



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

PREPARAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANO FIBRAS
(*WHISKERS*) DE QUITINA E SUA APLICAÇÃO COMO
AGENTE DE RECUPERAÇÃO DE PROPRIEDADES EM
POLÍMEROS RECICLADOS

Autor: Alberto de Sousa Mol

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Lambert Oréfice

Fevereiro de 2014

M717p

Mol, Alberto de Sousa.

Preparação e funcionalização de nano fibras (Whiskers) de quitina e sua aplicação como agente de recuperação de propriedades em polímeros reciclados. - 2014.

xv, 108 f., enc.: il.

Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f.94-108.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Quitina - Teses. 4. Polipropileno - Teses. I. Oréfice, Rodrigo Lambert, \d 1968-. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

PREPARAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANO FIBRAS
(*WHISKERS*) DE QUITINA E SUA APLICAÇÃO COMO
AGENTE DE RECUPERAÇÃO DE PROPRIEDADES EM
POLÍMEROS RECICLADOS

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Materiais

Autor: Alberto de Sousa Mol

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Lambert Oréfice

Ao Sr “Mundico” e ao “Nado”, meu pai e meu filho.

À minha esposa Cristina pelo apoio e compreensão em todos os momentos, desta e de outras jornadas;

Aos meus pais Dn. Teresa e Sr. Raimundo, aos meus irmãos, seus “agregados” e meus sobrinhos, sempre!

Ao meu filho, Bernardo, uma nova motivação;

Ao meu amigo e sogro, Sr. Murta, sempre uma fonte de inspiração;

Dedico esta vitória.

Agradecimentos

Agradeço muito ao Prof. Rodrigo Oréfice pela orientação e por todo o conhecimento que me passou;

Aos Doutores (as) Kássio Lacerda, Eliane Ayres e Patrícia Patrício, e ao meu amigo, Doutor Sidney Nicodemos, pelas preciosas dicas;

Ao compadre Giuliano Siniscalchi, mais uma vez companheiro;

Ao Alan Ribeiro Mol, Isabella Martins (a Bebella) e ao Nicolas Mourão, pela preciosa ajuda;

Aos colegas de laboratório, em especial o Tadeu Henrique e o Túlio Pacheco;

A Valquíria, companheira de todos os dias;

A todos os professores e funcionários do PPGEM;

A todos os camarões que forneceram suas cascas como fonte de quitina;

E ao CNPq pelo aporte financeiro.

“Aprendi novas palavras e deixei outras mais belas”

Milton Nascimento

Sumário

Lista de figuras	viii
Lista de tabelas	x
Lista de abreviaturas	xi
Resumo	xiv
Abstract	xv
Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Objetivos	7
Capítulo 3: Revisão Bibliográfica	8
3.1 Polipropileno (PP).....	8
3.1.1 Propriedades do Polipropileno após ciclos de reciclagem.....	9
3.2 Poli (Acrilonitrila – Butadieno – Estireno) (ABS).....	9
3.2.1 Propriedades do ABS após ciclos de reciclagem.....	11
3.3 Polietilenoglicol (PEG).....	10
3.4 Quitina e Quitosana.....	12
3.4.1 Quitina.....	13
3.4.2 Quitosana.....	15
3.4.3 Funcionalização de Quitina e Quitosana.....	18
3.5 Blendas e Compósitos Poliméricos.....	18
3.5.1 Blendas Poliméricas.....	18
3.5.2 Compósitos.....	19
3.5.3 Nanocompósitos.....	21
3.6 Compatibilizantes.....	22
3.7 Produção de <i>Whiskers</i> de Quitina.....	22
3.8 Funcionalização de Polímeros.....	23
Capítulo 4: Metodologia	26

4.1 Produção dos Whiskers de Quitina.....	28
4.2 Funcionalização dos <i>Whiskers</i> com mPEG – <i>Pegulação</i>	30
4.3 Funcionalização dos <i>Whiskers</i> Ácido Acético.....	32
4.4 Produção de Nanocompósitos de Polipropileno e <i>Whiskers</i> de Quitina.....	33
4.5 Produção de Nanocompósitos de ABS e <i>Whiskers</i> e <i>Whiskers</i> Funcionalizados.....	34
5 Resultados e Discussão	36
5.1 Produção dos Whiskers de Quitina.....	36
5.1.1 FT – IR – Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>).....	36
5.1.2 DRX – Difração de Raios X (<i>X-Ray Diffraction</i>).....	38
5.1.3 MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão (<i>Transmission Electron Microscopy</i>).....	40
5.1.4 AFM – Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>).....	42
5.1.5 MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM – <i>Scanning Electron Microscopy</i>).....	43
5.1.6 TGA – Análise de Termo Gravimetria (<i>Thermogravimetric analysis</i>).....	44
5.2 Funcionalização dos <i>Whiskers</i> com mPEG (PEGulação).....	46
5.2.1 FT – IR – Infravermelho com Transformada de Fourier.....	47
5.2.2 MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	49
5.2.3 AFM – Microscopia de Força Atômica.....	51
5.2.4. MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	52
5.2.5 TGA – Análise Termo Gravimétrica.....	52
5.3 Funcionalização com Ácido Acético.....	54
5.3.1 FT – IR – Infravermelho com Transformada de Fourier.....	55
5.3.2 MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	56
5.3.3 TGA – Análise Termo Gravimétrica.....	57
5.4 Produção e Análise de Filmes de PP e ABS.....	60

5.4.1 FT – IR – Infravermelho com Transformada de Fourier.....	60
5.4.1.1 FT – IR dos filmes de PP.....	62
5.4.1.2 FT – IR dos filmes de ABS.....	62
5.4.2 MEV.....	63
5.4.2.1 MEV dos filmes de PP.....	64
5.4.2.2 MEV dos filmes de ABS.....	65
5.4.3 TGA – Análise Termo Gravimétrica	68
5.4.3.1 TGA das placas de PP.....	68
5.4.3.2 TGA das placas de ABS.....	70
5.4.4 DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial.....	72
5.4.4.1 DSC das placas de PP.....	72
5.4.5 Ensaio Mecânicos.....	73
5.4.5.1 Ensaio de Tração do PP.....	74
5.4.5.2 Análise Dinâmico Mecânica do PP.....	79
5.4.5.3 Ensaio de Tração do ABS.....	80
5.4.5.4 Análise Dinâmico Mecânica do ABS.....	88
6 Conclusões.....	92
7 Sugestões para trabalhos futuros.....	93
8 Referências Bibliográficas.....	94

Lista de Figuras

Figura 1.1	Veículos Fiat	2
Figura 1.2	Veículos Volkswagen.....	2
Figura 3.1	Unidade de repetição do Polipropileno.....	8
Figura 3.2	Unidade de repetição do ABS.....	10
Figura 3.3	Unidade de repetição do PEG.....	12
Figura 3.4	Estrutura da quitina.....	15
Figura 3.5	Estrutura da quitosana.....	17
Figura 3.6	Esquema da transformação da quitina em quitosana.....	17
Figura 3.7	Gotículas de água em superfícies tratadas.....	24
Figura 3.8	Modelo da formação de ligações cruzadas de PEG na quitosana.	25
Figura 4.1	Procedimentos adotados.....	26
Figura 5.1	FT – IR da quitina comercial, desproteínada e dos <i>whiskers</i>	37
Figura 5.2	Raio X de quitina comercial, desproteínada e <i>whiskers</i>	39
Figura 5.3	Imagens de MET dos <i>whiskers</i>	41
Figura 5.4	Imagens de AFM dos <i>whiskers</i> de quitina.....	42
Figura 5.5	Imagens de MEV dos <i>whiskers</i>	43
Figura 5.6	Curva de TG da quitina comercial, desproteínada e <i>whiskers</i>	44
Figura 5.7	Curva de DTG da quitina comercial, desproteínada e <i>whiskers</i>	45
Figura 5.8	Funcionalização da quitina pelo mPEG ativado pelo EDC.....	47
Figura 5.9	FT – IR dos <i>whiskers</i> e dos <i>whiskers</i> peguilhados.....	48
Figura 5.10	Imagens de MET dos <i>whiskers</i> e dos <i>whiskers</i> peguilhados.....	50
Figura 5.11	Imagens de AFM dos <i>whiskers</i> peguilhados 2000.....	51
Figura 5.12	Imagens de MEV dos <i>whiskers</i> peguilhados.....	52
Figura 5.13	TG dos <i>whiskers</i> puros e funcionalizados.....	53
Figura 5.14	DTG dos <i>whiskers</i> puros e funcionalizados.....	53

Figura 5.15	FT – IR dos <i>whiskers</i> puros e funcionalizados com ácido acético.	55
Figura 5.16	MET dos <i>whiskers</i> funcionalizados com Ácido Acético.....	56
Figura 5.17	TG do <i>whiskers</i> puros e funcionalizados com ácido acético.....	57
Figura 5.18	DTG do <i>whiskers</i> puros e funcionalizados com ácido acético.....	58
Figura 5.19	TG dos <i>whiskers</i> puros e funcionalizados.....	59
Figura 5.20	DTG dos <i>whiskers</i> funcionalizados.....	59
Figura 5.21	FT – IR do PP virgem e do PP reciclado.....	61
Figura 5.22	FT – IR do ABS virgem e do ABS reciclado.....	61
Figura 5.23	FT – IR do ABS reciclado puro e com 1% de <i>whisker</i>	63
Figura 5.24	MEV do filme de PPV com 1% de <i>whisker</i>	65
Figura 5.25	MEV do filme de PPR com 1% de <i>whisker</i>	65
Figura 5.26	MEV do filme de ABSV puro, com <i>whisker</i> e <i>whisker</i> peguulado....	67
Figura 5.27	MEV do filme de ABSR.....	68
Figura 5.28	TG dos filmes de PP virgem e reciclado com 1% <i>whiskers</i>	69
Figura 5.29	DTG dos filmes de PP virgem e reciclado com 1% <i>whiskers</i>	70
Figura 5.30	TG dos filmes de ABS reciclado puro e reforçados 1% <i>whiskers</i> ...	71
Figura 5.31	DTG dos filmes de ABS reciclado puro e reforçados 1% <i>whiskers</i>	71
Figura 5.32	DSC dos filmes de PPV e PPR puros e reforçados com <i>whiskers</i> .	72
Figura 5.33	Curvas de tensão x deformação específica dos filmes de PP.....	75
Figura 5.34	Histogramas das propriedades mecânicas do PP.....	76
Figura 5.35	DMA do PP virgem e reciclado sem ou com 1% de <i>whiskers</i>	80
Figura 5.36	Histogramas das propriedades mecânicas do ABS.....	83
Figura 5.37	Representação esquemática da funcionalização com mPEG.....	86
Figura 5.38	DMA do ABSV e ABSR e nanocompósitos com 1% de <i>whiskers</i>	89
Figura 5.39	Tangente de perda / temperatura para ABSV e ABSR.....	89

Lista de Tabelas

Tabela 5.1	Picos de FT-IR e grupos relacionados.....	38
Tabela 5.2	Nomenclatura das amostras de PP.....	74
Tabela 5.3	Propriedades do PPV e do PPR.....	75
Tabela 5.4	Nomenclatura das amostras de ABS.....	81
Tabela 5.5	Propriedades do ABSV e do ABSR.....	84

Lista de Abreviações

Abreviatura	Significado
DENATRAN	Departamento Nacional de Transito
ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores do Brasil
CKD	<i>Complete Knock-Down</i>
PP	Polipropileno
ABS	Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)
ELV	<i>End-of-Life Vehicles</i>
PC	Polycarbonato
PBT	Poli(tereftalato de butileno)
PET	Poli(etileno-tereftalato)
PA	Poliamida
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PEG	Poli(etileno glicol)
mPEG	Poli(etileno glicol) metoxilado
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _m	Temperatura de fusão
MFI	<i>Melt flow index</i>
SAN	Poli(estireno-co-acrilonitrila)
PB	Polibutadieno
GA	Grau de acetilação
DA	<i>Degree of acetylation</i>
NH ₂	Grupo amido
M _M	Massa molecular
nm	Nanômetro
L	Litro

dm	Decímetro
mm	Milímetro
m	Metro
µm	Micrometro
PEGA	Polietileno(glicol acrilato)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difração de Raios X
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i> , ou Espalhamento Dinâmico de Luz
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> , ou Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> , ou Microscópio de Força Atômica
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> – Calorimetria Exploratória Diferencial
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> , ou Análise Termogravimétrica
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i> , ou Análise Térmica Dinâmica
°C	Grau Celsius
h	Hora
g	Gramas
rpm	Rotações por minuto
EDC	<i>(dimethylaminopropyl-carbodiimide) hydrochloride</i>
CAD	<i>Computer-Aided Drawing</i>
THF	Tetraidrofurano
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
C-N	Ligação simples carbono e nitrogênio
C=O	Ligação dupla carbono e hidrogênio
OH	Grupo hidroxila
CH ₂	Grupo metil

NH	Amina
PPV	Polipropileno virgem
PPR	Polipropileno reprocessado
ABSV	ABS virgem
ABSR	ABS reprocessado
MPa	Mega Pascal
N	Newtons
E`	Módulo de elasticidade de armazenamento
E``	Módulo de elasticidade de perda

Resumo

Polímeros geralmente apresentam redução de propriedades mecânicas devido a processos de reciclagem. Neste trabalho, foi testada a hipótese de que a incorporação de nanocomponentes e o controle da interação destes com os polímeros poderiam permitir a recuperação de algumas das propriedades dos polímeros reciclados. *Whiskers* de quitina foram produzidos a partir de quitina comercial por processos de hidrólise ácida e modificados quimicamente em sua superfície pela inserção de metoxi polietilenoglicol (mPEG) com diferentes massas molares e ácido acético. O sucesso da produção e da modificação destes *whiskers* foi confirmado por técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, microscopia de força atômica, difração de raios x, espalhamento de luz, análises termogravimétricas e calorimetria exploratória diferencial. Filmes de PP virgem e reciclado e ABS virgem e reciclado contendo os *whiskers* foram produzidos, caracterizados e submetidos a ensaios mecânicos de tração e dinâmico mecânicos (DMA). Procedimentos considerados inovadores de dispersão dos *whiskers* de quitina em ABS foram realizados e envolveram a dissolução e precipitação rápida do polímero em contato com os *whiskers*. Tal procedimento se mostrou adequado para produzir filmes com 0,5% em massa de *whiskers* em ABS sem a presença de aglomerados grosseiros. Foi possível observar que a inserção de *whiskers* de quitina em polipropileno levou a reduções nas propriedades mecânicas que normalmente ocorrem quando do uso de cargas convencionais. Resultados DMA mostraram que a presença dos *whiskers* em PP reciclado favoreceu a reprodução do comportamento dinâmico mecânico observado para o PP original. Nos sistemas baseados em ABS, a incorporação de 0,5% em massa de *whiskers* modificados com PEG metoxilado de mais elevada massa molar e grupos acetato permitiu ganhos substanciais em resistência, deformação e módulo em relação a ABS reciclado, mostrando que os mesmos podem ser usados na recuperação das propriedades de polímeros reciclados.

Abstract

Polymers usually show reduction in mechanical properties due to recycling processes. In this work, the hypothesis that both the incorporation of nanocomponents and the control of their interaction with polymers could allow the recovery of some properties of the recycled polymers was tested. Chitin *whiskers* were produced from commercial chitin by acid hydrolysis processes and had their surfaces chemically modified by grafting methoxy polyethylene glycol (mPEG) with different molar masses and acetic acid. Successful production and modification of these *whiskers* were confirmed by infrared spectroscopy, transmission and scanning electron microscopy, atomic force microscopy, x-ray diffraction, light scattering, thermogravimetric analysis and dynamic scanning calorimetry. Films of neat and recycled PP and neat and recycled ABS having the prepared *whiskers* were produced, characterized and submitted to mechanical tensile tests and dynamic mechanical analyses (DMA). A novel procedure to incorporate the *whiskers* within ABS, consisting in the dissolution followed by fast precipitation of the polymer in contact with the *whiskers*, was developed. This procedure was successful in producing films containing 0.5 wt.% of *whiskers* in ABS without the presence of large aggregates. It was shown that the incorporation of chitin *whiskers* in polypropylene led to reductions in mechanical properties similarly to what often happens when conventional fillers were added to polymers. DMA results revealed that the presence of *whiskers* in recycled PP was able to reproduce the dynamic mechanical behavior observed for neat PP. In the ABS based system, the incorporation of 0.5% of *whiskers* modified with higher molar mass methoxilated PEG and acetate groups led to substantial improvements in strength, stiffness and strain at failure in relation to recycled ABS, demonstrating that they could be used to recover the properties of recycled polymers.

Capítulo 1: Introdução

Nos dias atuais, a simples observação do volume do trânsito nas grandes e pequenas cidades já é um indício de que o número de veículos em circulação aumenta a cada ano. Esta observação se confirma com dados do DENATRAN (Departamento Nacional de Transito) e da ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores do Brasil). Segundo o DENATRAN em setembro de 2013 existiam 80.179.368 veículos licenciados no país¹.

A ANFAVEA, uma instituição que reúne empresas fabricantes de auto veículos (automóveis, comerciais leves, caminhões, ônibus) e máquinas agrícolas automotrizes com instalações industriais no Brasil aponta em seu balanço anual que no ano de 2013 foram produzidos ou montados (sistema CKD) no Brasil um total de 3.740.418 veículos automotores, entre carros (3.510.003), ônibus (40.111) e caminhões(190.304)².

É possível notar também que uma significativa quantidade de partes automotivas, que em veículos de projeto antigo eram fabricadas em material metálico, em projetos mais modernos foram substituídas por materiais poliméricos. Na década de 70, um veículo utilizava cerca de 30kg de polímeros em sua composição. Esse valor chegou a 180kg na década de 90 e estima-se que chegue a 200kg em veículos atuais³ onde cerca da metade corresponde a compostos de polipropileno (PP). Esta substituição se deve, além de fatores econômicos, a fatores técnicos, como redução de peso e facilidade de moldar as peças para compor a estética (design) e aerodinâmica do veículo, com consequência na redução do consumo de combustíveis e melhora de autonomia dos mesmos. A participação do Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS) também vem crescendo, sendo este aplicado em painéis e peças de acabamento, além de carenagens de motocicletas.

Na década de 1990, aproximadamente 10 a 13% do peso total de um veículo era de materiais poliméricos e esse número chegou a 20% na década de 2000⁴.

As Figuras 1.1 e 1.2 mostram o aumento do uso de materiais poliméricos em automóveis de grande volume de produção de duas das maiores montadoras nacionais.



Figura 1.1: Veículos Fiat: 147 (1976), Uno (1984) e Novo Uno (2010)⁵.



Figura 1.2: Veículos Volkswagen: Gol (1980, 1994 e 2014)⁵.

Considerando-se a frota atual e o fato de a mesma ser crescente, surge uma questão importante: o que fazer com os veículos após o fim de sua vida útil?

Remanufaturar componentes automotivos, além de ser uma possibilidade de baixar custos de produção, é também uma forma de promover sustentabilidade a indústria automotiva, poupando matéria prima e energia⁶. Cada vez mais empresas do ramo de auto peças vem aplicando o conceito dos 3R – reduzir, reutilizar e reciclar – objetivando seu o desenvolvimento sustentável⁷.

Um automóvel possui aproximadamente 15.000 partes⁸. Políticas atuais de reciclagem automotiva, como as aplicadas na China desde 2008 pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, apontam que sistemas como motores, transmissão, direção, sistema de partida e sistemas de geração de eletricidade devem ser reprocessados⁶. Contudo, nada é mencionado quanto à reciclagem de componentes poliméricos destes veículos.

Nos Estados Unidos, as políticas de reciclagem se baseiam na ação de empresas privadas e incluem, além da indústria, o setor de fornecedores de peças de reposição, distribuidores e vendedores^{6; 9}. Além disso, 95% dos veículos retirados de circulação (carros e caminhões) todo ano são reprocessados e cada carro produzido leva cerca de 75% de material (em peso) originado de reciclagem. Diretrizes para o fim de vida de veículos (*End-of-Life Vehicles* - ELVs) na União Europeia apontam que 85% do peso de veículos novos devem ser reprocessados ou reutilizados, e este percentual deve crescer para 95% até 2015¹⁰.

A preocupação com o reaproveitamento e a reciclagem deve existir desde a fase de projeto do veículo, onde já se deve prever a forma (design) dos componentes, os processos e as ferramentas para montar e também desmontar os mesmos¹¹.

No Brasil, o que se nota na literatura atual é a existência de esforços para a reciclagem de componentes metálicos e outros como óleos lubrificantes e baterias^{12; 13; 14}, mas pouca informação sobre reciclagem de componentes poliméricos foi encontrada.

A indústria automotiva responde, atualmente, por uma grande parte do mercado de consumo de polímeros. Por isso existe um crescente interesse no investimento em processos de reciclagem, inclusive devido a sua vinculação às atividades relacionadas à proteção ambiental. Dentre as peças automotivas, os para-choques são relativamente fáceis de serem reprocessados devido às suas dimensões e por se constituírem, geralmente, de um único material, o polipropileno (PP). Estas indústrias utilizam cerca de 10% de material reprocessado na fabricação de peças novas. Este é o limite imposto pelas montadoras de automóveis, que alegam ser esta a quantidade máxima que não afeta as propriedades exigidas em normas de montagem¹⁵.

Um automóvel atual pode ser composto por diversas peças de poli (acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS), policarbonato (PC), e outros plásticos de engenharia, como poli (tereftalato de butileno) (PBT), poli (etileno-tereftalato) (PET), poliamida (PA), poli (metacrilato de metilo) (PMMA), entre outros. O ABS, embora seja um dos mais baratos

entre estes, é o que mais é utilizado, podendo ser aplicado em painéis, seus componentes e tampas de airbags, entre outras¹⁶.

A reciclagem geralmente afeta as propriedades dos polímeros, tendendo a promover redução da resistência e alongamento e aumento no módulo de elasticidade. De maneira geral, a degradação se apresenta através da diminuição nas propriedades mecânicas, alteração de cor e formação de fissuras devido à cisão das cadeias do polímero¹⁷.

