

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

EMILIANO AMADEI

DISPERSÃO DE CELULOSE NANOCRISTALINA EM BLENDAS PBAT/PLA
SOB FLUXO ELONGACIONAL EM CANAL HIPERBÓLICO

PONTA GROSSA
2019

EMILIANO AMADEI

DISPERSÃO DE CELULOSE NANOCRISTALINA EM BLENDAS PBAT/PLA
SOB FLUXO ELONGACIONAL EM CANAL HIPERBÓLICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho

PONTA GROSSA

2019

A481 Amadei, Emiliano
Dispersão de celulose nanocristalina em blenda PBAT/PLA sob fluxo
elongacional em canal hiperbólico / Emiliano Amadei. Ponta Grossa, 2019.
154 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho.

1. Nanocompósitos. 2. Nanocelulose. 3. Biopolímeros. 4. Biocompósitos. I.
Carvalho, Benjamim de Melo. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 620.11

EMILIANO AMADEI

**DISPERSÃO DE CELULOSE NANOCRISTALINA EM BLENDAS PBAT/PLA
SOB FLUXO ELONGACIONAL EM CANAL HIPERBÓLICO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia, Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, área de concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa-PR, 29 de janeiro de 2019



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho – orientador
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. José António Colaço Gomes Covas
Doutor em Ciência e Engenharia de Polímeros
Universidade de Minho

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho, pela oportunidade, confiança, aconselhamento, orientação e apoio no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

A minha esposa Tatiana Carolina Gomes Dutra de Souza, pela compreensão, motivação e apoio durante todo o percurso desta etapa.

Ao Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos, no auxílio com a micronização do ecovio.

A Kairin Ribeiro, pelo auxílio com as análises de CNC.

Ao Bruno Cordova, pelo auxílio com a microscopia ótica.

Ao Daniel Matias Neto do CTHC, por todo o apoio na produção das lâminas de nanocompósito.

A todos os professores, técnicos e demais colaboradores do DEMA-UEPG, por todo o auxílio prestado durante a realização do meu projeto de pesquisa.

RESUMO

O objetivo foi avaliar o efeito da mistura por deformação alongacional na dispersão de celulose nanocristalina (CNC) em matriz polimérica biodegradável. A matriz polimérica usada foi a blenda comercial de poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) com polilactídeo (PLA) ecovio® F2224, da BASF, e como reforço, a CNC comercializada pela CelluForce®. Para a incorporação e dispersão do reforço na matriz fundida, foi projetado e construído um dispositivo protótipo, composto de seções hiperbólicas convergentes e divergentes capazes de gerar taxas de deformação alongacionais constantes durante o fluxo de processamento. Para produção dos nanocompósitos, duas proporções em massa de CNC foram selecionadas: 2% e 5%. Duas taxas de deformação alongacional uniaxial foram avaliadas: 3,47 e 17,34 s⁻¹. As análises foram efetuadas a partir de dados coletados durante a produção dos nanocompósitos e a partir de caracterizações térmicas, reológicas e morfológicas. Os dados obtidos a partir da produção dos nanocompósitos demonstraram a confiabilidade do dispositivo construído, perceptíveis na reprodutibilidade das pressões desenvolvidas no pistão durante os processamentos. As condições de produção dos nanocompósitos não resultaram em degradação termo-oxidativa do CNC, porém houve degradação térmica do PLA, identificada durante a avaliação térmica. As avaliações térmicas indicaram também a formação de domínios orientados nas regiões amorfas do PLA, aparentes na forma de relaxações entálpicas. Os resultados reológicos mostraram aumento da viscosidade complexa $\eta^*(\dot{\gamma})$ com o aumento da fração de CNC presente no nanocompósito. Não foram encontradas alterações significativas no módulo de armazenamento (G') e no módulo de perda (G'') com a incorporação de CNC no ecovio. Os resultados encontrados para as avaliações morfológicas demonstraram o efeito aditivo de seções hiperbólicas convergentes e divergentes dispostas em sequência, na esfoliação e dispersão de aglomerados de CNC na matriz fundida, para as 4 condições estudadas. A partir dos resultados obtidos para a razão de área, número de aglomerados por unidade de área e tamanho médio dos aglomerados de CNC, foi observado que, para uma mesma proporção mássica, quanto maior a pressão desenvolvida durante o processamento, melhor a dispersão obtida.

Palavras-Chave: 1.Nanocompósitos. 2.Nanocelulose. 3.Biopolímeros. 4.Biocompósitos.

ABSTRACT

The effect of the elongational deformation mixture on the dispersion evolution of nanocrystalline cellulose (CNC) in a biodegradable polymer matrix was evaluated. The polymer matrix used was commercial blend of polyolefin poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) with polylactide (PLA) BASF ecovio® F2224, and as reinforcement, the CNC sold by CelluForce®. For the production of nanocomposites, two CNC mass proportions were selected: 2% and 5%. Two rates of uniaxial elongational deformation were evaluated: 3.47 and 17.34 s⁻¹. The analyzes were carried out from data collected during the production of nanocomposites and from thermal, rheological and morphological characterization. The data obtained from the production of the nanocomposites demonstrated the reliability of the constructed device, perceptible in the reproducibility of the pressures developed in the piston during the processing. The nanocomposite production conditions did not result in thermo-oxidative degradation of the CNC, but there was a thermal degradation of the PLA, identified during the thermal evaluation. Thermal evaluations also indicated the formation of oriented domains in the amorphous regions of PLA, apparent in the form of enthalpic relaxations. The rheological results showed increase of the complex viscosity $\eta^*(\dot{\gamma})$ with the increase of the CNC fraction present in the nanocomposite. No significant changes were found in the storage modulus (G') and in the loss modulus (G'') with the incorporation of CNC in ecovio. The results found for the morphological evaluations showed the additive effect of convergent and divergent hyperbolic sections arranged in sequence, in the exfoliation and dispersion of CNC agglomerates in the molten matrix, for the 4 studied conditions. From the results obtained for the area ratio, number of agglomerates per unit area and average size of CNC agglomerates, it was observed that, for the same mass ratio, the higher the pressure developed during processing, the better the dispersion obtained.

Palavras-Chave: 1.Nanocomposites. 2.Nanocellulose. 3.Biopolymers. 4.Biocomposites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Ácido láctico ou ácido α -hidroxipropanóico.....	21
Figura 3.2 - (a) Poli(ácido láctico); (b) Polilactídeo.....	22
Figura 3.3 - Polimerização do PLA por abertura de anel do lactídeo.....	23
Figura 3.4 - Formas estereoisoméricas do lactídeo.....	24
Figura 3.5 - Formas estereoisoméricas do PLA.....	25
Figura 3.6 - Estrutura química do PBAT.....	28
Figura 3.7 - Morfologia de uma blenda contendo 75% de PLA e 25% de PBAT...35	
Figura 3.8 - (a) DSC do segundo aquecimento do PLA; (b) DSC do segundo aquecimento do PBAT; (c) DSC do segundo aquecimento da blenda PLA/PBAT.	36
Figura 3.9 - Estrutura molecular da celulose.....	40
Figura 3.10 - Arranjos intermoleculares da celulose.....	41
Figura 3.11 - Exemplos de rotas para obtenção de celulose em escala micro e nanométricas.....	43
Figura 3.12 - (a) fibras de celulose; (b) celulose microcristalina; (c) celulose microfibrilada; (d) celulose nanocristalina.....	45
Figura 3.13 - Comparativo visual da nanocelulose obtidas por diferentes rotas de hidrólise após aquecimento a 200 °C por 30 segundos.....	47
Figura 3.14 - Comparação entre propriedades mecânicas de matrizes fibras utilizadas na produção de compósitos.....	50
Figura 3.15 - Compósito de 3% PEO/CNC (1:1) em PLA.....	53
Figura 3.16 - Misturador por fluxo elongacional (EFM-N).....	58
Figura 3.17 - (a) corte 3D do dispositivo misturador modular; (b) carcaça do dispositivo; (c) anéis com diferentes diâmetros internos responsáveis pela criação do fluxo elongacional; (d) imagens do dispositivo instalado no reômetro capilar.....	60
Figura 3.18 - Sequência dos pares de anéis dentro do dispositivo misturador experimental.....	62
Figura 3.19 - Evolução da morfologia dos compósitos de PP/CNT preparados sob taxa de cisalhamento de 100 s ⁻¹	64
Figura 3.20 - Evolução da morfologia dos compósitos de PP/CNT preparados sob taxa de cisalhamento de 3000 s ⁻¹	64
Figura 3.21 - Evolução do tamanho médio dos aglomerados de CNT durante o processamento.....	65
Figura 3.22 - Representação esquemática do misturador protótipo por fluxo elongacional.....	66
Figura 3.23 - Microscopia óptica ilustrando a evolução da morfologia dos aglomerados de GnP ao longo do reservatório, zonas de mistura e câmara de relaxação para nanocompósitos de PP processados com (a) 2% GnP e (b) 10% GnP.....	68

Figura 3.24 – Evolução da razão de área (A_r) ao longo dos pares de anéis para cada velocidade de avanço dos anéis. (a) apresenta os valores para os compósitos com 2% de GnP e (b) para os compósitos com 10% de GnP.....	69
Figura 3.25 – Linhas de fluxo na entrada de um capilar de: (a) fluido newtoniano; (b) polímero.....	71
Figura 3.26 – Canal hiperbólico convergente.....	74
Figura 3.27 – Viscosidade elongacional do PP com e sem a utilização de lubrificantes.....	77
Figura 3.28 – (a) perfis das velocidades axiais de PEBD sem escorregamento no canal hiperbólico; (b) taxas de deformação elongacional ao longo de diversas linhas de fluxo sem escorregamento na geometria do canal; (c) perfis das velocidades axiais de PEBD com escorregamento no canal hiperbólico; (d) taxas de deformação elongacional ao longo de diversas linhas de fluxo com escorregamento na geometria do canal.....	78
Figura 4.1 - Fluxograma de desenvolvimento do projeto.....	80
Figura 4.2 - Geometria dos Canais Hiperbólicos dividido por seções.....	81
Figura 4.3 - Dimensional do D-MECH (medidas em milímetros).....	82
Figura 4.4 - Conjunto completo do sistema construído.....	83
Figura 4.5 - Conjunto montado sob o cabeçote móvel da máquina universal de ensaios.....	85
Figura 4.6 – filamentos com 98 % em massa de ecovio e 2% de CNC extrudados à 175 °C com os tempos totais de residência: a) 10 min; b) 20 min; c) 25 min; d) 30 min.....	88
Figura 4.7 - Processo de extrusão do filamento de compósito com 5 % de CNC a 2 mm/min.....	90
Figura 4.8 - a) D-MECH após desmontagem para coleta de material nos canais; b) materiais acondicionados em micro tubos.....	91
Figura 5.1 - Gráfico de força realizada no pistão durante as extrusões (%CNC - mm/min).....	96
Figura 5.2 - Força na região estável da extrusão (% CNC – mm/min).....	98
Figura 5.3 - Gráfico de força das duplicatas (% CNC – mm/min).....	99
Figura 5.4 - Retas de tendência para as pressões durante a extrusão.....	100
Figura 5.5 - Filamentos de compósitos: a) 2% CNC – 2 mm/min -2; b) 2% CNC – 10 mm/min; c) 5% CNC – 2 mm/min; d) 5% CNC – 10 mm/min.....	101
Figura 5.6 - DSC dos filamentos de ecovio extrudados e de ecovio virgem (% CNC – mm/min).....	102
Figura 5.7 - DSC do primeiro aquecimento dos filamentos extrudados (% CNC – mm/min).....	105
Figura 5.8 - Curvas de TG e DTG da CNC.....	107
Figura 5.9 – G' , G'' e $\eta * \gamma$ do processamento 5-2 (5% CNC – 2 mm/min).....	108
Figura 5.10 – G' , G'' e $\eta * \gamma$ do processamento 0-2 (0% CNC – 2 mm/min).....	109
Figura 5.11 – G' , G'' e $\eta * \gamma$ do processamento 0-10 (0% CNC – 10 mm/min)....	110
Figura 5.12 – G' , G'' e $\eta * \gamma$ do processamento 2-2 (2% CNC – 2 mm/min).....	110
Figura 5.13 – G' , G'' e $\eta * \gamma$ do processamento 2-10 (2% CNC – 10 mm/min)....	111

Figura 5.14 – G' , G'' e $\eta * \gamma$ do processamento 5-2 (5% CNC – 2 mm/min).....	111
Figura 5.15 – G' , G'' e $\eta * \gamma$ do processamento 5-10 (5% CNC – 10 mm/min)....	112
Figura 5.16 – Curvas de $\eta * \gamma$ (% CNC – mm/min).....	112
Figura 5.17 – Curvas de G'	114
Figura 5.18 – Curvas de G''	114
Figura 5.19 – a) CNC com ampliação de 50x; b) CNC com ampliação de 100x; c) CNC com ampliação de 200x; d) CNC com ampliação de 500x.	116
Figura 5.20 – a) filme de ecovio virgem com ampliação de 50x; b) filme de ecovio virgem com ampliação de 100x; c) filme de ecovio retirado do reservatório cilíndrico do 0-2 (0% CNC – 2 mm/min) com ampliação de 100x; d) filme de ecovio retirado do reservatório cilíndrico 0-2 (0% CNC – 2 mm/min) com ampliação de 200x.	117
Figura 5.21 – Imagem em microscópio ótico das formulações antes da passagem pelo conjunto de canais convergentes/divergente: a) imagem ampliação de 100x do filme de 2-2-0 (2% CNC – 2 mm/min – canal 0); b) ampliação de 100x do filme 2-10-0 (2% CNC – 10 mm/min – canal 0); c) ampliação de 100x do filme 5-2-0 (5% CNC – 2 mm/min – canal 0); d) ampliação de 100x do filme 5-10-0 (5% CNC – 10 mm/min – canal 0).....	119
Figura 5.22 - Frequência média de aglomerados de CNC, por área, nas formulações antes da passagem pelo conjunto de canais convergentes/divergentes (canal 0).	120
Figura 5.23 - Micrografias do processamento 2-2 (2% CNC - 2 mm/min) ao longo dos canais do D-MECH (% CNC – velocidade - nº canal).....	121
Figura 5.24 – Frequência de aglomerados por área, para cada seção do processamento 2-2. (2% CNC, 2 mm/min, nº canal).....	123
Figura 5.25 - a) exemplo de erosão dos aglomerados de CNC no 2-2-1 (2% CNC, 2 mm/min – canal 1).; b) exemplo de ruptura dos aglomerados de CNC encontrado no 5-2-1 (5% CNC, 2 mm/min – canal 1).....	123
Figura 5.26 – Frequência percentual cumulativa de área dos aglomerados de CNC no 2-2 (2% CNC, 2 mm/min).	124
Figura 5.27 - Micrografias do processamento 2-10 (2% CNC - 10 mm/min) ao longo dos canais do D-MECH (% CNC – velocidade - nº canal).....	126
Figura 5.28 - Frequência de aglomerados por área, para cada seção do processamento 2-10 (2% CNC – 10 mm/min).....	127
Figura 5.29 - Frequência percentual cumulativa de área dos aglomerados de CNC no 2-10 (2% CNC – 10 mm/min).	129
Figura 5.30 - Micrografias do processamento 5-2 (5% CNC - 2 mm/min) ao longo dos canais do D-MECH (% CNC – velocidade - nº canal).....	131
Figura 5.31 – Frequência de aglomerados por área, para cada seção do processamento 5-2 (5% CNC – 2 mm/min).....	132
Figura 5.32 – Frequência percentual cumulativa de área dos aglomerados de CNC no 5-2 (5% CNC – 2 mm/min).	133
Figura 5.33 - Micrografias do processamento 5-10 (2% CNC - 2 mm/min) ao longo dos canais do D-MECH (% CNC – velocidade - nº canal).....	135

Figura 5.34 - Frequência de aglomerados por área, para cada seção do processamento 5-10 (5% CNC -10 mm/min).....	136
Figura 5.35 - Frequência percentual cumulativa de área dos aglomerados de CNC no 5-10 (5% CNC – 10 mm/min).	136
Figura 5.36 – Evolução do A_r para os 4 processamentos (% CNC – mm/min). ..	139
Figura 5.37 – Evolução do M para os 4 processamentos (% CNC – mm/min)....	140
Figura 5.38– Evolução do N para os 4 processamentos (% CNC – mm/min).....	140
Figura 5.39 – Micrografias da superfície fraturada do filamento de nanocompósito 2-10 (2% CNC – 10 mm/min)	141
Figura 5.40 – Micrografias da superfície dos filmes preparados por microtomia de: a) 0-10-8 (0% CNC – 10 mm/min – canal 8); b) 2-2-0 (2% CNC – 2 mm/min – canal 0); c) detalhe do aglomerado de CNC no 2-2-0 (2% CNC – 2 mm/min – canal 0); d) 5-10-8 (5% CNC – 10 mm/min – canal 8); e) 5-10-8 (5% CNC – 10 mm/min – canal 8); f) ecovio virgem.....	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Classificação de biopolímeros.....	19
Tabela 3.2 - Temperaturas de transição térmica do PLA.	26
Tabela 3.3 - Comparativo entre propriedades do PLA, PET e PS.....	27
Tabela 3.4 - Propriedades gerais do Ecoflex®.	30
Tabela 3.5 - Propriedades físicas de diferentes estruturas de celulose.	45
Tabela 3.6 - Condições de processamento do PP/GnP.	67
Tabela 4.1 - Geometria dos Canais Hiperbólicos.....	81
Tabela 4.2 – Velocidades adotadas e vazão e taxa de deformação alongacional obtidas.....	87
Tabela 4.3 - Condições de processo adotados para o experimento.	89
Tabela 5.1 - Pressão calculada para as extrusões.....	98
Tabela 5.2 - Diâmetro médio dos filamentos extrudados.	100
Tabela 5.3 - Tempo total do processo de extrusão.	101
Tabela 5.4 – Energias e temperaturas das transições térmicas do PLA identificadas nos filamentos extrudados.....	106
Tabela 5.5 - Viscosidade complexa dos filamentos extrudados para as taxas de 1.250 s ⁻¹ e 7.500 s ⁻¹	113
Tabela 5.6 - N , M e A_r dos aglomerados de CNC presentes no reservatório cilíndrico antes da passagem pelo conjunto de canais convergentes/divergentes.	120
Tabela 5.7 – N , M e A_r do processamento 2-2 (2% CNC - 2 mm/min - n° canal).	125
Tabela 5.8 - N , M e A_r do processamento 2-10 (2% CNC – 10 mm/min – n° canal).	129
Tabela 5.9 - N , M e A_r do processamento 5-2 (5% CNC – 2 mm/min).....	134
Tabela 5.10 - N , M e A_r do processamento 5-10 (5% CNC – 10 mm/min).	138

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	BIOPOLÍMEROS E POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	16
3.2	BIOPOLIÉSTERES.....	20
3.3	POLILACTÍDEO (PLA)	21
3.4	POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT).....	28
3.5	BLENDAS POLIMÉRICAS	31
3.6	BLENDAS DE PLA E PBAT	35
3.7	CELULOSE	39
3.8	CELULOSE NANOCRISTALINA (CNC).....	46
3.9	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE NANOCELULOSE.....	49
3.10	FLUXO ELONGACIONAL NO PROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS	55
3.10.1	Canais hiperbólicos	71
4	MATERIAIS E MÉTODOS	80
4.1	DISPOSITIVO DE MISTURA ELONGACIONAL POR CANAIS HIPERBÓLICOS.....	81
4.2	MATERIAIS	86
4.3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	86
4.3.1	Teste do conjunto e parametrização de processamento	86
4.3.2	Procedimento de produção dos filamentos de nanocompósitos.....	89
4.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	92
4.4.1	Reometria de placas paralelas	92
4.4.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	92
4.4.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	92
4.4.4	Microscopia ótica de luz transmitida	93
4.4.5	Microtomia	93
4.4.6	Avaliação da dispersão de nanocargas em matrizes poliméricas	94
4.4.7	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	95
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	96

5.1	ANÁLISE DA EXTRUSÃO.....	96
5.2	ANÁLISE TÉRMICA	102
5.2.1	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	102
5.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	107
5.3	REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS	108
5.4	ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	115
5.4.1	Microscopia ótica de luz transmitida	115
5.4.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	141
6	CONCLUSÕES	144
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	146
	REFERÊNCIAS.....	147

1 INTRODUÇÃO

O aumento da conscientização ambiental da população, aliado às previsões futuras de escassez de recursos fósseis fez crescer, nas últimas décadas, a busca por matérias-primas advindas de fontes renováveis e por materiais que sejam biodegradáveis após seu descarte [1-4]. Para atender esta demanda por produtos de menor impacto ambiental, pesquisas têm sido realizadas para expandir a utilização de biopolímeros biodegradáveis na fabricação de bens de consumo e artefatos de engenharia [4-6].

Buscando superar ou nivelar as propriedades físicas e mecânicas destes polímeros com seus similares de origem não-renovável, sem comprometer sua biodegradabilidade, a incorporação de fibras vegetais como reforço vem sendo pesquisada [7-9]. Biocompósitos têm sua utilização consolidada em diversos setores produtivos, como o automotivo e biomédico [9-11]. Recentemente, avanços na área de nanotecnologia têm demonstrado que o uso de reforços em escala nanométrica podem melhorar ainda mais as propriedades finais destes compósitos [12-14].

A celulose nanocristalina (CNC) é um material de reforço promissor na produção de nanocompósitos poliméricos de alto desempenho, por apresentar propriedades como alta rigidez, alta razão de aspecto e módulo elástico em torno de 130GPa [15], além de ser biodegradável. Como materiais em escala nanométrica têm tendência de auto-associação e formação de aglomerados coesos, a dispersão da CNC nas matrizes poliméricas fundidas tem representado um desafio à sua utilização em escala industrial [13].

A obtenção de um bom grau de dispersão do reforço está diretamente associada às propriedades mecânicas finais dos compósitos. Equipamentos convencionais de mistura e de processamento de polímeros termoplásticos, como extrusoras e injetoras, operam primariamente por fluxo de cisalhamento, com o componente alongacional presente apenas nas regiões onde as linhas de fluxo não são paralelas.

As forças coesivas intermoleculares atuantes nos aglomerados de CNC exigem a utilização de altas taxas de cisalhamento durante o seu processo de incorporação por extrusão em matrizes poliméricas [13, 15]. Porém, a consequência deste tipo de

abordagem é, no caso de matrizes e reforços biodegradáveis, a degradação termomecânica parcial devido à energia consumida no processamento. Por outro lado, a utilização de gradientes de deformação alongacional durante o processamento, promove dispersão e distribuição de cargas particuladas na matriz polimérica, com custo energeticamente inferior, além de poder ser facilmente empregada pela indústria [15].

Diversos estudos vêm sendo realizados [13] no aperfeiçoamento de canais alongacionais na produção de *masterbatches* de nanocompósitos poliméricos para utilização em processos de extrusão e injeção. Avanços recentes na pesquisa com geometrias hiperbólicas mostraram-se promissores.

O presente estudo visa avaliar o efeito da mistura por deformação alongacional na evolução da dispersão de CNC em matriz polimérica biodegradável e avaliar as propriedades reológicas, térmicas e morfológicas dos compósitos produzidos. Foi utilizada, como matriz polimérica, a blenda comercial de poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) com polilactídeo (PLA) ecovio® F2224, da BASF, e como reforço a CNC comercializada pela CelluForce®. Para a incorporação e dispersão do reforço na matriz fundida foi utilizado um dispositivo protótipo, desenvolvido especialmente para este estudo, composto de seções hiperbólicas convergentes e divergentes capazes de gerar taxas de deformação alongacionais constantes durante o fluxo.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

Avaliar a influência de diferentes taxas de deformação alongacional na dispersão de celulose nanocristalina em matrizes poliméricas.

Objetivos Específicos:

- Projetar e construir dispositivo protótipo capaz de gerar taxas de deformação alongacional constantes durante o fluxo;
- Avaliar, por técnicas de microscopia a partir de amostras coletadas nos canais hiperbólicos, o avanço da dispersão de celulose nanocristalina durante sua incorporação na matriz polimérica PBAT/PLA;
- A partir dos filamentos extrudados, analisar as propriedades morfológicas, reológicas e térmicas dos nanocompósitos obtidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOPOLÍMEROS E POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

A literatura disponível não apresenta um consenso sobre a abrangência dos termos biopolímero e biodegradável, o que acaba levando a definições com múltiplos significados e que muitas vezes se sobrepõem [1, 2, 9, 16-19]. A norma ABNT 15448-1:2008 define biopolímeros como polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, e biodegradável como a degradação causada por atividade biológica de ocorrência natural por ação enzimática.

Segundo *Niounakis* [4], dois critérios diferentes norteiam a definição de biopolímero (ou bioplástico): a origem da matéria-prima utilizada e a biodegradabilidade do polímero. Estes dois parâmetros diferenciam três categorias possíveis de materiais:

- Biopolímeros produzidos a partir de fontes renováveis (bio-baseados) e que são biodegradáveis;
- Biopolímeros produzidos a partir de fontes renováveis e que não são biodegradáveis;
- Biopolímeros produzidos a partir de fontes não-renováveis (combustíveis fósseis) e que são biodegradáveis.

Os polímeros da primeira categoria podem ser produzidos naturalmente por organismos vivos ou sintetizados quimicamente a partir de matérias-primas orgânicas de primeira ou segunda geração. Entre os polímeros que ocorrem naturalmente, os mais comuns são os polissacarídeos, presentes nas plantas, em microrganismos e animais, e os poli(hidroxi-alcenoato)s (PHAs). Alguns exemplos de polissacarídeos são a celulose e seus derivados. Todos os biopolímeros de ocorrência natural são inerentemente biodegradáveis.

Entre os sintetizados quimicamente a partir de fontes renováveis (bio-baseados) e que são biodegradáveis, os mais comuns são o polilactídeo (PLA), poli(ácido mandélico) (PM, PMDA) e o poli(carbonato de butileno) (PBC).

Os biopolímeros de fonte renovável que não são biodegradáveis são os polímeros produzidos tradicionalmente a partir de matérias-primas provenientes de fontes fósseis, mas que, por meio de avanços tecnológicos, passaram também a ser sintetizados a partir de matérias-primas proveniente de fontes renováveis [4, 6]. A estes materiais está consensualizado o uso do adjetivo “verde” a fim de diferenciar sua origem [17]. Os principais polímeros desta categoria são o polietileno verde (PE verde), o poli(cloreto de vinila) verde (PVC verde) e o polipropileno verde (PP verde), produzidos a partir de matérias-primas orgânicas de primeira geração, como o milho e a cana-de-açúcar.

Os materiais da terceira categoria são os sintetizados quimicamente a partir de fontes não-renováveis e que são biodegradáveis. Os principais polímeros desta categoria são a policaprolactona (PCL), o poli(álcool vinílico) (PVOH), o poli(óxido de etileno) (PEO), o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), o poli(butileno succinato) (PBS) e também o PLA [4].

A degradação de um polímero pode ocorrer naturalmente ou ser induzida por diversos mecanismos, isolados ou em conjunto: fotodegradação, oxidação, termodegradação, degradação mecânica, degradação química, hidrólise e biodegradação [18]. A biodegradação inicia com ação hidrolítica e enzimática na presença de microrganismos. Durante a biodegradação, ocorre a quebra das cadeias poliméricas em partes menores, formando oligômeros, dímeros e monômeros, que então podem ser metabolizados pelos microrganismos. A biodegradabilidade dos polímeros está associada à sua estrutura molecular predominantemente alifática e composta de grupos funcionais suscetíveis à hidrólise e à ação enzimática [2, 4, 19].

A biodegradabilidade dos polímeros é classificada pela Organização Internacional de Normalização (ISO 17088:2012) por meio de métodos e critérios de avaliação baseados na capacidade do material se degradar sob condições de compostagem e não deixar resíduos tóxicos.

A diferença entre polímeros biodegradáveis e compostáveis é dada pela toxicidade dos resíduos produzidos. Durante etapas de biodegradação e desintegração podem surgir contaminantes tóxicos, como ácidos, álcalis e metais pesados. No entanto, durante a compostagem, os produtos finais são dióxido de carbono, água e energia

[2]. Todos os polímeros compostáveis são biodegradáveis por não produzirem resíduos tóxicos durante este processo, porém nem todos os polímeros biodegradáveis são compostáveis. A Tabela 3.1 apresenta de maneira mais detalhada as categorias de biopolímeros de acordo com sua origem e sua biodegradabilidade.

O constante aumento da produção e consumo mundial de polímeros, que passou de 246 milhões de toneladas no ano de 2000 para aproximadamente 322 milhões de toneladas em 2015 [20], e o percentual de produtos plásticos que não é reciclado ou reaproveitado após seu uso, são motivos de preocupação por parte de órgãos ambientais, movimentos sociais, governos e pesquisadores. Após seu descarte, estes materiais acabam em lixões, no solo, em rios e em oceanos, gerando poluição. O longo tempo necessário para sua decomposição natural (o do PE é estimado entre 500 e 1000 anos [3]), além da fonte não renovável das matérias-primas dos plásticos mais consumidos, fomenta a busca por alternativas menos agressivas ambientalmente, tanto na sua origem quanto após seu descarte.

A demanda por produtos originados de fontes renováveis tem crescido também em função do apelo ambiental projetado pelo tema e pelos interesses econômicos depositados por governos e instituições financiadoras de projetos de sustentabilidade.

Os polímeros biodegradáveis e biopolímeros aparecem com potencial de substituição direta de matérias-primas provenientes de fontes fósseis em diversas aplicações. Porém, eles têm algumas limitações técnicas e um custo geralmente maior. A fim de melhorar suas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas, reduzir o custo e promover seu uso pela indústria em bens de consumo e produtos de engenharia, blendas [4 - 6, 9, 21], compósitos [7 - 11, 22] e nanocompósitos [12, 14, 23] têm sido desenvolvidos.

Apesar do custo de produção destes polímeros, os investimentos e incentivos destinados à pesquisa e desenvolvimento crescem a cada ano. O mercado de biopolímeros foi de US\$6,94 bilhões em 2015, com crescimento projetado de 18% até 2021 [24].

Tabela 3.1 - Classificação de biopolímeros.

Biodegradáveis			Não biodegradáveis	
Bio-baseados			Fósseis	Bio-baseados
Plantas	Microorganismos	Animais		
Celulose e seus derivados (polissacarídeos)	PHAs (ex.: P3HB, P4HB, PHBHV, P3HBHHx)	Quitina (polissacarídeo)	Poli(dicarboxilatos de alquilas)s (ex.: PBA, PBS, PEA, PES, PPF, PTA, PBAT)	PE (LDPE, HDPE), PP, PVC
Lignina	PHF	Quitosana (polissacarídeo)	PGA	PET, PPT
Amido e seus derivados (monossacarídeos)	Celulose bacteriana	Ácido hialurônico (polissacarídeo)	PCL, PLA	PU
Algina (polissacarídeo)	Ácido hialurônico (polissacarídeo)	Caseína (proteína)	PVOH	PC
Lipídios (triglicerídeos)	Xantana (polissacarídeo)	Whey (proteína)	POE	Poli(éter-éster)s
Trigo, milho, ervilha, batata, soja	Curdlana (polissacarídeo)	Colágeno (proteína)	Polianidridos	Poliamidas (PA 11, 410, 610, 1010, 1012)
Gomas (ex.: <i>cis</i> -1,4-poliisopreno)	Pululano (polissacarídeo)	Albumina (proteína)	PPHOS	Amidas de poliésteres
Carragenina	Seda (proteína)	Queratina, PFF (proteína)		Poliésteres insaturados
PLA (de amido e cana-de-açúcar)		Couro (proteína)		Epóxi
				Resinas Fenólicas

Fonte: Adaptado de [4].

3.2 BIOPOLIÉSTERES

Os biopoliésteres são a classe de biopolímeros sintéticos mais estudada [6]. Eles são importantes em razão das suas boas propriedades físicas e por serem uma das únicas categorias de biopolímeros de alta massa molar que são biodegradáveis e/ou compostáveis. Os grupos ésteres hidrossolúveis presentes nestes polímeros são os principais responsáveis pela sua biodegradabilidade [19].

Diversos monômeros podem ser utilizados para produção de biopoliésteres, tanto sintéticos, como de fontes naturais, e várias rotas de síntese foram desenvolvidas e aperfeiçoadas para escala industrial [19]. A policondensação de monômeros bifuncionais geralmente produz polímeros com massa molar mais baixa, e a polimerização por abertura de anel é a rota preferível quando se deseja produzir polímeros com alta massa molar e com taxa de cristalinidade controlada [25].

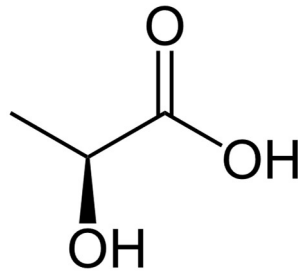
Os biopoliésteres são divididos em dois grupos, de acordo com os tipos de monômeros constituintes. O primeiro, e mais importante grupo, consiste de poli(hidroxiácidos) e o segundo de poli(dicarboxilatos de alquilas) [26].

Os biopoliésteres do tipo poli(hidroxiácidos) são alifáticos e podem ser sintetizados a partir de hidroxiácidos e ésteres por policondensação ou por polimerização de abertura de anel de ésteres cíclicos. A maior parte dos hidroxiácidos são hidroxialcalinos, e são diferenciados pela posição do grupo carboxílico (ex. α , β , γ , δ , ϵ , ou ω) [4].

Os poli(ácidos α -hidroxialcalinos) são formados a partir de ácidos α -hidroxialcalinos, como o ácido láctico (ácido α -hidroxipropanóico) (Figura 3.1), ácido glicólico e ácido málico; e os polímeros resultantes são o PLA, poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido málico) (PMLA), e outros copolímeros [6].

Os biopoliésteres do tipo poli(dicarboxilatos de alquilas) são derivados de ácidos dicarboxílicos e hidróxidos. Eles podem ser do tipo alifático, aromático ou alifático-aromático e são sintetizados por policondensação de dióis e ácidos dicarboxílicos, resultando em polímeros cuja unidade de repetição tem a configuração preferencial do tipo cabeça-cauda-cauda-cabeça [2]. Os principais polímeros alifáticos deste grupo são os poli(alcanoatos de alquila), como o poli(succinato de butileno) (PBS).

Figura 3.1 - Ácido láctico ou ácido α -hidroxipropânico.



Fonte: [4].

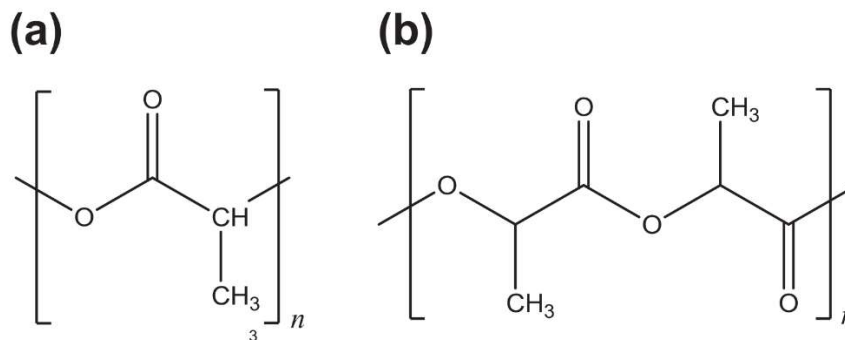
Os copoliésteres alifáticos-aromáticos, em geral, têm sua unidade de repetição alifática derivada de ácidos dicarboxílicos alifáticos suscetíveis a hidrólise enzimática e a unidade aromática derivada de ácidos aromáticos, que é responsável pelo aumento da temperatura de fusão cristalina (T_m) e pela cristalização do polímero [4]. Os mais conhecidos biopolímeros do tipo copoliéster alifático-aromático são o PBAT e o poli(butileno succinato co-tereftalato) (PBST).

3.3 POLILACTÍDEO (PLA)

O poli(ácido láctico) ou polilactídeo, é um homopolímero termoplástico alifático de poliéster poli(ácido α -hidroxialcalino) ou poli(α -éster). A estrutura química do PLA é apresentada na Figura 3.2. O PLA pode ser sintetizado diretamente a partir do ácido láctico (Figura 3.1) ou a partir do diéster lactídeo (dímero cíclico do ácido láctico). A literatura apresenta três diferentes rotas de produção de PLA de alta massa molar ($M_w > 100.000$ g/mol) em escala industrial [27 - 29].

A polimerização por policondensação direta é uma rota de síntese rápida e de baixo custo. Neste processo, o ácido láctico é polimerizado por policondensação na presença de um catalisador baseado em estanho. Porém, o polímero formado tem uma massa molar baixa e alta cristalinidade, além de ser quebradiço. As temperaturas durante o processo de policondensação também são mais baixas. Geralmente o polímero produzido por essa rota não é livre da presença de catalisadores após purificação [30].

Figura 3.2 - (a) Poli(ácido láctico); (b) Polilactídeo.

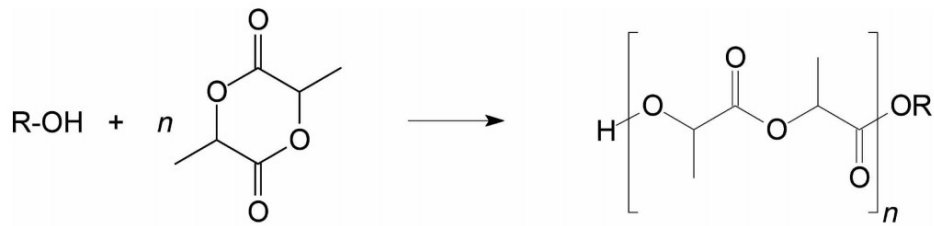


Fonte: [4].

Pelo método de policondensação por desidratação azeotrópica, adiciona-se um éster difenílico como catalisador ao ácido láctico, que polimeriza e precipita. Por esta rota obtém-se um polímero com alta massa molar que, após purificado, fica livre de solventes. É o processo que demanda mais tempo e tem o maior custo financeiro envolvido [30].

A rota mais viável comercialmente e a mais utilizada atualmente é a polimerização por policondensação iônica do lactídeo [4]. Ela foi patenteada pela Cargill Dow LLC em 1992. Neste processo, a polimerização é realizada entre 140 e 180 °C, que são, respectivamente, temperaturas acima da fusão do lactídeo e abaixo da temperatura de início de degradação térmica do PLA, e sob a ação de catalisadores a base de estanho (óxido de estanho ou octanoato de estanho) [27]. Nestas condições, a polimerização por abertura de anel do lactídeo ocorre por ataque nucleofílico. A ligação éster do anel de lactídeo é quebrada pela reação com o grupo OH do iniciador R-OH, criando assim um novo grupo éster R-OC(O)- na extremidade da cadeia e um grupo terminal -OH [27]. O PLA obtido por esta rota, ilustrada na Figura 3.3, apresenta excelentes propriedades físicas e mecânicas [28].

Figura 3.3 - Polimerização do PLA por abertura de anel do lactídeo.



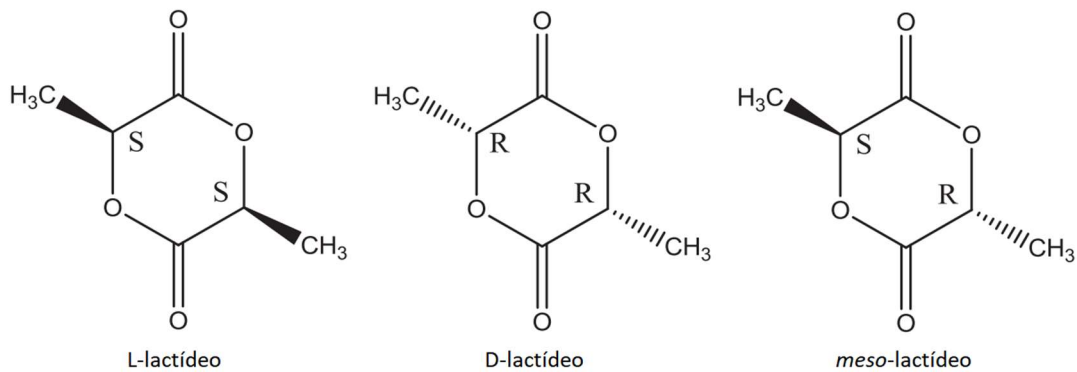
Fonte: [27].

O lactídeo (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona), é um dímero formado pela fermentação de duas moléculas de ácido láctico. O ácido láctico utilizado pode ser sintético ou produzido pela fermentação de carboidratos provenientes de plantas e bactérias [4]. Sua molécula contém um carbono assimétrico e existem duas configurações óticas ativas para ela: o L-ácido láctico e o D-ácido láctico. As designações L- e D- são utilizadas para representar a habilidade da molécula de ácido láctico de rotacionar o plano da luz polarizada incidente no sentido horário (L- levogiro) ou sentido anti-horário (D- dextrogiro) [37]. O lactídeo possui três estereoisômeros distintos, dependendo da sua composição:

- L-lactídeo: formado por duas moléculas de L-ácido láctico;
- D-lactídeo; formado por duas moléculas de D-ácido láctico;
- D,L-lactídeo (ou *meso*-lactídeo): formado por uma molécula de L-ácido láctico e uma molécula de D-ácido láctico.

As formas estereoisoméricas do lactídeo são apresentadas na Figura 3.4. O D,L-lactídeo é um diéster cíclico com dois carbonos óticamente ativos no anel aromático e possui uma temperatura de fusão (T_m) de 54°C, enquanto o T_m dos isômeros L- e D-lactídeo é de 97 °C. Uma mistura equimolar de L- e D-lactídeo, durante aquecimento acima de 140°C, resulta em LD-lactídeo (ou *rac*-lactídeo), que possui uma T_m de 129 °C [4].

Figura 3.4 - Formas estereoisoméricas do lactídeo.



Fonte: Adaptado de [4].

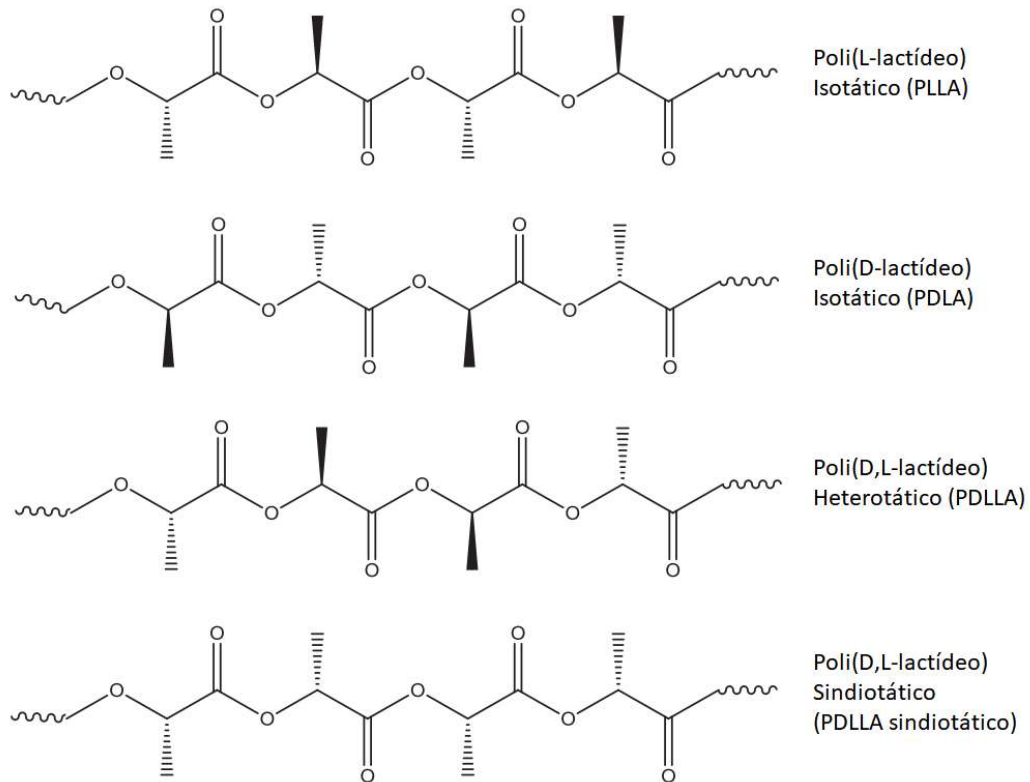
Quatro formas estereoisoméricas podem surgir da polimerização do lactídeo por abertura de anel e vários tipos de PLA podem ser diferenciados a partir deles.

- PLA isotático: formado apenas por D-lactídeo (poli(D-lactídeo) – PDLA), ou L-lactídeo (poli(L-lactídeo) – PLLA), com os carbonos estereogênicos sequenciais contendo a mesma configuração;
- PLA sindiotático: formado por configurações alternantes dos estereocentros sequenciais (poli(D,L-lactídeo) sindiotático – PDLLA / poli(D,L-lactídeo) atático – PDLLA atático)
- PLA tático: formado por distribuição aleatória de estereocentros (PLA estéreo-complexo – scPLA);
- PLA isotático de estereoblocos: similar o PLA isotático, porém formado por *rac*-lactídeo (copolímero PLA estereobloco – *sbc*PLA).

As formas estereoisoméricas do PLA são apresentadas na Figura 3.5. As propriedades do PLA dependem primariamente da sua massa molar, grau de cristalinidade e proporção dos comonômeros presentes. Uma alta massa molar aumenta a temperatura de transição vítrea (T_g), a T_m , a tensão de ruptura (σ) e o módulo elástico (E) do polímero. Devido a presença de grupo laterais $-\text{CH}_3$ (Figura 3.2), o polímero tem propriedades hidrofóbicas [30]. Possui, também, transparência maior que outros biopolímeros, facilidade de processamento por métodos convencionais de transformação a quente e boa resistência a intempéries [9, 10, 13].

Além disso, é solúvel, à temperatura ambiente, em solventes orgânicos como diclorometano, triclorometano (clorofórmio) e 1,1,1,3,3,3,-hexafluoro-2-propanol [21].

Figura 3.5 - Formas estereoisoméricas do PLA.



Fonte: Adaptado de [4].

O PLLA, forma mais disponível comercialmente de PLA, é um polímero apolar, duro, semicristalino e transparente, com cristalização lenta e arranjo regular, com T_m entre 160 e 185 °C, T_g entre 53 e 63 °C e temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) entre 100 e 120 °C [18]. Para se produzir um polímero cristalino, a pureza ótica do L-lactídeo utilizado é crucial. O PLLA puro possui uma janela de processamento estreita, entre 187 e 200 °C, porém, pode-se adicionar até 10% de isômeros D-lactídeo durante sua síntese para que a janela de processamento aumente em até 30 °C com a redução da T_m [6, 29, 31].

Outras formas comerciais de PLA incluem o PDLA, o scPLA e o poli(L-lactídeo-co-D,L-lactídeo) (PLDLLA). O PDLA apresenta uma cristalinidade maior que o PLLA.

O scPLA é preparado por mistura em solução de PLLA e PDLA, tem T_g entre 80 e 90 °C, T_m entre 201 e 230 °C, e é utilizado em diversas aplicações biomédicas [18]. O PLDLLA é utilizado primariamente em implantes ósseos. A Tabela 3.2 apresenta as temperaturas de transição térmica de alguns tipos de PLA.

Tabela 3.2 - Temperaturas de transição térmica do PLA.

Temperaturas de Transição	PLLA / PDLA	<i>rac</i> PLA	<i>meso</i> PLA	scPLA	<i>sbc</i> PLA
	T_g (°C)	53 - 63	50 - 55	40 - 45 /34	80 - 90
T_m (°C)	160 - 185	-	- / 153	201 - 230	185 - 195

Fonte: Adaptado de [4].

A T_m do PLLA pode aumentar em até 40 °C pela blenda com PDLA. A mistura de fundidos de PLLA e PDLA formam uma estrutura estereocomplexa regular, com o PDLA agindo como agente nucleante e aumentando a cristalinidade do PLLA. Como a cristalinidade do PDLA é maior que do PLLA, a taxa de biodegradação da blenda é reduzida [4].

