

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

RAYSA FRANKIEVICZ

**PROPRIEDADES REOLÓGICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS DE MISTURAS DE
CELULOSE BACTERIANA E POLIPROPILENO**

PONTA GROSSA
2014

RAYSA FRANKIEVICZ

**PROPRIEDADES REOLÓGICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS DE MISTURAS DE
CELULOSE BACTERIANA E POLIPROPILENO**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, como um dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro
Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise Milléo Almeida

PONTA GROSSA
2014

Ficha Catalográfica

Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

F829 Frankievicz, Raysa

Propriedades reológicas, térmicas e mecânicas de misturas de celulose bacteriana e polipropileno/ Raysa Frankievicz. Ponta Grossa, 2014. 90f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro.

Coorientadora: Prof^a Dr^a Denise Milléo Almeida.

1.Celulose bacteriana. 2.Nanofibras. 3.Polipropileno. 4.Compósitos. I.Pinheiro, Luis Antonio. II. Almeida, Denise Milléo. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. IV. T.

CDD: 620.192

RAYSA FRANKIEVICZ

PROPRIEDADES REOLÓGICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS DE MISTURAS DE
CELULOSE BACTERIANA E POLIPROPILENO

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestrado na
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Ciência e Engenharia de
Materiais.

Ponta Grossa, 13 de agosto de 2014.



Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro - Orientador
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Profª. Drª. Maria Helene Giovanetti Canteri
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus por minha vida, família e amigos.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, e ao Departamento de Engenharia de Materiais, pela oportunidade de realizar o curso.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro, por me conceder a oportunidade de elaboração deste trabalho e por todo seu apoio.

À minha co-orientadora, Prof^a. Dr^a. Denise Milléo Almeida, pela atenção, auxílio e paciência em todas as etapas deste trabalho.

Ao meu marido pela paciência e compreensão em todos os momentos, nunca deixando de me incentivar e apoiar.

Aos meus pais, irmãos e familiares pelo amor, incentivo e boas vibrações.

Meus agradecimentos aos amigos, companheiros de trabalhos que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida.

E a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

Dedico este trabalho ao meu marido, pelo amor, compreensão e por sempre estar ao meu lado nos momentos alegres e tristes.

Aos meus pais, pelo exemplo, apoio e incentivo.

Aos meus irmãos, pelo carinho em todos os momentos.

RESUMO

Devido aos problemas ambientais causados pelos plásticos sintéticos, existe atualmente uma busca pela substituição desses materiais por materiais biodegradáveis. O estudo em relação a compósitos e nanocompósitos formados por materiais biodegradáveis e matrizes sintéticas vem crescendo nos últimos anos. Tem-se demonstrado que esses materiais são muito promissores em relação aos processos de biodegradação, além de apresentarem propriedades melhores do que seus componentes puros. Neste trabalho foi visada a produção de um compósito com celulose bacteriana nanofibrilada em uma matriz de polipropileno. A produção das nanofibras de celulose bacteriana (CB) foi realizada em moinho coloidal. O material foi processado em extrusora dupla rosca nas proporções de 1%, 3% e 5% (p/p) de celulose bacteriana e como agente compatibilizante foi utilizado PP grafítico com anidrido maleico. As amostras foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA), difratometria de raio-x (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise reológica, resistência a tração e impacto, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e colorimetria. Os resultados de TGA demonstraram um único estágio de perda de massa para todas as amostras, e um aumento da estabilidade térmica conforme aumenta a concentração de carga, que pode estar associado com as interações fibra-matriz. Nos resultados de raio-x o PP apresentou apenas a fase α , mantendo-se para as amostras contendo CB. Nas análises reológicas, a viscosidade complexa manteve-se para as amostras de 1% e 3% de CB e para o PP puro, diminuindo apenas para a amostra com 5% de CB. Também observou-se um alargamento da distribuição da massa molar através de uma tendência na redução do ponto de cruzamento de G' e G'' . Na resistência à tração, o módulo elástico não sofreu alterações significativas, a tensão de escoamento reduziu com a inserção de carga, porém, não houve variação significativas com o aumento da concentração da carga. A resistência ao impacto reduziu para todas as amostras contendo celulose bacteriana em relação ao PP puro. A microscopia revelou uma boa adesão entre a fibra e a matriz com a formação de aglomerados de celulose bacteriana. Através da colorimetria verificou-se o processo de caramelização da celulose bacteriana durante o processo de extrusão e injeção, o que provoca o escurecimento das amostras.

Palavras-chave: celulose bacteriana, nanofibras, polipropileno, compósitos.

ABSTRACT

Due to environments problems caused by synthetic plastic, there is currently a search for replacing these materials with biodegradable materials. The study related to composites and nanocomposites formed from biodegradable materials and synthetic matrices has increased last years, and it has shown that these materials are very promising respect to biodegradation processes, besides presenting better properties than their pure components. In this work, it has been emphasized the production of nanofibers bacterial cellulose composite in a polypropylene matrix. The production of nanofibers from bacterial cellulose (BC) has been made in colloid mill. The material has been processed in a twin screw extruder in proportions of 1 %, 3% and 5% (w/w) of bacterial cellulose and coupling agent has been used as graphitized PP with maleic anhydride. The samples have been characterized by thermogravimetric analysis (TGA), x-ray diffraction (XRD), rheological characterization, infrared spectroscopy (FTIR), colorimetry, scanning electron microscopy (SEM), and tensile strength and impact. The TGA results have shown a single stage of mass loss for all samples, and thermal stability increase with filler concentration increase, which can be associated with the fiber-matrix interactions. In the XRD results, the PP has showed only the α phase remaining in the samples containing CB. In the rheological analysis, the complex viscosity has been maintained for samples containing 1% and 3% CB and pure PP, decreasing only for the 5% CB. In additional, It has been observed an enlargement of the molar mass distribution through a tendency reduction in the intersection point of G' and G'' . In the tensile strength, the elastic modulus has not undergone significant changes, the yield stress has decreased according to the load increasing, however it there have been significant changes with the load concentration increment. The impact strength has decreased for all samples with CB compared to pure PP. The microscopy has showed a good adhesion between fiber and matrix with bacterial cellulose clusters formation. By colorimetry process, it has been found caramelization of bacterial cellulose during the process of extrusion and injection, which causes browning of the samples.

Key-words: bacterial cellulose, nanofibers, polypropylene, composites.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos.	17
FIGURA 2 - Representação das diversas características geométricas e espaciais das partículas da fase dispersa que podem influenciar as propriedades dos compósitos.	18
FIGURA 3 - Exemplos de tipos de cargas (fase dispersa) utilizadas em compósitos.	19
FIGURA 4 - Exemplos de nanoplaquetas (a), nanofibras (b) e nanopartículas (c)....	25
FIGURA 5 - Células de bactéria e fibras de celulose.	28
FIGURA 6 - Produção de celulose bacteriana em cultura estática (A) e sob agitação (B).	30
FIGURA 7 - Diagrama esquemático dos componentes essenciais de formação da fita de celulose I por <i>Acetobacter</i>	31
FIGURA 8 - Desenho esquemático da microestrutura de celulose bacteriana: 1 – cadeia linear, 2 – microfibrila de celulose bacteriana, 3 – microfibrilas compactadas.	31
FIGURA 9 - Estrutura de celulose (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	32
FIGURA 10 - Diferenças entre as fibras de celulose bacteriana (a) e vegetal (b), em micrografia.	33
FIGURA 11 - Reação de polimerização do polipropileno.	37
FIGURA 12 - Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil (2011).	40
FIGURA 13 - Reação da celulose bacteriana com PP-g-MA.	43
FIGURA 14 - Cultivo estático de celulose bacteriana em meio de cultura ALABAN.	45
FIGURA 15 - Celulose bacteriana purificada e úmida.	46
FIGURA 16 - Moinho Coloidal.	47
FIGURA 17 - Celulose bacteriana após centrifugação.	48
FIGURA 18 - Perfil de rosca utilizado no processamento das amostras.	49
FIGURA 19 - Exemplo de espectro de difração de raio-x, onde Aa representa a fase amorfa e Ac representa a fase cristalina.	51
FIGURA 20 - Gráfico estatístico de distribuição de tamanho de partículas.	54
FIGURA 21 - Gráfico de distribuição do potencial zeta.	55
FIGURA 22 - Perda de massa para as amostras de PP puro, 1% de CB, 3% de CB e 5% de CB, CB processada e película de CB.	56

FIGURA 23 - Derivada primeira da TGA para composição de 1% CB mostrando Tinício e Tpico.....	57
FIGURA 24 - Derivada primeira da TGA para as amostras de PP puro, 1% de CB, 3% de CB e 5% de CB, CB processada e película de CB.	58
FIGURA 25 - Raio-x para as amostras de película de CB, CB processada em moinho coloidal, PP puro e amostras com 1% de CB, 3% de CB e 5% de CB.	60
FIGURA 26 - Espectro de infravermelho para as amostras de PP puro, PP-g-MA, película de CB, CB processada, 1%CB, 3%CB, 5%CB.	62
FIGURA 27 - Curva do módulo de armazenamento e do módulo de perda (G' e G'') em função da frequência (ω) para as amostras de PP puro (a), 1% (b), 3% (c) e 5% de CB (d).	64
FIGURA 28 - Curvas de G' e G'' versus frequência (ω) para um dado polímero	65
FIGURA 29 - Gráfico do ponto de cruzamento de G' e G'' , (a) e, da frequência (ω) em relação à concentração de CB, (b).....	66
FIGURA 30 - Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência (ω) para as amostras de 1%, 3% e 5% de CB e para o PP puro.	68
FIGURA 31 - Gráfico tensão versus deformação para amostras de PP puro, 1 % CB, 3 % CB, 5 % CB.	69
FIGURA 32 - Variação do módulo elástico para as diferentes concentrações de CB e para o PP puro.	70
FIGURA 33 - Variação da tensão de escoamento para as diferentes concentrações de CB e para o PP puro.	71
FIGURA 34 - Variação da resistência à tração para as diferentes concentrações de CB e para o PP puro.	72
FIGURA 35 - Variação da resistência ao impacto para as diferentes concentrações de CB e para o PP puro.	73
FIGURA 36 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras contendo: (a) 1 % CB, (b) 3 % CB e (c) 5 % CB, com aumento de 500x.	75
FIGURA 37 - Microscopia eletrônica de varredura da amostras contendo 1 % CB, com aumento de 2700x.....	75
FIGURA 38 - Variação da coloração das amostras após processamento, a) PP puro, b) PP + 1% CB, c) PP + 3% CB e d) PP + 5% CB.	76
FIGURA 39 - Coordenadas do Sistema CIE Lab.	77
FIGURA 40 - Luminosidade das amostras contendo 1%, 3% e 5% de CB e do PP.	78

FIGURA 41 - Valores da coordenada a^* , verde (-60) a vermelho (+60), para as amostras contendo 1%, 3% e 5% de CB e do PP.....	79
FIGURA 42 - Valores da coordenada b^* , azul (-60) a amarelo (+60), para as amostras contendo 1%, 3% e 5% de CB e do PP.....	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Aplicações da celulose bacteriana.....	34
TABELA 2: Composições das amostras de compósitos produzidos na extrusora. ...	49
TABELA 3 - $T_{início}$ e T_{pico} para as amostras de Película de CB, CB processada, PP puro, 1% de CB, 3% de CB e 5% de CB.....	58
TABELA 4 - Grau de cristalinidade para as amostras analisadas.	61
TABELA 5 - Valores dos Pontos de Cruzamento G' e G'' e da Frequência (ω) para todas as amostras analisadas.....	67
TABELA 6 - Coeficiente de variação para as amostras contendo 1, 3 e 5% de CB e do PP em relação ao módulo elástico, tensão de escoamento, resistência à tração, tensão de ruptura e resistência ao impacto.....	74
TABELA 7 - Valores das coordenadas L^* , a^* e b^* para as amostras contendo 1%, 3% e 5% de CB e do PP.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Ângstron
a*	Coordenada verde a vermelho no sistema CIELab (-60 a +60)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Copolímero acrilonitrila, butadieno e estireno
ASTM	American Society for Testing and Materials
b*	Coordenada azul a amarelo no sistema CIELab (-60 a +60)
CB	Celulose Bacteriana
CCD	Charge Coupled Device (Dispositivo de Carga Acoplada)
DSC	Differential scanning calorimetry (Calorimetria Diferencial de Varredura)
E	Módulo Elástico
F	Força
G'	Módulo de Armazenamento em Cisalhamento
G''	Módulo de Perda em Cisalhamento
HDPE	High-density polyethylene (Polietileno de Alta Densidade)
IV	Infravermelho
IMA	Incremento Médio Anual
K	Parâmetro de eficiência da fibra
L*	Luminosidade CIELab (0 a 100)
LDPE	Low-density polyethylene (Polietileno de Baixa Densidade)
LLDPE	Linear low-density polyethylene (Polietileno de Baixa Densidade Linear)
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PE	Polietileno
PHBV	Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (Poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de Vinila
RI	Resistência ao Impacto
TGA	Análise Termogravimétrica
ε	Deformação
σ	Tensão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVO GERAL	15
1.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	COMPÓSITOS	16
2.2	NANOCOMPÓSITOS	22
2.3	NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA.....	24
2.4	BIOPOLÍMEROS E CELULOSE BACTERIANA	26
2.4.1	Biopolímeros.....	26
2.4.2	<i>Acetobacter xylinum</i> e a produção de celulose bacteriana.....	27
2.4.3	Celulose bacteriana	32
2.5	POLIPROPILENO.....	37
2.5.1	Mercado e aplicações do Polipropileno	39
2.6	COMPATIBILIZANTES	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1	MATERIAIS	44
3.2	MÉTODOS	44
3.2.1	Produção de Celulose Bacteriana	44
3.2.2	Processamento de Celulose Bacteriana.....	45
3.2.3	Produção e Preparação das Nanofibras de Celulose Bacteriana	46
3.2.4	Processamento da Celulose Bacteriana e do Polipropileno	48
3.2.5	Preparação dos Corpos-de-Prova	49
3.2.6	Caracterização dos Compósitos.....	50
3.2.6.1	Potencial Zeta.....	50
3.2.6.2	Raio-x	50
3.2.6.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	51
3.2.6.4	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	52
3.2.6.5	Reometria	52
3.2.6.6	Resistência à Tração	52
3.2.6.7	Resistência ao Impacto	52
3.2.6.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
3.2.6.9	Colorimetria	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54

4.1	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DE CELULOSE BACTERIANA E POTENCIAL ZETA	54
4.2	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA.....	55
4.3	CARACTERIZAÇÃO POR RAIO-X.....	59
4.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)	61
4.5	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA	63
4.6	PROPRIEDADES MECÂNICAS	68
4.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	74
4.8	COLORIMETRIA	76
5	CONCLUSÃO.....	82
	REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

O descarte de plásticos na natureza tem sido amplamente discutido devido ao grande impacto que estes materiais causam ao meio ambiente, mas ainda há dependência destes materiais nas áreas tecnológica e científica.¹ Para minimizar esses problemas ambientais tem sido sugerida a substituição dos plásticos sintéticos convencionais por materiais biodegradáveis, ou a junção desses componentes, formando os compósitos e/ou nanocompósitos, formas de agregar propriedades especiais a um polímero conhecido.²

O desenvolvimento da nanotecnologia nas últimas décadas conduziu ao crescimento e interesse pela área de nanocompósitos, devido às propriedades exibidas por essa classe de materiais. Os nanocompósitos possibilitam a obtenção não só de materiais com propriedades equivalentes as dos compósitos tradicionais, também como de outras com propriedades óptica, elétricas e magnéticas únicas.³

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas, ou seja, abaixo de 100 nm, incorporados à matriz em pequenas porções, não ultrapassando 5% em peso. Assim como nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas.⁴

Em relação às matrizes poliméricas, a mais utilizada na fabricação de compósitos é o polipropileno, por possuir baixa densidade, alta rigidez, propriedades mecânicas adequadas, sendo facilmente processado devido à sua baixa temperatura de processamento, além da disponibilidade e custo.⁵

Entre os nanocompósitos estão os bionanocompósitos, sendo materiais biopoliméricos aos quais são adicionados nanocargas. Há grande interesse que esses materiais sejam biodegradáveis, com propriedades melhoradas pela incorporação das nanocargas. Os bionanocompósitos são aplicados principalmente nas áreas biomédicas e na confecção de embalagens.⁶

A celulose bacteriana é um biomaterial produzido por vários tipos de microrganismos, sendo formada por uma longa cadeia composta de monômeros de glucose, ligada por um único tipo de ligação β -(1 $\rightarrow$ 4)⁷, formando arranjo estrutural tri-dimensional, altamente cristalino (60-80%) com excelente força mecânica, devido as suas estruturas nanofibrilares, cem vezes menores em comprimento, quando comparadas à celulose de origem vegetal.⁸ Essa morfologia nanométrica confere à

celulose bacteriana grande área superficial, boa transparência e elasticidade, além de ser facilmente moldável.⁹ Este biopolímero tem atraído a atenção devido sua natureza renovável e a diversidade de campos de aplicações.^{10,11} Uma das aplicações da celulose bacteriana está nas suas nanofibras, onde é incorporada a uma matriz polimérica, formando um nanocompósito.¹²

Há na literatura poucos trabalhos relacionados à incorporação da CB como carga de reforço em matrizes poliméricas. Porém, pode-se encontrar uma vasta gama de trabalhos utilizando fibras naturais, madeira e celulose vegetal. A celulose bacteriana pode ser considerada um biopolímero muito promissor devido ao seu método de produção limpo e ecologicamente sustentável, através de bactérias, tornando-a livre de impurezas e sem a necessidade de extraí-la de plantas, preservando o meio ambiente.

A incorporação deste material em uma matriz polimérica para produção de compósitos tem-se mostrado um importante meio de melhorar as propriedades dos mesmos colaborando com as novas ideias de preservação ambiental e de biodegradação, sendo possível sua aplicação em vários ramos da indústria, como a automobilística, alimentícia, entre outros.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi produzir nanofibras de celulose bacteriana, incorporadas como reforço em uma matriz polimérica de polipropileno.

1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- a) Produzir nanofibrilas de celulose bacteriana;
- b) Processar diferentes misturas de polipropileno e celulose bacteriana;
- c) Caracterizar as amostras das misturas de polipropileno e celulose bacteriana quanto às propriedades térmicas, mecânicas, químicas e reológicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPÓSITOS

Compósitos poliméricos são materiais de moldagem estrutural, formados por uma fase contínua polimérica (matriz) e reforçada por uma fase descontínua (carga) que se agregam físico-quimicamente.¹³ Os materiais que compõem as matrizes para compósitos poliméricos podem ser termoplásticos e termorrígidos, estão incluídos nesta classe os materiais elastoméricos.

A mistura de dois ou mais materiais diferentes é uma técnica que tem como objetivo a obtenção de materiais com propriedades diferentes às dos compostos puros, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. O processo de mistura permite melhorar determinada propriedade do polímero, com um mínimo ou nenhuma perda das demais propriedades. As principais propriedades que, geralmente, se desejam melhorar com o processo de mistura são as resistências ao impacto, resistência térmica, resistência química e resistência ao envelhecimento, resistência mecânica.¹⁴

As fases que compõem um compósito, geralmente formado por dois materiais distintos, são denominadas de fase dispersa, descontínua e que fornece a principal resistência ao esforço, e outra, contínua, chamada de matriz, é o meio de transferência desse esforço. São misturas imiscíveis, em que seus componentes retêm algumas de suas características e o produto adquire propriedades diferentes às dos componentes separadamente, sendo, as características dos compósitos afetadas acentuadamente pela interface entre seus componentes.¹⁵

Segundo Freire et al.:

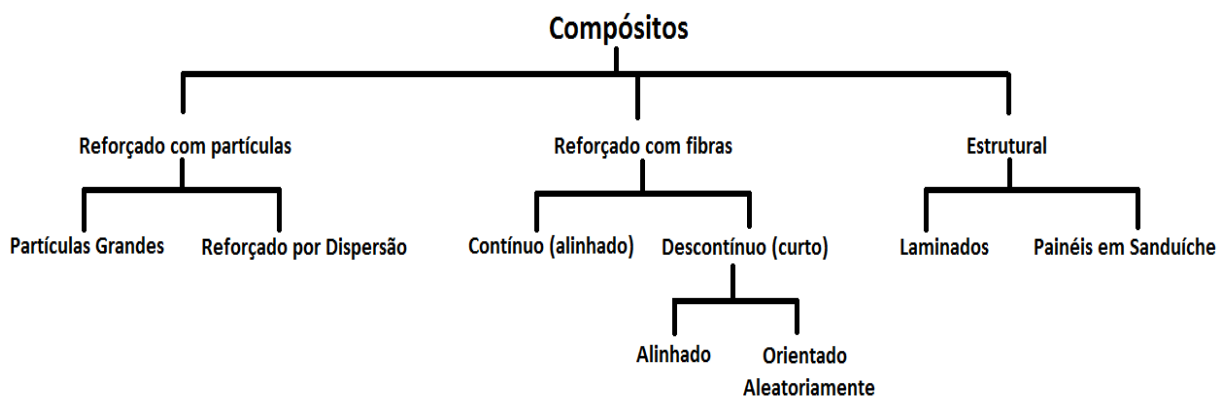
Um compósito pode ser definido como uma classe de materiais heterogêneos, tanto na escala microscópica quanto na escala macroscópica; multifásicos, resultantes de uma combinação racional, em que um dos componentes, descontínuo, dá a principal resistência ao esforço (componente estrutural ou reforço) e o outro, contínuo, o meio de transferência desse esforço (componente matricial ou matriz).¹⁶

Os componentes de um compósito não se dissolvem ou combinam ao entrar em contato, mas atuam em conjunto, de forma sinérgica, podendo ser caracterizados por meios físicos. Cada um deles retém sua identidade, não

precisando ser necessariamente materiais quimicamente diferentes (como no caso de compósitos carbono-carbono).¹⁷

Os materiais compósitos podem ser classificados segundo o esquema apresentado na Figura 1 na qual existem três divisões principais, com pelo menos duas subdivisões para cada uma delas. A fase dispersa para os compósitos reforçados com partículas tem eixos iguais, ou seja, as dimensões das partículas são praticamente as mesmas em todas as direções. Para os compósitos reforçados com fibras, a fase dispersa tem geometria de uma fibra e, os compósitos estruturais, são combinações de compósitos e materiais homogêneos.¹⁷

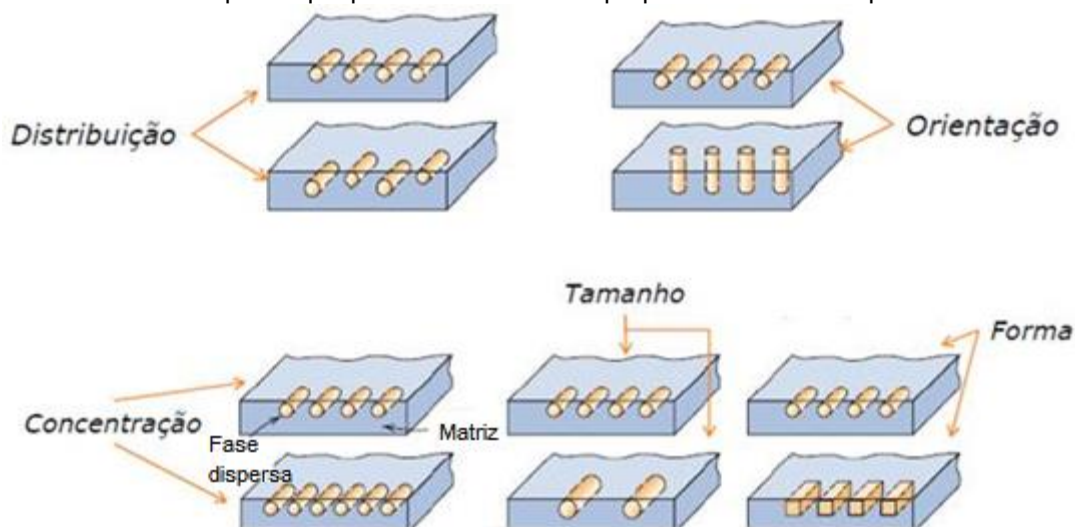
FIGURA 1 - Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos.



Fonte: CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2000.¹⁷

As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e das características da fase dispersa, como forma das partículas, seu tamanho, sua distribuição e sua orientação, Figura 2, além de sua capacidade de agir como agente nucleante para a cristalização e sua adesão à matriz.¹⁸

FIGURA 2 - Representação das diversas características geométricas e espaciais das partículas da fase dispersa que podem influenciar as propriedades dos compósitos.