Quando submetidos a reciclagem, os polímeros podem experimentar a quebra de suas cadeias, o que resulta em redução de massa molar e aumento da mobilidade dessas cadeias. Uma vez menores, essas cadeias se dobram com maior facilidade, o que permite a formação de lamelas mais grossas e maior grau de cristalinidade do material.

A utilização de fibras naturais, tais como juta, sisal, linho, rami, curauá e piaçava, entre muitas outras é bem conhecida na literatura. Além de contribuir para a melhoria das propriedades do material onde são aplicados, a utilização de fibras e outros materiais naturais contribui para a redução da poluição ambiental por consumirem subprodutos que poderiam ser classificados como resíduos agrícolas e por utilizarem recursos naturais renováveis¹⁸.

A quitina e a quitosana são polímeros versáteis e de grande interesse por ser um recurso renovável e ainda subutilizado. A quitina ocorre na natureza sob a forma de microfibrilas cristalinas ordenadas que compõe a estrutura do exoesqueleto de artrópodes e na parede de células de fungos e leveduras, onde atuam como agente de reforço. Comercialmente, as fontes ainda são casca de camarão e caranguejo, que são consideradas rejeitos da indústria pesqueira¹⁹.

Fibras naturais têm sido cada vez mais utilizadas como agentes de reforço em polímeros virgens e principalmente reprocessados devido ao baixo custo da matéria prima, a sua biodegradabilidade e por conferir melhores propriedades mecânicas ao compósito onde são aplicadas²⁰. Contudo, a utilização de fibras naturais em matrizes poliméricas gera

uma preocupação: a intrínseca incompatibilidade entre as fibras hidrofílicas e os polímeros hidrofóbicos, que normalmente gera uma pobre adesão e conseqüentemente uma fraca capacidade da matriz em transferir esforços mecânicos para a fibra²¹.

A afinidade química entre as fibras e a matriz polimérica, entre outros fatores como volume, orientação e dispersão, está diretamente relacionada com o sucesso desta incorporação. Tratamentos superficiais com agentes de acoplamento são reportados na literatura como uma boa solução para potencializar as melhorias que a adição de fibras pode gerar quando aplicadas em sistemas poliméricos²².

Um agente compatibilizante (ou agente de acoplamento) deve interagir fortemente com a fibra. Além disso, o comprimento das cadeias desse compatibilizante deve ser longo e possuir massa molar suficiente que possibilite a formação de emaranhados moleculares na interface com a matriz polimérica para promover o ancoramento mecânico entre eles^{21; 23}.

Se uma segunda fase possuir tamanho entre 1 e 100 nanômetros, o composto passa a receber o título de nanomaterial. Tecnicamente, um nanocompósito é um material híbrido no qual pelo menos uma das suas fases se apresenta em escala nanométrica. A incorporação da segunda fase em escala nanométrica possibilita uma área superficial elevada, o que pode melhorar as propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, magnéticas e elétricas do material base. Como se consegue uma grande área de contato entre os dois materiais, essa segunda fase pode ser acrescentada à primeira em menor quantidade, baixando custos e melhorando a sinergia entre eles²⁴.

O grande número de trabalhos envolvendo nanotecnologia nos últimos anos se deve às elevadas propriedades dessa classe de materiais se comparada aos materiais de escala convencional. Os nanocompósitos podem apresentar propriedades mecânicas e térmicas equivalentes ou, na maioria dos casos, superiores aos materiais convencionais, mas também propriedades ópticas, elétricas e magnéticas únicas²⁵. Nanofibras ou “*nanowhiskers*” (ou simplesmente *whiskers*) oriundos de polissacarídeos têm sido estudados devido às suas elevadas propriedades intrínsecas e potencialidade de utilização na fabricação de nanocompósitos. Atualmente uma grande variedade de

materiais tem sido estudada com o objetivo de se produzir nanofibras, destacando-se a celulose de mandioca²⁶, de cana²⁷ ou de casca de arroz²⁸ e o amido de diversas origens^{29; 30; 31}, apenas para citar alguns exemplos.

Baseado neste contexto, este trabalho analisou a viabilidade técnica de se melhorar as propriedades iniciais de polipropileno e ABS, muito utilizados na indústria automobilística, e, principalmente, de resgatar as propriedades desses materiais após ciclos de reciclagem, a partir da incorporação de nano componentes derivados de quitina. Esta quitina, aplicada sob a forma de nano fibras (*whiskers*), foi modificada com a enxertia de PEG (polietileno glicol) metoxilado e ácido acético, visando permitir o controle do grau de adesão interfacial entre as fases do nanocompósito. Assim sendo, verificou-se a hipótese de que a manipulação de propriedades interfaciais em sistemas contendo polímeros reprocessados e nano componentes pode viabilizar a produção de materiais com propriedades comparáveis ao polímero virgem.

Capítulo 2: Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver e caracterizar nanocompósitos de PP e ABS contendo *whiskers* derivados de quitina: funcionalizados com mPEG; funcionalizados com ácido acético; e não funcionalizados.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir *whiskers* de quitina;
- Funcionalizar os *whiskers* com mPEG de três diferentes massas molares;
- Funcionalizar os *whiskers* com ácido acético;
- Caracterizar os *whiskers* modificados;
- Incorporar em polipropileno e polipropileno reprocessado, *whiskers* em duas diferentes concentrações;
- Incorporar em ABS e ABS reprocessado, *whiskers* não funcionalizados e funcionalizados em duas diferentes concentrações;
- Caracterizar os nanocompósitos produzidos;
- Avaliar as propriedades mecânicas e dinâmico mecânicas dos nanocompósitos produzidos;
- Verificar a influência do tamanho e da polaridade do elemento de funcionalização nas propriedades dos nanocompósitos;
- Correlacionar as características interfaciais com as propriedades dos nanocompósitos obtidos.

Capítulo 3: Revisão Bibliográfica

3.1 Polipropileno (PP)

O polipropileno (PP) é um dos polímeros comerciais mais importantes e utilizados pela indústria dentre os materiais termoplásticos, e quando reforçado com cargas ou fibras pode até substituir polímeros termorrígidos^{32; 33; 34}. É um dos polímeros mais utilizados pela indústria automotiva devido à sua resistência química, alto ponto de fusão, boa estabilidade dimensional e alta tenacidade à temperatura ambiente^{35; 36}. Embora seja suscetível a fotodegradação, é comumente usado em artefatos que serão expostos à degradação ambiental, tais como artigos de embalagem e pára-choques de automóveis³⁷.

O PP é um polímero termoplástico, altamente isotático, com alta cristalinidade (entre 60 e 70%), temperatura de transição vítrea (T_g) entre 4 e 12°C, temperatura de fusão (T_m) entre 165 e 175°C, baixa densidade (0,90g/cm³) e facilidade de moldagem. Possui ainda propriedades mecânicas moderadas e excelente resistência química³⁸. Seu índice de fluidez (MFI – *melt flow index*) para a maioria das grades comerciais é de 3,5g/10min (230°C)^{39; 40}.

A Figura 3.1 mostra a estrutura da unidade de repetição do polipropileno.

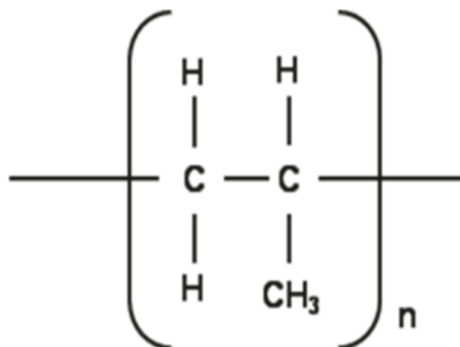


Figura 3.1: Unidade de repetição do PP³⁸.

3.1.1 Propriedades do Polipropileno após ciclos de reciclagem

Processos de reciclagem envolvem, de maneira geral, novos ciclos de processamento. Durante a reciclagem, as macromoléculas são submetidas a altas temperaturas e intensas tensões de cisalhamento, promovendo os mecanismos de degradação térmica, mecânica e oxidativa. O cisalhamento é normalmente o mecanismo dominante na degradação polimérica durante o processamento e promove a quebra das cadeias. Como resultado, tem-se polímeros com diâmetros de esferulitas maiores em relação ao PP virgem. A utilização do polipropileno reprocessado, embora tenha vantagens econômicas, tem a desvantagem da deterioração que o material apresenta depois de alguns ciclos de processamento^{41; 42}.

Em seus estudos, AURREKOETXA e colaboradores⁴³ constataram que o MFI permaneceu constante para quatro ciclos de reciclagem, apresentando uma tendência de aumento para o quinto ciclo. Contudo, os PP's reprocessados apresentam mudanças em sua estrutura química e na viscosidade, o que sugere que a degradação do PP reprocessado ocorre em virtude da quebra das cadeias poliméricas durante os ciclos de reciclagem. Esta quebra de cadeias resulta em uma redução da massa molar do PP reprocessado, aumentando assim a mobilidade e a habilidade para dobrar das cadeias, permitindo a formação de lamelas mais grossas e com maior grau de cristalinidade. Sendo assim, a reciclagem tende a aumentar o módulo de elasticidade e a tensão de escoamento. Entretanto, a redução da massa molar implica geralmente em uma menor deformação na ruptura e menor tenacidade à fratura^{43; 44; 45}.

3.2 Poli (Acrilonitrila – Butadieno – Estireno) (ABS)

O poli (acrilonitrila – butadieno – estireno) (ABS) é um elastômero termoplástico e um dos plásticos de engenharia mais utilizados, principalmente na indústria automobilística, por apresentar alta resistência ao impacto e rigidez, fácil obtenção e processabilidade e baixo custo^{3; 46}.

Em automóveis é utilizado em painéis de instrumentos, suportes de lâmpadas, revestimentos de colunas de direção, maçanetas, suporte de espelhos grades de ventilação e alguns itens decorativos⁴⁷.

É composto por monômeros cujos homopolímeros têm natureza elastomérica e termoplástica, e exibe excelente tenacidade e boa estabilidade dimensional. Essas resinas encontram ampla aplicação sobretudo na confecção de eletrodomésticos, eletro-eletrônicos e na indústria automobilística. Portanto, existe uma tendência cada vez maior de descarte de produtos de ABS no ambiente, muitas vezes em estágio avançado de degradação⁴⁸.

O ABS consiste de uma fase amorfa de poli (estireno-co-acrilonitrila) (SAN), e uma segunda fase borrachosa de polibutadieno (PB), dispersa no SAN. Suas propriedades provem justamente da junção das qualidades de cada uma dessas fases, e varia de acordo com a quantidade de cada uma delas. A fase SAN contribui para características como processabilidade, resistência ao calor, dureza superficial e resistência química, enquanto a fase PB contribui principalmente para a tenacidade e resistência mecânica^{49; 50; 51}.

O ABS padrão é composto por 20% em massa de polibutadieno, 25% de acrilonitrila e 55% de poliestireno. Sua fórmula química é $(C_8H_8 - C_4H_6 - C_3H_3N)_n$ e a proporção de cada componente depende da utilização final. A Figura 3.2 mostra a estrutura da unidade de repetição do ABS.

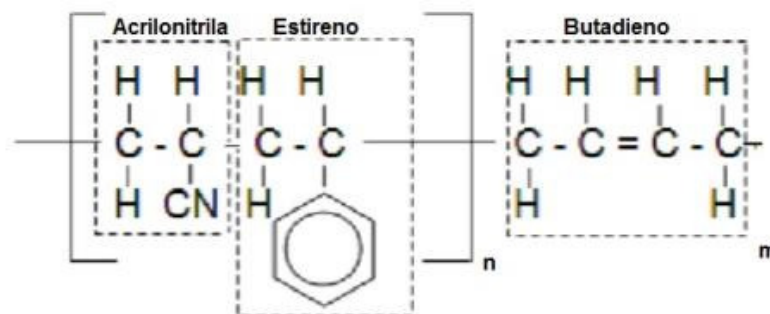


Figura 3.2: Unidade de repetição do ABS³⁸.

3.2.1 Propriedades do ABS após ciclos de reciclagem

O principal problema para a reciclagem de ABS é a degradação oxidativa da fase de borracha de butadieno durante o tempo de serviço. Devido a isto, o ABS perde parte de sua resistência ao impacto, sua propriedade mais importante¹⁶.

Após alguns ciclos de extrusão e envelhecimento ao ar em temperaturas elevadas (90°C), reduções no alongamento à ruptura podem ser observadas e são atribuídas ao envelhecimento físico da fase SAN e envelhecimento de termo-oxidativo da fase PB⁵².

O Índice de Fluidez (*Melt Flow Index* - MFI) é considerado como um parâmetro crítico no processamento de polímeros. Depende das dimensões e da massa molar média das moléculas, da distribuição desta massa molar, do seu envolvimento com outras moléculas e de possíveis ramificações na cadeia⁵³. O MFI é a quantidade de polímero (em gramas) que pode ser forçado através de uma matriz padrão em 10 minutos quando sujeito à uma força específica a uma determinada temperatura, de acordo com um procedimento padrão⁵⁴.

3.3 Polietilenoglicol – (PEG)

Poli(etileno glicol) (PEG) é um polímero solúvel em água e frequentemente utilizado para aplicações biomédicas por ser biocompatível e biodegradável⁵⁵.

Sua unidade de repetição (HO-[CH₂-O-CH₂]_n-OH) tem sítios hidrofílicos (-O-) que lhe conferem capacidade de formação de ligações de hidrogênio com moléculas de água, capazes de promover sua dissolução e separação de fase em meio aquoso⁵⁶.

A figura 3.3 mostra a unidade de repetição do PEG.

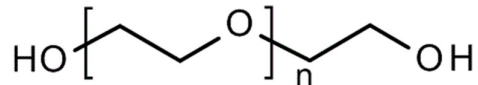


Figura 3.3: Unidade de repetição do PEG⁵⁶.

Um estudo mostra a utilização de PEG como agente formador de ligações cruzadas em hidrogéis de quitosana para aplicações biomédicas como distribuidor de fármacos. Neste estudo, o PEG foi utilizado na forma de PEGDA e a quitosana na forma de quitosana maléica (*maleic chitosan*)⁵⁷. É visto na literatura também o uso de quitosana modificada com PEG de massas molares diferentes para diversas aplicações biomédicas. O PEG é acrescentado à quitosana para formar nela ligações cruzadas e melhorar sua capacidade de gerar biomateriais para aplicações em engenharia de tecidos⁵⁵. O PEG pode ser usado ainda como agente formador de poros em membranas de quitosana. Este efeito é alcançado através da dissolução destes materiais nas proporções de 2:1 e 1:1 de quitosana:PEG em ácido acético a 2%⁵⁸.

3.4 Quitina e Quitosana

Quitina e quitosana são polímeros versáteis e de grande interesse por ser um recurso renovável e ainda subutilizado¹⁹.

Quitina é um polissacarídeo natural, branco, duro e inelástico encontrado em casca de camarão, caranguejo, lula e lagosta entre outros crustáceos, casca de insetos e fungos^{59; 60; 61; 62}, crisálidas do bicho da seda⁶³ e leveduras⁶⁴. Quando nitrogenada é chamada quitina, e quando desacetilada, quitosana. Embora vários polissacarídeos (celulose, pectina, agarose e etc.) sejam ácidos ou neutros, quitina e quitosana são básicos⁶⁵.

O Grau de Acetilação – GA (*Degree of Acetylation – DA*), que pode ser entendido como a razão entre 2-acetamido-2deoxi-D-glucopiranosose e 2-amino-2deoxi-D-glucopiranosose⁶⁰ ou, de forma mais simples, como a fração de $-\text{NH}_2$ ⁶⁴, depende da fonte de extração (caranguejo, camarão, fungo e etc.). A cristalinidade, a solubilidade e a energia

superficial variam em função do GA. É visto na literatura que modificações químicas podem melhorar estas propriedades⁶⁶. Uma nomenclatura quanto ao grau de acetilação ainda não foi bem definida e os valores médios são de 0,90 para a quitina e 0,35 para a quitosana⁶⁵.

Quimicamente, a quitina, que é um heteropolímero, é similar à celulose (homopolímero), contendo um grupo acetamido em vez do grupo C-2 hidroxil^{19; 65}. Quitina, assim como a celulose, em função da alta cristalinidade é solúvel apenas em alguns solventes. Quitina costuma degradar antes de dissolver, num comportamento típico de polissacarídeos com muitas ligações de hidrogênio. Um solvente capaz de agir sobre estes materiais deve ter parâmetros como concentração, pH, temperatura e viscosidade bem conhecidos⁶⁵.

A literatura atual mostra que novos esforços têm sido aplicados para desenvolver processos mais simples, com menos etapas e possível redução de preço para a quitina, além de maior massa molar^{61; 67}. Estuda-se também seu uso em substituição à celulose em algumas aplicações, além de modificações químicas que possam melhorar sua solubilidade em solventes orgânicos⁶⁵.

A presença de microfibras sugere que a quitina tem características que a tornam excelente candidata para a produção de fibras, podendo também ser utilizada na indústria de materiais fotográficos, cosméticos, pele artificial, curativos, lentes de contato, alimentos, melhoria das propriedades de papéis, sistemas de distribuição de fármacos e biotecnologia em geral, além de muitas outras aplicações⁶⁵.

3.4.1 Quitina

A quitina, identificada pela primeira vez em 1884, é um biopolímero de alta massa molar^{59; 64; 66}. Pode ser encontrada no exoesqueleto e concha de artrópodes e coluna de cefalópodes. Sua produção no ano de 2000 se aproximou da produção de celulose, sendo considerada o segundo polímero natural mais importante no mercado e o segundo mais abundante na natureza^{19; 62; 64}.

Sua Massa Molecular – M_M (*Molecular Weight – M_w*) tem valores entre $1,03 \times 10^6$ e $2,5 \times 10^6 \text{g/mol}$ ⁶⁵.

Ocorre na natureza sob a forma de microfibrilas cristalinas ordenadas que compõe a estrutura do exoesqueleto de artrópodes e na parede de células de fungos e leveduras, onde atua como agente de reforço. Comercialmente, as fontes ainda são casca de camarão e caranguejo. Em processos industriais, é extraída por tratamentos ácidos que dissolvem o carbonato de cálcio, seguido da extração das proteínas em meio alcalino⁶⁴.

Sua utilização é limitada devido à insolubilidade^{60; 64; 66}. É insolúvel em meio aquoso ou solventes orgânicos por causa do alto grau de cristalinidade, mas solúvel em hexafluoroisopropano, hexafluoroacetona, álcoois, cloro em soluções aquosas de ácidos minerais e dimetilacetamida contendo 5% em volume de cloreto de lítio⁶⁵. É possível obter parâmetros de viscosidade e solubilidade (K e a) para vários solventes através da equação de *Mark–Houwink* (Eq.1):

$$[\eta] = KM^a \quad \text{Eq. 1}$$

onde M é a massa molar, obtida por técnica de espalhamento de luz⁶⁴.

É um heteropolímero catiônico linear de distribuição aleatória⁶⁶ e composta por cadeias de (N-acetil-D-glucosamina), consistindo de um material não tóxico, inodoro, biocompatível com tecidos vivos, e biodegradável^{57; 59}.

Dependendo de sua fonte e estrutura cristalográfica, pode ser classificada em quitina α , quitina β ⁶⁷, e uma variação da quitina α , denominada quitina γ ⁶⁴.

- Quitina α possui redes de ligações de H mais fortes e Grau de Acetilação com valores próximos de 45%⁶⁷. É a mais abundante, derivada de camarões, caranguejos, lagostas, paredes celulares de fungos e leveduras e cutículas de insetos; e passível de ser sintetizada por biosíntese *in vitro*⁶⁴.
- Quitina β é mais frágil e gera quitosana com massa molar mais alta⁶⁷, com rede formada por ligações de H mais fracas e mais suscetíveis à inchamento. É mais rara, pois deriva de espécies como a “lula caneta” e algumas algas⁶⁴.

Devido a sua baixa toxicidade, biodegradabilidade e inertibilidade ao gasto intestinal de mamíferos, pode ser utilizada em colunas de cromatografia para isolar lecitina, imobilizar enzimas e células inteiras, clareamento de frutas e sucos (indústria alimentícia), tratamento de poluentes industriais, fibras para a indústria papelreira, material para curativos, distribuição de drogas e fármacos (indústria médico – farmacêutica) entre outras aplicações⁶⁴.

A Figura 3.4 mostra a estrutura da quitina.

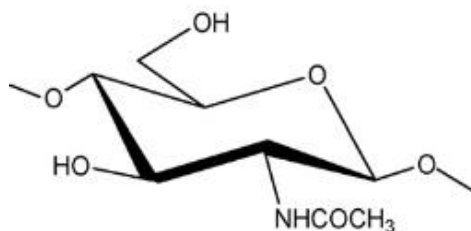


Figura 3.4: Estrutura da Quitina⁶⁶.

3.4.2 Quitosana

A quitosana é o principal produto da quitina, produzida a partir da desacetilação da quitina β de lulas^{59; 64}. O processo de desacetilação é feito em meio alcalino^{64; 65} e gera alguma degradação das cadeias de polissacarídeos em função do longo tempo demandado⁶⁰. O grau de acetilação tem valores próximos a 50%, dependendo da origem da quitina⁶⁴.

É solúvel em ácidos diluídos, como ácido acético ou ácido fórmico (dependendo do grau de acetilação, da distribuição dos grupos acetil ao longo da cadeia e da massa molar), podendo ser aplicado em diferentes formas, tais como soluções, filmes ou fibras. Sua massa molar (M_M) tem valores entre 1×10^5 e 5×10^5 g/mol. Por ter massa molar menor e diferente distribuição de cargas eletrostáticas, tem melhores propriedades, o que torna sua aplicação mais fácil comparada à quitina⁶⁵. Sua solubilidade provém da protonação do $-NH_2$. Esta solubilidade está relacionada a parâmetros normalmente difíceis de

serem controlados, tais como o grau de acetilação, a concentração iônica, o pH, a natureza do ácido utilizado na protonação, a distribuição dos grupos acetil ao longo da cadeia, além das ligações de H entre as cadeias dos grupos hidroxila⁶⁴.