O PLLA comercial tem baixa viscosidade, o que facilita seu processamento a temperaturas logo acima da sua T_m , porém possui uma taxa de cristalização lenta, necessitando mais tempo durante o resfriamento e ciclos de moldagem mais longos para a obtenção de produtos mais rígidos e com boas propriedades mecânicas. Durante processos de injeção, pode-se utilizar o molde aquecido a temperaturas próximas a sua T_{cc} para auxiliar na cristalização. A baixa energia necessária para quebra das ligações intramoleculares faz do PLLA um polímero suscetível a degradação térmica e oxidativa durante o processamento. A degradação durante a termomoldagem reduz sua M_w e aumenta a cristalinidade [21].

A alta transparência, rigidez, facilidade de processamento, baixa toxicidade e baixo custo de síntese, quando comparado com outros polímeros biodegradáveis, tornaram o PLA o biopolímero mais utilizado pela indústria, inclusive substituindo o poliestireno (PS) e o politereftalato de etileno (PET) em algumas aplicações. Hoje,

aproximadamente 70% do volume produzido de PLA vai para fabricação de embalagens rígidas [6, 30]. Entretanto, em aplicações onde resistência ao impacto, flexibilidade, tenacidade e propriedades de barreira são fatores determinantes, blendas [21] ou compósitos [23] devem ser considerados em detrimento ao uso de PLA puro [29]. A Tabela 3.3 apresenta um comparativo entre as propriedades do PLA, PET e o PS. O PLA é distribuído comercialmente sob o nome Ingeo™ pela NatureWorks LLC e sob o nome Ecodear® pela Toray Industries.

Tabela 3.3 - Comparativo entre propriedades do PLA, PET e PS.

Propriedade	PLA	PET	PS
Densidade Relativa (g/cm ³)	1,24	1,37	1,04 - 1,06
Resistência à Tração (MPa)	48 - 110	47	21 - 37
Elongação na Ruptura (%)	2,5 - 100	50 - 300	3-4
Módulo Elástico (GPa)	3,5 - 3,8	3,1	2,9 - 3,5
Resistência ao Impacto Izod (J/m)	13	79	-
T _g (°C)	60	75	95
T _m (°C)	153	250	-
Temperatura Vicat (°C)	55 - 60	74 - 200	84 - 106

Fonte: Adaptado de [29].

O PLA ganhou relevância inicialmente em aplicações médicas por conta de sua biocompatibilidade e rigidez, mas foi devido a fatores como biodegradabilidade e facilidade de produção a partir de matérias-primas renováveis de primeira ordem que sua utilização foi se difundindo lentamente em outros campos [3, 28, 30].

O PLA é um polímero com baixo impacto ambiental, não causando aumento direto no total de dióxido de carbono na atmosfera, mesmo após seu descarte ou compostagem. Porém, sua biodegradabilidade tem aspectos positivos e negativos. A sua decomposição em compostos não tóxicos quando compostado, e sua baixa taxa de degradação após a termoformação resultam em produtos com bom tempo de

prateleira e de fácil destinação após o uso. Contudo, sua taxa de degradação até completa decomposição, quando descartado em aterros e lixões, é alto se comparado com a taxa de acúmulo de lixo da sociedade atual [2, 25, 32].

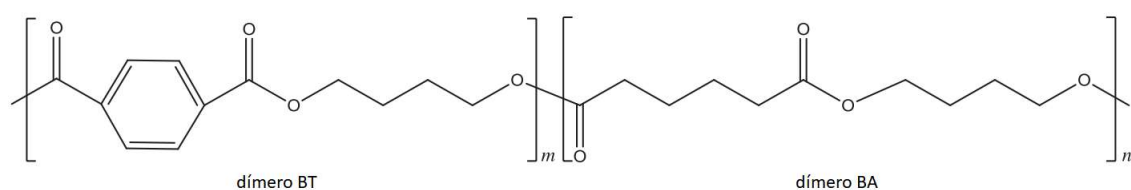
Então, as mesmas propriedades que fazem do PLA um polímero interessante como substituto dos plásticos não-biodegradáveis de origem fóssil, também criam entraves para sua utilização, que devem ser superados por melhoramentos tecnológicos.

3.4 POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT)

O poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é um copolíéster alifático-aromático randômico, semicristalino, apolar, ramificado, biodegradável e sintetizado a partir de matérias-primas não-renováveis. Sua estrutura molecular é composta por dois tipos de dímeros lineares, um alifático-aromático formado por um monômero de éster 1,4 butanodiol e um de ácido tereftálico (dímero BT), e outro alifático, formado por um monômero de 1,4 butanodiol e um de ácido adípico (dímero BA) [6, 32, 36]. O monômero de ácido tereftálico presente no dímero BT, por ser aromático, é responsável pela ancoragem física do polímero nas regiões amorfas [37]. A estrutura química do PBAT é apresentada na Figura 3.6.

A composição molar do PBAT é formada por aproximadamente 44% de dímeros BT e 56% de dímeros BA. Este balanço resulta em aproximadamente 38% de unidades aromáticas na cadeia, uma proporção considerada satisfatória para balancear propriedades como flexibilidade, ductibilidade e biodegradabilidade de um polímero linear sem significativos de domínios cristalinos, com resiliência e dureza de uma ancoragem física [36, 38, 39].

Figura 3.6 - Estrutura química do PBAT.



Fonte: Adaptado de [4].

A síntese do PBAT é feita a partir da policondensação controlada de 1,4 butanodiol, dimetil tereftalato e ácido adípico na presença do catalisador tetrabutílo ortotitanato, com posterior purificação para retirada do catalisador [32].

O PBAT disponível comercialmente possui propriedades mecânicas similares ao polietileno de baixa densidade (PEBD), como alta elasticidade, resistência a rasgos e fraturas, alta alongação na ruptura (acima de 500%), baixa resistência à tração (28-40Mpa), baixa viscosidade, resistência à hidrólise e alta taxa de transmissão de vapor d'água, com a vantagem de ser biodegradável por compostagem [6, 32, 40, 41]. Pode ser processado por extrusão com sopro e por injeção sem uso de aditivos, e sua janela de processamento é entre 130 e 220 °C [41]. O PBAT é distribuído sob o nome Ecoflex® pela BASF AG e sob o nome Origo-Bi® pela Novamont S.p.A. As propriedades do Ecoflex são apresentadas na Tabela 3.4.

O PBAT é termoestável até temperaturas próximas a 240 °C, e mudanças significativas na viscosidade não ocorrem antes dos 210 °C [21, 32].

Os biopoliésteres alifáticos-aromáticos se destacam dos demais polímeros biodegradáveis graças ao processo de degradação iniciar somente sob ação enzimática durante a compostagem. O ácido tereftálico, por não ser suscetível a hidrólise e oxidação pela posição que ocupa na cadeia, funciona como um estabilizante do polímero, aumentando a vida útil dos produtos fabricados. Seu tempo estimado de decomposição total por compostagem é de aproximadamente 80 a 120 dias [32, 33].

Tabela 3.4 - Propriedades gerais do Ecoflex®.

Propriedade	Unidade	Método de Teste	Valores
Densidade	g/cm ³	ISO 1183	1,25 - 1,27
Índice de fluidez MFR (190°C - 2,16kg)	g/10min	ISO 1133	2,7 - 4,9
Índice de fluidez MVR (190°C - 2,16kg)	ml/10min	ISO 1133	2,5 - 4,5
T _m	°C	DSC	110 - 120
T _g	°C	DSC	(-40) - (-30)
Dureza Shore D	-	ISO 868	32
Temperatura Vicat VST A/50	°C	ISO 306	91
Transparência*	%	ASTM D1300	82
Permeabilidade a O ₂ *	cm ³ /(m ² .d.Bar)	DIN 53380	1200
Permeabilidade a vapor d'água *	g/(m ² .d)	DIN 53380	135

*estas propriedades se referem a um filme de 50 µm produzido por sopro.

Fonte: Adaptado de [21, 41]

Os altos custos de produção do polímero, dependência de fontes não-renováveis e baixo módulo elástico limitam a utilização do polímero puro em produtos diferentes de filmes e sacolas flexíveis para gêneros alimentícios [4]. Porém, a pesquisa de sua utilização em blendas [21, 33, 34] e compósitos [39] permitem seu uso em outras aplicações.

3.5 BLENDA POLIMÉRICAS

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, com apenas ligações secundárias ou uma reticulação pontual entre as cadeias dos diferentes polímeros presentes. Segundo o *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), elas são misturas macroscopicamente homogêneas de duas ou mais espécies de polímeros diferentes. O método mais simples para sua produção é a mistura mecânica dos polímeros em estado fundido com uma extrusora monorosca ou dupla-rosca [42].

A maioria das blendas poliméricas disponíveis comercialmente são formadas por polímeros convencionais derivados de fontes não-renováveis [43]. Nelas, dois ou mais polímeros são combinados para se obter um novo material, de propriedades diversas das que o originaram, com o objetivo de atender necessidades específicas de engenharia [44].

O conceito de morfologia para blendas descreve a interação físico-química dos componentes presentes. Suas propriedades finais estão diretamente relacionadas ao tipo de morfologia encontrada, que por sua vez é determinada por fatores como miscibilidade, compatibilidade dos componentes e de características reológicas como viscosidade. A miscibilidade, por sua vez, está associada a fatores termodinâmico, sendo similar a solubilidade.

As blendas poliméricas podem ser do tipo miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis. As imiscíveis podem ser do tipo compatível, incompatível ou parcialmente compatível [44]. A imiscibilidade é uma característica morfológica inerente a maioria das misturas poliméricas, por consequência de fatores como diferença de eletronegatividade.

Técnicas experimentais para determinação da miscibilidade de blendas envolvem a análise da claridade ótica de filmes finos, verificação das propriedades mecânicas resultantes, medições das temperaturas de transição térmica (T_g e T_m) por análise dinâmico-mecânica (DMA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) [4]. Técnicas de avaliação da compatibilidade entre os homopolímeros incluem caracterizações mecânicas e reológicas [21, 44, 45].

Nas blendas miscíveis há interação entre os polímeros a nível molecular, formando uma estrutura monofásica sem segregação de fases. Estas interações

podem ser do tipo dipolo-dipolo, iônicas, pontes de hidrogênio ou forças de Van der Waals. Uma blenda miscível pode ser descrita como uma solução onde um polímero (soluto) se dissolve completamente na presença de outro polímero (solvente). Os filmes produzidos a partir deste tipo de blenda têm claridade ótica, as propriedades mecânicas são valores intermediários entre os polímeros presentes, e a T_g e a T_m são valores únicos intermediários entre os dos homopolímeros constituintes. Neste tipo de blendas, a variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG) é negativa na formação da solução, conforme Equação 3.1.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (\text{Equação 3.1})$$

Sendo T a temperatura absoluta, ΔH_m a variação de entalpia e ΔS_m a variação da entropia. Porém, deve-se considerar também que as misturas monofásicas necessitam permanecer estáveis contra separação de fases por ação termodinâmica, atendendo as condições descritas na Equação 3.2, onde ϕ_i é a fração volumétrica de cada componente i [46].

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (\text{Equação 3.2})$$

Caso as condições das Equações 3.1 e 3.2 não sejam satisfeitas, a blenda resultante é imiscível ou parcialmente miscível.

As blendas dos tipos imiscível e parcialmente miscível são heterofásicas e apresentam valores múltiplos para T_g e T_m . Nas imiscíveis, os valores serão os dos seus respectivos homopolímeros e na parcialmente miscíveis, os valores para as T_g s serão intermediários e correspondentes às fases parcialmente miscíveis e rica em um dos componentes [46]. A variação de T_g nestas blendas binárias pode ser modelada a partir da equação de Fox-Flory (Equação 3.3).

$$T_{g12} = T_{g1} (W_1) + T_{g2} (W_2) \quad (\text{Equação 3.3})$$

Onde, T_{g12} é a T_g da blenda, T_{g1} e T_{g2} são as T_g s dos homopolímeros constituintes, e W_1 e W_2 as suas porcentagens em peso. Como a equação de Fox-Flory não considera as interações específicas nas regiões parcialmente miscíveis, pode-se utilizar a equação de Gordon-Taylor (Equação 3.4) [4, 46]:

$$T_{g12} = T_{g1} + (kW_2(T_{g2} - T_{g1}) / W_2) \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde k é uma constante. Para blendas parcialmente miscíveis bem misturadas, a plotagem de T_{g12} versus $W_2(T_{g2} - T_{g12})/W_1$ produz uma linha reta cuja inclinação é igual a k , e o ponto de interceptação na ordenada será igual a T_{g1} . Quando a constante k é igual a 1, a equação de Gordon-Taylor reduz-se a uma média de massa simples dos T_g s do componente.

Do ponto de vista tecnológico, as blendas imiscíveis podem ser classificadas como compatíveis e incompatíveis. As blendas do tipo imiscível e incompatível geralmente apresentam as seguintes características físicas [47]:

- Alta tensão interfacial e fraca adesão entre as fases;
- A mistura polimérica se separa em fases distintas devido às diferenças de viscosidade, massa molar e estrutura molecular;
- Apresenta uma morfologia grosseiramente dispersa entre as fases presentes;
- Em muitos casos aumenta o efeito Barus (inchamento do extrudado) sob fluxo cisalhante e elongacional, dificultando a peletização do material;
- Linhas de contornos de grãos macroscópicos aparentes na superfície dos produtos obtidos a partir de injeção;
- Marcas de brilho, linhas de fluxo e exfoliação superficial em produtos obtidos moldagem.

Pode-se também utilizar, em blendas imiscíveis e incompatíveis, um agente modificador de morfologia para melhorar a adesão e dispersão das fases, evitando o coalescimento das fases [42, 48, 49].

Uma blenda é considerada como compatível quando suas propriedades finais têm desempenho igual ou superior em relação aos homopolímeros constituintes [48]. Elas apresentam baixa tensão interfacial e forte adesão entre as fases, com uma finamente dispersa na outra. Nas blendas imiscíveis e compatíveis, o controle da morfologia é primordial para garantir uma mistura que ofereça propriedades de valor tecnológico. Variações pequenas na forma, tamanho e distribuição das fases podem alterar significativamente as propriedades físicas da blenda resultante.

A blenda entre biopolímeros biodegradáveis visa aumentar as aplicações desta classe de materiais em produtos com maior valor agregado (produtos biomédicos) e de alto consumo (embalagens agrícolas e alimentícias). Rotas e parâmetros para preparação deste tipo de blenda são conhecidos de um número significativo de artigos científicos e patentes sobre o assunto [50].

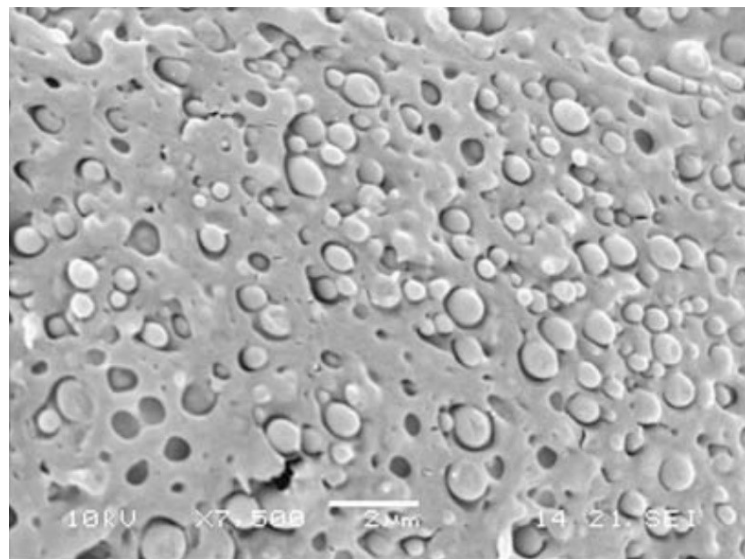
Em geral, polímeros com T_g acima de 50 °C são caracterizados como sendo rígidos a temperatura ambiente, enquanto os que têm T_g abaixo de 0°C são considerados flexíveis. Polímeros frágeis são mais cristalinos enquanto os flexíveis são menos cristalinos ou amorfos. Características como fragilidade e flexibilidade são importantes para determinar se um biopolímero pode ser utilizado na formulação de uma determinada blenda.

Por exemplo, uma blenda entre um polímero biodegradável flexível, resistente, e com uma T_g relativamente alta, com um frágil, cristalino e com T_g relativamente baixa irá resultar em um material com maior resistência ao impacto e com boa flexibilidade, ao custo da redução da resistência à tração e da utilização de agentes compatibilizantes [4]. Um exemplo deste tipo de formulação são as blendas de PLA e PBAT.

3.6 BLENDA DE PLA E PBAT

O PLA é o biopolímero biodegradável com melhor relação custo-benefício para competir com os derivados de fontes não-renováveis. Contudo, sua fragilidade, baixa viscosidade e baixa temperatura de deflexão térmica (HDT) impedem sua utilização pura em diversas classes de produtos. O PBAT, no entanto, é flexível, resistente, biodegradável e possui boa estabilidade térmica. Misturar PBAT e PLA proporciona, então, um balanceamento entre estas propriedades. A melhoria da flexibilidade do PLA após sua blenda com PBAT, sem comprometer a biodegradabilidade, já foi extensamente demonstrada pela literatura [21, 37, 38, 51 – 53]. A Figura 3.7 apresenta a morfologia de uma blenda imiscível de PLA/PBAT.

Figura 3.7 - Morfologia de uma blenda contendo 75% de PLA e 25% de PBAT.

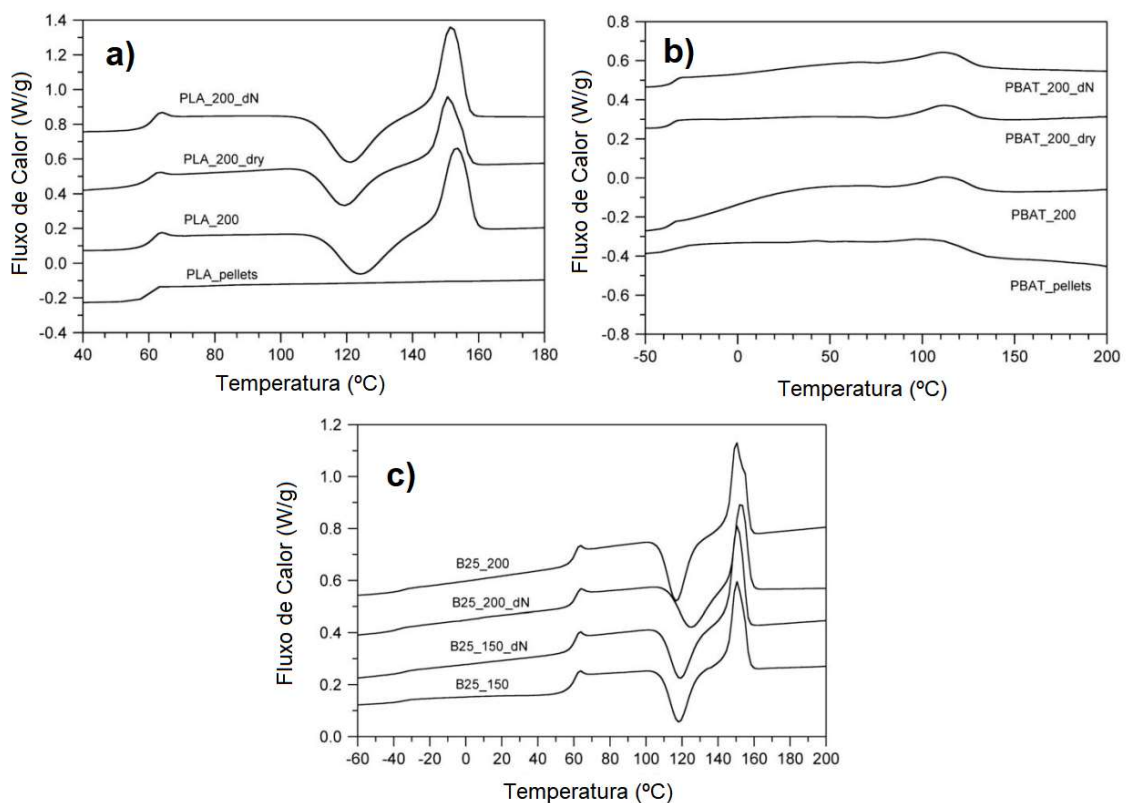


Fonte: [21].

Signori et al. [21], estudaram o efeito do processamento a altas temperaturas na distribuição molar, morfologia e propriedades termomecânicas do PLA, do PBAT e da blenda de 75% em massa de PLA com 25% de PBAT. Foi constatado que o PLA, como outros poliésteres alifáticos, sofre severa despolimerização em temperaturas acima da sua T_m , afetando significativamente sua viscosidade. A despolimerização ocasionou também o aumento da cristalinidade, redução da elongação na ruptura e

alteração da distribuição de massa molar com aumento do seu índice de polidispersividade (DI). O PBAT se mostrou estável até 200 °C, não apresentando alterações significativas na sua distribuição de massa molar, cristalinidade e viscosidade. A DSC e o MEV da blenda PLA/PBAT mostraram que a mistura era imiscível. A Figura 3.8 apresenta as DSC realizadas no PLA, no PBAT e na blenda.

Figura 3.8 - (a) DSC do segundo aquecimento do PLA; (b) DSC do segundo aquecimento do PBAT; (c) DSC do segundo aquecimento da blenda PLA/PBAT.



Fonte: Adaptado de [21].

As alterações nas posições e larguras das curvas na T_m do PLA, bem como a presença de dois picos, estão relacionadas com a cinética de crescimento dos cristais em função da distribuição de massa molar durante a cristalização a frio. Massas molares menores deslocam a T_m para a esquerda, e quanto maior o DI, maior a largura da curva. A presença de dois picos é atribuída à coexistência de duas morfologias cristalinas: cristais imperfeitos (α') e cristais perfeitos (α), com cinéticas de cristalização diferentes [56].

Gu et al. [33] investigaram a viscoelasticidade linear e não-linear da blenda de PLA com PBAT. Blendas com proporções em massa de 95% de PLA e 5% de PBAT e 70% de PLA 30% de PBAT foram produzidas com uma extrusora dupla-rosca a ~165 °C. A análise reológica foi realizada com auxílio de um reômetro de placas paralelas. Os resultados demonstraram, que nestas proporções, as blendas são imiscíveis e composta de duas fases. Os limites de viscosidade linear encontrados para as blendas são menores que o do PLA puro. À baixas frequências, o módulo de armazenamento (G') das blendas cresce com o aumento da proporção de PBAT presente, entretanto, o aumento na proporção de PBAT não afetou o módulo de perda (G''). Também foi verificado que a incorporação de PBAT em PLA aumenta sua viscosidade e diminui a energia de ativação de fluxo. O índice de potência (n) do PLA diminuiu linearmente com a incorporação de PBAT.

Yeh et al. [38] estudaram as alterações no comportamento de cristalização do PLA após mistura com PBAT, a miscibilidade da blenda e as alterações nas temperaturas de transição T_g , T_m , T_{cc} e temperatura de início de decomposição térmica (perda de 5% de massa) (T_d) dos polímeros. Foi constatado que as temperaturas de transição do PLA reduzem gradualmente com o aumento do conteúdo de PBAT na blenda. A largura da curva de T_{cc} do PLA diminuiu com a incorporação de PBAT, afetando o tamanho e porcentagem dos domínios cristalinos. As temperaturas de transição térmica do PBAT, porém, permaneceram estáveis independente da sua proporção na blenda. Segundo os autores, em proporções inferiores a 2,5% de PBAT, a blenda formada é miscível.

Weng et al. [51] analisaram o comportamento de biodegradação em solo do PLA e PBAT e da blenda com 40% de PLA e 60% de PBAT. Os polímeros foram enterrados em solo comum e amostras foram retiradas durante intervalos regulares para ensaios. As análises realizadas nas amostras mostraram que o PBAT e o PLA apresentam diferentes mecanismos de biodegradação. A biodegradação inicia mais rapidamente no PLA, com a hidrólise sendo a maior responsável pelas primeiras alterações químicas no polímero. Entretanto, o PLA apresentou uma taxa de degradação menor que o PBAT. Análises por infravermelho mostraram que no PBAT a degradação inicia nas regiões alifáticas. O comportamento de degradação da blenda não teve alteração em relação aos polímeros puros.

Kumar et al. [52] investigaram os efeitos nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas, da adição do agente compatibilizante reativo glicidil metacrilato (GMA) durante a preparação da blenda PLA/PBAT e do nanocompósitos de PLA/PBAT com argila. As blendas e os compósitos foram preparadas por um misturador interno à temperaturas acima de 160 °C. Os ensaios mecânicos demonstraram que a resistência ao impacto do PLA cresce com aumento da quantidade de PBAT na blenda. A adição GMA e argila aumentou ainda mais a resistência ao impacto da blenda e foi observado uma melhor dispersão e adesão entre as fases presentes. Uma melhor esfoliação da nanoargila compatibilizada por GMA também foi verificada nos nanocompósitos produzidos.

Xiao et al. [53] investigaram o comportamento de cristalização do PLA e do PBAT e da blenda entre os polímeros. Os pesquisadores verificaram que a adição de PBAT aumentou a cristalinidade do PLA, mas não exerceu efeito significativo sobre sua taxa de cristalização. Foi verificado também que a T_m do PLA é inicialmente reduzida com a adição de PBAT, porém em concentrações acima de 60% de PBAT na blenda, a T_m do PLA voltou a subir.

Blendas de PLA com PBAT estão disponíveis no mercado desde 2006, sob o nome ecovio®. Produzido pela Basf, atualmente 16 *grades* desta blenda são comercializadas [54]. As propriedades do grade F2224 (55% PBAT / 45% PLA) são apresentadas abaixo [55].

- PBAT ecoflex® F Blend (BASF) e PLA Ingeo® (NatureWorks);
- PLA com ~92% de PLLA e ~8% de PDLA;
- Transúcido, semi-cristalino e com T_m em duas faixas: 140 – 155 °C (PLA) e 100 – 120°C (ecoflex® F Blend);
- Alta resistência, dureza e energia de falha (queda de dardo);
- Alta, porém controlável, taxa de transmissão de vapor d'água (WVTR);
- Alta resistência ao fluxo (ISO 1133): MVR (190°C, 2.16 kg): < 3,0 ml/10min / MVR (190 °C, 5 kg): < 6,5 ml/10min;
- Boa termoestabilidade até temperaturas próximas à 230 °C;
- Boa processabilidade em linhas de sopro de filmes convencionais, como de PEBD;

- Filmes com espessuras de até 10 μm são possíveis (espessura típica de 20 – 120 μm);
- Soldável e passível de impressão por flexografia em até 8 cores;
- Densidade de 1,24 – 1,26 g/cm^3 (ISO 1183).

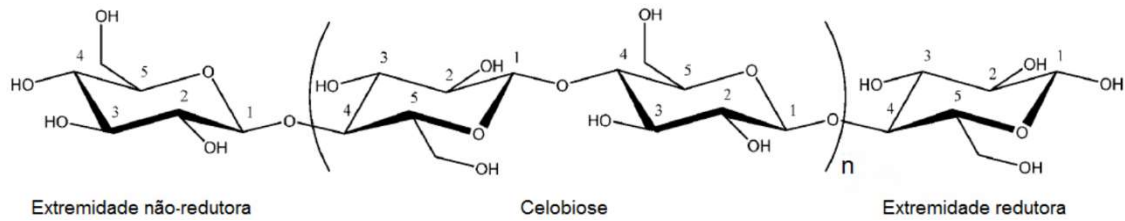
Segundo a BASF, o ecovio® F2224 exibe excelentes propriedades de compatibilidade com outros polímeros biodegradáveis e foi desenvolvido para produção de filmes e sacolas por extrusão e embalagens rígidas por injeção.

3.7 CELULOSE

A celulose é um carboidrato linear do tipo polissacarídeo estrutural e o biopolímero natural mais abundante no planeta, com produção comercial anual estimada em 190 milhões de toneladas [2]. Polissacarídeos estruturais são carboidratos de alta massa molar (10^4 - 10^7 g/mol) formados por longas cadeias de monossacarídeos unidos por ligações glicosídicas.

A unidade de repetição da celulose é o dissacarídeo celobiose, composto por dois monossacarídeos de glicose esterificados por ligações β -1,4-D-glicosídicas, formando estruturas regulares [13, 57]. Cada cadeia de celulose possui uma assimetria química direcional em relação aos seus grupos terminais do seu eixo molecular: uma extremidade contém um grupo hemiacetal com funcionalidade química redutora, e a outra um grupo hidroxila (não-redutora) [14]. A Figura 3.9 apresenta a estrutura molecular da celulose.

Figura 3.9 - Estrutura molecular da celulose.



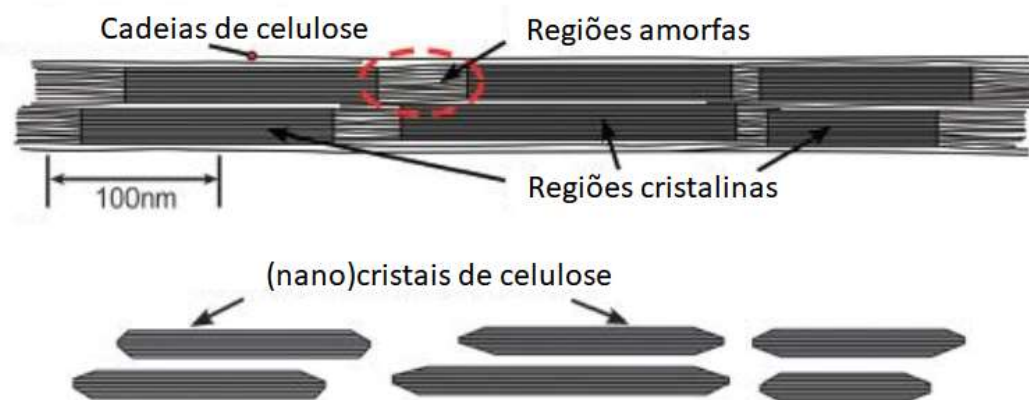
Fonte: Adaptado de [14].

A celulose é um polímero fibroso, biodegradável e de estrutura quiral. A presença de grupos laterais hidroxila faz dela um polímero polar e hidrofílico, porém, os grupos hidroxilas formam ligações intermoleculares entre si do tipo pontes de hidrogênio durante a biossíntese, estabilizando as cadeias e cristalizando a celulose. Isso torna as regiões cristalinas insolúveis em água e outros solventes orgânicos, além de ser resistente a soluções alcalinas e relativamente resistente a agentes oxidantes [13, 58]. Os grupos laterais presentes nas regiões amorfas e nas superfícies dos cristais são mais suscetíveis a interação com a água. A celulose natural não pode ser processada por termomoldagem por apresentar temperatura de degradação menor que sua T_m . Porém modificações químicas na estrutura da celulose nativa produzem polímeros capazes de serem processados por extrusão e injeção, como o acetato de celulose plastificado (CA plastificado) [4].

Cada monômero de glicose produzido por fotossíntese tem três grupos hidroxila. As ligações de hidrogênio entre estes grupos e o oxigênio dos anéis adjacentes das moléculas de celulose estabilizam a estrutura da celobiose, resultando em uma configuração linear de cadeias. Durante sua biossíntese por policondensação, as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila de um segmento de cadeia e os oxigênios de cadeias adjacentes, as fracas ligações C-H-O e as interações hidrofóbicas, promovem o empilhamento paralelo de múltiplas cadeias de celulose, formando cadeias fibrosas que se agregam e originam microfibrilas maiores [13, 59]. Estas microfibrilas formam estruturas cristalinas estáveis e rígidas, com alta resistência a tensão. Dessa forma, as redes de ligações intramoleculares e intermoleculares fazem da celulose um polímero estável, rígido e com alta cristalinidade.

Os segmentos de celulose estão unidos por biomassa (hemicelulose e lignina) dentro das células durante a biossíntese, formando unidades maiores chamadas de fibrilas elementares. Estas fibrilas têm aproximadamente 36 moléculas de celulose cada e diâmetro de 5 nm. Elas são empacotadas em unidades maiores chamadas de microfibrilas de celulose, com diâmetros em torno de 20 a 50 nm. As microfibrilas de celulose compreendem regiões amorfas e cristalinas, estabilizadas por uma complexa rede de ligações de hidrogênio [58]. Esta estrutura é apresentada da Figura 3.10.

Figura 3.10 - Arranjos intermoleculares da celulose.



Fonte: Adaptado de [13].

Nas regiões cristalinas, a orientação das cadeias pode variar em razão da posição das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares dos grupos hidroxila, produzindo diferentes polimorfos. São conhecidos 6 polimorfos interconvertíveis da celulose, identificados como celulose I, II, III_I, III_{II}, IV_I e IV_{II} [13, 14].

As estruturas cristalinas produzidas por plantas e bactérias durante biossíntese são conhecidas como celulose I. A celulose I possui dois alomorfos: I α , com estrutura triclínica, e a I β com estrutura monoclínica. Estes alomorfos coexistem em diferentes proporções dependendo da fonte de celulose. A celulose I α é mais comum nas bactérias e algas e a I β é mais encontrada nas paredes celulares de plantas [13]. O alomorfo I α é metaestável e pode ser convertido para a forma mais termodinamicamente estável I β pelo recozimento a altas temperaturas.

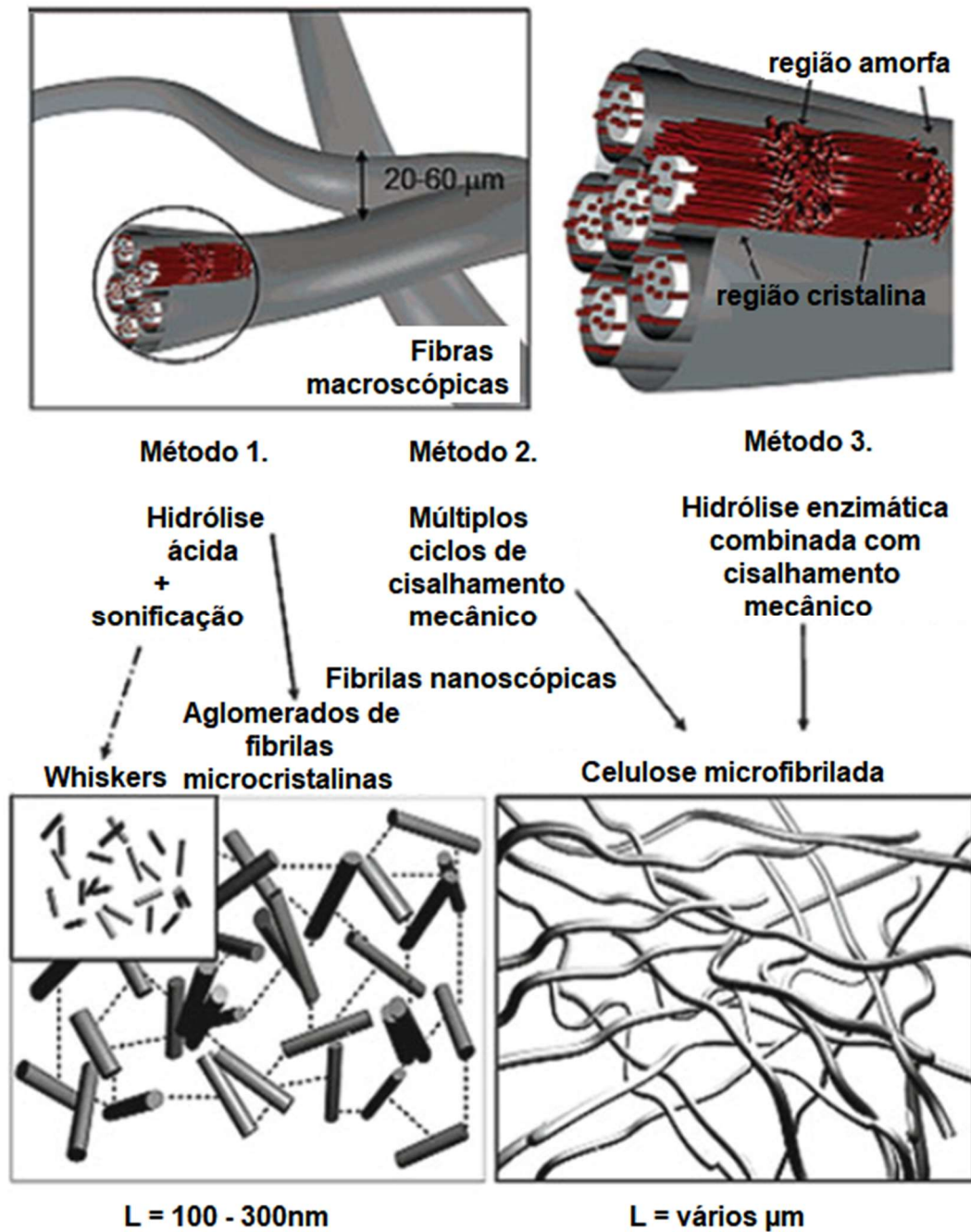
A celulose II, com estrutura monoclínica, pode ser obtida a partir da celulose I por dois processos químicos: regeneração química e mercerização. Ao contrário da celulose I, que apresenta um arranjo paralelo das cadeias nos cristais, a celulose II possui um arranjo antiparalelo, mais estável estruturalmente [14]. Por este motivo, a celulose II é utilizada na fabricação de papeis e produtos têxteis [57]

As celulosas III_I e III_{II} apresentam estrutura monoclínica e são obtidas a partir do tratamento com amônia dos polimorfos I e II. As celulosas IV_I e IV_{II} podem ser obtidas pelo aquecimento das celulosas III a 260 °C em glicerol. A celulose I é o polimorfo que apresenta as melhores propriedades mecânicas, possuindo módulo de elasticidade entre 13 e 17GPa [58]. Diversas propriedades da celulose dependem do tamanho das cadeias, tipo de polimorfo e grau de polimerização (DP). A celulose é um polissacarídeo polidisperso e, dependendo da origem, o DP médio da celulose nativa pode variar entre 1.000 e 30.000, o que corresponde a cadeias com 500 a 15.000 nm de comprimento [59]. Plantas fibrosas têm um DP de aproximadamente 10.000 [60].

A celulose natural (ou celulose I) pode ser transformada em materiais de escala micro e nanométricas por rotas específicas como a hidrólise ácida, a hidrólise enzimática e esfoliação mecânica [59]. Dependendo da rota utilizada, a celulose obtida difere em forma, DP e grau de cristalinidade. A Figura 3.10 apresenta um esquema de obtenção de celulose micro e nanométricas.

A celulose microcristalina (CMC) é um material branco, fino e cristalino. É utilizada industrialmente em fármacos, cosméticos e alimentos como controlador de viscosidade, agente de geleificação e modificador de textura [59]. A CMC é obtida industrialmente pelo tratamento de biomassa de plantas com hidróxido de sódio para remoção de outros constituintes, deixando apenas a celulose. A celulose, então, sofre hidrólise ácida, para remoção das regiões amorfas e de cristais muito muito pequenos, seguida de diálise e secagem.

Figura 3.11 - Exemplos de rotas para obtenção de celulose em escala micro e nanométricas.



Fonte: Adaptado de [59].

Durante a hidrólise, o DP da celulose é reduzido em razão da remoção das regiões amorfas. O material remanescente é um sólido insolúvel em água e altamente cristalino. Como resultado da livre mobilidade fornecida os microcristais durante a hidrólise, algumas regiões amorfas conseguem se reorganizar e cristalizar. Então, as

estruturas cristalinas após a hidrólise podem apresentar dimensões maiores que as das microfibrilas originais [14, 57]. Após sua secagem por *spray-drying*, a morfologia da CMC varia entre cilíndrica e fibrilar.

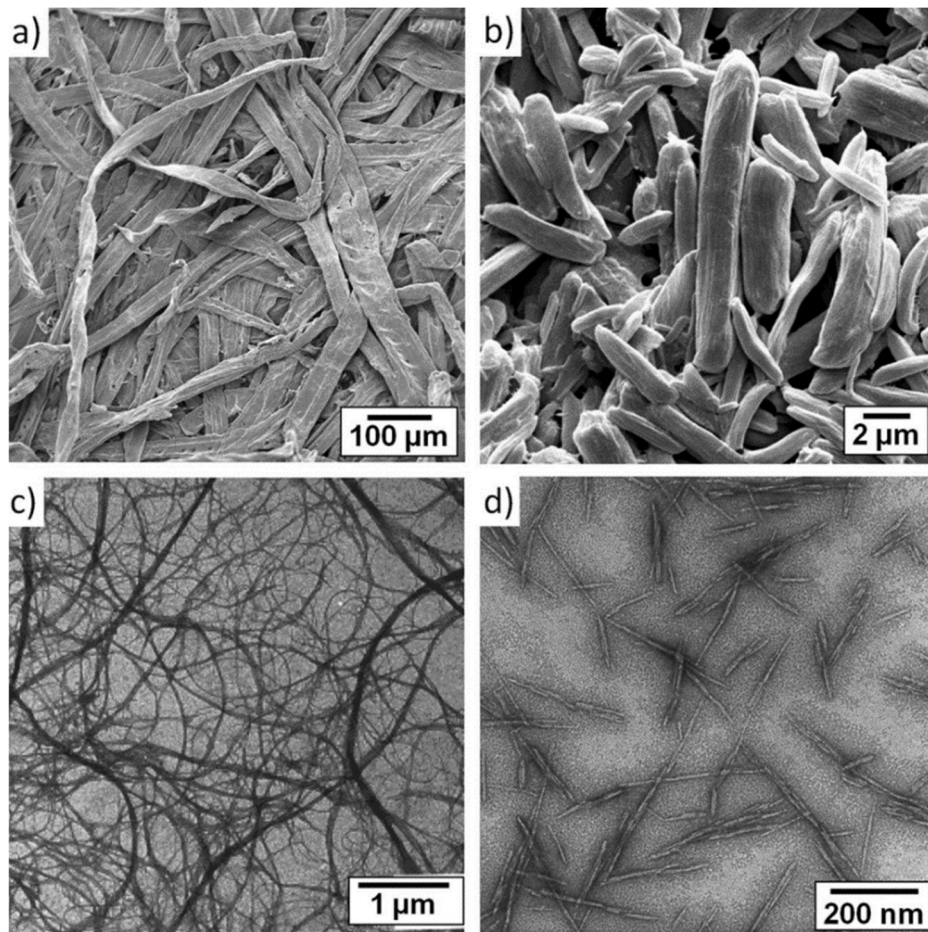
A celulose microfibrilada (MFC) é um material fibrilado, expandido, de alta viscosidade, moderadamente degradado e com alta área superficial. Em virtude das suas propriedades reológicas, é utilizado pela indústria como estabilizador de suspensões e emulsões em produtos farmacêuticos, alimentos, tintas e cosméticos [61]. A MFC é produzida a partir de polpa de madeira por desintegração mecânica, com aplicação de altas tensões cisalhantes [59].

O processo mecânico de obtenção da MCF consiste da ruptura das fibrilas, seguido de homogeneização e secagem. Porém, como este processo demanda muita energia para atingir um grau satisfatório de desfibrilação, diferentes pré-tratamentos são utilizados para promover a delaminação dos aglomerados e reduzir o consumo energético. Os pré-tratamentos incluem cortes mecânicos para redução do tamanho das partículas de polpa de madeira, hidrólise ácida, hidrólise enzimática controlada e solubilização parcial [61].

Durante a homogeneização, a suspensão se encontra em uma proporção, em massa, de 2%, que depois segue para secagem. Ultrassom pode ser utilizado nesta etapa para evitar a aglomeração excessiva das fibrilas. A MFC é formada por cadeias longas e flexíveis de celulose apresentando dimensões laterais entre e 10 e 200 nm e comprimentos na escala de micrômetros. As propriedades das microfibrilas de celulose diferem das fibras de polpa de celulose branqueada principalmente pela sua maior área específica e alta razão de aspecto [60, 61].

A Figura 3.12 apresenta imagens de fibra de celulose (CF), CMC, MFC e celulose nanocristalina (CNC) obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM). A Tabela 3.5 apresenta algumas propriedades físicas destes materiais.

Figura 3.12 - (a) fibras de celulose; (b) celulose microcristalina; (c) celulose microfibrilada; (d) celulose nanocristalina.



Fonte: Adaptado de [13].

Tabela 3.5 - Propriedades físicas de diferentes estruturas de celulose.

Tipo de Material	Dimensões		Razão de Aspecto	Cristalinidade (%)
	Comprimento (µm)	Diâmetro (nm)		
Fibra de Celulose	> 2.000	> 20.000	-	43 - 65
Celulose Microcristalina	10,0 - 50,0	1.000 - 15.000	< 2	80 - 85
Celulose Microfibrilada	0,5 - 10,0	10 - 100	-	51 - 69
Celulose Nanocristalina	0,5 - 2,0	3 - 30	5 - 50	54 - 88

Fonte: Adaptado de [13]

3.8 CELULOSE NANOCRISTALINA (CNC)

Os nanocristais de celulose são estruturas remanecentes da hidrólise de CF, CMC ou MFC [13]. O processo de obtenção da celulose nanocristalina (CNC) inicia com a remoção, por hidrólise ácida, dos polissacarídeos ligados à superfície das fibrilas, seguindo por clivagem na destruição das ligações glicosídicas das regiões amorfas, restando apenas nanocristais de celulose. *Puglia et al.* [61] descreve a CNC como nanofibras produzidas sob condições controladas e que levam a formações de monocristais de celulose de alta pureza.

Habibi et al. [14] apresentam uma visão mais detalhada sobre este nanomaterial. Segundo o autor, a CNC é formada por estruturas cristalinas cilíndricas e alongadas, com diâmetro entre 5 e 70nm e comprimentos entre 100nm e vários micrômetros. As partículas de CNC são 100% celulose, com cristalinidade entre 54 e 88%. Sua razão de aspecto, morfologia e grau de cristalinidade dependem da fonte de celulose utilizada e das condições de processo durante a hidrólise e filtragem. A heterogeneidade de tamanhos das partículas de CNC obtidas por hidrólise ácida pode ser reduzida com a incorporação de etapas como filtração e centrifugação.

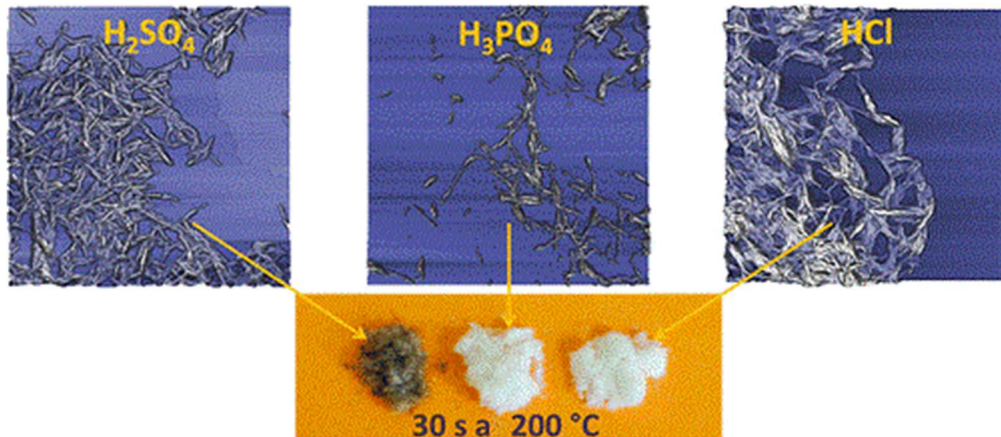
Segundo *Moon et al.* [13] há uma relação direta entre o comprimento das estruturas de CNC e o platô de polimerização (*DP level-off*) para cada fonte de celulose. A CNC proveniente de madeira tem diâmetros entre 3 e 5nm e comprimentos entre 100 e 200nm, o CNC de *valonia*, uma planta aquática, tem diâmetros de 20nm e comprimentos entre 1.000 e 2.000nm. Algodão produz CNC com 5 a 10nm de diâmetro e 100 a 300nm [61].