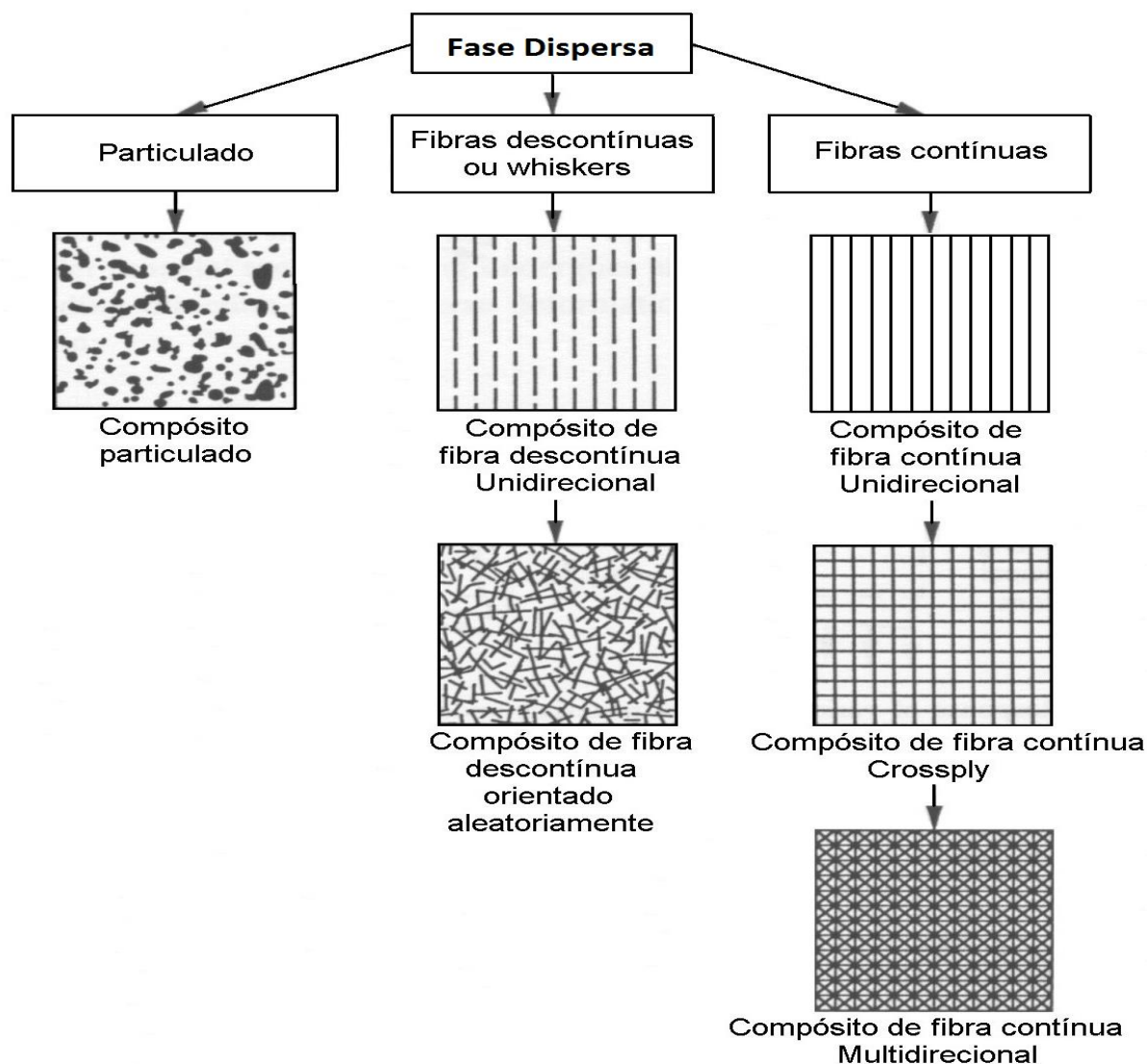


Fonte: PROPRIEDADES Mecânicas do Concreto – A Resistência a Compressão. Disponível em: <<http://www.concretocomposito.blogspot.com.br/2012/06/propriedades-mecanicas-do-concreto.html>>. Acesso em 25 mar. 2013.¹⁹

Os tipos de carga podem ser cargas de enchimento e de reforço. As cargas de enchimento são, na realidade, reforços de partículas grandes, os quais modificam ou melhoram as propriedades do material e/ou substituem parte do volume do polímero por um material mais barato, o enchimento.¹⁸ A carga de reforço tem a finalidade de melhorar ou aprimorar algumas propriedades da matriz no qual está sendo inserido, como o aumento da tenacidade, resistência à tração, flexão, rigidez, estabilidade térmica e garantia da estabilidade dimensional.²⁰

Os materiais compósitos podem ser divididos segundo o tipo de carga utilizado, podendo ser particuladas, fibras descontínuas unidirecionais, fibras descontínuas aleatoriamente alinhadas, fibras contínuas unidirecionais, fibras contínuas *crossply* e fibras contínuas multidirecionais, como pode ser observado através do esquema demonstrado na Figura 3.^{17,20} O arranjo ou orientação das fibras em relação umas as outras, a concentração das fibras e sua distribuição tem influência significativa sobre a resistência e sobre outras propriedades dos compósitos reforçados com fibras.¹⁷

FIGURA 3 - Exemplos de tipos de cargas (fase dispersa) utilizadas em compósitos.



Fonte: COMPÓSITOS Sustentáveis de Retalhos no CONEN 2012. Disponível em: <<http://lucianaduarte.org/2012/01/25/compositos-sustentaveis-de-retalhos-no-conem-2012/>>. Acesso em: 25 mar. 2013.²¹

Os reforços fibrosos são usados para melhorar a rigidez e a resistência mecânica da matriz, além de conferir estabilidade dimensional e maior desempenho a temperaturas elevadas; e os reforços esféricos, como por exemplo, as pérolas de vidro, e os particulados são mais utilizados como cargas ditas inertes, ou seja, não causam necessariamente uma mudança nas propriedades mecânicas, sendo usados como cargas de enchimento.¹⁶

A matriz, no caso de compósitos reforçados com fibras, tem a função de ligar as fibras umas as outras e atua como o meio através do qual uma tensão

aplicada externamente é transmitida e distribuída para as fibras sendo que, apenas uma proporção pequena da carga aplicada é suportada pela matriz. Além disso, o material da matriz deve ser dúctil e o módulo de elasticidade da fibra deve ser muito maior do que o da matriz. Outra função da matriz é proteger a superfície da carga contra danos superficiais, como resultado da abrasão mecânica ou de reações químicas do ambiente. Finalmente, a matriz separa as fibras uma das outras, devido sua relativa moleza e plasticidade e previne a propagação de trincas frágeis de uma fibra para outra, o que poderia resultar em uma falha catastrófica.^{17,20}

As matrizes termoplásticas oferecem algumas vantagens que impulsionaram o seu uso em compósitos, como a capacidade de serem processados em grandes volumes, possibilidade de reprocessamento, maior resistência ao impacto, apresentar um ciclo de processamento menor e maior confiabilidade na reprodução das peças.¹⁶ Os compósitos comuns são os de matriz termoplástica, como as poliolefinas ou as poliamidas, reforçadas com fibras de vidro. Esses compósitos são consumidos em grande volume, em especial nas indústrias automobilísticas.²²

Segundo Freire et al., os materiais compósitos surgiram no mercado para atender necessidades de diversos segmentos industriais, com o objetivo de se obter determinadas vantagens em relação aos chamados materiais de engenharia convencionais. Entre estas vantagens estão a facilidade de processamento e possibilidade de combinação de propriedades, seja por meio dos componentes como pela variação de percentual, da forma geométrica da estrutura, de cada tipo associado e/ou ao baixo custo de fabricação. Esses materiais, além de aliar alta resistência mecânica com boa ductilidade, permitem que o produto tenha melhor estabilidade dimensional e resistência mecânica, e em determinados casos, maior tenacidade com a incorporação das cargas.¹⁶

A necessidade de desenvolver materiais compósitos com boa relação propriedades/custos tem resultado no estudo da viabilidade e conveniência da utilização de cargas não convencionais.¹⁸ O objetivo da incorporação de cargas em polímeros é melhorar as propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos mesmos, bem como modificar a aparência superficial e as características de processamento, podendo também contribuir para a redução de custos do material final.¹⁶

Compósitos poliméricos convencionais geralmente envolvem uma alta quantidade de reforços (mais que 10% em massa) para alcançar as propriedades mecânicas desejadas. Contudo, o alto teor de reforço mecânico (geralmente de 20 a 30% em massa) pode trazer desvantagens nas propriedades do compósito, como o aumento na densidade do produto e perda de tenacidade devido a possível incompatibilidade interfacial entre o polímero e o reforço.³ Portanto, dentre as características e propriedades que se busca num material estão a leveza, a flexibilidade, a durabilidade, a resistência e a adaptabilidade, garantindo aos compósitos o título de produto do futuro.¹³ Para isso, a adição de fibras curtas num polímero é relativamente fácil e pode ser eficaz no reforço do polímero, induzindo um aumento da rigidez e da tensão, mas ao mesmo tempo uma diminuição do alongamento na ruptura.¹

Com a crescente preocupação em relação ao meio ambiente, tem-se estudado a inserção de cargas naturais para produção de novos compósitos. A maioria das pesquisas se concentra sobre o valor da utilização de proteínas e celulose para o desenvolvimento de biomateriais e compósitos.²³ Em compósitos polímero-fibra celulósica, a matriz polimérica é responsável pela distribuição da tensão aplicada ao compósito e sua escolha é limitada principalmente pela temperatura necessária ao processamento, já que as fibras lignocelulósicas são degradadas em temperaturas elevadas.⁵

Na literatura podem ser encontrados vários estudos em relação à incorporação de carga natural em matrizes poliméricas. Por exemplo, Fortunati et al. estudaram a microestrutura de compósitos de poli (ácido láctico) (PLA) baseados em nanopartículas de prata e celulose microcristalina²⁴ e Haraguchi et al. estudaram nanocompósitos de poliuretano contendo nanowhisker de celulose.²⁵

Regina e Andrade realizaram estudo de nanocompósitos ternários de amido termoplásticos e poli (butadieno maleatado) (PBLHM) processado em um sistema Haake equipado com uma extrusora dupla-rosca contrarrotacional utilizando na mistura 5% (p/p) de argila organofílica C15A. Observaram que amostras com teores de até 10% de PBLHM e 5% de argila C15A apresentavam um aumento considerável do valor do módulo de Young e um decréscimo no valor de alongamento na ruptura, sendo que a adição da argila contribuiu para o aumento na rigidez dos materiais.²⁶

Bonelli et al. analisaram o comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) reciclado com fibras de piaçava sem tratamento e tratadas com solução metanólica de silano em uma câmara Haake a 160°C por 5 minutos com velocidade de rotação de 60 rpm em diferentes concentrações. Concluíram que ocorreu uma leve diminuição da estabilidade térmica com a adição da fibra de piaçava em todas as composições analisadas, e que a adição de fibra não ocasionou aumento na resistência a flexão com a fibra não tratada. Porém, com a fibra tratada com silano ocorreu um aumento na resistência a flexão devido a um aumento na adesão interfacial entre a fibra e a matriz.²⁷

2.2 NANOCOMPÓSITOS

Quando pelo menos uma das fases constituintes do compósito possui uma de suas dimensões em escala nanométrica, este passa a ser denominado nanocompósito.

Os nanocompósitos são um tipo de compósito onde pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas, chamado de carga, inserida em uma matriz de natureza diferente da carga. Todas as propriedades dos materiais (ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas, entre outras), da forma pela qual se conhece, manifestam-se a partir de um determinado tamanho, chamado de crítico. Quando as partículas do material estão abaixo desse tamanho crítico, essa propriedade se torna diferenciada. Para um mesmo material, frequentemente o tamanho crítico é diferente para cada uma das suas propriedades (por exemplo, o tamanho crítico para propriedades ópticas de um determinado nanomaterial pode ser 20 nm, enquanto que para as propriedades magnéticas pode ser 80 nm). Também, para uma mesma propriedade, o tamanho crítico é diferente para diferentes materiais. Além disso, quando abaixo do tamanho crítico, as propriedades do material dependem também da forma das partículas, ou seja, nanopartículas esféricas com diâmetro de 5 nm têm propriedades diferentes daquelas encontradas para o mesmo material com nanopartículas na forma de bastão com 5 nm de comprimento.¹⁵

Na medida em que a matéria é reduzida à escala nanométrica, as suas propriedades começam a ser dominadas por efeitos quânticos. Apenas com a

redução de tamanho e sem alteração de substância pode ser verificada mudanças nos materiais, como novas propriedades e características como resistência, maleabilidade, elasticidade, condutividade e poder de combustão. Substâncias que são estáveis em dimensões maiores se tornam reativas em escala nanométrica, isolantes; podem se tornar condutoras e opacas podem se tornar transparentes.²⁸

Apesar das dificuldades, atualmente vários produtos nanotecnológicos já se encontram no mercado. Recentemente raquetes de tênis começaram a ser fabricadas com compósitos contendo nanotubos de carbono. Os produtos de beleza e farmacêuticos contêm nanopartículas e materiais micro e nanoencapsulados de modo a melhorar características, como biodisponibilidade, controle da cinética de liberação e estabilidade.

Os revestimentos podem ser nanoestruturados de modo a conferir propriedade auto-limpante à superfície de tecidos e pinturas pela ação do Efeito Lótus, observado na planta de Lótus que tem a propriedade distinta de manter suas folhas particularmente limpas, mesmo que o seu habitat natural seja sujo e empoeirado. Para isso, a planta desenvolveu folhas com a característica notável de repelir a água totalmente através de nanocristais de cera e por calosidades microscópicas na superfície das folhas. Estes fatores tornam a superfície da folha super-hidrofóbica, com um ângulo de contato de cerca de 150°, fazendo com que a água escorra ao invés de se espalhar pela superfície, levando as sujeiras junto.²⁹ Nanopartículas de prata estão sendo incorporadas a vários produtos poliméricos, têxteis, resinas, cerâmicas, entre outros, para conferir propriedades antibactericidas.³⁰

A utilização de nanocristais como cargas permite alcançar propriedades interessantes, atribuídas a nanopartículas, como efeitos quânticos de dimensão, propriedades de transporte e propriedades magnéticas únicas. As nanopartículas têm uma área de superfície elevada, que quando dispersas em matrizes poliméricas, promovem alterações nas propriedades da matriz, relacionadas com a interação química específica entre as cargas e o polímero. Este tipo de interações pode influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, no seu comportamento térmico e/ou mecânico.⁴

Segundo Esteves et al. a afinidade química reduzida entre as cargas inorgânicas (natureza hidrofílica) e o polímero (predominantemente hidrofóbico) é

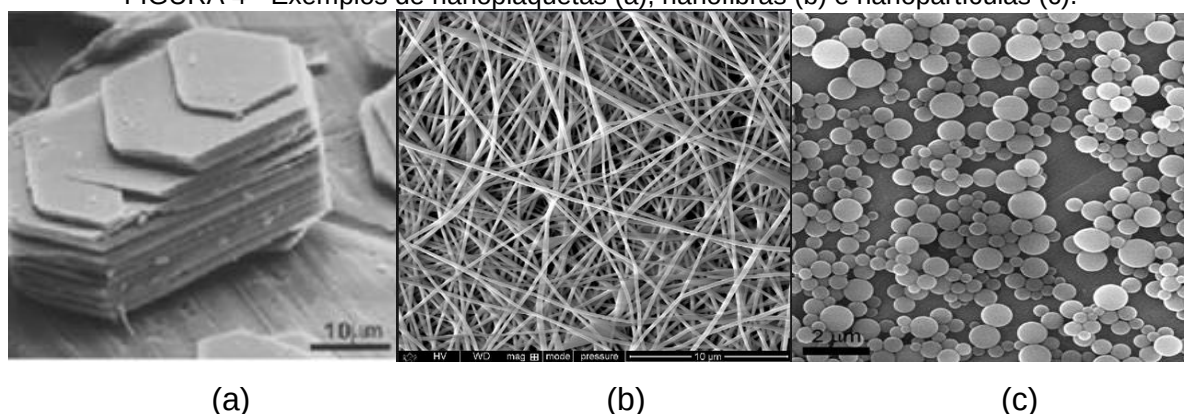
um aspecto importante a considerar na preparação de nanocompósitos. A compatibilidade das cargas com a matriz polimérica pode ser melhorada através da modificação química superficial das partículas dos componentes. Para isso, é normalmente utilizado um agente de derivatização utilizado com o intuito de modificar quimicamente os compostos transformando uma substância em outra de estrutura semelhante (um derivado), por meio de reação química, promovendo compatibilização química entre os componentes por intermédio de pontes de hidrogênio, interações eletroestáticas ou por ligações covalentes na interface inorgânica/orgânica. A combinação das propriedades dos nanomateriais com outros tipos de materiais formam os chamados nanocompósitos. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica.⁴

Alguns dos nanocompósitos que ocorrem na natureza apresentam uma arquitetura molecular e sinergia perfeitas entre os seus componentes. Dentre alguns exemplos desses nanocompósitos, estão o nacre (revestimento das pérolas) que consiste em lamelas nanométricas de aragonite (uma das formas cristalinas do carbonato de cálcio - CaCO_3) dispersas numa mistura de proteínas e polissacarídeos, os ossos, os dentes e as conchas de alguns moluscos, que apresentam propriedades mecânicas extraordinárias.⁴

2.3 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Nanocompósitos poliméricos são materiais formados por uma matriz polimérica reforçada com uma pequena quantidade, em geral abaixo de 5% em massa, de uma carga nanométrica, ou seja, com ao menos uma de suas dimensões na ordem de nanômetros. E quanto à natureza, essas partículas podem ser da escala zero – dimensional (nanopartícula), unidimensional (nanofibra) e bidimensional (nanoplaquetas), Figura 4, em função da quantidade de dimensões em escala nanométrica contidas na mesma.³⁰

FIGURA 4 - Exemplos de nanoplaquetas (a), nanofibras (b) e nanopartículas (c).



Fonte: (a) ORBYS ALATA PERFORMANCE EM MATERIAIS. **Nano Plaquetas**. Disponível em: <<http://www.orbys.com.br/novosite/imbrixpodemais.php>>. Acesso em: 26 mar. 2013.³¹ (b) INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Nanofibras: Tratamentos com nanofibras**. Disponível em: <http://www.ipt.br/noticias_interna.php?id_noticia=536>. Acesso em: 26 mar. 2013.³² (c) NANOPARTÍCULAS: New method allows to encapsulate substances in nanospheres. Disponível em: <http://www.uab.es/servlet/Satellite/latest-news/news-detail/new-method-allows-to-encapsulate-substances-in-nanospheres-1096476786473.html?noticiaid=1232437_866197>. Acesso em: 26 mar. 2013.³³

Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite em muitos casos encontrar um compromisso entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes. A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores.⁴

A tendência atual na área dos nanocompósitos é a preparação de materiais em que a interação entre os componentes ocorre à escala nanométrica ou molecular. Os nanocompósitos obtidos deste modo apresentam propriedades distintas dos compósitos tradicionais, podendo ser estabelecidas no processo de síntese.⁴

Uma das vantagens de se utilizar um nanocompósito ao invés de um compósito é que o primeiro requer uma menor concentração da carga para um mesmo efeito sobre as propriedades, deixando o produto mais leve, e essa redução de massa é importante, por exemplo, para aplicações militares e aeroespaciais. Da mesma forma, é possível uma melhor barreira para uma mesma espessura ou uma redução de peso da embalagem, mantendo ou melhorando a proteção do produto acondicionado, sem comprometimento da transparência.³⁴

Nanocompósitos poliméricos podem ser fabricados de diversas maneiras, como:

- **Mistura por dissolução:** consiste na dispersão das partículas em uma solução orgânica contendo o polímero, seguido da evaporação do solvente ou precipitação do polímero. Nesse método, é importante que o solvente utilizado além de ser capaz de solubilizar o polímero também tenha uma boa interação com a nanocarga para promover sua desagregação e assim obter uma boa dispersão dessas nanocarga na matriz polimérica.
- **Mistura por fusão:** a nanocarga é misturada ao termoplástico fundido. Geralmente, são obtidos nanocompósitos intercalados ou ainda esfoliados se houver grande compatibilidade entre a carga e o polímero e com condições de processamento adequadas. Muitas vezes, um terceiro componente deve ser adicionado para promover uma melhor compatibilidade entre o polímero e a nanocarga.
- **Polimerização “*in situ*”:** a nanocarga, o iniciador de polimerização/catalisador e o monômero são colocados diretamente no reator de polimerização. Em contraste com a alta viscosidade dos polímeros no estado fundido, o meio reacional da polimerização “*in situ*” apresenta viscosidade bastante inferior, e permite desta forma uma melhor dispersão das nanocargas.³⁵

Fibras de celulose em nano escala têm sido adicionadas a uma variedade de matrizes poliméricas, tais como poliuretanas,³⁶ poli (metacrilato de metila),^{37,38} poli (ácido láctico)³⁹ entre outras, na tentativa de melhorar as propriedades desses polímeros.

2.4 BIOPOLÍMEROS E CELULOSE BACTERIANA

2.4.1 Biopolímeros

Os biopolímeros são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. Entre as principais fontes de carbono renováveis utilizadas como matéria-prima para a manufatura desses biopolímeros estão os carboidratos derivado de plantios comerciais de larga

escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo, beterraba e os óleos vegetais extraído de soja, girassol, palma ou outras plantas oleaginosas.⁴⁰

Alguns desses polissacarídeos podem ser produzidos por microrganismos e são denominados de biopolímeros microbianos. Estes microrganismos possuem a capacidade de formar géis e soluções viscosas em meio aquoso.⁴¹ Um dos biopolímeros que tem atraído a atenção devido sua natureza renovável, abundância e diversidade nos campos de aplicações é a celulose bacteriana.^{10,11}

2.4.2 *Acetobacter xylinum* e a produção de celulose bacteriana

Cepas de bactérias dos gêneros *Acetobacter*, *Agrobacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* e *Sarcina* produzem celulose bacteriana, todas Gram negativas, com exceção as *Sarcinas sp.*, com liberação de fibras extracelulares.¹⁰

Segundo Lima et al. o nome do gênero *Acetobacter* foi originalmente utilizado para denominar todas as bactérias do ácido acético, com alta tolerância a condições ácidas, sendo a maioria das linhagens capazes de crescer em valores de pH menores que 5,0.⁴²

A produção de celulose por *Acetobacter xylinum* foi relatada pela primeira vez em 1886 por A.J Brown, quando observou que as células em repouso de *Acetobacter* produziam celulose na presença de oxigênio e glicose.⁷

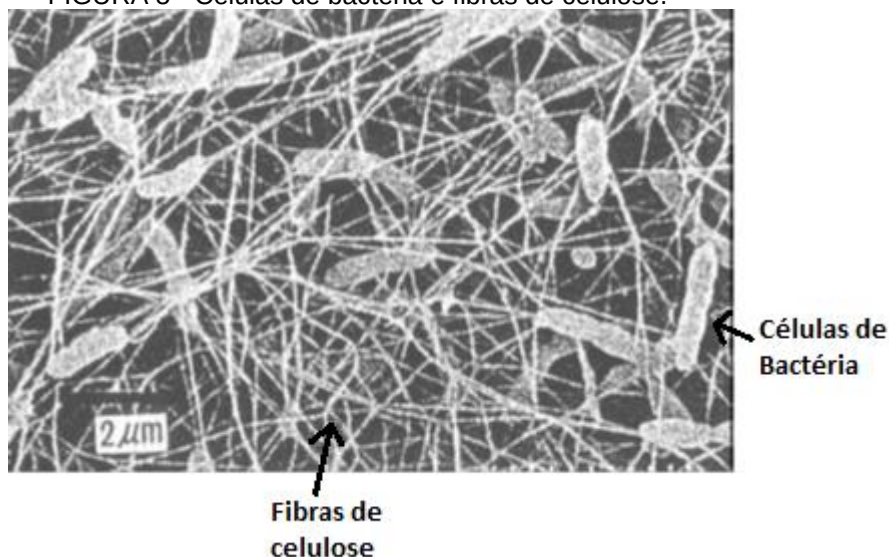
Gluconacetobacter xylinus, também conhecida como *Acetobacter xylinum*, se caracteriza pela produção de celulose tendo como habitat natural frutas e vegetais em processo de decomposição.¹⁰ Uma célula típica pode converter até 108 moléculas de glucose em celulose por hora.⁴¹

A *Gluconacetobacter xylinus* pertencente à família *Acetobacteriaceae*, do gênero *Acetobacter*, é a fonte de celulose bacteriana mais comumente estudada devido à sua capacidade para produzir níveis relativamente elevados de polímero a partir de uma ampla variedade de fontes de carbono e de nitrogênio.³ Tem como características se desenvolver em ambiente aeróbio estrita, realiza a oxidação incompleta de diversos açúcares e álcoois, oxida lactato acético a dióxido de carbono e água, são catalase positiva, incapaz de liquefazer a gelatina e sua temperatura de morte é entre 65 °C a 70 °C. Classifica-se como bactéria Gram-negativa, em forma de bastonetes elipsoidais, retos ou ligeiramente curvos, flagelos

peritríquios ou lateral.⁴¹ Em meio sólido a colônia se apresenta arredondada, pequena e de cor branca leitosa.¹⁰

Uma única célula de *Acetobacter* tem uma fila linear de poros a partir dos quais os agregados glucano de cadeia de polímero são fiados. Cada célula age como uma nano-fieira, produzindo um conjunto de sub-microscópicas fibrilas com diâmetro de 4 a 7 nm secretada através de sítios de extrusão na membrana exterior da bactéria,⁴³ possuindo grau de polimerização de 2000 a 6000 unidades de repetição de glucose.⁴ Em conjunto, a malha emaranhada destas fibras produz uma membrana gelatinosa conhecida como película.⁴¹ A Figura 5 mostra a célula bacteriana e suas fibrilas.