Para produzir um quilograma de quitosana, com GA de 70% a partir de casca de camarão, é utilizado 6,3kg de HCl, 1,8kg de NaOH, nitrogênio, 500 litros de água de processo e 900 litros de água de resfriamento. Para aplicações biomédicas, o custo médio de dez gramas de quitosana no ano de 2000 era de sete e meio dólares americanos (US\$ 7,5) e os maiores produtores são Índia, Polônia, Japão, Noruega e Austrália⁶⁵.

Estudos recentes (2009) mostram esforços para minimizar o uso de energia do processo de desacetilação através do aquecimento por micro-ondas, reduzindo o tempo de processo que varia de 6 a 10 horas para 10 a 15 minutos⁶¹.

Carpóforos e micélios de fungo podem ser cultivados em larga escala como fontes de quitosana, evitando tratamentos agressivos e desacetilação. Di MARIO e colaboradores⁶⁰ citam a criação de “fazendas” para a produção *Agaricus bisporus* como fonte alternativa de quitina e quitosana.

No estado sólido, é um polímero semicristalino. Cristais simples podem ser obtidos por desacetilação total da quitina de baixa massa molar. Sua célula unitária tem formato ortorrômbico com arestas medindo 0,807nm (a), 0,844nm (b) e 1,034nm (c). Esponjas, pó ou fibras podem ser obtidos pela regeneração (acetilação) da quitosana⁶⁴.

Whiskers de quitosana podem ser preparados pela desacetilação e desproteinação de casca de camarão, seguidos de procedimentos químicos⁵⁹.

A Figura 3.5 mostra a estrutura da quitosana.

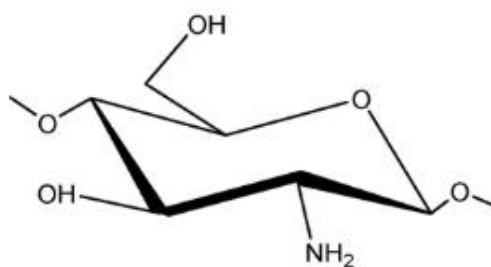


Figura 3.5: Estrutura da Quitosana⁶⁶.

Encontra-se na literatura relatos da utilização de carboximetil quitosana e carboximetil quitina como constituintes de filmes de polipropileno (PP) com o objetivo de promover ação fungicida e bactericida para material de aplicação em embalagem de gêneros alimentícios⁶⁸.

A Figura 3.6 mostra esquematicamente a transformação da quitina em quitosana.

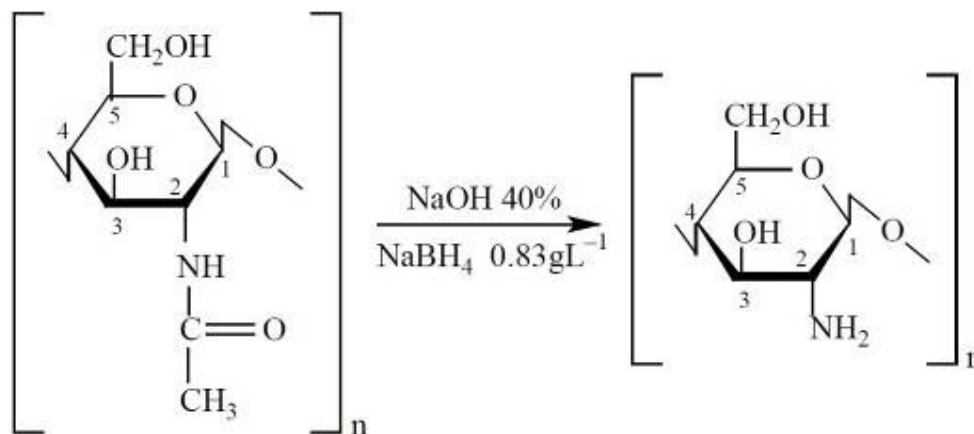


Figura 3.6: Esquema da transformação da quitina em quitosana⁶³.

Como o objetivo desta tese é a incorporação de uma segunda fase em polímeros, considerou-se que a estabilidade térmica dentro das faixas de temperatura utilizadas em processamentos industriais como uma característica importante a ser considerada. Por esse motivo, a quitina foi escolhida por apresentar melhor estabilidade térmica que a quitosana em temperaturas próximas a 300°C⁶³.

3.4.3 Funcionalização de Quitina e Quitosana

A inserção de grupos funcionais na quitina e na quitosana propicia uma grande interação destas com íons metálicos, já que estes materiais apresentam grande capacidade de funcionalização nos grupos amino livres⁶⁹.

A literatura atual é vasta no que se refere à funcionalização de quitina e quitosana utilizados, tanto como material de reforço em outros polímeros^{70; 71}, quanto em aplicações mais diversas como agente espessante de óleos naturais⁷² ou na adsorção de outros elementos^{69; 73}, além destes como o elemento funcionalizado em outros materiais⁷⁴.

Observa-se também um grande volume de trabalhos relativos a materiais biomédicos como os obtidos para engenharia de tecidos, materiais de implante, cultura de células, distribuidor de fármacos, agente bactericida entre outros^{75; 76; 77}.

3.5 Blendas e Compósitos Poliméricos

3.5.1 Blendas Poliméricas

A mistura mecânica de polímeros, ou blenda polimérica, é uma rota conveniente para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos, com capacidade para produzir materiais com propriedades superiores aos dos componentes individuais. Esta mistura pode ser totalmente miscível, parcialmente miscível ou totalmente imiscível, sendo este último tipo o mais comum, apresentando uma interfase bem nítida como consequência de uma adesão fraca. Esta dificuldade de adesão pode ser compensada através da utilização de compatibilizantes ou de mudanças na superfície de um ou mais dos seus componentes.

Basicamente, três diferentes tipos de misturas podem ser distinguidos. Na mistura miscível, homogeneidade é observada. Esse tipo de blenda exhibe apenas uma

temperatura de transição vítrea (T_g), entre as T_g s dos componentes da mistura, e em estreita relação com a composição da mistura.

Em blendas parcialmente miscíveis, uma parte de um componente é dissolvida em outra. Como resultado, duas fases são observadas, uma fase rica em um componente e outra fase rica em outro. Cada fase apresenta uma T_g , que está entre as T_g s dos componentes puros. Neste caso, a interfase é ampla e adesão interfacial é boa. Esse tipo de blenda, que apresenta propriedades satisfatórias, é muitas vezes referida como compatível.

A maioria das blendas é totalmente imiscível. Elas têm uma morfologia de fases grosseira, com uma interface bem definida com pobre adesão^{78; 79}, e cada fase exibindo a T_g do componente puro.

3.5.2 Compósitos

Compósitos são, de maneira sucinta, materiais multifásicos. Estas fases são quimicamente diferentes e estão separadas por uma interfase distinta, sendo uma denominada matriz e a outra denominada fase dispersa ou fibra.

Enquanto a matriz (que envolve a fase dispersa) transfere tensão para a outra fase, as partículas da fase dispersa evitam ou dificultam o movimento (escoamento) da fase matriz, restringindo a deformação plástica e aumentando a resistência à tração e a dureza. Um reforço mais eficiente é conseguido quando as partículas são pequenas e estão distribuídas de forma homogênea ao longo da matriz.

As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa (forma, tamanho, distribuição e orientação). Assim como nas blendas, em compósitos é válida a *regra das misturas*.

O agente de reforço (ou fase dispersa) pode se apresentar sob a forma de partículas (dimensões aproximadamente iguais nos três eixos) ou sob a forma de fibras (grande razão entre o comprimento e o diâmetro).

Compósitos cuja fase dispersa se apresentam na forma de fibras têm mais aplicações tecnológicas por promoverem maiores valores de resistência ou rigidez se comparados a fases sob a forma de partículas. O comprimento destas fibras, assim como suas propriedades e a magnitude da ligação interfacial destas com a matriz, também influencia nas propriedades finais do material obtido. Este comprimento, denominado *comprimento crítico* (l_c), depende do diâmetro da fibra (d), de sua resistência à tração (σ_f) e da força de ligação entre a fibra e a matriz (τ_c) e pode ser descrito pela relação (Eq.2):

$$l_c = \sigma_f d / 2\tau_c \quad \text{Eq. 2}$$

Quando a fibra possui comprimento maior que o comprimento crítico (normalmente $l > 15l_c$), é chamada *fibra contínua*, e quando seu comprimento é menor que tal relação, é chamada *fibra descontínua*. As fibras contínuas apresentam-se, normalmente, com arranjo alinhado, gerando compósitos com resistência consideravelmente maior que fibras descontínuas ou desalinhadas. Este alinhamento é responsável por tornar o material *anisotrópico*, ou seja, a resposta do mesmo depende da direção na qual o esforço é aplicado.

Uma fibra com diâmetro reduzido normalmente é mais forte e resistente que o próprio material do qual ela provém, principalmente sendo este material frágil. Estas fibras podem ser classificadas como arames finos, quando possuem diâmetros relativamente grandes, fibras, quando são materiais policristalinos ou amorfos com diâmetros pequenos, ou *whiskers* (ou *uísqueres*), quando se constituem de monocristais muito finos com razão entre comprimento e diâmetro extremamente grande. Em função de suas dimensões muito pequenas, os *whiskers* possuem elevado grau de perfeição cristalina e são virtualmente isentos de defeitos, o que lhes confere valores de resistência excepcionalmente elevados.

Para a fase matriz, é desejável algum grau de ductilidade. Esta fase serve para ligar as fibras e protegê-las do meio externo. Serve ainda, em função de sua plasticidade, como barreira à propagação de trincas, especialmente de uma fibra para outra. Além disso, atua como meio no qual uma tensão aplicada externamente é transmitida e distribuída para as fibras, sendo para isso essencial que haja grandes forças de ligação adesivas entre tais componentes. Por fim, é a matriz que determina a temperatura máxima de serviço do material, uma vez que ela funde ou degrada a temperaturas inferiores a da fibra⁸⁰.

3.5.3 Nanocompósitos

Nanocompósitos são uma classe relativamente nova de materiais onde as fibras ou partículas utilizadas como reforço possuem ao menos uma das dimensões com valores entre 1 e 100nm (nanômetros)^{66; 81}.

O uso de materiais em escala nanométrica possibilita uma maior interação entre a fase e a matriz por propiciar maior área superficial e, conseqüentemente, maior área de contato entre estes. Isto pode ser elucidado com um exemplo simples: tomando-se um volume de 1 litro de um líquido, como a água, e assumindo sua densidade igual a 1, tem-se então 1 quilo deste material. Sabe-se também que 1L é igual a 1dm³. Se ele estiver contido em um recipiente cúbico, de aresta igual a 1 decímetro, sua área superficial será definida pelo número de faces, igual a 6, multiplicado pela área de cada face, 1dm², o que totaliza 6dm² e equivale a 6x10⁴mm² ou 6x10⁻²m².

Se este cubo for dividido em 1.000.000 blocos cúbicos iguais, de aresta 1mm, o volume e a massa total continuam os mesmos, mas a área superficial total passa a ser 6x10⁶mm² ou 6m². Mantendo a progressão, tem-se 1x10¹⁵ de blocos cúbicos, de aresta igual a 0,001mm (o mesmo que 10⁻⁶m, ou 1 micrometro (µm)) com uma área superficial total de 6x10¹⁵µm², o que equivale a 6x10⁹mm² ou 6x10³m². Chegando finalmente à escala nanométrica, teria-se para o volume inicial 1x10²¹ blocos de 1nm de aresta cada, totalizando 6x10²¹nm² de área, o que equivale a 6x10¹⁵mm² ou 6x10⁹m². Observa-se então que quanto menor o tamanho da partícula do material, maior a área superficial, sem prejuízo para seu volume ou sua massa.

3.6 Compatibilizantes

A literatura mostra que polímeros, inicialmente imiscíveis, podem ser compatibilizados pela adição de agentes compatibilizantes ou pela adição ao sistema de copolímeros em bloco ou copolímeros grafitizados^{79; 82; 83; 84}.

Em uma mistura mecânica de polímeros, o agente de acoplamento promove a união química ou altera a energia superficial entre as fases, permitindo um molhamento eficiente entre elas. Este último caso é importante quando se tem polímeros apolares hidrofóbicos (como as poli olefinas) e cargas polares hidrofílicas⁸⁵.

3.7 Produção de *Whiskers* de Quitina

Para a produção dos whiskers, uma suspensão é preparada a partir da hidrólise de flocos de quitina com HCl sob forte agitação. Após a hidrólise ácida, a suspensão é diluída em água destilada e centrifugada e então dialisada em água. A dispersão dos *whiskers* na suspensão é completada por tratamento de ultrassom e armazenada congelada. Para esse tipo de método, o teor de sólidos (*whiskers* de quitina) da suspensão normalmente obtido fica em torno de 4,63% em peso. O material obtido apresenta geralmente um comprimento e largura média de 427 e 43 nanômetros, respectivamente. É possível se misturar tais *whiskers*, ainda em suspensão, a soluções aquosas, como de fibroína de seda⁸⁶.

Outro método encontrado na literatura mostrou poucas diferenças, mudando basicamente o tempo destinado para algumas das etapas, mas obtendo um teor de *whiskers* de apenas 1,48% em peso. As principais diferenças entre eles estão no tempo de agitação, no tempo de centrifugação e na adição de azida de sódio antes do congelamento com o objetivo de prevenir o crescimento de bactérias⁵⁹.

Estudos sobre *whiskers* de quitina α reforçando filmes de quitosana mostraram o aumento da resistência a tração do mesmo com inclusões de até 2,96% de *whiskers*.

Contudo o aumento excessivo destas nano fibras pode levar à diminuição do módulo de alongação do material. A inserção destes *whiskers*, associado a tratamentos térmicos, leva ao aumento da resistência à água do material obtido⁵⁹.

3.8 Funcionalização de Polímeros

Através de ligações químicas covalentes nas extremidades, como, por exemplo, via grupos hidroxila, é possível alterar as características químicas do PEG com o objetivo de promover sua adesão a outros materiais, conferindo nestes propriedades antiaderentes. Esta técnica constitui na graftização do PEGA (polietileno (glicol acrilato)) no PP através do uso de plasma de argônio (Ar) induzido (*argon plasma-induced*). Esta metodologia compreende o tratamento de filmes de PP orientado (de origem comercial) com plasma de Ar para tornar a superfície reativa. Etapas de imersão destes filmes em soluções de PEGA em etanol (variando a concentração do PEGA de 10 a 100g/l), secagem ao ar seguida de novo tratamento com plasma de Ar, que objetiva promover a graftização-polimerização dos monômeros e finalmente lavagem ultra-sônica em água, etanol e solução tampão de fosfato por 24 horas a temperatura de 37°C para a remoção de macromoléculas não graftizadas são realizadas em seguida. O processo se encerra com a secagem do material ao ar e à temperatura ambiente e sua caracterização⁸⁷.

A Figura 3.7 mostra a influência da concentração do agente modificador de superfície sob o ângulo de molhamento. Nela é observada uma gotícula de água de aproximadamente 3µl depositada em superfícies de PP, tratadas com a técnica do plasma de Ar e imersas em soluções alcoólicas de PEGA de concentrações diferentes. Na Figura 3.7 a, onde a concentração de PEGA foi de 50g/l, observa-se um ângulo de contato de $77^{\circ} \pm 2^{\circ}$, e na Figura 3.7 b, onde a concentração foi de 10g/l, um ângulo de contato é de $61^{\circ} \pm 3^{\circ}$, realçando o comportamento hidrofóbico do material base. Um molhamento heterogêneo é observado na Figura 3.7 a e a suposição do autor para tal fato é um recobrimento não uniforme do PEGA sobre o PP⁸⁷.

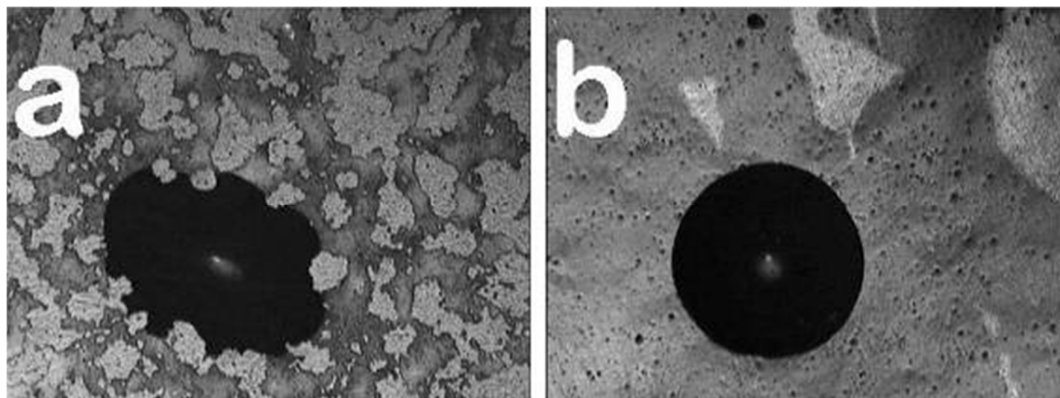


Figura 3.7: Gotículas de água em superfícies tratadas com alta (a) e baixa (b) concentração de agente modificador de superfície⁸⁷.

A viabilidade de formar ligações cruzadas em quitina com a inserção de PEG é vista no trabalho de RAMOS e colaboradores⁵⁵. Nele, quitosana fosfônica N-metileno (*N-Methylene phosphonic chitosan - NMPC*) foi modificada pelo acréscimo de polietileno glicol aldeído (*poly(ethyleneglycol)-aldehyde - PEG-CHO*). O material foi prensado para obter pequenos discos que foram então submergidos em água deionizada, pois o objetivo era a análise da capacidade do mesmo de absorver água e formar géis para aplicação biomédica.

A análise deste trabalho confirma a viabilidade técnica de se inserir o PEG em quitosana. O desafio a ser enfrentado é não permitir que ligações cruzadas sejam formadas, pois estas podem levar a um enrijecimento excessivo do compósito a ser desenvolvido. Outros trabalhos⁸⁸ também mostram a viabilidade técnica de se inserir PEG com agente formador de ligações cruzadas em quitosana.

A Figura 3.8 mostra esquematicamente o PEG formando ligações cruzadas na quitosana.

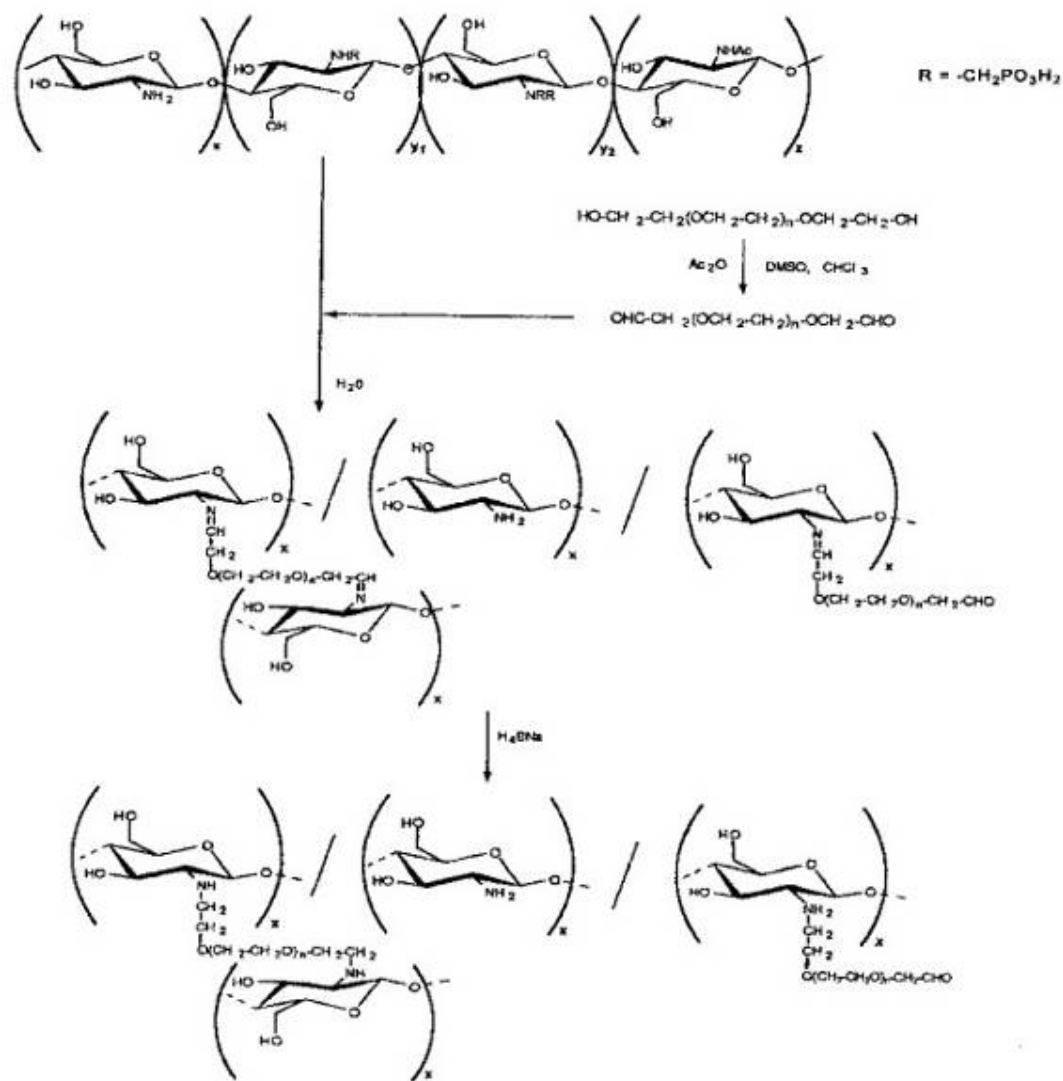


Figura 3.8 Modelo esquemático da formação de ligações cruzadas de PEG na quitosana⁵⁵.