Petersson, Kvien e Oksman [76] realizaram a análise termogravimétrica (TGA) da CMC e da CNC obtida por hidrólise ácida da CMC. Enquanto a CMC apresenta estabilidade térmica até temperaturas próximas de 270 °C, com T_d acima de 300 °C, a CNC produzida por hidrólise ácida a partir da CMC apresenta estabilidade térmica até temperaturas próximas de 220 °C, com T_d próximo a 250 °C.

Segundo *Camarero Espinosa et al.* [78] a utilização de ácido sulfúrico na hidrólise pode afetar ainda mais a estabilidade térmica da nanocelulose. Após aquecimento a 200 °C por 30 segundos, a nanocelulose obtida por hidrólise com ácido sulfúrico oxidou superficialmente, enquanto as hidrolisadas com ácido fosfórico e ácido

clorídrico não apresentaram alterações na coloração superficial. A Figura 3.13 apresenta um comparativo visual das fibras após este aquecimento.

Figura 3.13 - Comparativo visual da nanocelulose obtidas por diferentes rotas de hidrólise após aquecimento a 200 °C por 30 segundos.



Fonte: [78].

Em função da presença de três grupos hidroxila em cada monômero de glicose, diferentes modificações químicas e funcionalizações podem ser realizadas no polímero, incluindo esterificação, eterificação, oxidação, sililação e enxertia de polímeros [14]. Modificações superficiais do tipo não-covalente, incluindo o uso de adsorventes surfactantes também podem ser realizadas [61].

As funcionalizações químicas na CNC têm por objetivo introduzir cargas positivas ou negativas eletrostaticamente estáveis na superfície do material e compatibilizá-la para uso com matrizes apolares ou hidrofóbicas na produção de nanocompósitos, reduzindo o tamanho dos aglomerados de CNC [13, 61]. Para *Habibi et al.* [14] o desafio na funcionalização química da CNC é conduzir este processo de modo que apenas a superfície do polímero seja modificada, evitando conversão polimórfica e preservando a integridade dos cristais.

Segundo *Dufresne* [62], enquanto a CMC apresenta um módulo elástico entre 21 e 29 GPa, o módulo elástico da CNC de origem vegetal tem um valor médio de 130 GPa. A CNC apresenta também propriedades como uma densidade entre 1,5 e 1,6 g/cm³, aproximadamente 100 m²/g de área superficial específica e baixo coeficiente de expansão térmica. A CNC tem propriedades mecânicas melhores que a maioria

dos materiais de reforço tradicionais, além de oferecer propriedades adicionais como biodegradabilidade e biocompatibilidade, alta rigidez e baixa densidade. Por estes motivos, a CNC é um excelente candidato para utilização na produção de compósitos poliméricos de alta performance.

Embora possa ser produzida a partir de diversas fontes, como plantas, animais e bactérias, as pesquisas para produção comercial têm focado na produção de CNC a partir de plantas e de CMC. A produção de CNC em escala industrial começou em 2011 com a empresa CelluForce, em Quebec, no Canadá. Sua planta atualmente tem capacidade de produção de 300 toneladas de CNC por ano, com previsão de crescimento para 800 toneladas por ano até 2022 [63].

As propriedades físicas da CNC comercializada pela Celluforce são apresentadas abaixo [63]:

- *Self-assembly*: os cristais de CNC Celluforce interagem em si com base no seu tamanho, carga e forma. Como nanopartículas estão em uma escala onde apresentam movimentação constante, a energia resultante permite que as partículas se auto-organizem;
- Cada cristal de CNC tem módulo elástico de aproximadamente 150GPa e resistência à tração na casa de 10GPa;
- Materiais contendo CNC apresentam um comportamento de afinamento sob cisalhamento (*shear thinning*), com a viscosidade reduzindo com o aumento da tensão de cisalhamento;
- Os CNC são quimicamente ativos, com grupos hidroxila e acídicos presentes na superfície dos cristais;
- Alta área superficial. Um grama de CNC contém aproximadamente 10^{16} partículas, cada uma com uma área superficial nominal de 4.500 mm²;
- Alta razão de aspecto. Os cristais de CNC têm um comprimento médio de 150 nm e diâmetro médio de 7,5 nm;
- Os cristais de CNC têm carga eletromagnética negativa na superfície.

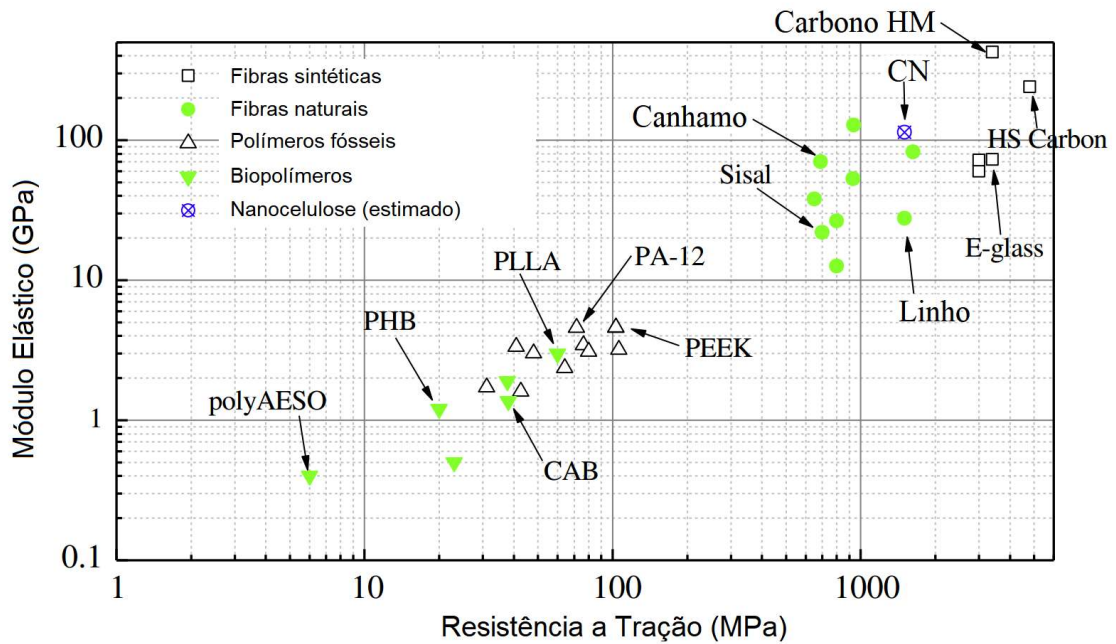
3.9 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE NANOCELULOSE

Compósitos poliméricos são misturas físicas completamente imiscíveis de dois ou mais polímeros, com o objetivo de se obter um produto com propriedades finais diferentes dos seus constituintes puros [44]. São materiais heterogêneos e multifásicos, com um componente agindo como fase contínua e o outro (ou outros) como fase descontínua. A fase contínua é responsável pela transferência dos esforços recebidos para a fase descontínua, e a fase descontínua é responsável pela absorção dos esforços recebidos.

Nanocompósitos são compósitos nos quais a fase descontínua é uma nanocarga. Nanocargas são materiais particulados de diversos formatos e que apresentam pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica. São materiais sólidos, não solúveis na matriz e que são adicionados aos polímeros como reforço em quantidades suficientes para alterar suas propriedades físicas [12].

Apesar da celulose ser o biopolímero mais abundante na natureza, apenas recentemente ele ganhou importância como um material nanoestruturado de interesse tecnológico [62]. O conceito por trás do uso de nanocelulose como reforço em compósitos é explorar a alta rigidez e resistência dos cristais de CNC para melhorar a performance dos biopolímeros. Durante sua incorporação em matrizes poliméricas, a orientação dos cristais de CNC é aleatória, formando um compósito anisotrópico [64]. A Figura 3.14 apresenta um comparativo entre as propriedades mecânicas de diversos materiais utilizados como matrizes e reforços em compósitos.

Figura 3.14 - Comparação entre propriedades mecânicas de matrizes fibras utilizadas na produção de compósitos.



Fonte: Adaptado de [64].

Similarmente ao que ocorre em compósitos poliméricos tradicionais, as propriedades mecânicas de nanocompósitos poliméricos com CNC dependem de fatores como: propriedades iniciais de cada componente, fração volumétrica ou mássica de matriz e reforço, morfologia de cada fase e interações interfaciais [12]. *Samir et al.* [75] listam 3 parâmetros a serem considerados no uso da CNC como reforço de compósitos poliméricos:

- Razão de aspecto dos nanocristais;
- Rota de incorporação;
- Interações CNC/matriz e CNC/CNC.

Excelentes propriedades mecânicas podem ser obtidas com incorporação de pequenas quantidades de nanocelulose em uma matriz polimérica. *Kamal e Khoshkava* [65] prepararam nanocompósitos com mistura de 3% de CNC seco em PLA e observaram alterações significativas nas propriedades reológicas e mecânicas do PLA. Houve um aumento do módulo elástico do PLA em 29% e o estudo demonstrou também que a CNC age como agente nucleante, aumentando a cristalinidade no PLA.

A melhoria das propriedades mecânicas pela incorporação de CNC advém da rigidez da sua estrutura cristalina, da alta razão de aspecto das nanopartículas e da alta reatividade da celulose. Sob condições ideais de preparação forma-se, dentro da matriz polimérica, uma rede de nanopartículas rígidas e mecanicamente percoladas, capaz de suportar as altas solicitações mecânicas impostas à matriz sem formação de fissuras. A formação dessa rede percolada ocorre quando as conexões existentes entre as partículas de reforço deixam de ser locais e passam para um estado de conexão infinita [62]. Ou seja, as cargas deixam de atuar como simples partículas individuais e passam a fazer parte de uma estrutura de sustentação rígida e reticulada.

Para *Bras et al.* [66], a formação desta rede percolada está condicionada a dispersão homogênea do reforço de CNC na matriz, ao limiar de percolação da CNC, que é inversamente dependente da razão de aspecto das nanopartículas, e da força de interação entre as partículas de CNC. A rigidez da rede mecanicamente percolada melhora com o aumento da razão de aspecto dos nanocristais. Por isto, quanto maior a razão de aspecto da CNC, menor será o valor para o limiar de percolação e mais rígida será a estrutura.

Nanopartículas de celulose têm uma forte tendência de auto associação em função da presença de grupos hidroxila na superfície das cadeias poliméricas. Para *Dufresne* [67], esta propriedade, que é a base da arquitetura de folhas de papel e produtos cartonados, facilita a formação de uma estrutura percolada dentro da matriz polimérica. Porém, para que ela ocorra é necessário que os aglomerados existentes de nanopartículas sejam eliminados antes ou durante sua incorporação na matriz. Então, esta tendência de auto-associação impõe a processos de mistura por extrusão, a necessidade de utilização de altas tensões cisalhantes para romper os aglomerados pré-existentes e dispersar uniformemente o reforço.

A literatura apresenta diversas estratégias que podem ser aplicadas para redução dos aglomerados para a produção de nanocompósitos. Estas estratégias incluem polimerização *in-situ* de suspensões aquosas e não-aquosas com polímeros polares, modificações químicas na CNC para compatibilização com polímeros apolares e diferentes tipos de fluxo durante a incorporação de partículas secas na matriz polimérica fundida [62].

Embora o processamento de polímeros fundidos seja o método mais adequado e prático para produção de compósitos em escala industrial, poucos artigos ainda foram publicados sobre a incorporação de CNC seca em matrizes de poliéster biodegradáveis (PLA) fundidos [37].

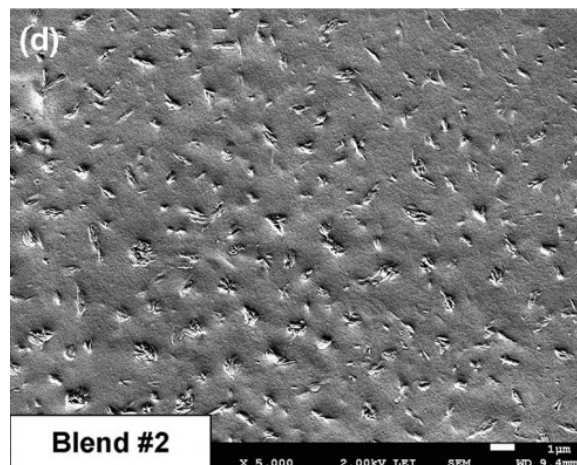
Para *Bondeson e Oksman* [68], os inconvenientes da incorporação de nanocelulose em matrizes poliméricas fundidas advém da dificuldade de esfoliação e dispersão dos aglomerados durante os processos de termomoldagem. Segundo os autores, altas taxas cisalhamento melhoram a dispersão do CNC. No entanto, a alta energia consumida degrada parcialmente os cristais de nanocelulose e pode afetar inclusive a matriz. A fim de melhorar a dispersão de CNC em PLA utilizando taxas de cisalhamento menores, um agente surfactante foi utilizado. Nanocompósitos de PLA com 5% de nanocelulose por extrusão a 175 °C com 100 rpm, com e sem o uso de um surfactante aniônico, foram produzidos. A adição de surfactante em proporções inferiores a 1:1 (surfactante / celulose) melhorou a dispersão do reforço na matriz e aumentou em 17% o módulo elástico em relação ao PLA puro. Porém, proporções maiores de surfactante não melhoraram significativamente a dispersão do reforço. Houve, inclusive, redução do módulo elástico do compósito a valores inferiores ao do PLA puro, com o surfactante agindo como inibidor de cristalização e aumentando sua ductibilidade do PLA.

Para *Ahmad e Luyt*. [37] uma das desvantagens de utilizar CNC em biocompósitos é a dificuldade de dispersão uniforme em matrizes poliméricas apolares como o PLA. No seu experimento, CNC puro, enxertado com peróxido de dicumila (PCD) e com anidrido maleico (MA) foram utilizados. Os pesquisadores prepararam compósitos contendo 2% e 6%, em massa, de CNC. A mistura mecânica foi realizada por um misturador interno de rosca por 10 minutos a 180 °C, com velocidade do rotor de 80 rpm, seguido de prensagem a 50 bar por 5 minutos. Não foram observadas alterações significativas nas propriedades térmicas do PLA após a incorporação de CNC sem PCD e MA, apenas um pequeno aumento na cristalinidade. O uso de PCD e MA não melhorou a dispersão de CNC em PLA. A presença de CNC aumentou a rigidez e o módulo de armazenamento (G') do PLA.

Para *Arias et al.* [69], há dois grandes desafios na dispersão de CNC em matrizes poliméricas. O primeiro é que a CNC é produzida em meio aquoso e, após sua

secagem, aglomerados se formam. O segundo é o caráter altamente hidrofílico da CNC, que faz com que sua dispersão seja mais difícil em matrizes poliméricas apolares como o PLA. Segundo os autores, uma abordagem híbrida pode ser a solução. Para isto, eles solubilizaram CNC e PEO em água, misturaram a solução por ultrassom e secaram a blenda por *spray-drying*. A blenda imiscível de CNC/PEO foi então incorporada à matriz polimérica de PLA por um misturador interno a 180 °C. Análises morfológicas mostraram que a utilização de PEO em proporções de 1:1 com CNC fez os aglomerados de CNC desaparecerem na matriz de PLA. A Figura 3.15 apresenta a dispersão de 3% de CNC/PEO (1:1) em PLA. O efeito sinérgico entre a plastificação adicionada pelo PEO e o reforço mecânico por parte do CNC melhoraram significativamente as propriedades mecânicas do compósito, quando comparado ao PLA puro.

Figura 3.15 - Compósito de 3% PEO/CNC (1:1) em PLA.



Fonte: [69].

Bondeson e Oksman [70], prepararam uma blenda de CNC em PVOH por solubilização em água na presença de PEG e então utilizaram dois métodos para sua incorporação em PLA. Inicialmente, PEG foi adicionado a uma suspensão aquosa contendo 21% em massa de CNC, formando um gel. Este gel foi então adicionado a uma solução contendo 27% em massa de PVOH. O primeiro método de incorporação consistiu de bombear a solução de CNC/PVOH/água na extrusora dupla-rosca e purgar a água por um *vent*. O PLA foi alimentado no início da extrusora e a solução

logo a frente. O segundo método foi a secagem da solução CNC/PVOH/água e a incorporação do CNC/PVOH no início da extrusão juntamente com o PLA. Os autores concluíram que o CNC teve melhor dispersão na matriz quando a incorporação foi feita por solução em água. Segundo os autores, a natureza imiscível e polar do PVOH fez o CNC permanecer dentro das fases de PVOH. Porém, não houve melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos produzidos por estas rotas.

Incorporações diretas de CNC após secagem por liofilização também foram investigadas [71, 72]. CNC puro e modificado quimicamente foram adicionados à matriz de PLA fundida usando uma extrusora dupla-rosca e um misturador interno. Níveis baixos de dispersão foram encontrados no CNC sem modificação química [71]. Padrões melhores de dispersão foram observados no CNC com modificação química superficial. Análises morfológicas e térmicas mostraram uma boa dispersão do CNC, porém, quantidade de aglomerados de escala micrométrica ainda era grande [72].

Fortunati et al. [73] prepararam compósitos com 5%, em massa, de CNC em PLA. O CNC com e sem modificações químicas superficiais foram incorporados em PLA, misturados em extrusora e prensados em filmes. Um aumento de 20% no módulo elástico do PLA foi observado para o uso do CNC sem tratamentos superficiais. O uso de surfactantes aumentou ainda mais o módulo elástico do PLA. Foi observado também um aumento na cristalinidade do PLA após a adição de CNC.

Goffin et al. [74] estudaram a enxertia de PLA em CNC para melhorar a dispersão em matriz de PLA. Compósitos contendo 2, 4, e 8% em massa de CNC foram preparados em uma extrusora de laboratório e posteriormente moldadas em injetora para análise por DMA. Foram verificadas alterações no módulo de armazenamento (G') e no módulo de perda (G'') do PLA com CNC. Em temperaturas acima da T_g do PLA (~ 60 °C), o G' dos compósitos com 2 e 4% de CNC foram maiores que da matriz pura, entretanto, abaixo da T_g , os valores encontrados foram similares. O compósito com 8% de CNC apresentou, o G' foi menor que da matriz pura para todas as temperaturas analisadas. A conclusão dos autores foi de que não houve alteração nos valores de módulo encontrados porque as cadeias curtas de PLA enxertadas no CNC agiram como plastificante da matriz e aumentaram sua ductibilidade.

Em um dos poucos estudos com matrizes de PLA/PBAT, *Ludvik et al.* [77] estudou a incorporação de fibras de celulose e argila bentonita como reforço da matriz PLA/PBAT. Proporções de 5,5 e 11% de celulose e 8 e 16% de argila bentonita foram utilizadas. A matriz polimérica foi uma blenda de 70% de PLA e 30% de PBAT. Os compósitos foram preparados por mistura a 180 °C em uma extrusora dupla-rosca. A resistência à tração encontrada para os compósitos foi de 27MPa contra 38MPa da matriz polimérica. Houve redução também na elongação de ruptura, passando de 8,7% do PLA/PBAT para 4,9% do compósito.

Para *Lee et al.* [64], muito ainda precisa ser estudado sobre a incorporação e dispersão de nanocelulose em matrizes poliméricas. Segundo o autor, por mais que a performance mecânica dos compósitos reforçados com nanocelulose tenha melhorado nos últimos anos, os valores encontrados para o módulo elástico e tensão de ruptura ainda estão abaixo dos valores teóricos projetados por modelos matemáticos.

Não foram encontrados artigos sobre a utilização de nanocelulose como reforço de matrizes poliméricas de PLA/PBAT ou ecovio® para comparação.

3.10 FLUXO ELONGACIONAL NO PROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS

Um importante grupo de propriedades físicas e mecânicas dos nanocompósitos poliméricos estão intimamente relacionadas com o estado da mistura das nanopartículas de reforço na matriz poliméricas, isto é, com sua morfologia [79]. Um sistema multifásico bem misturado dos pontos de vista dispersivo e distributivo irá conferir as máximas propriedades mecânicas do reforço nanométrico à matriz polimérica.

A mistura distributiva (extensiva) é responsável pelo rearranjo espacial dos componentes originados do movimento convectivo, com ou sem aumento na área interfacial, levando à uniformização [80]. Uma elongação ou deformação permanente é imposta ao sistema de mistura pelo cisalhamento ou esticamento constante das partículas, com a deformação sendo a variável governante da mistura distributiva. A mistura dispersiva, ou intensiva, é responsável pela redução, por esfoliação, do

tamanho dos aglomerados de partículas. Para que isto ocorra, as tensões atuantes no sistema precisam ser maiores que as forças coesivas dos aglomerados existentes. Com a redução do tamanho dos aglomerados, a área interfacial entre os componentes aumenta, conferindo a matriz polimérica melhores propriedades mecânicas [81].

Para a preparação de matrizes de compósitos poliméricos (*masterbatches*), geralmente são utilizadas extrusoras monorosca ou dupla-rosca. A rosca, nas extrusoras, é responsável pelo transporte, fusão (ou amolecimento), mistura, homogeneização e plastificação do polímero. É pela rotação, e consequente cisalhamento sobre o material, que a rosca gera 80% da energia termomecânica necessária para processamento e transformação dos polímeros [79].

Como os polímeros possuem baixa condutividade térmica e alta viscosidade no estado plástico, é necessário que a mistura e homogeneização da carga de reforço se dê por trabalho mecânico. As extrusoras fazem a incorporação dos reforços, particulados ou fibrosos, no polímero fundido através da mistura por cisalhamento. O cisalhamento é induzido pela rosca, primariamente, pelo seu movimento de rotação e avanço e, secundariamente, pela presença de elementos de mistura distributiva e dispersiva no seu comprimento [79].

As extrusoras apresentam geometria flexível, alta transferência de calor e controle das taxas de cisalhamento no processo. As taxas de cisalhamento típicas na extrusão variam entre 10^2 e 10^3 s^{-1} [80]. Para uma boa dispersão de cargas em escala nanométrica nas matrizes poliméricas, altas tensões e taxas de cisalhamento acima de 6000 s^{-1} são necessárias para a esfoliação dos aglomerados [81]. Porém, taxas de cisalhamento próximas de 10^4 s^{-1} reduzem significativamente a viscosidade do polímero fundido, consumindo muita energia para dispersão das nanocargas.

Os misturadores por fluxo elongacional, por outro lado, são amplamente utilizados pela indústria para produção de blendas e na mistura de agentes plastificantes em polímeros. Pesquisas recentes demonstraram que estes equipamentos são eficientes também na incorporação de cargas orgânicas, como pigmentos e argilas, em matrizes poliméricas fundidas [15].

Fluxos elongacionais são fluxos de pressão onde, na presença de uma seção não-paralela convergente ou divergente, o material transportado sofre, respectivamente, uma aceleração ou desaceleração na direção do fluxo, gerando gradientes elongacionais. Quando um polímero é submetido a um fluxo elongacional, ele está sujeito a uma resistência que se opõe ao fluxo, denominada viscosidade elongacional ($\bar{\eta}(\dot{\epsilon})$) [79, 80]. A viscosidade elongacional para fluídos viscoelásticos pode ser muito maior que a viscosidade de cisalhamento ($\eta(\dot{\gamma})$) (razão de Trouton - $\bar{\eta}(\dot{\epsilon})/\eta(\dot{\gamma}) = 3$ para fluídos newtonianos), o que promove maiores tensões hidrodinâmicas, favorecendo a dispersão de aglomerados [81].

Durante o fluxo de polímeros fundidos, a energia em forma de tensão normal (σ) gera deformações elongacionais (ϵ), e a tangencial (τ) gera deformações cisalhantes (γ). Estas tensões e deformações podem aparecer simultaneamente ou isoladamente durante o fluxo, dependendo da geometria do sistema. A taxa com que ocorre a deformação elongacional é chamada de taxa de deformação elongacional ($\dot{\epsilon}$), e a taxa de deformação cisalhante é a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).

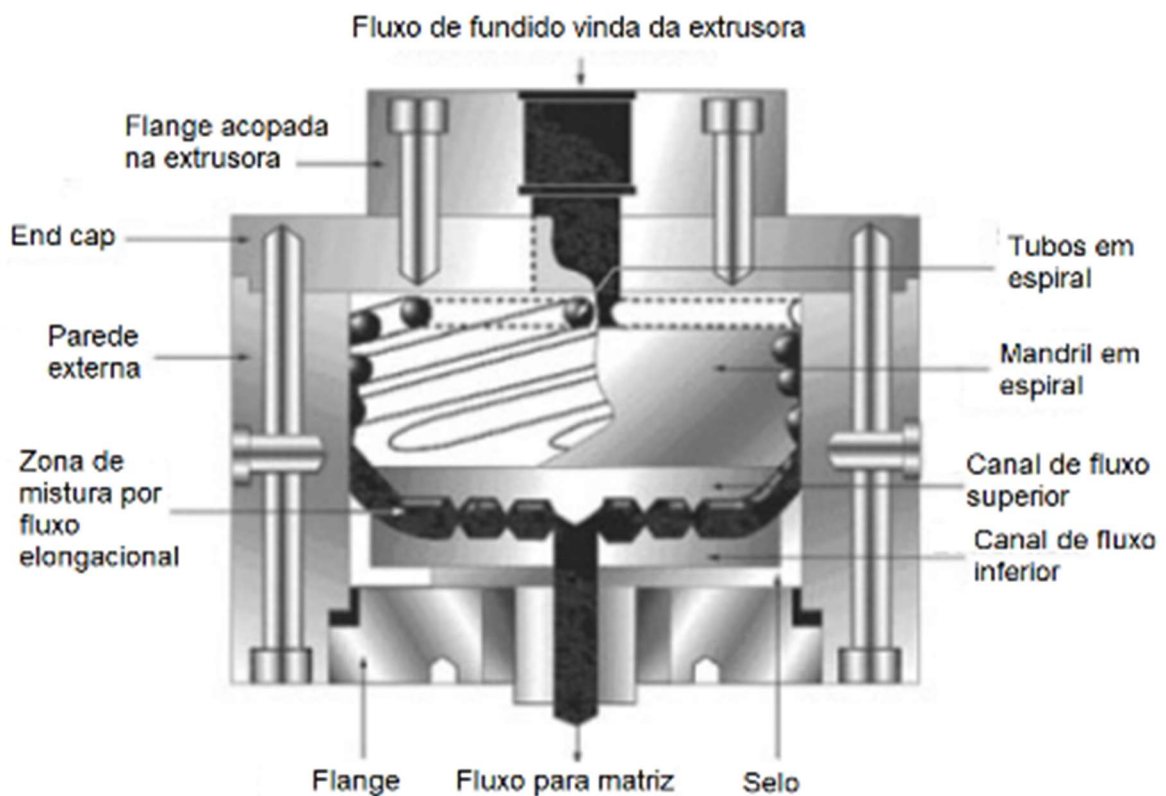
Similar a viscosidade elongacional, quando um polímero é submetido a uma taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), ele irá apresentar uma resistência ao fluxo. O cisalhamento é uma deformação que ocorre pela mudança de forma, sem alterar o volume. A grandeza que indica tal resistência é conhecida como viscosidade em regime permanente de cisalhamento, ou simplesmente viscosidade. A viscosidade de um polímero é em função da taxa de cisalhamento, ao contrário de um fluído newtoniano, cuja viscosidade é constante [80].

Tokihisa et al. [15] instalaram um equipamento experimental como cabeçote de uma extrusora monorosca para avaliar a eficiência do fluxo elongacional na mistura de nanocargas de argila em diversas matrizes termoplásticas. O equipamento projetado é composto por seções convergentes e divergentes capazes de criar altas tensões elongacionais no fundido durante o fluxo de processamento. A Figura 3.16 apresenta o equipamento misturador por fluxo elongacional (EFM-N) utilizado.

A matriz micronizada e o reforço particulado foram colocados em funis separados na zona de alimentação da extrusora. Os *masterbatches* produzidos, com e sem o uso do EFM-N como cabeçote, foram peletizados e reprocessados em injetora para

confeção dos corpos de prova para caracterização mecânica. Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos demonstraram que a utilização do EFM-N aumentou o módulo elástico dos compósitos produzidos, em relação aos processados com o cabeçote convencional. As avaliações morfológicas por microscopia eletrônica e difração de raios-x detectaram melhores dispersões e menores aglomerados nos *masterbatches* preparados com o auxílio do EFM-N.

Figura 3.16 - Misturador por fluxo elongacional (EFM-N).



Fonte: Adaptado de [15].

Segundo os pesquisadores, a dispersão e a distribuição de partículas sólidas é quatro vezes mais eficiente no fluxo elongacional que no fluxo cisalhante. O fluxo elongacional apresenta diversas outras vantagens em relação ao fluxo cisalhante simples [15]:

- É significativamente mais eficiente energeticamente que o fluxo cisalhante;

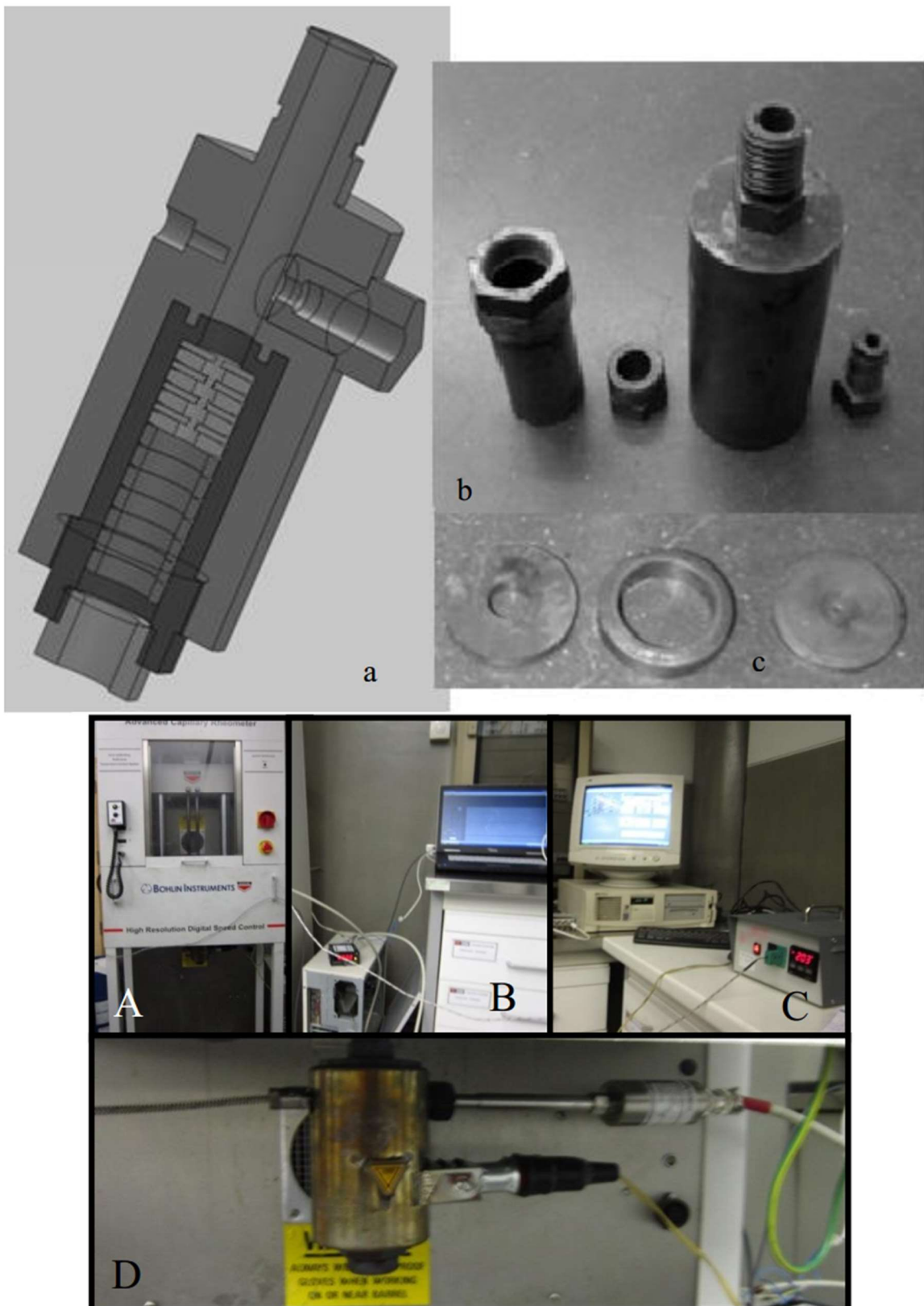
- Não é limitado pela razão de viscosidade;
- Gera melhor mistura dispersiva e distributiva;
- O aumento de temperatura gerado pelo fluxo elongacional é de $\sim 1-3$ °C;
- Não ocasiona reaglomeração (coalescimento) das partículas sólidas como acontece no fluxo cisalhante;
- Pode ser economicamente viável utilizando seções convergentes e divergentes (C-D).

A partir da contribuição seminal de *Tokihisa et al.*, diversos autores utilizaram o fluxo elongacional para dispersão de nanocargas em matrizes poliméricas [81-89].

Covas, Novais e Paiva [82] realizaram um experimento comparativo entre a mistura de nanocargas em uma matriz polimérica obtida por fluxo cisalhante e por fluxo elongacional. Uma extrusora dupla rosca co-rotativa de laboratório e um dispositivo misturador experimental modular foram utilizados. As nanocargas usadas foram nanofibras de carbono (CNF) e como matriz, polipropileno (PP). O misturador experimental é composto de um barril metálico, onde foram dispostos 12 pares de anéis com mesmo diâmetro externo e diâmetros internos alternando entre 1 e 8mm. Em razão das várias seções convergentes e divergentes geradas pela disposição dos anéis, a configuração é capaz criar altas tensões elongacionais no eixo central do fluxo. O dispositivo experimental foi acoplado a um reômetro capilar comercial para funcionamento. O avanço do pistão do reômetro foi responsável por gerar a pressão necessária para promover o fluxo do polímero fundido e da nanocarga através dos canais anelares. A Figura 3.17 apresenta este dispositivo misturador.

Três rotas de preparação dos compósitos foram avaliadas. Uma usando apenas a extrusora dupla-rosca, uma utilizando apenas o dispositivo misturador e outra com os materiais passando pelos dois equipamentos em sequência. Uma proporção em massa de 95% de matriz e 5% reforço foi escolhida e a temperatura de processamento foi de 220 °C para a extrusora e para o misturador modular. O PP micronizado e o CNF foram pré-misturados por agitação manual antes do processamento. A pré-mistura de PP/CNF foi aquecida por 5 minutos dentro do barril do reômetro para permitir a fusão do PP antes do fluxo.

Figura 3.17 - (a) corte 3D do dispositivo misturador modular; (b) carcaça do dispositivo; (c) anéis com diferentes diâmetros internos responsáveis pela criação do fluxo elongacional; (d) imagens do dispositivo instalado no reômetro capilar.



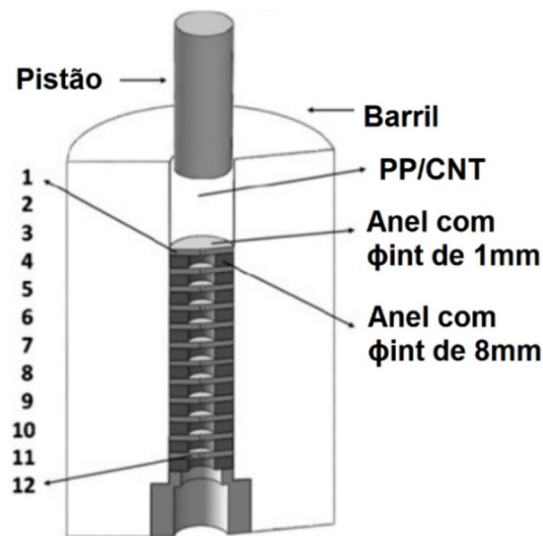
Fonte: Adaptado de [89].

A partir dos filamentos de compósitos produzidos nas três rotas, foram retirados os corpos de prova para ensaios. A análise morfológica, realizada a partir de imagens obtidas por microscopia ótica dos corpos de prova, revelou que o dispositivo experimental foi melhor que a extrusora dupla-roca na esfoliação dos aglomerados e dispersão das nanofibras de carbono na matriz de PP. A rota que utilizou os dois equipamentos apresentou uma dispersão marginalmente melhor que o dispositivo experimental. A mistura distributiva apresentou resultados equivalentes nos três processos.

Novais, Covas e Paiva [83], em um novo experimento com o mesmo dispositivo experimental apresentado na Figura 3.17, estudaram a evolução morfológica da dispersão de CNF em PP durante o fluxo elongacional induzido por diversas seções convergentes e divergentes dispostas em sequência. Uma proporção em massa de 5% de nanocarga e 95% de matriz foi utilizada. Foram dispostos 12 pares de anéis com mesmo diâmetro externo, porém com diâmetros alternando entre 1 e 8 mm, induzindo um fluxo convergente de 8:1 e divergente de 1:8 dentro dos canais anelares. Novamente, o dispositivo com os anéis foi instalado no barril de um reômetro capilar e uma temperatura de 220 °C foi utilizada para o processamento. A pré-mistura de PP micronizado e CNF foi aquecida por 5 minutos dentro do barril do reômetro, para permitir a fusão do PP antes do fluxo. A velocidade de avanço do pistão no reômetro foi de 6,25 mm/min, criando uma taxa de cisalhamento aparente ($\dot{\gamma}_w$) de 1 s⁻¹ no anel com 1 mm de diâmetro interno. A Figura 3.18 apresenta a disposição dos anéis dentro do misturador.

A avaliação da evolução da dispersão foi feita a partir de imagens obtidas por microscopia ótica da CNF antes do processamento e de corpos de prova retirados longitudinalmente do material presente nos anéis com 8 mm após o processamento. Para preparação destes corpos de prova, o misturador protótipo foi rapidamente desinstalado, após a cessão do avanço do pistão dentro do reômetro, e imerso em água para resfriamento, congelando a morfologia presente no compósito de PP/CNF em cada ciclo convergente e divergente durante o fluxo.

Figura 3.18 - Sequência dos pares de anéis dentro do dispositivo misturador experimental.



Fonte: Adaptado de [83].

Segundo os pesquisadores, as tensões hidrodinâmicas geradas pelo fluxo convergente e divergente foram suficientes para ocasionar esfoliação significativa nos aglomerados maiores de CNF logo nos primeiros pares de anéis. Entre os pares de anéis 3 e 7, um platô foi atingido e nenhuma mudança significativa de esfoliação e distribuição de partículas foi percebida. A partir do par de anéis número 8 houve uma nova redução no tamanho dos aglomerados e, a partir do par de anéis 10, esta redução cessou e nenhuma melhora significativa de dispersão foi notada. Para eles, a evolução da dispersão nos pares de anéis durante o fluxo elongacional apresenta uma progressão gradual, determinada pelos efeitos combinados da intensidade das tensões hidrodinâmicas atuantes e os tempos de residência dentro do dispositivo.

O mecanismo de dispersão de aglomerados de partículas em polímeros fundidos depende da magnitude do número de fragmentação do material, que é definido pela razão entre tensões hidrodinâmicas e as forças coesivas dos aglomerados, e da finita possibilidade de ruptura e esfoliação destes aglomerados, que é proporcional à sua área superficial e ao tempo de residência. Então, sob uma tensão constante, quanto menores os aglomerados, maiores são os tempos de residência necessários para sua esfoliação. Quanto a taxa de dispersão, ela deve ser melhor com o aumento da taxa de cisalhamento [83, 89].

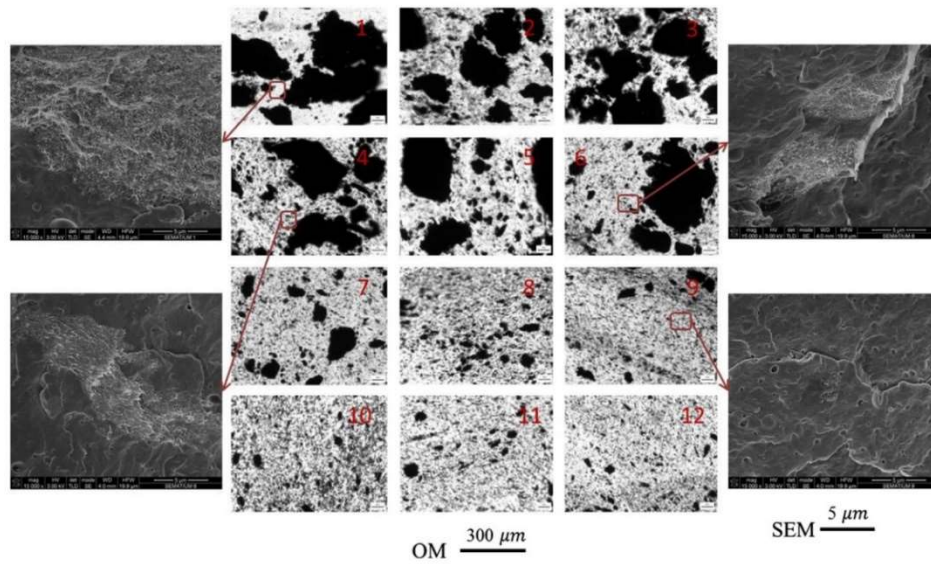
Seguindo os experimentos anteriores [82, 83], *Jamali, Paiva e Covas* [84] utilizaram o mesmo dispositivo, porém com diferentes velocidades de avanço do pistão no reômetro, para comparar a evolução da dispersão de nanotubos de carbono (CNT) sob diferentes taxas de cisalhamento aparente e diferentes tempos de residência. Como matriz polimérica foi selecionado PP. Compósitos com uma proporção mássica de 4% de CNT e 96% de PP foram preparados. Novamente, doze pares de anéis de 1 e 8mm foram empilhados dentro do barril do dispositivo. A temperatura escolhida para o processamento foi de 200°C. A pré-mistura de PP micronizado e CNT foi aquecida por 15 minutos dentro do barril do reômetro, para permitir a fusão do PP antes do fluxo. As taxas de cisalhamento aparente escolhidas para o anel de 1 mm de diâmetro interno foram de 100 s⁻¹ e 3000 s⁻¹. O mesmo procedimento de preparação de corpos de prova utilizado por *Novais, Covas e Paiva* [83] foi empregado neste estudo.

A Figura 3.19 e a Figura 3.20 apresentam as imagens obtidas por microscopia ótica e eletrônica que demonstram a evolução morfológica das partículas de CNT durante a mistura sob taxas de cisalhamento aparente de 100 s⁻¹ e 3000 s⁻¹. A Figura 3.21 apresenta a evolução dos tamanhos médios dos aglomerados de CNT ao longo dos pares de anéis dentro do misturador protótipo.

Segundo os autores [84], o tamanho inicial dos aglomerados, nos primeiros pares de anéis, sua dispersão durante os canais de fluxo e a boa mistura dispersiva atingida nos últimos pares de anéis é facilmente identificável nas Figuras 3.19 e 3.20. A evolução irregular da mistura também é evidente para as duas taxas de cisalhamento escolhidas, pela quantificação do tamanho dos aglomerados apresentado pela Figura 3.21.

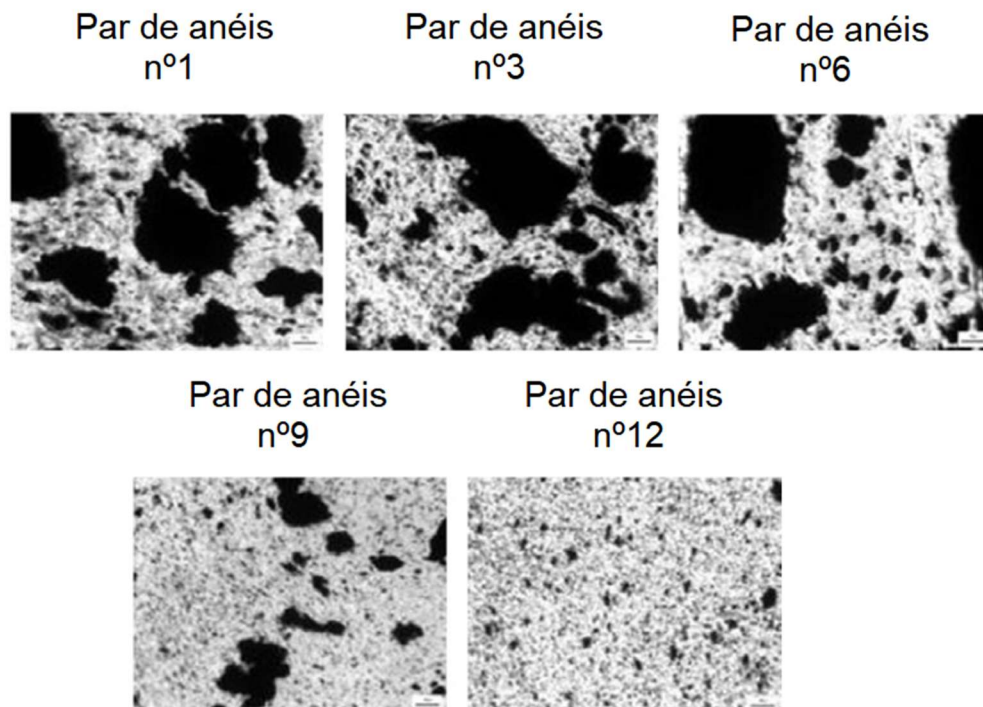
Para os autores [84], mesmo a taxas de cisalhamento de 100 s⁻¹, as tensões hidrodinâmicas geradas foram suficientemente altas para superar as forças coesivas dos aglomerados maiores de CNT. Nos primeiros pares de anéis (Figura 3.19), a evolução da dispersão foi moderada, provavelmente porque um certo tempo de residência é necessário para esfoliação extensiva. A partir do par de anéis número 6, a esfoliação fica mais evidente, desencadeando uma dispersão rápida, que seguiu até o último par de anéis. Uma dispersão mais homogênea da nanocarga aumenta a viscosidade da matriz, intensificando as tensões hidrodinâmicas atuantes [81].

Figura 3.19 - Evolução da morfologia dos compósitos de PP/CNT preparados sob taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} .



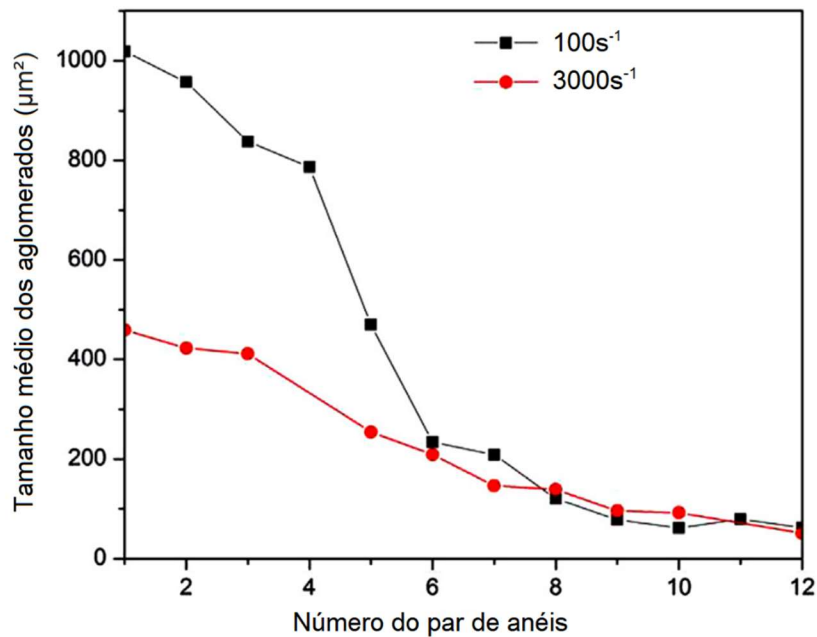
Fonte: Adaptado de [84].