FIGURA 5 - Células de bactéria e fibras de celulose.



Fonte: PÉRTILE, R. A. N. **Bacterial cellulose: studies on biocompatibility, Surface modification and interaction with cells.** Dissertação (Doutorado em Engenharia Biomédica). Universidade do Minho, 2010.¹⁰

As fibras em escala nanométrica da celulose bacteriana explicam a alta resistência mecânica. Durante a dinâmica de sua biossíntese, através da automontagem de camadas formadas pela sobreposição de fibras oriundas dos poros, formam uma resistente trama que através de sua manipulação e utilização, abrem diversas possibilidades de inovações tecnológicas e aplicações comerciais e científicas.¹¹

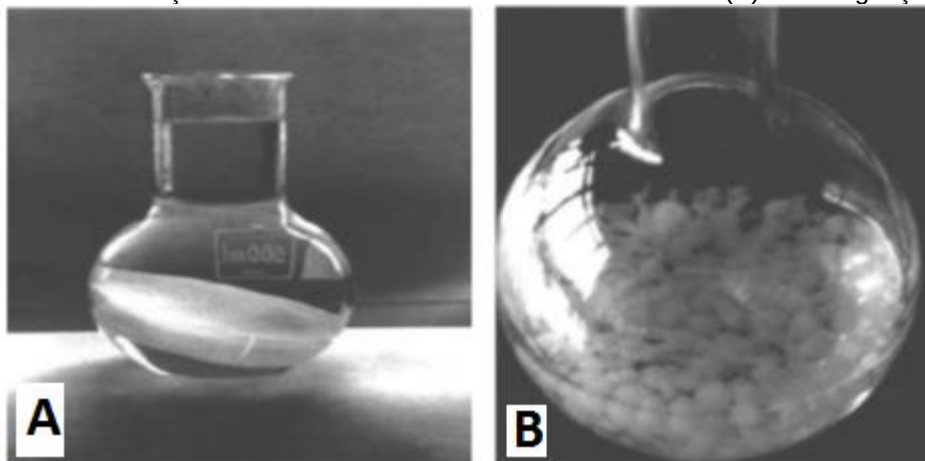
Como as *Gluconacetobacter* são microrganismos aeróbios obrigatórios e sob condições estáticas, a celulose bacteriana é sintetizada na interface ar/líquido do meio de cultura. Neste processo de cultivo, há formação de

uma película de celulose na superfície do meio de fermentação com grande número de células bacterianas no seu interior. A celulose produzida além de atuar como barreira física, protege a bactéria da radiação ultra-violeta, permite um contato maior com oxigênio, aumenta a capacidade de colonizar substratos e seu caráter higroscópico permite a retenção de umidade prevenindo a desidratação. Segundo Donini et al. a formação da membrana de celulose bacteriana pode ocorrer também em processo fermentativo sob agitação. Porém, produzem celulose com baixa resistência mecânica que se apresentam na forma de pellets cilíndricos, formando um emaranhado de fibras.¹¹

Para melhorar a produção de celulose bacteriana, o *Acetobacter*, requer meios de cultivo enriquecidos com carboidratos, proteínas, vitaminas e sais inorgânicos. Embora o requerimento de minerais seja em concentrações reduzidas nos meios de cultivo, apresentam efeito significativo no crescimento e na produção de celulose bacteriana.^{44,45}

As principais fontes de carbono para produção da celulose bacteriana são a glucose, sacarose e nitrogênio.¹⁰ O meio de fermentação apresenta como pontos ótimos pH entre 4 e 6, temperatura de 30 °C, embora as bactérias cresçam melhor num intervalo de temperatura de 25 °C a 30 °C. A área de superfície do sistema de fermentação e a forma de cultivo (estático ou agitação) também influenciam a produção de celulose. Além desses aspectos, as diferenças nas estirpes de bactérias desempenham um papel importante na taxa de produção e microestrutura.^{10,11} Os processos de produção da celulose estática e sob agitação podem ser observados na Figura 6.

FIGURA 6 - Produção de celulose bacteriana em cultura estática (A) e sob agitação (B).

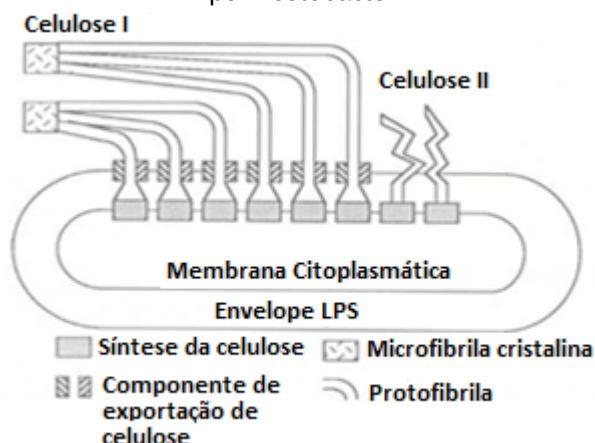


Fonte: BIELECKI, S.; KRYSTYNOWICZ, A.; TURKIEWICZ, M.; KALINOWSKA, H.. Bacterial Cellulose. **Biotechnology of biopolymers**, v.14 p.381, 2005.⁴⁶

A síntese de celulose por *Gluconacetobacter xylinum* constitui um complexo processo que envolve basicamente três etapas. A primeira etapa se refere à polimerização dos resíduos de glucose em cadeias 1-4-glucana. A segunda corresponde à secreção extracelular das cadeias lineares e a terceira corresponde à organização e cristalização das cadeias de glucanas, por meio de ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals dispostas hierarquicamente em tiras. O resultado desse processo é a formação de uma estrutura tridimensional resistente denominada microfibrila.¹¹

A associação das cadeias (pelo menos 10) de celulose bacteriana forma uma estrutura denominada “microfibrilas de celulose”. A produção se dá na forma de uma película extracelular com polaridade unidirecional e de espessura variável. O mecanismo de cristalização das microfibrilas, em *Gluconacetobacter xylinum*, pode dar origem a duas aloformas de celulose, Figura 7: a celulose I, constituída por microfibrilas que se orienta de forma paralela, polímero tipo fita e a celulose II, composta por microfibrilas como formação antiparalela, produzindo um polímero no estado amorfo. O tratamento químico da celulose II (processo de mercerização industrial – tratamento alcalino) dá lugar a outras formas de celulose, denominadas de celulose III e IV, diferenciadas por sua estrutura cristalina.^{7,11}

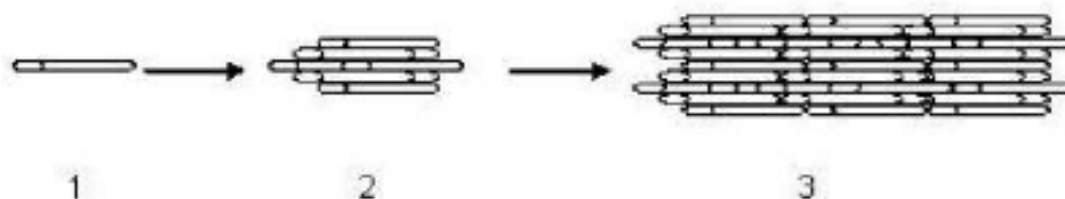
FIGURA 7 - Diagrama esquemático dos componentes essenciais de formação da fita de celulose I por *Acetobacter*.



Fonte: BROWN, Jr. R. M. **Bacterial Cellulose**. In: Cellulose: Structural and Functional Aspects, Ed. Ellis Horwood Limited, 1989, p. 145-151.⁴⁷

As microfibrilas se cristalizam compactadas e em fitas, as quais alcançam uma espessura de 1 a 9 μm e formam uma extensa estrutura reticulada estabilizada por pontes de hidrogênio. A condensação das fitas dá lugar a uma estrutura tridimensional, conferindo propriedades particulares a celulose bacteriana como sua polaridade unidirecional e a sua espessura variável.¹¹ A macroestrutura da celulose bacteriana está representada na Figura 8.

FIGURA 8 - Desenho esquemático da microestrutura de celulose bacteriana: 1 – cadeia linear, 2 – microfibrila de celulose bacteriana, 3 – microfibrilas compactadas.



Fonte: CHÁVEZ-PACHECO, J.L.; YEE, S. M.; ZENTELLA, M. C.; MARVÁN, E. E. Celulosa Bacteriana en *Gluconacetobacter xylinum*: Biosíntesis y Aplicaciones. **Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas**, v.7, n.1, p. 18-25, 2004.⁴³

Além das diferenças morfológicas macroscópicas, a celulose bacteriana produzida em condições estáticas e sob agitação difere também em vários níveis estruturais. Embora a rede de fibrila continue a ser a mesma, há algumas diferenças na estrutura dos cristais e cadeias moleculares. A cristalinidade e o conteúdo de celulose I, bem como, o grau de polimerização, é menor na cultura agitada do que na estática.¹⁰

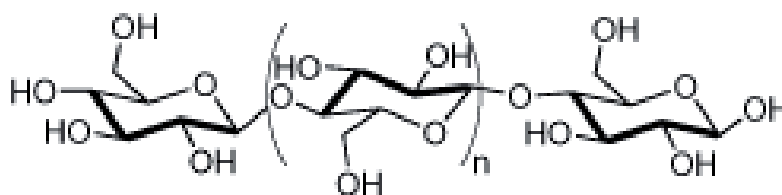
A utilização de métodos de produção em bioreatores ou frascos de agitação objetiva por aumentar a produção de celulose bacteriana para fins industriais. Durante a formação da membrana no meio de cultura seria possível inserir diversos materiais no meio de cultura para o desenvolvimento de compósitos à base de celulose bacteriana.¹¹

Esta forma de obtenção de compósitos pode ser considerada uma inserção “in situ”, pois acontece durante o cultivo de *Gluconacetobacter xylinus*, que insere materiais na sua rede de fibras através da difusão dos mesmos no meio de cultura, o que leva à formação de estruturas com qualidades adicionais. Essa possibilidade de inserção de materiais nas fibras de celulose bacteriana, não só através do cultivo, mas também com a membrana “in natura”, levaram recentemente à uma multiplicação das pesquisas com a celulose bacteriana.¹¹

2.4.3 Celulose bacteriana

A celulose bacteriana é um biopolímero formado por uma longa cadeia composta de um único monômero, a glucose, ligado por ligações β -(1 $\rightarrow$ 4), sendo considerada um homopolissacarídeo.⁷ A Figura 9 representa uma estrutura de celulose.

FIGURA 9 - Estrutura de celulose (C₆H₁₀O₅)_n.



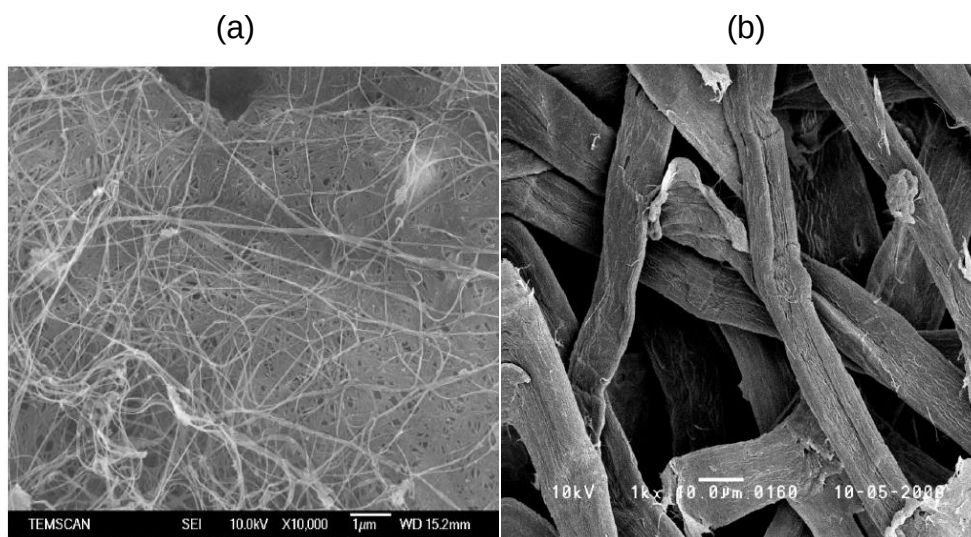
Fonte: FERREIRA, VITOR FRANCISCO; da ROCHA, DAVID RODRIGUES. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.⁴⁸

As celulosas bacteriana e vegetal possuem a mesma estrutura molecular, sendo ambas constituídas por unidades de β -D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas β (1 $\rightarrow$ 4). O polímero linear de celulose é fortemente associado

através das ligações de hidrogênio que são responsáveis pela formação das fibras de celulose e por forças de Van der Waals. Moléculas de celulose formam ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, sendo o primeiro o tipo de interação responsável pela rigidez da cadeia e o segundo pela formação da fibra vegetal.¹¹ A estrutura microfibrilar da celulose bacteriana foi descrita pela primeira vez em 1949 por Mühlethaler.⁷

O grau de polimerização varia muito da celulose bacteriana em relação à celulose vegetal. Esta possui cerca de 13000 a 14000 monômeros de glucose e aquela cerca de 2000 a 6000.⁴ Ambas as celuloses são altamente cristalinas, diferindo no arranjo de unidades de glucose dentro das células unitárias dos cristalitos, e vários estudos sugerem que estas celuloses são sintetizadas por complexos enzimáticos que diferem ao nível molecular. O polissacarídeo bacteriano é secretado livre de lignina, pectina, hemicelulose e outros compostos biogênicos, associados com a celulose vegetal.¹⁰ A Figura 10 apresenta as diferenças nas estruturas das celuloses vegetais e bacterianas.

FIGURA 10 - Diferenças entre as fibras de celulose bacteriana (a) e vegetal (b), em micrografia.



Fonte: DONINI, I. A. N.; SALVI, D. T. B. DE; FUKUMOTO, F. K.; LUSTRI, W. R.; BARUD, H. S.; MARCHETTO, R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Biossíntese e Recentes Avanços na Produção de Celulose Bacteriana. **Eclética Química**, v. 35, n°. 4, p. 165-178, 2010.¹¹

A fibra de celulose bacteriana desprovida de lignina e hemicelulose apresenta alta pureza química e cristalinidade (60-90%), elasticidade, durabilidade, biodegradabilidade, extensa área superficial com pequeno diâmetro de suas fibras

proporcionando elevada capacidade de retenção e absorção de água (99% do seu peso), capacidade de formar nanofibras, elevada resistência mecânica a tração, sendo inerte metabolicamente, não é tóxica e nem alergênica, possui baixo custo de produção,^{10,11,49} apresenta baixa taxa de expansão térmica em comparação com os polímeros sintéticos gerais, possui temperatura de decomposição térmica relativamente elevada e tem a possibilidade de inserções de materiais para obtenção de compósitos.^{11,50}

Segundo Pradella, as aplicações existentes para biopolímeros são numerosas e diversas, o que constitui um mercado em crescimento. Entre as aplicações estão os produtos alimentícios em geral, bebidas, cosméticos, detergentes, materiais de construção, tintas, têxteis, produtos para a indústria automobilística entre outros.⁴⁰

De acordo com Klemm et al., entre os biopolímeros a celulose é o mais abundante da natureza e de grande importância na economia global.⁹ Pesquisas têm sido desenvolvidas visando à produção de celulose de origem bacteriana devido à sua ampla aplicação,⁴⁹ e vem sendo caracterizada como um novo *commodity* bioquímico, tendo importante valor comercial.⁴ A Tabela 1 apresenta algumas aplicações da celulose bacteriana.

TABELA 1: Aplicações da celulose bacteriana.

(continua)

Área	Aplicações
Cosméticos	Estabilizador de emulsões como cremes tônicos, condicionadores, polidores de unhas. Espessantes e fortificantes.
Indústria Têxtil	Roupas para esportes, tendas e equipamentos para acampamento.
Mineração e Refinaria	Esponjas para coleta de vazamentos de óleos, materiais para absorção de toxinas.
Tratamento de Lixo	Reciclagem de minerais e óleos.
Purificação de Esgotos	Purificações de esgotos urbanos, ultrafiltração de água.

TABELA 1: Aplicações da celulose bacteriana.

(conclusão)

Comunicações	Diafragmas para autofalantes e fones de ouvido. (Sony Corporation)
Indústria de Alimentos	“Nata de coco”, sorvetes com baixas calorias, bases para redução de peso, bases para alimentos artificiais, soro para redução de colesterol.
Indústria de Papel	Substituição artificial de madeira, papéis especiais.
Medicina	Pele artificial temporária para queimaduras e úlceras, componentes de implantes dentários, curativos para ferimentos, agentes para produção de remédios orais e dermatológicos.
Laboratórios	Imobilização de proteínas de células, técnicas cromatográficas, meio para cultura de tecidos.
Eletrônica	Materiais opto-elétricos (telas de cristal líquido, suporte para OLED).
Energia	Membranas célula combustível (paládio).
Produtos para Bebês	Fraldas descartáveis e pomadas.
Produtos Florestais	Compensados e caixas de alta resistência.

Fonte: Adaptado de: DONINI et al. Biossíntese e Recentes Avanços na Produção de Celulose Bacteriana. **Eclética Química**, v. 35, n.º. 4, p. 165-178, 2010.;¹¹ BROWN, M. **Microbial Cellulose: A New Resource for Wood, Paper, Textiles, Food and Specialty Products**. University of Texas at Austin, Botany Department. v.25, ago.,1999.;⁴¹ ALMEIDA, D. M. et al. Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2013.⁴⁹

Existe atualmente um grande interesse com relação ao aumento substancial da produtividade da celulose bacteriana. Diversos autores têm trabalhado sobre este tema, utilizando diferentes formas de cultivo como em biorreatores e cultivos agitados, em contraste com o cultivo tradicional de meio de cultivo estático, além de variações nas condições de suplementação.¹¹

A produção industrial dos biopolímeros microbianos não é vulnerável a problemas na colheita, condições climáticas ou poluição marinha.⁴⁰ A celulose bacteriana pode ser produzida durante os 365 dias do ano, independente das condições climáticas ou ambientais e sua produção em ambiente laboratorial controlado, permite essa capacidade.¹¹

Apesar de todas essas qualidades, há dificuldades na produção de celulose bacteriana em grande escala, relacionados à otimização do cultivo, à baixa produção, sendo incompatíveis com a demanda por celulose na produção de papel ⁶ e altamente suscetíveis à contaminação por fungos.

Embora a produção de celulose bacteriana em larga escala não seja atualmente viável, sendo sua produção focada para a produção laboratorial, torna-se interessante a comparação nas produtividades entre celulose bacteriana e vegetal. Por exemplo, comparando 1 hectare de eucalipto com Incremento Médio Anual (IMA) de 50 m³, e considerando uma densidade básica de aproximadamente 500 kg por m³, têm-se um IMA de 25 toneladas por hectare ano. Um plantio de 7 anos com um teor de aproximadamente 45% de celulose, tem-se em torno de 80 toneladas de celulose por hectare após 7 anos de cultivo. A mesma produção seria alcançada com a celulose bacteriana a um rendimento hipotético de 15 gramas por litro em 50 horas (media de 0,3 gramas por hora), em um biorreator de 500 m³. Tem-se uma produção de celulose bacteriana equivalente a 1 hectare de eucalipto em sete anos, produzida em aproximadamente 22 dias, além de ser um produto puro e ecologicamente sustentável.¹¹

Em contraste com a obtenção da celulose vegetal a celulose bacteriana não contém qualquer composto indesejado, com economia de produção, que após a eliminação de *Gluconacetobacter xylinus*, e o processo de desidratação, pode ser prontamente utilizável. Desta forma, há produção de um produto com elevada aplicabilidade industrial, maior versatilidade, econômico e ecologicamente sustentável, tanto pela diminuição de impacto ambiental ao eliminar a produção de efluentes tóxicos, como também, pela não utilização de terras agricultáveis para a produção de madeira, aumentando assim, a disponibilidade de áreas para a produção de alimentos.¹¹

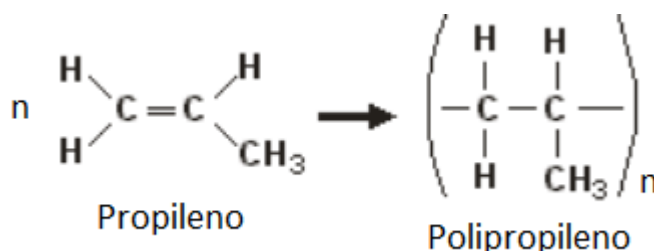
Pinto et al. em estudos de nanocompósitos de celulose bacteriana e poliuretano verificaram que o conteúdo de poliuretano (PU) pode ser uma chave importante para controlar a absorção de água em nanocompósitos de celulose e que os nanocompósitos de CB e PU apresentavam estabilidade térmica mais elevada quando comparada com filme de PU puro.⁵¹

2.5 POLIPROPILENO

O polipropileno é um termoplástico semicristalino pertencente ao grupo das poliolefinas, que inclui os polietilenos e polibutenos, com ampla faixa de propriedades e grande facilidade de processamento.⁵²

O polipropileno, $(C_3H_6)_n$, é produzido através da polimerização do monômero propeno (ou propileno), que deve ter um alto nível de pureza (superior a 99,5% e isento de água, oxigênio, dióxido de carbono, hidrogênio, enxofre e acetileno, que podem envenenar os catalisadores empregados), usando um catalisador estereoespecífico formando cadeias longas. O termo estereoespecífico do catalisador se refere à característica de controlar a posição do grupo metila na cadeia polimérica de forma ordenada.⁵² A reação de polimerização está demonstrada na Figura 11.

FIGURA 11 - Reação de polimerização do polipropileno.



