no pastilhador para que se obtivesse uma superfície uniforme para minimização dos ruídos durante a varredura. Foi usado o equipamento Nicolet 320, com cristal ATR de Seleneto de Zinco. A correção de background foi feita para eliminar possíveis interferências. Os espectros foram dados para o intervalo de comprimento de onda de 4000 e 600 $\text{cm}^{-1}$ .

#### ***3.4.2 Análise termogravimétrica***

As amostras foram analisadas com o equipamento da Shimadzu TG/DTA 60 H em atmosfera oxidante usando como gás de purga o ar sintético, com fluxo de 100  $\text{mL min}^{-1}$ , taxa de aquecimento de 20  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , da temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$  a 600 $^{\circ}\text{C}$  e cadinho de alumina.

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

As imagens de superfície foram obtidas num Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo JEOL 840 A, com filamento de tungstênio, usando 15KV de tensão de aceleração, corrente de probe de  $1 \times 10^{-10}$  A e ampliação de 1000 vezes. As amostras foram recobertas com ouro via *sputtering*.

### **3.4.4 Ensaio de tração**

O ensaio de tração foi realizado na máquina de ensaio universal, EMIC linha DL 3000, com célula de carga de 200 N e velocidade de 25mm min<sup>-1</sup>. O comprimento inicial dos corpos de prova foi de 18 mm.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Dispersão de whisker em PEG**

Os CNWs forma dispersos em PEG sem que houvesse precipitação, aglomeração ou segregação. O PEG 200 possui baixa massa molecular (em média 200 g mol<sup>-1</sup>) sendo totalmente solúvel em água. Por isso ao adicioná-lo na dispersão aquosa de whiskers não houve separação de fases. O PEG entra em ebulição a uma temperatura maior que 150°C, sendo assim é possível evaporar toda a água a temperatura de até 100°C e mantendo o PEG na dispersão.

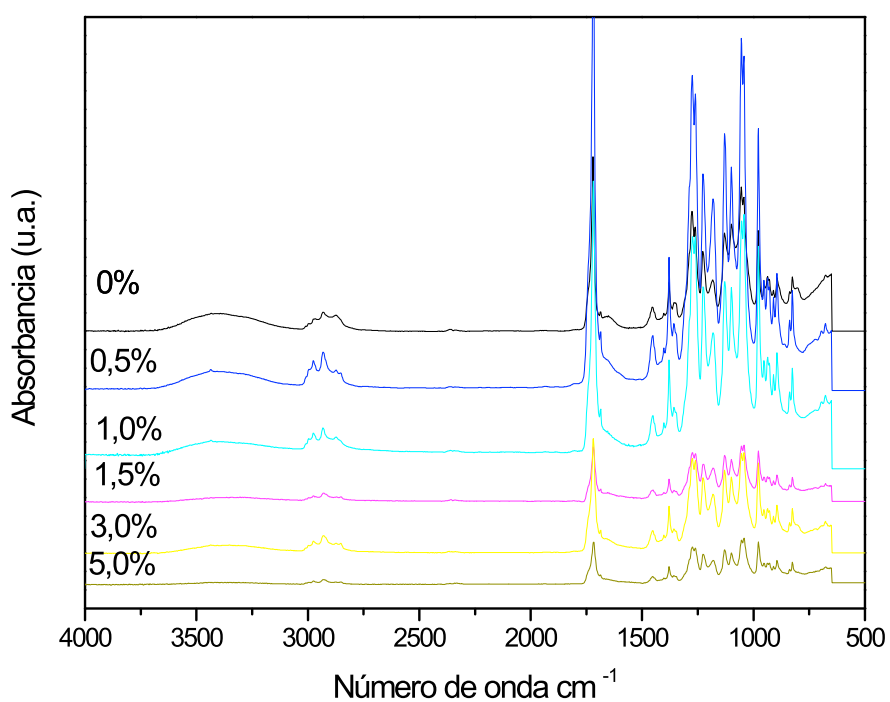
A modificação da dispersão de whiskers em água para PEG foi necessária pois o PHB não é solúvel em água, entretanto é miscível em PEG. Desta maneira é possível promover uma interface com maior interação entre o PHB e o whisker sendo este disperso em PEG. Além disso, o PEG atua como plastificante do PHB para melhorar a processabilidade e a flexibilidade do material. Entretanto o efeito plastificante do PEG em PHB não faz parte do escopo deste trabalho, por isso todos os compósitos preparados possuem a mesma quantidade de PEG. Outra vantagem do uso do PEG é o fato da dispersão de CNW em PEG ser mais estável que em