Figura 3.20 - Evolução da morfologia dos compósitos de PP/CNT preparados sob taxa de cisalhamento de 3000 s^{-1} .



Fonte: Adaptado de [84].

Figura 3.21 - Evolução do tamanho médio dos aglomerados de CNT durante o processamento.



Fonte: Adaptado de [84].

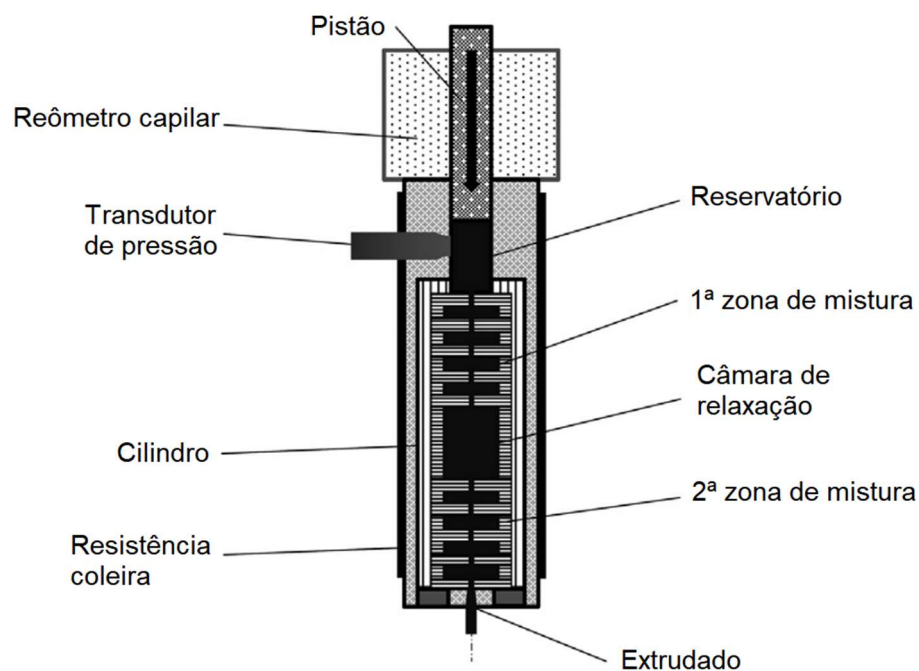
Entretanto, quanto menor o tamanho dos aglomerados, menor a probabilidade de esfoliação [84]. Por isso, após a redução inicial dos aglomerados maiores, a progressão da esfoliação dos aglomerados menores irá depender de tensões hidrodinâmicas maiores ou tempos de residência mais longos. Isto fica evidente na evolução do tamanho médio dos aglomerados após o par de anéis número 6 apresentado na Figura 3.21. Ela demonstra também que sob taxas de cisalhamento de 3000 s^{-1} , a redução inicial de aglomerados, mesmo antes da passagem pelo primeiro par de anéis, foi de aproximadamente 50%, embora os níveis de dispersão final tenham sido iguais.

Para Vilaverde *et al.* [85], a fabricação de produtos utilizando nanocompósitos como matéria-prima envolve duas etapas de processamento dos materiais. A primeira é relativa a preparação do *masterbatch*, com a incorporação e mistura da nanocarga realizada de maneira controlada e uniforme; e a segunda etapa de processamento é relativa à transformação a quente (por injeção, extrusão, etc.) da matéria-prima para moldagem no produto desejado. Então, para os autores, é importante não apenas estudar a morfologia do compósito durante a primeira etapa de processamento, mas

também os efeitos de reaglomeração, em estado quiescente, do fundido e a morfologia durante a segunda etapa de processamento iniciada a partir dela.

Vilaverde et al. [85] avaliaram a cinética de dispersão e reaglomeração de nanoplaquetas de grafite (GnP) em PP, utilizando o misturador protótipo por fluxo elongacional apresentado na Figura 3.17. A estrutura modular do misturador permitiu sua modificação e a criação de um arranjo sequencial composto de quatro partes: duas zonas de mistura intercaladas entre dois reservatórios. Este arranjo sequencial permitiu a avaliação da morfologia do nanocompósito sem a necessidade de resfriamento dos filamentos extrudados, peletização e reprocessamento. A Figura 3.22 apresenta a geometria do misturador utilizado neste estudo.

Figura 3.22 - Representação esquemática do misturador protótipo por fluxo elongacional.



Fonte: Adaptado de [85].

Conforme apresentado na Figura 3.22, o dispositivo acoplado ao reômetro capilar é composto de quatro partes: um reservatório, onde a pré-mistura de PP micronizado e o GnP particulado foi alimentada e aquecida antes do início do fluxo de pressão; a primeira zona de mistura, composta por 5 pares de anéis de 2 mm de altura com 1 e 8 mm de diâmetro interno, e simulando a preparação do *materbatch*; a câmara de

relaxação, composta por 4 anéis com 6mm de altura e 18 mm de diâmetro interno, simulando uma condição *quasi*-quiescente durante o aquecimento do *masterbatch* para uso industrial; e a segunda zona de mistura, composta por outros 5 pares de anéis com 1 e 8 mm, que simula um reprocessamento do nanocompósitos sob as mesmas condições de preparação.

Duas formulações de mistura foram preparadas, uma com 2% em massa de GnP e outra com 10% em massa. O tempo de aquecimento foi de 5 minutos e a temperatura de processamento foi de 200 °C. Três velocidades de avanço do pistão no reômetro foram utilizadas para o compósito com 2% de GnP (15, 50 e 100 mm.min⁻¹) e duas para o compósito com 10% GnP (50 e 100 mm.min⁻¹). A Tabela 3.6 apresenta as taxas de cisalhamento e o tempo de residência estimados para cada velocidade de mistura.

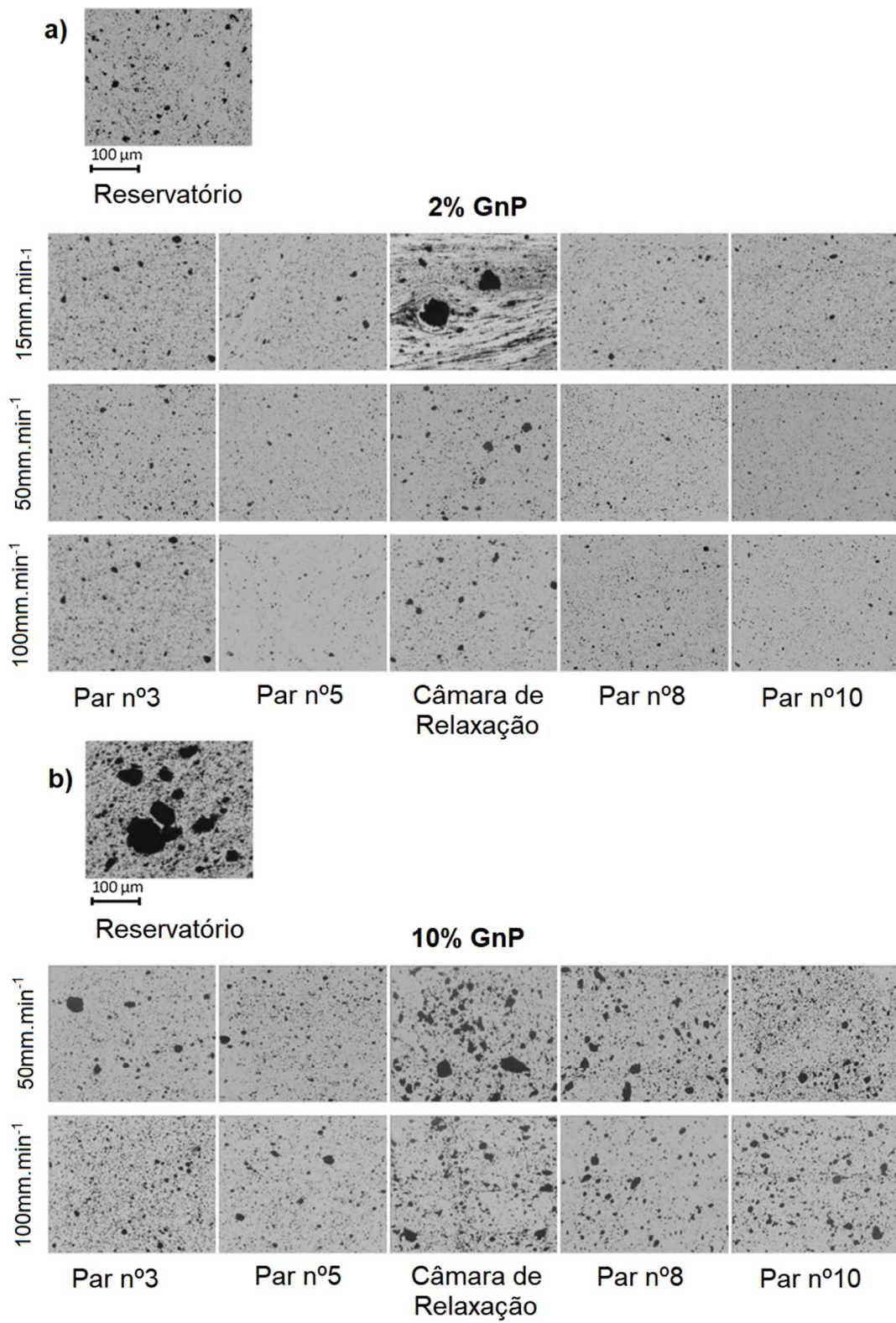
Tabela 3.6 - Condições de processamento do PP/GnP.

Velocidade do Pistão (mm.min ⁻¹)	$\dot{\gamma}_w$ (s ⁻¹)	Tempo de Residência Total no Misturador (s)	Tempo de Residência na Câmara de Relaxação (s)
15	450	223	191
50	1494	63	55
100	3006	32	25

Fonte: Adaptado de [85].

A avaliação da dispersão da nanocarga seguiu o mesmo procedimento apresentado nos estudos anteriores [83, 84]. A Figura 3.23(a) e (b) apresenta as imagens obtidas por microscopia ótica a partir dos corpos de prova e mostra a evolução da esfoliação e dispersão da GnP em função das taxas de cisalhamento aparente. As imagens dos pares de anéis 3 e 5 pertencem a primeira zona de mistura e as imagens dos pares de anéis 8 e 10 pertencem a segunda zona de mistura.

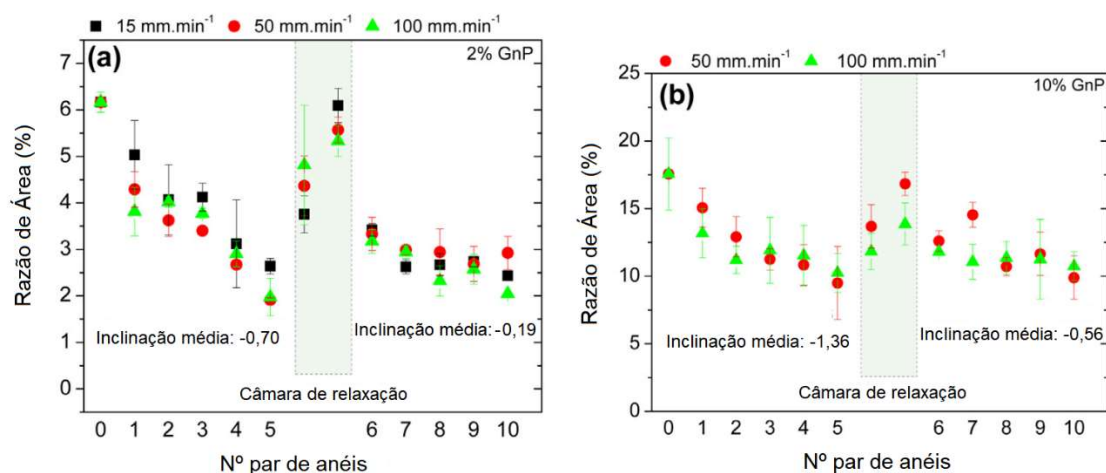
Figura 3.23 - Microscopia ótica ilustrando a evolução da morfologia dos aglomerados de GnP ao longo do reservatório, zonas de mistura e câmara de relaxação para nanocompósitos de PP processados com (a) 2% GnP e (b) 10% GnP.



Fonte: Adaptado de [85].

Segundos os autores [85], para todas as taxas de cisalhamento avaliadas, uma redução significativa na quantidade e tamanho dos aglomerados maiores é observada entre o reservatório e o par de anéis número 5. Ao longo da câmara de relaxação, um aumento no tamanho dos aglomerados de GnP é observado, sugerindo que num estado fundido e quiescente, a força de atração entre as partículas de GnP é suficientemente alta para promover sua reaglomeração. Durante a segunda zona de mistura, novamente a quantidade e tamanho dos aglomerados diminuiu. Fica aparente que a morfologia induzida pela mistura de nanopartículas na matriz polimérica fundida é instável, e quando as tensões hidrodinâmicas são aliviadas, as forças interfaciais das nanocargas se tornam dominantes, promovendo reaglomeração, com o tamanho dos aglomerados aumentando proporcionalmente com o tempo neste estado. Os compósitos contendo as maiores concentrações de GnP apresentaram as maiores quantidades de aglomerados. A visualização da reaglomeração pode ser observada também no gráfico da Figura 3.24, onde está plotado a razão de área (A_r) do GnP ao longo dos pares de anéis.

Figura 3.24 – Evolução da razão de área (A_r) ao longo dos pares de anéis para cada velocidade de avanço dos anéis. (a) apresenta os valores para os compósitos com 2% de GnP e (b) para os compósitos com 10% de GnP.



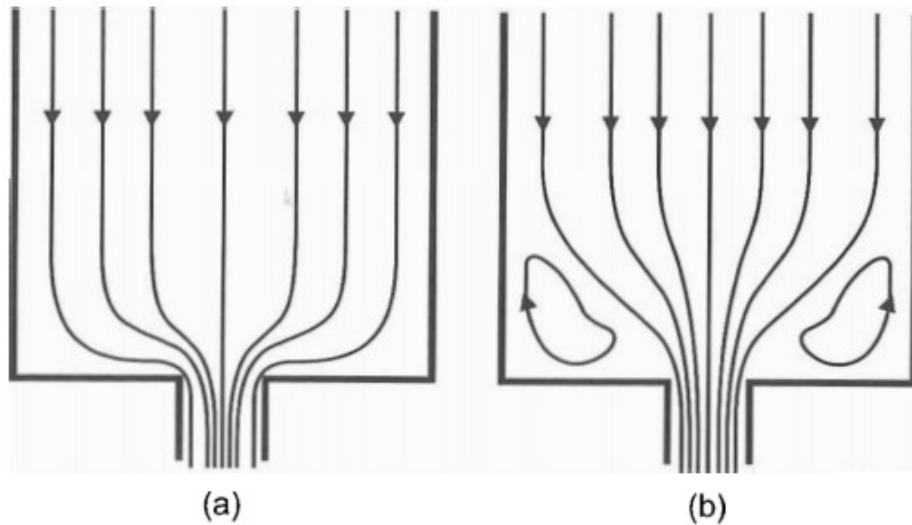
Fonte: Adaptado de [85].

Para os pesquisadores [85], para uma mesma porcentagem de reforço, a velocidade do pistão teve pouca influência na dispersão final da nanocarga, exceto

pela câmara de relaxação, onde tempos de residência mais curtos resultaram na formação de aglomerados menores. Ao longo dos primeiros pares de anéis, o limiar de tensão para esfoliação dos aglomerados é obtido rapidamente, até mesmo nas menores taxas de deformação, com as propriedades não-newtonianas do fluxo reduzindo as variações nas taxas e tensões de cisalhamento. A evolução na dispersão dos aglomerados nas duas zonas de mistura é essencialmente linear, com a inclinação média variando em função da concentração de reforço presente. Quando o compósito entra na câmara de relaxação, o cisalhamento reduz com a desaceleração do fluxo, permitindo a reaglomeração, e a razão de área retorna a valores similares aos do reservatório. Quando menor a velocidade do pistão, maior o tempo de permanência do material na câmara e maiores os valores encontrados antes da entrada no par de anéis número 6.

Durante o escoamento de polímeros fundidos, a súbita redução dimensional na seção transversal de canais convergentes, como a encontrada nos canais anelares descritas nesta seção, pode criar regiões com fluxo divergente perto das paredes, inclusive com a formação de vórtices, aumento das taxas de cisalhamento e perda de cargas extras. Nestas regiões, a perda de carga está associada com a elasticidade do material polimérico e aos gradientes de deformação tangencial presentes. Enquanto próximo ao centro a deformação alongacional predomina e as linhas de fluxo promovem estiramento das cadeias e um aumento da velocidade de escoamento, nas paredes, os vórtices apresentam uma componente cisalhante aleatória e de grande susceptibilidade aos efeitos da variação de pressão [80]. A Figura 3.25 apresenta as linhas de fluxo para um fluido newtoniano e um polímero.

Figura 3.25 – Linhas de fluxo na entrada de um capilar de: (a) fluido newtoniano; (b) polímero.



Fonte: [80].

3.10.1 Canais hiperbólicos

Utilizando como base os estudos da geometria de Cogswell para fluxos convergentes gerados por pressão [80], *Collier, Romanoschi e Petrovan* [90], desenvolveram um canal hiperbólico que, quando utilizado como matriz de um reômetro capilar de deslocamento constante, é capaz de gerar um campo de deformação elongacional uniforme, facilitando a determinação da $\bar{\eta}(\dot{\epsilon})$ de polímeros. A geometria dos canais hiperbólicos foi projetada de tal maneira que, durante o escoamento, as interfaces entre o fluido e as paredes do capilar fazem parte das linhas de fluxo naturais que são formadas durante o fluxo elongacional uniaxial, gerando tensões de cisalhamento tão pequenas que não têm influência significativa nos resultados dos cálculos [91, 92].

O canal hiperbólico é capaz de produzir uma taxa de deformação elongacional ($\dot{\epsilon}$) constante durante todo o fluxo dentro da geometria. Para que isto ocorra, deve haver uma aceleração constante durante todo o escoamento, que é obtido com a redução axial contínua da área da seção transversal do canal. Como o avanço do pistão, que gera o campo de pressão, é constante, a vazão volumétrica (Q) também é constante.

Em coordenadas cilíndricas, a vazão volumétrica através de um canal com seção transversal de raio $R = R(z)$ é dada pela Equação 3.6.

$$Q = 2\pi \int_0^R v_z r dr = \pi v_z R^2 \quad (\text{Equação 3.6})$$

Onde v_z é a velocidade axial. Considerando v_z constante em toda a área da seção transversal, com aceleração constante na direção z , e onde a derivada parcial azimutal $\delta/\delta\theta$ e a velocidade azimutal v_θ são iguais a zero, a taxa de deformação alongacional é dependente apenas de z e é apresentada na Equação 3.7 [91].

$$\dot{\epsilon} = \frac{\delta v_z}{\delta z} \quad (\text{Equação 3.7})$$

Como $\dot{\epsilon}$ deve ser constante em todo o domínio de interesse do escoamento, a velocidade na direção z (v_z) é dada pela Equação 3.8.

$$v_z = \dot{\epsilon}z + f(r) \quad (\text{Equação 3.8})$$

Onde $f(r)$ é uma função somente do raio. As suposições iniciais para desenvolvimento de uma geometria com $\dot{\epsilon}$ constante, e com unicamente a velocidade axial diferente de zero são [90]:

- As tensões atuantes no fluido são unicamente determinadas pelas taxas de deformação; o fluido pode ser descrito por uma equação constitutiva newtoniana generalizada (não um fluido newtoniano). Como a geometria deve formar um campo onde as únicas taxas de deformação diferentes de zero no fluxo livre de cisalhamento são os componentes normais, além de que a taxa de deformação não é em função da posição, então a única tensão atuante é a normal e o gradiente (∇) em função do tensor tensão ($\bar{\tau}$) é igual a zero $\nabla * \bar{\tau} = 0$.
- O fluido é incompressível, $\nabla * \tilde{v} = 0$.
- O sistema é isotérmico, $\nabla * \tilde{q} = 0$.
- O fluxo é constate, $\delta/\delta t = 0$.
- Há conservação de massa, $v(z_e) = v_0(A_0/A_e)$.
- Os termos relativos à inércia são negligenciáveis, $\tilde{v} * \nabla \tilde{v} = 0$ e $\nabla(v_2/2) = 0$.

Como $\dot{\varepsilon}$ é constante, os componentes longitudinal e transversal do tensor tensão, τ_{zz} e τ_{rr} também são constantes, e dependentes de $\dot{\varepsilon}$. Então, a viscosidade elongacional (η_e), conforme apresentada na Equação 3.9, passa a ver dependente apenas de $\dot{\varepsilon}$.

$$\eta_e = \frac{\tau_{zz} - \tau_{rr}}{\dot{\varepsilon}} \quad (\text{Equação 3.9})$$

A geometria dos canais hiperbólicos deve ser tal que a interface entre o fluido e as paredes do capilar faça parte das linhas de fluxo naturais que são formadas em um fluxo elongacional uniaxial. Para isto, as linhas de fluxo devem ter condições idênticas, incluindo o valor da função corrente (Ψ), que satisfaz a equação de continuidade.

As linhas de fluxo formam superfícies bidimensionais. Para condições livres de cisalhamento, a função potencial (Φ) deve ser ortogonal a Ψ , satisfazer a equação irrotacional e descrever uma superfície de pressão constante [91]. Em coordenadas cilíndricas, a função potencial e a função corrente que satisfazem essas condições, e que são em função da taxa de deformação elongacional, são apresentadas nas Equações 3.10 e 3.11.

$$\Psi = -\frac{\dot{\varepsilon}}{2} r^2 z \quad (\text{Equação 3.10})$$

$$\Phi = \dot{\varepsilon} \left(\frac{r^2}{4} - \frac{z^2}{2} \right) \quad (\text{Equação 3.11})$$

Como v_z é constante na seção transversal e tem variação axial constante, a partir da Equação 3.6, e com as suposições apresentadas nas Equações 3.7 a 3.11, a expressão matemática geral para o raio tubular do canal hiperbólico é apresentada na Equação 3.12.

$$R^2(z) = \frac{C}{z+B} \quad (\text{Equação 3.12})$$

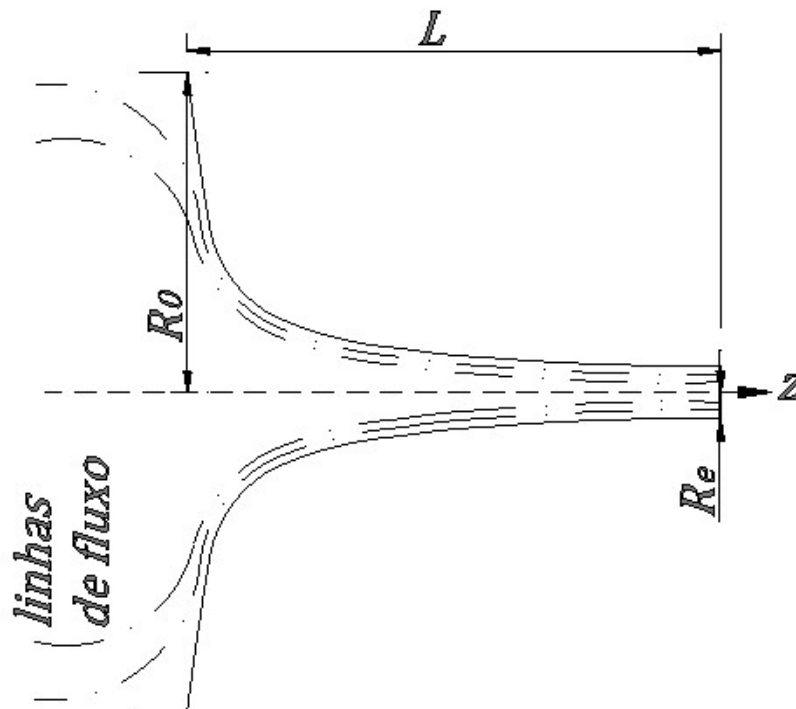
Onde as constantes C e B devem satisfazer Φ e Ψ em função do raio de entrada no canal (R_0) em $z = 0$ e o raio de saída (R_e) em $z = L$. As Equações 3.13 e 3.14 apresentam estas soluções.

$$B = L \frac{R_0^2}{R_0^2 - R_e^2} \quad (\text{Equação 3.13})$$

$$C = L \frac{R_0^2 R_e^2}{R_0^2 - R_e^2} \quad (\text{Equação 3.14})$$

A Figura 3.26 apresenta um canal com a geometria hiperbólica conforme descrito na Equação 3.12.

Figura 3.26 – Canal hiperbólico convergente.



Fonte: Adaptado de [90].

A fim de simplificar a análise do campo de velocidades no canal hiperbólico, uma mudança na coordenada z por $z + B$ é introduzida [91]. Isto coloca a entrada no canal em $z_0 = B$ e a saída em $z_e = z_0 + L$. Com estas coordenadas, a equação para o canal hiperbólico é reduzida conforme apresentada na Equação 3.15, e a contribuição da constante B , que é pequena, fica negligenciada.

$$R^2(z) = \frac{C}{z} \quad (\text{Equação 3.15})$$

Os campos de velocidades axiais e radiais, a partir da Equação 3.15, podem ser definidos conforme as Equações 3.16 e 3.17.

$$v_r = -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}r \quad (\text{Equação 3.16})$$

$$v_z = \dot{\epsilon}z \quad (\text{Equação 3.17})$$

Conforme as equações acima, a velocidade na saída do canal hiperbólico é dada por $v(z_e) = \dot{\epsilon}(z_0 + L) = v_0 + \dot{\epsilon}L$. Como há conservação de massa, a equação pode ser rearranjada em função de $\dot{\epsilon}$, considerando a mudança de geometria no canal hiperbólico, conforme apresentado na Equação 3.18.

$$\dot{\epsilon} = \frac{v_0}{L} v(z_e) = \frac{v_0}{L} v_0 \left(\frac{A_0}{A_e} \right) \quad (\text{Equação 3.18})$$

A expressão $v_0(A_0/A_e)$ refere-se à deformação verdadeira (também conhecida como logarítmica ou *Hencky strain*) (ϵ_H), que é a taxa de mudança de tamanho ou forma de um corpo em relação ao seu tamanho ou forma inicial devido à ação de esforços externos. Para um fluxo elongacional, ϵ_H é obtido integrando a taxa de deformação elongacional $\dot{\epsilon}$ conforme apresentado na Equação 3.19.

$$\epsilon_H = \dot{\epsilon}_0 t = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) = \ln\left(\frac{R_0^2}{R_e^2}\right) \quad (\text{Equação 3.19})$$

Onde l_0 é a distância que separa duas partículas do fluido durante o fluxo elongacional para o tempo igual a zero, l é a distância para um tempo com valor maior de zero, R_0 é o raio de entrada do canal hiperbólico e R_e o raio de saída do canal. Então, a Equação 3.19 pode ser reescrita conforme apresentado na Equação 3.20, expressa em termos de quantidades geométricas e da velocidade inicial v_0 .

$$\dot{\epsilon} = \frac{v_0}{L} (e^{\epsilon_H} - 1) \quad (\text{Equação 3.20})$$

Ou, também, em função da vazão volumétrica Q , reescrevendo a Equação 3.20 para considerar a Equação 3.6 em função de v_0 ($v_0 = Q/\pi R_0^2$), resultando na Equação 3.21.

$$\dot{\epsilon} = \frac{Q}{\pi R_0^2 L} (e^{\epsilon_H} - 1) \quad (\text{Equação 3.21})$$

Pela Equação 3.21, pode-se verificar que para uma geometria determinada do canal hiperbólico, $\dot{\epsilon}$ é dependente apenas da velocidade de avanço do pistão. A Equação 3.9 pode ser reescrita em função da queda de pressão na entrada do canal (ΔP), resultando na Equação 3.22.

$$\eta_e = \frac{\Delta P}{\dot{\epsilon} \varepsilon_H} \quad (\text{Equação 3.22})$$

Adicionalmente, o tempo de residência do fluido nos canais hiperbólicos é independente de η_e e é calculado conforme a Equação 3.23 [90, 91].

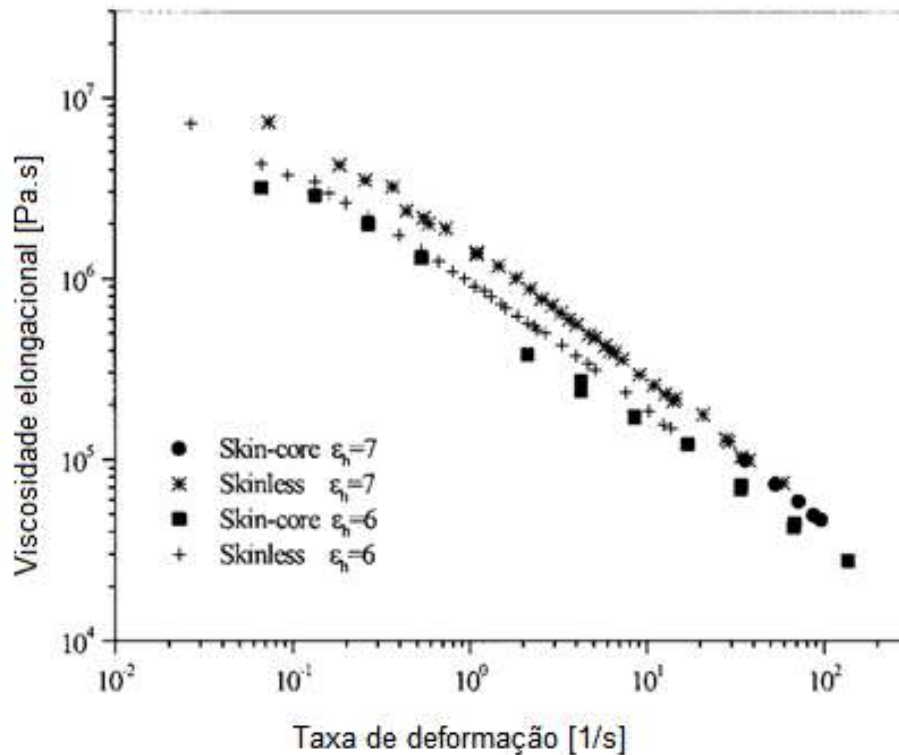
$$t_R = \frac{1}{\dot{\epsilon}} \ln \left(\frac{l}{l_0} \right) = \frac{1}{\dot{\epsilon}} \ln \left(\frac{r_0^2}{r_e^2} \right) = \frac{\varepsilon_H}{\dot{\epsilon}} \quad (\text{Equação 3.23})$$

A teoria completa detalhamento o desenvolvimento da geometria dos canais hiperbólicos com $\dot{\epsilon}$ constante pode ser encontrada em *Collier, Romanoschi e Petrovan* [90] e *Feigl et al.* [91].

Collier, Romanoschi e Petrovan [90], além de fundamentação teórica descrita acima, estudaram as propriedades reológicas elongacionais de um PP homopolímero de uso em tecelagem de fios. Segundo os autores, os efeitos das forças relativas ao desenvolvimento de orientação axial no fundido durante o fluxo pelo canal hiperbólico são tão fortes, que as contribuições das tensões cisalhantes se tornam negligenciáveis em comparação, eliminando a necessidade de lubrificação da geometria para se atingir um fluxo essencialmente elongacional. Durante o fluxo, o fundido é transformado de um estado isotrópico para um metaestado parcialmente orientado. A retenção da orientação das cadeiras macromoleculares é dependente das taxas de relativas de relaxamento e das mudanças de fase induzidas.

A Figura 3.27 apresenta os resultados encontrados para a viscosidade elongacional do PP, com e sem a utilização de lubrificantes na geometria no canal e com dois valores para ε_H .

Figura 3.27 – Viscosidade elongacional do PP com e sem a utilização de lubrificantes.



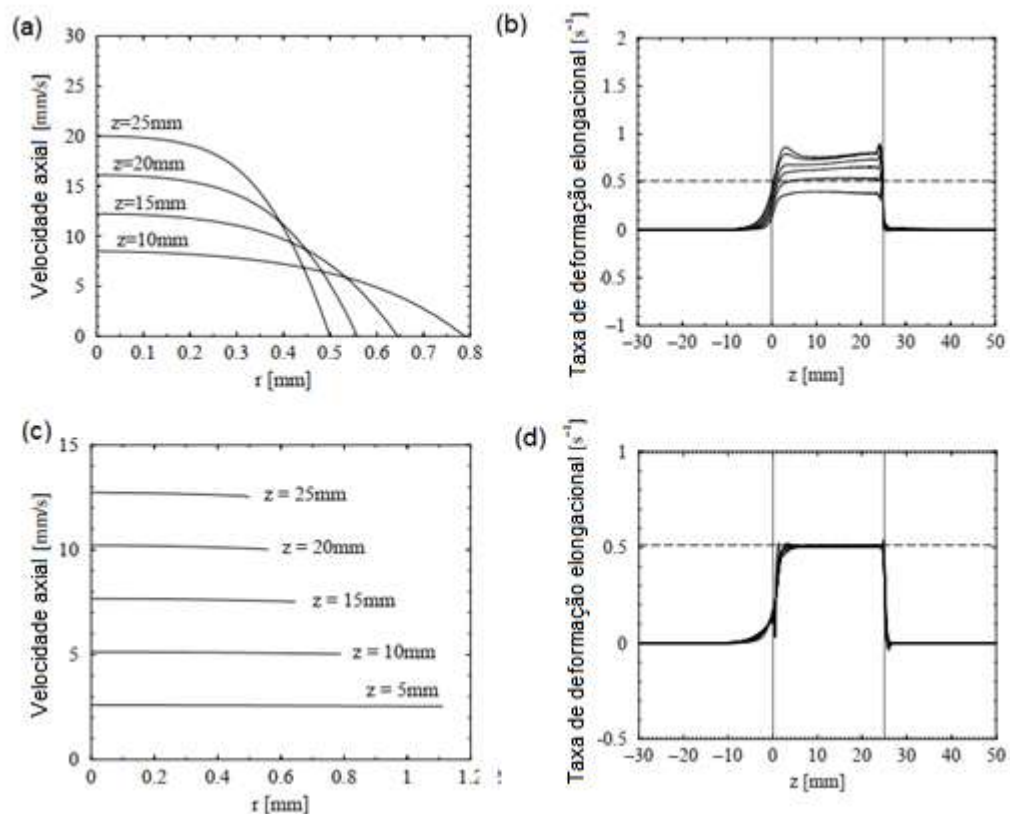
Fonte: Adaptado de [90].

Feigl et al. [91], investigaram o desenvolvimento teórico de *Collier, Romanoschi e Petrovan* [90] e reportaram uma grande concordância entre os dados experimentais obtidos por estes pesquisadores e os encontrados nos seus experimentos. Eles utilizaram simulação computacional para calcular os perfis de velocidades desenvolvidos nos canais hiperbólicos sob dois prismas diferentes.

No primeiro, não há escorregamento do fluido nas paredes do canal. A Figura 3.28(a) apresenta o perfil das velocidades axiais de um polietileno de baixa densidade (PEBD) em canais com $\varepsilon_H=6$ e $Q=10 \text{ mm}^3/\text{min}$ nesta situação. Segundo os pesquisadores, os resultados demonstram que a presença dos efeitos das tensões cisalhantes são notáveis em todo o canal. Isto negaria o fluxo livre de cisalhamento proposto por Collier e a geometria do canal hiperbólico não forneceria dados coerentes para determinação de η_e . A Figura 3.28(b) apresenta os valores encontrados para ε , com a linha tracejada apresentando o valor nominal calculado

para a geometria. Pode-se observar que, embora as linhas sejam paralelas e quase constantes, $\dot{\epsilon}$ não tem o mesmo valor em todas as linhas de fluxo no canal, aumentando com a distância radial.

Figura 3.28 – (a) perfis das velocidades axiais de PEBD sem escorregamento no canal hiperbólico; (b) taxas de deformação elongacional ao longo de diversas linhas de fluxo sem escorregamento na geometria do canal; (c) perfis das velocidades axiais de PEBD com escorregamento no canal hiperbólico; (d) taxas de deformação elongacional ao longo de diversas linhas de fluxo com escorregamento na geometria do canal.



Fonte: Adaptado de [91].

No segundo caso, coerente com as preposições de Collier, o fluido escorrega pela geometria após a entrada no canal hiperbólico. Os resultados são apresentados na Figura 3.28(c), que demonstram os perfis constantes da velocidade do fluido em função de r para diversas seções transversais axiais; e na Figura 3.28(d), que apresenta os valores uniformes de $\dot{\epsilon}$ encontrados para todas as distâncias radiais consideradas.

A partir dos dados considerados no segundo caso, os pesquisadores plotaram as curvas de viscosidade elongacional em relação a taxa de deformação, e compararam os resultados com o que a literatura apresenta para η_e calculada a partir de outras técnicas reológicas elongacionais. Os valores apresentaram uma correlação significativa, portanto, pode-se inferir que o fluxo no canal hiperbólico com geometria $R^2z = C$ é essencialmente livre de cisalhamento.

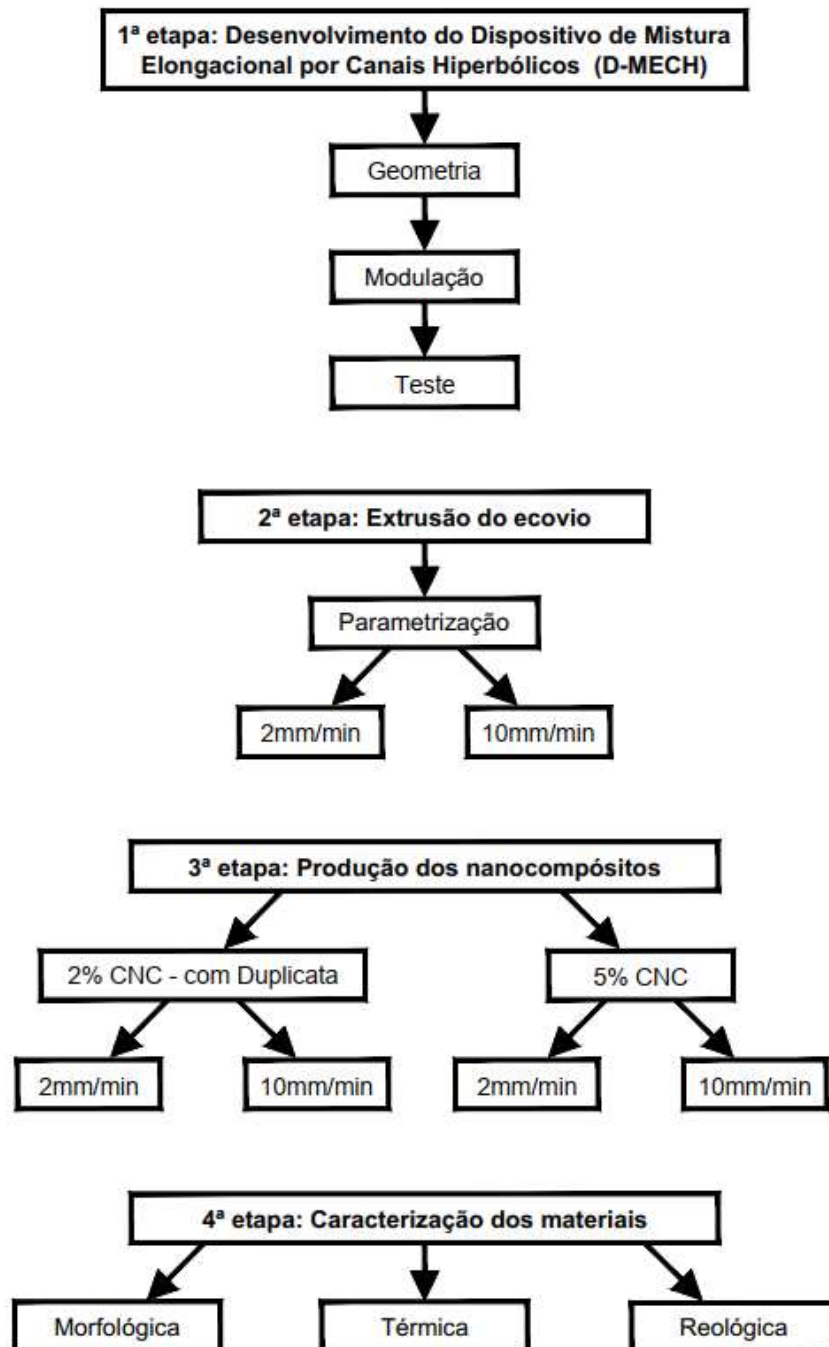
Outros artigos e pesquisas do grupo de estudos de Collier [92-99] avaliaram a viscosidade elongacional de outros polímeros com o auxílio do canal hiperbólico, validando ainda mais os resultados encontrados com o auxílio desta geometria. As taxas de deformação possíveis com o canal hiperbólico podem chegar a 10^4 s^{-1} dependendo o fluido, condições bem próximas a encontradas nas aplicações industriais.

Não foram encontrados artigos utilizando fluxo elongacional para dispersão de nanopartículas de celulose em matriz polimérica para comparação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma de etapas que foram desenvolvidas neste estudo para a obtenção e caracterização dos nanocompósitos.

Figura 4.1 - Fluxograma de desenvolvimento do projeto.



Fonte: Autor.

4.1 DISPOSITIVO DE MISTURA ELONGACIONAL POR CANAIS HIPERBÓLICOS

O projeto do dispositivo de mistura elongacional por canais hiperbólicos (D-MECH), desenvolvido para este estudo, foi elaborado a partir da geometria de reômetros capilares comerciais e dos equipamentos projetados por *Utracki et al.* [15], *Covas et al.* [82-89] e *Collier et al.* [90-95].

Para o desenvolvimento dos canais hiperbólicos foram adotados os critérios: raios dos canais utilizados por *Covas et al.* [82-88]: 4 mm e 0,5 mm; a quantidade de seções foi definida como 8, similar ao montado por *Nunes* [89] – 7 seções convergentes e divergentes e o último apenas convergente, por onde sai o filamento extrudado; o comprimento das meia-seções hiperbólicas foi estabelecido como 5 mm, e entre eles, um canal intermediário com 4 mm de raio e 3 mm de comprimento, para retirada das amostras para confecção dos corpos de prova para microscopia.

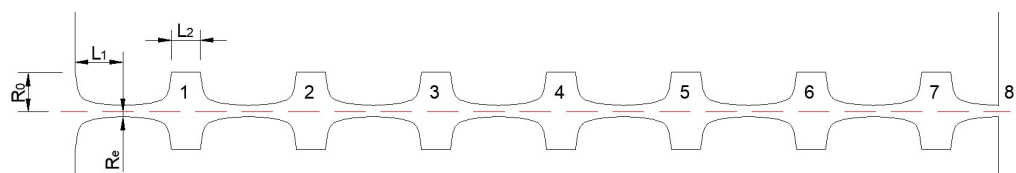
A geometria dos canais foi calculada a partir da Equação 3.12. Para o cálculo da *Hencky strain*, foi utilizada a Equação 3.19. A Tabela 4.1 apresenta a compilação dos dados de entrada e a Figura 4.2 ilustra a geometria resultante.

Tabela 4.1 - Geometria dos Canais Hiperbólicos.

R_0 (mm)	R_e (mm)	L_1 (mm)	L_2 (mm)	B	C	<i>Hencky Strain</i>
4,00	0,50	5,00	3,00	0,0794	1,2698	4,16

Fonte: Autor.

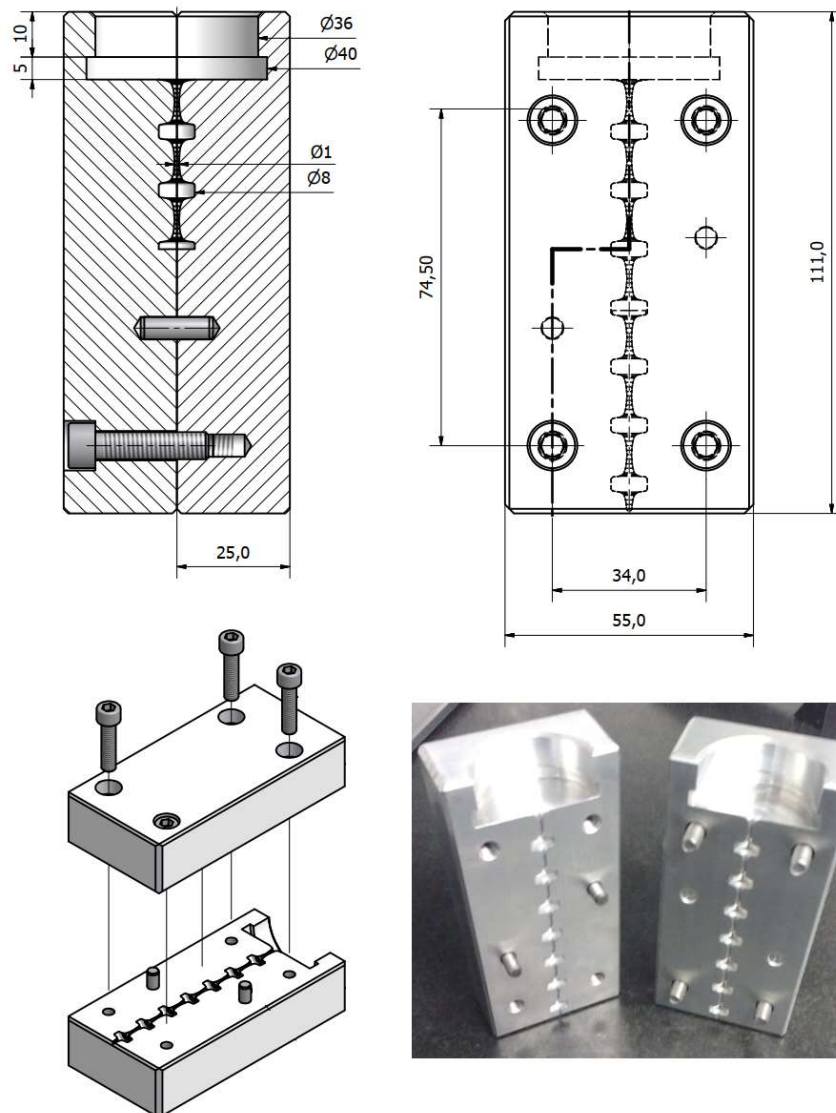
Figura 4.2 - Geometria dos Canais Hiperbólicos dividido por seções.



Fonte: Autor.

Com o objetivo de criar um dispositivo simples e de fácil montagem e desmontagem, o D-MECH foi construído como um molde bipartido em alumínio 7075 T651, e os canais hiperbólicos foram posicionados na parte central. Foi fabricado em torno CNC, acabamento com broca 0,7 mm e polimento com lixa d'água grana 1000. Foram instalados 2 pinos de alinhamento e 4 parafusos sextavados internos para fechamento. Um canal para acoplamento de um reservatório e de movimento do pistão foi posicionado na parte superior. A Figura 4.3 apresenta o dispositivo construído e seu projeto dimensional.