Fonte: AS REAÇÕES de Polimerização – Polímeros de Adição. Disponível em: <<http://www.mundovestibular.com.br/articles/775/1/AS-REACOES-DE-POLIMERIZACAO---POLIMER-OS-DE-ADICAO/Paacutegina1.html>>. Acesso em 25 jan. 2013.⁵³

A maior parte do polipropileno comercial é do tipo "isotático", em que a maioria das unidades de propeno está com a "cabeça" unida à "cauda", formando uma cadeia com todos os grupos metila orientados para o mesmo lado. Esta estrutura estereorregular favorece o desenvolvimento de regiões cristalinas, que, dependendo das condições de processamento, permite obter uma cristalinidade entre 40 e 70 %.⁵²

Existem hoje três tipos de polipropilenos: os homopolímeros, os copolímeros alternados e os copolímeros estatísticos (ou randômico), sendo cada um com aplicações específicas. Os três polímeros - homopolímero, copolímero alternado e o copolímero estatístico - podem ser modificados e adaptados às

utilizações específicas através das técnicas de formulação ou formação de compósitos. O polipropileno também possui a propriedade de “estar-orientado”. As pesquisas sobre esta propriedade conduziu ao filme bi-orientado (BOPP) para a produção de fitas adesivas, embalagens para alimentos e cigarros, entre outros. A bi-orientação melhora as propriedades óticas do material e aumenta sua resistência à ruptura.⁵⁴

Os catalisadores utilizados no processo de polimerização são do tipo Ziegler-Natta e metallocênicos. Os processos de produção são a polimerização em solução, polimerização em suspensão (*slurry*), polimerização em massa (*bulk*) e a fase gasosa, sendo esta a de tecnologia mais moderna.⁵⁴

O polipropileno (PP) se enquadra entre os termoplásticos de menor peso específico ($0,92 \text{ g.cm}^{-3}$) especialmente quando orientado e com maior resistência química. Apresentam baixa permeabilidade a líquidos e gases, são resistentes a muitos solventes, produtos químicos industriais e farmacêuticos, mas são fortemente atacadas pelos ácidos inorgânicos fortes, como o ácido nítrico e o ácido sulfúrico.⁹ Também apresentam mínima absorção de água (menor que 0,03%) o que lhes concedem boa estabilidade dimensional.⁵⁵

Outras propriedades fazem deste polímero um produto de grande interesse, como sua alta rigidez, boa resistência ao impacto à temperatura ambiente, excelente transparência por contato, resistência às altas temperaturas (ponto de fusão de $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$), elevada resistência à fadiga por flexão, alta dureza superficial e baixíssima condutividade elétrica, além de ser 100 % reciclável.⁵²

Por ser uma resina versátil pode ser utilizada em uma grande gama de produtos, podendo ser submetida a processos de moldagem por injeção, extrusão, sopro, e pode ser estirada e orientada, sendo fundamental para produção de fibras e filmes orientados. Além disso, possui propriedades mecânicas adequadas quando reforçada e suficiente para competir em várias aplicações, com plásticos de engenharia de maior custo.⁵⁴

No entanto, devido sua baixa estabilidade intrínseca, se faz necessário sua estabilização para uso como material estrutural de engenharia. A estabilização serve para não acarretar em drásticas alterações na sua estrutura molecular, levando a produtos não uniformes e com propriedades mecânicas indesejáveis quando utilizado para produção de materiais compósitos, sendo estes sensível aos efeitos de temperatura.¹⁸

Basicamente, as desvantagens do PP são a pouca resistência ao impacto em baixas temperaturas, a faixa reduzida da temperatura de fusão e a baixa resistência à oxidação na etapa de processamento e/ou na exposição prolongada ao intemperismo.⁵⁶

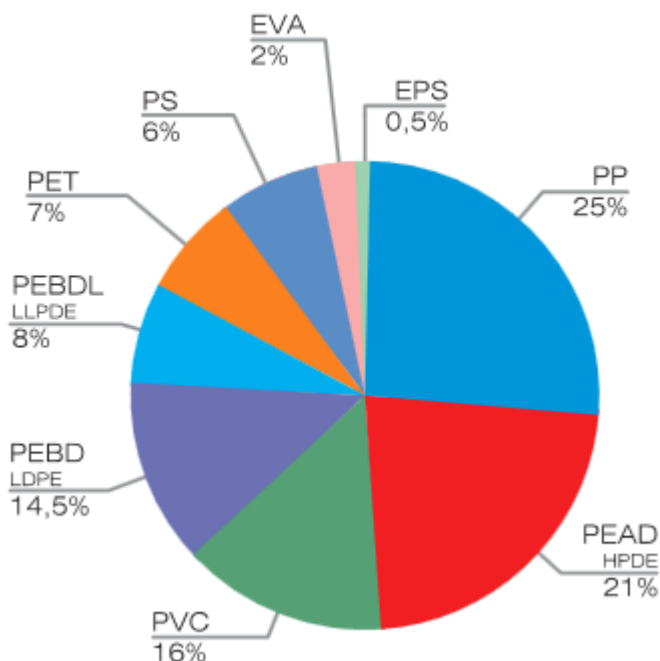
Considerando a processabilidade, as propriedades mecânicas, a disponibilidade e o custo, o polipropileno se apresenta como a matriz polimérica mais escolhida, pois possui baixa densidade, alta rigidez, propriedades mecânicas adequadas e suficiente diversidade de “grades”, além de ser facilmente processado devido à sua baixa temperatura de processamento. Essas características tornam o polipropileno, principalmente quando reforçado, capaz de competir com plásticos de engenharia de maior custo em várias aplicações.⁵

2.5.1 Mercado e aplicações do Polipropileno

Durante as últimas décadas, o contínuo acréscimo da capacidade de produção do polipropileno resultou em uma diminuição do custo do polímero, possibilitando seu emprego em novas aplicações, mesmo não apresentando um balanço geral de propriedades totalmente favorável.⁵⁶

Na Figura 12 está apresentado o percentual das principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil em 2011, onde o polipropileno corresponde a 25% do total consumido.⁵⁷

FIGURA 12 - Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil (2011).



Fonte: ABIPLAST. **Perfil 2011**. Disponível em: < http://file.abiplast.org.br/download/perfil_2011_site.pdf>. Acesso em: 26 mar. 2013.⁵⁷

O polipropileno tem sido utilizado em embalagens e sacos dadas as suas características, desde a leveza até características químicas e ecológicas. Sendo quimicamente neutro, durável e isolante elétrico, o polipropileno se torna indicado para embalagens para bebidas, frascos químicos, toalhas de mesa, componentes automotivos, rafia, fibras, filmes, tubos, brinquedos, carpetes, utensílios domésticos e decoração interior.^{52,54}

Na literatura, são encontrados estudos utilizando o polipropileno como matriz de materiais compósitos, como no estudo de Ishizaki et al. sobre a influência do teor de fibras de coco verde em uma matriz de polipropileno e a influência das condições de mistura sobre as propriedades mecânicas e morfológicas. Utilizando uma câmara de mistura Haake, verificaram que uma velocidade de rotação maior na câmara levava a um cisalhamento da fibra o que resultando em uma maior área específica das fibras levando a uma mistura mais homogênea, com maior adesão na matriz. Porém, o módulo de flexão dos compósitos apresentou desempenho semelhante ao polímero puro.⁵

Lopes e Souza estudaram a influência das condições de processamento nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro processados em uma extrusora dupla rosca corotacional. Utilizaram

como variáveis de processamento a variação da velocidade de rotação da rosca e a mudança no perfil de temperatura ao longo do barril. Os autores verificaram que o processamento na extrusora reduzia o comprimento médio da fibra de vidro e que a menor temperatura do fundido utilizada, de 230 °C e a maior rotação da rosca, de 300 rpm, contribuíram para maiores tensões de cisalhamento nas fibras. Consequentemente houve maior quebra da fibra de vidro, levando a conclusão de que a resistência à tração dos compósitos aumenta com o comprimento da fibra e com o grau de adesão na interface fibra-polímero, alcançados em função da preservação do comprimento da fibra de vidro e do grau de molhamento propiciado pelas diversas condições de processamento. A presença do compatibilizante interfacial PP-g-MA nos compósitos também propiciou ganhos substanciais nas propriedades de resistência a tração, resistência ao impacto e deformação na ruptura, porém com redução no módulo de elasticidade mesmo com aumento do comprimento da fibra de vidro.⁵⁸

La Ordem et al. estudaram o efeito de diferentes agentes de acoplamento sobre o escurecimento de compósitos de celulose e polipropileno durante o processo de fusão. Os pesquisadores concluíram que ambos os agentes de acoplamento estudados, polipropileno modificado com anidrido maleico (MAPP) e polietilenamina (PEI) aumentaram o escurecimento de compósitos de celulose e PP durante o processamento. Porém, em compostos feitos com PEI, os processos de degradação da celulose que geram compostos de carbonilo reagiram com os grupos amino do PEI para formar conjugados com diferentes iminas, que absorvem o mesmo, na região visível do espectro e contribuem para o escurecimento do material. Compósitos feitos com MAPP revelaram, através da análise do espectro que a presença do MAPP não gera novos cromóforos.⁵⁹

2.6 COMPATIBILIZANTES

Uma deficiência que ocorre com frequência no processamento de misturas para produção de compósitos é a fraca adesão entre as fases, que limita a resistência do material. Para melhorar a adesão entre os materiais são utilizados alguns agentes de compatibilização, reativos e não reativos.

Agentes compatibilizantes não reativos dispensam o controle da reação química que ocorre quando se emprega agentes compatibilizantes reativos. Esses não reativos são em geral copolímeros em bloco ou grafitizados que promovem a miscibilidade (ou miscibilidade parcial) pela redução da tensão interfacial. Esses copolímeros possuem segmentos dos dois polímeros que estão sendo misturados promovendo um efeito compatibilizante entre os materiais utilizados.⁶⁰ Desta forma, estão localizados na interface das fases e são capazes de promover uma adesão entre essas suficientemente forte para que a morfologia não seja afetada durante o processamento térmico. A localização do agente compatibilizante na interface nem sempre é verificada e depende da massa molar, da estrutura química e da interação dos copolímeros com os homopolímeros constituintes da mistura.⁶¹

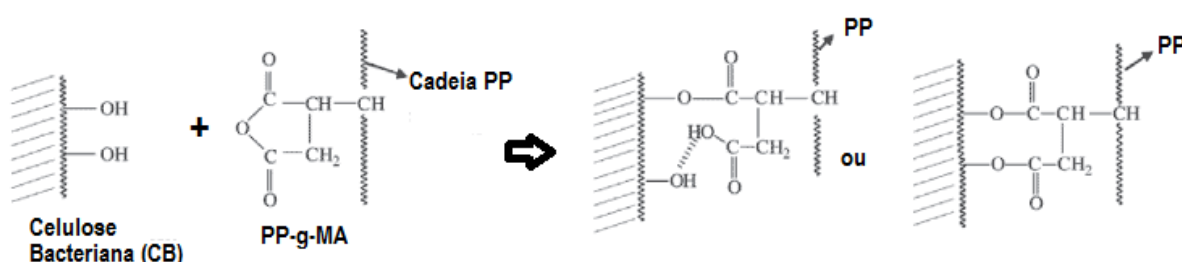
Outros materiais como peróxidos, silanos e titanatos orgânicos, anidrido maleico, ácido acrílico têm sido empregados como agentes de compatibilização reativos, pois geram reações químicas de esterificação do material com o compatibilizante.⁶¹ Rodrigues et al. utilizaram PP enxertado com anidrido maleico e PP enxertado com ácido acrílico para promover a interação da carga de argila polar com o polipropileno apolar, para desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno e argila bentonita brasileira.⁶²

A incompatibilidade entre as fibras hidrofílicas vegetais e os polímeros hidrofóbicos, resulta em uma pobre adesão entre a carga e a matriz, e consequentemente em uma fraca habilidade em transferir esforço da matriz para a fibra reforçante e com isso melhorar as propriedades mecânicas do compósito polimérico. Esse agente compatibilizante ou agente de acoplamento deve interagir fortemente com as fibras através de ligações covalentes ou fortes interações secundárias do tipo ácido-base ou ligações de hidrogênio. Isso implica que uma quantidade suficiente de grupos funcionais deve estar presente no compatibilizante, possibilitando a reação com as hidroxilas da celulose. Outro aspecto considerado é o comprimento das cadeias do compatibilizante, com cadeias suficientemente longas de alta massa molar que permita a formação de emaranhados moleculares com a matriz polimérica, na interface, através de ancoramento mecânico.⁶³

Devido à baixa compatibilidade química entre a celulose, polar e o polipropileno, apolar, faz-se necessário a utilização de um agente que promova esta compatibilização, a fim de aumentar a adesão interfacial entre esses dois

componentes. Isso evita o processo de delaminação da fibra na matriz polimérica, que acaba comprometendo o reforçamento do compósito devido à transferência ineficiente de esforços na interface fibra-matriz. O anidrido maleico é um agente de acoplamento muito utilizado nestes casos, por promover a formação de ligações covalentes através de reações de esterificação e interações secundárias por pontes de hidrogênio entre o anidrido maleico do PP-g-MA e as hidroxilas da celulose, como esquematizado na Figura 13.⁶⁴

FIGURA 13 - Reação da celulose bacteriana com PP-g-MA.



Fonte: CORREA, C. A.; FONSECA, C. N. P.; NEVES, S.; RAZZINO, C. A.; HAJE JR., E. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 154-165, 2003.⁶⁴

Becker et al. estudaram a influência da sequência de mistura do polipropileno grafítico com anidrido maleico (PP-g-MA) nas propriedades dos compósitos de PP e fibra de bananeira. Adição do PP-MA como agente de acoplamento nos compósitos estudados possibilitou a redução na absorção de água e a melhora da resistência ao impacto e do módulo de elasticidade comparado ao compósito sem PP-MA.⁶⁵

Na literatura se encontra poucos trabalhos relacionados à incorporação da CB como carga de reforço em matrizes poliméricas. Entretanto, existe uma vasta gama de trabalhos utilizando fibras naturais, madeira e celulose vegetal. A celulose bacteriana traz a vantagem de ser um produto ecológico por ser proveniente do processo fermentativo de bactérias, obtido por meio de uma produção limpa, sem geração de resíduos poluentes para a sua extração.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Foi utilizada a bactéria *Acetobacter xylinum* ATCC 23769, cepa oriunda da Fundação André Tosello, Campinas-SP, para produção de celulose bacteriana.

Para a produção das amostras, foi utilizado o polipropileno homopolímero H301, concedido pela Braskem, com índice de fluidez de 10g/10minutos a 230 °C e com distribuição de massa molar normal, agente compatibilizante polipropileno grafitizado com anidrido maleico, Polybond 3200 da Chemtura, (PP-g-MA), com índice de fluidez de 100g/10min e as nanofibras de celulose bacteriana.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Produção de Celulose Bacteriana

O processo fermentativo da bactéria *Acetobacter xylinum* foi realizado em 200 mL de meio de cultura, Caldo ALABAN (1962) (100 gL⁻¹ de sacarose; 5 gL⁻¹ de fosfato ácido de potássio; 2,5 gL⁻¹ de extrato de levedura; 0,2 gL⁻¹ de sulfato de magnésio heptahidratado; 0,6 gL⁻¹ de sulfato de amônio) previamente esterilizado em autoclave a 121 °C por 15 minutos e inoculado de 5% (v/v) do micro-organismo, em ambiente asséptico, sendo incubado em estufa bacteriológica a 30 °C± 2° C, por 120 horas, com cultivo estático, conforme Figura 14.

FIGURA 14 - Cultivo estático de celulose bacteriana em meio de cultura ALABAN.



Fonte: A autora.

3.2.2 Processamento de Celulose Bacteriana

A celulose bacteriana retirada do caldo de fermentação foi aquecida até a fervura por 10 minutos, para destruição dos micro-organismos. As películas foram submetidas a sucessivas lavagens com água deionizada para retirada dos resíduos da fermentação, com posterior tratamento com NaOH 0,1N a 90°C por 30 minutos,⁶⁶ para promover um inchamento da película, e novamente lavadas com água deionizada. Em seguida, a celulose foi mantida em solução de hipoclorito de sódio (30%) até o clareamento, por aproximadamente 15 minutos, depois lavada em água deionizada. Após purificação, as películas de celulose foram prensadas com cilindro para a retirada do excesso de água. O rendimento obtido é variável, pois é dependente da área superficial do recipiente que está sendo utilizado para a produção, porém, o aumento nesta área superficial também provoca o aumento na contaminação por fungos, prejudicando a produção e consequentemente o rendimento. Na Figura 15 pode ser vista a celulose bacteriana purificada e úmida.

FIGURA 15 - Celulose bacteriana purificada e úmida.



Fonte: A autora.

3.2.3 Produção e Preparação das Nanofibras de Celulose Bacteriana

As películas de celulose bacteriana úmidas foram previamente trituradas com água em liquidificador, para obtenção de uma mistura homogênea, facilitando o processamento posterior. Foi utilizado um moinho coloidal, Super Masscolloider (MASUKO SANGYO) concedido pela Universidade Federal do Paraná, para obtenção das nanofibras, Figura 16. Essa suspensão foi passada 25 vezes pelo moinho, com velocidade de rotação das placas de 1500rpm, pois a partir deste número de passadas foi possível verificar a formação de um colóide, que também pode ser um parâmetro para garantir que houve a formação de nanofibras. O coloide resultante foi tratado em equipamento de ultrassom, Ultra Cleaner 1450 (UNIQUE), por 30 minutos.

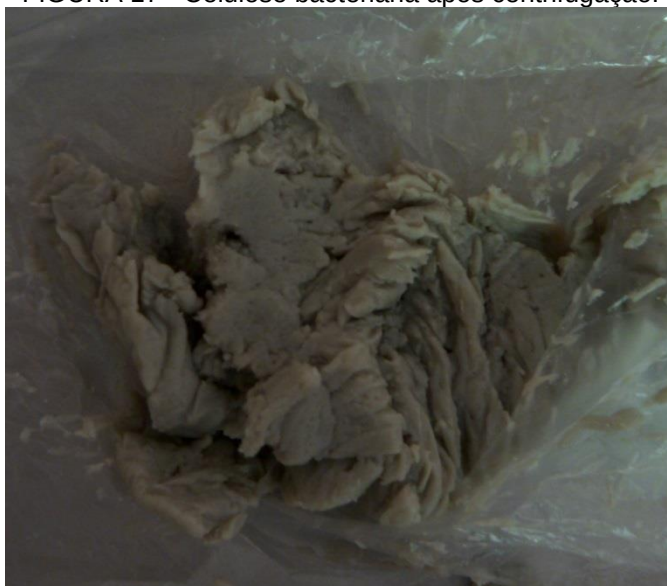
FIGURA 16 - Moinho Coloidal.



Fonte: a autora.

Para a redução da concentração de água na solução coloidal foi utilizada uma centrífuga refrigerada EXCELSA[®] 4, modelo 280R, com velocidade de rotação de 3600rpm e temperatura de -4,0 °C, por 30 minutos, com a eliminação do sobrenadante após cada ciclo de processamento, sendo este processo repetido quatro vezes. Posteriormente foram adicionados 100 % em massa de álcool 92,8 ° INPM ao coloide concentrado e repetido o processo de centrifugação por três vezes, nas mesmas condições, para facilitar o processo de evaporação da solução água/álcool durante o processamento posterior. Na Figura 17, pode ser observado o aspecto da amostra de celulose bacteriana após a centrifugação.

FIGURA 17 - Celulose bacteriana após centrifugação.



Fonte: A autora.

3.2.4 Processamento da Celulose Bacteriana e do Polipropileno

Na produção dos nanocompósitos foi utilizado o agente compatibilizante polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA), as nanofibras de celulose bacteriana e o polipropileno.

Os nanocompósitos foram produzidos utilizando uma extrusora dupla rosca, ZSK-30 (WERNER-PFLEIDERER) 30mm de diâmetro e L/D=35, cedida pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Na Figura 18, está apresentado o perfil de rosca utilizado com destaque para os agentes malaxadores. O primeiro conjunto é utilizado para garantir que a partir daquele ponto o material esteja totalmente fundido e os dois últimos conjuntos são inseridos para garantir que ocorra a dispersão das partículas de celulose bacteriana na matriz polimérica. O perfil de temperatura utilizado foi 220 °C /210 °C /210 °C/ 210 °C/ 210 °C, com velocidade de rotação da rosca de 100 rpm.

FIGURA 18 - Perfil de rosca utilizado no processamento das amostras.



Fonte: A autora.

Primeiramente, foi realizada a preparação de um concentrado de PP-g-MA e PP com concentração de 20 % (p/p) de PP-g-MA e 80 % (p/p) de polipropileno.

Posteriormente, esse concentrado foi processado com o polipropileno e com a celulose bacteriana. Tanto o concentrado, como o PP, foram adicionados na zona de alimentação e a carga foi alimentada na zona 1. As composições preparadas estão descritas na Tabela 2.

TABELA 2: Composições das amostras de compósitos produzidos na extrusora.

Amostra	Concentração CB (%)	Concentração PP (%)	Concentração PP-g-MA (%)
1	0	100	0
2	1	97	2
3	3	91	6
4	5	85	10

Fonte: A autora.

3.2.5 Preparação dos Corpos-de-Prova

Os corpos de prova foram preparados por prensagem a quente e por injeção. Na prensagem a quente, foi utilizada uma prensa mecânica a uma temperatura de 200 °C aplicando-se uma carga inicial de 1,5 tonelada por 1 minuto,

retirando-se a pressão por 30 segundos e aplicando uma nova carga de 3 toneladas por 2 minutos, para garantir ausência de bolhas de ar nos filmes. Na injeção, foi utilizada a injetora BOY (55M) com um perfil de temperatura de 180 °C na zona de alimentação, 190°C na zona de transição, 200 °C na zona de dosagem e 200 °C no bico de injeção. Os corpos-de-prova foram injetados segundo as Normas ASTM D638, para o ensaio de tração e ASTM D256 para ensaio de impacto.

3.2.6 Caracterização dos Compósitos

Os nanocompósitos, assim como o PP puro e o PP-g-MA, foram caracterizados por meio de raio-x, termogravimetria (TGA), espectroscopia de infravermelho (FTIR), reometria, resistência a tração, resistência ao impacto, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e colorimetria. As amostras de celulose bacteriana processada em moinho coloidal e as películas de celulose bacteriana foram caracterizadas por potencial zeta, raio-x, termogravimetria (TGA) e espectroscopia de infravermelho (FTIR).

3.2.6.1 Potencial Zeta

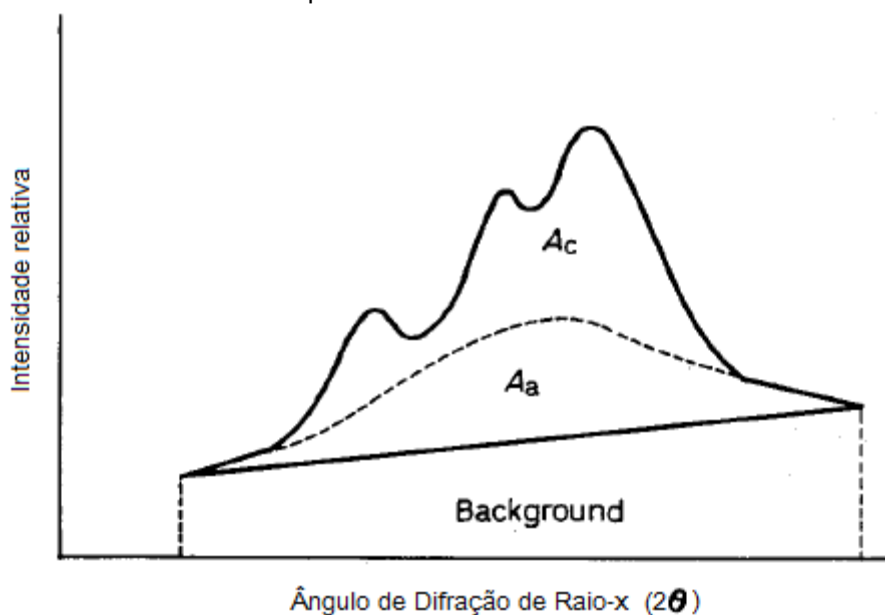
A presença de nanofibras foi avaliada em Zetasizer Nano Series Nano ZS90 (MALVERN) assim como o potencial zeta, utilizado para determinar a estabilidade da solução coloidal, através da diferença de tensão elétrica entre a superfície da partícula e a suspensão líquida.

3.2.6.2 Raio-x

As amostras foram caracterizadas por difração de raio-x em equipamento XRD-6000 (SHIMADZU), com radiação $\text{CuK}\alpha$ e varredura 2θ de 2 ° até 32 ° a uma taxa de $0,5^\circ\text{min}^{-1}$.

O grau de cristalinidade foi calculado através da análise dos picos de raio-x, sendo que os picos são representados pela fase cristalina e a região sem picos é representado pela fase amorfa, denominado halo amorfo,⁶⁷ Figura 26.

FIGURA 19 - Exemplo de espectro de difração de raio-x, onde Aa representa a fase amorfa e Ac representa a fase cristalina.



Fonte: STERN, P. G.; SEGERMAN, E. **On the Structure of Polypropylene Fibres**. Richmond, U.S.A., pg. 471-472, 1967.⁶⁷

O cálculo da cristalinidade é realizado segundo a Equação 3, onde A_a representa a fase amorfa e A_c representa a fase cristalina.⁶⁷

$$GC = 100 \cdot \frac{A_c}{(A_a + A_c)} \quad (3)$$

3.2.6.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em equipamento STA 409 (NETZSCH), de 20 °C a 800 °C e atmosfera inerte (N_2) a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, para avaliação da instabilidade térmica.

3.2.6.4 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os filmes foram analisados por transmitância na região do infravermelho utilizando 32 varreduras por amostra, com resolução de $2,0 \text{ cm}^{-1}$, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , em um equipamento Shimadzu IR Prestige – 21.

3.2.6.5 Reometria

O comportamento reológico foi avaliado usando um reômetro de deformação controlada Ares (RHEOMETRIC SCIENTIFIC), cedido pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, com geometria de placas paralelas de diâmetro de 25 mm e distância entre as placas de 1 mm , a uma temperatura de $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera inerte (N_2) com frequência de $0,01 \text{ rad s}^{-1}$ a 500 rad s^{-1} .

3.2.6.6 Resistência à Tração

O ensaio de tração foi realizado em uma Máquina de Ensaios Mecânicos Universal AG-I 10KN (SHIMADZU), segundo a Norma ASTM D638 a uma velocidade de 50 mm/min .