água. Nesta última dispersão, ocorre aglomeração de CNW com cerca de dois meses de armazenamento. Este trabalho possui como diferencial a possibilidade de adicionar whisker de celulose em uma matriz polimérica insolúvel em água devido a substituição da dispersão aquosa de whisker por uma dispersão em PEG.

## 4.2 Análise do compósito

### 4.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para o PHB puro e para os compósitos de PHB/PEG/CNW em diferentes concentrações estão representados na Figura 15.



**Figura 15:** Espectro da região do infravermelho do compósito PHB/PEG/CNW

As principais bandas do PHB, polímero existente em maior concentração foram identificadas no espectro de FTIR do polímero puro e dos compósitos. A Tabela 1 mostra as associações entre as bandas identificadas na Figura 15 e os grupos químicos vibracionais.

**Tabela 1:** Bandas do espectro na região do infravermelho identificadas

| <b>Numero de onda<br/>(cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Tipo de vibração nas ligações</b>                      | <b>PHB</b> | <b>PEG</b> | <b>CNW</b> |
|---|---|------------|------------|------------|
| <b>1054</b>                                 | Estiramento C-O   | X          | X          | X          |
| <b>1099</b>                                 | Estiramento C-O-C   | X          |            | X          |
| <b>1130</b>                                 | Deformação simétrica CH <sub>3</sub>                      | X          |            |            |
| <b>1182</b>                                 | Estiramento C-O-C   | X          |            | X          |
| <b>1227</b>                                 | Estiramento C-O-C * (C)                                   | X          |            |            |
| <b>1261</b>                                 | Estiramento C-O-C ** (A)                                  | X          |            |            |
| <b>1276</b>                                 | Estiramento C-O-C * (C)                                   | X          |            |            |
| <b>1356</b>                                 | Deformação CH e deformação<br>assimétrica CH <sub>3</sub> | X          |            | X          |
| <b>1381</b>                                 | Deformação assimétrica CH <sub>3</sub>                    | X          |            |            |
| <b>1452</b>                                 | Deformação assimétrica CH <sub>2</sub>                    |            | X          |            |
| <b>1454</b>                                 | Deformação assimétrica CH <sub>3</sub>                    | X          |            |            |
| <b>1720</b>                                 | Estiramento C=O * (C)                                     | X          |            |            |
| <b>1745</b>                                 | Estiramento C=O ** (A)                                    | X          |            |            |
| <b>2873</b>                                 | Estiramento CH  | X          | X          | X          |
| <b>3379</b>                                 | Estiramento OH  |            | X          | X          |

\*(C)-cristalina

\*\* (A)-Amorfa

A inspeção da Tabela 1 permite concluir que existem bandas características da fase cristalina do polímero e da fase amorfa do mesmo. A partir das razões entre a intensidade dessas destas bandas fez-se uma proposta calcular o índice de cristalinidade relativo.

O índice de cristalinidade relativo foi proposto dado segundo a seguinte fórmula:

$$\text{Índice de cristalinidade} = \frac{A(C)}{A(A)}$$

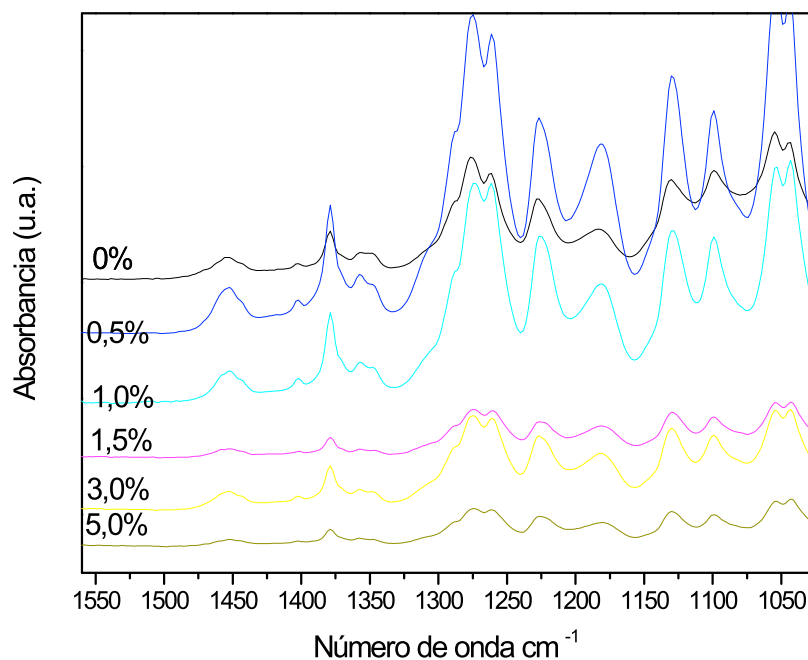
Sendo:

A(C)= valor da absorvância de uma banda que representa um estiramento cristalino

A(A)= valor da absorvância de uma banda que representa um estiramento amorfo

Usando como referencia as bandas 1276 cm<sup>-1</sup> (cristalina) e 1261cm<sup>-1</sup> (amorfa), representado na Figura 16 construiu-se a Tabela 2 com as absorvâncias relativas de cada banda e o índice de cristalinidade relativo.





**Figura 16:** Ampliação da região entre 1550 e 1000 $\text{cm}^{-1}$  do espectro FTIR do compósito PHB/PEG/CNW

**Tabela 2:** Índice de cristalinidade relativo

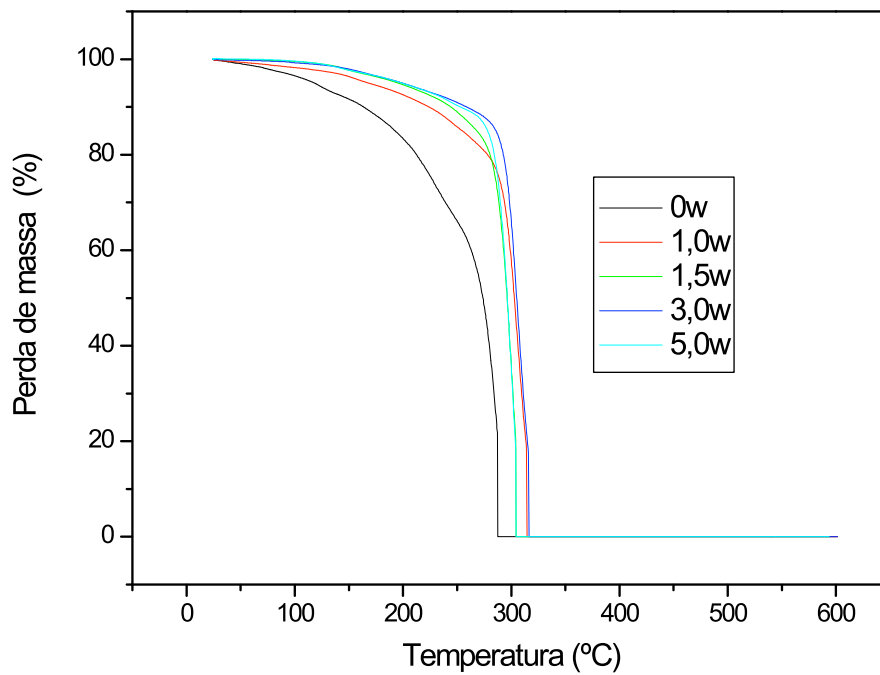
| <b>Concentração de CNW</b> | <b>Absorbancia da banda 1261<math>\text{cm}^{-1}</math> (u.a.)</b> | <b>Absorbancia da banda 1276<math>\text{cm}^{-1}</math> (u.a.)</b> | <b>Índice de cristalinidade relativo</b> |
|----------------------------|--|--|--|
| <b>0%</b>                  | 441020   | 462020   | 1,04                                     |
| <b>0,5%</b>                | 621000   | 642000   | 1,03                                     |
| <b>1,0%</b>                | 428000   | 428000   | 1,00                                     |
| <b>1,5%</b>                | 134000   | 136000   | 1,01                                     |
| <b>3,0%</b>                | 125000   | 127000   | 1,01                                     |
| <b>5,0%</b>                | 6600   | 8200   | 1,24                                     |