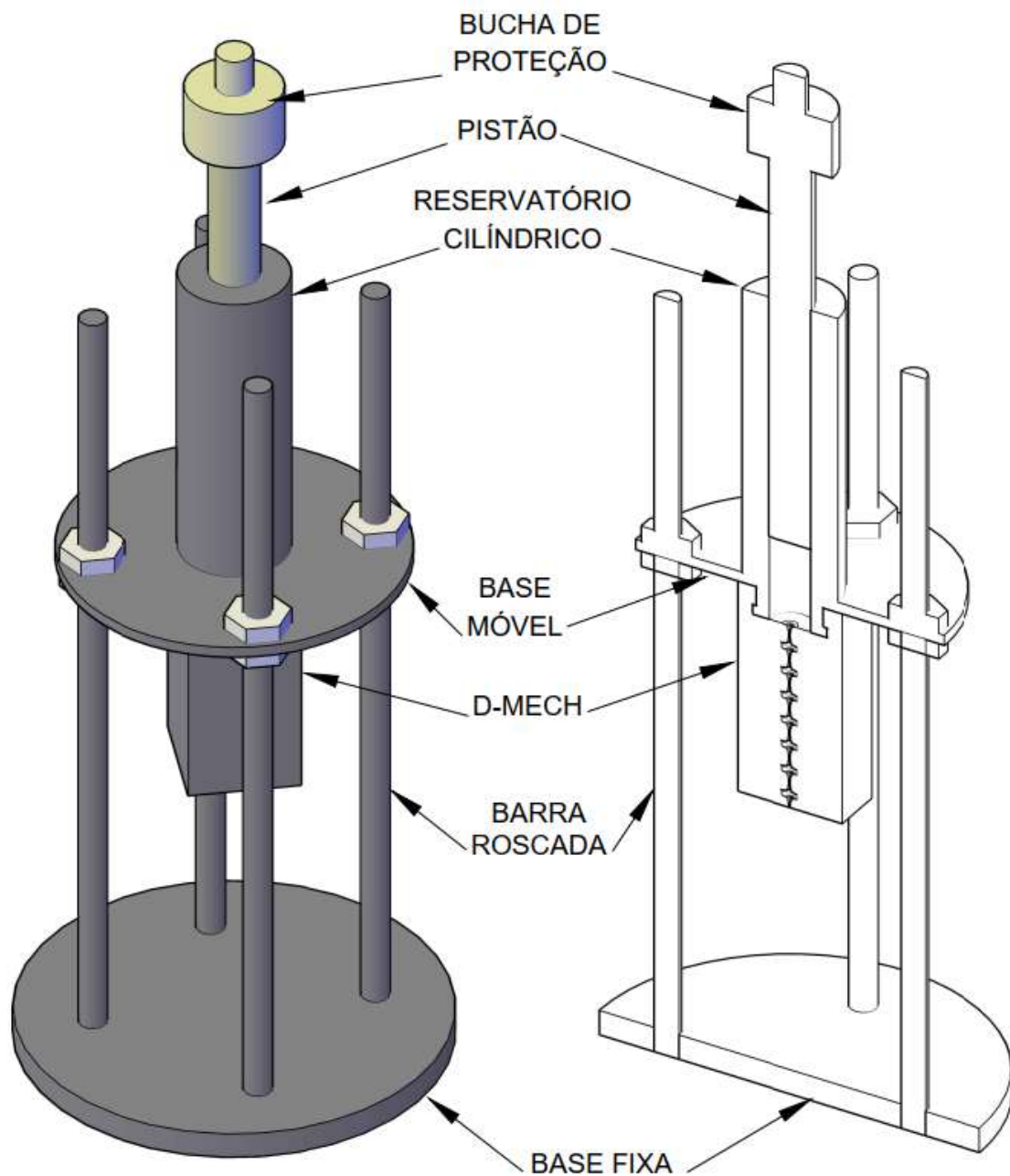
Figura 4.3 - Dimensional do D-MECH (medidas em milímetros).



Fonte: Autor.

O conjunto cilíndrico composto do reservatório, pistão e bases de suporte foi construído em aço inox AISI 304. A Figura 4.4. apresentada o conjunto completo do sistema construído.

Figura 4.4 - Conjunto completo do sistema construído.



Fonte: Autor.

O reservatório cilíndrico possui 23,1 mm de diâmetro interno, 50,8 mm de diâmetro externo, 200,0 mm de comprimento e um canal inferior com rebaixo de encaixe com o D-MECH, para posicionamento de uma junta de união em papelão hidráulico e travamento das partes. O interno do cilindro foi polido com lixa d'água grana 600. O pistão possui 23,0 mm de diâmetro, 250,0 mm de comprimento, acabamento polido com lixa d'água grana 600 e conexão rosca macho BSP 1/2".

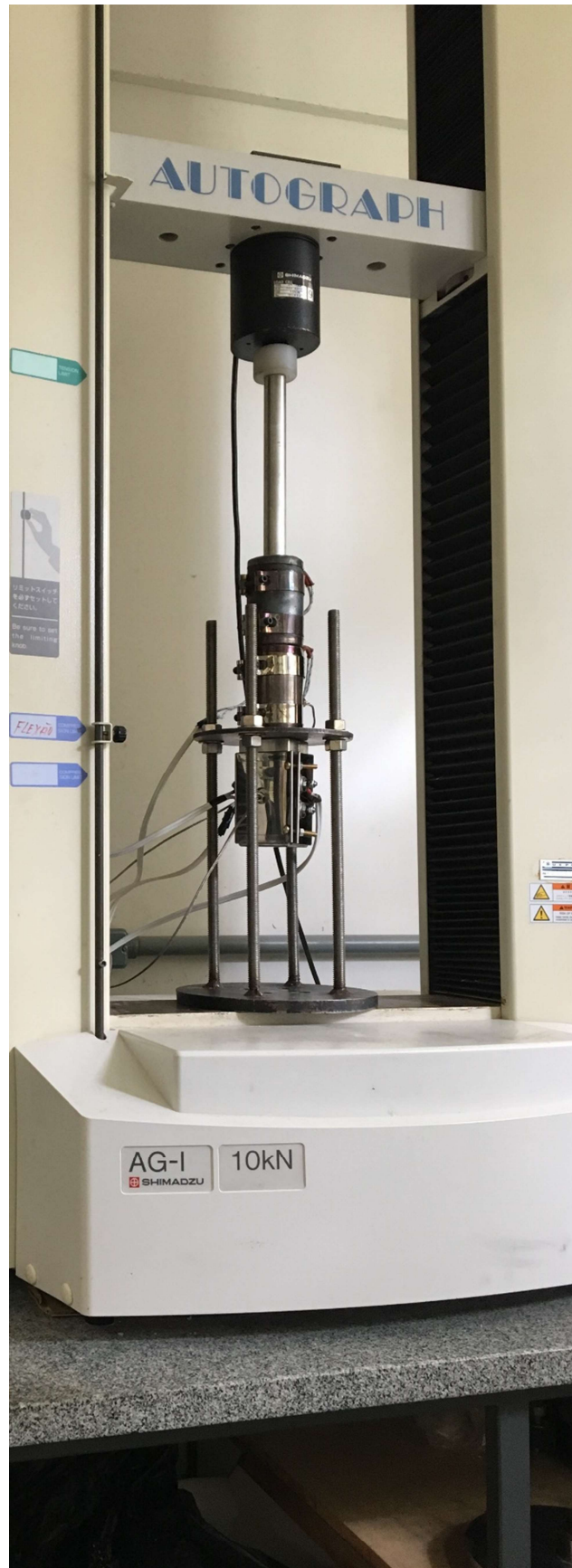
Para aquecimento do reservatório cilíndrico e do D-MECH, foram adquiridas resistências elétricas de mica, tipo coleira, sob medida, de 500 W de potência cada. Para operação, todo o conjunto apresentado na Figura 4.4 foi posicionado na base da máquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu Autograph AG-I, localizado no laboratório de ensaios mecânicos do DEMA-UEPG. O pistão foi encaixado no seu cabeçote móvel.

Adicionalmente, foi construída uma bucha de proteção em nylon 6 para ligação entre o pistão e o cabeçote móvel da máquina universal de ensaios. Esta bucha teve o objetivo de reduzir a transmissão de energia térmica das resistências para o sensor de força localizado no cabeçote móvel, e servir como freio de fim de curso do pistão, evitando sobrecarregar a célula de carga, que é de 10 kN.

O cabeçote móvel da máquina universal de ensaios, operando em modo compressão, permite obter velocidades constantes durante o avanço do pistão, e a célula de carga possibilita a avaliação precisa da força exercida no material fundido. A velocidade constante e a força registrada durante o ensaio são parâmetros indispensáveis na análise das pressões desenvolvidas durante o processo de extrusão. A Figura 4.5 apresenta o sistema instalado na máquina universal de ensaios.

Para controle de temperatura das partes aquecidas, foram utilizados dois controladores digitais de temperatura independentes: um para o reservatório cilíndrico e outro para o D-MECH. Termopares tipo K com rosca NPT macho foram posicionados no centro do D-MECH e no centro do reservatório cilíndrico, permitindo uma medição confiável da temperatura.

Figura 4.5 - Conjunto montado sob o cabeçote móvel da máquina universal de ensaios.



Fonte: Autor.

4.2 MATERIAIS

A matriz polimérica utilizada neste estudo é o ecovio® F2224. O F2224 é uma blenda de PBAT/PLA contendo 55% em massa de PBAT Ecoflex® F BX 7011, da BASF, com 44% de unidades BT por mol; e 45% em massa de PLA Natureworks *grade* 4042D, constituído de 92% de unidades de L-lactideo e 8% de D-lactideo.

Como reforço particulado foi utilizada a celulose nanocristalina (CNC) fornecida pela Celluforce.

Para facilitar a incorporação do CNC, o ecovio foi micronizado por moagem criogênica com malha de 200 *mesh* no DEMa-UFSCAR.

4.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.3.1 Teste do conjunto e parametrização de processamento

Para teste do conjunto construído e determinação dos parâmetros de processamento na produção dos filamentos de nanocompósitos, diversos ensaios foram realizados. Empiricamente, foi verificado que a velocidade de 2mm/min de avanço do cabeçote móvel foi a menor capaz de extrudar um filamento contínuo e plastificado de ecovio puro e de ecovio com 2% em massa de CNC. A velocidade máxima permitida pela célula de carga nas condições testadas foi de 12 mm/min, com uma força registrada de 873 kgf.

Foram adotadas duas velocidades de avanço do cabeçote móvel para este estudo: 2 mm/min e 10 mm/min. A velocidade de 10mm/min permitiu trabalhar com uma margem de segurança operacional da célula de carga. A partir destas informações, e com os dados da geometria do D-MECH, foram calculadas as vazões do sistema, a partir da equação 3.6, e as taxas de deformação elongacional, a partir da equação 3.21. Os dados são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Velocidades adotadas e vazão e taxa de deformação alongacional obtidas.

Velocidade do Pistão (mm/min)	Vazão (mm ³ /s)	Taxa de Deformação Alongacional (s ⁻¹)
2,00	13,83	3,47
10,00	69,17	17,34

Fonte: Autor.

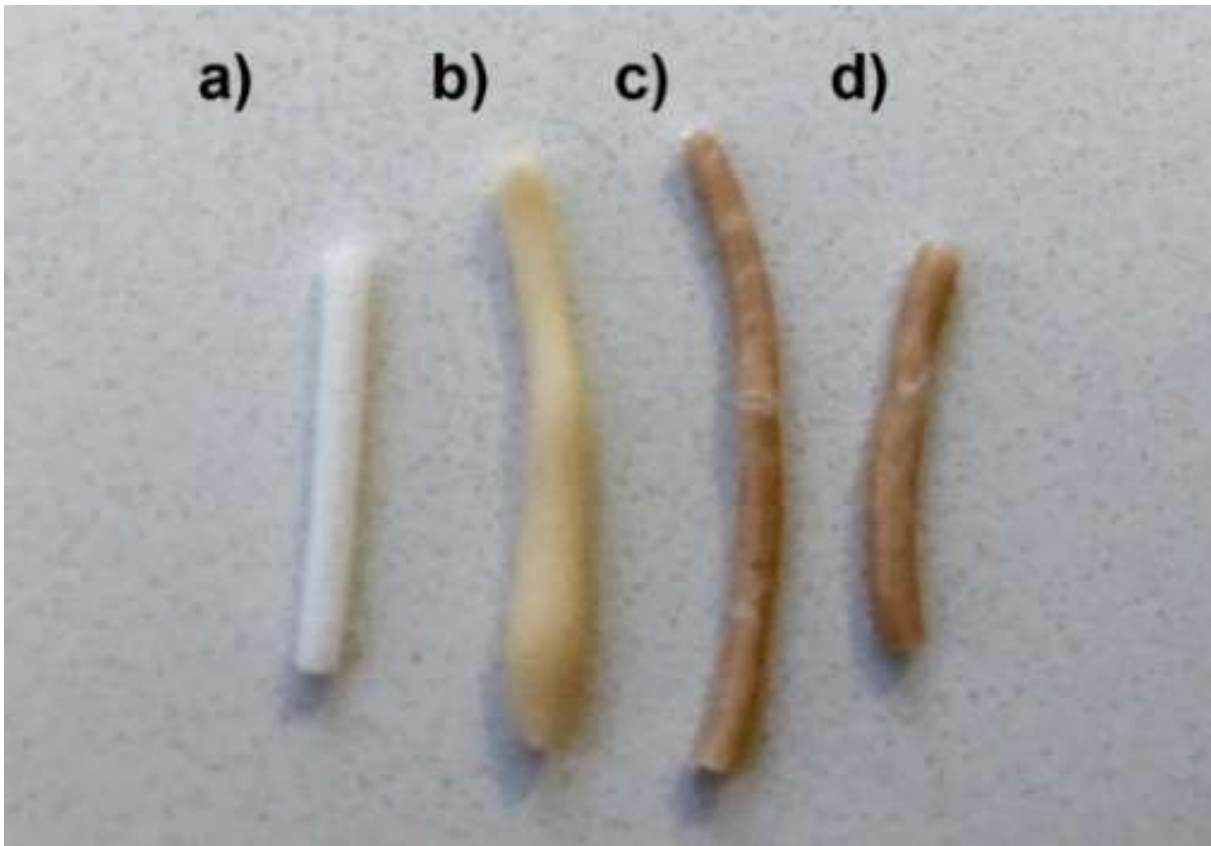
Temperaturas de processamento variando entre 160 °C (5°C acima da T_m do PLA) e 200 °C foram testadas. Adicionalmente, foram avaliados tempos de pré-aquecimento dos materiais no reservatório cilíndrico e os tempos máximos de residência de processo, para análise visual dos filamentos extrudados e de possíveis degradações térmicas do CNC.

Empiricamente foi verificado que a temperatura de 175 °C foi a menor que conseguiu extrudar um filamento plastificado e sem defeitos visuais perceptíveis, como manchas superficiais e marcas de fluxo. A literatura apresenta esta temperatura como a mais comumente utilizada para o processamento do PLA [33].

Quanto maior o tempo de pré-aquecimento do ecovio micronizado dentro do reservatório cilíndrico, menor a formação de bolhas de ar nos filamentos. Porém, após aproximadamente 15 minutos de tempo de residência total à 175 °C, os filamentos de ecovio com CNC começaram a amarelar durante a extrusão, sinalizando degradação termomecânica superficial da CNC. Também foi verificado que na temperatura de 200 °C, independentemente do tempo total de residência, havia amarelamento do filamento contendo CNC. A Figura 4.6 apresenta alguns filamentos extrudados à 175 °C com diferentes tempos totais de residência.

Foi adotada como temperatura de processamento 175 °C, tanto para o reservatório cilíndrico quanto para o D-MECH. Como tempo de pré-aquecimento dos materiais foi estabelecido 5 minutos. A quantidade máxima de material colocado no reservatório cilíndrico foi tal que o tempo total dos processos de extrusão realizados com CNC, independentemente da velocidade do pistão, não ultrapassasse 15 minutos.

Figura 4.6 – filamentos com 98 % em massa de ecovio e 2% de CNC extrudados à 175 °C com os tempos totais de residência: a) 10 min; b) 20 min; c) 25 min; d) 30 min.



Fonte: Autor.

As proporções, em massa, de CNC incorporadas no ecovio foram estabelecidas como 2 e 5%. Os valores selecionados condizem com a literatura disponível [37, 68, 69, 73, 74]. A Tabela 4.3 apresenta uma compilação dos dados e condições de processo adotados para o experimento.

Tabela 4.3 - Condições de processo adotados para o experimento.

Parâmetro	Valor
Velocidade do cabeçote	2 mm/min e 10 mm/min
Temperatura Reservatório	175 °C
Temperatura D-MECH	175 °C
Tempo de Pré-Aquecimento	5 min
Proporções em Massa de CNC	2 % e 5%
Tempo Máximo Total de Processo	15 min

Fonte: Autor.

4.3.2 Procedimento de produção dos filamentos de nanocompósitos

Quantidades suficientes de ecovio micronizado e de CNC foram colocados em copos de borosilicato e deixados em estufa por 24 horas à 70 °C para remoção da umidade residual antes do processamento. Logo após a retirada do material da estufa, o CNC foi adicionado ao copo contendo o ecovio e uma mistura mecânica inicial por agitação manual foi feita.

Com o D-MECH posicionado sob a máquina universal de ensaios mecânicos, as resistências instaladas e ligadas aos controladores digitais de temperatura, os termopares posicionados, o pistão acoplado no cabeçote móvel e as partes aquecidas a 175 °C, a pré-mistura de ecovio e CNC foi adicionada ao reservatório cilíndrico e deixado para aquecimento em estado quiescente por 5 minutos. Logo após o avanço do cabeçote foi acionado. Um copo foi posicionado sob o D-MECH para coletar os filamentos extrudados.

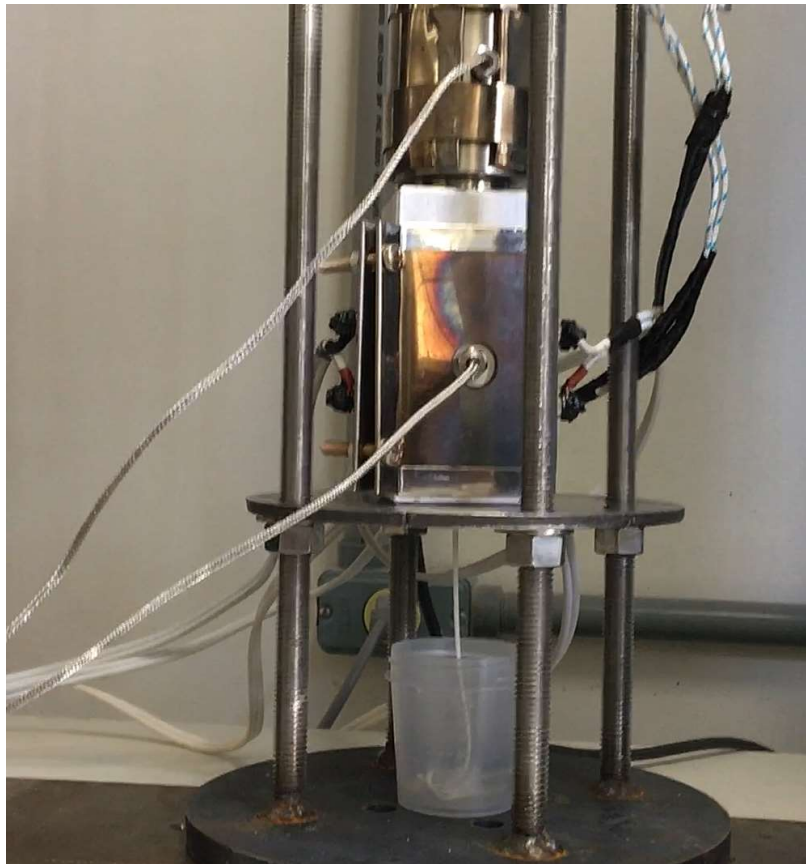
A aquisição dos dados da extrusão foi realizada pelo software Trapezium da Shidmadzu. A Figura 4.7 apresenta a extrusão do compósito com 5% de CNC a 2mm/min.

Além das proporções de 2% e 5% de CNC, foram extrudados filamentos de ecovio puro a 2 mm/min e 10 mm/min para comparação. Uma compilação dos

processamentos realizados e as proporções em massa dos materiais constituintes é apresentada abaixo:

- Compósito com 98% ecovio e 2% CNC a uma velocidade de 2mm/min (2-2);
- Compósito com 98% ecovio e 2% CNC a uma velocidade de 10 mm/min (2-10);
- Compósito com 95% ecovio e 5% CNC a uma velocidade de 2mm/min (5-2);
- Compósito com 95% ecovio e 5% CNC a uma velocidade de 10mm/min (5-10);
- Ecovio puro a uma velocidade de 2 mm/min (0-2);
- Ecovio puro a uma velocidade de 10 mm/min (0-10).

Figura 4.7 - Processo de extrusão do filamento de compósito com 5 % de CNC a 2 mm/min.



Fonte: Autor.

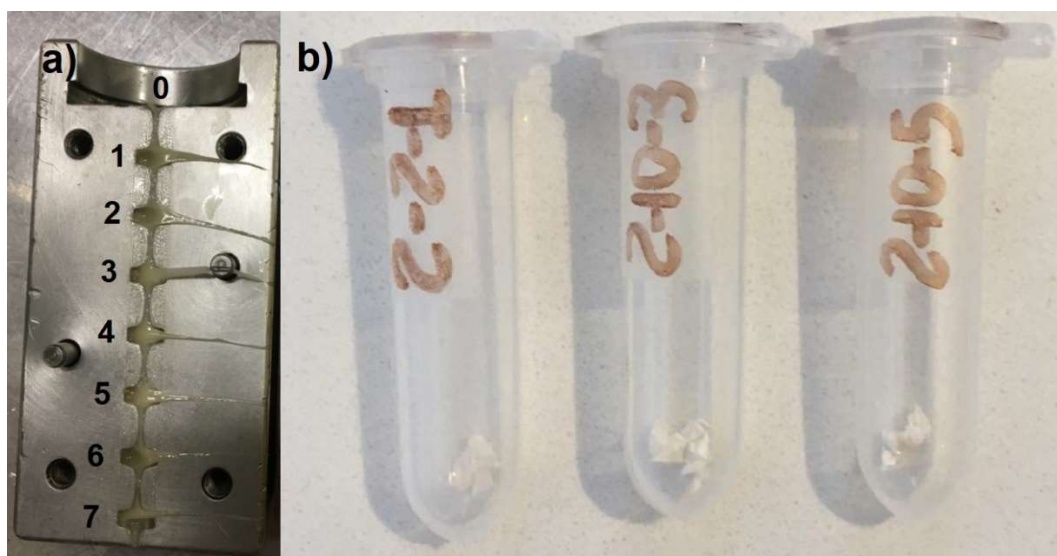
Imediatamente após o final do curso do pistão, todo o sistema foi desligado e rapidamente desmontado para arrefecimento e coleta do material presente nos canais internos, para análise morfológica. A desmontagem do D-MECH foi efetuada sobre uma superfície fria de granito, para acelerar o resfriamento e congelamento da morfologia, a fim de preservar ao máximo o estado de dispersão original da CNC.

Com o auxílio de uma espátula de aço inox, o material presente nos 7 canais intermediários ao hiperbólicos, além do anterior ao primeiro canal convergente, foi coletado, armazenado em micro tubos tipo *ependorf* de 2 ml e catalogado de acordo sua posição no fluxo, conforme apresentado na Figura 4.8. Também foram coletadas amostras do filamento extrudado.

Após esta etapa, as partes do conjunto que tiveram contato com o ecovio foram limpas com clorofórmio antes de uma nova utilização. A junta de vedação de papelão hidráulico foi substituída após cada uso.

Com o objetivo de demonstrar a reprodutibilidade dos gráficos de força durante o processamento, os compósitos 2-2 e 2-10 foram produzidos em duplicata e comparados.

Figura 4.8 - a) D-MECH após desmontagem para coleta de material nos canais; b) materiais acondicionados em micro tubos.



Fonte: Autor.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Reometria de placas paralelas

A caracterização reológica foi realizada a partir de corpos de prova produzidos dos 4 filamentos de compósitos extrudados e dos 2 de ecovio puro, com o reômetro oscilatório Discovery Hybrid Rheometer DHR-2 da TA Instruments, instalado no laboratório do C-LABMU-UEPG. Foram utilizadas placas paralelas de 25 mm de diâmetro, distância de trabalho de 1 mm, taxa de deformação controlada e atmosfera de nitrogênio. Inicialmente foi efetuada uma varredura de frequência entre 0,005 e 600 rad/s à 175 °C no filamento 5-2 para determinação do limite de viscoelasticidade linear. A frequência angular avaliada para os demais foi de 0,1 a 600 rad/s (1,0 a 7.500,0 s⁻¹) e a temperatura de trabalho foi de 175 °C.

4.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi realizada na CNC para avaliação da degradação térmica do material. Inicialmente, a CNC foi colocada em copo de alumínio e deixado em estufa por 24 horas à 80 °C para remoção da umidade residual. O ensaio foi realizado no equipamento de TG/DTA/DSC Labsys EVO, da Setaram Instrumentation, instalado no C-LABMU-UEPG. O material foi acondicionado em cadinho de alumínio não hermético e o ensaio foi conduzido sob atmosfera de argônio e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O aquecimento foi de 21 °C à 700 °C.

4.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de DSC foi realizada em corpos de prova retirados dos 4 filamentos de compósitos e dos 2 filamentos de ecovio puro. Também foram produzidos corpos de prova a partir do ecovio virgem e de filamentos de ecovio obtidos sob as seguintes condições de processo: 175 °C, 2 mm/min e 10 min de tempo total de residência de processo; e 175 °C, 2 mm/min e 30 min de tempo total de residência de processo. Os

ensaios foram realizados com o equipamento DSC 60 da Shimadzu, instalado no laboratório de análises térmicas do DEMA-UEPG. Os materiais ensaiados foram acondicionados em cadinhos de alumínio não hermético e passaram por dois ciclos de aquecimento/resfriamento à taxa constante de 10 °C/min e com isoterma à 210 °C por 5 minutos entre as etapas. Para os dois ciclos, a rampa de aquecimento foi de 21 °C à 210 °C e de resfriamento, 210 °C à 21 °C, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 50 ml/min. A T_g do PBAT, presente na faixa de -40 °C, não foi avaliada.

4.4.4 Microscopia ótica de luz transmitida

A avaliação da evolução morfológica dos materiais coletados no D-MECH foi realizada por microscopia ótica de luz transmitida em lâminas de vidro contendo filmes 4 µm de espessura produzidos por microtomia. Foram avaliadas também lâminas de 4 µm de espessura extraídas a partir de pellets de ecovio virgem e lâminas contendo CNC. As imagens foram capturadas com o microscópio ótico de luz polarizada Olympus BX51, equipado com uma câmera Olympus QColor 3 e o software de aquisição Olympus Stream Essential no laboratório de caracterização microestrutural do DEMA-UEPG. As foram imagens obtidas sob luz transmitida, com lentes polarizadoras e em ampliações de 50x, 100x, 200x e 500x. O tratamento das imagens foi realizado com o software imageJ.

4.4.5 Microtomia

A clivagem, inclusão e microtomia das amostras para fabricação dos corpos de prova foi executada pelo Centro Técnico Histopatológico de Curitiba. Antes da clivagem, as amostras foram resfriadas em nitrogênio líquido para evitar deformações plásticas no polímero.

Antes da blocagem em parafina fundida a 65 °C, os materiais foram resfriados novamente em nitrogênio líquido, a fim evitar alterações morfológicas nos compósitos.

Após a inclusão, os blocos foram resfriados em placas refrigeradas para solidificação da parafina.

Os cortes foram feitos com o micrótomo rotativo manual American Optical 820. Antes da microtomia, os blocos ficaram sobre placas refrigeradas à 5 °C por um tempo mínimo 15 minutos, para evitar deformações plásticas do compósito durante o corte. Os filmes obtidos foram colocados entre lâminas de vidro e armazenados em container refrigerado.

4.4.6 Avaliação da dispersão de nanocargas em matrizes poliméricas

A dispersão de reforços nanoparticulados presentes em compósitos obtidos por processos de termomoldagem é geralmente assimétrica [83]. Como um indicador geral, o nível de dispersão pode ser considerado como inversamente proporcional a razão entre a área total dos aglomerados e a área total analisada. Quanto menor a razão de área, menos aglomerados de partículas estão presentes e melhor foi a dispersão.

A razão de área (A_r) é a fração percentual da área analisada do compósito ocupada por partículas e aglomerados, e é calculada como a razão entre a soma das áreas de n partículas e aglomerados mensurados ($\sum A_n$) e a área total analisada (A_T), conforme apresentado na Equação 4.1.

$$A_r(\%) = \frac{\sum A_n}{A_T} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.1})$$

Uma representação estatística detalhada da dispersão do reforço nanoparticulados pode ser obtida a partir do percentual de aglomerados de determinado intervalo de tamanho em relação ao total ($X_{[i,ii]}$), e a frequência percentual cumulativa para intervalos crescentes de área de aglomerados ($F_{[i,ii]}$) [82-89]. As Equações 4.2 e 4.3 apresentam estes índices.

$$X_{[i,ii]}(\%) = \frac{A_{[i,ii]}}{\sum_{i=1}^n A_{[i,ii]}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.2})$$

$$F_{[i,ii]}(\%) = \frac{\sum_{i=1}^{ii} A_{[i,ii]}}{\sum_{i=1}^n A_{[i,ii]}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.3})$$

Onde $A_{[i,ii]}$ representa o intervalo de áreas avaliado. Representações mais simples, como o número de aglomerados por unidade de área (N) e tamanho médio dos aglomerados (M) também auxiliam na avaliação da dispersão.

4.4.7 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

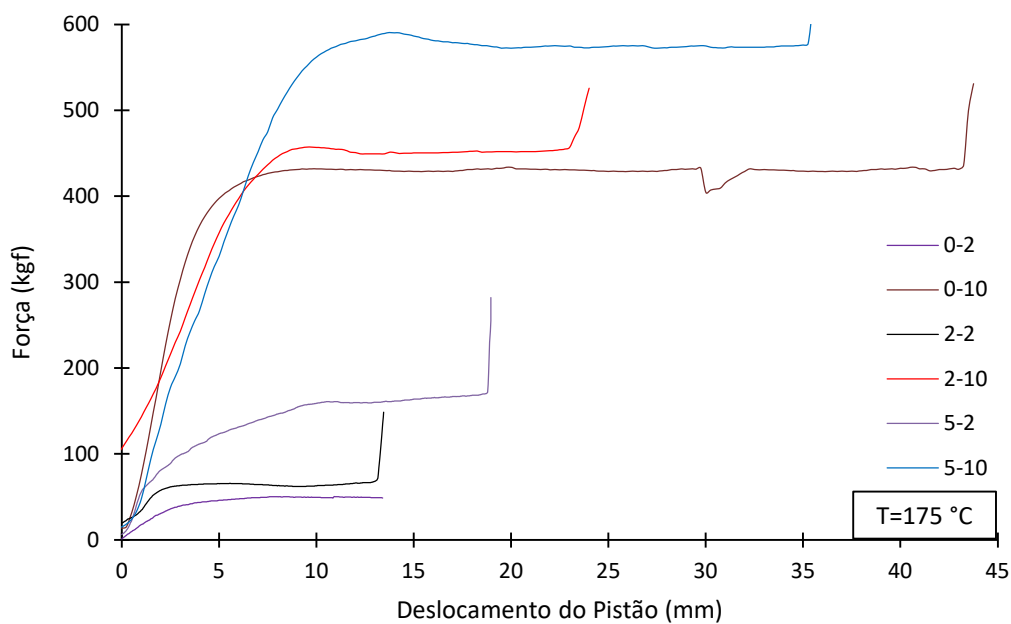
A avaliação da interface entre a matriz polimérica e o CNC foi realizada nos filmes produzidos para a microscopia ótica e em corpos de prova obtidos por fratura criogênica dos filamentos extrudados. A obtenção das imagens foi realizada no microscópio eletrônico de varredura Vega 3, da Tescan, e no microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG) Mira 3, da Tescan, instalados no C-LABMU-UEPG. A tensão de aceleração foi de 15kV e o modo de utilização foi a obtenção de imagens por elétrons secundários.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DA EXTRUSÃO

A evolução da força desenvolvida no pistão durante as extrusões dos materiais é apresentada na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Gráfico de força realizada no pistão durante as extrusões (%CNC - mm/min)



Fonte: Autor.

A Figura 5.1 mostra que há um grande aumento da força aplicada nos momentos iniciais do avanço do pistão, para todas as extrusões. Como o material sofre uma compressão e é forçado a fluir pelos canais com menor diâmetro que o reservatório, este aumento na força era esperado. Após o material fundido começar a sair pelo último canal hiperbólico convergente, formando o filamento, a força tendeu a estabilizar, ocorrendo, inclusive, uma pequena redução, conforme evidenciado na curva da extrusão 5-10 (5% CNC – 10 mm/min) entre 15 e 20 mm de deslocamento do pistão.

O aumento na força apresentado no final das curvas indica o final de curso do pistão e encerramento da extrusão. O aumento abrupto refere-se ao contato metálico entre o pistão e o D-MECH, que levava à interrupção do experimento, seja por acionamento manual ou por atingir o limite de segurança programado no software do equipamento.

Durante o período de extrusão dos materiais, a força exercida estabiliza, com pequenas variações ocorrendo apenas em função peso do filamento enquanto sai verticalmente do molde sem restrições. A redução da força no deslocamento do pistão durante a extrusão 0-10 (0% CNC – 10 mm/min), no momento 30 mm, refere-se a presença de uma bolha de ar no material.

Fica evidente nas curvas apresentadas que, quanto maior a velocidade do pistão, maior também foi a força exercida durante a extrusão. A mesma comparação vale para a quantidade de CNC presente. Quanto maior a fração mássica de CNC no nanocompósito, maior a força necessária para extrusão dos filamentos.

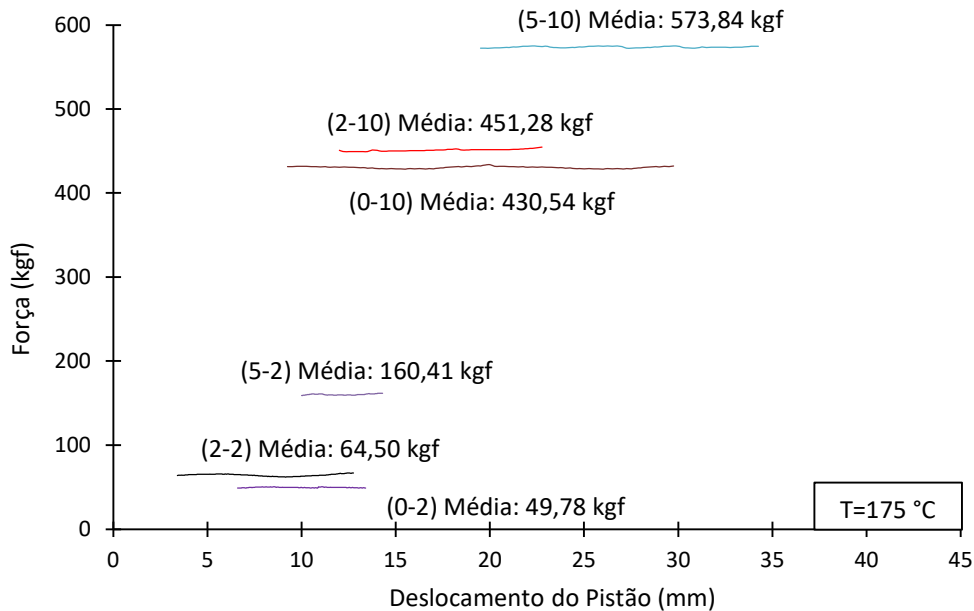
Já é sabido que a celulose é um agente espessante [4] e, pelos dados apresentados na Figura 5.1, pode-se inferir que a presença de CNC aumentou a viscosidade do sistema em relação à matriz polimérica pura. Os resultados das caracterizações reológicas apresentados no item 5.3 permitem analisar melhor tal suposição. A Figura 5.2 apresenta apenas a curva de força na região estável da extrusão e a Tabela 5.1 apresenta a pressão calculada no reservatório cilíndrico durante nestes momentos.

A fim de verificar a reprodutibilidade dos valores encontrados para a força durante a extrusão dos materiais com o D-MECH, e consequentemente validar os resultados apresentados na Figura 5.1, os compósitos 2-5 (2% CNC – 5 mm/min) e 2-10 (2% CNC – 10 mm/min) foram extrudados em duplicata. As curvas obtidas para estas extrusões são apresentadas na Figura 5.3. Os itens com sufixo D na legenda correspondem às duplicatas.

É possível perceber na Figura 5.3 que, embora a curva inicial de aumento de força no pistão tenha sido diferente nas duplicatas, inclusive com a presença de uma bolha

de ar no momento 10 mm da curva 2-10-D, a força exercida na região estável da extrusão é muito similar, e a variação da força média medida foi inferior a 2%.

Figura 5.2 - Força na região estável da extrusão (% CNC – mm/min).



Fonte: Autor.

Tabela 5.1 - Pressão calculada para as extrusões.

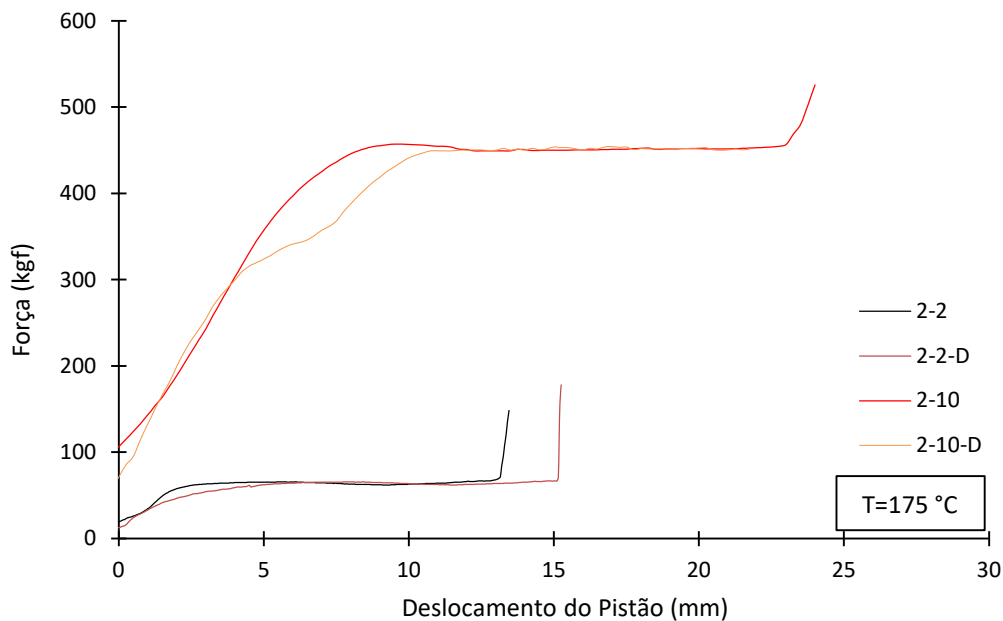
Extrusão	Força Média na Região Estável da Extrusão (kgf)	Ø do Pistão (cm)	Pressão Calculada (kgf/cm ²)
0-2	49,78	2,30	11,98
0-10	430,54	2,30	103,63
2-2	64,50	2,30	15,52
2-10	451,28	2,30	108,62
5-2	160,41	2,30	38,61
5-10	573,84	2,30	138,12

Fonte: Autor.

A Figura 5.4 apresenta a reta de tendência plotada a partir dos dados apresentados na Tabela 5.1. Embora seja necessária uma quantidade maior de

extrusões a diferentes velocidades de avanço do pistão para validar esta reta de tendência, pode-se verificar, com os dados disponíveis, que as inclinações das retas plotadas são similares, com o deslocamento vertical dependendo da quantidade de CNC presente no compósito.

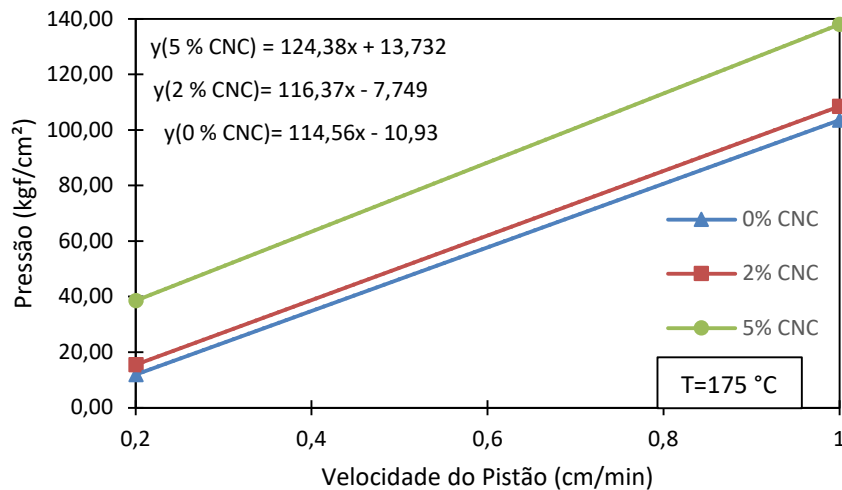
Figura 5.3 - Gráfico de força das duplicatas (% CNC – mm/min).



Fonte: Autor.

A Tabela 5.2 apresenta o diâmetro médio dos filamentos extrudados para as diferentes quantidades de CNC e para as duas velocidades utilizadas. Os valores representam uma média de 5 medições realizadas em pontos diferentes do comprimento do filamento extrudado durante a região estável de força no pistão. Como o diâmetro de saída na última seção convergente é de 1 mm, o valor para a razão de inchamento é igual ao diâmetro do filamento apresentado.

Figura 5.4 - Retas de tendência para as pressões durante a extrusão.



Fonte: Autor.

Tabela 5.2 - Diâmetro médio dos filamentos extrudados.

Extrusão	Ø do Filamento Extrudado (mm)
0-2	1,7
0-10	1,8
2-2	1,7
2-10	2,3
5-2	2,4
5-10	2,7

Fonte: Autor.

Pode-se perceber, pelos valores apresentados, que o inchamento do filamento depende tanto da velocidade do pistão quanto da quantidade de CNC presente, embora com os dados disponíveis não foi possível estabelecer uma correlação entre eles.

A partir dos dados fornecidos na Figura 5.1 e sabendo que o tempo de pré-aquecimento do material no reservatório cilíndrico foi de 5 min, pode-se calcular o

tempo de residência total da última seção de filamento de compósito a sair do D-MECH antes do final do curso do pistão. Estes dados são apresentados na Tabela 5.3.

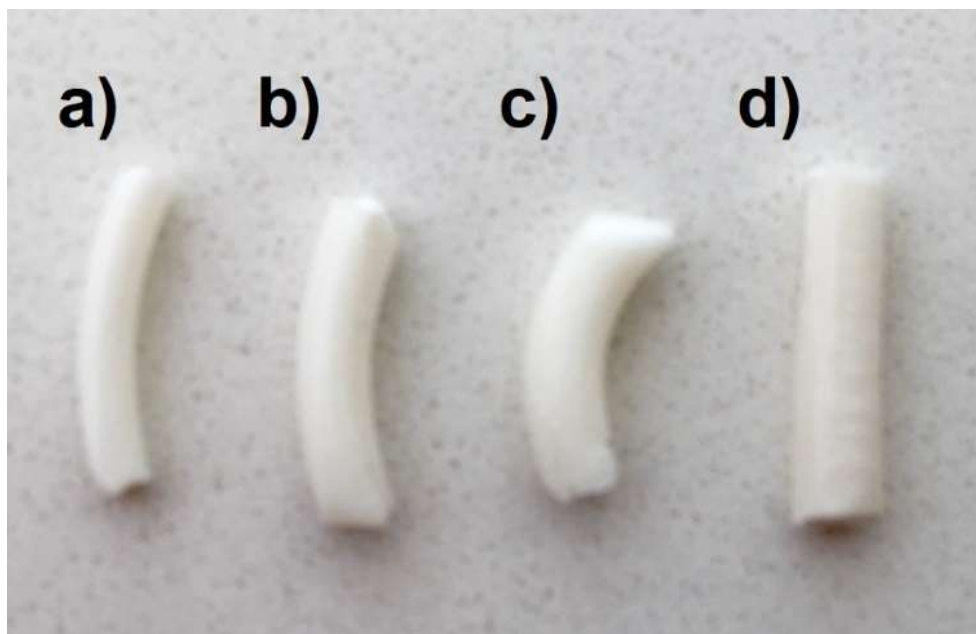
Tabela 5.3 - Tempo total do processo de extrusão.

Extrusão	Avanço Total do Pistão (mm)	Tempo Total de Extrusão (min)	Tempo Total do Processo (min)
2-2	18,45	9,2	14,0
2-10	43,00	4,3	9,3
5-2	19,00	9,5	14,5
5-10	40,00	4,0	9,0

Fonte: Autor.

Conforme planejado, nenhuma extrusão teve o tempo total acima de 15 minutos. A Figura 5.5 apresenta seções dos filamentos de compósitos extrudados.

Figura 5.5 - Filamentos de compósitos: a) 2% CNC – 2 mm/min -2; b) 2% CNC – 10 mm/min; c) 5% CNC – 2 mm/min; d) 5% CNC – 10 mm/min.



Fonte: Autor.

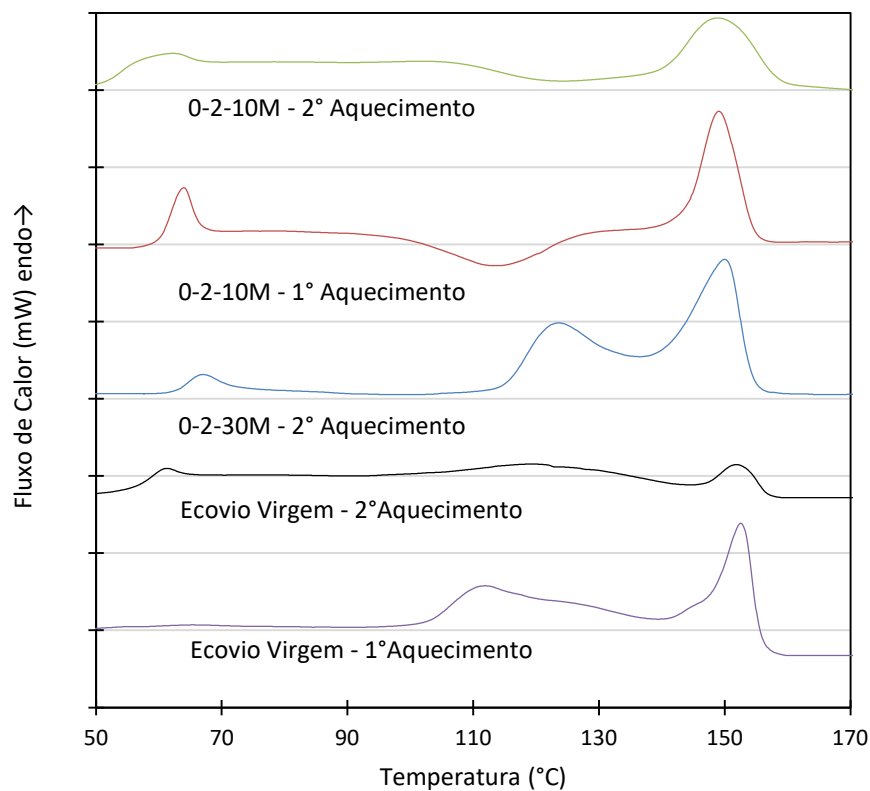
É possível perceber pela Figura 5.5 que não houve amarelamento dos filamentos contendo CNC.

5.2 ANÁLISE TÉRMICA

5.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 5.6 apresenta as curvas de DSC obtidas para os filamentos de ecovio extrudado e do ecovio virgem. Os sufixos 10M e 30M correspondem aos tempos de residência total dos materiais durante o processamento.

Figura 5.6 - DSC dos filamentos de ecovio extrudados e de ecovio virgem (% CNC – mm/min).



Fonte: Autor.

Para a curva do primeiro aquecimento do ecovio virgem, não é observada uma alteração significativa na linha base na faixa dos 60 °C, que é a temperatura de T_g do

PLA. Isto pode estar relacionado com os parâmetros de produção utilizados neste *grade* de ecovio. Entretanto, é possível verificar um grande pico endotérmico próximo à 110 °C, com entalpia (ΔH) de 7,4 J/g, referente ao T_m do PBAT, com a alteração na linha de base visível próximo à 145 °C. Na faixa de 150 °C aparece o T_m do PLA, com ΔH de 9,5 J/g. Os picos endotérmicos a 110 e 150 °C correspondem, respectivamente, a fusão dos domínios cristalinos do PBAT e PLA [21].