3.2.6.7 Resistência ao Impacto

A resistência ao impacto foi realizada de acordo com a Norma ASTM D256, através de um ensaio de impacto Izod, em uma máquina de impacto tipo pêndulo (CEAST), cedida pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

A resistência ao impacto (RI) dos corpos-de-prova é calculada com base na energia absorvida (E_{ab}) dividido pela espessura do corpo-de-prova (E_{cp}), por meio da equação 1.

$$RI = \frac{E_{ab}}{E_{cp}} \quad (1)$$

3.2.6.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microscopias dos nanocompósitos foram realizadas em um equipamento SSX 550 (SHIMADZU). As amostras, fraturadas criogenicamente, foram montadas em suportes metálicos utilizando fita dupla-face e posteriormente revestidas com uma fina camada de ouro de aproximadamente 50 nm para análise da superfície de fratura.

3.2.6.9 Colorimetria

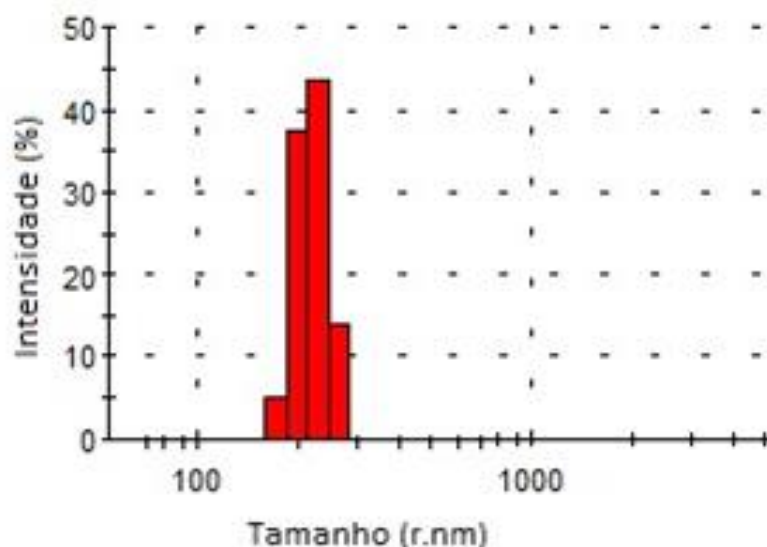
Para a medida da cor foi utilizado o Colorímetro Hunterlab, (ULTRASCAN), no sistema de cor L^* a^* b^* ou CIELab, calibrado com fundo branco. Foram feitas as medidas de L^* , a^* e b^* , realizadas em triplicata para cada amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DE CELULOSE BACTERIANA E POTENCIAL ZETA

As fibras de celulose bacteriana, após processamento em moinho coloidal, apresentaram 5% das fibras com tamanhos médios de 171,0 nm; 37,6% com 198,0 nm; 43,4% com 229,3 nm e 13,9% com tamanho de 265,6 nm, indicado na Figura 20. Iwamoto et al. estudaram o processamento de polpa de celulose em moinho coloidal a 1500rpm e concluíram que após 5 passadas a maior parte das fibras se tornavam nanofibras, sendo denominada por eles celulose nanofibrilada.⁶⁸ Porém, neste trabalho a formação das nanofibras foi verificada de maneira visual, com a formação do coloide após 25 passadas no moinho, garantindo assim a formação das nanofibras.

FIGURA 20 - Gráfico estatístico de distribuição de tamanho de partículas.

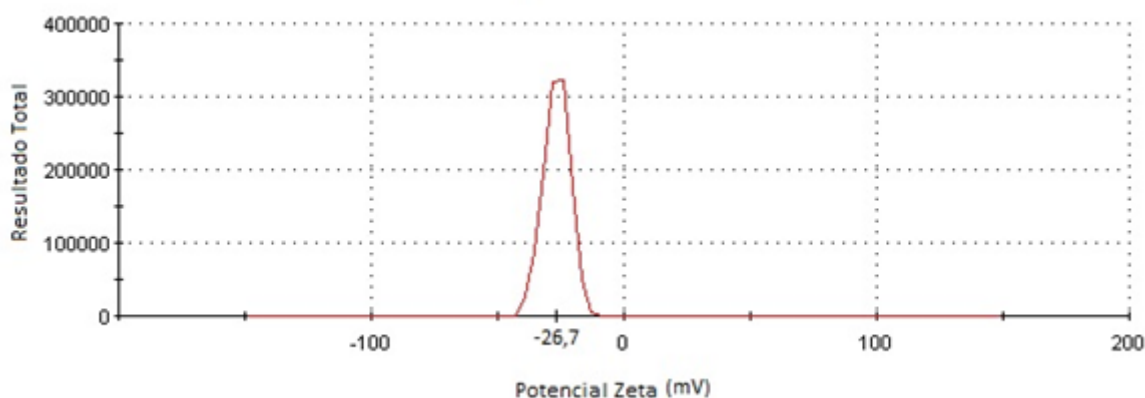


Fonte: A autora.

A determinação do potencial zeta pode auxiliar na identificação da estabilidade de uma solução coloidal, onde valores altos de potencial implicam em uma dispersão mais estável, enquanto valores baixos podem indicar instabilidade coloidal, levando à agregação das partículas. A concentração do íon determinante do potencial na qual o potencial zeta é zero é definida como o ponto isoelétrico e é uma medida muito importante que se relaciona fortemente com a estabilidade.⁶⁹ Portanto, para a utilização da celulose bacteriana como carga de reforço em matriz

polimérica o ideal seria um potencial zeta mais próximo ao zero, ou positivo, indicando uma boa dispersão das nanofibras na matriz. Porém, o potencial zeta obtido para a solução de celulose bacteriana foi de -26,7 mV, Figura 21, indicando uma certa instabilidade da solução coloidal, fator que facilita o processo de agregação das fibrilas de CB.

FIGURA 21 - Gráfico de distribuição do potencial zeta.



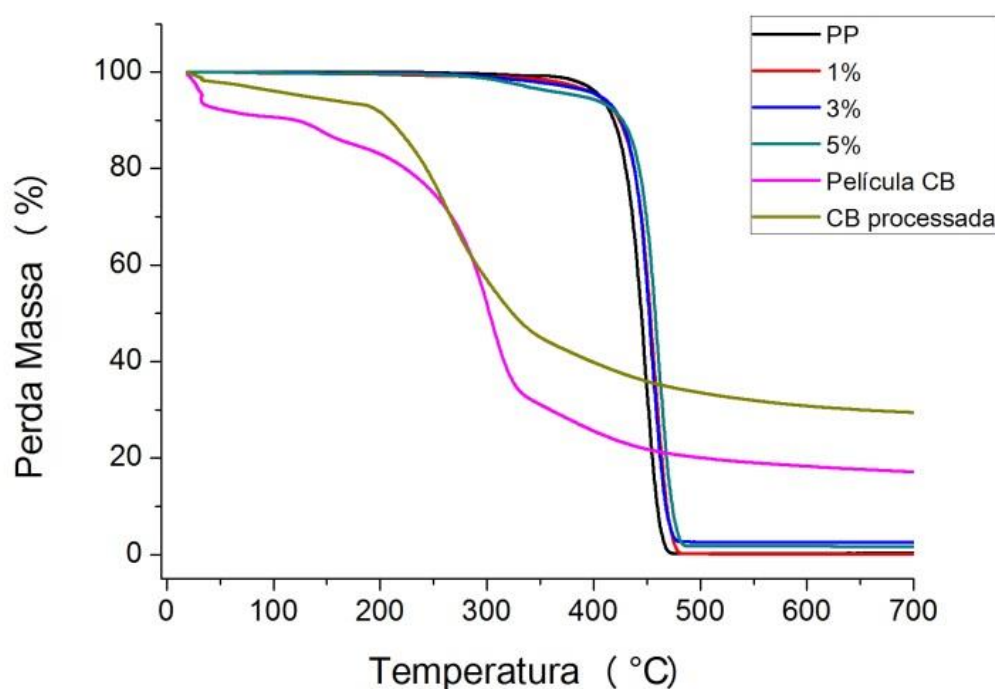
Fonte: A autora.

4.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Os termogramas obtidos são mostrados na Figura 22, nos quais aparece apenas um estágio de perda de massa, tanto para o PP quanto para as amostras contendo 1 %, 3 % e 5 % de CB. Para a CB processada e para a película de CB pode ser observada uma pequena perda de massa a baixas temperaturas devido à liberação de água absorvida, sendo que a CB processada apresentou um estágio de degradação iniciando em 200 °C até 340 °C, enquanto a película de CB iniciou o processo de degradação em 260 °C até 340 °C mostrando-se mais estável que a CB processada, devido, provavelmente, as fibrilas de celulose estarem emaranhadas e mais fortemente ligadas umas as outras na película. Srithep et al.⁷⁰ em estudos com celulose nanofibrilada e PHVB (poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) encontraram um pico de degradação para a celulose entre 200 °C e 330 °C e observaram que a adição das nanofibras em matriz de PHBV aumentava a temperatura de início da degradação das amostras, porém, com o aumento da concentração de carga, a temperatura de início da degradação tendia a diminuir.

Pode-se observar ainda a presença de massa residual, tanto para a CB processada quanto para a película de CB. Yousefi et al.⁷¹ no estudo de nanopapel de celulose bacteriana observou que a massa residual poderia ser atribuída à formação de produtos da pirólise.

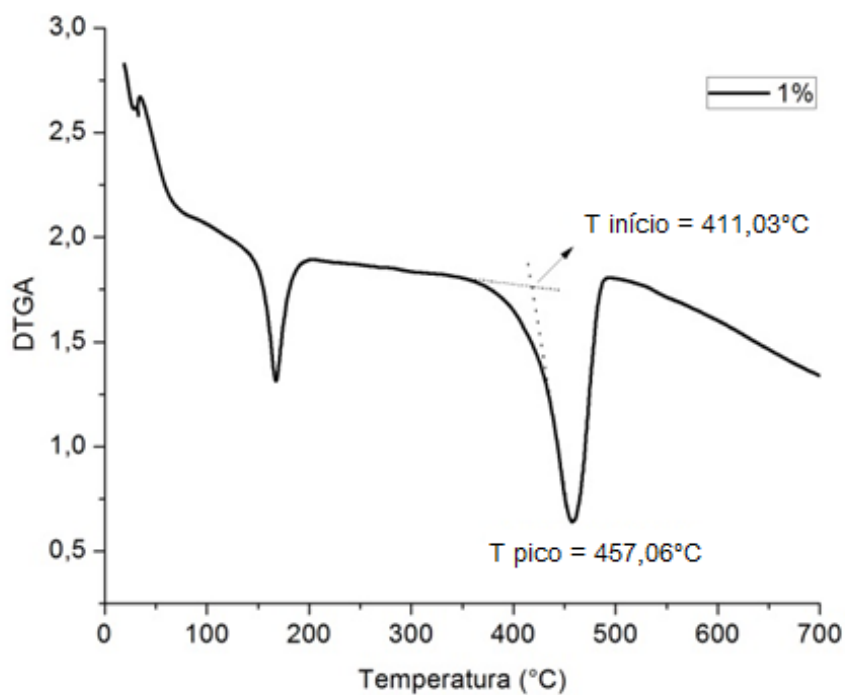
FIGURA 22 - Perda de massa para as amostras de PP puro, 1% de CB, 3% de CB e 5% de CB, CB processada e película de CB.



Fonte: A autora.

Para facilitar o entendimento quanto às temperaturas de início de perda de massa e taxa de perda de massa é apresentada a curva da primeira derivada. O primeiro pico é devido à perda de água estrutural, a T_{pico} corresponde a taxa de perda de massa e a temperatura de início de perda de massa ($T_{\text{início}}$) foi dada através da interseção entre as tangentes da curva TGA antes do início da perda de massa e aquela referente ao estágio de degradação, Figura 23.⁶⁵

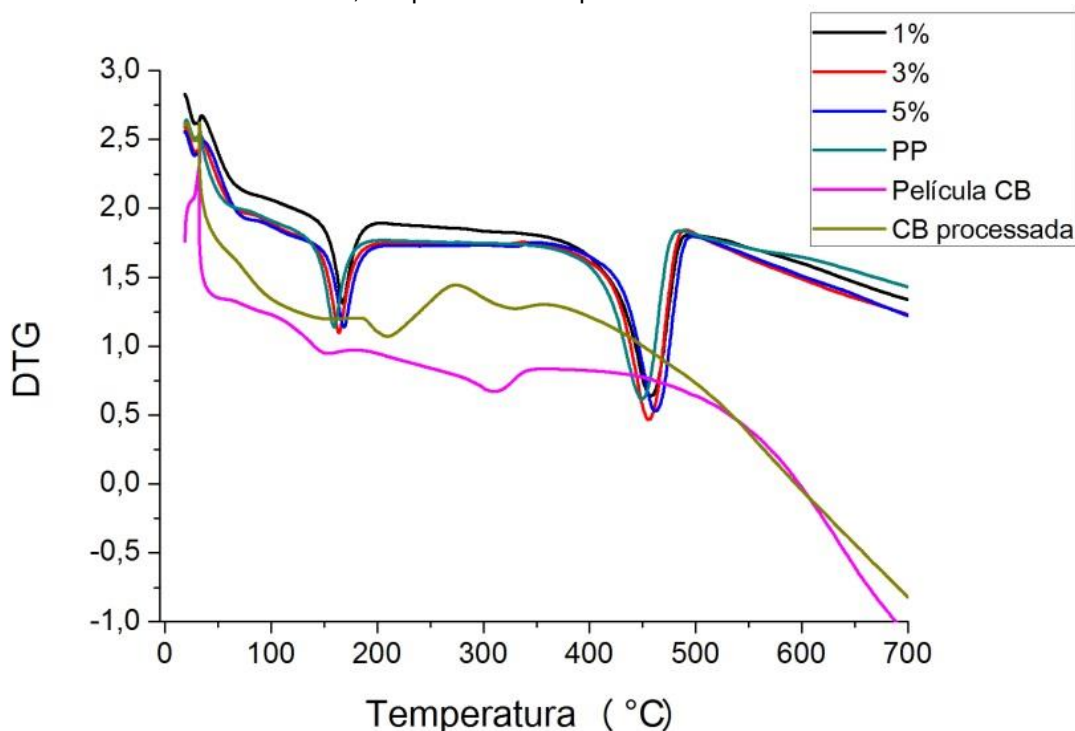
FIGURA 23 - Derivada primeira da TGA para composição de 1% CB mostrando $T_{início}$ e T_{pico} .



Fonte: A autora.

Na Figura 24, está o gráfico da primeira derivada para todas as amostras analisada, onde o primeiro pico representa a perda de água estrutural em aproximadamente 150 °C. Os valores referentes às T_{pico} e $T_{início}$ estão indicadas na Tabela 3.

FIGURA 24 - Derivada primeira da TGA para as amostras de PP puro, 1% de CB, 3% de CB e 5% de CB, CB processada e película de CB.



Fonte: A autora.

TABELA 3 - $T_{início}$ e T_{pico} para as amostras de Película de CB, CB processada, PP puro, 1% de CB, 3% de CB e 5% de CB.

Amostras	$T_{início}$ (°C)	T_{pico} (°C)
Película CB	264,00	310,33
CB processada	215,03	330,35
PP puro	409,33	448,47
1%	411,03	457,06
3%	415,29	456,19
5%	422,09	462,15

Fonte: A autora.

A T_{pico} da CB processada apresentou um aumento em relação à película de CB e a inserção da carga nas amostras de PP apresentaram um aumento na temperatura de pico em relação ao PP puro, sendo que a maior T_{pico} foi apresentada pela amostra contendo 5% de carga.

Observa-se que a $T_{início}$ para o PP puro é menor do que para as amostras contendo celulose bacteriana, sendo maior para a amostra que contém 5% de CB. Esse aumento da estabilidade térmica pode estar associado com as

interações fibra-matriz, como observado por Becker et al. em compósitos de PP com fibra de bananeira, e por Pinto et al. em nanocompósitos de poliuretano e celulose bacteriana.^{65,51} Essa interação é devida a reação de esterificação que ocorre entre os grupos –OH da celulose bacteriana e o PP-g-MA, com o possível aumento da massa molar, aumentando a temperatura de início da degradação.

4.3 CARACTERIZAÇÃO POR RAIO-X

Na Figura 25, estão apresentados os picos de raio-x para todas as amostras. Foi utilizada velocidade de varredura de 0,5°/min devido ao fato que em menor velocidade de varredura pode-se obter um espectro com resolução maior, facilitando a observação e comparação dos picos de raio-x.

A celulose é constituída por dois polimorfos, I_α com estrutura triclinica e, I_β com estrutura monoclinica. Os planos de rede da estrutura monoclinica da celulose tipo I, com picos de difração em 14,7°, 16,1° e 22,5° (2 θ) podem ser designados como (1 $\bar{1}$ 0), (110), (200). Os valores de 2 θ dos picos de difração podem variar um pouco, devido à fatores como a qualidade da instrumentação, montagens experimentais, razão de mistura entre os polimorfos de celulose e a origem biológica das amostras analisadas.⁷²

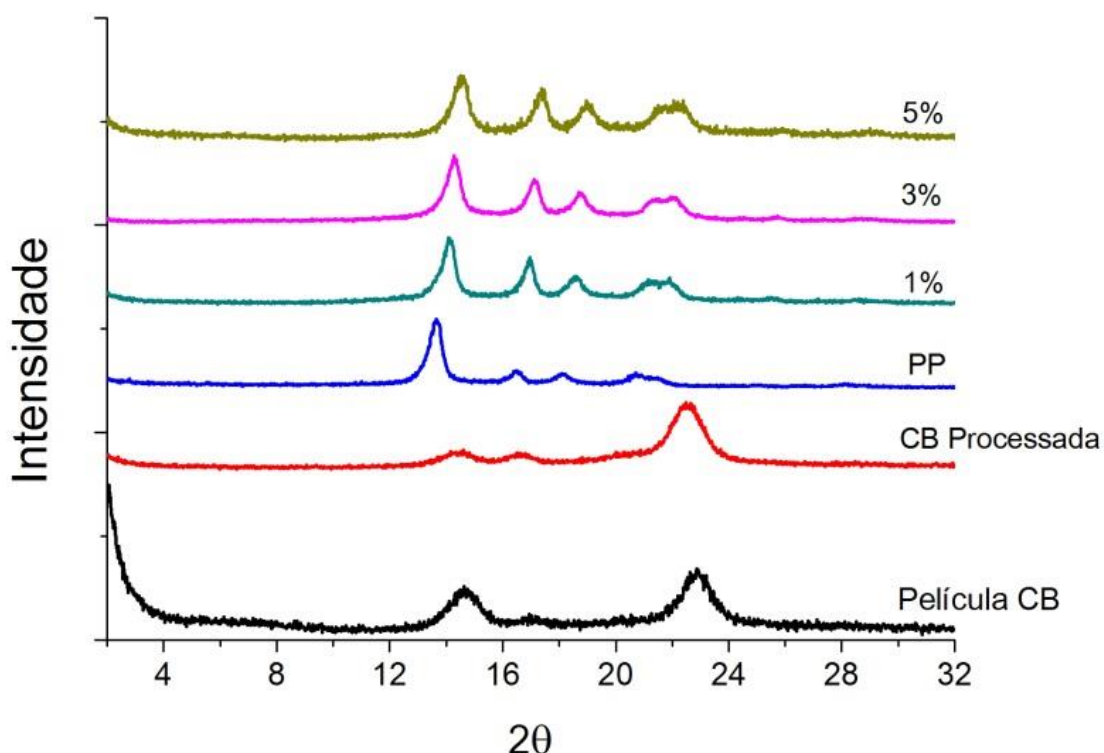
Para a membrana de CB foi observado um pico em 14,6°, um pequeno pico em 16,9° e um em 22,5°. Para a CB processada os picos em 14,6°, 16,6° e 22,5° também apareceram. Wada et al. e Yousefi et al. observaram três picos distintos para a celulose, em aproximadamente 14,6°, 16,6° e 22,5°, correspondendo aos planos atômicos (1 $\bar{1}$ 0), (110) e (200).^{50,71} Portanto, pode-se observar que ambas as celulosas apresentaram os mesmos picos de difração de raio-x.

O PP apresenta três fases cristalinas distintas sendo elas, a fase α possuindo sistema monoclinico, fase β com sistema hexagonal e, fase γ com sistema ortorrômbico. O ângulo de 16,1° corresponde ao plano cristalino (300) da fase β , os ângulos de 13,9°, 16,7° e 18,3°, 21,6° correspondem aos planos cristalográficos (110), (040) e (130) e (111) da fase α , respectivamente, e o ângulo de 19,3° corresponde ao plano (130) da fase γ .^{73,74} A amostra de PP puro

apresentou picos muito semelhantes aos encontrados na literatura por Nan et al. em estudo de nanocompósitos intercalados de polipropileno e argila, sendo em $13,6^\circ$, $16,5^\circ$, $18,2^\circ$, e um pico entre $20,7^\circ$ e $21,5^\circ$, correspondente aos planos (110), (040), (130) e (111) da fase α , monoclinica, não apresentando as demais fases possíveis para o PP.⁷⁴

As amostras contendo 1%, 3% e 5% de CB apresentaram picos similares ao polímero puro, com apenas a fase α . Observa-se um pequeno aumento na intensidade e um deslocamento do pico entre $21,3^\circ$ e $22,6^\circ$ para as amostras com CB em relação ao PP, possivelmente devido ao pico de CB. Porém, a variação é bem pequena e o pico da CB não é definido. Portanto, a CB pode estar bem dispersa na matriz, e devido a sua baixa concentração, de no máximo 5% (p/p), não foi possível sua identificação pelo raio-x.

FIGURA 25 - Raio-x para as amostras de película de CB, CB processada em moinho coloidal, PP puro e amostras com 1% de CB, 3% de CB e 5% de CB.



Fonte: A autora.

O grau de cristalinidade obtido através da análise dos picos de raio-x está apresentado na Tabela 4.

A cristalinidade encontrada para a película de CB foi de 64 %, enquanto que para a CB processada em moinho coloidal foi de 79 %. Yousefi et al. encontraram um grau de cristalinidade de 80 % para a película de CB.⁷¹

O PP puro apresentou uma cristalinidade de 72 %. Salmoria et al. encontraram um grau de cristalinidade variando de 67 % a 82 % para o PP injetado em molde de aço utilizando fluido de resfriamento a diferentes temperaturas.⁷⁵ Com a adição de CB houve um aumento no grau de cristalinidade, de 1 %, na amostra com 3 % de CB em relação a amostra contendo 1% de CB. Porém ocorreu uma redução de 11 % na cristalinidade para a amostra contendo 5 % de CB em relação a amostra contendo 3 %.

A redução na cristalinidade da amostra de 5 % pode estar relacionada a reação de esterificação entre o PP-g-MA e a CB, com possível redução na mobilidade das cadeias, dificultando a cristalização e também devido a polaridade da cadeia de PP-g-MA, sendo que um aumento na polaridade leva a uma redução de cristalinidade.

TABELA 4 - Grau de cristalinidade para as amostras analisadas.