Através da análise da Tabela 2 observa-se que o índice de cristalinidade diminui com a adição de CNW ao polímero puro. No intervalo de concentração de 1,0% a 3,0% o índice de cristalinidade se mantém relativamente estável em cerca de 1,00 . Na concentração de 5,00% o índice de cristalinidade relativo aumenta para 1,24. A diminuição da cristalinidade ocorre pois o whisker possui dimensões nanométricas o que facilita sua acomodação entre as cadeias do PHB impedindo assim sua

disposição de forma ordenada. A 5,00% o compósito já se encontra saturado podendo assim ocorrer a aglomeração do whisker e assim o aumento da cristalinidade do PHB.

#### 4.2.2 Análise termogravimétrica

A representação gráfica da análise termogravimétrica está contida na Figura 17.



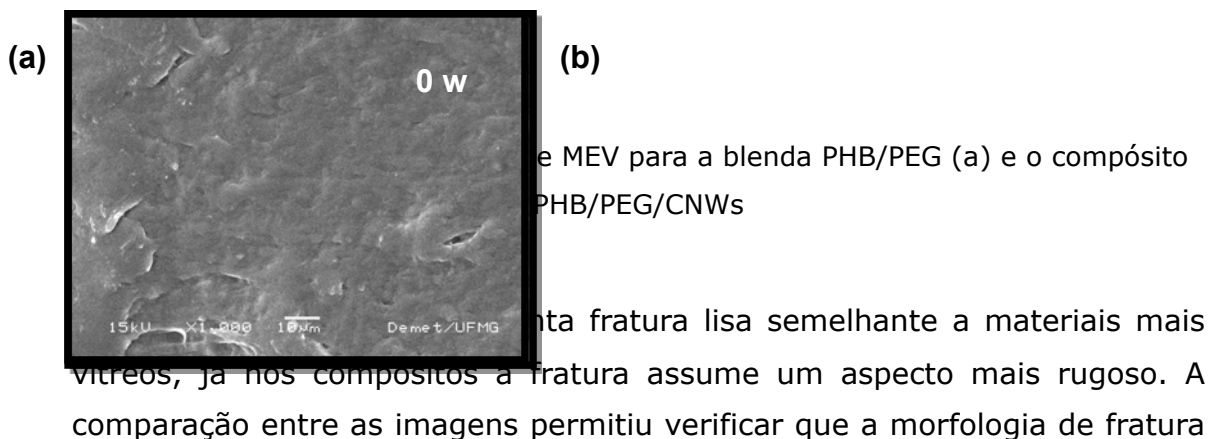
**Figura 17:** Curva termogravimétrica do compósito de PHB/PEG/CNW

O PHB puro possui duas etapas de degradação, sendo que a primeira inicia-se a 180°C. Os compósitos PHB/PEG/CNW, tem o início da degradação em temperaturas acima de 200°C. De acordo com os resultados obtidos pela análise termogravimétrica, observou-se um aumento da estabilidade térmica do PHB com a adição de whiskers. O PHB puro apresenta baixa estabilidade térmica, o que dificulta o seu processamento. Tal propriedade é uma característica importante para o processamento do polímero, o aumento da mesma proporciona um maior janela de processabilidade para o polímero.

Pode-se observar que o aumento da estabilidade térmica foi proporcional até a concentração de 3% de whiskers, sendo esta, a concentração que obteve-se maior estabilidade térmica. Para o compósito com 5% de whisker há uma redução da estabilidade, o que sugere que a esta concentração o compósito já se encontra saturado. A concentração máxima da carga na matriz polimérica depende do fator de empacotamento, ou seja, da capacidade de organização do agente para ocupar o espaço entre as cadeias do polímero. A concentração de 5% de CNW é suficientemente alta para que a carga não consiga se organizar nos espaços entre as cadeias poliméricas.

#### 4.2.3MEV

As imagens obtidas no MEV para o PHB puro e para os compósitos estão mostradas na Figura 18.



do polímero puro é diferente daquela do compósito sugerindo que as misturas são materiais menos vítreos.