Na curva do segundo aquecimento do ecovio virgem é aparente a mudança da linha de base à 60 °C, e a mudança na linha de base após 110 °C é sutil. Diferentemente do primeiro aquecimento, à 150 °C o pico endotérmico referente à T_m do PLA é pequeno (ΔH de 2,0 J/g). Este comportamento está de acordo com o reportado pela literatura para o processo lento de desenvolvimento de domínios cristalinos no PLA com massa molar média muito alta, principalmente em estado quiescente [21].

No primeiro aquecimento do 0-2-10M (0% CNC – 2 mm/min – 10 min residência), identifica-se um pico endotérmico à 60 °C (ΔH de 1,6 J/g), que não está presente na curva do segundo aquecimento. Ele provavelmente refere-se à relaxação entálpica sofrida pelas regiões amorfas do PLA durante a T_g . A relaxação entálpica pode ter origem na conformação orientada das regiões amorfas das cadeias de PLA durante o resfriamento dos filamentos extrudados, após a passagem pelos canais convergentes. A literatura reporta também que a presença de um pico endotérmico nesta faixa de temperatura pode estar relacionada com a despolimerização das cadeias de PLA em razão da energia térmica [21].

Comparando o pico a endotérmico à 150 °C do segundo aquecimento do 0-2-10M (ΔH de 5,9 J/g) com o do segundo aquecimento do ecovio virgem (ΔH de 2,0 J/g), é possível perceber que houve um aumento significativo na sua altura e, conseqüentemente, da quantidade de domínios cristalinos presentes, sinalizando a redução da massa molar média do PLA. No segundo aquecimento do 0-2-10M, percebe-se também um pequeno pico endotérmico na faixa de 60 °C (ΔH de 1,1 J/g), ratificando o fato de ter ocorrido degradação térmica do PLA. É plausível atribuir, então, que a maior parte da contribuição da altura do pico endotérmico na faixa de 60 °C do primeiro aquecimento do 0-2-10M, refere-se à relaxação entálpica.

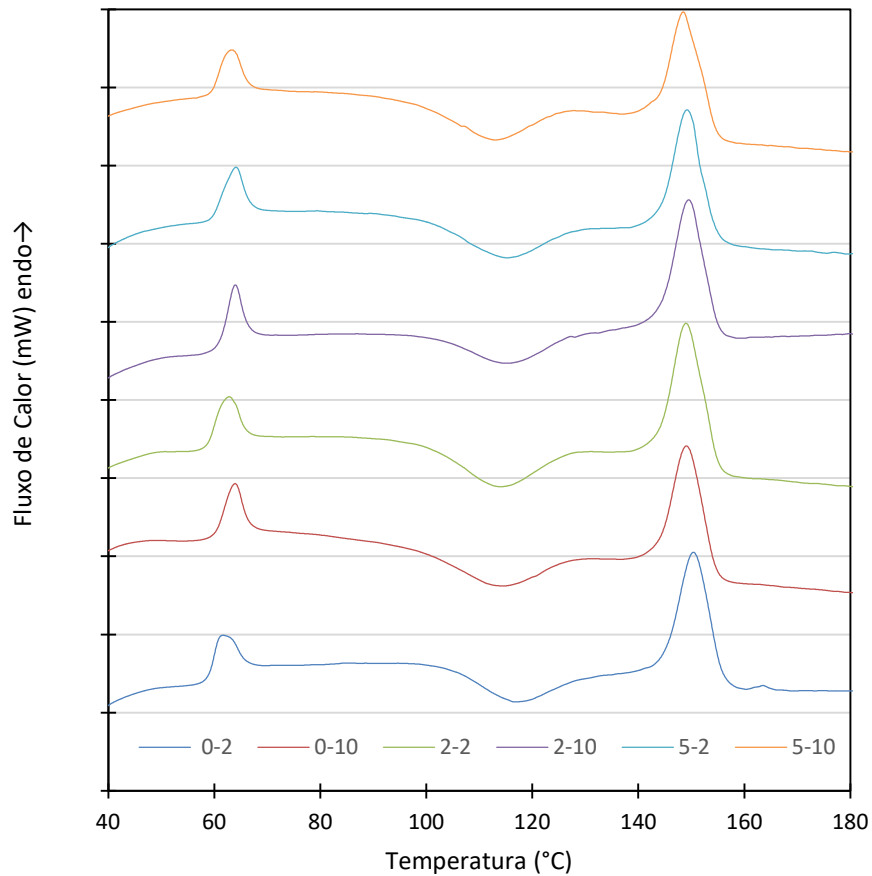
No primeiro aquecimento do 0-2-10M, é visível um pico exotérmico próximo à 110 °C (ΔH de -6,5 J/g). Este pico exotérmico corresponde à reorganização dos domínios amorfos em cristalinos, em função da maior mobilidade e flexibilidade macromolecular das cadeias de PLA, por causa do aumento de temperatura [21]. Tanto no primeiro quanto no segundo aquecimento do 0-2-10M, não é possível identificar com clareza a T_m do PBAT. Comparando-se os picos endotérmicos à 150 °C do primeiro (ΔH de 9,4 J/g) e segundo aquecimento do 0-2-10M (ΔH de 5,9 J/g), percebe-se uma diferença significativa nas alturas registradas. O pico mais alto no primeiro aquecimento mostra uma maior presença de domínios cristalinos formados decorrentes da orientação das cadeias de PLA em função da orientação forçada pelo fluxo elongacional no dispositivo, similarmente ao que ocorreu nas regiões amorfas durante a T_g .

A curva do segundo aquecimento do 0-2-30M (0% CNC – 2 mm/min – 30 min residência) fornece mais informações sobre a despolimerização do PLA. O pico endotérmico à 60 °C (ΔH de 4,8 J/g) é mais acentuado, quando comparado com o presente no segundo aquecimento do 0-2-10M (ΔH de 1,1 J/g), sugerindo que a massa molar média do PLA reduziu significativamente. Mais evidências deste fato aparecem na altura do pico endotérmico na faixa dos 150 °C (ΔH de 8,5 J/g), e no segundo pico endotérmico aparente na faixa de 120 °C (ΔH de 5,2 J/g). Este segundo pico, e o fato que o pico exotérmico na faixa de 110 °C não aparecer, segundo a literatura, sugerem que houve a formação de domínios cristalinos imperfeitos e de menor estabilidade térmica nas cadeias de PLA [21]. A formação destes domínios cristalinos imperfeitos é comumente associada a PLA com baixa massa molar média polimerizado diretamente a partir do ácido láctico [27].

As curvas obtidas durante os resfriamentos do ecovio e as curvas do primeiro aquecimento do 0-2-30M não forneceram nenhuma informação adicional. Também não foi observada nenhuma alteração na coloração do filamento de ecovio após 30 minutos de tempo de residência no dispositivo.

A Figura 5.7 apresenta as curvas do primeiro aquecimento dos filamentos de compósitos e dos filamentos de ecovio puro.

Figura 5.7 - DSC do primeiro aquecimento dos filamentos extrudados (% CNC – mm/min)



Fonte: Autor.

A partir das informações apresentadas na Figura 5.7, observa-se que os comportamentos entre as curvas são muito similares, mesmo com a adição e variação na quantidade de CNC presente e as diferentes velocidades de avanço do pistão utilizadas. Alguma alteração no formato dos picos endotérmicos e exotérmicos pode advir da cinética de resfriamento dos filamentos após sua saída do dispositivo, uma vez que saíram livremente do dispositivo, e a velocidades diferentes, e houve o contato com regiões mais frias ou mais quentes no fundo do copo de coleta.

A presença, em todas as curvas, de um pico endotérmico bem definido na faixa do T_g do PLA demonstra que o D-MECH promoveu alguma orientação das cadeias

macromoleculares do PLA durante o fluxo [100]. Os picos referentes à T_m do PLA mostram que as cinéticas de cristalização dos filamentos extrudados foram similares.

A Tabela 5.4 apresenta os valores de entalpia obtidos para T_g , T_{cc} e T_m do PLA a partir do DSC.

Tabela 5.4 – Energias e temperaturas das transições térmicas do PLA identificadas nos filamentos extrudados.

Filamento	Pico relaxação entálpica T_g (°C)	ΔH relaxação entálpica T_g (J/g)	Pico T_{cc} (°C)	ΔH T_{cc} (J/g)	Pico T_m (°C)	ΔH T_m (J/g)
0-2	61,7	1,9	116,6	-4,7	150,3	10,0
0-10	63,9	1,8	113,3	-6,5	149,0	9,4
2-2	62,8	2,0	114,0	-6,5	149,0	10,3
2-10	64,0	1,8	115,2	-4,2	149,4	10,2
5-2	64,1	1,8	115,3	-6,0	149,2	8,9
5-10	63,3	1,8	113,1	-5,9	148,4	8,1

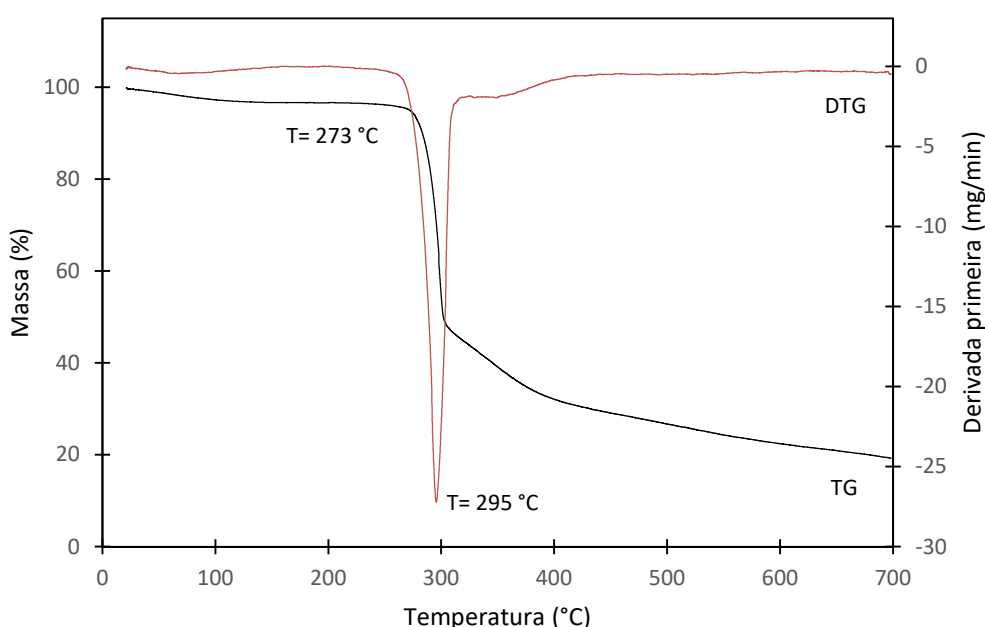
Fonte: Autor.

A partir das informações apresentadas na Tabela 5.4, comparando os valores apresentados para a entalpia de fusão ($\Delta H T_m$) do PLA sem CNC (0-2 e 0-10), com os contendo 2% de CNC (2-2 e 2-10) e 5% de CNC (5-2 e 5-10), não observa-se o efeito nucleante da CNC no PLA reportado na literatura [65]. As diferentes velocidades do pistão não apresentaram alterações significativas no ΔH de relaxação entálpica do PLA. Os valores registrados para entalpia de cristalização à frio ($\Delta H T_{cc}$) do PLA também não fornecem alterações significantes em função das condições de processo e fração de CNC presente.

5.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 5.8 apresenta a análise termogravimétrica do CNC. Na curva de TG, identifica-se uma pequena redução de massa (aproximadamente 3 %) a temperaturas abaixo dos 100 °C, referente a perda de umidade presente. O início da perda de massa do CNC é na faixa de 270 °C, com o pico na faixa dos 295 °C (aproximadamente 52 %), conforme apresentado na curva da DTG.

Figura 5.8 - Curvas de TG e DTG da CNC.



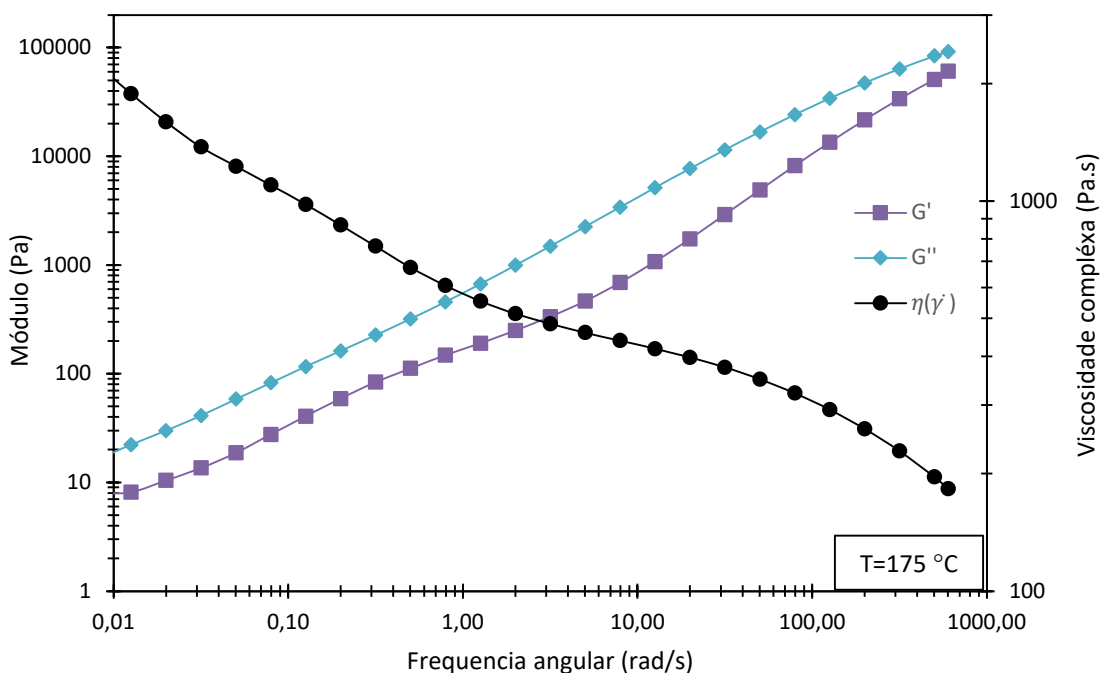
Fonte: Autor.

É possível inferir que o amarelamento causado nos filamentos de compósito, após 15 min. de tempo de residência, durante o processamento, tenha origem do comportamento térmico oxidativo de ganho de massa na superfície dos cristais de CNC. Segundo a literatura, este comportamento oxidativo estaria relacionado com o tipo de ácido utilizado na produção dos nanocristais de celulose [78]. Como a análise termogravimétrica do CNC foi realizada sob atmosfera de argônio, este ganho de massa não é registrado nas curvas apresentadas na Figura 5.8.

5.3 REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS

Na Figura 5.9 é apresentado o resultado do ensaio de varredura de frequência realizado no corpo de prova retirado no 5-2 (5% CNC – 2 mm/min).

Figura 5.9 – G' , G'' e $\eta^*(\dot{\gamma})$ do processamento 5-2 (5% CNC – 2 mm/min).



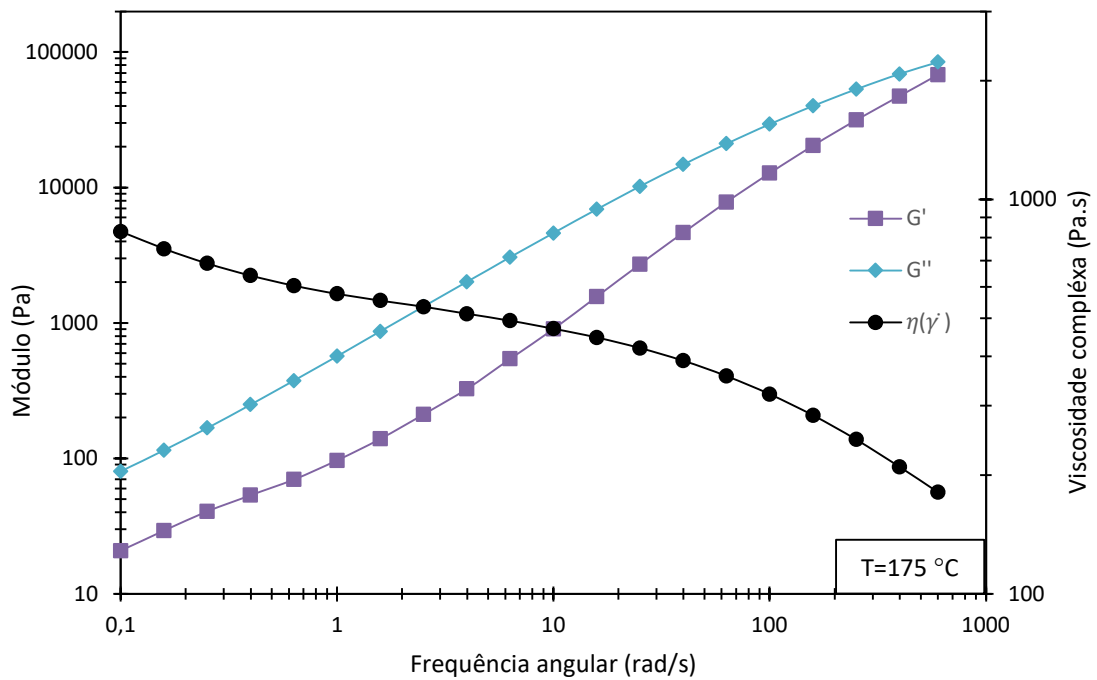
Fonte: Autor.

Verifica-se a dependência da viscosidade complexa em relação a frequência angular e a tendência de *shear-thinning* do polímero. O comportamento das curvas é compatível com o de uma blenda imiscível [33]. Durante a reometria de placas paralelas, à 175 °C, o ecovio apresenta um comportamento viscoelástico, que é uma combinação de movimentação viscosa irreversível, em razão do escorregamento das cadeias macromoleculares do PLA e do PBAT, e deformação elástica reversível, decorrente do entrelaçamento molecular [33]. Como o valor de G' é maior que o de

G'' para todas as frequências avaliadas, o componente elástico da blenda prevalece sobre o viscoso.

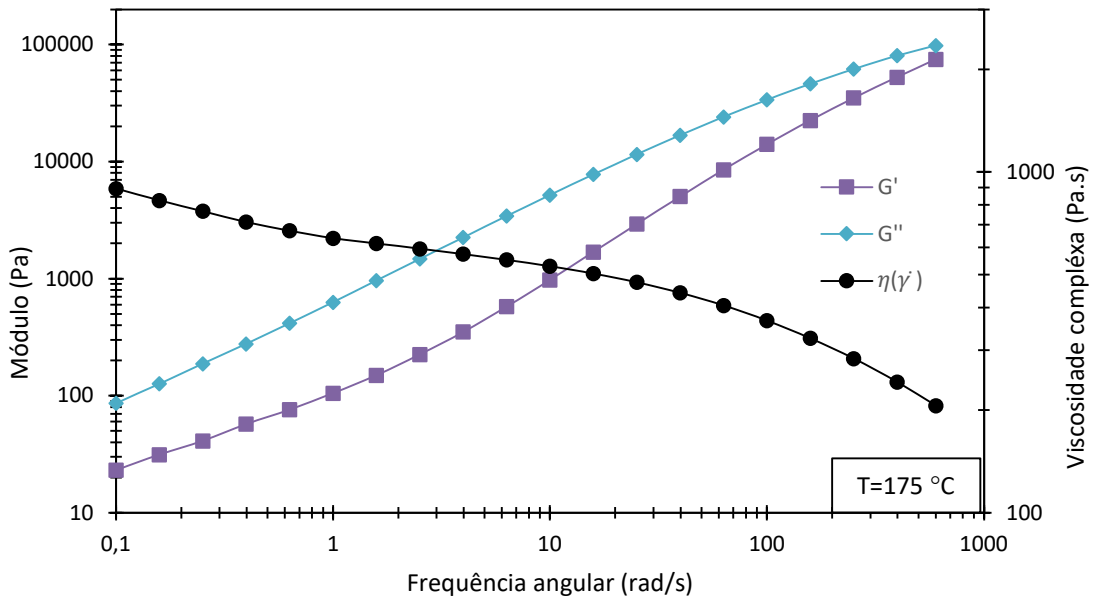
A Figura 5.10 apresenta os resultados para o 0-2 (0% CNC – 2 mm/min). A Figura 5.11 apresenta os resultados para o 0-10 (0% CNC – 10 mm/min). A Figura 5.12 apresenta os resultados para o 2-2 (2% CNC – 2 mm/min). A Figura 5.13 apresenta os resultados para o 2-10 (2% CNC – 10 mm/min). A Figura 5.14 apresenta os resultados para o 5-2 (5% CNC – 2 mm/min). A Figura 5.15 apresenta os resultados para o 5-10 (5% CNC – 10 mm/min).

Figura 5.10 – G' , G'' e $\eta^*(\dot{\gamma})$ do processamento 0-2 (0% CNC – 2 mm/min).



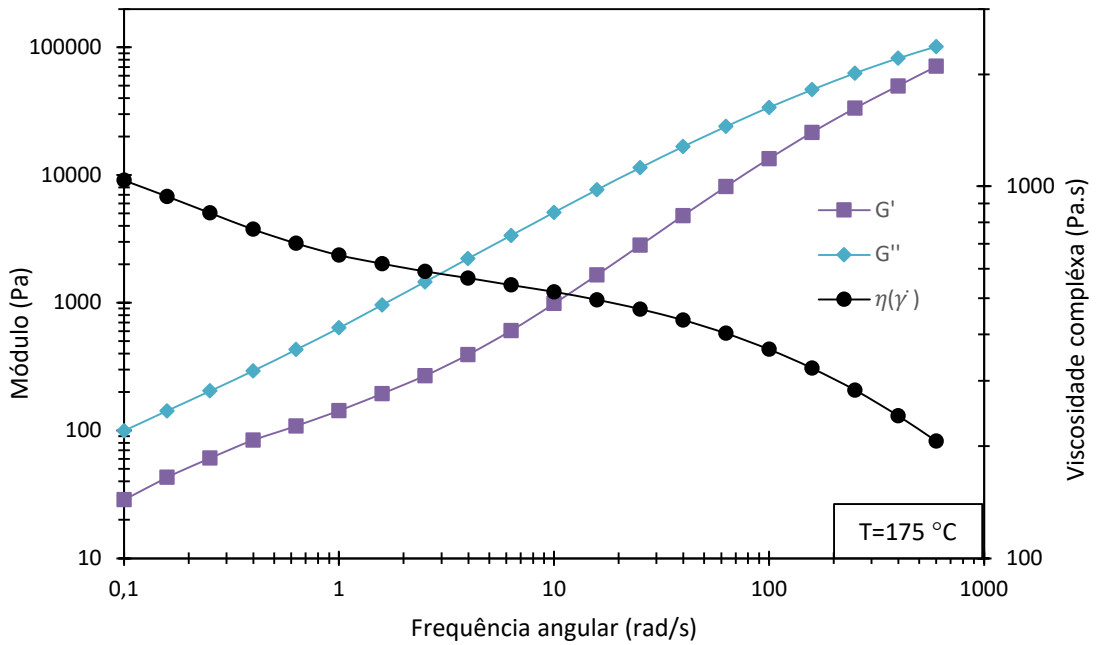
Fonte: Autor.

Figura 5.11 – G' , G'' e $\eta^*(\dot{\gamma})$ do processamento 0-10 (0% CNC – 10 mm/min).



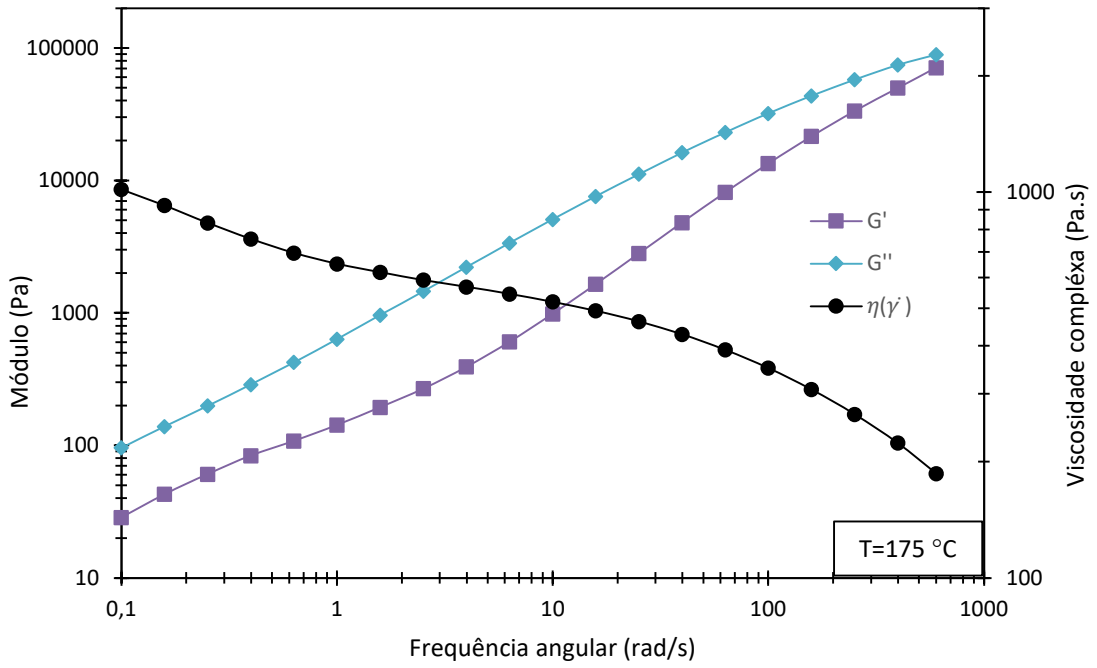
Fonte: Autor.

Figura 5.12 – G' , G'' e $\eta^*(\dot{\gamma})$ do processamento 2-2 (2% CNC – 2 mm/min).



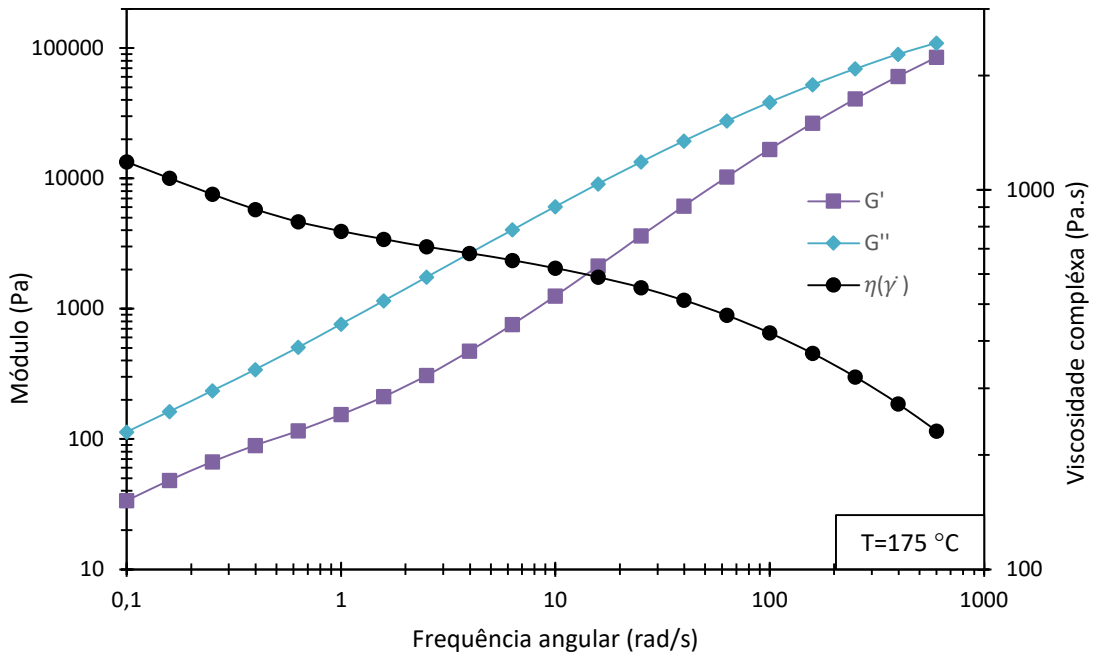
Fonte: Autor.

Figura 5.13 – G' , G'' e $\eta^*(\dot{\gamma})$ do processamento 2-10 (2% CNC – 10 mm/min).



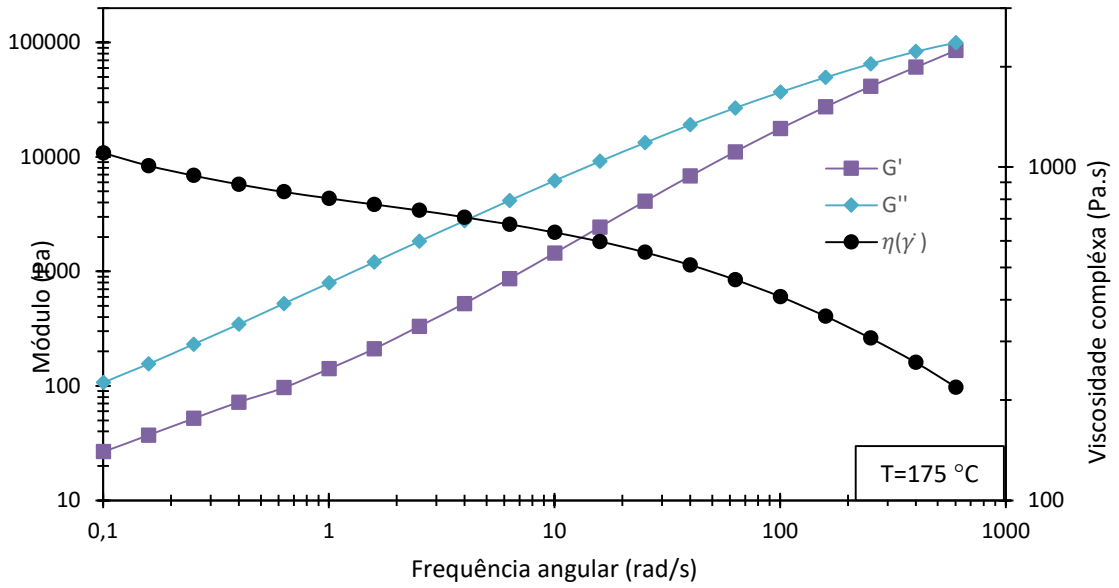
Fonte: Autor.

Figura 5.14 – G' , G'' e $\eta^*(\dot{\gamma})$ do processamento 5-2 (5% CNC – 2 mm/min).



Fonte: Autor.

Figura 5.15 – G' , G'' e $\eta^*(\dot{\gamma})$ do processamento 5-10 (5% CNC – 10 mm/min).

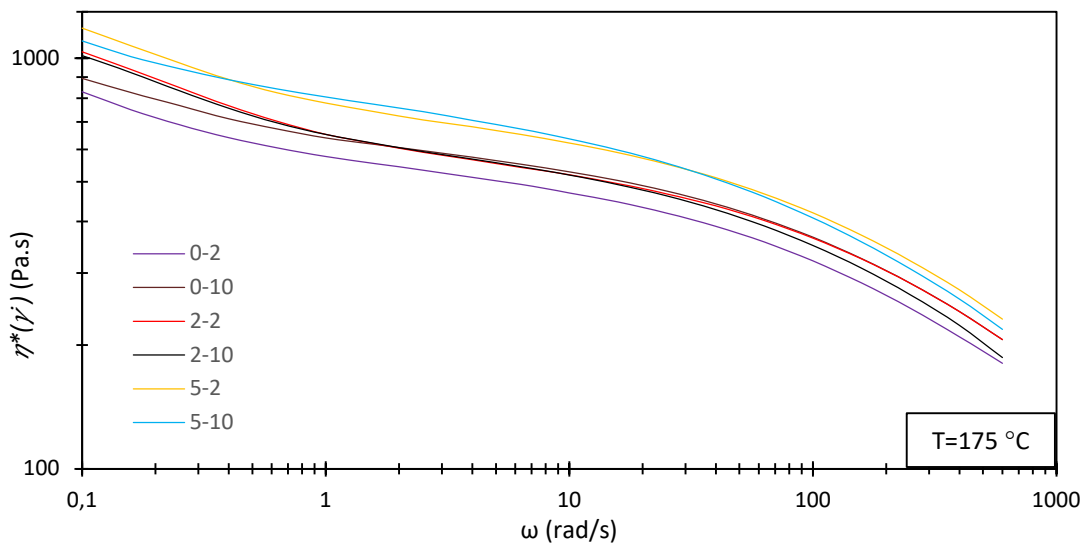


Fonte:

Autor.

Os comportamentos reológicos encontrados para todos os processamentos são muito semelhantes. A Figura 5.16 apresenta, de forma comparativa, as curvas de viscosidade complexa de todos os filamentos.

Figura 5.16 – Curvas de $\eta^*(\dot{\gamma})$ (% CNC – mm/min).



Fonte: Autor.

A partir da Figura 5.16, percebe-se que a viscosidade complexa do processamento 0-10 foi maior que o 0-2. A menor viscosidade registrada para o 0-2 provavelmente está associada ao maior tempo de residência total de processo e, conseqüentemente, maior degradação das cadeias de PLA. Comparando as curvas do 2-2 com o 2-10 e do 5-2 com o 5-10 percebe-se o inverso. Embora a diferença seja pequena, a viscosidade é maior, mesmo com aproximadamente 5 minutos de tempo de residência total (~30%) entre eles (Tabela 5.3). Como não foram estabelecidos critérios para escolha do trecho de filamento extrudado que foi enviado para o ensaio reológico, outras análises são necessárias para identificar o motivo destes resultados.

É perceptível a partir da Figura 5.16 que, independente da velocidade do pistão, o aumento na fração de CNC presente aumentou a viscosidade do nanocompósito. Este resultado está em consonância com o apresentado na Figura 5.2 e na Tabela 5.1. A contribuição do grau de dispersão do CNC não pode ser determinada a partir dos resultados encontrados.

A Tabela 5.5 apresenta os valores de viscosidade registrados para as taxa de cisalhamento de 1.250 s^{-1} e 7.500 s^{-1} , e o aumento percentual obtido, em relação a referência 0-2 (0% CNC – 2 mm/min).

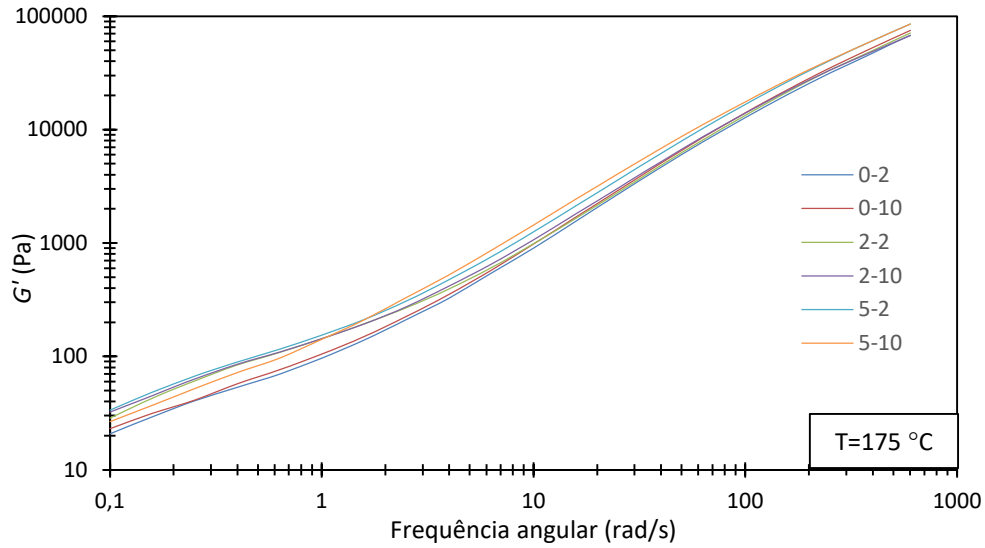
Tabela 5.5 - Viscosidade complexa dos filamentos extrudados para as taxas de 1.250 s^{-1} e 7.500 s^{-1} .

Filamento	Viscosidade a 1.250 s^{-1} (Pa.s)	Aumento (%)	Viscosidade a 7.500 s^{-1} (Pa.s)	Aumento (%)
0-2	320,98	-	180,98	-
0-10	366,66	14%	206,39	14%
2-2	364,77	14%	206,42	14%
2-10	350,29	9%	186,62	3%
5-2	420,29	31%	231,73	28%
5-10	408,65	27%	218,61	21%

Fonte: Autor.

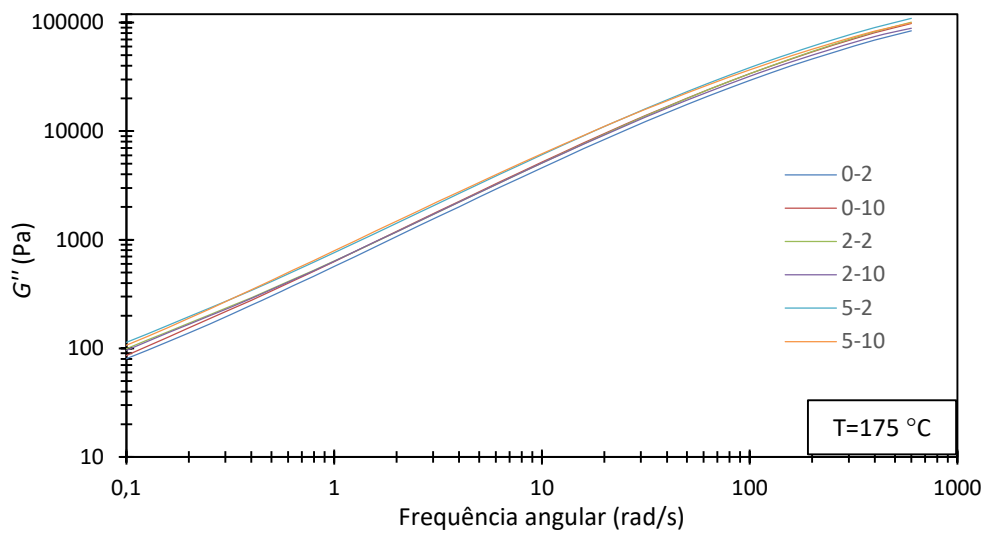
A Figura 5.17 apresenta as curvas de G' e a Figura 5.18 apresenta, de forma comparativa, as curvas de G'' dos filamentos.

Figura 5.17 – Curvas de G' .



Fonte: Autor.

Figura 5.18 – Curvas de G'' .



Fonte: Autor.

A partir das curvas apresentadas na Figura 5.17 e na Figura 5.18 não foi possível estabelecer a contribuição da CNC no módulo de armazenamento e no módulo de perda dos nanocompósitos, pois houve muita sobreposição entre as curvas em diversas frequências.

5.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA

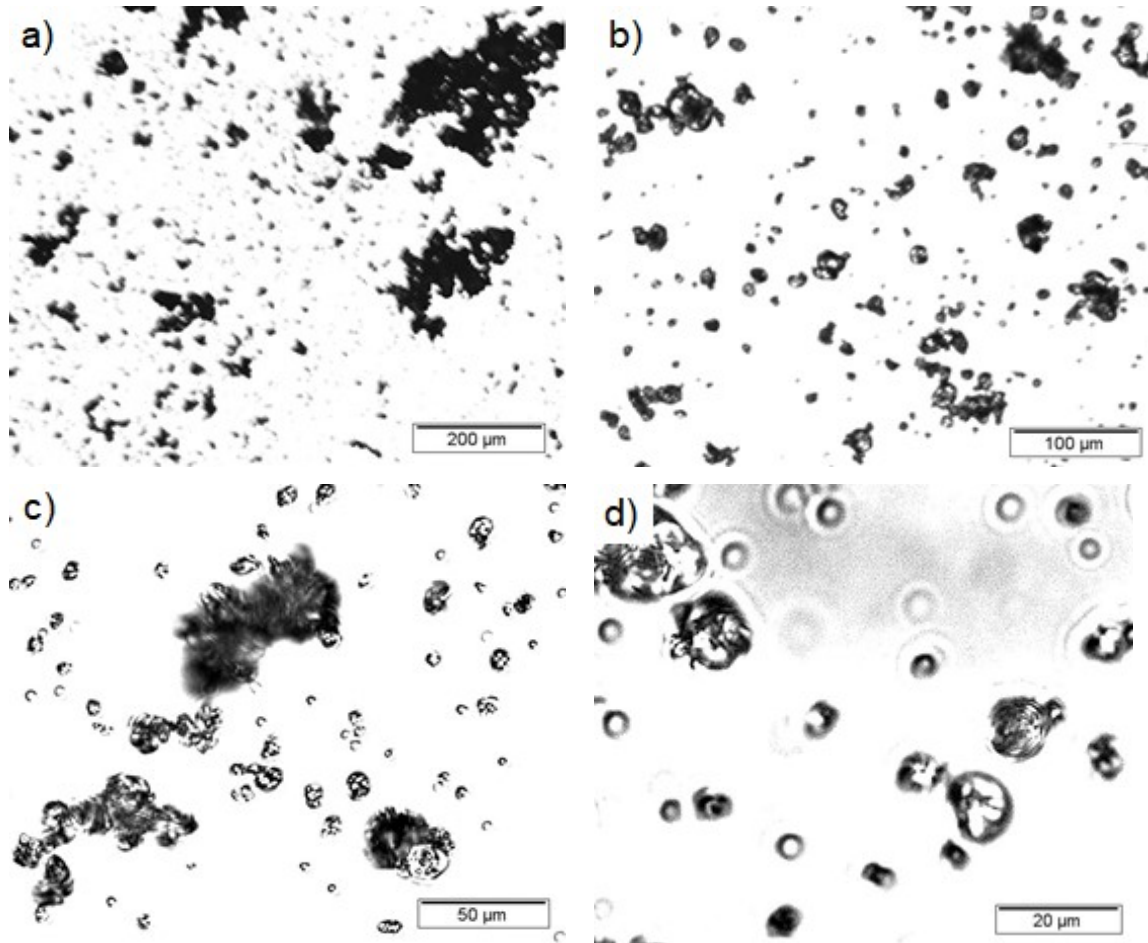
5.4.1 Microscopia ótica de luz transmitida

41 lâminas, contendo filmes de 4 μm de espessura, foram preparadas para a microscopia ótica. A Figura 5.19 apresenta imagens obtidas de CNC retirada diretamente de sua embalagem original e dispersa sobre uma lâmina de vidro com auxílio de uma espátula de aço inox. As imagens foram obtidas sob lente polarizadora.

A partir da Figura 5.19, identificam-se aglomerados com áreas variando entre 1 μm^2 e 1 mm^2 . Para possibilitar a contagem e determinação aproximadas das áreas dos aglomerados menores, quanto maior a ampliação, menor a margem de erro das medições. Contudo, conforme fica aparente na Figura 5.19d, com ampliação de 500x, percebe-se a má focalização obtida nos aglomerados de CNC, dificultando sua identificação e contagem no filme de compósito. Ademais, nesta magnificação, a luz transmitida, refratada ao passar pelos cristais, impossibilita a utilização do imageJ para identificação automática das partículas e suas áreas. Contaminações também são visíveis nesta magnificação, na forma de manchas e de contornos circulares regulares na parte superior da imagem.

Na Figura 5.19c, com ampliação de 200x, percebe-se que o fenômeno de refração ainda aparece, porém em menor intensidade. Ainda assim, não é possível utilizar o imageJ de maneira confiável para contagem automática dos aglomerados, uma vez que a luz refratada cria áreas iluminadas dentro dos aglomerados. Nesta escala é possível focalizar os aglomerados menores que 10 μm , entretanto, os maiores que 150 μm tendem a ficar com algumas regiões desfocadas.

Figura 5.19 – a) CNC com ampliação de 50x; b) CNC com ampliação de 100x; c) CNC com ampliação de 200x; d) CNC com ampliação de 500x.



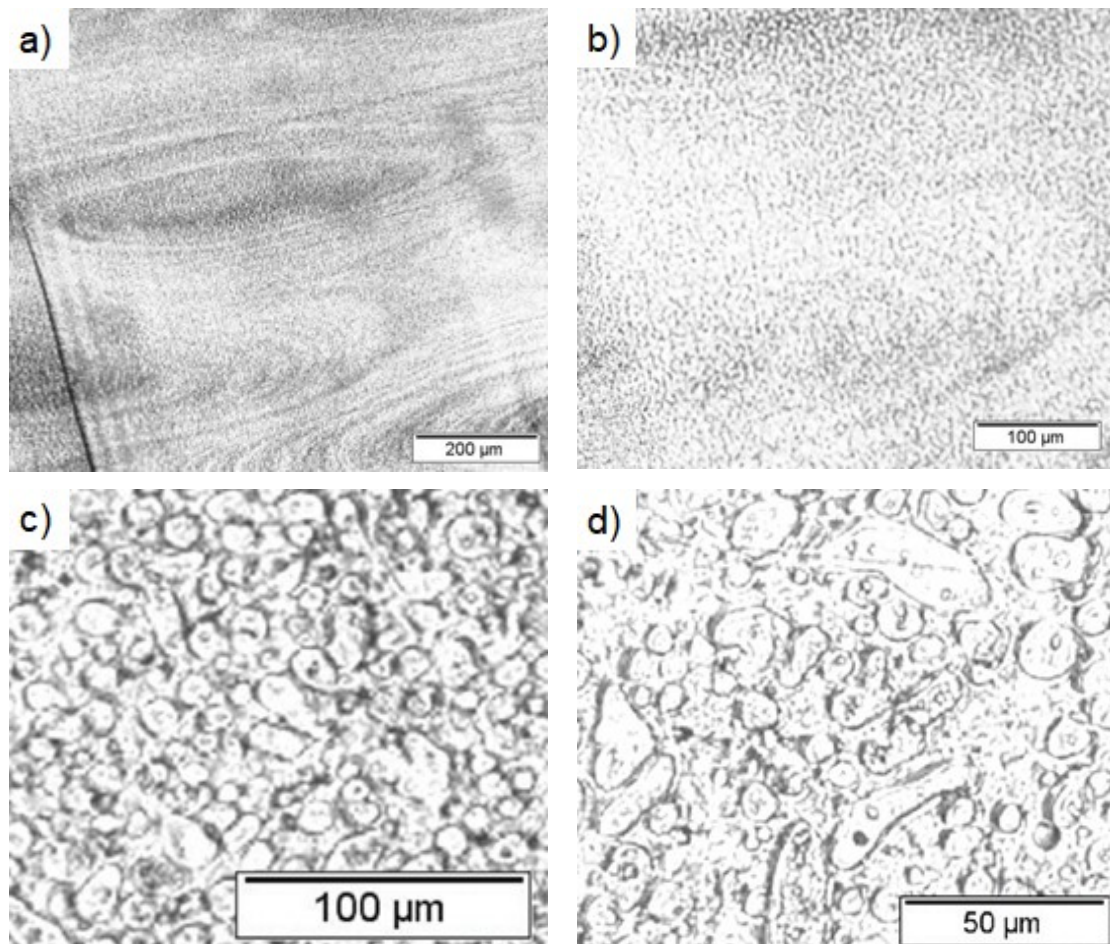
Fonte: Autor.

Na Figura 5.19b, com ampliação de 100x, o foco obtido é satisfatório, contudo as medições de tamanho não permitem, de maneira confiável, a contagem de aglomerados com áreas menores que $8 \mu\text{m}^2$ ($9 \text{ pixel}^2 = 7,61 \mu\text{m}^2$). Na Figura 5.19a, com magnificação de 50x, todos aglomerados de CNC aparecem como massas escuras, uniformes e bem focalizados. Porém, nesta ampliação, os resultados obtidos na contagem não refletiriam a realidade. Uma constatação que pode ser feita a partir da Figura 5.19, é que quanto menor o tamanho do aglomerado de CNC, mais circular é sua forma. Isto condiz com o apresentado na literatura [14].