A funcionalização com ácido acético, embora com menor frequência, também é reportada na literatura. Em seu estudo, YE e colaboradores⁸⁹ fazem a inserção deste ácido fraco em placas de carbono para sua utilização em células de combustível em uma técnica relativamente simples com resultados satisfatórios.

Capítulo 4: Metodologia

A Figura 4.1 mostra de maneira esquemática os procedimentos para a produção dos *whiskers* de quitina, sua funcionalização e sua aplicação como agente de recuperação de propriedades de PP e ABS, virgem e reprocessados.

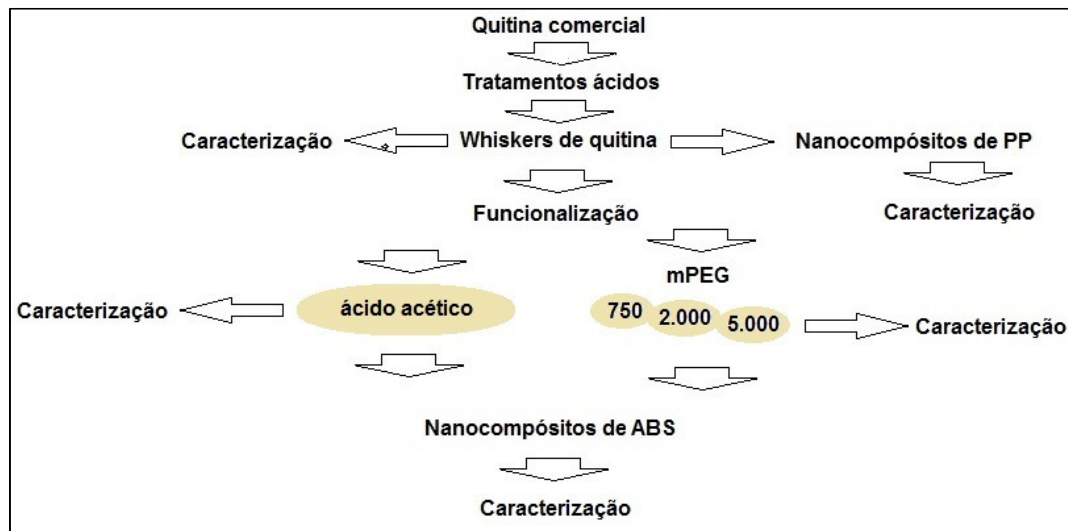


Figura 4.1: Procedimentos adotados.

Neste trabalho, a quitina utilizada foi a de casca de camarão (*Chitin from shrimp shells*) produzida pela Sigma Aldrich com o código C7170. Os demais reagentes utilizados foram produtos da Sigma Aldrich, em sua grande maioria, ou Synth em alguns casos, todos de grau analítico.

Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET – (*Transmission Electron Microscopy – TEM*) foram produzidas no Centro de Microscopia da UFMG com equipamentos Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV e Tecnai G2-12 - SpiritBiotwin FEI - 120 kV. Para as sessões, uma pequena quantidade de *whiskers* foi dispersa em água (destilada e deionizada) e submetida a tratamento ultrassônico por 5 minutos para dispersão do material. A solução foi depositada na tela que atua como porta amostra e nela foi gotejada uma solução aquosa de uranila a 2%, para atuar como contraste e aumentar a qualidade das imagens geradas, e então levadas ao equipamento

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV – (Scanning Electron Microscopy) e Difração de Raios X – DRX – (*X-Ray Diffraction*) foram produzidas nos laboratórios do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola de Engenharia – UFMG, usando, respectivamente, um aparelho marca FEI modelo Inspect S50 e um difratômetro Philips-PANalytical modelo EMPYREAN, que utilizou radiação $\text{CuK}\alpha$ e monocromador. Para o MEV, o recobrimento de ouro foi realizado em *sputter coater* marca SPI Supplies. Para o DRX, o método de análise se baseou na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas em uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD (International Center for Diffraction Data) e o software X'Pert HighScore versão 2011.

Os demais ensaios e imagens, além do processamento dos materiais, foram realizados com equipamentos do LEPCoM – Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos – do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola de Engenharia – UFMG. Foram produzidos resultados usando os seguintes equipamentos:

- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*): aparelho marca Nicolet, modelo 6700, utilizando-se um cristal ATR ZnSe com faixa de operação de 4.000 a 650cm^{-1} , com resolução de número de onda de 4cm^{-1} .
- AFM – Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*): aparelho Park Systems, modelo XE-70 operado em modo intermitente.
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*): aparelho Seiko SII Nanotechnology, modelo Exstar 7200. O aquecimento/resfriamento foi feito. O aquecimento foi de -50°C até 200°C , seguido resfriamento até -50°C e reaquecimento até 200°C a 10°C por minuto em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30ml por minuto.
- TG/TGA – Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*): aparelho Seiko SII Nanotechnology, modelo Exstar 7200. O aquecimento foi de 30°C até 800°C .
- DMA – Análise Térmica Dinâmica (*Dynamic Mechanical Analysis*): aparelho Seiko SII Nanotechnology, modelo Exstar 6100. Foi utilizado o modo flexão

(*dual cantilever*), com uma taxa de aquecimento de 2°C/min e frequência de 10Hz.

- Ensaio de Tração: Máquina Universal de Ensaio EMIC, modelo DL 3000 com célula de carga de 500N (50kg).

Para a produção e funcionalização dos *whiskers* e produção dos nanocompósitos foram utilizados, além de equipamentos usuais de laboratório, os seguintes equipamentos do LEPcom:

- Extrusora mono rosca: aparelho da AX Plásticos Máquinas Técnicas, modelo LAB 2530.
- Misturador térmico (*Thermo Haake*): aparelho da Polidrive, modelo R/600.
- Prensa termohidráulica com controlador de temperatura: aparelho da Carver, modelo 4386.
- Ultra som de ponta: aparelho da Branson Ultrasonics Corporation, modelo Digital Sonifer 250.

4.1 Produção dos Whiskers de Quitina

A literatura exibe algumas possibilidades de metodologia para a produção dos *whiskers*^{59; 86}, mas a metodologia utilizada neste trabalho foi a apresentada inicialmente por PAILLET e DUFRESNE⁹⁰ em 2001 e que ainda é muito utilizada, mesmo que com pequenas alterações, por outros autores⁹¹. De maneira geral, o que muda de um trabalho para outro são concentrações de reagentes e o tempo de determinados ciclos do processamento.

PAILLET e DUFRESNE⁹⁰ apontam as semelhanças entre quitina e a celulose e como as sínteses desta última serviram de base para o desenvolvimento da rota de produção de *whiskers* de quitina.

IFUKU e colaboradores⁹² utilizaram outro método para produzir *whiskers* a partir de quitina oriunda de “camarão gigante japonês” (*Penaeus monodon*) onde, segundo os

autores, o meio ácido pode causar sérios problemas se a destinação do produto for para fins biomédicos ou dispositivos eletrônicos.

A síntese que serviu de referência para esta tese consiste de duas etapas, a primeira destinada à remoção das proteínas presentes no material (desproteinação) e a segunda destinada à quebra do material em porções de escala nanométrica - os *whiskers*.

O passo inicial foi aquecer o material (quitina comercial – Sigma Aldrich) por 6 horas em uma solução a 5% de hidróxido de potássio (KOH) a 100°C. Após a este procedimento, o material foi mantido sob agitação por 12 horas a temperatura ambiente e então lavado e filtrado a vácuo várias vezes com água destilada. O processo foi interrompido quando o líquido da filtração, inicialmente turvo, apresentou-se incolor, indicando que já não arrastava mais nenhum material.

Para a etapa seguinte, o branqueamento do material, realizada em 3 ciclos de 2 horas cada a 80°C, foi preparada uma solução com 17g de Clorito de Sódio (NaClO_2) em 1L de solução tampão de acetato de sódio (CH_3COONa) a 0,6mol/L. Ao final de cada ciclo, o material era lavado à vácuo até que o líquido eliminado se apresenta-se incolor.

O produto da etapa anterior foi novamente colocado em suspensão com a solução de KOH 5%, desta vez por 48 horas, para a retirada final de qualquer vestígio de proteínas ainda presente. Após nova lavagem e filtração à vácuo, foi centrifugado a 3.600rpm por 15 minutos. Este material foi denominado quitina desproteínada.

A etapa seguinte, preparação dos *whiskers*, teve início com a hidrólise da quitina desproteínada em solução de ácido clorídrico (HCl), com concentração de 3M à 100°C por 90 minutos. Foi utilizado 30mL de solução para cada grama de amostra. O material foi, então, diluído com água destilada e centrifugado a 3.600rpm por 15 minutos 3 vezes. A hidrólise tem como objetivo a dissolução das regiões laterais do cristal de quitina onde há pouca ordenação de cadeias (fase amorfa) do material, permanecendo apenas a parte organizada do mesmo (fase cristalina).

O inchamento (*swelling*) e a hidrólise ocorrem mais rapidamente e com maior facilidade na fase amorfa em função da maior facilidade de penetração do solvente que essa fase, com pouca ou nenhuma organização molecular, apresenta se comparada à fase cristalina⁹³.

O produto da etapa anterior foi transferido para membranas (sacos) de diálise e mantido em água destilada por 2 horas. Depois os sacos com o material foram colocados em água corrente e assim mantidos por 10 horas, para que o pH alcançasse o valor 4.

O material, ainda em suspensão aquosa, foi submetido à banho ultrassônico por 5 minutos e à liofilização para retirada da água. O produto obtido foi finalmente armazenado em temperatura próxima de 0°C e caracterizado por MET, MEV, FTIR, DRX, TG e DSC.

4.2 Funcionalização dos *Whiskers* com mPEG – Peguilação

Assim como a celulose, a quitina apresenta grupos hidroxila em sua estrutura e sua superfície, o que a torna incompatível com polímeros apolares e leva à formação de compósitos com baixa adesão fibra-matriz. Essa adesão pode ser controlada, entre outros métodos, pela modificação superficial da fibra ou da matriz⁹⁴.

Os termos Peguilação ou Peguilado, do inglês *PEGylated*, são utilizados na literatura atual para definir a funcionalização química de várias moléculas com outra de poli(etileno glicol) – PEG.

O PEG utilizado foi o metil éter(poli(etileno glicol)), ou mPEG, em função deste apresentar apenas uma de suas extremidades reativas e susceptível à sua funcionalização com outro material. O uso de PEG não metoxilado, que possui as duas extremidades funcionais (com grupamentos hidroxila), poderia acarretar na formação de ligações cruzadas⁹⁸, conferindo ao material comportamento viscoso inadequado para

sua aplicação em sistemas de produção convencionais de polímeros, tais como injeção ou extrusão.

As massas molares dos mPEGs escolhidas foram 750, 2.000 e 5.000g/mol por representarem uma ampla variação e por serem valores comerciais e de fácil obtenção.

A síntese adotada como referência foi aquela descrita por FANGKANGWANWONG e colaboradores⁹⁹ com pequenas modificações. O mPEG foi reagido com anidrido succínico (1,0008g, 10mmol) na presença de piridina, que atuou como catalisador, a temperatura de 60°C por um período de 24 horas. A mistura foi precipitada e lavada 2 vezes com éter dietílico, seguindo-se de procedimento de secagem a vácuo.

Esta etapa foi denominada de produto 1: mPEG funcionalizado. A massa inicial de mPEG variou em função da massa molar, sendo utilizado 3,2183g de mPEG2000, 8,0457g de mPEG5000 e 1,2067g de mPEG7500 (1,53mmol em ambas), e os produtos de cada reação denominados S4, S5 e S6 respectivamente. As sínteses S1, S2 e S3 foram descartadas por problemas apresentados durante a execução das mesmas.

O anidrido succínico funcionaliza o mPEG, transformando este em mPEG-COOH, e é essa terminação carboxílica que vai promover a funcionalização deste mPEG na quitina¹⁰⁰.

A etapa seguinte, denominada produto 2, consistiu na dispersão da quitina em meio aquoso. 0,9602g de *whiskers* de quitina (1,53mmol) foi adicionado à água deionizada (15mL) seguido de agitação até se obter uma dispersão clara.

O produto 1 (3,2183g, 8,0457g ou 1,2067g, dependendo da massa do mPEG) foi dissolvido em uma solução aquosa de 0,5875g de EDC (1-ethyl- 3-(3-dimethylaminopropyl-carbodiimide) hydrochloride) em HCl (15mL, 3,06mmol) e misturado ao produto 2 e deixado sob agitação em temperatura ambiente por 24 horas. Após esse período, água foi removida por filtração a vácuo e a solução remanescente colocada em acetona para

obtenção de um gel cru, que foi lavado várias vezes com acetona, seguido de secagem a vácuo. Seguiu-se com a caracterização dos materiais obtidos por MET, MEV, FTIR, DRX, TG e DSC.

4.3 Funcionalização dos *Whiskers* de quitina com Ácido Acético

Nenhuma referência foi encontrada na literatura atual sobre a funcionalização de quitina ou quitosana com ácido acético. Para esse ácido fraco, apenas menções a sua funcionalização em outros materiais foi observada⁸⁹. Embora informações sobre a funcionalização de *whiskers* de celulose e de amido possam ser obtidas em grande volume na literatura^{26; 31}, informações sobre sua funcionalização com outros ácidos fracos¹⁰¹ existem, mas ainda são escassas. Por esse motivo, optou-se por basear a funcionalização dos *whiskers* de quitina nas sínteses apresentadas na literatura para *whiskers* de celulose.

Para a produção dos *whiskers* de quitina funcionalizados com ácido acético, realizou-se a síntese dos *whiskers* somente até a etapa de desproteinação, ou seja, após o tratamento com KOH e etapa de branqueamento com NaClO₂ em solução tampão de acetato de sódio, que retirou da quitina comercial a porção de proteína existente.

5g de material proveniente dessa etapa foi adicionado a uma solução composta de 250mL de ácido acético (15mol/L) em água destilada e deionizada e 750mL de ácido clorídrico (2,5mol/L) em água destilada e deionizada e colocado sob forte agitação mecânica à temperatura de 50°C por 72 horas.

Após a hidrólise ácida, a dispersão foi diluída, lavada com água destilada e deionizada e centrifugada por 15 minutos a 3.600rpm. O material restante, acrescido de aproximadamente 30mL de água, foi transferido para sacos de diálise e mantido em água destilada por 2 horas. Depois, os sacos com o material foram colocados em água corrente e assim mantidos por 10h para que o pH alcançasse o valor 4.

O material, ainda em suspensão aquosa, foi submetido a banho ultrassônico por 5 minutos, liofilização, para retirada da água, e armazenado em temperatura próxima de 0°C.

Seguiu-se com a caracterização do material por MET, MEV, FTIR, DRX, TG e DSC.

4.4 Produção de Nanocompósitos de Polipropileno e *Whiskers* de Quitina

Com o objetivo de avaliar os efeitos de sua incorporação em matrizes de PP e de PP reprocessado, foram feitas incorporações de 0,5% e 1% em massa de *whiskers* de quitina nesses materiais. Além disso, amostras sem incorporação foram testadas como referência.

Estudos apontam que, após 6 ciclos de reciclagem, o PP já começa a apresentar propriedades inferiores quando submetido a fratura^{44; 45}. Para simular, sob condições controladas, o comportamento de um material reprocessado, polipropileno PH0950, produzido pela Braskem, foi submetido a 6 ciclos de extrusão em uma extrusora monorroscas com os seguintes parâmetros: temperatura nas zonas 1, 2, 3 e 4 de 165°C, 175°C, 180°C e 185°C, respectivamente, e rotação de 30rpm. Ao final de cada ciclo, o material foi resfriado à temperatura ambiente e “*peletizado*”.

Para misturar os *whiskers* ao PP foi utilizado um misturador Thermo-Haake de dois rotores programado com os seguintes parâmetros: temperatura nas zonas 1, 2 e 3 de 180°C, rotação de 30rpm e tempo igual a 10 minutos.

Placas para os ensaios mecânicos e de análise dinâmico mecânica (DMA) foram preparadas colocando-se 5g de material em uma prensa térmica por 15 minutos e temperatura de 190°C nas extremidades superior e inferior. Inicialmente, em um molde de 8x11cm, foi aplicada uma pressão de 1 tonelada por 1 minuto, afim de permitir a eliminação de eventuais gases que poderiam ser aprisionados e gerar poros nas placas. Após 3 ciclos com essa força e tempo, foi iniciado um ciclo final de 15 minutos com 3

toneladas de pressão. As placas foram, então, cortadas em corpos de prova segundo padrão ASTM D638.

4.5 Produção de Nanocompósitos de ABS e *Whiskers* e *Whiskers* Funcionalizados

Assim como o feito com o PP, para recriar de maneira controlada as alterações que materiais reprocessados apresentam em relação aos equivalentes virgens, ABS Cicolac, produzido pela SABIC, foi submetido a 6 ciclos de extrusão em um equipamento tipo mono rosca com os seguintes parâmetros: temperatura nas zonas 1, 2, 3 e 4 de 135°C, 140°C, 150°C e 150°C respectivamente, e rotação de 30rpm.

Para preservar a estrutura dos *whiskers peguilados*, optou-se por produzir os compósitos com o ABS através de técnicas que não envolvessem altas temperaturas.

Para promover a inclusão dos *whiskers* no ABS e minimizar processos de aglomeração dos *whiskers*, desenvolveu-se uma técnica baseada na dissolução do polímero e rápida precipitação deste na presença dos *whiskers*. Nesta técnica, os *whiskers* foram dispersos numa solução contendo o polímero e, após a obtenção de uma dispersão homogênea e estável, um não-solvente é acrescentado para forçar a precipitação do polímero. Dessa forma, a fase *whiskers* não tem tempo de se separar do sistema, o que garante uma distribuição homogênea desta na fase matriz.

O solvente escolhido foi o THF (Tetraidrofurano) e o não solvente o etanol. Para cada placa, 4,95g ou 4,975g (para se obter placas de 5g com 0,5% ou 1% de fibra) de ABS foi dissolvido em 80mL de THF, sob agitação por um período médio de 2 horas. Porções de *whiskers* de 0,05g ou 0,025g, juntamente com 5g de água destilada e deionizada foram submetidas a tratamento ultra sônico por 10 minutos para sua total dispersão e, então, acrescidos de 20mL de THF, seguidos de mais 10 minutos de ultra som. Esta dispersão de *whiskers* em THF foi acrescentada ao ABS já totalmente solubilizado e após 5 minutos de agitação a nova dispersão foi vertida em um recipiente plástico. O etanol foi então misturado ao sistema para promover a precipitação do ABS contendo

os *whiskers* e separação do THF. O material foi deixado em repouso para que os líquidos (THF e etanol) evaporassem.

Após secagem completa, o material que se apresentava com espessura irregular foi “*peletizado*”. Placas para os ensaios mecânicos e de análise dinâmico mecânica (DMA) foram preparadas colocando-se o material (aproximadamente 5g) em uma prensa térmica, molde de 8x11cm, por 15 minutos e temperatura de 130°C nas extremidades superior e inferior. Inicialmente, foi aplicada uma pressão de 1 tonelada por 1 minuto, a fim de permitir a eliminação de eventuais gases que poderiam ser aprisionados e gerar poros nas placas. Após 3 ciclos com essa força e tempo, foi iniciado um ciclo final de 15 minutos com força de 3 toneladas. As placas foram então cortadas em corpos de prova segundo padrão ASTM D638.

5 Resultados e Discussão

5.1 Produção dos Whiskers de Quitina

Como dito anteriormente, a produção dos *whiskers* de quitina partiu da quitina comercial e foi dividida em duas etapas, a desproteínação, responsável por retirar proteínas e outros elementos naturais, e a produção das nanofibras, onde o material foi “quebrado” em porções de escala nanométrica.

Para acompanhar e controlar cada etapa, análises por espectroscopia no infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, microscopia de força atômica e análise de tamanho de partículas foram realizadas. Além disso, análises térmicas foram utilizadas para verificar a capacidade do material de ser utilizado em processos produtivos típicos de materiais poliméricos.

O resultado de cada técnica é mostrado e discutido a seguir.

5.1.1 FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

Foram coletados espectros de FTIR de amostras de quitina comercial e de produtos da etapa intermediária (quitina desproteínada) e etapa final (*whiskers* de quitina) que são mostrados nas figuras 5.1.

Na literatura^{102; 103; 104} é visto que a ausência da banda de absorção em 1540cm^{-1} , que corresponde às proteínas presentes inicialmente no material comercial, pode ser interpretada como a presença de quitina pura. Essa informação confirma o sucesso da etapa denominada desproteínação no processo de produção dos *whiskers*. É visto ainda que bandas em 1658cm^{-1} , 1622cm^{-1} e 1556cm^{-1} ¹⁰² e em 1662cm^{-1} (α -quitina), 1625cm^{-1} e 1580cm^{-1} ¹⁰³, são típicas dos grupos carbonila presentes na quitina.

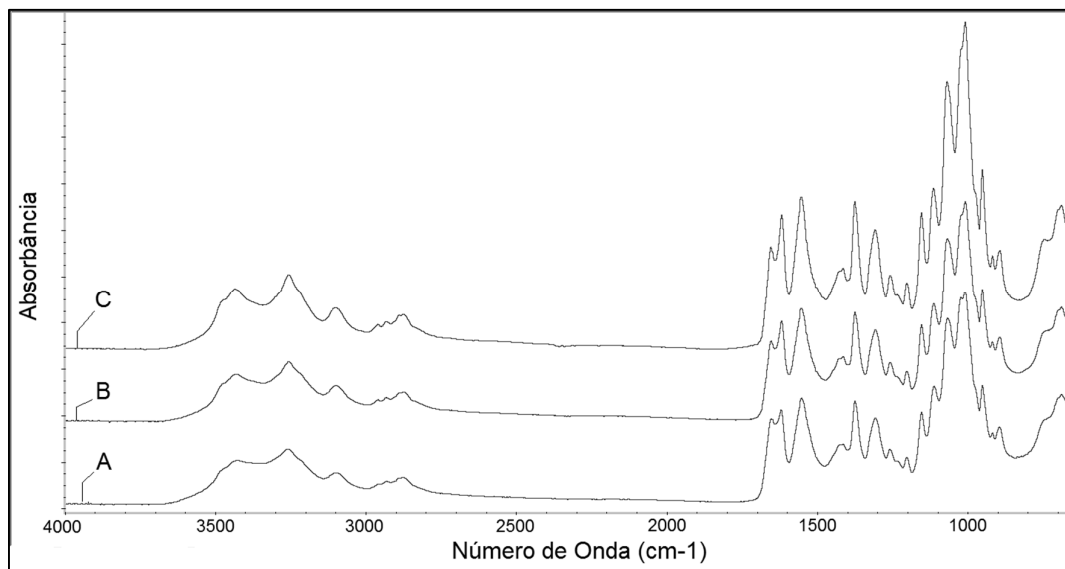


Figura 5.1: Espectro de FTIR da quitina comercial (A), quitina após etapa de desproteinação (B) e dos *whiskers* de quitina (C).