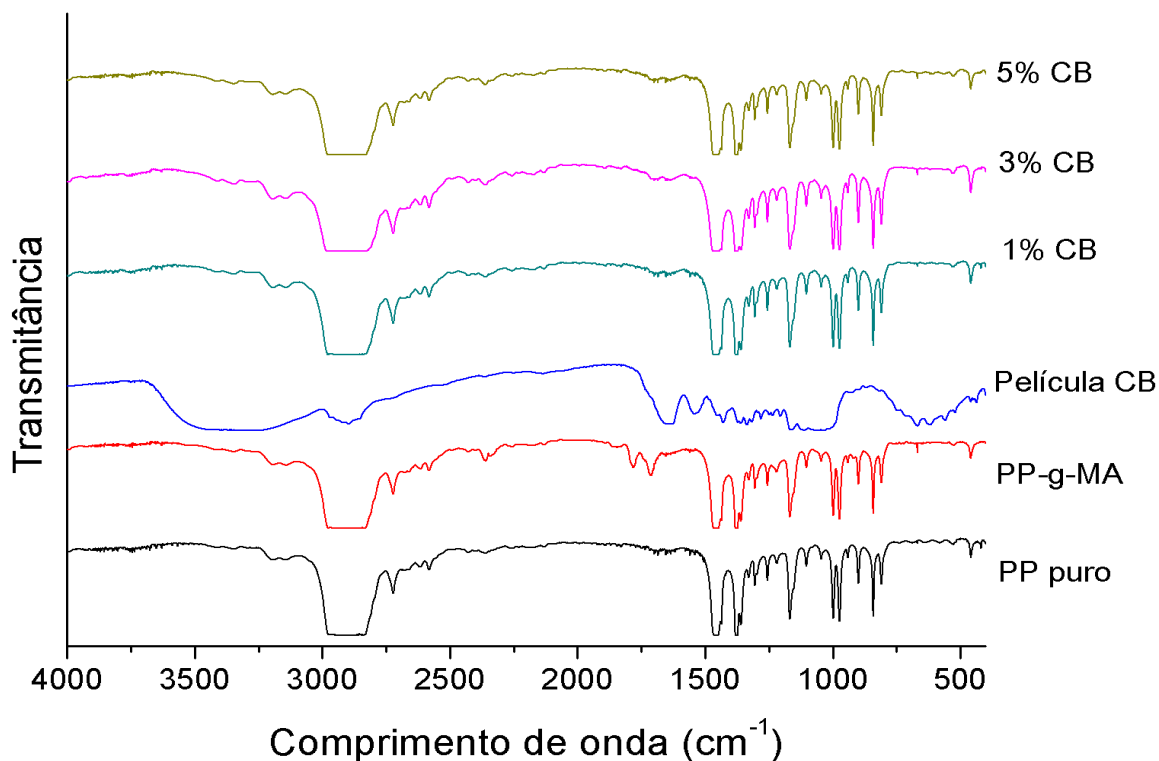
	Celulose	Celulose Processada	PP puro	1% CB	3% CB	5% CB
Cristalinidade (%)	64	79	72	75	76	67

Fonte: A autora.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

O espectro de infravermelho das amostras processadas de PP com CB e dos componentes individuais está apresentado na Figura 26.

FIGURA 26 - Espectro de infravermelho para as amostras de PP puro, PP-g-MA, película de CB, CB processada, 1%CB, 3%CB, 5%CB.



Fonte: A autora.

O espectro para o PP puro revela as bandas de absorção típicas de ligações C-H, ou seja, estiramento de grupos CH/CH₂/CH₃ entre 2850 e 2980 cm⁻¹, deformação angular de grupos CH₃ em 1376 e 1456 cm⁻¹, estiramento de ligações C-C entre 1000 e 965 cm⁻¹ e deformação angular dos grupos C-H em 841 cm⁻¹ como demonstrado por Carvalho et al. em estudos de compósitos de polipropileno e ardósia.⁷⁶

O espectro do PP-g-MA revela, além dos picos referentes ao PP, dois picos em aproximadamente 1715 cm⁻¹ e 1777 cm⁻¹ e um em 1858 cm⁻¹ característicos do anidrido maleico. Segundo Carvalho et al. as bandas de absorção em 1777 e 1858 cm⁻¹, podem ser associadas ao estiramento simétrico e assimétrico respectivamente da carbonila (C=O) do anidrido. Já, a banda de absorção a 1715 cm⁻¹ é normalmente associada à carbonila do ácido maleico.⁷⁶

A película de celulose bacteriana apresentou uma banda entre 3000 cm⁻¹ e 2800 cm⁻¹ aproximadamente. Baptista et al. em estudos com acetato de celulose, observou esta banda em 2940 cm⁻¹ correspondente às vibrações de

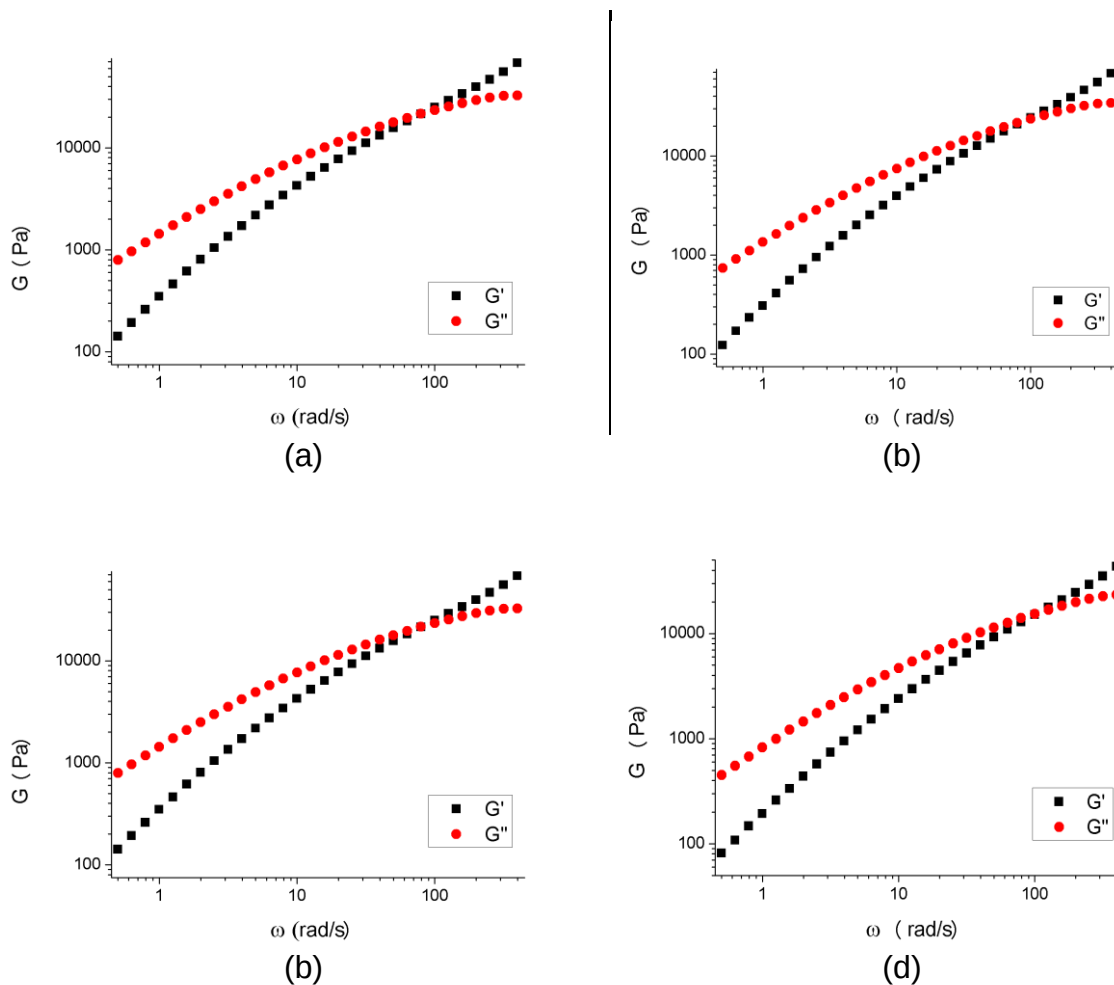
estiramento das ligações C-H da celulose.⁷⁷ D'Almeida et al. determinaram um pico a 3437 cm^{-1} correspondente as vibrações axial das hidroxilas (-OH) da celulose, sendo que a celulose bacteriana apresentou uma banda entre 3600 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} correspondente a estas ligações.⁷⁸

Nos espectros das misturas de CB e PP, os picos do PP são facilmente identificados, porém os picos correspondentes ao anidrido maleico e a celulose não podem ser observados.

4.5 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

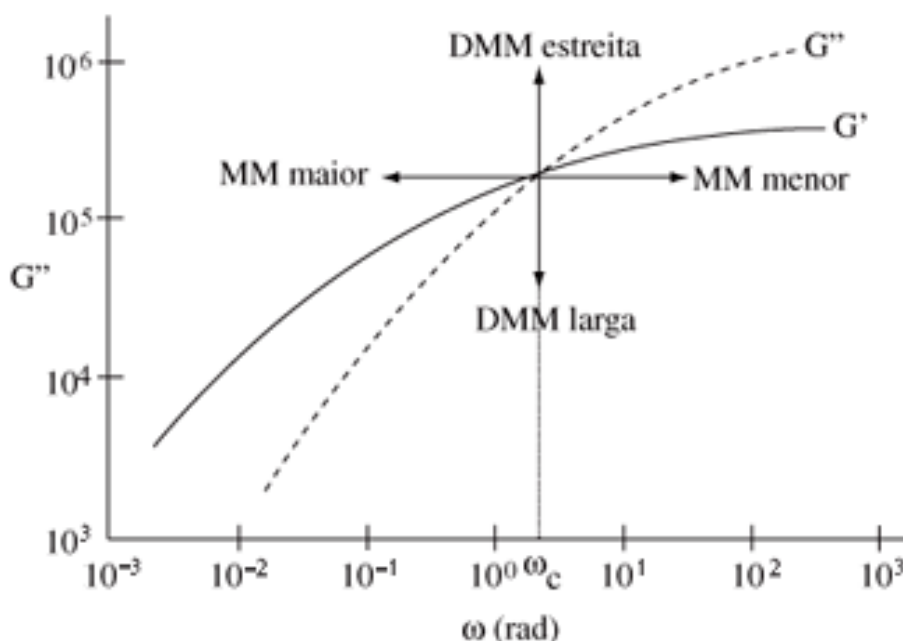
Na Figura 27, estão apresentados os gráficos de módulo de armazenamento e módulo de perda (G' e G'') versus frequência (ω) para as amostras contendo 1%, 3% e 5% de CB e para o PP puro. Verifica-se apenas um ponto de cruzamento entre G' e G'' .

FIGURA 27 - Curva do módulo de armazenamento e do módulo de perda (G' e G'') em função da frequência (ω) para as amostras de PP puro (a), 1% (b), 3% (c) e 5% de CB (d).



Fonte: A autora.

O deslocamento do ponto de cruzamento quando $G'(\omega)$ coincide com $G''(\omega)$ permite prever se está ocorrendo aumento ou diminuição de massa molar (MM), bem como alargamento ou estreitamento da distribuição de massa molar (DMM) conforme indicado na Figura 28.⁷⁹

FIGURA 28 - Curvas de G' e G'' versus frequência (ω) para um dado polímero

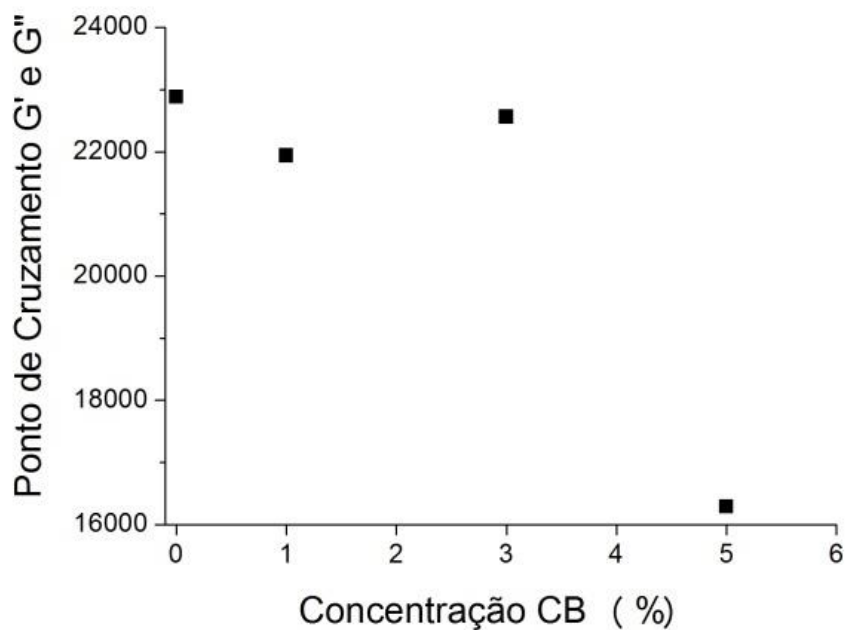
Fonte: CRUZ, S. A.; FARAH, R.; ZANIN, M.; BRETAS, R. E. S. Avaliação das Propriedades Reológicas de Blendas de PEAD Virgem/PEAD Reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 18, n°. 2, p. 144-151, 2008.⁷⁹

Na Figura 29(a) estão indicados os pontos de cruzamento de G' e G'' para todas as amostras, onde se observa uma tendência na redução do ponto de cruzamento das amostras contendo CB em relação ao PP, verificando-se um alargamento da distribuição da massa molar. Na Figura 29(b) está indicado o ponto de cruzamento da frequência (ω), relacionado com a massa molar. Pode ser que tenha ocorrido um aumento da massa molar, pois houve uma tendência à redução do ponto de cruzamento em relação ao PP. Na Tabela 5, estão os valores do ponto de cruzamento tanto do G' e G'' como da frequência (ω) para todas as amostras analisadas.

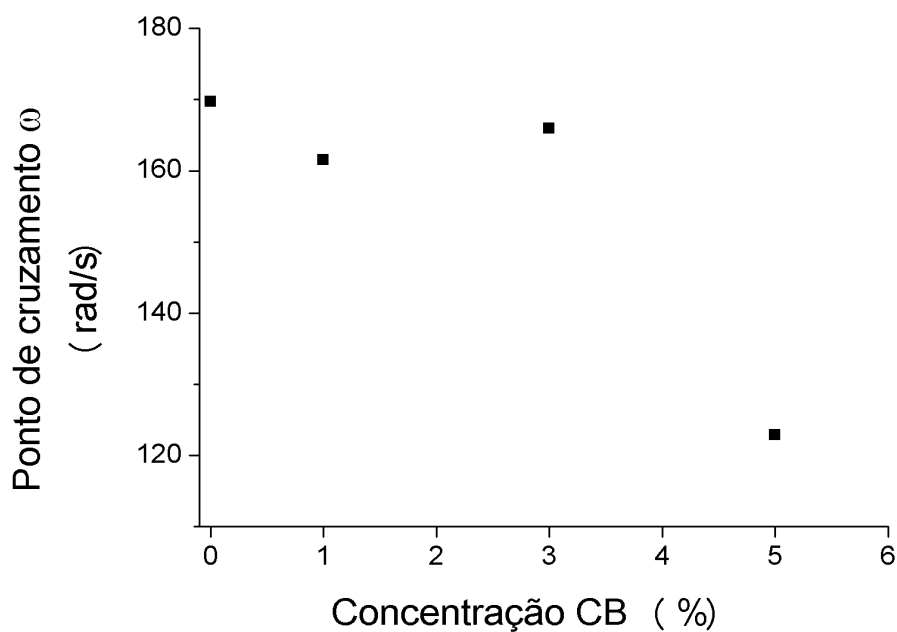
Similarmente aos dados anteriormente apresentados de termogravimetria, não ocorreu a degradação da celulose, pois à temperatura de processamento foi inferior a temperatura de início da degradação. Portanto não ocorreu a cisão de cadeia do PP que poderia ter reduzido a massa molar nas amostras. Porém, era esperado uma redução da massa molar também devido a menor massa molar do PP-g-MA presente na amostra, entretanto, ocorreu o aumento da massa molar podendo ser devido a reação de esterificação da celulose bacteriana com o PP-g-MA. Essas reações, assim como a presença do PP-g-MA,

podem ter levado ao alargamento da curva de distribuição de massa molar, como verificado através da curva do ponto de cruzamento dos módulos de cisalhamento.

FIGURA 29 - Gráfico do ponto de cruzamento de G' e G'' , (a) e, da frequência (ω) em relação à concentração de CB, (b).



(a)



(b)

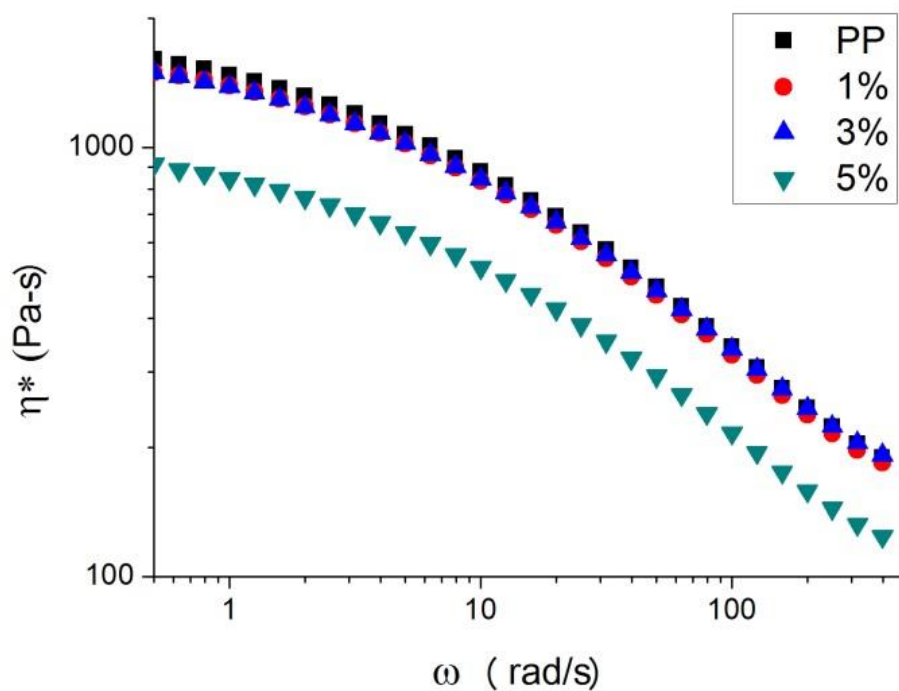
TABELA 5 - Valores dos Pontos de Cruzamento G' e G'' e da Frequência (ω) para todas as amostras analisadas.

Amostra	Ponto de Cruzamento G' e G''	Ponto de Cruzamento Frequência (ω) (rad/s)
PP puro	22880,68	169,69
1% CB	21936,92	161,47
3% CB	22561,20	165,95
5%CB	16283,40	122,84

Fonte: A autora.

Na Figura 30, está o gráfico de viscosidade complexa versus frequência, no qual a viscosidade mantém-se para as amostras contendo 1% e 3% de CB em relação ao polipropileno. Já para a concentração de 5% de CB houve uma redução da viscosidade, nas mesmas condições de ensaio. Correa et al. analisaram as propriedades reológicas de farinha de madeira em polipropileno e concluíram que o aumento da concentração de carga era responsável pela redução da viscosidade e que as amostras contendo PP-g-MA também apresentaram menor viscosidade em relação as amostras não compatibilizadas.⁶⁴ Portanto, conclui-se que a presença do PP-g-MA reduz a viscosidade do material, pois possui índice de fluidez muito abaixo do PP puro, consequentemente influenciando na redução da viscosidade final das amostras. A maior redução na viscosidade na amostra de 5% possivelmente é devido a maior concentração de PP-g-MA na mesma, sendo que nas demais amostras a concentração do PP-g-MA não foi suficiente para reduzir a viscosidade. O alargamento da distribuição de massa molar devido a menor massa molar do PP-g-MA também pode ter influenciado a redução da viscosidade, pois a presença de cadeias menores agindo como lubrificantes facilitariam o escoamento do material.

FIGURA 30 - Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência (ω) para as amostras de 1%, 3% e 5% de CB e para o PP puro.

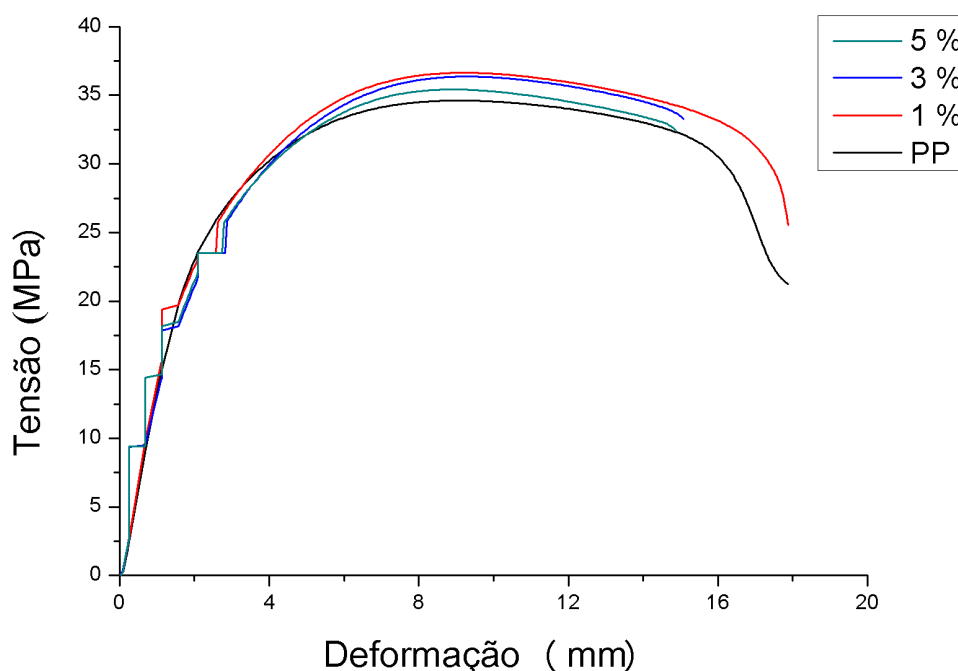


Fonte: A autora.

4.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Na Figura 31 está plotado o gráfico de tensão versus deformação para todas as amostras analisadas. Observa-se que as curvas das amostras contendo CB diferem do PP puro, no entanto, são semelhantes entre si.

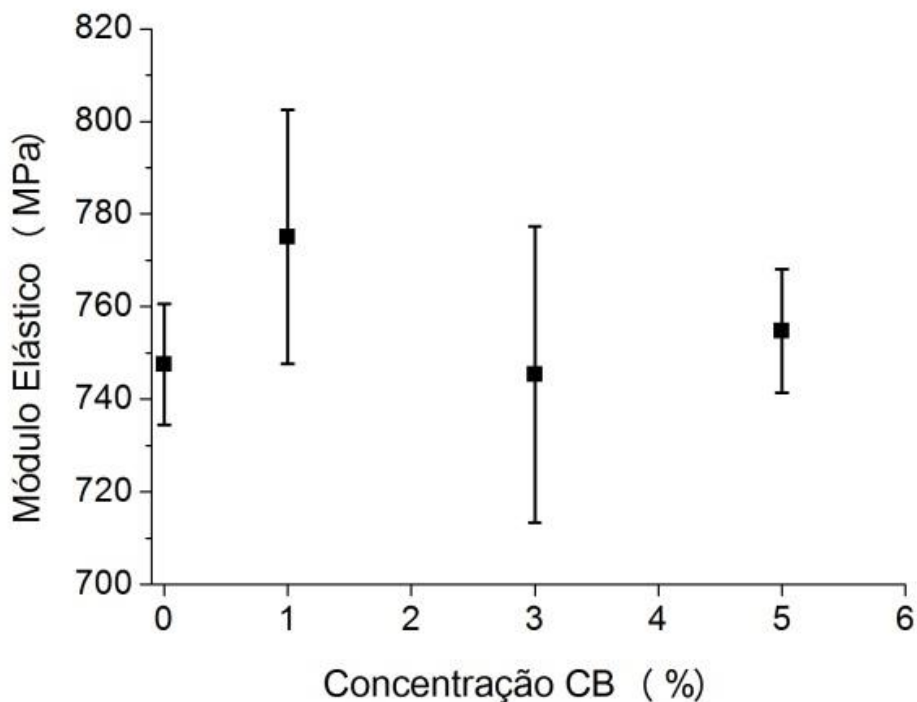
FIGURA 31 - Gráfico tensão versus deformação para amostras de PP puro, 1 % CB, 3 % CB, 5 % CB.



Fonte: A autora.