Para identificação, contagem e delimitação de áreas dos aglomerados de CNC presentes nos corpos de prova extrudados, foi selecionada e magnificação de 200x. O processo de seleção e desenho dos aglomerados foi manual.

A Figura 5.20 apresenta micrografias dos filmes com 4 μ m de espessura obtidos de ecóvio virgem e de corpos de prova produzidos a partir de ecóvio retirado do reservatório cilíndrico do processamento 0-2 (0% CNC – 2 mm/min), após ~12 minutos de tempo de residência total à 175 °C.

Figura 5.20 – a) filme de ecóvio virgem com ampliação de 50x; b) filme de ecóvio virgem com ampliação de 100x; c) filme de ecóvio retirado do reservatório cilíndrico do 0-2 (0% CNC – 2 mm/min) com ampliação de 100x; d) filme de ecóvio retirado do reservatório cilíndrico 0-2 (0% CNC – 2 mm/min) com ampliação de 200x.



Fonte: Autor.

A partir da Figura 5.20, é possível perceber a morfologia imiscível da blenda de PLA/PBAT e a separação de fases entre os polímeros. Nas Figuras 5.20a e 5.20b, percebe-se que as fases estão finamente dispersas e linhas de fluxo oriundas do processamento são aparentes. Estas linhas de fluxo provavelmente são formações resultantes da diferença de viscosidade entre os constituintes durante a síntese da blenda. Nas Figuras 5.20c e 5.20d, o estado *quasi*-quiescente encontrado no reservatório cilíndrico (antes da passagem pelo conjunto de canais convergentes/divergentes) durante o processamento do 0-2 (0% CNC, 2 mm/min), permitiu o coalescimento do PLA e PBAT em domínios macroscopicamente identificáveis e grosseiramente dispersos. Este coalescimento não influenciou na contagem dos aglomerados de CNC.

Para determinação da distribuição inicial, isto é, antes da passagem pelos canais hiperbólicos, dos tamanhos dos aglomerados de CNC, foi utilizada a média aritmética das contagens dos aglomerados identificados nas lâminas contendo filmes produzidos a partir dos corpos de prova 2-2-0 (2% CNC, 2 mm/min, canal 0), 2-10-0 (2% CNC, 10 mm/min, canal 0), 5-2-0 (5% CNC, 2 mm/min, canal 0) e 5-10-0 (5% CNC, 10 mm/min, canal 0), sob ampliação de 200x, e com utilização de lente polarizadora. A Figura 5.21 apresenta imagens destes filmes.

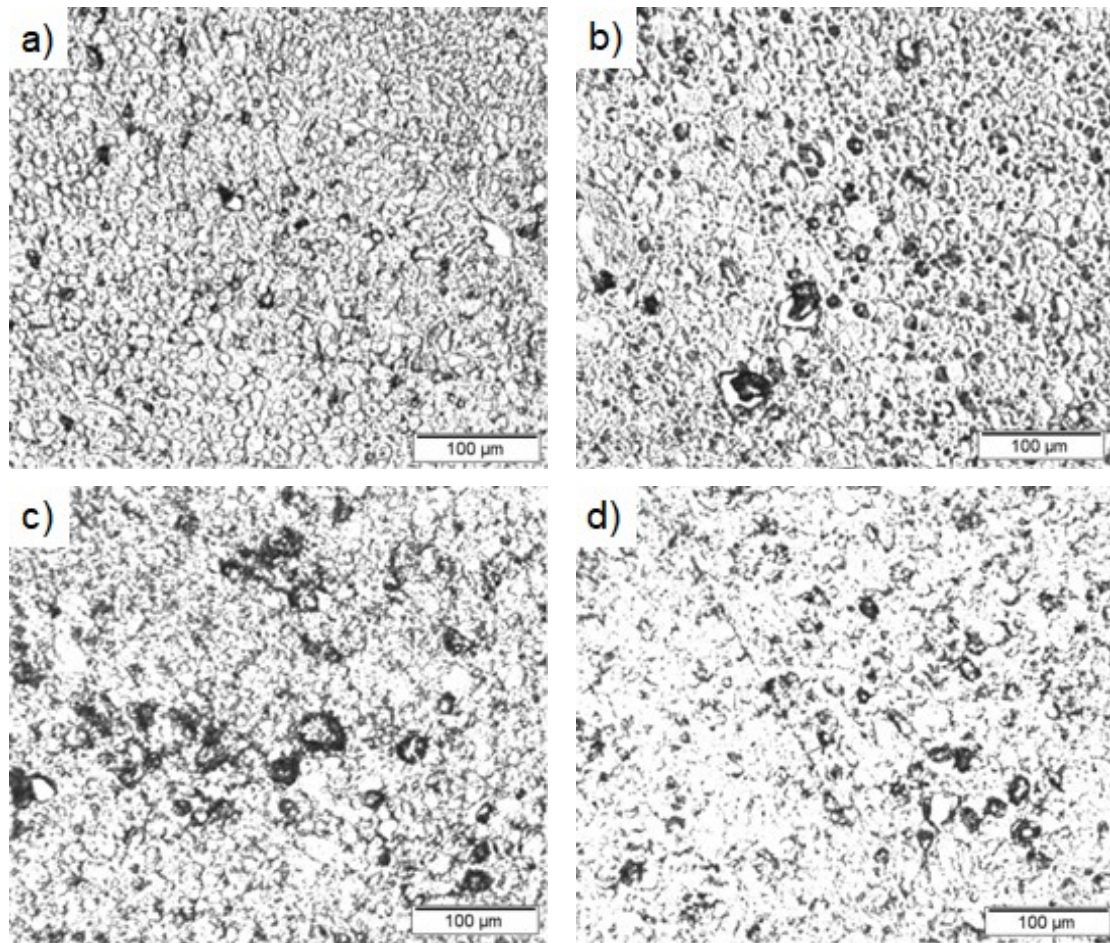
A partir da Figura 5.21 percebe-se que as fases de PLA e PBAT aparecem como um ruído de fundo. Como a resolução da imagem é de $1 \text{ pixel}^2 = 0.12 \mu\text{m}^2$, foi adotado o tamanho mínimo de 16 pixels² ($1,90 \mu\text{m}^2$) como menor tamanho de aglomerado identificado.

Na Figura 5.21 é possível identificar algumas regiões vazias, similares as causadas por bolhas de ar. Entretanto, o contorno irregular destas regiões vazias não corresponde a morfologia esperada para uma bolha de ar, mesmo formada durante o fluxo de pressão.

As falhas apresentadas na Figura 5.21 foram causadas pela lâmina de corte do micrótomo durante a produção dos filmes, que acabou arrancando ou movimentando aglomerados de CNC superficiais. A região média inferior da Figura 5.21b apresenta dois casos de movimentação do aglomerado durante o corte, e a região direita inferior

da Figura 5.21d apresenta um caso de arrancamento. As imagens de microscopia eletrônica também apresentam casos de arrancamento.

Figura 5.21 – Imagem em microscópio ótico das formulações antes da passagem pelo conjunto de canais convergentes/divergente: a) imagem ampliação de 100x do filme de 2-2-0 (2% CNC – 2 mm/min – canal 0); b) ampliação de 100x do filme 2-10-0 (2% CNC – 10 mm/min – canal 0); c) ampliação de 100x do filme 5-2-0 (5% CNC – 2 mm/min – canal 0); d) ampliação de 100x do filme 5-10-0 (5% CNC – 10 mm/min – canal 0).



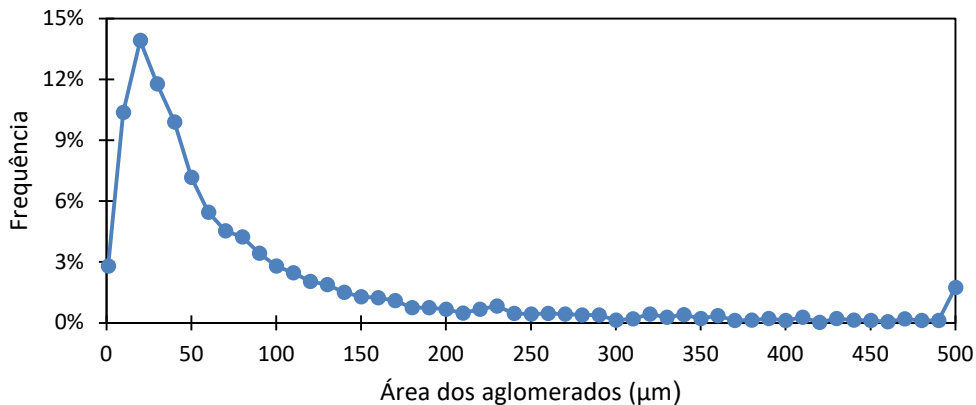
Fonte: Autor.

A contagem dos aglomerados presentes foi feita em 5 imagens de cada filme. A ampliação utilizada foi de 200x. A área total avaliada para cada filme foi de 1,87mm². Como a identificação dos aglomerados presentes nas imagens foi manual, foram utilizados os comandos *Process* → *Sharpen* e *Image* → *Type* → *8-bit* no imageJ antes do início, para auxiliar o trabalho. A Figura 5.22 apresenta os resultados percentuais

médios encontrados para os intervalos de área, em μm^2 : [1-10[, [10-20[, [20-30[, ..., [500-5.000].

Um total de 3.730 aglomerados foram contados e delimitados nas 20 imagens avaliadas, e suas áreas foram calculadas no imageJ. A Figura 5.22 mostra que ~55% dos aglomerados contados possuem área entre 1 e 59 μm^2 e 26% dos aglomerados áreas maiores que 100 μm^2 . Estes 26% são responsáveis por ~70% da área total dos aglomerados identificados, enquanto os ~53 % com área entre 10 e 60 μm^2 são responsáveis por ~15% da área total. Informações adicionais são apresentadas na Tabela 5.6.

Figura 5.22 - Frequência média de aglomerados de CNC, por área, nas formulações antes da passagem pelo conjunto de canais convergentes/divergentes (canal 0).



Fonte: Autor.

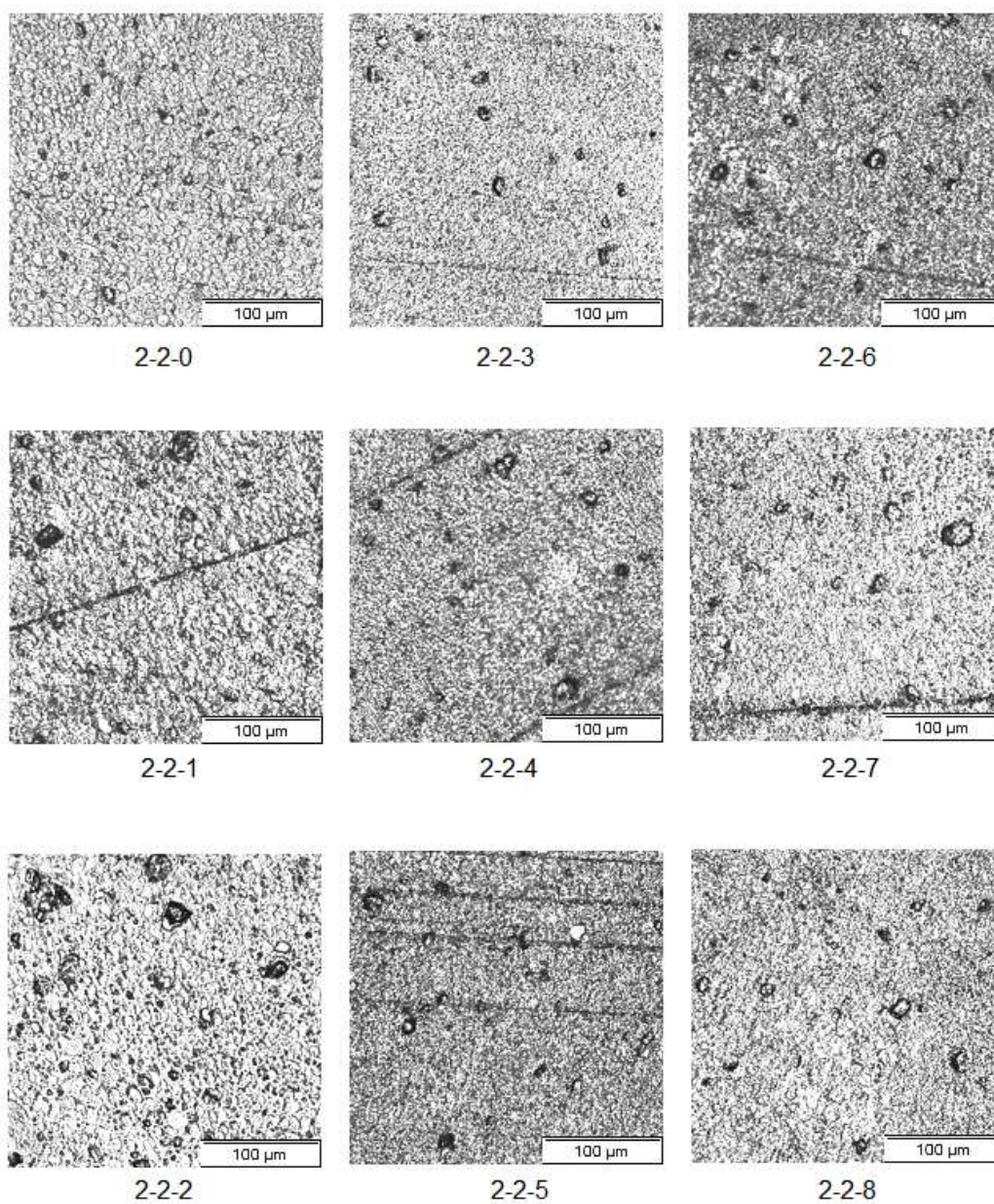
Tabela 5.6 - N , M e A_r dos aglomerados de CNC presentes no reservatório cilíndrico antes da passagem pelo conjunto de canais convergentes/divergentes.

Nº médio de aglomerados (N) por mm^2	499,1
Área média dos aglomerados (M) (mm^2)	424,3
Razão de área média (A_r) (%)	4,8

Fonte: Autor.

A evolução morfológica da esfoliação dos aglomerados de CNC pela mistura dispersiva, promovida pelas seções de canais convergentes e divergentes presentes no D-MECH, foi avaliada para cada condição de processamento dos nanocompósitos. A Figura 5.23 apresenta micrografias dos filmes produzidos a partir do processamento 2-2 (2% CNC, 2 mm/min).

Figura 5.23 - Micrografias do processamento 2-2 (2% CNC - 2 mm/min) ao longo dos canais do D-MECH (% CNC – velocidade - nº canal).



Fonte: Autor.

O objetivo geral da mistura de nanopartículas com um polímero é obter a melhor mistura dispersiva possível a partir dos aglomerados, e a distribuição das nanopartículas individuais em todo o volume de compósito, obtendo assim uma estrutura percolada e com as máximas propriedades possíveis [83]. Um indicativo deste nível de dispersão é a impossibilidade de identificar aglomerados da nanocarga por microscopia ótica em magnificações de até 500x.

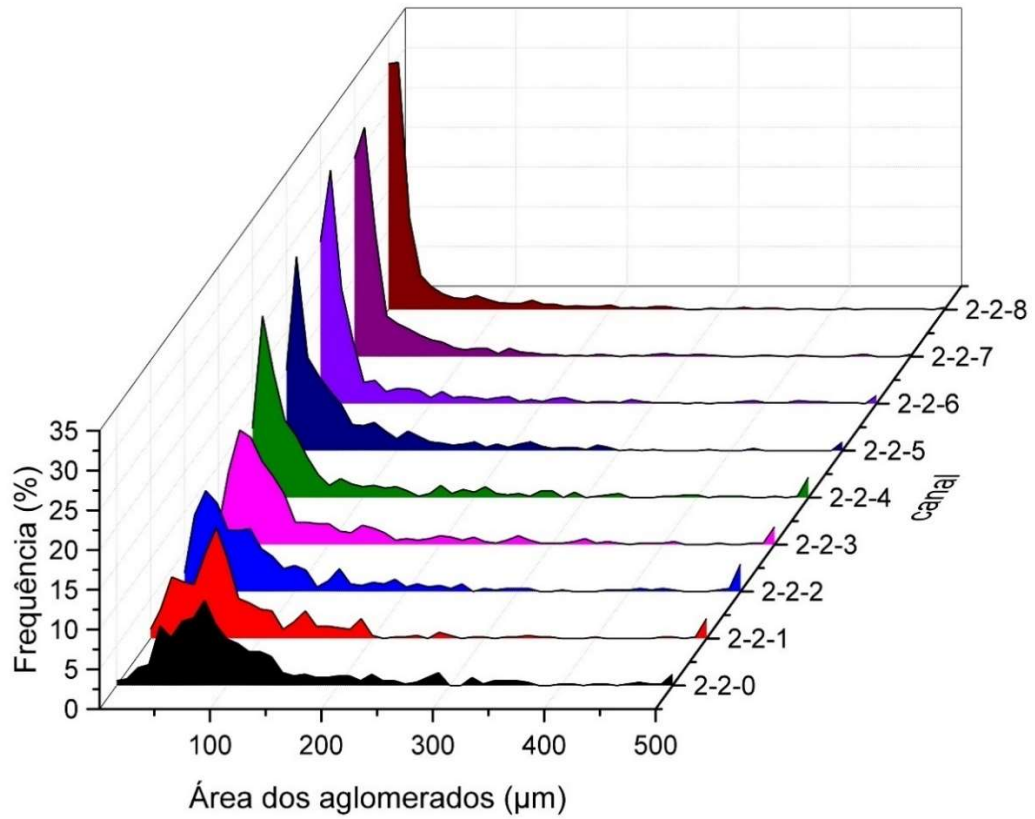
Somente por avaliação visual da Figura 5.23, não é perceptível a redução do tamanho dos aglomerados de CNC, conforme o material flui pelos canais hiperbólicos. Pode-se identificar, por exemplo, aglomerados com áreas maiores no 2-2-8 (2% CNC – 2 mm/min – canal 8) que no 2-2-0 (2% CNC – 2 mm/min – canal 0). Percebe-se, entretanto, que as fases da blenda foram dispersando conforme o material foi avançando no fluxo, passando de círculos bem definidos no 2-2-0, para manchas no 2-2-2, e em pontos cada vez menores entre o 2-2-3 e o 2-2-8.

A Figura 5.24 e apresenta a avaliação quantitativa da evolução da dispersão do CNC no processamento 2-2.

É possível perceber, comparando diretamente as curvas 2-2-0 e 2-2-8 da Figura 5.24, que houve aumento significativo da frequência de aglomerados de áreas menores e redução na frequência de áreas maiores. Estes resultados mostram que tensões hidrodinâmicas alongacionais, mesmo à baixas taxas ($\dot{\epsilon} = 3,47 \text{ s}^{-1}$), foram capazes de romper a energia coesiva dos aglomerados de CNC e promover erosão, ruptura e dispersão no ecovio.

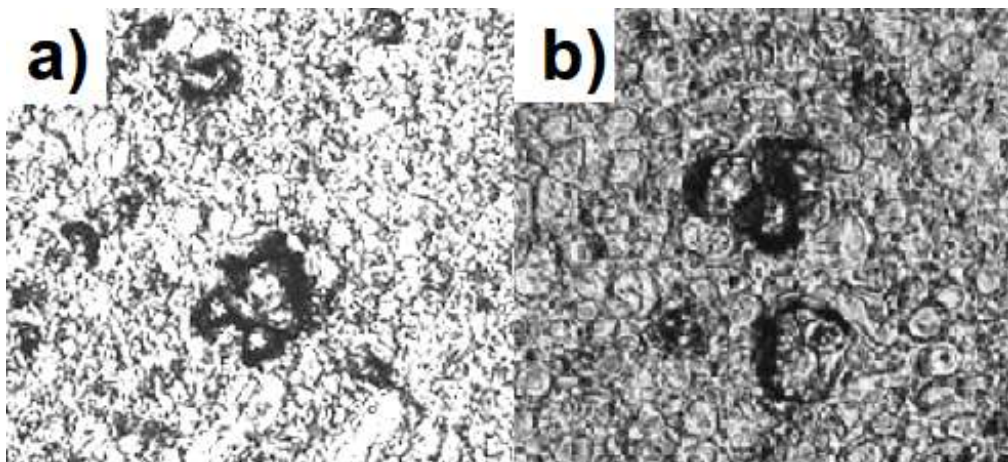
Evidências que ocorreram erosões nos aglomerados vieram da observação que geralmente, imediatamente em torno de um aglomerado maior que $100 \mu\text{m}^2$, haviam alguns aglomerados com áreas menores que $15 \mu\text{m}^2$. A Figura 5.25 apresenta um destes casos e a diferenciação do tipo de ruptura encontrado.

Figura 5.24 – Frequência de aglomerados por área, para cada seção do processamento 2-2. (2% CNC, 2 mm/min, nº canal)



Fonte: Autor.

Figura 5.25 - a) exemplo de erosão dos aglomerados de CNC no 2-2-1 (2% CNC, 2 mm/min – canal 1).; b) exemplo de ruptura dos aglomerados de CNC encontrado no 5-2-1 (5% CNC, 2 mm/min – canal 1).

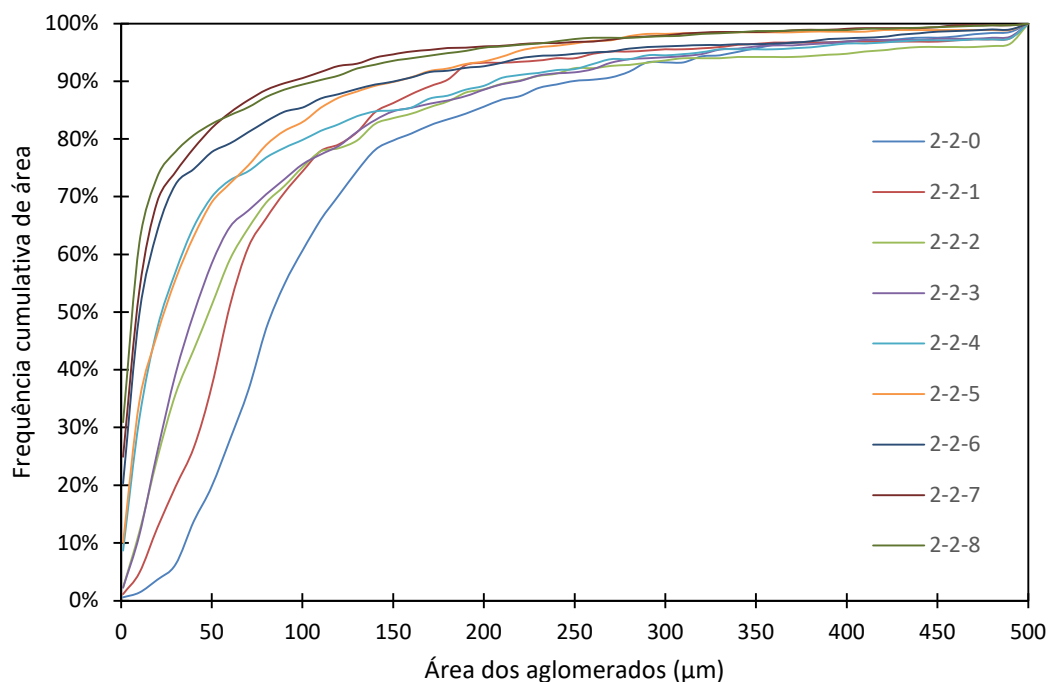


Fonte: Autor.

Avaliando todas as curvas presentes na Figura 5.24, observa-se que o repetido fluxo convergente e divergente do D-MECH, gradativamente reduziu o tamanho e a frequência dos aglomerados maiores, e a proporção de aglomerados menores foi aumentando. É possível verificar alterações morfológicas a partir do 2-2-1. Conforme o material fluiu pela geometria, o percentual de aglomerados com tamanhos maiores que $100 \mu\text{m}^2$ passou de $\sim 45\%$, no filme 2-2-0, para $\sim 11,5\%$ no 2-2-8. No 2-2-0, os aglomerados maiores que $100 \mu\text{m}^2$ representavam $\sim 72\%$ da área total dos aglomerados presentes, enquanto no 2-2-8 sua contribuição baixou para $\sim 58\%$.

A Figura 5.26 apresenta as curvas de frequência percentual cumulativa de área dos aglomerados de CNC do 2-2, ordenados por tamanho.

Figura 5.26 – Frequência percentual cumulativa de área dos aglomerados de CNC no 2-2 (2% CNC, 2 mm/min).



Fonte: Autor.

A Figura 5.26 ajuda a quantificar a evolução da dispersão do CNC. Conforme o material avançou pelas seções hiperbólicas, a proporção de aglomerados menores aumentou. O deslocamento cronológico das curvas para a esquerda demonstra que

a dispersão evoluiu durante todos os ciclos, não apresentando um platô em nenhum momento, conforme foi observado para outros nanoreforços [82-89].

A Tabela 5.7 apresenta informações adicionais obtidas das micrografias avaliadas do processamento 2-2.

As informações compiladas na Tabela 5.7 mostram que durante todo o processamento, o número de aglomerados aumentou ininterruptamente, a área média dos aglomerados diminuiu e a razão de área reduziu, indicando que há aglomerados com tamanhos indetectáveis na ampliação de 200x.

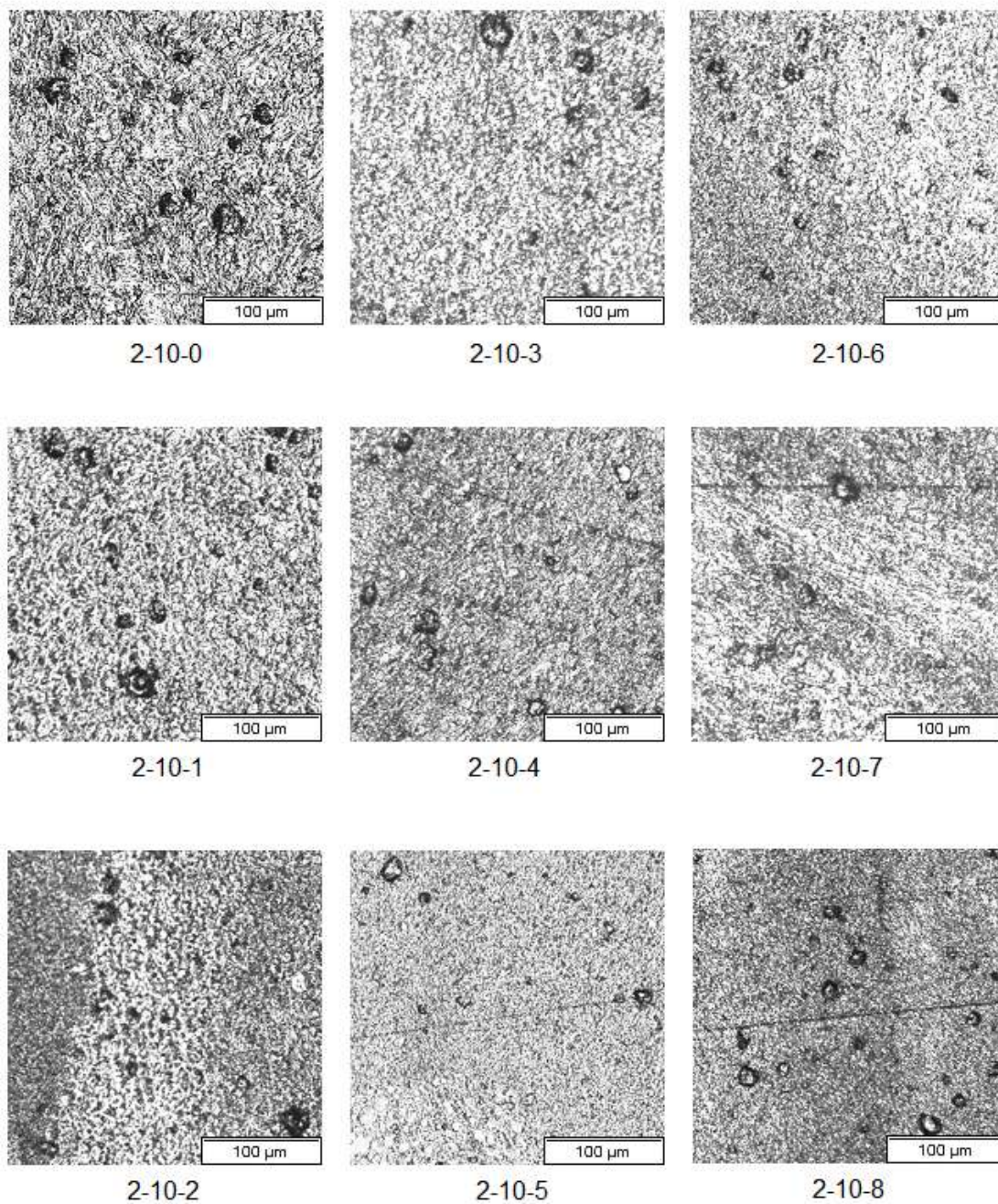
Tabela 5.7 – N , M e A_r do processamento 2-2 (2% CNC - 2 mm/min - n° canal).

Seção	N (mm ⁻²)	M (mm ²)	A_r
2-2-0	264,1	130,1	3,4%
2-2-1	275,9	115,4	3,2%
2-2-2	277,5	109,1	3,0%
2-2-3	285,5	100,3	2,9%
2-2-4	313,3	87,1	2,7%
2-2-5	391,9	67,4	2,6%
2-2-6	420,3	58,3	2,4%
2-2-7	555,5	43,2	2,4%
2-2-8	542,7	41,9	2,3%

Fonte: Autor.

A Figura 5.27 apresenta micrografias dos filmes produzidos a partir do processamento 2-10 (2% CNC – 10 mm/min).

Figura 5.27 - Micrografias do processamento 2-10 (2% CNC - 10 mm/min) ao longo dos canais do D-MECH (% CNC – velocidade - nº canal).



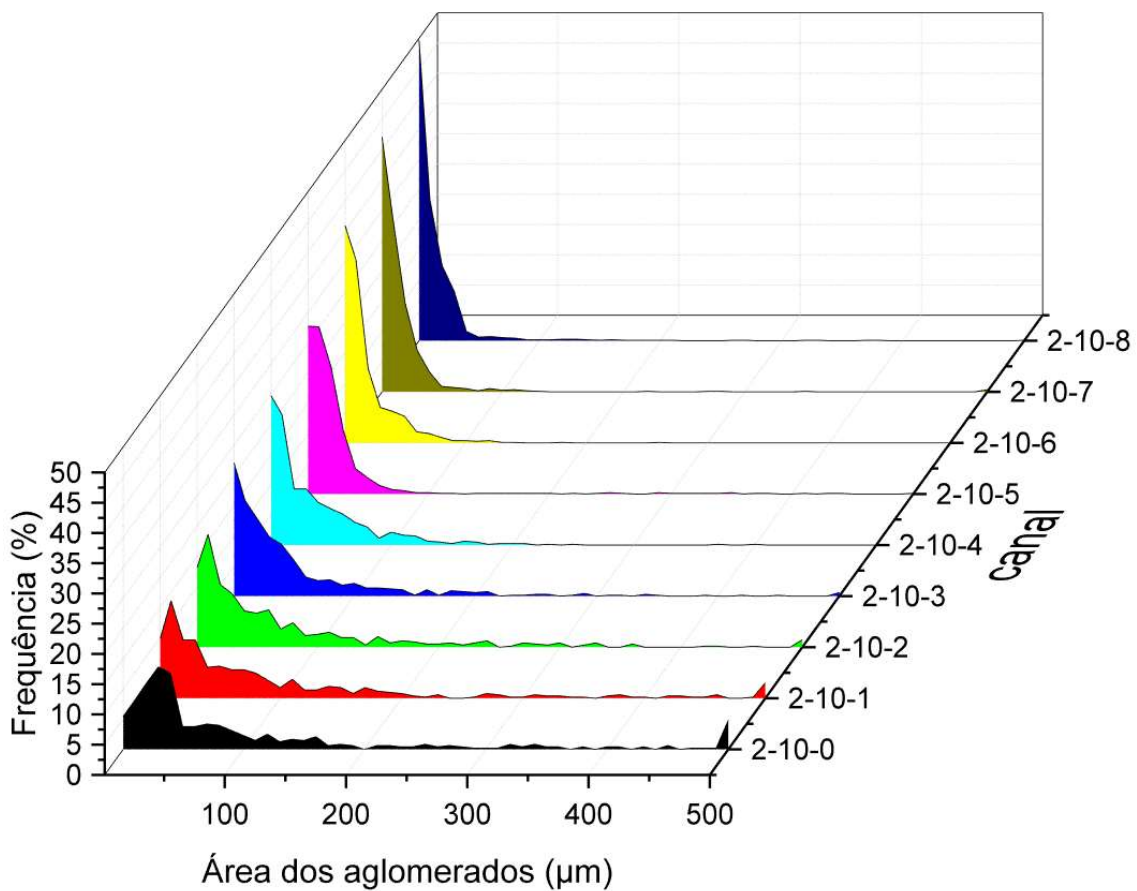
Fonte: Autor.

As micrografias apresentadas na Figura 5.27 são muito similares às do processamento 2-2, não sendo possível inferir muito sobre a evolução morfológica durante o fluxo a partir delas. Para o ecovio, é possível perceber que a dispersão em

domínios menores ocorre mais rapidamente que no 2-2. A maior velocidade do pistão pode ter influenciado neste aspecto.

A Figura 5.28 e apresenta a avaliação quantitativa da evolução da dispersão do CNC no processamento 2-10.

Figura 5.28 - Frequência de aglomerados por área, para cada seção do processamento 2-10 (2% CNC – 10 mm/min).



Fonte: Autor.

Comparando diretamente a curva do 2-10-0 (2% CNC – 10 mm/min – canal 0), apresentada na Figura 5.28, com a curva 2-2-0, apresentada na Figura 5.24, três hipóteses são plausíveis: que o CNC utilizado é muito heterogêneo na distribuição de tamanho de aglomerados; que o maior tempo de residência no reservatório cilíndrico aquecido durante o processamento 2-2 (Tabela 5.3) tenha promovido algum coalescimento dos aglomerados de CNC; e que somente o fluxo de pressão

desenvolvido dentro no reservatório cilíndrico foi capaz de vencer a força coesiva dos aglomerados iniciais, seja por cisalhamento ou qualquer outro fenômeno. As três hipóteses não são mutuamente exclusivas e é possível que tenha ocorrido a combinação das três. Entretanto, mais investigações são necessárias.

Similarmente ao visualizado na Figura 5.24, percebe-se na Figura 5.28 que conforme o CNC flui na geometria do dispositivo, a quantidade de aglomerados maiores diminui e a de aglomerados menores aumenta. Porém, no processamento 2-10, com $\dot{\epsilon} = 17,34 \text{ s}^{-1}$, este fenômeno é mais acentuado que no 2-2. Não é possível atribuir toda a dispersão visualizada somente ao fluxo elongacional, contudo é possível afirmar que o aumento da pressão melhorou a dispersão do CNC no ecovio.

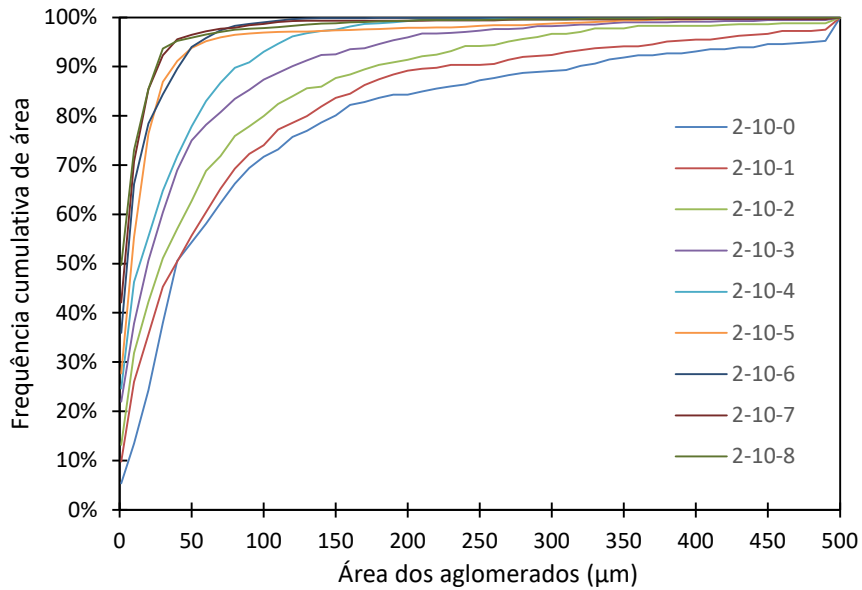
Outros parâmetros do processamento precisam ser investigados antes de quantificar a real contribuição do fluxo elongacional e a geometria hiperbólica dos canais na dispersão do CNC, como: a influência do tempo de residência total, que conforme apresentado na Tabela 5.3, foi maior no 2-2 que no 2-10, e a influência do fluxo de pressão desenvolvida no reservatório cilíndrico.

A Figura 5.29 apresenta as curvas de frequência percentual cumulativa de área dos aglomerados de CNC do 2-10, ordenados por tamanho.

Na Figura 5.29 verifica-se que, cronologicamente, o fluxo deslocou as curvas para a esquerda, e a pouca sobreposição existente entre elas, entre a faixa de 0 e $100 \mu\text{m}^2$, demonstra que a morfologia do CNC caminhou ininterruptamente para tamanhos menores de aglomerados. A quantidade de aglomerados com áreas maiores que $100 \mu\text{m}^2$ passou de $\sim 30\%$, representando 77% da área total dos aglomerados presentes no 2-10-0, para $\sim 3\%$ no 2-10-8, que representa $\sim 24\%$ da área total dos aglomerados.

A Tabela 5.8 apresenta informações adicionais obtidas das micrografias avaliadas do processamento 2-10.

Figura 5.29 - Frequência percentual cumulativa de área dos aglomerados de CNC no 2-10 (2% CNC – 10 mm/min).



Fonte: Autor.

Tabela 5.8 - N , M e A_r do processamento 2-10 (2% CNC – 10 mm/min – nº canal).

Seção	N (mm ⁻²)	M (mm ²)	A_r
2-10-0	255,0	123,5	3,1%
2-10-1	271,6	98,7	2,7%
2-10-2	303,7	78,5	2,4%
2-10-3	355,0	56,0	2,0%
2-10-4	426,7	39,7	1,7%
2-10-5	497,3	29,7	1,5%
2-10-6	583,4	22,4	1,3%
2-10-7	600,5	20,9	1,3%
2-10-8	614,9	19,7	1,2%

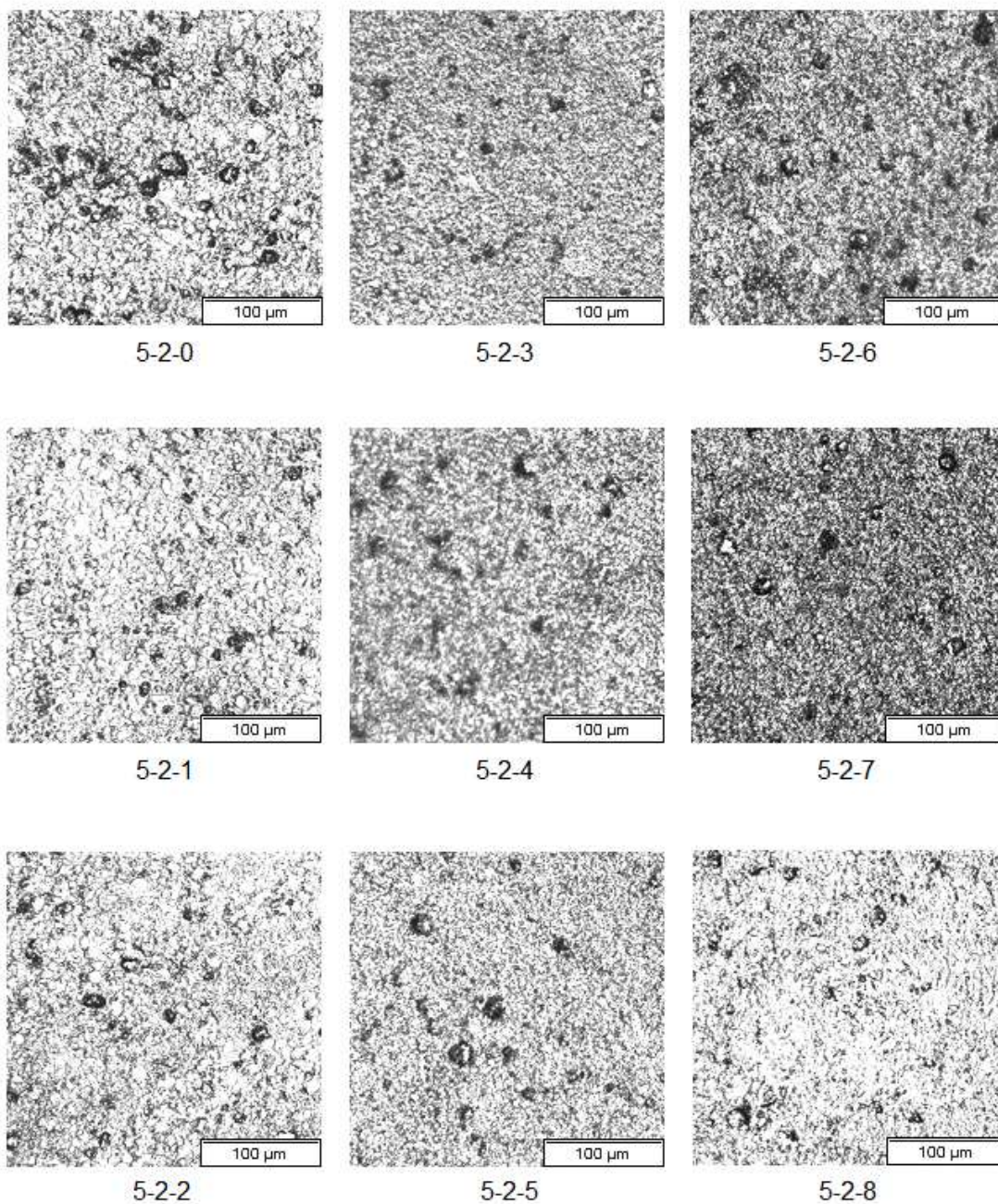
Fonte: Autor.

A partir das informações da Tabela 5.6, vê-se que no processamento 2-10, a razão de área reduziu em ~60% entre o material coletado no reservatório cilíndrico (canal 0) e o filamento extrudado (canal 8). Mais um indicativo que o aumento da pressão no sistema melhorou a dispersão do CNC no ecovio. Os valores de N e M no 2-10 seguiram a mesma tendência que no 2-2, porém de modo mais acentuado.

A Figura 5.30 apresenta micrografias dos filmes produzidos a partir do processamento 5-2 (5% CNC – 2 mm/min).

Na Figura 5.30, observa-se uma evolução morfológica do ecovio semelhante ao apontado anteriormente (2-2 e 2-10). Como a fração de CNC presente é maior, a frequência dos aglomerados nas micrografias também aumentou.

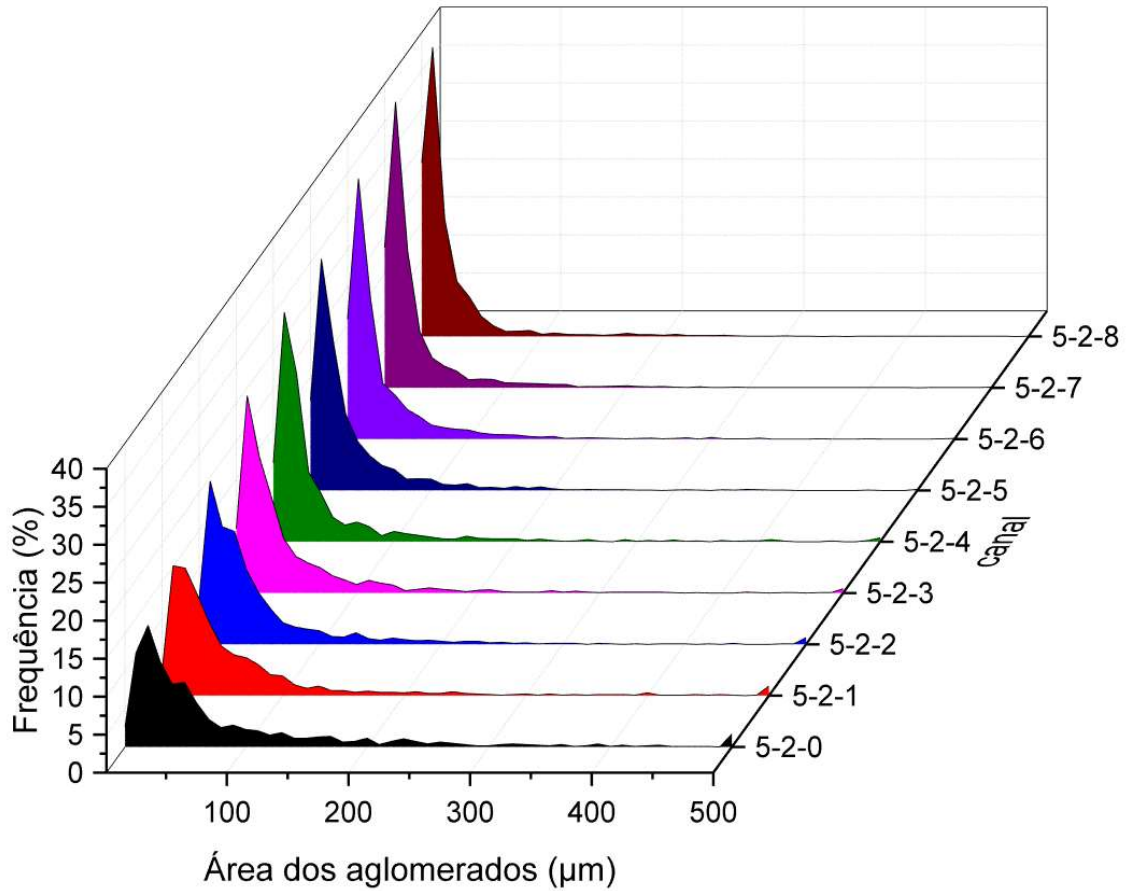
Figura 5.30 - Micrografias do processamento 5-2 (5% CNC - 2 mm/min) ao longo dos canais do D-MECH (% CNC – velocidade - n° canal).



Fonte: Autor.

A Figura 5.31 e apresenta a avaliação quantitativa da evolução da dispersão do CNC no processamento 5-2.

Figura 5.31 – Frequência de aglomerados por área, para cada seção do processamento 5-2 (5% CNC – 2 mm/min).

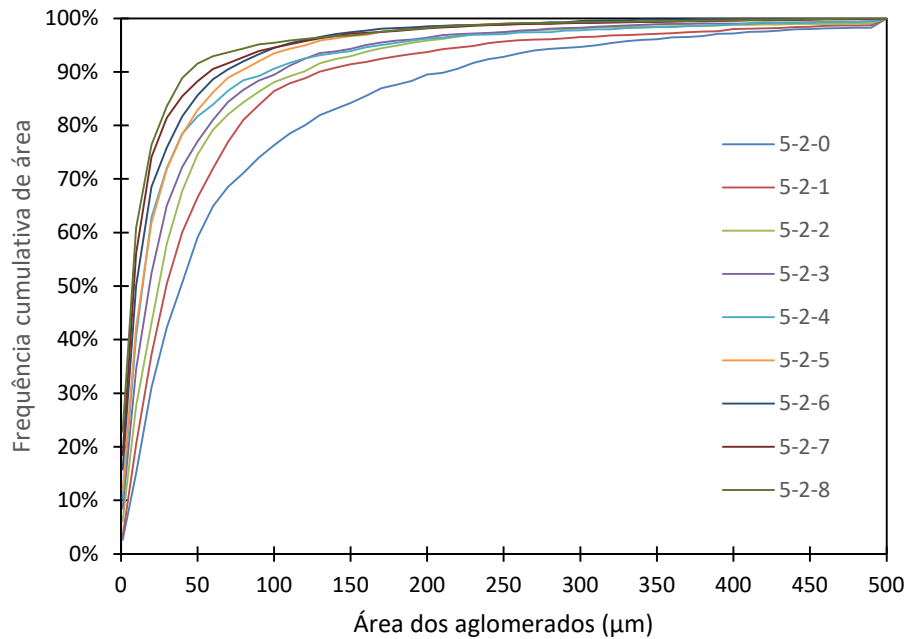


Fonte: Autor.