No espectro dos *whiskers*, apresentado na Figura 5.1, é possível notar a ausência da banda de absorção em 1540cm^{-1} .

Em seus trabalhos, PAULINO⁶³ e DUARTE¹⁰⁵ apontam uma série de bandas cuja presença pode ser interpretada como confirmação da existência das moléculas de quitina, livre de outras substâncias, tais como proteínas. Essas bandas e os grupos funcionais correspondentes são mostrados na tabela 5.1.

IFUKU e colaboradores¹⁰⁶ apontam que a ausência da banda em 1420cm^{-1} , que indica a inexistência de proteínas inerentes às fontes de quitina, como indicio de que os tratamentos químicos foram suficientes para a eliminação total dessas proteínas. Aponta também que a existência de bandas em 3482cm^{-1} (alongamento da ligação OH), 3270cm^{-1} (alongamento da ligação NH), 1661cm^{-1} e 1662cm^{-1} (amida I) e 1559cm^{-1} (amida II) como indicativos da existência de α -quitina.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional relacionado
1626	Quando no estado cristalino é o único pico intenso mostrado pela quitina;
1656	Vibração da amida I e alongamento da vibração da ligação C-N sobrepondo-se ao grupo C=O, ligado ao OH por ligações de H; Alongamento da ligação C=O;
1345	Modificação da ligação de CO-NH e presença do grupo CH ₂ (amida III);
1377	Deformação simétrica do grupo CH ₃ ;
1557	Alongamento ou deformação da ligação NH (amina II)
3474 e 3434	Alongamento dos grupos hidroxilas. Quando estes aparecem, os picos em 1626 e 1656cm ⁻¹ também são observados;
3500	Uma banda de absorção ampla nesse valor, associada a uma em 1650, indicam interações de hidrogênio menos acentuadas ou presença de grupos hidroxila.

Tabela 5.1: Bandas de FTIR e grupos relacionados.

5.1.2 DRX – Difração de Raios X (*X-Ray Diffraction*)

Na difração de raios X, o comprimento de onda da radiação incidente é da mesma ordem da distância entre os planos atômicos do material e vários planos cristalográficos podem ser identificados por essa técnica. Num resultado típico, os difratogramas apresentados exibem os ângulos em que o feixe de raios X foi refletido e cada ângulo corresponde a um plano cristalográfico específico. A combinação desses ângulos permite definir as fases cristalinas presentes e a distância entre elas (dimensões da célula unitária)⁸⁰.

Difratogramas de raios X, mostrados na Figura 5.2, foram obtidos para amostras dos três principais produtos e sub produtos da produção de *whiskers*, sendo a quitina comercial (A), a quitina após etapa de desproteínação (B) e *whiskers* (C).

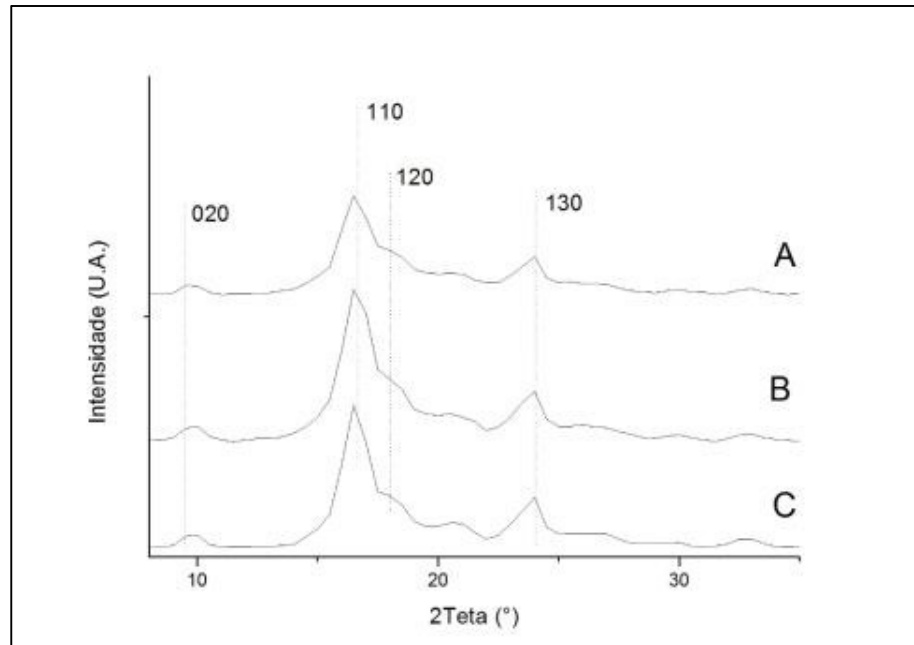


Figura 5.2: Difratogramas de raios-X para (A) quitina comercial, (B) quitina desproteínada e (C) *whiskers* de quitina.

IFUKU e colaboradores¹⁰⁶ mostram que a ausência de pico a 29,6° é indicativo da ausência de carbonato de cálcio, que foi devidamente retirado nas etapas de processamento. Mostram ainda, assim como DAS e colaboradores¹⁰⁷, que picos em 9,5°, 19,5°, 20,9°, e 23,4°, que correspondem aos planos 020, 110, 120 e 130 respectivamente, são padrões típicos da α -quitina. Sendo assim, os resultados da Figura 5.2 comprovam que a estrutura cristalina original da quitina foi mantida, mesmo após tratamento ácido.

FAN e colaboradores^{108; 109}, assim como MINKE e colaboradores¹¹⁰, apontam em seus estudos os picos 9,6°, 19,6°, 21,1°, e 23,7°, e WANG e colaboradores¹¹¹, os picos a 10° e 20° como sendo típicos da α -quitina.

Pequenas diferenças nos valores, que vão de 0,1° a 0,3° podem ser atribuídas à resolução do equipamento utilizado em cada estudo.

5.1.3 MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)

Nas imagens da Figura 5.3, é possível observar os nanocristais isolados. Eles têm a forma de hastes delgadas e pontiagudas. Comprimentos variaram entre 350 e 550 nanômetros e a largura média entre 20 e 40 nanômetros. Estes valores são muito próximos aos encontrados na literatura para estudos similares com quitina provinda de caranguejo e camarão, onde foram observados valores médios entre 100 e 500nm de comprimento e entre 5 e 8nm de espessura¹⁰⁸. A literatura mostra também valores obtidos com quitina proveniente de lula caneta (*squid pen*), onde foram observados *whiskers* com comprimento variando entre 50nm e 300nm^{90; 103}. Embora diferentes, os valores tem a mesma ordem de grandeza. A diferença no tamanho, superior para os resultados desta tese, pode estar associada à maior aglomeração, decorrente do processo de preparação das amostras ou mesmo aos processos de produção, pois a intensidade da agitação mecânica e principalmente o grau de desacetilação da quitina, que varia em função da fonte da quitina, podem gerar variação no tamanho dos *whiskers*¹⁰⁸.

As imagens foram produzidas com microscópio de 200kV. Foi aplicada uma solução de uranila (2% em água destilada e deionizada) sobre as amostras já que os hidrocarbonetos que compõem os *whiskers* não geram contraste suficiente para a formação das mesmas.

O tamanho de alguns *whiskers* foi determinado através de software CAD (*computer-aided drawing*).

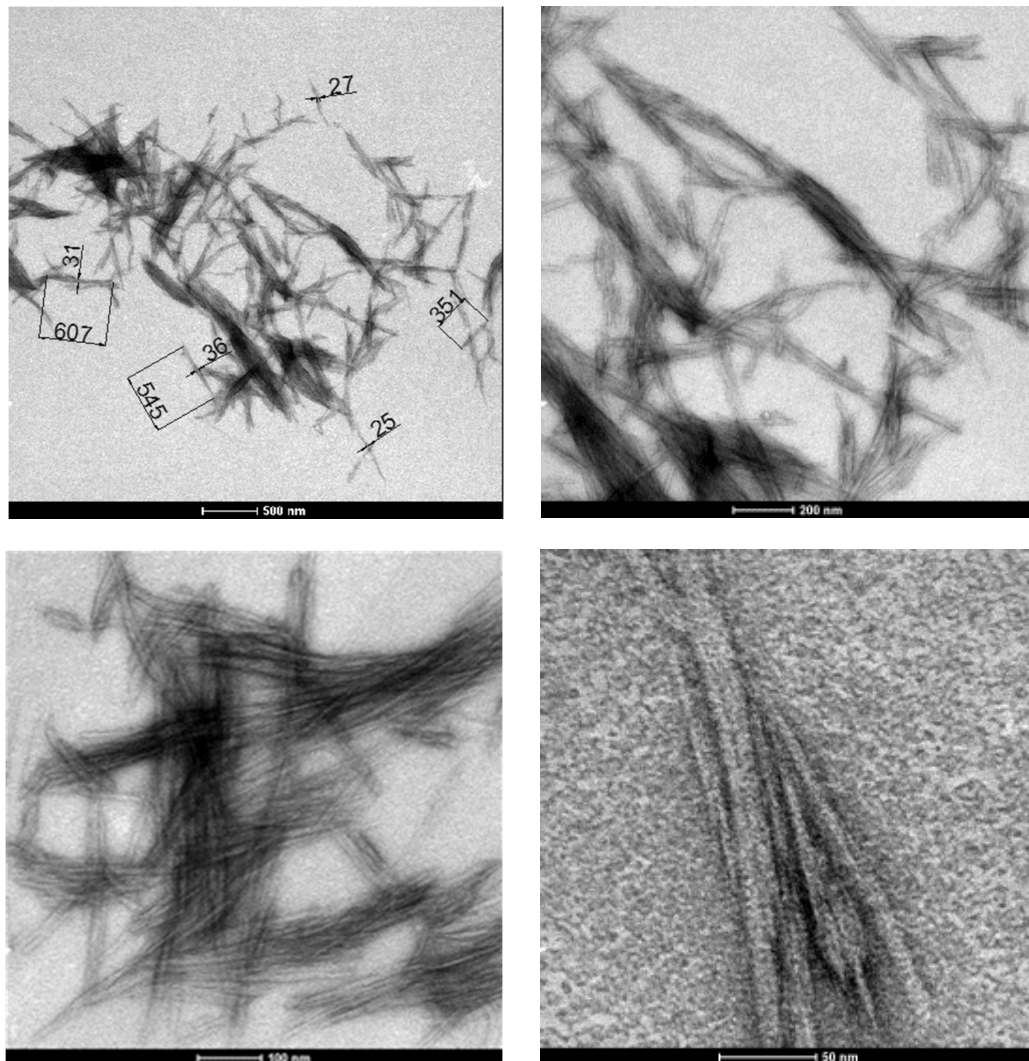


Figura 5.3: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos *whiskers* de quitina obtidos.

A concentração da solução de HCl, juntamente com o tempo da etapa de hidrólise são os principais fatores de determinação do tamanho médio dos *whiskers*. Valores de concentração de HCl entre 2,5 e 3N são os ideais para várias das fontes de quitina, já valores muito acima destes podem destruir os cristais, podendo chegar a uma dissolução total se utilizada concentração de 8,5N ou superior. Contudo, quando a concentração de 3N de HCl é utilizada, o tempo de hidrólise pode variar entre 1,5 e 6 horas que o diâmetro médio dos *whiskers* não apresentam variação considerável^{93; 112}.

5.1.4 AFM – Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)

Imagens de AFM foram produzidas e mostradas a seguir na Figura 5.4. Uma solução de aproximadamente 0,001% em massa de *whisker* em água destilada e deionizada foi submetida a banho ultrassônico por 20 minutos, depositada sobre um cristal de silício e então levada ao aparelho para a produção das imagens.

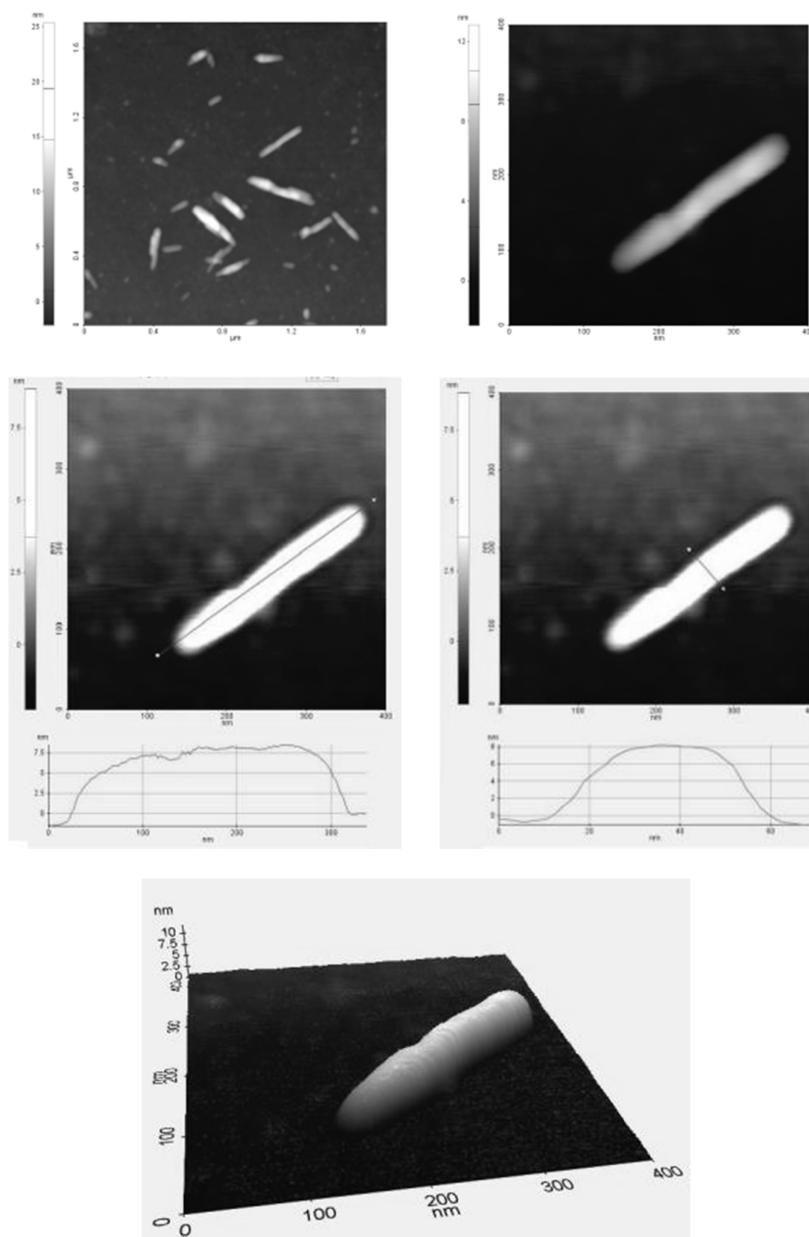


Figura 5.4: Imagens de microscopia de força atômica dos *whiskers* de quitina.

O fragmento isolado na Figura 5.4 mostra uma unidade de *whisker* com comprimento de aproximadamente 300nm e largura de aproximadamente 25nm. Uma distribuição média de tamanho entre 300 e 400nm para o comprimento e 20 e 40nm para largura são valores próximos aos encontrados na literatura^{90; 103; 104}.

5.1.5 MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura (*SEM – Scanning Electron Microscopy*)

Uma amostra dos *whiskers* produzidos foi submetido ao MEV. Cerca de 0,01g de *whiskers* foi diluído em 12ml de água destilada e deionizada, submetido a 3 ciclos de ultrassom de 10 minutos cada e centrifugação por 5 minutos a 3.600rpm. O material sobrenadante foi retirado e depositado em outro recipiente. Seguiu-se um novo ciclo de ultra som e centrifugação. O material foi então gotejado em um porta amostra, seco em estufa e recoberto com ouro. Foram feitas imagens com ampliações de 50.000 e 100.000 vezes de aumento, contudo apenas manchas brancas e algumas partículas com tamanho aproximado de 400nm foram observadas. As imagens não foram conclusivas em função do caráter dielétrico do material, que não permitiu ao equipamento alcançar a resolução adequada. A Figura 5.5 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 50.000 vezes dos *whiskers* produzidos.

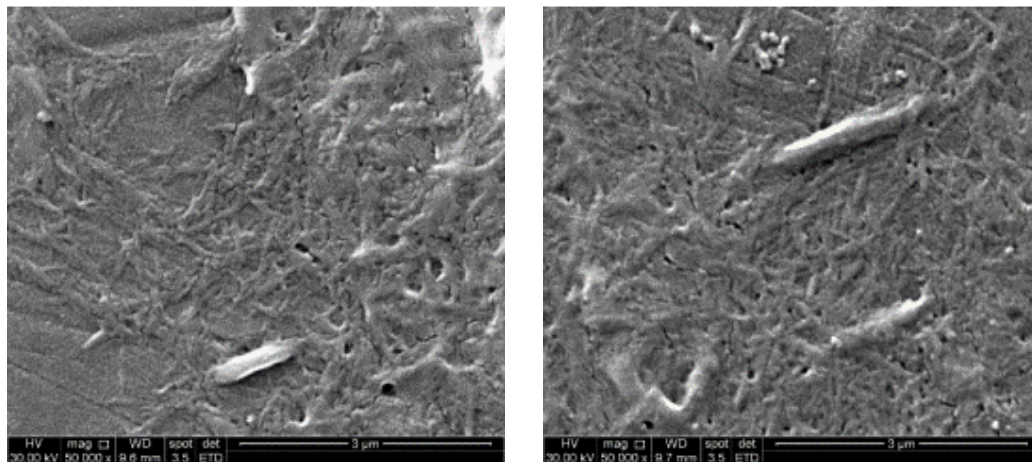


Figura 5.5: Imagens de MEV dos *whiskers*.

5.1.6 TGA – Análise de Termogravimetria (*Thermogravimetric analysis*)

Foram produzidos curvas de TG (termogravimetria), (Figura 5.6), e DTG (derivada da TG), (Figura 5.7), de amostras de quitina comercial, de produtos da etapa intermediária (quitina desproteínada) e etapa final (*whiskers* de quitina).

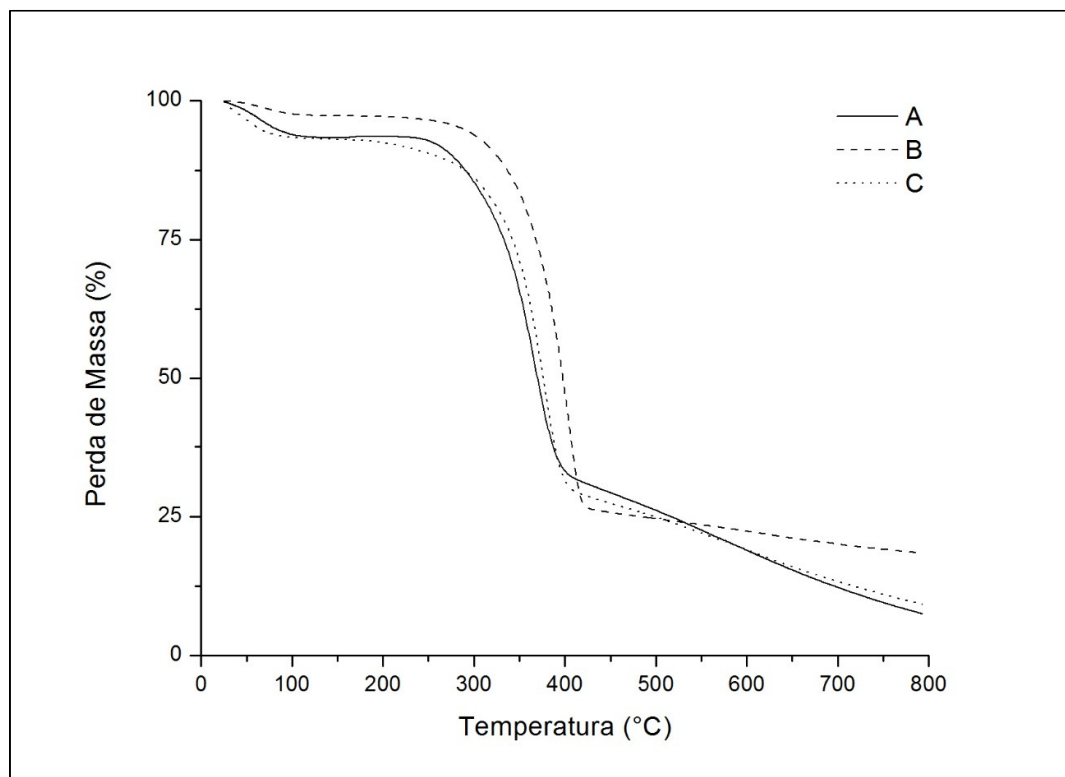


Figura 5.6: Curvas TG da quitina comercial (A), quitina desproteínada (B) e *whiskers* de quitina (C).