Outra observação relevante é que na magnitude investigada, foi possível observar uma dispersão homogênea de whisker no PHB sem a presença de aglomerados.

A dispersão da carga na matriz polimérica e a interação entre a interface é importante para o desempenho tecnológico do material. A carga dispersa na matriz promove um reforço mais eficiente (Oréfica 2006; D'Paoli 2008). Desta maneira, quando o material é submetido a tensões, estas são passadas da matriz em toda sua extensão para as cargas.

#### **4.2.4 Ensaio de tração**

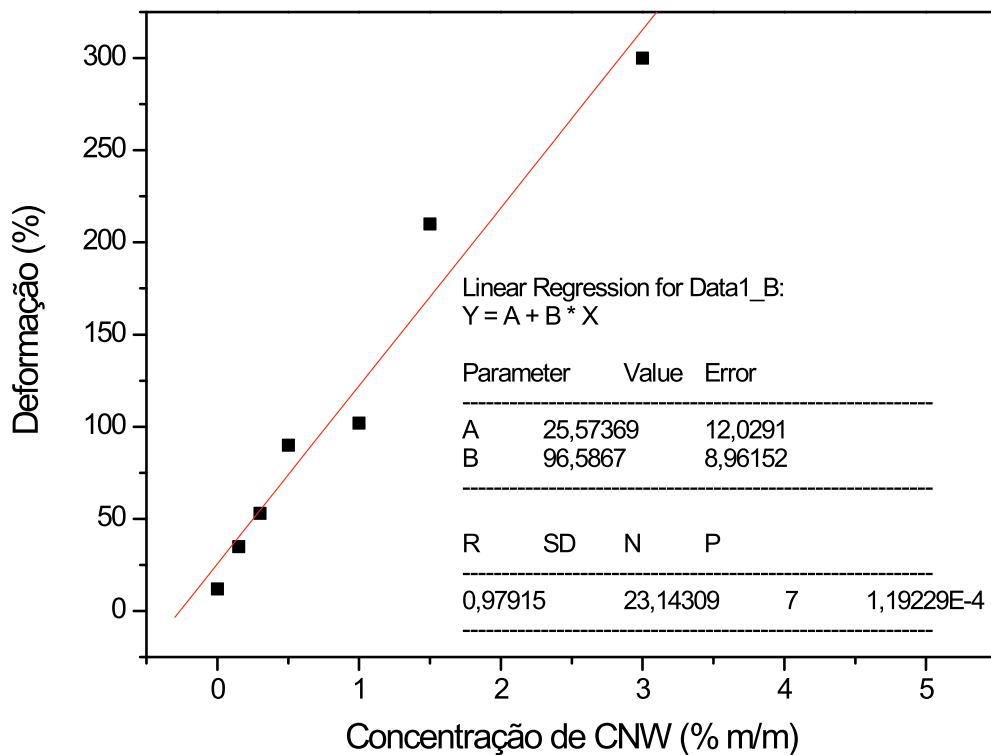
Pelo ensaio de tração pode-se observar que com a adição de CNW a tensão máxima do compósito diminuiu, em relação ao polímero sem whisker, mas se manteve relativamente estável. A capacidade de deformação máxima do compósito foi de 300% em relação ao comprimento inicial enquanto o polímero sem whisker deforma apenas 12%. A tabela 1 mostra os resultados obtidos.

**Tabela 3: Tensão máxima e deformação com o aumento da concentração de whisker**

| <b>% Whisker/<br/>(m/m)</b> | <b>Tensão<br/>Máxima/ MPa</b> | <b>% Deformação</b> |
|-----------------------------|-------------------------------|---------------------|
| <b>0</b>                    | 24                            | 12                  |
| <b>0,15</b>                 | 17                            | 35                  |
| <b>0,30</b>                 | 17                            | 53                  |
| <b>0,50</b>                 | 17                            | 90                  |
| <b>1,00</b>                 | 16                            | 102                 |
| <b>1,50</b>                 | 16                            | 210                 |
| <b>3,00</b>                 | 16                            | 300                 |
| <b>5,00</b>                 | 20                            | 23                  |

A partir da análise dos resultados do ensaio de tração foi possível verificar que com a adição de CNW a tensão máxima do compósito diminuiu, em relação ao polímero puro, mas se manteve relativamente estável. A capacidade de deformação máxima do compósito foi de 300% em relação ao comprimento inicial enquanto o polímero sem whisker deforma apenas 12%.