Na Figura 5.31 percebe-se o aumento gradual da frequência de aglomerados com áreas menores associadas com a redução da frequência de aglomerados de áreas maiores durante o fluxo. A curva 5-2-0, apresentada na Figura 5.31, difere da 2-10-0, apresentada na Figura 5.28, e da 2-2-0, apresentada na Figura 5.24. Este comportamento corrobora à hipótese de heterogeneidade dos tamanhos aglomerados de CNC originais,

A Figura 5.32 apresenta as curvas de frequência percentual cumulativa de área dos aglomerados de CNC do 5-2 (5% CNC – 2 mm/min), ordenados por tamanho.

Figura 5.32 – Frequência percentual cumulativa de área dos aglomerados de CNC no 5-2 (5% CNC – 2 mm/min).



Fonte: Autor.

A distribuição das curvas apresentadas na Figura 5.32 apresenta uma evolução constante da dispersão dos aglomerados de CNC durante todo o processamento. A proximidade entre as curvas apresentadas no gráfico, entretanto, sugere que esta evolução foi mais lenta que as apresentadas para o 2-2 e o 2-10.

A partir das informações apresentadas para a razão de área na Tabela 5.9, percebe-se que sua redução, entre 5-2-0 (5% CNC – 2 mm/min – canal 0) e 5-2-8 (5% CNC – 2 mm/min – canal 8), foi de ~36%. Quando comparado com a redução da razão de área entre o 2-2-0 e o 2-2-8 (~33% - Tabela 5.5), o grau de dispersão obtido com o aumento fração de CNC presente no nanocompósito foi maior.

A Tabela 5.9 apresenta informações adicionais obtidas das micrografias avaliadas do processamento 5-2.

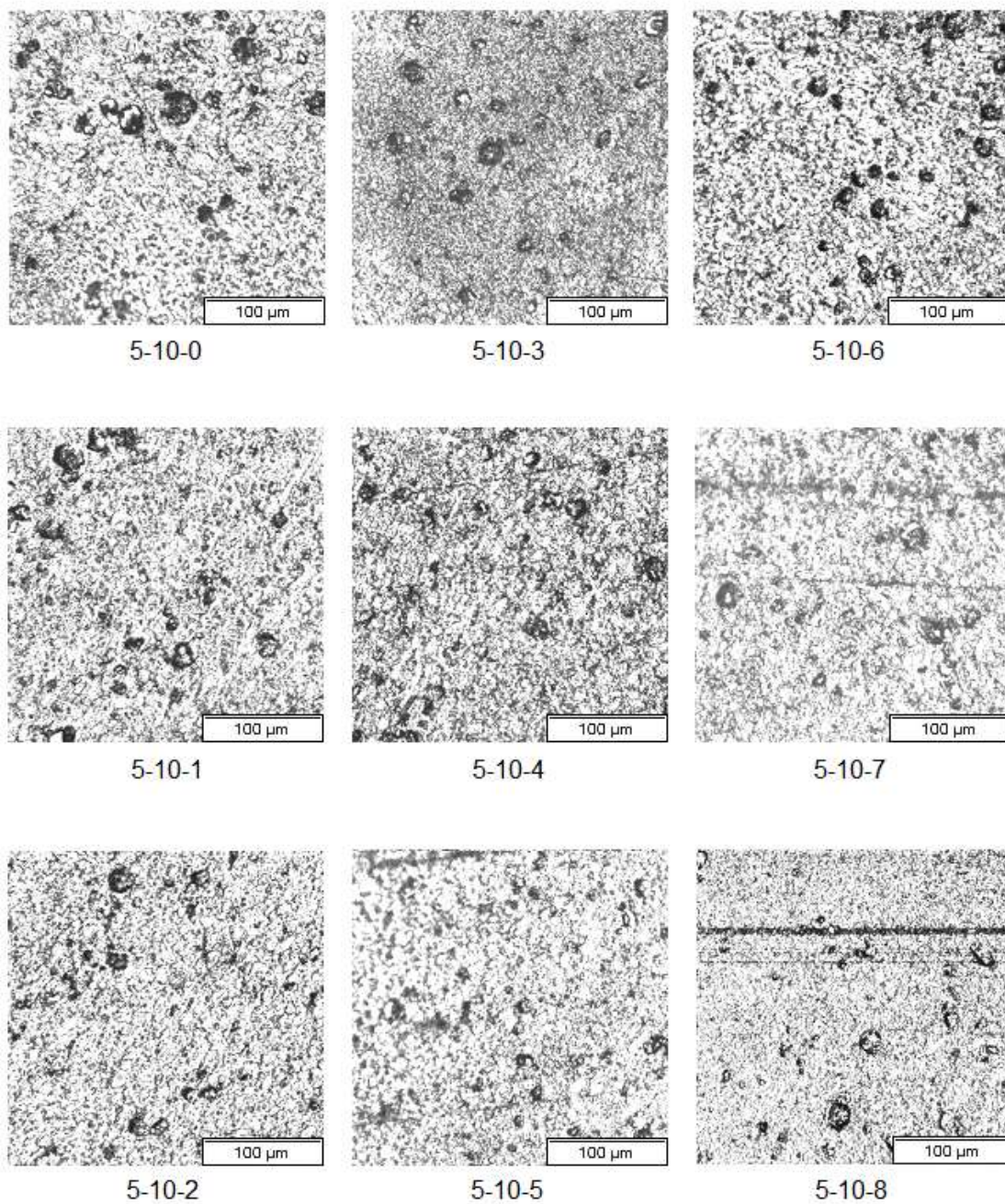
Tabela 5.9 - N , M e A_r do processamento 5-2 (5% CNC – 2 mm/min).

Seção	N (mm ⁻²)	M (mm ²)	A_r
5-2-0	647,0	95,0	6,1%
5-2-1	716,0	75,4	5,4%
5-2-2	773,2	67,1	5,2%
5-2-3	864,1	55,4	4,8%
5-2-4	948,5	49,2	4,7%
5-2-5	1139,4	40,0	4,6%
5-2-6	1185,9	36,1	4,3%
5-2-7	1199,9	33,7	4,0%
5-2-8	1281,7	30,3	3,9%

Fonte: Autor.

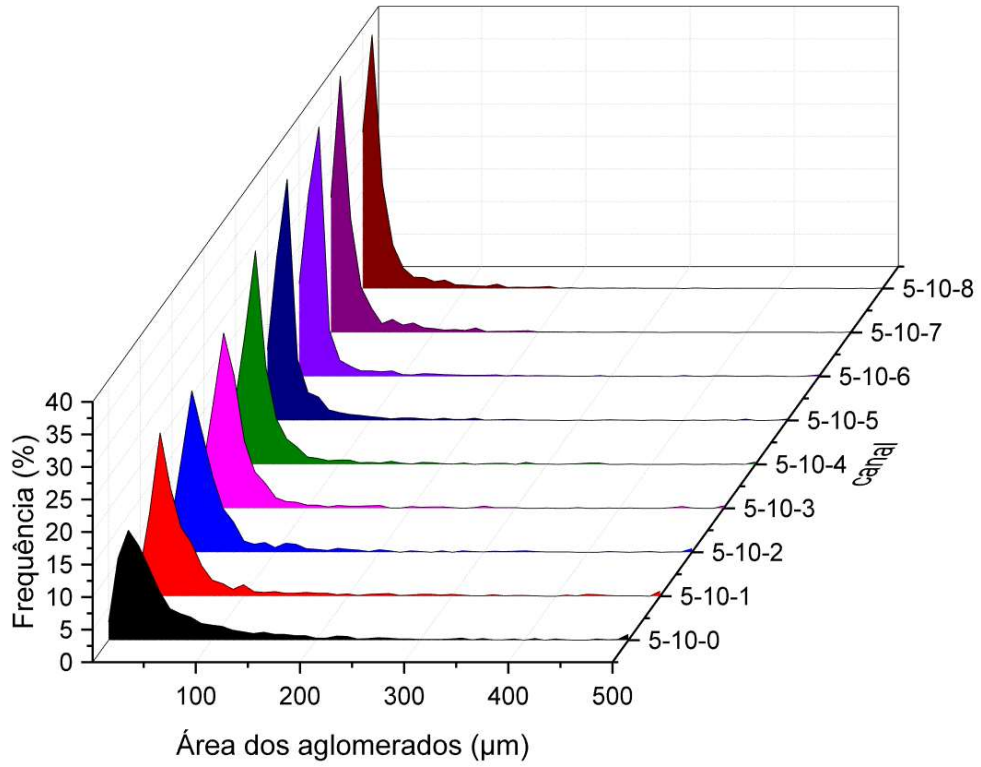
A Figura 5.33 apresenta micrografias dos filmes produzidos a partir do processamento 5-10 (5% CNC – 10 mm/min). A Figura 5.34 e apresenta a avaliação quantitativa da evolução da dispersão do CNC no processamento 5-10. A Figura 5.35 apresenta as curvas de frequência percentual cumulativa de área dos aglomerados de CNC do 5-10, ordenados por tamanho.

Figura 5.33 - Micrografias do processamento 5-10 (2% CNC - 2 mm/min) ao longo dos canais do D-MECH (% CNC – velocidade - nº canal).



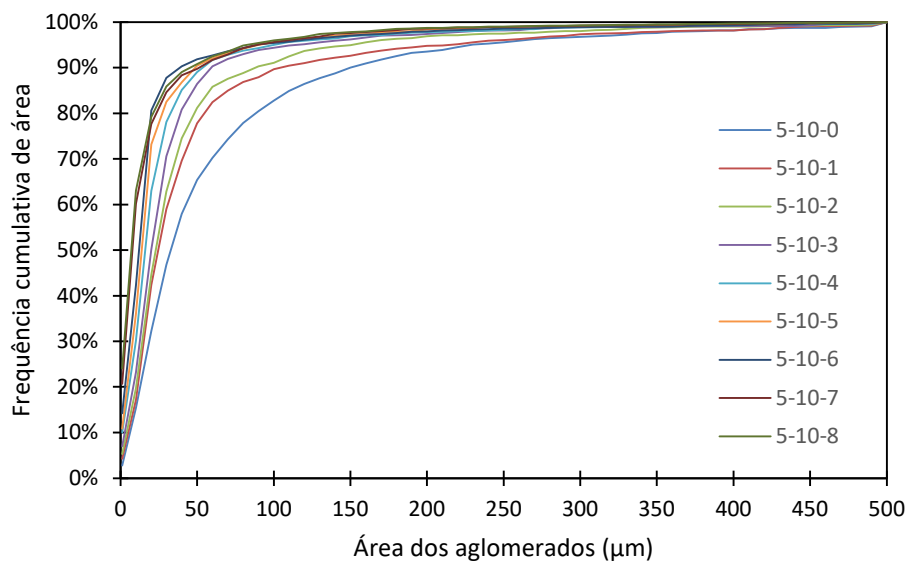
Fonte: Autor.

Figura 5.34 - Frequência de aglomerados por área, para cada seção do processamento 5-10 (5% CNC -10 mm/min).



Fonte: Autor.

Figura 5.35 - Frequência percentual cumulativa de área dos aglomerados de CNC no 5-10 (5% CNC – 10 mm/min).



Fonte: Autor.

Os resultados mostrados na Figura 5.34 e na Figura 5.35 para o processamento 5-10, apresentam comportamentos similares aos descritos para os processamentos 2-2, 2-10 e 5-2. Nas curvas da Figura 5.34 é perceptível o aumento constante da frequência de aglomerados com tamanhos menores conforme o fundido flui na geometria do D-MECH, e a Figura 5.35 mostra que esta evolução foi ininterrupta, embora em menor intensidade nas duas últimas seções hiperbólicas.

A quantidade de aglomerados com áreas maiores que $100 \mu\text{m}^2$ passou de $\sim 17\%$, representando $\sim 57\%$ da área total dos aglomerados presentes no 5-10-0 (5% CNC – 10 mm/min – canal 0), para $\sim 5\%$ no 5-10-8 (5% CNC – 10 mm/min – canal 8), que representa $\sim 32\%$ da área total dos aglomerados. Quando comparado com o processamento 5-2, onde a quantidade de aglomerados com áreas maiores que $100 \mu\text{m}^2$ passou de $\sim 26\%$, que representa $\sim 69\%$ da área total dos aglomerados presentes no 5-2-0 (5% CNC – 2 mm/min – canal 0), para $\sim 5\%$ no 5-2-8 (5% CNC – 2 mm/min – canal 8), que representa $\sim 34\%$ da área total dos aglomerados, fica evidente que para uma mesma fração mássica de CNC no compósitos, pressões maiores durante o fluxo no D-MECH aumentaram o grau de dispersão da CNC no ecovio.

A Tabela 5.10 apresenta informações adicionais obtidas das micrografias avaliadas do processamento 5-10.

Tabela 5.10 - N , M e A_r do processamento 5-10 (5% CNC – 10 mm/min).

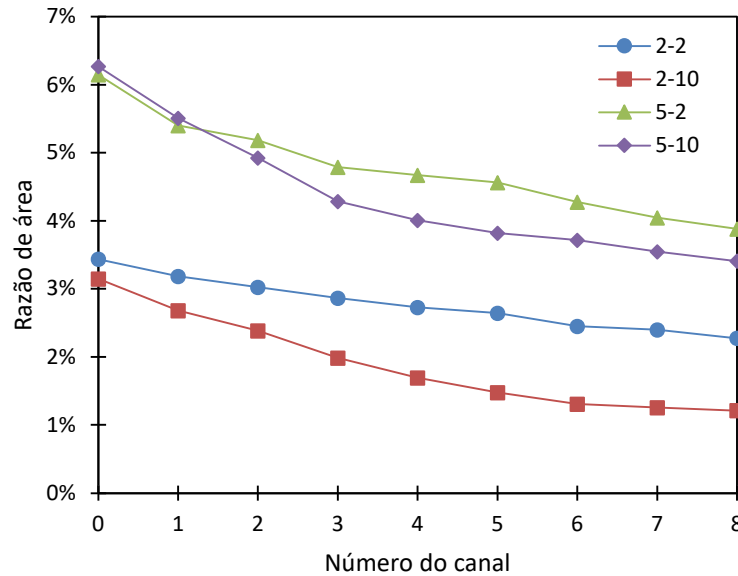
Seção	N (mm ⁻²)	M (mm ²)	A_r
5-10-0	828,2	75,7	6,3%
5-10-1	908,4	60,6	5,5%
5-10-2	955,0	51,6	4,9%
5-10-3	973,7	44,0	4,3%
5-10-4	1041,6	38,5	4,0%
5-10-5	1094,5	34,9	3,8%
5-10-6	1115,9	33,3	3,7%
5-10-7	1168,8	30,3	3,5%
5-10-8	1191,8	28,6	3,4%

Fonte: Autor.

A partir das informações apresentadas para a razão de área na Tabela 5.10, percebe-se que sua redução, entre 5-10-0 e 5-10-8, foi de ~46%. Quando comparado com a redução da razão de área entre o 2-10-0 e o 2-10-8 (~61% - Tabela 5.6), o grau de dispersão obtido com o aumento fração de CNC presente no nanocompósito foi menor.

A Figura 5.36 apresenta as curvas de evolução de razão de área para os 4 processamentos.

Figura 5.36 – Evolução do A_r para os 4 processamentos (% CNC – mm/min).

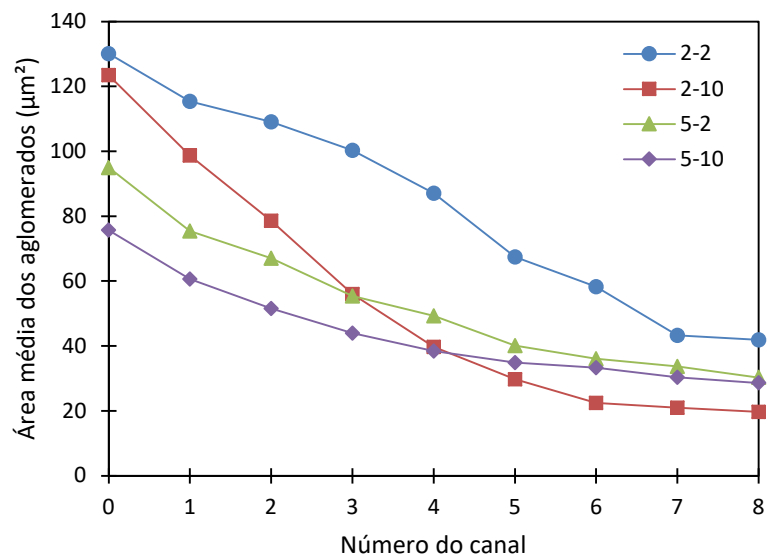


Fonte: Autor.

A Figura 5.36 mostra que para uma mesma fração de CNC, a evolução da dispersão é influenciada pela velocidade de avanço do pistão. Partindo de valores iniciais semelhantes, quanto maior a pressão no sistema, mais rapidamente a razão de área diminui. A redução do A_r andou continuamente para menores valores em todas as curvas, entretanto na 2-10 percebe-se que a redução entre os canais 6 e 10 foi muito menor que os anteriores, sugerindo a presença de um limite para o grau de dispersão possível com as condições de processamento utilizadas.

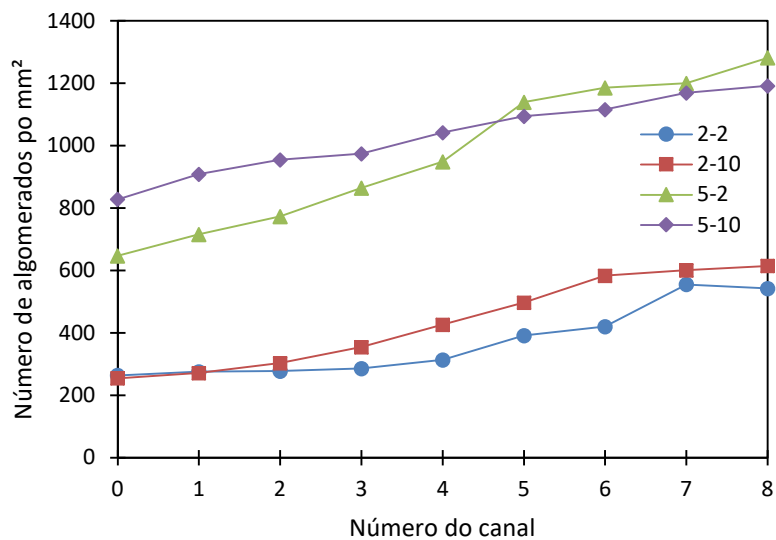
A Figura 5.37 apresenta as curvas de tamanho médio de aglomerados para os 4 processamentos. A Figura 5.38 apresenta as curvas de número médio de aglomerados por unidade de área para os 4 processamentos.

Figura 5.37 – Evolução do M para os 4 processamentos (% CNC – mm/min).



Fonte: Autor.

Figura 5.38 – Evolução do N para os 4 processamentos (% CNC – mm/min).



Fonte: Autor.

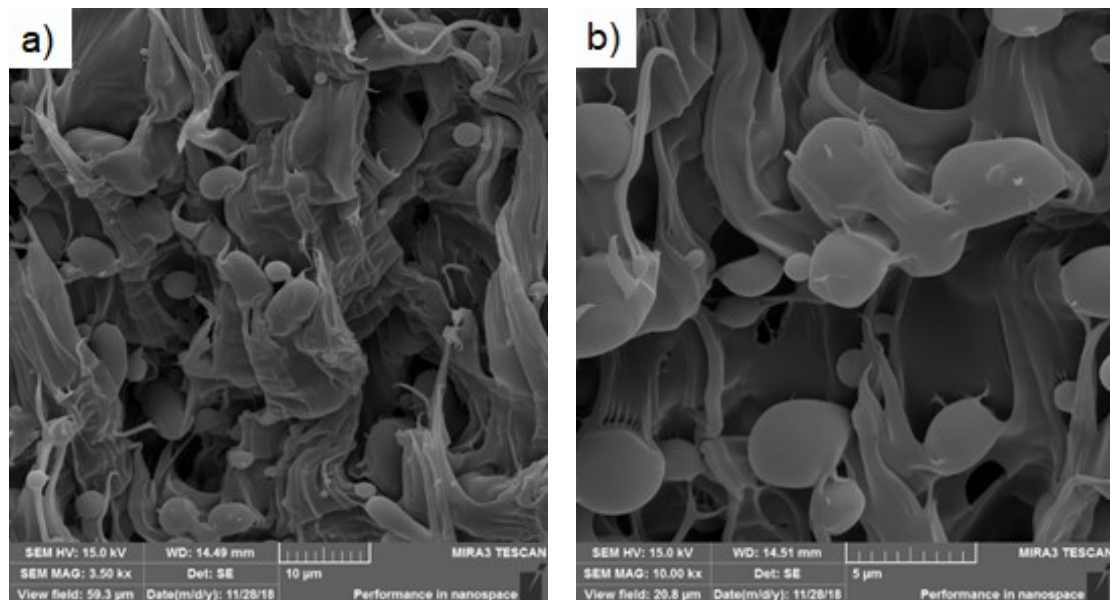
A partir da Figura 5.37 percebe-se que a área média dos aglomerados reduziu continuamente durante o fluxo, porém conforme o número do canal aumenta, essa redução diminui, tendendo a uma estabilização.

A Figura 5.38 contribui na averiguação da esfoliação e erosão promovida pelo fluxo elongacional promovida pela geometria hiperbólica dos canais.

5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias obtidas por MEV do filamento de nanocompósito 2-10 (2% CNC – 10 mm/min) fraturado criogenicamente são apresentadas na Figura 5.39.

Figura 5.39 – Micrografias da superfície fraturada do filamento de nanocompósito 2-10 (2% CNC – 10 mm/min)

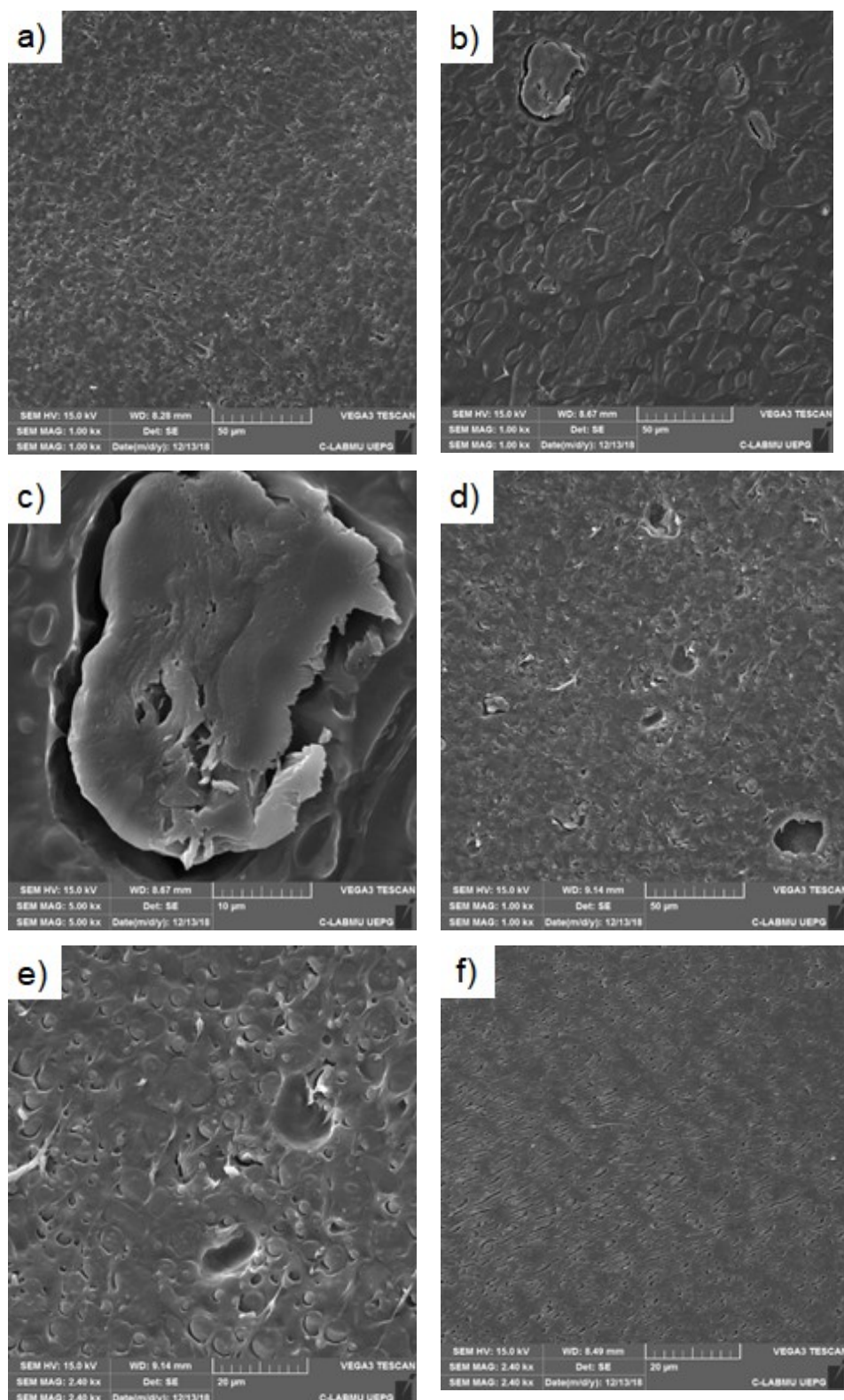


Fonte: Autor.

As micrografias apresentadas na Figura 5.39 mostram que, mesmo criogenicamente, a fratura do ecovio teve deformação plástica. Como a T_g do PBAT está na faixa dos $-20\text{ }^\circ\text{C}$, e considerando que a fração da blenda de ecovio F2224 tem 55% de PBAT, possivelmente os domínios filamentosos sejam de PBAT e os circulares sejam do PLA. Não foram identificados aglomerados de CNC na superfície fraturada.

As micrografias obtidas por MEV dos filmes preparados para a microscopia ótica de transmissão são apresentados na Figura 5.40.

Figura 5.40 – Micrografias da superfície dos filmes preparados por microtomia de: a) 0-10-8 (0% CNC – 10 mm/min – canal 8); b) 2-2-0 (2% CNC – 2 mm/min – canal 0); c) detalhe do aglomerado de CNC no 2-2-0 (2% CNC – 2 mm/min – canal 0); d) 5-10-8 (5% CNC – 10 mm/min – canal 8); e) 5-10-8 (5% CNC – 10 mm/min – canal 8); f) ecovio virgem.



Fonte: Autor.

A micrografia apresentada na Figura 5.40a mostra a morfologia encontrada no filamento extrudado no processamento 0-10 (0% CNC – 10 mm/min – canal 8). Comparando-a com a micrografia do ecovio virgem, apresentada na Figura 5.40f, percebe-se que apenas o fluxo elongacional não foi capaz de dispersar finamente os domínios de PLA e PBAT, após seu coalescimento no reservatório cilíndrico, a níveis similares aos apresentados na Figura 5.40f.

A micrografia apresentada na Figura 5.40b apresenta a morfologia encontrada no reservatório cilíndrico do processamento 2-2 (2% CNC – 2 mm/min – canal 0). No canto superior esquerdo há um aglomerado de CNC que foi cortado pela lâmina durante a microtomia e descolou parcialmente do local onde estava alojado. A Figura 5.40c apresenta em detalhes este aglomerado de CNC.

As microtomias apresentadas nas Figuras 5.40d e 5.40d mostram casos de arrancamento de aglomerados de CNC durante a microtomia, deixando um espaço vazio. O deslocamento entre os domínios de PLA e PBAT perceptíveis na Figura 5.40e são resultantes da microtomia realizada numa faixa de temperatura acima da T_g do PBAT e abaixo da T_g do PLA. Enquanto o PBAT sofreu deformação plástica durante a microtomia, os domínios circulares de PLA, mais rígidos, ofereceram maior resistência e deslocaram-se espacialmente

6 CONCLUSÕES

O dispositivo protótipo de mistura elongacional por canais hiperbólicos (D-MECH), desenvolvido para este trabalho de pesquisa, permitiu avaliar a eficácia de repetidas zonas de fluxo elongacional, induzidas por seções hiperbólicas convergentes e divergentes, na dispersão de celulose nanocristalina (CNC) em matriz polimérica ecovio F2224 fundida. Os resultados obtidos a partir do processamento evidenciaram a confiabilidade do conjunto construído e a reprodutibilidade dos resultados reportados.

Nos parâmetros escolhidos para utilização do sistema construído, o D-MECH foi eficaz na extrusão de filamentos plastificados de nanocompósito de ecovio e CNC, não apresentando sinais de degradação térmica do nanoreforço, bem como nenhum sinal evidente de defeito do extrudado. Os filamentos obtidos a partir de ecovio puro não apresentaram sinais visuais de defeitos superficiais, mesmo após 30 minutos de residência do dispositivo.

Os parâmetros de processo avaliados permitiram concluir que o aumento da fração de CNC presente aumenta a pressão de extrusão do nanocompósito e que a velocidade de extrusão tem efeito similar. Avaliações reológicas a partir dos filamentos extrudados confirmaram o aumento da viscosidade complexa com o aumento da fração mássica de CNC presente no nanocompósito. Não foram encontradas alterações significativas para o módulo de armazenamento e para o módulo de perda dos materiais com e sem CNC.

A partir das avaliações térmicas por calorimetria exploratória diferencial, verificou-se que o fluxo elongacional por canais hiperbólicos, independente da fração de CNC e pressão desenvolvida, promoveu orientação das regiões amorfas das cadeias macromoleculares de PLA, registrada na forma de relaxação entálpica durante a transição vítrea. A incorporação de CNC no ecovio e as diferentes pressões desenvolvidas durante o processamento, não promoveram alterações significativas nas transições térmicas registradas nos nanocompósitos obtidos.

A avaliação morfológica por microscopia ótica de luz transmitida possibilitou avaliar quantitativamente a evolução da dispersão dos aglomerados de CNC na matriz

polimérica durante os 8 ciclos convergentes e divergentes sequencialmente ordenados. Observou-se o efeito aditivo das deformações elongacionais desenvolvidas dentro dos canais hiperbólicos, no grau de dispersão obtido e a foi observada a redução ininterrupta dos esfoliação dos aglomerados durante todo o processamento.

As reduções encontradas para a razão de área dos aglomerados de CNC demonstraram que houve dispersão de aglomerados de CNC a tamanhos inferiores aos detectáveis nas magnificações óticas utilizadas para avaliação dos filmes, para todas as condições de processo avaliadas. Os resultados encontrados para a área média dos aglomerados de CNC demonstraram a constante esfoliação dos aglomerados durante todo o processamento, para todas as condições de processo avaliadas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudo de reprocessamento dos filamentos de compósitos com o objetivo de avaliação de reaglomeração ou melhoria da dispersão geral.
- Peletizar os filamentos extrudados com o dispositivo e injetá-los em corpos de prova para avaliação das propriedades mecânicas dos nanocompósitos.
- Comparar os resultados obtidos com a mistura por canais hiperbólicos com a mistura obtida por processos de extrusão convencionais.
- Utilizar compatibilizantes e funcionalizações para melhorar a interface entre o CNC e o ecovio.

REFERÊNCIAS

- [1] KAPLAN, David L. Introduction to biopolymers from renewable resources. In: **Biopolymers from renewable resources**. Springer Berlin Heidelberg, 1998. p. 1-29.
- [2] NIAOUNAKIS, Michael. **Biopolymers: reuse, recycling, and disposal**. William Andrew, 2013.
- [3] SINCLAIR, R. G. The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 585-597, 1996.
- [4] NIAOUNAKIS, Michael. **Biopolymers: processing and products**. William Andrew, 2014.
- [5] AMASS, Wendy; AMASS, Allan; TIGHE, Brian. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer international**, v. 47, n. 2, p. 89-144, 1998.
- [6] NIAOUNAKIS, Michael. **Biopolymers: Applications and trends**. William Andrew, 2015.
- [7] SAHEB, D. Nabi et al. Natural fiber polymer composites: a review. **Advances in polymer technology**, v. 18, n. 4, p. 351-363, 1999.
- [8] KU, H. et al. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 42, n. 4, p. 856-873, 2011.
- [9] MOHANTY, Amar K.; MISRA, Manjusri; DRZAL, Lawrence T. (Ed.). **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. CRC press, 2005.
- [10] KORONIS, Georgios; SILVA, Arlindo; FONTUL, Mihail. Green composites: a review of adequate materials for automotive applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 44, n. 1, p. 120-127, 2013.
- [11] PUGLIA, D.; BIAGIOTTI, J.; KENNY, J. M. A review on natural fibre-based composites—Part II: Application of natural reinforcements in composite materials for automotive industry. **Journal of Natural Fibers**, v. 1, n. 3, p. 23-65, 2005.
- [12] KALIA, Susheel; KAITH, B. S.; KAUR, Inderjeet (Ed.). **Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites: green chemistry and technology**. Springer Science & Business Media, 2011.
- [13] MOON, Robert J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

- [14] HABIBI, Youssef; LUCIA, Lucian A.; ROJAS, Orlando J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2010.
- [15] TOKIHISA, M. et al. Extensional flow mixer for polymer nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, v. 46, n. 8, p. 1040-1050, 2006.
- [16] PRADELLA, José Geraldo da Cruz. Biopolímeros e intermediários químicos. **Relatório técnico**, n. 84396-205, 2006.
- [17] BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.
- [18] FECHINE, G. J. M. A era dos polímeros biodegradáveis. **Plástico Moderno**, v. 423, p. 28-38, 2010.
- [19] VROMAN, Isabelle; TIGHZERT, Lan. Biodegradable polymers. **Materials**, v. 2, n. 2, p. 307-344, 2009.
- [20] Relatório Plastics – the Facts 2016. – 2016. Disponível em <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2016-15787.aspx>. Acesso em Ago/2017.
- [21] SIGNORI, Francesca; COLTELLI, Maria-Beatrice; BRONCO, Simona. Thermal degradation of poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. **Polymer degradation and stability**, v. 94, n. 1, p. 74-82, 2009.
- [22] CHEN, L. J.; WANG, M. Production and evaluation of biodegradable composites based on PHB–PHV copolymer. **Biomaterials**, v. 23, n. 13, p. 2631-2639, 2002.
- [23] MCLAUHLIN, Andrew R.; THOMAS, Noreen L. Preparation and thermal characterisation of poly (lactic acid) nanocomposites prepared from organoclays based on an amphoteric surfactant. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 5, p. 868-872, 2009.
- [24] Relatório Biopolymers Market: By Type (PLA, Biodegradable starch blends, Biodegradable polyesters, PHA, Bio-PE, Bio-PET); By Application (Rigid packaging, Flexible packaging, Textiles, Consumer goods, Agriculture & horticulture, automotive) - Forecast (2016-2021). – 2016. Disponível em <http://industryarc.com/Report/11739/biopolymers-market.html>. Acesso em Ago/2017.
- [25] MOCHIZUKI, M.; HIRAMI, M1. Structural effects on the biodegradation of aliphatic polyesters. **Polymers for advanced technologies**, v. 8, n. 4, p. 203-209, 1997.
- [26] IWATA, Tadahisa. Biopolyesters. In: **Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials**. Springer Berlin Heidelberg, 2015. p. 1349-1352.

[27] GROOT, W.; KRIEKEN, J. V.; SLIEKERSL O.; DE VOS, S. Production and purification of lactic acid and lactide. In: AURAS, R.; LIM, L.; SELKE, S.E.M.; TSUJI, H (Eds). **Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and application**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010, p.3-18.

[28] GARLOTTA, Donald. A literature review of poly (lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2001.

[29] CARRASCO, F. et al. Processing of poly (lactic acid): characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and stability**, v. 95, n. 2, p. 116-125, 2010.

[30] AURAS, Rafael; HARTE, Bruce; SELKE, Susan. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular bioscience**, v. 4, n. 9, p. 835-864, 2004.

[31] Patente Method to produce semi-crystalline polylactides, 2013, WO 2013039266 A1.

[32] KIJCHAVENGKUL, Thitisilp et al. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 12, p. 2641-2647, 2010.

[33] GU, Shu-Ying et al. Melt rheology of polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Carbohydrate polymers**, v. 74, n. 1, p. 79-85, 2008.

[34] YEH, Jen-Taut et al. Compatible and crystallization properties of poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 2, p. 680-687, 2010.

[35] JIANG, Long; LIU, Bo; ZHANG, Jinwen. Properties of poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/nanoparticle ternary composites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 16, p. 7594-7602, 2009.

[36] SHI, X. Q.; ITO, H.; KIKUTANI, T. Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11442-11450, 2005.

[37] AHMAD, E. E. M.; LUYT, A. S. Morphology, thermal, and dynamic mechanical properties of poly (lactic acid)/sisal whisker nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 33, n. 6, p. 1025-1032, 2012.

[38] YEH, Jen-Taut et al. Compatible and crystallization properties of poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 2, p. 680-687, 2010.

- [39] JIANG, Long; LIU, Bo; ZHANG, Jinwen. Properties of poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/nanoparticle ternary composites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 16, p. 7594-7602, 2009.
- [40] CHAVES, Rodrigo Paulino; FECHINE, Guilhermino José Macêdo. Thermo stabilisation of poly (butylene adipate-co-terephthalate). **Polímeros**, v. 26, n. 2, p. 102-105, 2016.
- [41] BASF, Product Informacion ecoflex® F Blend C1200 - 2013. Disponível em https://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~ro_RO/function/conversions:/publish/common/upload/biodegradable_plastics/Ecoflex_F_Blend_C1200.pdf. Acesso em Ago/2017.
- [42] ARRIGHI, Valeria et al. Miscibility criterion in polymer blends and its determination. **Encyclopedia of polymer blends: Volume 1**, p. 153-198, 2010.
- [43] TOKIWA, Yutaka et al. Biodegradability of plastics. **International journal of molecular sciences**, v. 10, n. 9, p. 3722-3742, 2009.
- [44] De Paoli, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Editora Artliber, 2009.
- [45] SCHRAMM, Gebhard. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos**. Artliber Ed., 2006.
- [46] OLABIS, Olagoke. **Polymer-polymer miscibility**. Elsevier, 2012.
- [47] RUDIN, Alfred; CHOI, Philip. **Ciência e engenharia de polímeros**. Campus, 2016.
- [48] LUNA, Carlos Bruno Barreto et al. Desenvolvimento de blendas poliméricas visando à tenacificação dos polímeros: uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 36, n. 1, p. 67-80, 2015.
- [49] MARTIN, P. et al. Investigating the morphology/rheology interrelationships in immiscible polymer blends. **Journal of rheology**, v. 44, n. 3, p. 569-583, 2010.
- [50] YU, Long; DEAN, Katherine; LI, Lin. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in polymer science**, v. 31, n. 6, p. 576-602, 2006.
- [51] WENG, Yun-Xuan et al. Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly (lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, v. 32, n. 5, p. 918-926, 2013.

[52] KUMAR, Mukesh et al. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource technology**, v. 101, n. 21, p. 8406-8415, 2010.

[53] XIAO, Hanwen; LU, Wei; YEH, Jen-Taut. Crystallization behavior of fully biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Journal of applied polymer science**, v. 112, n. 6, p. 3754-3763, 2009.

[54] BASF, Product Information Ecovio®. Disponível em https://www.plasticsportal.net/wa/EU~en_GB/Catalog/ePlastics/pi/BASF/prodline/ecovio. Acesso em Ago/2017.

[55] BASF, Product Information ecovio® F Blend C2224. Disponível em https://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~de_DE/function/conversions:/publish/common/upload/biodegradable_plastics/Ecovio_F_Blend_C2224.pdf. Acesso em Ago/2017.

[56] SARASUA, Jose-Ramon et al. Crystallization and melting behavior of polylactides. **Macromolecules**, v. 31, n. 12, p. 3895-3905, 1998.

[57] CHEN, Wenshuai et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1804-1811, 2011.

[58] LAVOINE, Nathalie et al. Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate polymers**, v. 90, n. 2, p. 735-764, 2012.

[59] ROJAS, Orlando J. (Ed.). **Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials**. Springer, 2016.

[60] KAUSHIK, Anupama; SINGH, Mandeep. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization. **Carbohydrate research**, v. 346, n. 1, p. 76-85, 2011.

[61] PUGLIA, D. et al. Multifunctional Ternary Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Nanoreinforcements. **Nanocellulose Polymer Nanocomposites: Fundamentals and Applications**, p. 163-198, 2014.

[62] DUFRESNE, Alain. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 220-227, 2013.

[63] CELLUFORE, Core Properties of nanoCrystalline Celulose - 2016. Disponível em <http://www.celluforce.com/en/products/core-properties/>. Acesso em Ago/2017.

[64] LEE, Koon-Yang et al. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. **Composites Science and Technology**, v. 105, p. 15-27, 2014.

[65] KAMAL, Musa R.; KHOSHKAVA, Vahid. Effect of cellulose nanocrystals (CNC) on rheological and mechanical properties and crystallization behavior of PLA/CNC nanocomposites. **Carbohydrate polymers**, v. 123, p. 105-114, 2015.

[66] BRAS, Julien et al. Correlation between stiffness of sheets prepared from cellulose whiskers and nanoparticles dimensions. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 211-215, 2011.

[67] DUFRESNE, A. Processing of polymer nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals: a challenge. **International Polymer Processing**, v. 27, n. 5, p. 557-564, 2012.

[68] BONDESON, Daniel; OKSMAN, Kristiina. Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites. **Composite Interfaces**, v. 14, n. 7-9, p. 617-630, 2007.

[69] ARIAS, Andrea et al. Enhanced dispersion of cellulose nanocrystals in melt-processed polylactide-based nanocomposites. **Cellulose**, v. 22, n. 1, p. 483-498, 2015.

[70] BONDESON, Daniel; OKSMAN, Kristiina. Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 12, p. 2486-2492, 2007.

[71] AHMAD, E. E. M.; LUYT, A. S. Morphology, thermal, and dynamic mechanical properties of poly (lactic acid)/sisal whisker nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 33, n. 6, p. 1025-1032, 2012.

[72] RAQUEZ, J.-M. et al. Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: a sustainably-integrated approach. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 5, p. 544-549, 2012.

[73] FORTUNATI, E. et al. Multifunctional bionanocomposite films of poly (lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. **Carbohydrate polymers**, v. 87, n. 2, p. 1596-1605, 2012.

[74] GOFFIN, Anne-Lise et al. From interfacial ring-opening polymerization to melt processing of cellulose nanowhisiker-filled polylactide-based nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 7, p. 2456-2465, 2011.

[75] AZIZI SAMIR, My Ahmed Said; ALLOIN, Fannie; DUFRESNE, Alain. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612-626, 2005.

[76] PETERSSON, Linnea; KVIEN, Ingvild; OKSMAN, Kristiina. Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11, p. 2535-2544, 2007.

- [77] LUDVIK, C. N. et al. Cellulose fiber/bentonite clay/biodegradable thermoplastic composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 4, p. 251-257, 2007.
- [78] CAMARERO ESPINOSA, Sandra et al. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. **Biomacromolecules**, v. 14, n. 4, p. 1223-1230, 2013.
- [79] MANRICH, Silvio. **Processamento de termoplásticos**. Artliber, 2013.
- [80] BRETAS, Rosário ES. **Reologia de polímeros fundidos**. Editora da UFSCar, 2010.
- [81] IBARRA-GÓMEZ, Rigoberto; MULLER, René. Mixing of Polymers Using the Elongational Flow Mixer (RMX®). **Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites**, p. 135-185, 2016.
- [82] COVAS, J. A.; NOVAIS, R. M.; PAIVA, M. C. A comparative study of the dispersion of carbon nanofibres in polymer melts. In: **PPS-27, 2011, 27th World Congress of the Polymer Processing Society**. 2011.
- [83] NOVAIS, Rui M.; COVAS, José A.; PAIVA, Maria C. The effect of flow type and chemical functionalization on the dispersion of carbon nanofiber agglomerates in polypropylene. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 6, p. 833-841, 2012.
- [84] JAMALI, Safa; PAIVA, Maria C.; COVAS, José A. Dispersion and re-agglomeration phenomena during melt mixing of polypropylene with multi-wall carbon nanotubes. **Polymer Testing**, v. 32, n. 4, p. 701-707, 2013.
- [85] VILAVERDE, C. et al. Dispersion and re-agglomeration of graphite nanoplates in polypropylene melts under controlled flow conditions. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p. 143-151, 2015.
- [86] COVAS, J. A. et al. Dispersion of graphite nanoplates during melt mixing. **Society of Plastics Engineers: Plastics Research Online**, p. 1-12, 2015.
- [87] CUNHA, Eunice et al. Tracking the progression of dispersion of graphite nanoplates in a polypropylene matrix by melt mixing. **Polymer Composites**, v. 38, n. 5, p. 947-954, 2017.
- [88] SANTOS, R. M. et al. Probing dispersion and re-agglomeration phenomena upon melt-mixing of polymer-functionalized graphite nanoplates. **Soft matter**, v. 12, n. 1, p. 77-86, 2016.
- [89] NUNES, Hector Gabriel Vieira. **Preparação de compósitos com nanopartículas de carbono**. 2013. Tese de Mestrado.

[90] COLLIER, John R.; ROMANOSCHI, Ovidiu; PETROVAN, Simioan. Elongational rheology of polymer melts and solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, n. 12, p. 2357-2367, 1998.

[91] FEIGL, K. et al. A numerical study of the measurement of elongational viscosity of polymeric fluids in a semihyperbolically converging die. **Journal of non-newtonian fluid mechanics**, v. 115, n. 2-3, p. 191-215, 2003.

[92] KAMERKAR, Prajakta. **Experimental Study of Slip Flow in the Semi-hyperbolically Converging Dies**. 2005. Tese de Doutorado.

[93] COLLIER, J. et al. Elongational rheology of fiber forming polymers. **Journal of materials science**, v. 40, n. 19, p. 5133-5137, 2005.

[94] KIM, Hwan Chul; PENDSE, Ajit; COLLIER, John R. Polymer melt lubricated elongational flow. **Journal of Rheology**, v. 38, n. 4, p. 831-845, 1994.

[95] PENDSE, Ajit V.; COLLIER, John R. Elongational viscosity of polymer melts: A lubricated skin-core flow approach. **Journal of applied polymer science**, v. 59, n. 8, p. 1305-1314, 1996.

[96] SAMMONS, Rhea J. et al. Rheology of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride cellulose solutions. III. Elongational rheology. **Journal of applied polymer science**, v. 110, n. 5, p. 3203-3208, 2008.

[97] COLLIER, John R.; PETROVAN, Simioan; PATIL, Parag. Temperature shifting of convergent flow measured effective elongational viscosity. **Journal of applied polymer science**, v. 87, n. 9, p. 1387-1396, 2003.

[98] COLLIER, John R. et al. Elongational rheology by different methods and orientation number. **Journal of applied polymer science**, v. 105, n. 6, p. 3551-3561, 2007.

[99] COLLIER, John R.; PETROVAN, Simioan; PATIL, Parag. Hencky strain shifting of convergent flow measured effective elongational viscosity. **Journal of applied polymer science**, v. 87, n. 9, p. 1397-1404, 2003.

[100] AOU, Kaoru; KANG, Shuhui; HSU, Shaw Ling. Morphological study on thermal shrinkage and dimensional stability associated with oriented poly (lactic acid). **Macromolecules**, v. 38, n. 18, p. 7730-7735, 2005.