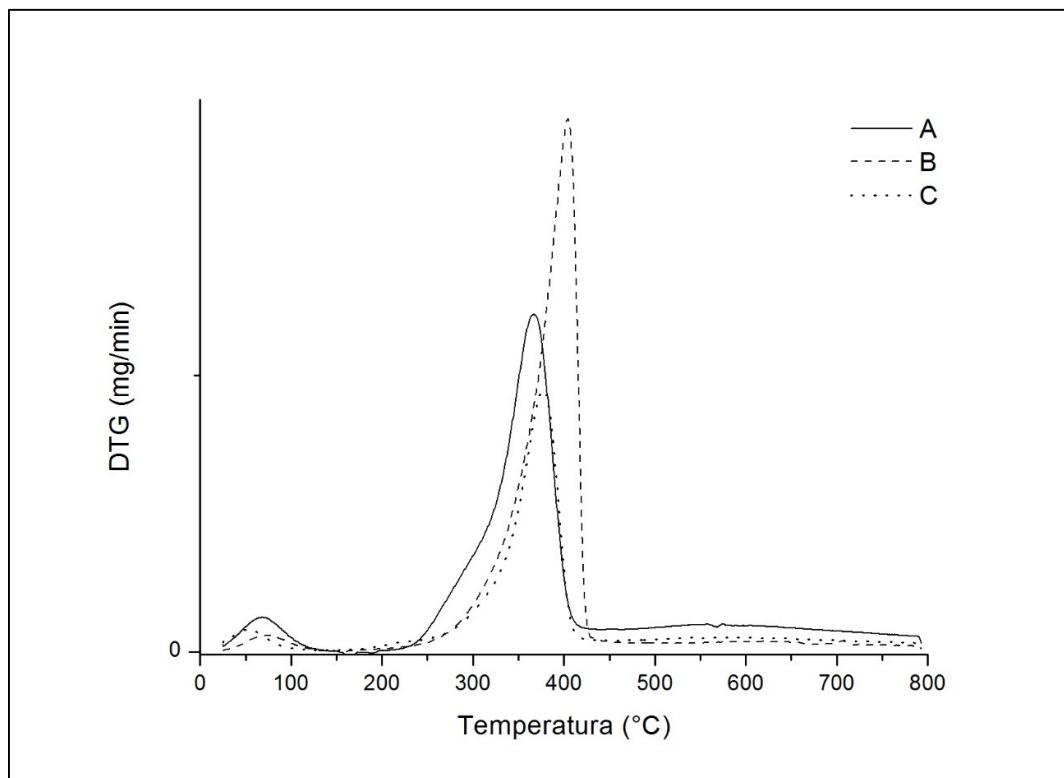


Figura 5.7: Curvas DTG da quitina comercial (A), quitina desproteínada (B) e *whiskers* de quitina (C).

Para os três materiais, uma primeira etapa de decomposição pode ser observada até a temperatura de 100°C que pode ser atribuída à perda de água. Para a quitina desproteínada essa perda se mostra maior que para os demais materiais em função da água acumulada durante sua preparação, quando o material é lavado abundantemente com água deionizada, apresentando valor aproximado de 47,39%. Para a quitina comercial e para os *whiskers* (e estes passaram por etapa de liofilização), essa perda de massa foi consideravelmente menor, da ordem de 7,69% para o primeiro e 8,20% para o segundo. Uma segunda etapa de decomposição, observada na faixa de temperatura entre 300 e 400°C, pode ser atribuída à degradação da estrutura das moléculas e das proteínas no caso da quitina comercial⁶³.

IFUKU e colaboradores¹¹³ aponta para *whiskers* de quitina proveniente de casca de camarão um perfil de degradação térmica começando a 250°C e com um pico mais

elevado a 350°C na DTG. Valores praticamente idênticos também são vistos no trabalho de WANG e colaboradores¹¹¹.

DAS e colaboradores¹⁰⁷ mostram que em seus estudos a degradação dos *whiskers* começou a 280°C e conclui que é uma temperatura ideal para materiais que objetivam aplicação em tecnologia de fibras funcionais.

Estes valores são muito próximos aos colhidos durante a realização desta tese, conforme pode ser visto nas Figuras 5.6 e 5.7.

5.2 Funcionalização dos *Whiskers* com mPEG (PEGuilação)

Após a confirmação por diversas técnicas do sucesso da transformação da quitina comercial em *whisker*, a etapa seguinte foi a modificação da superfície dessas nanofibras através da inclusão do metil éter(poli(etileno glicol)), mPEG.

Para verificar se a inclusão do mPEG nos *whiskers* ocorreu com sucesso, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de transmissão, varredura e de força atômica e análises térmicas foram utilizadas e os resultados são mostrados a seguir.

Para *whiskers* de celulose, HELBERT e colaboradores¹¹⁴ assumem que apenas 1/3 dos grupos OH estão na superfície dos nanocristais e acessíveis para reagir à peguilação.

CASETTARI e colaboradores⁹⁵, em um trabalho de revisão, apresentaram as possibilidades de peguilação de quitina e seus derivados para aplicações biomédicas. São apontados ainda vários métodos de síntese para esta peguilação em substituição aos vários grupos funcionais da molécula de quitina. São apontadas as possibilidades de substituição nos grupos amina (NH₂) como sendo a mais comum e também a possibilidade de substituição no grupo hidroxila (OH) e da substituição nestes dois grupos ao mesmo tempo.

No que tange aplicações farmacêuticas e biomédicas, alguns problemas são apontados para o uso da quitina e seus derivados. Problemas como baixa solubilidade em meio aquoso ou em solventes orgânicos, solubilidade apenas em meio ácido com pH menor que 6,5, precipitação em meios fisiológicos e neutros por perda de carga, entre outros^{95; 96; 97}. Quando comparada à celulose ou outros polissacarídeos, a vantagem da utilização da quitosana é a facilidade de modificações químicas na posição do C-2. A peguilação possibilita ainda a solubilização da quitosana em valores de pH de 1,0 até 10,0⁹⁵ e é vista então como uma solução a estes inconvenientes, pois o PEG é biocompatível e possui a capacidade de interagir com polímeros catiônicos e membranas celulares⁹⁶.

A Figura 5.8 foi adaptada de FANGKANGWANWONG e colaboradores⁹⁹ e mostram esquematicamente como o mPEG, após tornar-se reativo pela ação do anidrido succínico, pode se ligar à quitina tanto nas terminações OH quanto nas terminações NH₂.

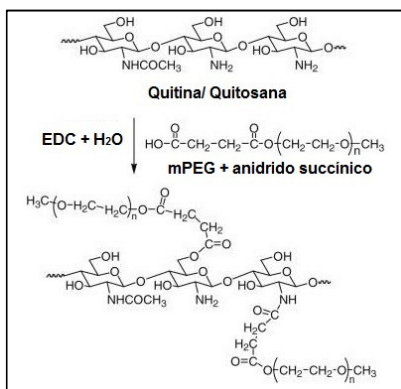


Figura 5.8: Funcionalização da quitina pelo mPEG ativado pelo anidrido succínico⁹⁹.

5.2.1 FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A evidência da funcionalização pôde ser demonstrada pelos espectros de FTIR mostrados na Figura 5.9. Para cada massa molar de mPEG, foi gerado um conjunto onde se vê (A) o espectro do mPEG ativado pelo anidrido succínico (S4, S5 ou S6), (B) o espectro do *whisker* puro e (C) o espectro do *whisker* funcionalizado com o respectivo mPEG.

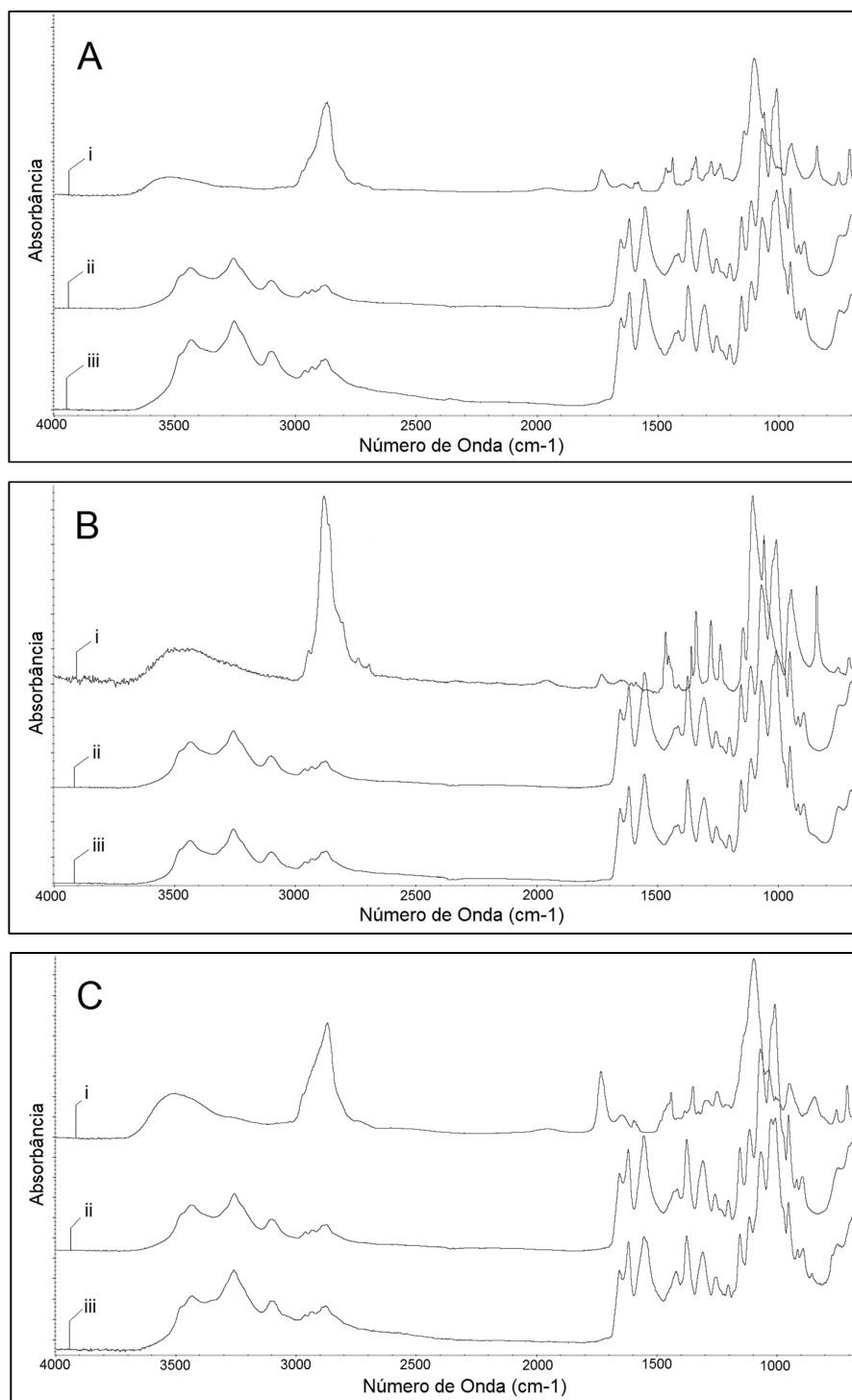


Figura 5.9: Espectros de FT – IR dos *whiskers* e dos *whiskers* peguados com massas molares de 2000 (A), 5000 (B) e 7500g/mol (C). Em cada Figura, tem-se: (i) mPEG ativado pelo anidrido succínico (S4, S5 ou S6), (ii) *whisker* puro e (iii) *whisker* funcionalizado com o respectivo mPEG.

Nos três casos, pela comparação da curva B (*whisker* puro) com a curva C (*whisker* “peguilado”) é possível observar, além de um novo pico a 1735cm^{-1} (grupos éster), o aumento de intensidade dos picos 1650cm^{-1} (grupo amida), 1100cm^{-1} (C-O-C) e 2871cm^{-1} (ligação C-H) indicam a enxertia nos carbonos C-2 e C-6 do mPEG⁹⁹.

YOKSAN¹⁰⁰ e colaboradores atribuíram o pico 1735cm^{-1} aos grupos carbonila, o pico 2875cm^{-1} aos grupos CH e o pico 1105cm^{-1} às ligações tipo éter (C – O – C).

5.2.2 MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para obtenção das imagens dos *whiskers* peguilados foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão de 120kV. O que se observa nas imagens é uma maior aglomeração se comparado aos *whiskers* puros, mas essa aglomeração pode estar associada ao preparo da amostra.

Pequenas diferenças podem também estar associadas à técnica de preparação das amostras, por exemplo, diluição, tempo de ultrassom, tempo transcorrido entre a preparação e a sessão de produção das imagens, entre outros.

Analisando-se as imagens, verifica-se que a técnica utilizada para “peguiar” os *whiskers* não produziu alterações significativas na morfologia destes.

Para os *whiskers* “peguilados” com mPEG2000 e mPEG750, a baixa qualidade das imagens se deve à diluição destes durante a preparação das amostras. Contudo, a conclusão mais importante que se obtém dessas imagens é que o processo de funcionalização não degradou os *whiskers* e nem resultou em uma redução dimensional apreciável destes.

A Figura 5.10 mostra imagens de *whiskers* sem funcionalização (A e B) e peguilados com mPEG 750 (C e D), com mPEG 2000 (E e F) com mPEG 5000 (G e H).

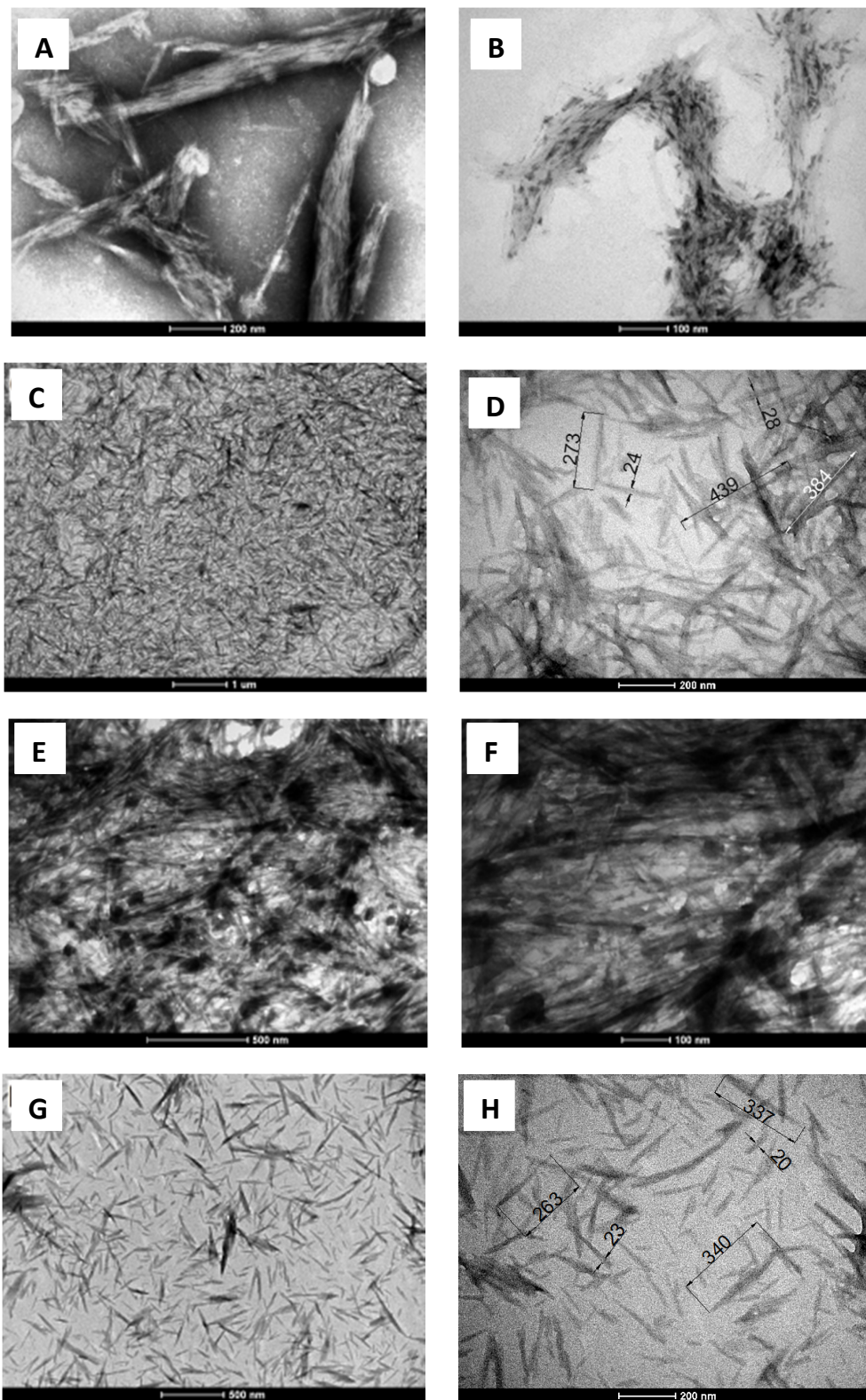


Figura 5.10: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos *whiskers* e dos *whiskers* peguilados com as diferentes massas molares de mPEG.

Novas imagens para os *whiskers* sem funcionalização foram feitas, dessa vez no microscópio de 120kV, com o objetivo de comparar a qualidade das imagem geradas pelos dois aparelhos. Sendo assim, conclui-se que, embora o microscópio de 200kV produza imagens com mais nitidez, o equipamento que opera a 120kV também atende perfeitamente à análise necessária para esta tese.

Novamente com a utilização de *software* CAD foi possível determinar o tamanho médio de alguns *whiskers*. Os valores encontrados para o material “peguilado” variaram entre 20 e 28nm para o diâmetro e 263 e 439nm para o comprimento e são próximos aos encontrados para os *whiskers* puros.

5.2.3 AFM – Microscopia de Força Atômica

Imagens de AFM foram produzidas para os *whiskers* funcionalizados com mPEG2000 e são mostradas na Figura 5.11. A preparação da amostra seguiu o mesmo padrão das amostras de *whiskers* puros.

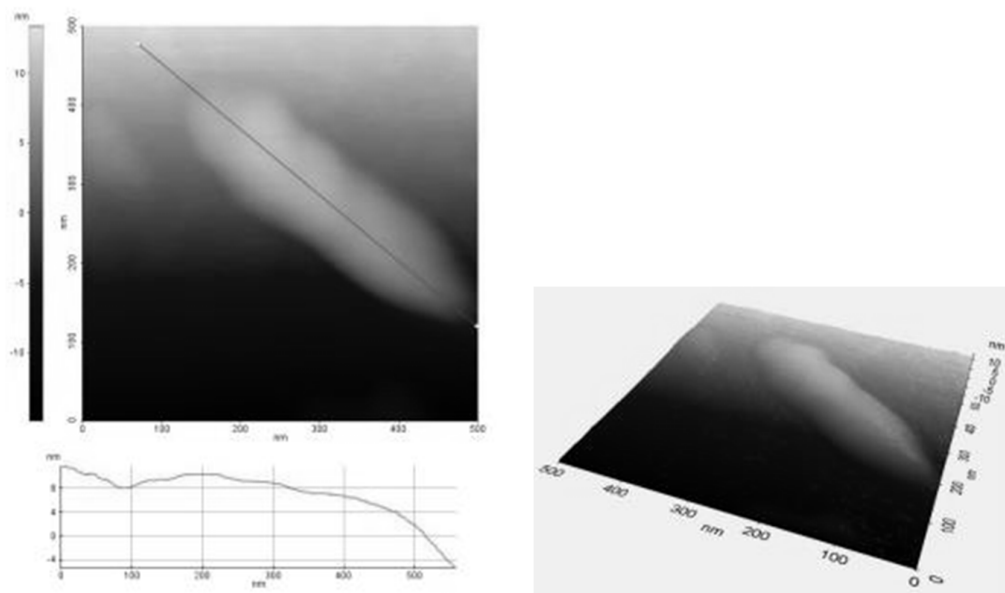


Figura 5.11: Imagens de microscopia de força atômica dos *whiskers* peguilados com mPEG2000.

Mais uma vez, a conclusão mais importante que se obtem das imagens é que o processo de funcionalização não degradou os nanocristais.

5.2.4. MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Amostras dos *whiskers* funcionalizados com as três massas de PEG foram preparadas com a mesma técnica utilizada para os *whiskers* puros e observadas no MEV.

Foram feitas imagens com de 50.000 e 100.000 vezes de aumento, mostradas na Figura 5.12. Mais uma vez, as imagens não foram conclusivas em função do caráter dielétrico do material, que não permitiu ao equipamento alcançar a resolução adequada.

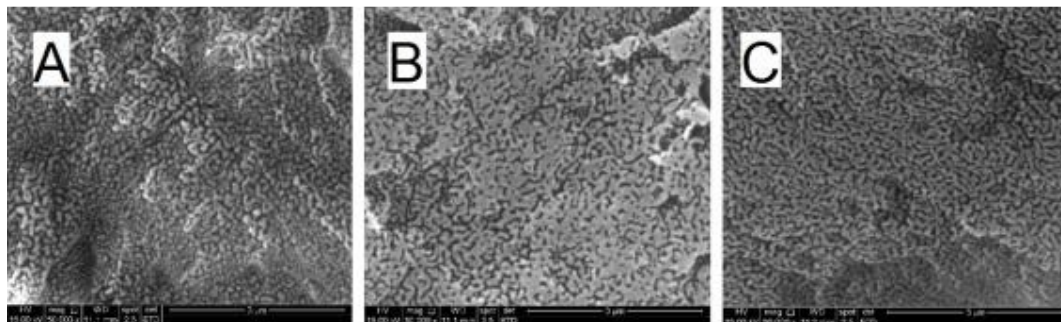


Figura 5.12: Imagens de MEV dos *whiskers* peguilados com massa 750 (A), 2000 (B) e 5000 g/mol (C).

5.2.5 TGA – Análise Termogravimétrica

O comportamento térmico dos *whiskers* antes e depois da peguilação foi estudado por termogravimetria e os resultados são mostrados nas Figura 5.13 e 5.14.