A capacidade de deformação máxima foi obtida à concentração de 3,00% m/m. Na concentração de 5,00% m/m a deformação diminuiu abruptamente, mostrando que a esta concentração o compósito já se encontra saturado da carga, como foi sugerido pelos dados de na análise térmica e FTIR. O aumento de CNW na matriz polimérica provoca um aumento linear da % de deformação, que pode ser observado na Figura 19.



**Figura 19:** % de Deformação X concentração de CNW

Com a adição de CNW's há um aumento da capacidade de deformação dos materiais obtidos, podendo-se associar tal variação a um decréscimo da cristalinidade do PHB. As cadeias poliméricas que se encontram na forma amorfa possuem maior mobilidade e assim podem deslizar umas sobre as outras, o que justifica sua maior capacidade de deformação. A diminuição cristalinidade pode ser observada pelo calculo do índice de cristalinidade relativa usando as informações do espectro da região do infravermelho.

## **5 CONCLUSÃO**

Em relação aos resultados obtidos para esse trabalho pode-se concluir que foi possível desenvolver um método para adição de whisker de celulose em uma matriz polimérica insolúvel em água a partir da substituição da dispersão aquosa de CNW por uma dispersão em PEG.

Além disso, foi possível desenvolver o nanompósito com a adição de CNW na matriz polimérica de PHB com propriedades térmicas e mecânicas melhoradas. Os compósitos desenvolvidos apresentaram-se homogêneos sem segregação de fases na magnitude estudada. A adição de whisker na matriz polimérica conferiu ao compósito uma maior estabilidade térmica que o PHB. O compósito apresenta como característica mecânica diferencial uma maior capacidade de deformação. Na concentração de 3,00% m/m de whisker de celulose o compósito apresentou maior estabilidade térmica e maior deformação. Com a adição de whisker na matriz polimérica foi observado uma diminuição no índice de cristalinidade relativa que se manteve estável no intervalo de concentração de 1,00 a 3,00%, que justifica o aumento da deformação do polímero. No compósito contendo 5,00% m/m o material já se encontra saturado, o que resultou em uma redução da estabilidade térmica e da deformação do polímero. Em relação ao PHB, o compósito apresentou uma melhora na processabilidade devido ao aumento da estabilidade térmica e da deformação do PHB.

## 6 REFERÊNCIAS

ABDI, Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Relatório de Acompanhamento Setorial**. Transformados Plásticos. v.1. dez. 2007. Disponível em: <[http://www.abdi.com.br/?q=system/files/plasticos corrigido.pdf](http://www.abdi.com.br/?q=system/files/plasticos_corrigido.pdf)>. Acesso em: 04 de abr. de 2010.

BHARDWAJ, Rahul; MONTHANTY, Amar K.; DRZAL, L. T.; POURBOGHRAT, F.; Misra M. Renewable Resource-Based Green Composites from Recycled Cellulose Fiber and Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Bioplastic. **Biomacromolecules**. v. 7, n. 6, p. 2044 – 2051. 2006.

BOJMERT, Karen; BALBO, Ilse; STINBÜCHEL, Alexander; TISCHENDORF, Gilbert; WILMITZER, Lothar. Constitutive Expression of the  $\beta$ -Ketothiolase Gene in Transgenic Plants. A Major Obstacle for Obtaining Polyhydroxybutyrate-Producing Plants. **Plant Physiol**. v. 128, p. 1282 – 1290, 2002.

BONDESON, D.; OKSMAN, K. Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites. **Composite Interfaces**. V. 14 n. 7, p. 617-630, 2007.

BORSCHIVER, Suzana; ALMEIDA, Luiz F. M.; ROITMAN, Tamar. Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 18, n. 3, p. 256-261, 2008.

CANEVAROLO Jr., Sebastião V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3 ed. São Paulo : Artliber Editora, 2002. 280 p.