Na Figura 32, está plotado o gráfico de módulo elástico para todas as amostras. Pode-se observar que a adição da CB não alterou significativamente o módulo elástico das amostras comparadas ao PP puro. A quantidade de carga dispersa na matriz pode não ser suficiente para causar alterações no módulo elástico da mistura. No estudo de nanocompósitos de PHBV e celulose nanofibrilada, Srithep et al. encontraram um resultado diferente, onde a adição das nanofibras de celulose aumentaram o módulo elástico em relação ao PHBV puro em no mínimo 22%.⁷⁰ Santos et al. observaram um aumento no módulo elástico do compósito fibra de carauá/poliamida-6 em relação ao polímero puro, indicando que essas fibras provocam um efeito de reforço considerável.⁸⁰

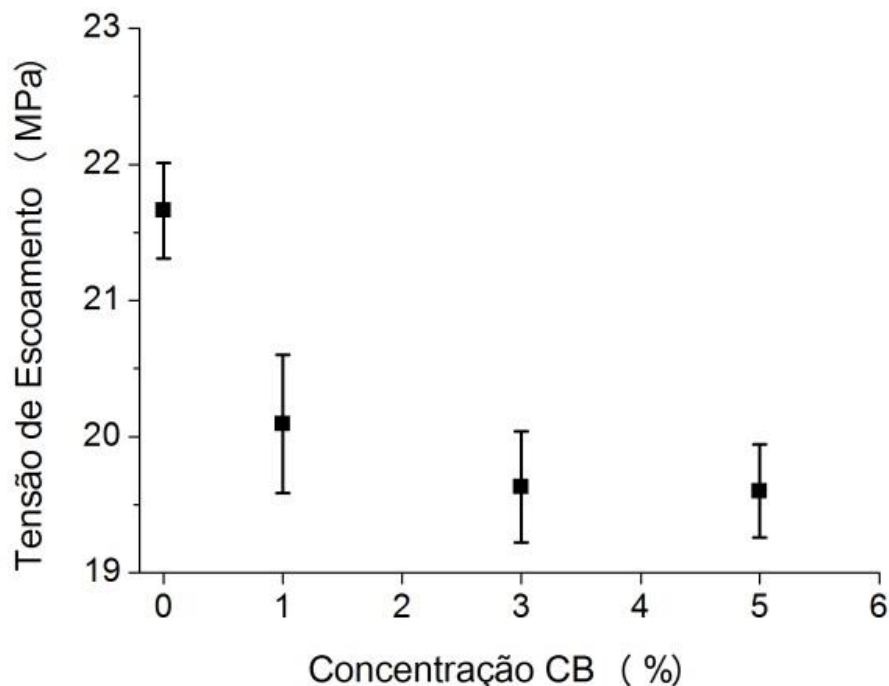
FIGURA 32 - Variação do módulo elástico para as diferentes concentrações de CB e para o PP puro.



Fonte: A autora.

A tensão de escoamento reduziu para todas as amostras contendo CB em relação ao PP puro, porém, não alteraram significativamente entre si mesmas, apesar do aumento da cristalinidade observado nas amostras, Figura 33. Esta redução na tensão de escoamento é devido a menor massa molar do PP-g-MA que apresenta menor índice de fluidez do que o PP puro, fatores que facilitam o escoamento do material.

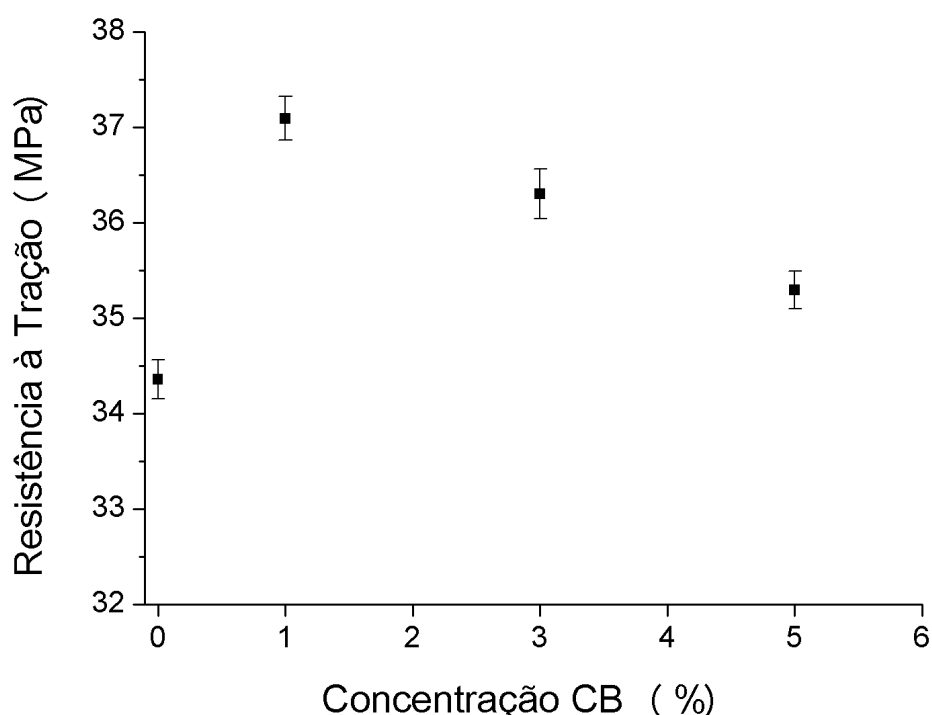
FIGURA 33 - Variação da tensão de escoamento para as diferentes concentrações de CB e para o PP puro.



Fonte: A autora.

Para a resistência à tração, Figura 34, a amostra contendo 1% de carga de CB apresentou o maior limite, sendo de 37 MPa, enquanto a amostra de 5% de CB apresentou o menor limite de resistência a tração, de 35 MPa. Em relação ao PP, as amostras contendo carga apresentaram um pequeno aumento na resistência, sendo que para o PP o limite de resistência à tração foi de 34 MPa. Esse aumento na resistência mostra que a presença da carga de CB promove uma transferência de tensão eficiente entre a fibra e a matriz. Spinacé et al. no estudo de compósitos de polipropileno com fibra de carauá e com fibra de sisal, na proporção 80/20, encontraram valores de 31,58 MPa para a amostra com fibra de carauá e 28,62 MPa para a amostra com fibra de sisal, sendo que a fibra de sisal apresenta menor resistência à tração do que a fibra de carauá, além de ser mais frágil.⁸¹

FIGURA 34 - Variação da resistência à tração para as diferentes concentrações de CB e para o PP puro.

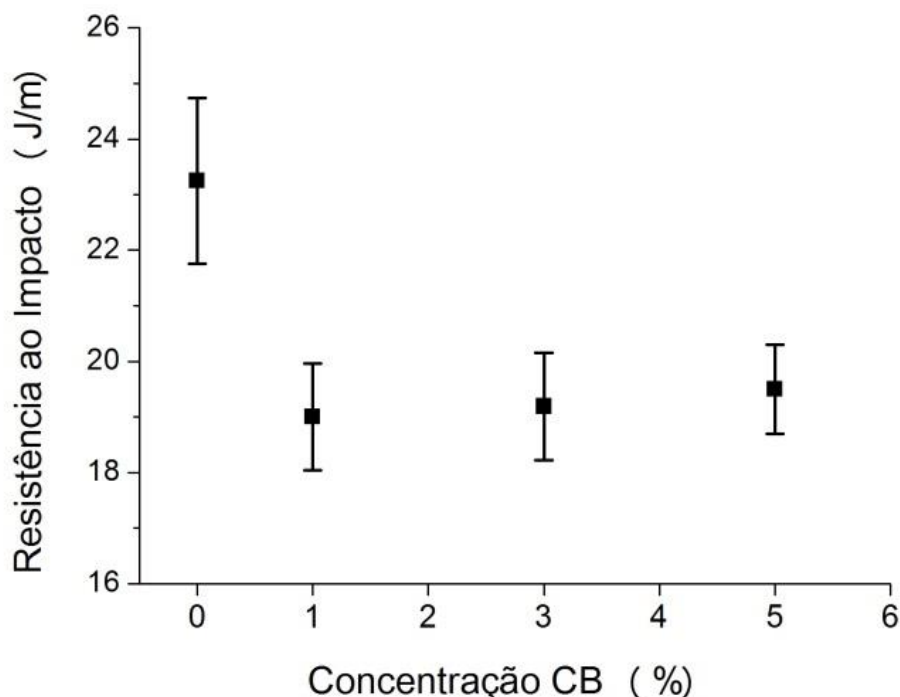


Fonte: A autora

As amostras de polipropileno com celulose bacteriana em relação as amostras de PP apresentaram uma redução na resistência ao impacto, porém não entre si, Figura 35. Essa redução na resistência pode estar relacionada a uma distribuição não homogênea das fibras de CB na matriz, além do que, as fibras podem estar atuando como pontos concentradores de tensão, reduzindo a resistência do material ao impacto. A presença de PP-g-MA também contribui para esta redução, pois apresenta menor massa molar em relação ao PP puro, contribuindo para a redução da resistência a tração.

Tita et al. observaram que compósitos de termofixos fenólicos contendo bagaço de cana-de-açúcar tratados com uma solução 10% de NaOH apresentaram uma tendência de aumento na resistência ao impacto. Esse tratamento levou a uma desagregação mais eficiente dos feixes de fibras, o que por sua vez propiciou uma distribuição mais homogênea das fibras na matriz, devido a um aumento da molhabilidade, com melhor interdifusão do polímero sobre as fibras, durante o processo de mistura e consequente, melhor interação entre a fibra e a matriz.⁸²

FIGURA 35 - Variação da resistência ao impacto para as diferentes concentrações de CB e para o PP puro.



Fonte: A autora.

Outro fator de influência na resistência ao impacto, embora de menor proporção, é o grau de cristalinidade. O aumento da cristalinidade nas amostras contendo 1% e 3% de CB levou a uma redução na resistência ao impacto.

Hillig et al. estudaram a adição de vários tipos de serragem em matriz de HDPE e observaram que a adição de serragem tendia a diminuir a resistência ao impacto dos compósitos em relação ao HDPE puro e que compósitos com menor índice de cristalinidade apresentavam maior resistência ao impacto do que os com menor índice.⁸³

O coeficiente de variação para todas as amostras em relação às propriedades mecânicas analisadas está indicado na Tabela 6. Esse coeficiente de variação é usado para analisar a dispersão em termos relativos a seu valor médio. Os baixos valores apresentados indicam uma baixa dispersão dos valores, indicando uma homogeneidade nos dados dos experimentos. A tensão de ruptura apresentou um coeficiente de variação mais elevado, porém os dados ainda podem ser considerados homogêneos.

TABELA 6 - Coeficiente de variação para as amostras contendo 1, 3 e 5% de CB e do PP em relação ao módulo elástico, tensão de escoamento, resistência à tração, tensão de ruptura e resistência ao impacto.

Coeficiente de Variação (%)					
% CB	Módulo elástico	Tensão escoamento	Resistência à tração	Tensão ruptura	Resistência ao Impacto
PP	3,557614722	0,824867849	0,599141	23,1859803	6,40020481
1	4,074343425	0,712547848	0,619147	17,48865459	7,596714068
3	5,693673366	0,981370626	0,718256	17,23615956	5,010058198
5	2,420947559	0,799350348	0,560448	33,0180778	4,111711414

Fonte: A autora.

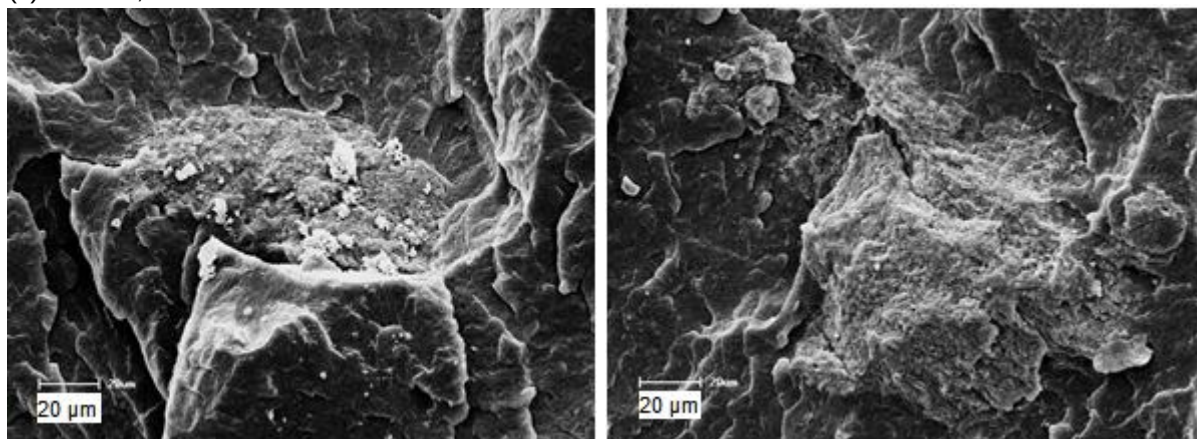
4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As microscopias da superfície de fratura, Figura 36, demonstram a ocorrência de aglomerações de nanofibrilas de CB, sendo esses aglomerados de tamanhos variados, corroborando com o resultado do potencial zeta. Pode-se observar também, aglomerados menores dispersos ao entorno de uma partícula maior, possivelmente devido ao processamento na extrusora.

Srithep et al. nos estudos de PHBV e celulose nanofibrilada também puderam observar o processo de aglomeração das nanofibrilas de celulose na matriz de PHBV, reforçando o fato de as fibrilas de celulose possuírem tendência em aglomerar, dificultando sua dispersão na matriz polimérica.⁷⁰

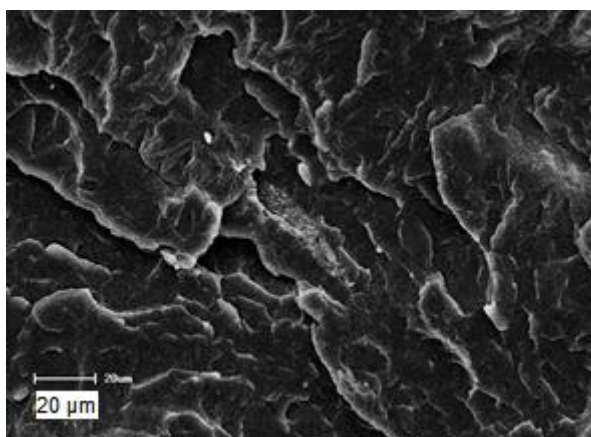
Na Figura 37 está apresentada a superfície de fratura do ensaio de tração da amostra com 1 % de CB, onde se observa uma boa adesão interfacial entre os aglomerados de CB e a matriz polimérica promovendo uma transferência de tensão eficiente entre a fibra e a matriz, o que pode ser comprovado pelo ensaio de tração, onde houve um pequeno aumento na resistência à tração com a presença de carga.

FIGURA 36 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras contendo: (a) 1 % CB, (b) 3 % CB e (c) 5 % CB, com aumento de 500x.



(a)

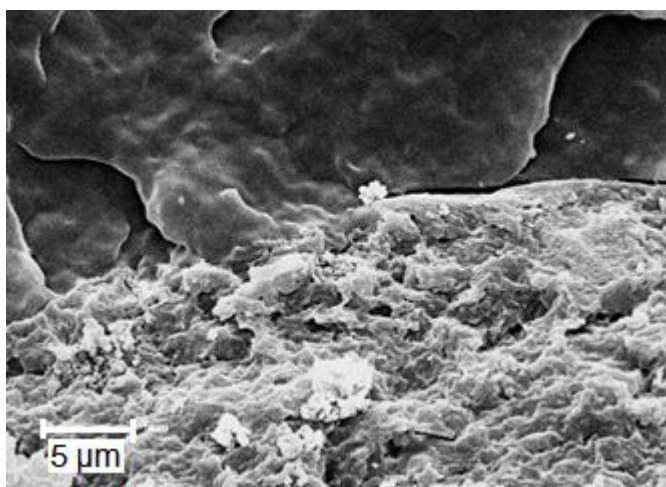
(b)



(c)

Fonte: A autora.

FIGURA 37 - Microscopia eletrônica de varredura da amostras contendo 1 % CB, com aumento de 2700x.

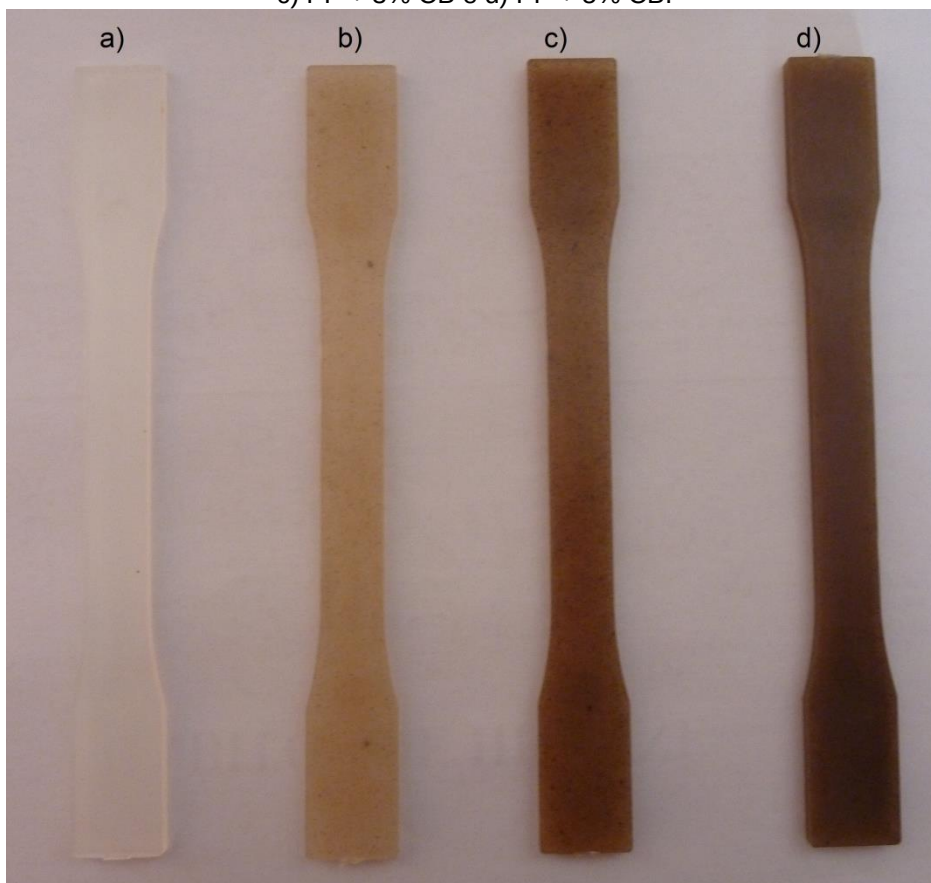


Fonte: A autora.

4.8 COLORIMETRIA

Nas amostras processadas com CB foi observada uma tendência ao escurecimento das mesmas conforme o aumento da concentração de CB, como observado na Figura 38.

FIGURA 38 - Variação da coloração das amostras após processamento, a) PP puro, b) PP + 1% CB, c) PP + 3% CB e d) PP + 5% CB.



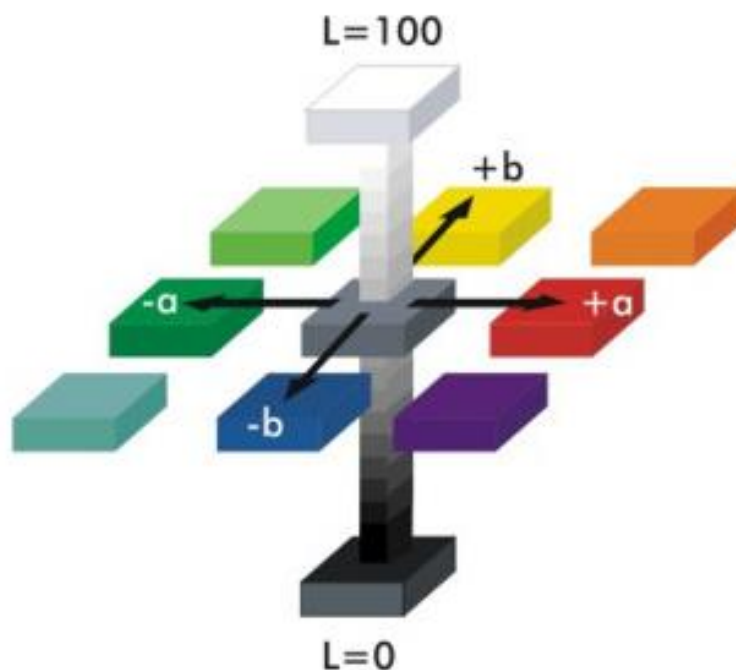
Fonte: A autora.

No Sistema CIELab, qualquer ponto pode ser definido em termos de três coordenadas traçadas ao longo do seu eixo correspondente, Figura 39. Portanto, a luz refletida de qualquer substância colorida pode ser visualmente criada pela mistura aditiva das luzes vermelha, amarela e azul em proporções adequadas. As variáveis CIELab usadas para localizar cada cor são:

- L*: eixo da luminosidade, variação do mais escuro (0) para o mais claro (100);
- a*: eixo da variação de cores de verde (-60) para o vermelho(+60);

- b^* : eixo da variação do azul (-60) para o amarelo (+60).⁷⁷

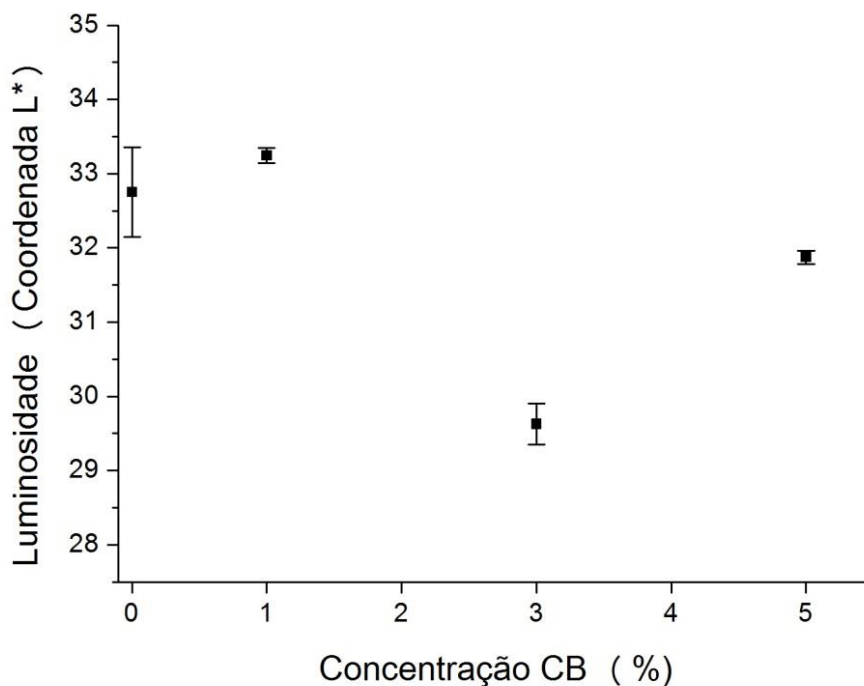
FIGURA 39 - Coordenadas do Sistema CIE Lab.



Fonte: QUIMANIL. **Colorimetria**. Disponível em: < http://www.quimanil.com.br/empresa/informacoes_detalhe.php?id=7>. Acesso em: 10 abr. de 2014.⁸⁴

A Figura 40 mostra o resultado da luminosidade, que caracteriza o grau de claridade da cor, obtido através do Sistema CIE Lab. A luminosidade da amostra contendo 3% de CB apresentou o menor valor em comparação às demais amostras, sendo de 29,63. Os valores de luminosidade para todas as amostras estão dados na Tabela 7.

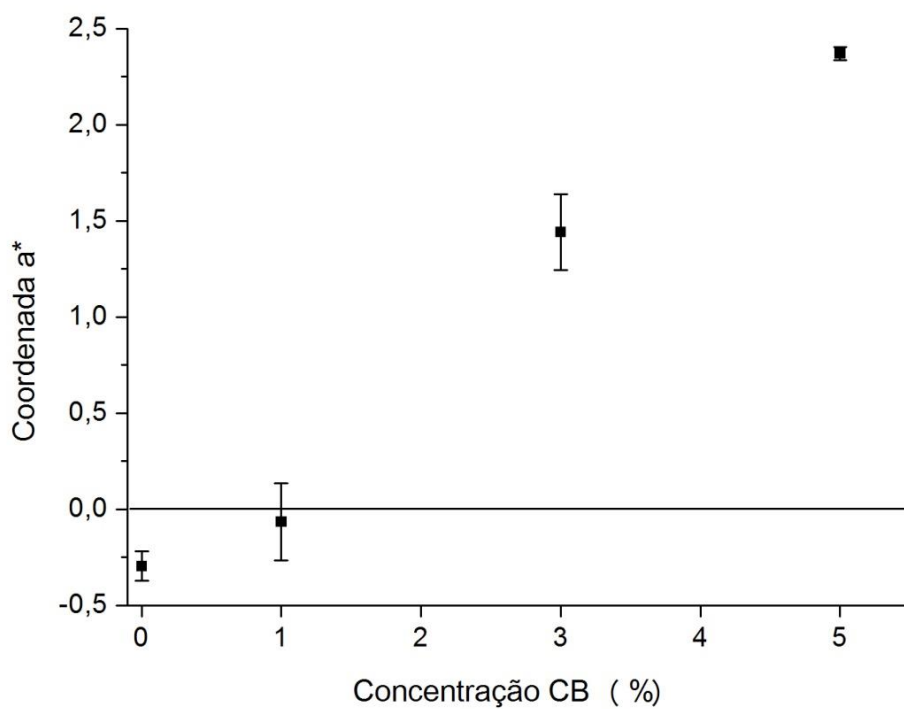
FIGURA 40 - Luminosidade das amostras contendo 1%, 3% e 5% de CB e do PP.