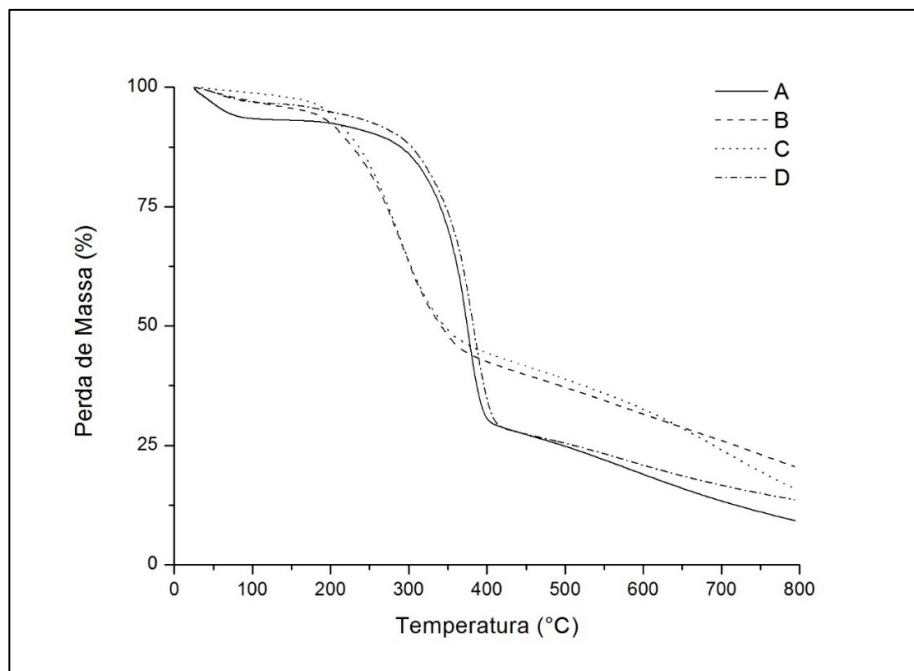


Figura 5.13: Curvas TG dos *whiskers* puros (A), *whiskers* funcionalizados com mPEG750 (B), com mPEG2000 (C) e com mPEG5000 (D).

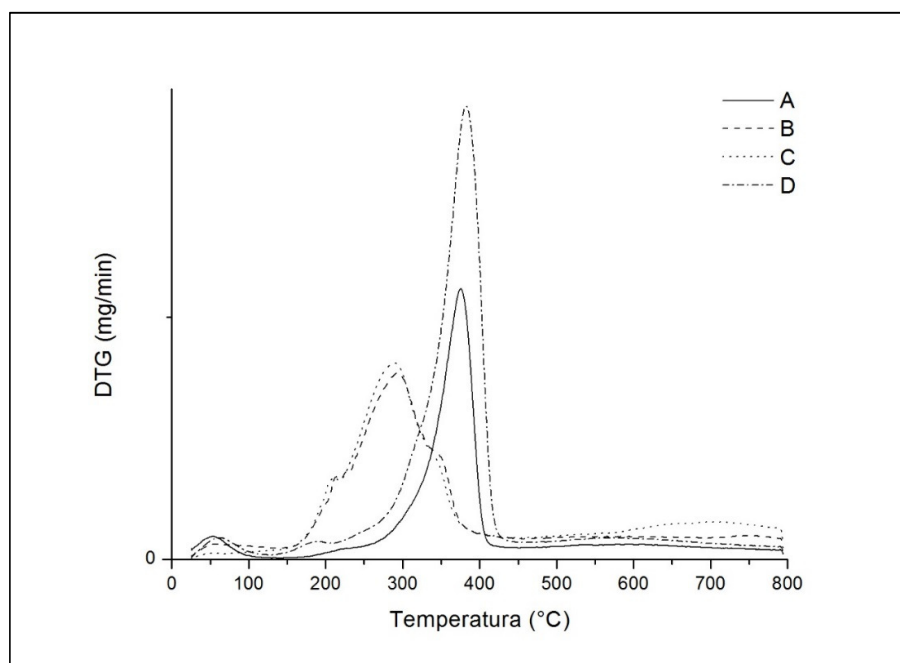


Figura 5.14: Curvas DTG dos *whiskers* puros (A), *whiskers* funcionalizados com mPEG750 (B), com mPEG2000 (C) e com mPEG5000 (D).

A literatura mostra, para *whiskers* de celulose, que modificações químicas podem aumentar¹¹⁵ ou não alterar¹¹⁶ a estabilidade térmica destes materiais. O aumento da estabilidade está relacionado à diminuição dos grupos hidroxila, que foram substituídos durante a funcionalização.

Para os *whiskers* de quitina, o que se nota é uma considerável estabilidade para o material puro e algumas variações para os peguilados. Destes, a funcionalização com mPEG de massa 5.000 se mostrou mais estável, com perda de massa significativa entre 250 e 350°C. Os materiais funcionalizado com mPEG 750 e mPEG 2.000, se mostraram menos estáveis, com perda de massa entre 200 e 320°C. Os *whiskers* puros apresentam perda significativa de massa entre 270 e 370°C. A mais baixa estabilidade pode ser associada à presença do mPEG que intrinsecamente se degrada à temperaturas mais baixas e a formação de defeitos nos *whiskers* durante as etapas de funcionalização que seriam mais propensos à degradação.

Um melhor comportamento do *whisker* peguilado era esperado, pois a degradação térmica envolve um mecanismo de formação de radicais livres e, dessa forma, a inserção de grupos na superfície dos *whiskers* provavelmente afetaria a formação desses radicais durante a decomposição¹¹⁵, contudo os grupos inseridos (mPEG) degradaram antes das cadeias principais.

Perdas de massa em temperaturas menores que 100°C estão associadas à eliminação de água e solventes residuais presentes nos materiais oriundos do processo de produção e conservação dos mesmos.

5.3 Funcionalização com Ácido Acético

Diferentemente da funcionalização com mPEG, que foi feita com os *whiskers* já prontos, a funcionalização com ácido acético partiu da quitina tratada apenas para a retirada das proteínas intrínsecas ao material comercial.

Após a funcionalização com o ácido acético, a verificação do procedimento se deu por espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de transmissão e análises térmicas e os resultados são mostrados a seguir.

5.3.1 FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 5.15, mostra o resultado da análise de infravermelho dos *whiskers* funcionalizados com ácido acético (A) e dos *whiskers* não funcionalizados (B). Nesta figura é possível notar o surgimento de uma banda a 1740cm^{-1} proveniente da ligação éster (C=O) na superfície dos nanocristais¹¹⁷ evidenciando a mudança do grupo funcional.

São observadas também as bandas em 3340 e 1635cm^{-1} que correspondem respectivamente ao estiramento e à deformação da ligação H-O dos grupos hidroxilas da quitina¹¹⁸.

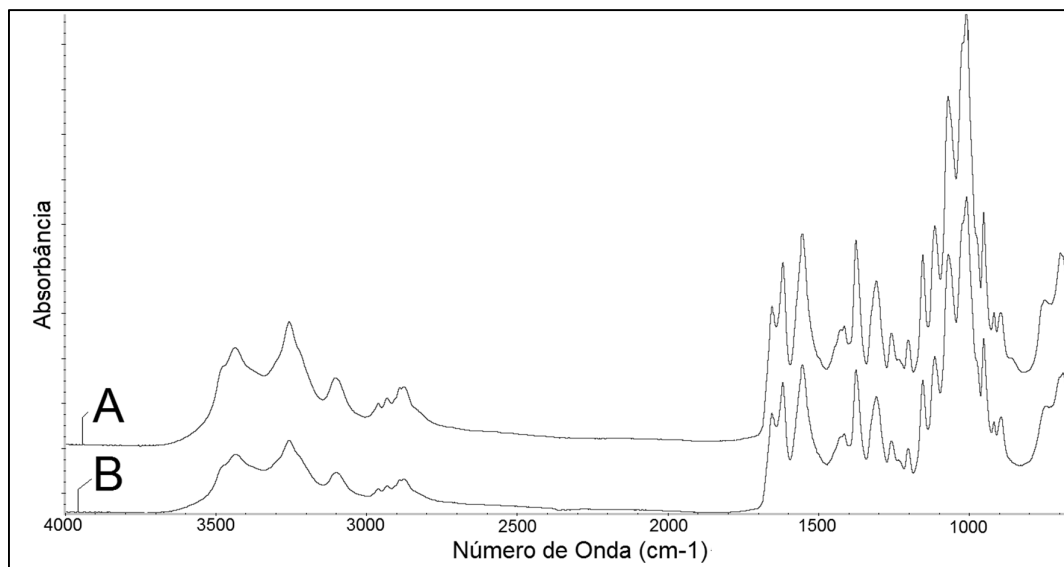


Figura 5.15 Espectros de FTIR dos *whiskers* funcionalizados com ácido acético (A) e dos *whiskers* puros (B).

5.3.2 MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens a seguir (Figura 5.16) foram produzidas com microscópio de 120kV. Assim como nas demais imagens de MET, para estes *whiskers* foi aplicada uma solução de uranila (2% em água destilada e deionizada) sobre as amostras para gerar contraste suficiente e permitir a formação das mesmas.

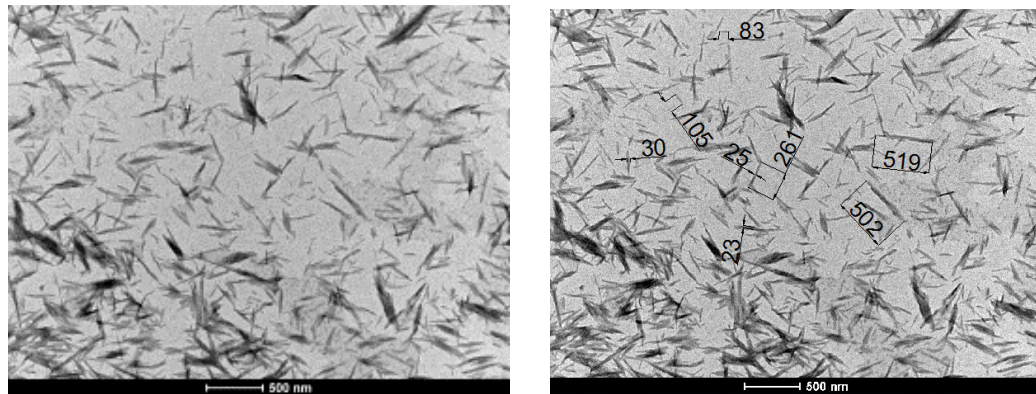


Figura 5.16: Imagens de microscopia de transmissão dos *whiskers* funcionalizados com ácido acético.

Para a produção dos *whiskers* funcionalizados com ácido acético, o material inicial foi a quitina desproteínada, que consistia de fases cristalinas e fases amorfas. Ao se observar a Figura 5.16 pode-se concluir que a técnica de separação da fase cristalina (os *whiskers*) foi bem sucedida, sendo possível a identificação das agulhas nanométricas. As fases amorfas foram dissolvidas e removidas e as cristalinas mantidas e desagregadas.

Observa-se uma distribuição média de tamanho (determinada por *software* CAD) para os nanocristais de 80 a 500nm de comprimento e 15 a 25nm de diâmetro. Estes valores são menores que os 350 a 550nm e 20 a 40nm (comprimento e largura respectivamente) observados nos *whiskers* produzidos pela técnica que não promove funcionalização. Essa diferença pode ser atribuída a um maior ataque ácido que esta técnica propicia se comparada à primeira^{93; 112}.

5.3.3 TGA – Análise Termogravimétrica

Gráficos de TG (termogravimetria) e DTG (derivada da TG) de amostras dos *whiskers* funcionalizados com ácido acético foram produzidos e mostrados nas Figura 5.17 e 5.18.

Uma segunda etapa de decomposição, observada na faixa de temperatura entre 250 e 380°C pode ser atribuída à degradação da estrutura das moléculas. Se comparado aos *whiskers* não funcionalizados, que também apresentaram degradação a partir de 300°C, os *whiskers* funcionalizados com ácido acético se mostram menos estáveis. Contrariando o que diz a literatura para *whiskers* de celulose, a degradação ocorreu numa faixa de temperatura menor. Para nanofibras de celulose, a funcionalização com ácido acético aumenta a estabilidade térmica por inibir a formação de radicais livres, responsáveis por tal degradação¹¹⁵.

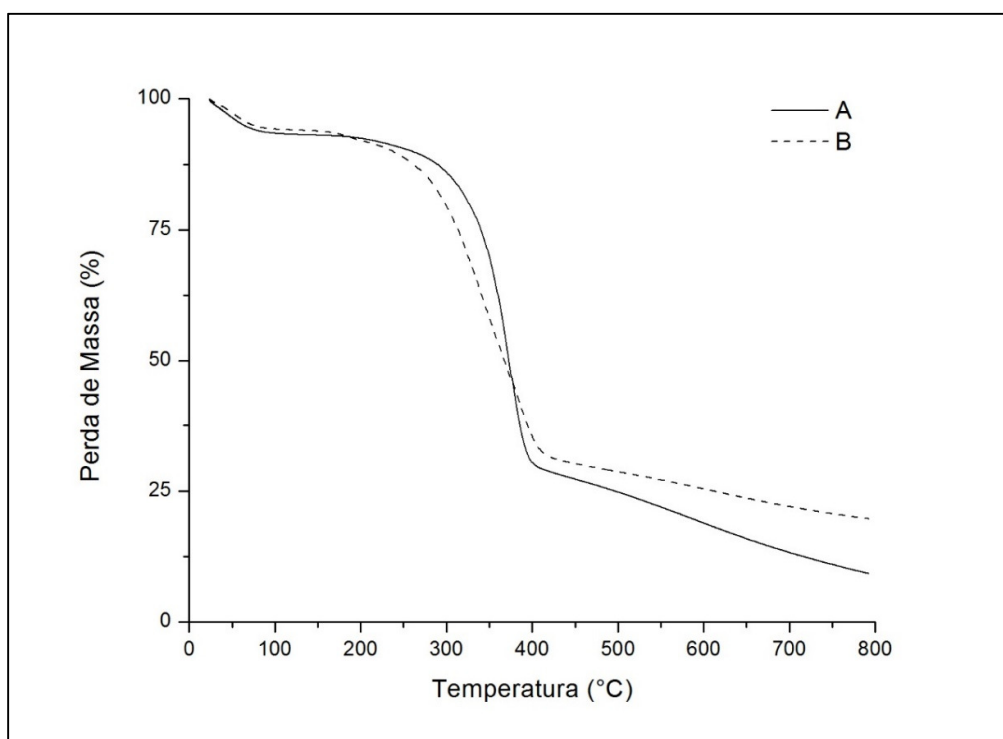


Figura 5.17: Curva TG do *whiskers* puros (A) e dos *whiskers* funcionalizados com ácido acético (B).

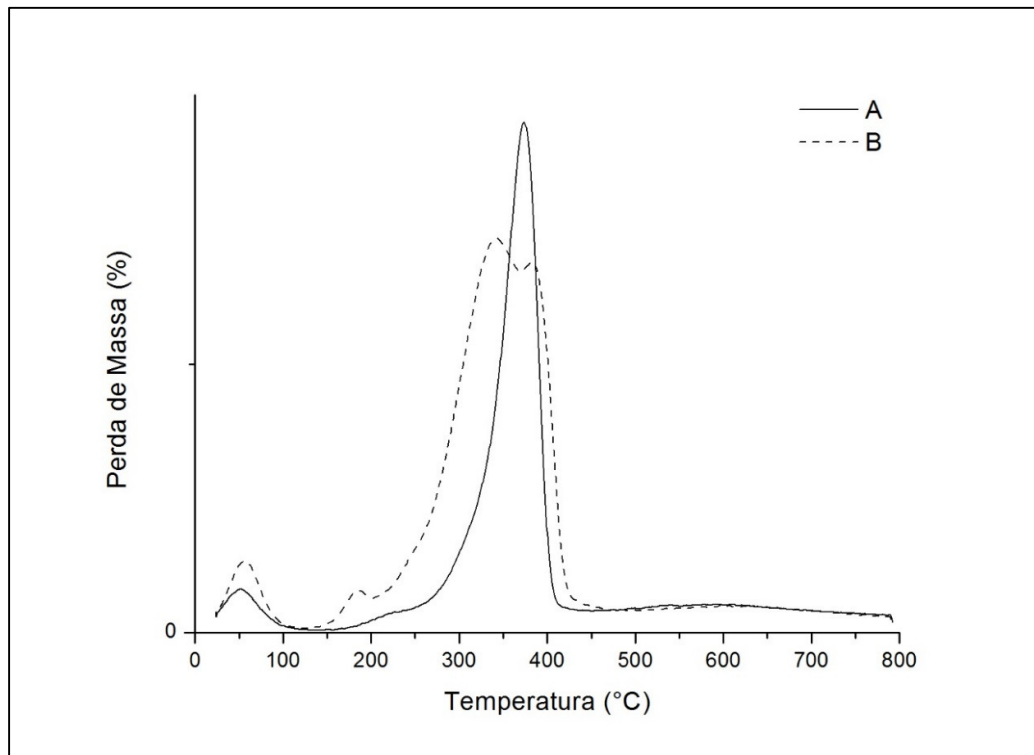


Figura 5.18: Curva DTG dos *whiskers* puros (A) e dos *whiskers* funcionalizados com ácido acético (B).

Uma grande perda de massa pode ser observada até a temperatura próxima de 100°C e está associada à de água presente nos material oriunda do processo de produção do mesmo.

Para efeito de comparação, as Figuras 5.19 e 5.20 mostram as curvas TG e DTG do *whisker* puro, funcionalizado com mPEG2000 e funcionalizado com ácido acético.

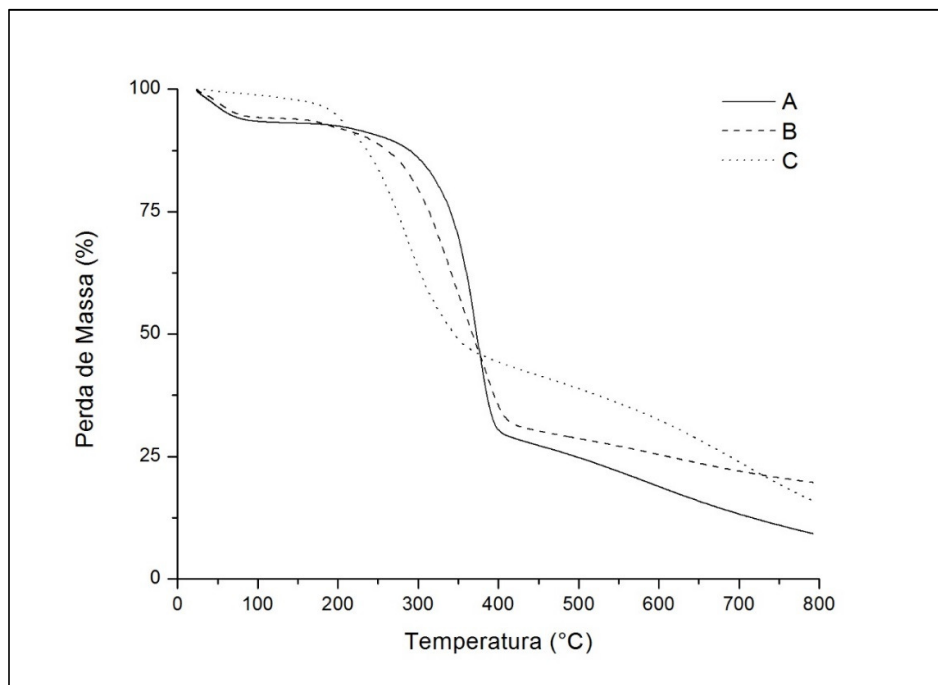


Figura 5.19: Curvas TG dos *whiskers* puros (A), dos *whiskers* funcionalizados com ácido acético (B) e dos *whiskers* funcionalizados com mPEG2000 (C).

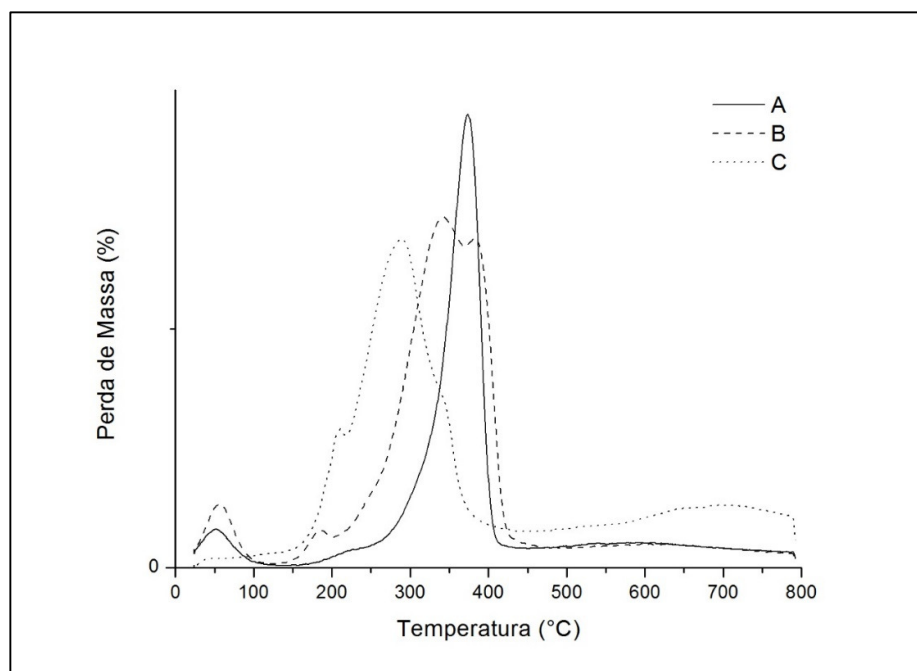


Figura 5.20: Curvas DTG dos *whiskers* puros (A), dos *whiskers* funcionalizados com ácido acético (B) e dos *whiskers* funcionalizados com mPEG2000 (C).

Embora menos estáveis que os *whiskers* puros, os funcionalizados com ácido acético se mostraram mais estáveis que os funcionalizados com mPEG.

5.4 Produção e Análise de Placas de PP e ABS

Placas de PP com *whiskers* e placas de ABS com *whiskers* e com *whiskers* funcionalizados foram preparadas conforme descrito anteriormente. Essas placas foram analisadas por técnicas de FTIR, DMA, MEV, TGA e DSC. Com essas placas também foram preparados corpos de prova segundo padrão ASTM D638 e ensaios de tração geraram os resultados mostrados a seguir.