CARASCHI, José C.; RAMOS, Uirá M.; LEÃO, Alcides L. Compósitos biodegradáveis de polihidroxibutirato (PHB) reforçado com farinha de madeira: propriedades e degradação. **Acta Scientiarum Maringá**, v. 24, n. 6, p. 1609-1614, 2002.

CARVALHO, Kely C.C.; MULINARI, Daniela R.; VOORWALD, Herman J. C.; CIOFFI, Maria O.H. Chemical Modify of HIPS/Coconts fiber composite. **Bioresources**. V. 5, n. 2, p. 1143-1155, 2010.

D´PAOLI, Marco A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2 ed. Chemykeys, 2008. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/2008/09/03/degradacao-e-estabilizacao-de-polimeros/>>. Acesso em: 02 de fev. de 2010.

FRANCHETTI, Sandra M. M.; MARCONATO, José C. Polímeros Biodegradáveis- Uma solução parcial para diminuir a quantidade de resíduos plásticos. **Química Nova**. v. 29, n. 15, p. 811- 816, 2006.

KONING, G. Physical properties of bacterial poly((R)-3-hydroxyalkanoates). **Canadian Journal of microbiology**. v. 41, n.1, p.303-309,1995.

LENZ, Robert W.; MARCHESSALUT, Robert H. Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology. **Biomacromolecules**. v. 6, n. 1, p. 1-8, 2005.

LIMA, M. Miriam S.; BORSALI, Redouane. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromolecular Rapid Communications**. V. 25, n. 7, p. 771 – 787. 2004.

LIMA, Urgel A.; AQUARONE, Eugênio; BORZANI, Walter; SCHMIDELL, Willibaldo. **Biotecnologia Industrial – Processos Fermentativos E Enzimáticos**. v. 3, São Paulo: Edgard Blucher, 2001.

LJUNGBERTG, N.; BONINI, C.; BORTOLUSSI, F.; BOISSON, C.; CAVAILLÉ, J. Y. New Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Whiskers in Atactic Polypropylene: Effect of Surface and Dispersion Characteristics. **Biomacromolecules**. V. 6, n. 5, p. 2732 – 2739, 2005.

MACHADO, Maria. L. C. **Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero biodegradável poli3-hidroxi-butirato (PHB) e de**



**compósitos PHB/ pó de madeira.** 2008. Tese (doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

MANO, Eloisa. B. **Polímeros como Materiais de engenharia.** 3 ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1991. 197 p.

MYLLYTIE, Petri. **Interactions of polymer with fibrillar structure of cellulose fiber: a new approach to bonding and strength in paper.** 2009. Tese (doutorado) - University of Technology, Espoo, Finland.

ORÉFICE, Rodrigo. L. P.; MAGALHÃES, Marivalda; MANSUR, Herman S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicação** 1 ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. 538 p.

PIATTI, Tânia. M.; RODRIGUES, R. A. F. Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais. **Conversando sobre Ciências em Alagoas.** Maceió: UDUFAL, p. 50-51. 2005.

QUENTAL, A. C.; FELISBERTI, M. I. Comportamento Térmico e Morfológico do Poli(hidroxibutirato) – PHB. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS**, 6, 2001, Gramado. **Anais...** Gramado, 2001. p. 1260 – 1263.

RODRIGUEZ, Nancy. L. G.; DUFRESNE, Win. T. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. **Celulose.** V. 13, n. 3, p. 261-270. 2006.

ROSA, Derval S.; PENTEADO, Denise F.; CALIL, Maria R. Propriedades Térmicas e Biodegradabilidade de PCL e PHB em um Pool de Fungos. **Revista de Ciência e Tecnologia.** v. 15, p. 75 – 80, 2000.

ROSA, Derval S.; FRANCO, Bruno L. F.; CALIL, Maria R. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Polímeros.** v. 11, n. 2, p. 82 – 88. 2001.

ROSA, S. L.; REIS N. G., Síntese de whiskers de celulose a partir da casaca de arroz. In: 32a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia – SP.

SAMIR, My Ahmed S. A.; ALLOIN, F. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their. Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**. V. 6, n. 2, p. 612–626. 2005.

SPERLING, Leslie H. **Introduction to physical polymer science**. 4 ed. New Jersey: Wiley Interscience. 2006. p. 845.

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplástico**. 2007. Tese (doutorado) Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos. São Carlos.