Fonte: A autora.

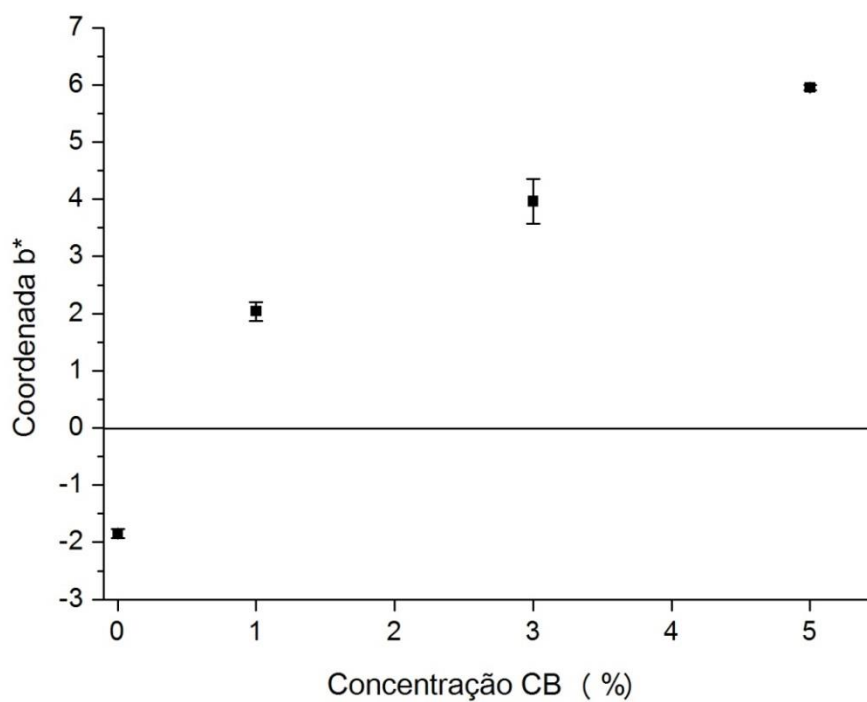
O valor da coordenada a^* , de verde (-60) a vermelho (+60), é apresentada na Figura 41, onde o aumento da concentração de CB nas amostras causa um aumento na cor vermelha nas amostras. Na Figura 42 é apresentada a coordenada b^* , de azul (-60) a amarelo (+60), onde se observa que a amostra de PP puro que tendia a uma cor azul passa a apresentar a cor amarela com o aumento da concentração de CB. Na Tabela 7 estão apresentados os valores da coordenada a^* e da coordenada b^* para todas as amostras.

FIGURA 41 - Valores da coordenada a^* , verde (-60) a vermelho (+60), para as amostras contendo 1%, 3% e 5% de CB e do PP.



Fonte: A autora.

FIGURA 42 - Valores da coordenada b^* , azul (-60) a amarelo (+60), para as amostras contendo 1%, 3% e 5% de CB e do PP.



Fonte: A autora.

TABELA 7 - Valores das coordenadas L*, a* e b* para as amostras contendo 1%, 3% e 5% de CB e do PP.

	PP	1% CB	3% CB	5% CB
L*	32,75	33,24	29,63	31,88
a*	-0,30	-0,07	1,44	2,37
b*	-1,85	2,04	3,96	5,95

Fonte: A autora.

A celulose, sendo um tipo de carboidrato (homopolissacarídeo), sofre uma reação de escurecimento não enzimático em temperaturas acima de 120 °C. Para que esse mecanismo ocorra não há necessidade da presença de O₂ e NH₂, como ocorre em outros processos de escurecimento não enzimático, e ocorre em pH ótimo de 3,0 a 9,0, sendo o caramelo o produto final obtido.^{85,86}

O primeiro estágio da caramelização ocorre em meios ácido ou básicos, onde a glicose sofre isomerização formando o 1,2 enol que é instável devido à instauração. Na segunda etapa, em meio ácido, ocorre a desidratação com a formação do HMF (hidroximetilfurfural), precursor da cor. Já em meio alcalino, a segunda etapa ocorre com a fragmentação do 1,2 enol em compostos com grupos altamente reativos e de rápida oxidação e consequente escurecimento. Essa fragmentação é conhecida como "Degradação de Holtamand". A terceira etapa é a formação de polímeros a partir desses compostos, as melanoidinas, responsáveis pela coloração castanha.⁸⁷

Portanto, com o aumento da concentração de celulose nas amostras, ocorrem mais reações de caramelização. Consequentemente, a coloração das amostras tende a ficar mais escura devido a maior concentração de melanoidinas, responsáveis pela cor.

La Ordem et al., em estudos com compósitos obtidos a partir de polipropileno e poupa kraft branqueada de eucalipto, observaram forte escurecimento nas amostras durante os processos de extrusão e injeção. Também observaram que sob as mesmas condições de processamento, a descoloração ou escurecimento dependiam da quantidade de celulose e do agente de acoplamento utilizado: com o agente de acoplamento PP-g-MA o escurecimento foi menos intenso do que com o agente de acoplamento PEI (polietilamina). Os resultados obtidos por FTIR indicaram que o uso de PP-g-MA aumenta o escurecimento dos compósitos mas não de cromóforos específicos relacionados ao uso do compatibilizante, sendo

o único efeito deste sobre o escurecimento o aprimoramento dos processos de degradação.⁵⁹

5 CONCLUSÃO

A inserção de celulose bacteriana a uma matriz polimérica de polipropileno provoca aumento na estabilidade térmica da mistura, associado com as interações fibra-matriz devido à reação entre os grupos hidroxilas da celulose e o anidrido maleico. Esta reação causa um aumento da massa molar levando a um alargamento da curva de distribuição de massa molar das misturas.

Os dados de raio-x mostraram que não houve mudanças na estrutura das misturas realizadas, porém ocorreu um aumento da cristalinidade com a inserção da carga de celulose bacteriana. Nos espectros de infravermelho das misturas de celulose bacteriana e polipropileno, os picos correspondentes ao PP foram facilmente identificados, porém os picos referentes ao anidrido maleico e a celulose bacteriana não puderam ser identificados, possivelmente devido a baixa concentração destes componentes na mistura.

A viscosidade só sofreu influencia da carga em concentrações de 5% de celulose bacteriana, sendo reduzida significativamente. Em relação à resistência mecânica das misturas obtidas, o módulo elástico não sofreu mudanças significativas com a adição de carga e a tensão de escoamento e a resistência ao impacto sofreram uma pequena redução, provavelmente devido ao aumento da cristalinidade das amostras.

A microscopia eletrônica de varredura demonstrou a ocorrência de uma boa adesão entre a matriz e a celulose bacteriana. Também apresentou a formação de aglomerados de fibrilas de celulose.

Finalmente, a colorimetria revelou escurecimento das amostras devido as reações de caramelização da celulose bacteriana durante o processamento em altas temperaturas.

REFERÊNCIAS

- 1 ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001.
- 2 PESSAN, L. A.; SOUZA, M. A.; RODOLFO JR., A. Nanocompósitos de Poli (Cloro de Vinila) (PVC)/Argilas Organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 257-262, 2006.
- 3 SOUZA, MICHELE A.; PESSAN, LUIS A.; RODOLFO, ANTONIO JR. Nanocompósitos de Poli (cloro de vinila) (PVC) / Argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 257-262, 2006.
- 4 ESTEVES, ANA C. C.; BARROS-TIMMONS, ANA; TRINDADE, TITO. Nanocompósito de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Quím. Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
- 5 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**, v. 16, n. 3, p. 182-186, 2006.
- 6 BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable Polyester/Nanoclay Systems. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 125-155, 2009.
- 7 CHAWLA, P.R.; BAJAJ, I. B.; SURVASE, S. A.; SINGHAL, R. S. Microbial Cellulose: Fermentative Production and Applications. **Food Technol. Biotechnol.** v. 47, p. 107–124, 2009.
- 8 EICHHORN, S. J.; YOUNG, R. J.. The young's modulus of microcrystalline cellulose. **Cellulose**, v. 8, p. 917-923, 2003
- 9 KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Polymer Science**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.
- 10 PÉRTILE, R. A. N. **Bacterial cellulose: studies on biocompatibility, Surface modification and interaction with cells**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Biomédica). Universidade do Minho, 2010.
- 11 DONINI, I. A. N.; SALVI, D. T. B. DE; FUKUMOTO, F. K.; LUSTRI, W. R.; BARUD, H. S.; MARCHETTO, R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Biossíntese e Recentes Avanços na Produção de Celulose Bacteriana. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 165-178, 2010.
- 12 SASKA, S.; TEIXEIRA, L. N.; DE OLIVEIRA, P. T.; MINARELLI G. A. M.; L. S. J, R.; MESSADDEQ, Y.; MARCHETTO, R.. Bacterial cellulose-collagen nanocomposite

for bone tissue engineering. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 41, p. 22102-22112, 2012.

13 ALMACO – ASSOCIAÇÃO LATINO AMERICANA DE MATERIAIS COMPÓSITOS. **Compósitos**. Disponível em: <<http://www.almaco.org.br/compositos.cfm>> Acesso em: 13 jan. 2013.

14 PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA – PUC, RIO. **Polímeros: Introdução e Conceitos Fundamentais**. Disponível em: <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0312428_05_cap_02.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2013.

15 ZARBIN, A. J. G. Química de Nano(materiais). **Quim. Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

16 FREIRE, E.; MONTEIRO, E. E. C.; CYRINO, J. C. R. Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno com Fibra e Vidro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, jul./set., 1994.

17 CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

18 RAMOS, S. M. L. S.; CARVALHO, L. H. DE; SPIETH, E.; RIVADULA, R. S. M. Efeitos da Estabilização do Polipropileno nas Propriedades Térmicas, Mecânicas e Termo-mecânicas de Compósitos de Polipropileno/Atapulgita. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, out./dez., 1993.

19 PROPRIEDADES Mecânicas do Concreto – A Resistência a Compressão. Disponível em: <<http://www.concretocomposito.blogspot.com.br/2012/06/propriedades-mecanicas-do-concreto.html>>. Acesso em 25 mar. 2013.

20 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS - USP. **Materiais Compósitos**. Disponível em: <http://www.demar.eel.usp.br/compositos/Notas_aula/introducao.pdf> Acesso em: 15 jan. 2013.

21 COMPÓSITOS Sustentáveis de Retalhos no CONEN 2012. Disponível em: <<http://lucianaduarte.org/2012/01/25/compositos-sustentaveis-de-retalhos-no-conem-2012/>>. Acesso em: 25 mar. 2013.

22 BOURMAUD, B.; AUSIAS G.; LEBRUN, G.; TACHON, M; L.; BAILEY, C. Observation of the structure of a composite polypropylene/flax and damage mechanisms under stress. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 225-236, 2012.

23 MUNIYASAMY, S.; Biodegradable green composites from bioethanol co-product and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 812-819, 2012.

24 FORTUNATI, E.; ARMENTANO, I.; ZHOU, Q.; PUGLIA, D.; TERENCEZI, A.; BERGLUND, L.A.; KENNY, J.M. Microstructure and nonisothermal cold crystallization of PLA composites based on silver nanoparticles and nanocrystalline cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 2027-2036, 2012.

25 HARAGUCHI, S. K.; SILVA, A. A.; TENÓRIO-NETO, E. T.; CARVALHO, G. M.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Glycerol-derived polyurethane nanocomposites containing cellulose nanowhiskers. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 35, n. 4, p. 747-755, out./dez., 2013.

26 REGINA F. O; CRISTINA T. ANDRADE. Nanocompósitos ternários de amido termoplástico e poli (butadieno maleatado). **Quim. Nova**, v. 35, n. 6, p. 1146-1150, 2012.

27 BONELLI, C. M. C.; ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J. C. M.; MANO, E. B. Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de PEAD reciclado com fibras de piaçava. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 256-260, 2005.

28 FUNDACENTRO. **Impactos da nanotecnologia sobre a saúde dos trabalhadores e sobre o meio ambiente.** Disponível em: <<http://www.fundacentro.gov.br/conteudo.asp?D=Nano&C=1534&menuAberto=1523>> Acesso em: 15 jan. 2013.

29 O EFEITO Lótus. Disponível em:< <http://www.olharnano.com/artigos/4001/63001/o%20efeito%20lotus>>. Acesso em: 25 mar. 2013.

30 ARAKI, K. Estratégia Supramolecular para a Nanotecnologia. **Quim. Nova**, v. 30, n. 6, p. 1484-1490, 2007.

31 ORBYS ALTA PERFORMANCE EM MATERIAIS. **Nano Plaquetas.** Disponível em: <<http://www.orbys.com.br/novosite/imbrixpodemais.php>>. Acesso em: 26 mar. 2013.

32 INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Nanofibras: Tratamentos com nanofibras.** Disponível em: <http://www.ipt.br/noticias_interna.php?id_noticia=536>. Acesso em: 26 mar. 2013.

33 UNIVERSIDADE AUTÔNOMA DE BARCELONA. **Nanopartículas: New method allows to encapsulate substances in nanospheres.** Disponível em: <<http://www.uab.es/servlet/Satellite/latest-news/news-detail/new-method-allows-to-encapsulate-substances-in-nanospheres-1096476786473.html?noticiaid=1232437866197>>. Acesso em: 26 mar. 2013.

34 INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **Nanocompósitos Poliméricos.** Disponível em: <<http://nanopetifr.dominiotemporario.com/publicacoes/nanocompositos%20polim%C3%A9ricos.pdf>>. Acesso em: 09 jan. 2013.

35 BEAUVALET, M. S. **Desenvolvimento de Processos para a Produção de Nanocompósitos de Polietileno de Alta Densidade via Polimerização *In Situ*.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2010.

- 36 FLOROS, M.; HOJABRI, L.; ABRAHAM, E.; JOSE, J.; THOMAS, S.; POTHAN, L.; LEAO, A. L.; NARINE, S. Enhancement of thermal stability, strength and extensibility of lipid-based polyurethanes with cellulose-based nanofibers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1970-1978, 2012.
- 37 SAKAGUCHI, M.; OHURA, T.; IWATAC, T.; ENOMOTO-ROGERS, Y. Nano cellulose particles covered with block copolymer of cellulose and methyl methacrylate produced by solid mechano chemical polymerization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 257-263, 2012.
- 38 MAITI, S.; SAIN, S.; RAY, D.; MITRA. Biodegradation behaviour of PMMA/cellulose nanocomposites prepared by in-situ polymerization and ex-situ dispersion methods. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 635-642, 2013.
- 39 FORTUNATI, E.; PUGLIA, D.; KENNY, J.M.; HAQUE, MD. MINHAZ-UL; PRACELLA, M. Effect of ethylene-co-vinyl acetate-glycidylmethacrylate and cellulose microfibers on the thermal, rheological and biodegradation properties of poly (lactic acid) based systems. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 2742-2751, 2013.
- 40 PRADELLA, J. G. DA C. Biopolímeros e Intermediários Químicos. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. Laboratório de Biotecnologia Industrial-LBI/CTPP, SP. **Relatório Técnico**, n. 84, p. 396-205, 2006.
- 41 BROWN, M. **Microbial Cellulose: A New Resource for Wood, Paper, Textiles, Food and Specialty Products**. University of Texas at Austin, Botany Department. v. 25, ago.,1999.
- 42 LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. **Biotecnologia: Tecnologia das fermentações**. São Paulo, Edgard Blücher, v. 1, 1975.
- 43 CHÁVEZ-PACHECO, J.L.; YEE, S. M.; ZENTELLA, M. C.; MARVÁN, E. E. Celulosa Bacteriana en *Gluconacetobacter xylinum*: Biosíntesis y Aplicaciones. **Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas**, v. 7, n.1, p. 18-25, 2004.
- 44 JAGANNATH, A.; MANJUNATHA, S.S.; RAVI, N. RAJU, P.S. The effect of diferente substrates and processing conditions on the textural characteristics of bacterial celulose (nata) produced by *Acetobacter xylinum*. **Journal of Food Process Engineering**, p. 1-16, 2009.
- 45 JONAS, R.; FARAH, L. F. Production and application of microbial cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, n.1-3, p.101-106, 1998.
- 46 BIELECKI, S.; KRYSTYNOWICZ,A.; TURKIEWICZ, M.; KALINOWSKA, H.. Bacterial Cellulose. **Biotechnology of biopolymers**, v. 14 p. 381, 2005.
- 47 BROWN, Jr. R. M. **Bacterial Cellulose**. In: Cellulose: Structural and Functional Aspects, Ed. Ellis Horwood Limited, p. 145-151, 1989.

48 FERREIRA, VITOR FRANCISCO; da ROCHA, DAVID RODRIGUES. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.

49 ALMEIDA, D. M.; WOICIECHOWSKI, A. L.; WOSIACKI, G.; PRESTES, R. A.; PINHEIRO, L. A. Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2013.

50 WADA, M.; HORI, R.; KIM, UNG-JIN; SASAKI, S. X-ray diffraction study on the thermal expansion behavior of cellulose I β and its high-temperature phase. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 1330-1334, 2010.

51 PINTO E. R. R.; BARUD, H. S.; POLITO, W. L.; RIBEIRO, S. J.L.; MESSADDEQ, Y. Preparation and characterization of the bacterial cellulose/polyurethane nanocomposites. **J Therm Anal Calorim**, v. 114, p. 549–555, 2013.

52 PORTAL SÃO FRANCISCO. **Polipropileno**. Disponível em: <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/plasticos/polipropileno-5.php>>. Acesso em: 16 jan. 2013.

53 AS REAÇÕES de Polimerização – Polímeros de Adição. Disponível em: <<http://www.mundovestibular.com.br/articles/775/1/AS-REACOES-DE-POLIMERIZACAO---POLIMEROS-DE-ADICAO/Paacutegina1.html>>. Acesso em 25 jan. 2013.

54 BNDES. **Polipropileno**. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/polipr2a.pdf>. Acesso em: 16 jan. 2013.

55 PLASTMETAL. **Propriedades de Polipropileno**. Disponível em: <<http://www.plastmetal.com.br/swf/tabelas/tabela%20de%20propriedades%20-%20polipropileno.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2013.

56 AGNELLI, J. A. M.; CHINELATTO, M. A. Degradação de Polipropileno: aspectos Teóricos e Recentes Avanços em sua Estabilização. **Polímeros: Ciências e Tecnologia**, jul./set., 1992.

57 ABIPLAST. **Perfil 2011**. Disponível em:<http://file.abiplast.org.br/download/perfil_2011_site.pdf>. Acesso em: 26 mar. 2013.

58 LOPES, P. E.; SOUZA, J. A. Influência das Condições de Processamento nas Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, jan./mar., 1999.

59 LA ORDEN, M.U. de; SÁNCHEZ, C. G.; QUESADA, M. G.; URREAGA, J. M. Effect of different coupling agents on the browning of cellulose - polypropylene composites during melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 201-206, 2010.

60 NOVACK, K. M.; STELLET, C. A.; GOMES, A. S. Efeito Compatibilizante de Copolímeros Contendo Segmentos Líquido-Cristalinos em Misturas com Poli (Tereftalato de Etileno) e um Poliéster Líquido-Cristalino Termotrópico (TLCP). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, out/dez, 1999.

61 GOMES, A. S.; BARBOSA, R. V.; SOARES, B. G. Agentes Compatibilizantes Não Reativos Para Blendas Poliméricas: I. Síntese de poli (etileno-co-acetato de vinila-g-estireno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, abr./jun., 1992.

62 RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. A.; MELO, T. J. A. Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 3, p. 219-227, 2007.

63 REDIGHIERI, K. I.; COSTA, D. A. Compósitos de Polietileno Reciclado e Partículas de Madeira de Reflorestamento Tratadas com Polietileno Modificado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 1, p. 5-11, 2008.

64 CORREA, C. A.; FONSECA, C. N. P.; NEVES, S.; RAZZINO, C. A.; HAJE JR., E. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 154-165, 2003.

65 BECKER, D.; KLEINSHMIDT, A. C.; BALZER, P. S.; SOLDI, V. Influência da Sequência de Mistura do PP-MA nas Propriedades dos Compósitos de PP e Fibra de Bananeira. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 7-12, 2011.

66 WU, S-C.; LIA, Y-K. Application of bacterial cellulose pellets in enzyme immobilization. **Journal of Molecular Catalysis B:Enzymatic**, v. 54, p. 103, 2008.

67 STERN, P. G.; SEGERMAN, E. **On the Structure of Polypropylene Fibres**. Richmond, U.S.A., p. 471-472, 1967.

68 IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nanofibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A- Materials Science & Processing**, v. 89, p. 461-466, 2007.

69 POTENCIAL Zeta e Estabilidade Coloidal. Disponível em: <<http://www.instrutecnica.com/represen/bic/teoriazeta.html>>. Acesso em: 18 jul. 2014.

70 SRITHEP, Y.; ELLINGHAM, T.; PENG, J.; SABO, R.; CLEMONS, C.; TUMG, L.; PILLA, S. Melt compounding of poly (3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalerate) /nanofibrillated cellulose nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, n. 98, p. 1439-1449, 2013.

71 YOUSEFI, H.; FAEZIPOUR, M.; HEDJAZI, S.; MOUSAVI, M. M.; AZUSA, Y.; HEIDARI, A. H. Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 732-737, 2013.

- 72 MANSIKKAMÄKI, P.; LAHTINEN, M.; RISSANEN, K. The conversion from Cellulose I to cellulose II in NaOH mercerization performed in alcohol–water systems: An X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p.35-43, 2007.
- 73 LÓBANO, E. V. D. G.; VISCONTE, L. L.; PACHECO, E. B. A. V. Propriedades Térmicas de Compósitos de Polipropileno e Bentonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 5, p. 430-435, 2012.
- 74 NAM, P. H.; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; KOTAKA, T.; HASEGAWA, N.; USUKI, A. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocompósitos. **Polymer**, v. 42, p. 9633-9640, 2001.
- 75 SALMORIA, G. V.; AHRENS, C. H.; VILLAMIZAR, F. A. Y.; NETTO, A. da C. S. Influência do Desempenho Térmico de Moldes Fabricados com Compósito Epóxi/Alumínio nas Propriedades de PP Moldado por Injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 262-269, 2008.
- 76 CARVALHO, G. M. X.; MANSUR, H. S.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L. Obtenção de Compósitos de Resíduos de Ardósia e Polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 98-103, 2007.
- 77 BAPTISTA, S. C.; BORGES, J. P.; FERREIRA, I. Produção de biobaterias a partir de membranas obtidas pela técnica de electrofiação. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 22, n. 1/2, 2010.
- 78 D'ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO, V.; BARRETO, D. W.; D'ALMEIDA, J. R. M. Acetilação da Fibra de Bucha (*Luffa cylindrica*). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 1, p. 59-62, 2005.
- 79 CRUZ, S. A.; FARAH, R.; ZANIN, M.; BRETAS, R. E. S. Avaliação das Propriedades Reológicas de Blendas de PEAD Virgem/PEAD Reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 144-151, 2008.
- 80 SANTOS, P. A.; SPINACÉ, M. A. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; PAOLI, M. A. Efeito da forma de processamento e do tratamento da fibra de curauá nas propriedades de compósitos com poliamida-6. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 31-39, 2009.
- 81 SPINACÉ, M. A. S.; JANEIRO, I. G.; BERNARDINO, F. C.; GROSSI T. A.; PAOLI, M. A.. Poliolefinas Reforçadas com Fibras Vegetais Curtas: Sisal vs. Curauá. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 168-174, 2011.
- 82 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**, v. 12, n. 4, p. 228-239, 2002.
- 83 HILLIG, É.; IWAKIRI, S.; ANDRADE, M. Z.; ZATTERA, A. Caracterização de compósitos produzidos com polietileno de alta densidade (HDPE) e serragem da indústria moveleira. **R. Árvore**, Viçosa-MG, v. 32, n. 2, p. 299-310, 2008.

84 QUIMANIL. **Colorimetria.** Disponível em: <http://www.quimanil.com.br/empresa/informacoes_detalhe.php?id=7>. Acesso em: 10 abr. de 2014.

85 REAÇÕES químicas carboidratos. Disponível em: <<http://xa.yimg.com/kq/groups/35137484/49682587/name/Aula%203%20-%20Reacoes%20quimicas%20carboidratos.ppt>>. Acesso em: 22 jun. de 2014.

86 CARBOIDRATOS. Disponível em: <<http://cursos.unipampa.edu.br/cursos/engenhariadealimentos/files/2010/09/Carboidratos-2.pptx>>. Acesso em: 22 jun. de 2014.

87 ESCURECIMENTO não enzimático. Disponível em: <<http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/Quimica%20de%20Alimentos%20%20Escurecimento%20nao%20enzimatico.pdf>>. Acesso em: 22 jun. de 2014.