5.4.1 FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Para simular o comportamento de um material reprocessado, tanto o PP quanto o ABS foram submetidos a sucessivos ciclos de extrusão conforme foi descrito no item 4.4 e espectros de infravermelho foram utilizados para verificar as mudanças promovidas pelo processamento.

As Figuras 5.21 e 5.22 mostram, respectivamente, as mudanças observadas nas placas de PP e de ABS.

Para o PP, não se observa diferença significativa entre o espectro do material virgem e o espectro do material reprocessado 6 vezes, o que indica que a degradação está associada à clivagem das cadeias poliméricas e o caráter apolar do material também não foi alterado pelo processo de reciclagem³⁷.

Para o ABS, é observado o aumento de intensidade dos picos nos números de onda próximos a 3300cm^{-1} , provenientes de grupos oxidantes, que indicam que, neste caso, houve degradação termo-oxidativa pela reciclagem. É observado também o aumento da

intensidade entre os números de onda entre 950 e 1000cm^{-1} , que indicam degradação da fase butadieno¹¹⁹.

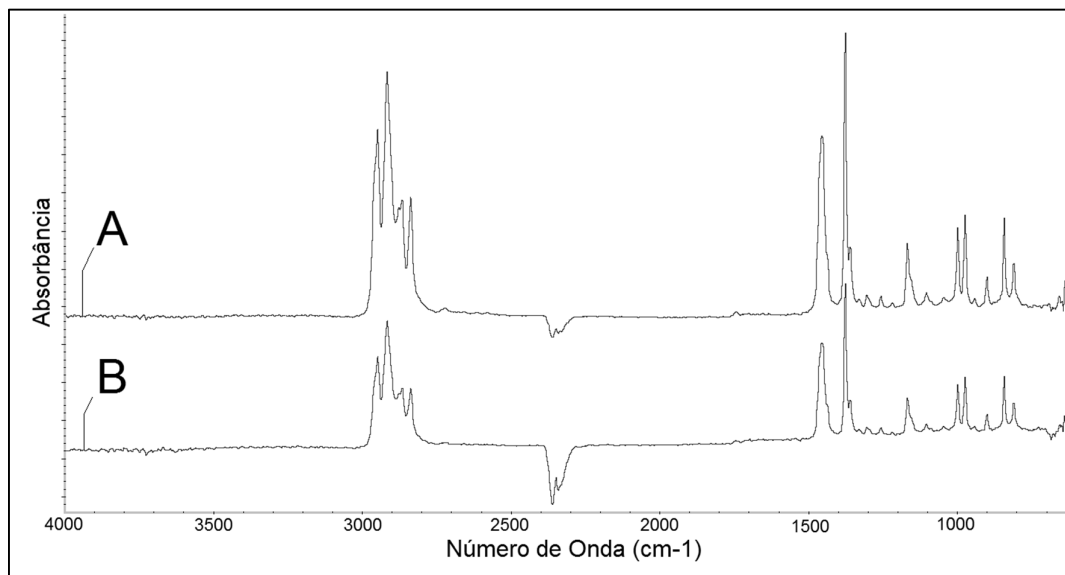


Figura 5.21: Espectros de FTIR do PP virgem (A) e do PP reprocessado (B).

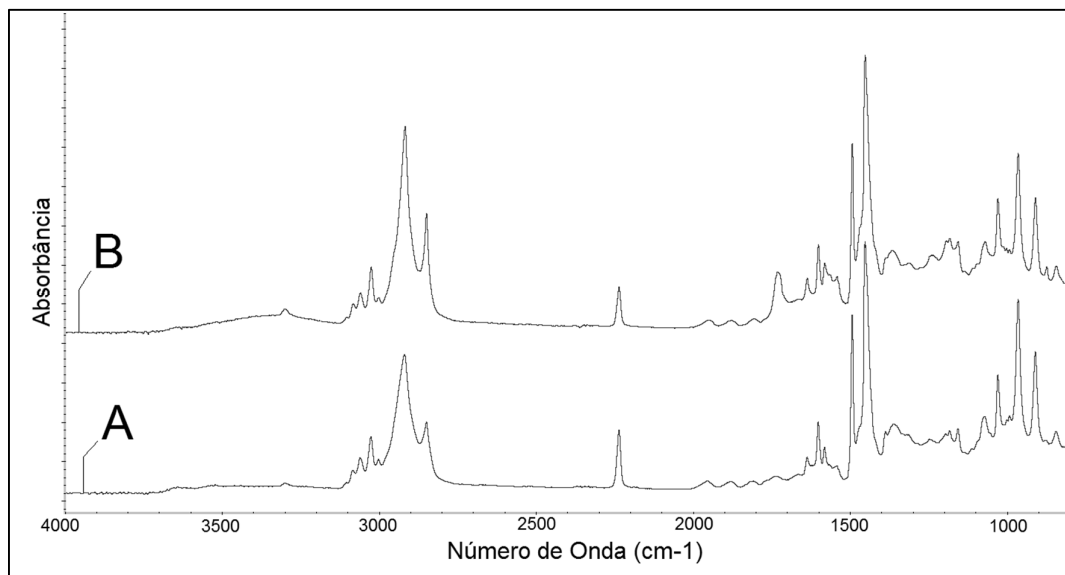


Figura 5.22: Espectros de FTIR do ABS virgem (A) e do ABS reprocessado (B).

5.4.1.1 FTIR das placas de PP

Espectros de infravermelho para as placas de PP, virgem e reprocessado, com e sem a inserção de *whiskers* de quitina foram gerados mas não serão apresentados pois não foram observadas mudanças significativas entre eles.

Uma possível explicação para esse fenômeno é o fato de que a quantidade de *whiskers* utilizado como carga (0,5 e 1% em massa) ser muito pequena e não apresentar interações suficientes para sua detecção.

5.4.1.2 FTIR das placas de ABS

Assim como aconteceu com as placas de PP, nas placas de ABS não foram observadas diferenças significativas entre os espectros. A Figura 5.23, mostra os espectros das placas de ABS reprocessado puro (A), com 1% de *whisker* puro(B), 1% de *whisker* peguulado com massa 2000g/mol (C) e 1% de *whisker* funcionalizado com ácido acético (D).

Embora todas as placas tenham sido submetidas à estudos de infravermelho, estas foram escolhidas por serem aquelas com maior concentração de carga. A mesma explicação para as placas de PP, de que a quantidade da fase fibra (os *whiskers* neste caso) era muito pequena para apresentar interações suficientes e serem detectadas, se aplica às placas de ABS.

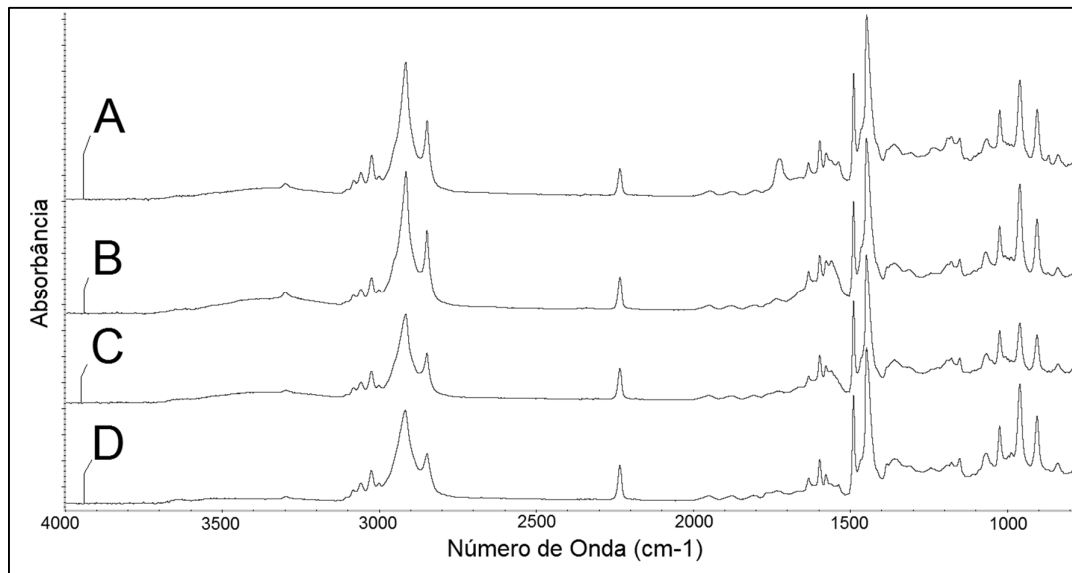


Figura 5.23: Espectros FTIR do ABS reprocessado puro (A), com 1% de *whisker* (B), 1% de *whisker* peguilado 2000 (C) e 1% de *whisker* funcionalizado com ácido acético (D).

5.4.2 MEV

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para fazer imagens de algumas das placas de ABS e PP. As placas foram imersas em nitrogênio líquido por aproximadamente 10 segundos e então submetidas a uma força de flexão. As amostras foram fixadas no porta amostra típico do equipamento com as faces provenientes da fratura voltadas para cima e recobertas com ouro.

Foram analisadas placas de polipropileno “virgem” e reprocessado com 1% de *whisker* e placas de ABS “virgem” puro, e com inserção de 1% de *whisker* puro e *whisker* peguilado com as massas 750, 2000 e 5000, além de uma placa de ABS reprocessado sem inserção.

As imagens, feitas com aumento variando entre 1.000 e 40.000 vezes, são mostradas nas Figuras 5.24 e 5.25. As fraturas apresentam aspecto de retalho, típicas do processo de fratura criogênica.

5.4.2.1 MEV das placas de PP

As imagens obtidas por MEV para as placas de PP se mostraram muito parecidas com as geradas por HOMKHIEW e colaboradores¹²⁰ em um trabalho onde serragem de seringueira (*Hevea brasiliensis*) na forma de fibras curtas e irregulares foi utilizada como agente de reforço em polipropileno reprocessado. Quando as fibras foram utilizadas sem compatibilizante, vários espaços vazios puderam ser observados, além de propriedades mecânicas inferiores, mas quando da utilização de compatibilizantes, o compósito deixou de exibir esses vazios e o comportamento mecânico do material apresentou melhoras. Essa elevação nos resultados das propriedades mecânicas é atribuída à melhor adesão interfacial entre as fases matriz e fibra, já que os esforços, neste caso, são transmitidos com maior eficácia.

A mesma extrapolação pôde ser feita nas placas produzidas para esta tese. Considerando a ausência de vazios, pode-se constatar que os *whiskers* tiveram boa dispersão.

Como se observa nas Figuras 5.24 e 5.25 a aparências das duas fraturas, a do PP virgem (PPV) e a do PP reprocessado (PPR) com 1% de *whiskers*, são praticamente iguais. O mesmo resultado foi obtido por e AURREKOETXEA e colaboradores⁴⁵, que indicam esta região como sendo onde ocorre uma fratura frágil, típica de polímeros vítreos, ou no caso dos polímeros estudados nesta tese, rompidas por processo criogênico. TJONG e colaboradores¹²¹ chamam esta região de área de indução de fratura. A presença desta área sugere que a fratura ocorre em função do grande número de fissuras e de seu crescimento¹²², que resulta em uma estrutura com aspecto de retalhos.

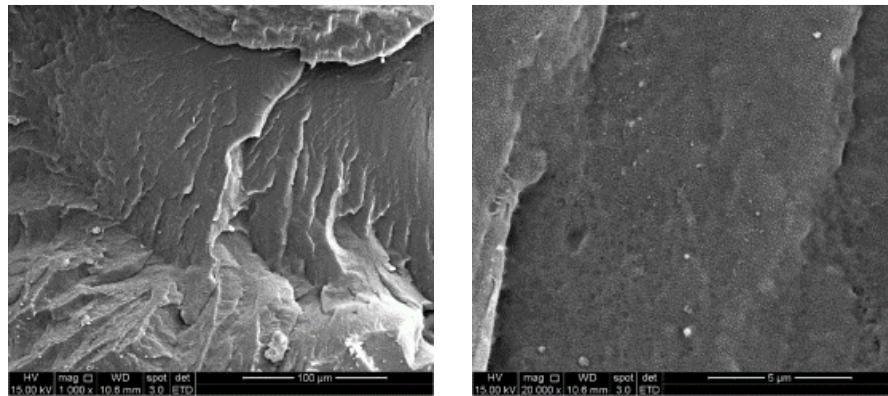


Figura 5.24: Imagem de MEV da placa de PPV com 1% de *whiskers*.

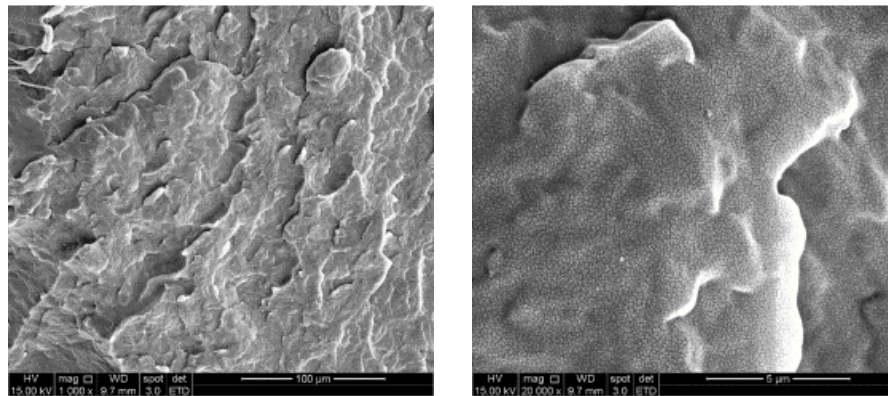


Figura 5.25: Imagem de MEV da placa de PPR com 1% de *whisker*.

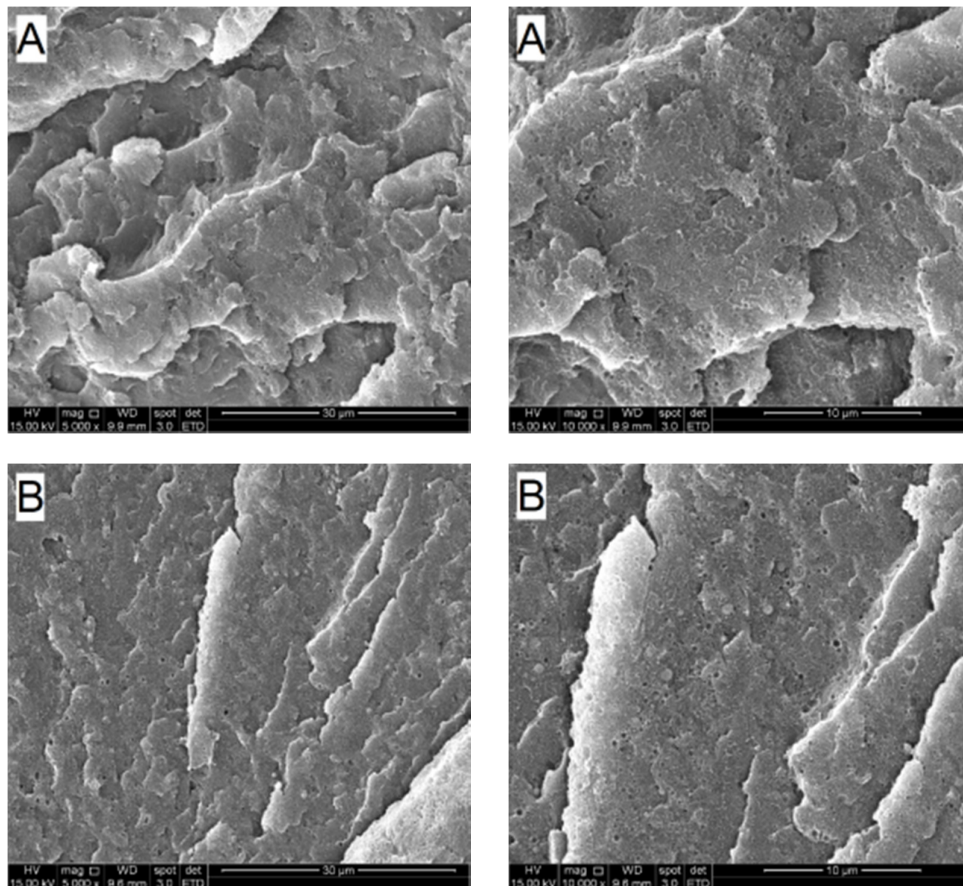
5.4.2.2 MEV das placas de ABS

Com exceção da placa reforçada com *whisker* funcionalizado com mPEG 5000, onde a separação das fases fibra e matriz é muito explícita, para o ABS e o ABS reforçado com *whisker* puro ou funcionalizado não se nota a mesma separação nem a presença de vazios entre as fases. Esse efeito pode ser atribuído à boa interação entre o polímero e o nanoreforço. Em seus estudos, LIU e colaboradores¹²³ afirmaram que separação de fases e estruturas grosseiras são consequência da fraca interação e compatibilidade entre os elementos do compósito e em seus estudos, contorna esse problema com a utilização de agentes compatibilizantes. YEH e colaboradores¹²⁴ atribuíram a ausência de lacunas à boa molhabilidade de um material sobre o outro.

No caso do ABS com os *whiskers*, essa boa adesão pode ser atribuída à ligações de hidrogênio entre as duas fases (particularmente entre hidroxilas da quitina e grupos acrilonitrila do polímero).

Para a placa de ABS com *whiskers* funcionalizados com mPEG5000, pequenos aglomerados podem ser observados decorrentes da baixa dispersão do reforço durante a preparação.

A Figura 5.26 mostra as imagem de MEV da placa de ABS virgem (ABSV) puro (A), com 1% de *whisker* (B) e 1% de *whiskers* peguילים com massas 750 (C), 2000 (D) e 5000g/mol (E).



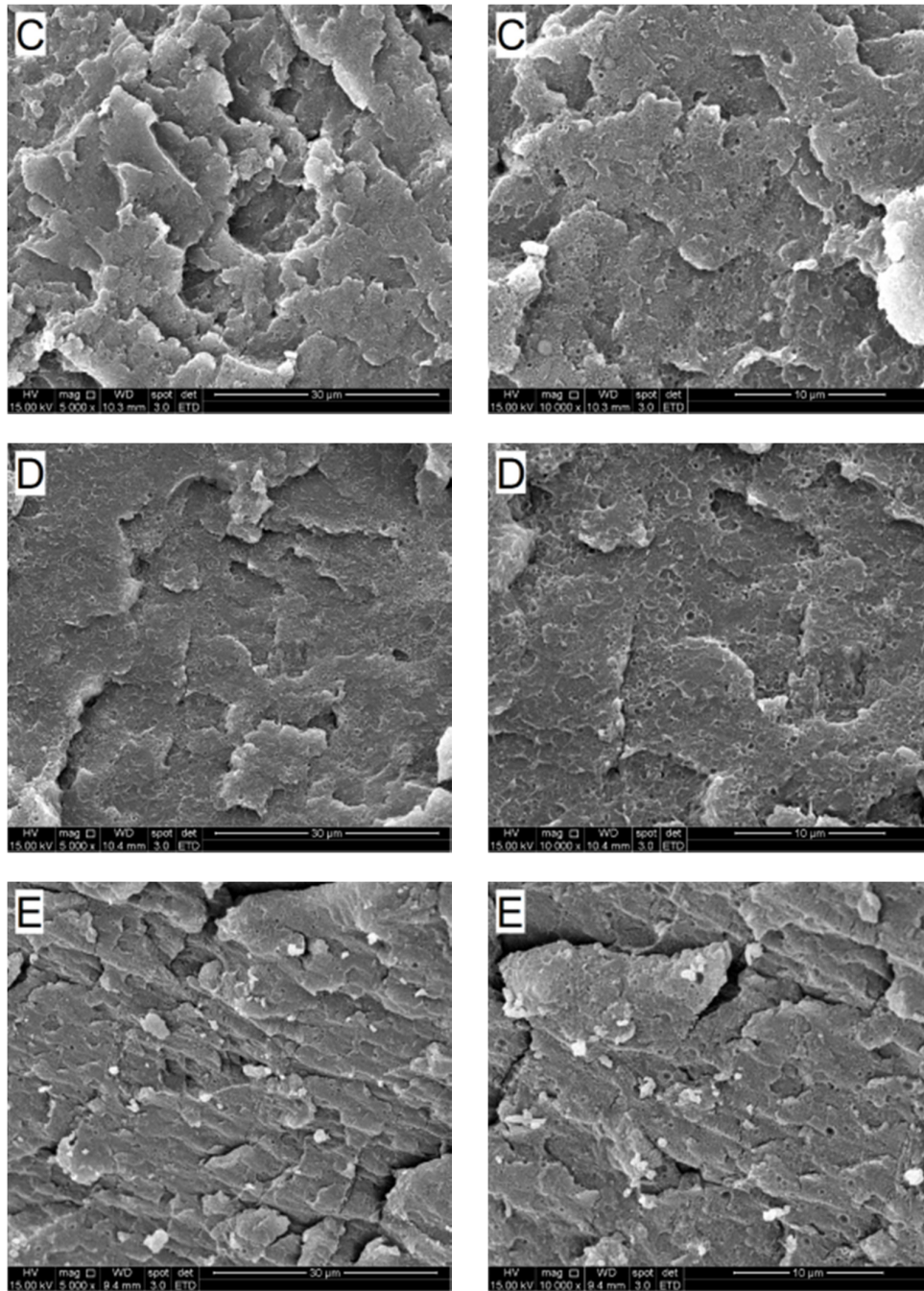


Figura 5.26: Imagem de MEV da placa de ABSV puro (A), com 1% de *whisker* (B) e 1% de *whiskers* peguילים com massas 750 (C), 2000 (D) e 5000g/mol (E).

Para o ABS reprocessado (ABSR), o que se observa na sua fratura criogênica (Figura 5.27) é a presença do aspecto de retalhos com o mesmo padrão do ABS virgem. As

pequenas marcas circulares observadas em todas as imagens devem-se possivelmente à separação de fase observada no ABS.

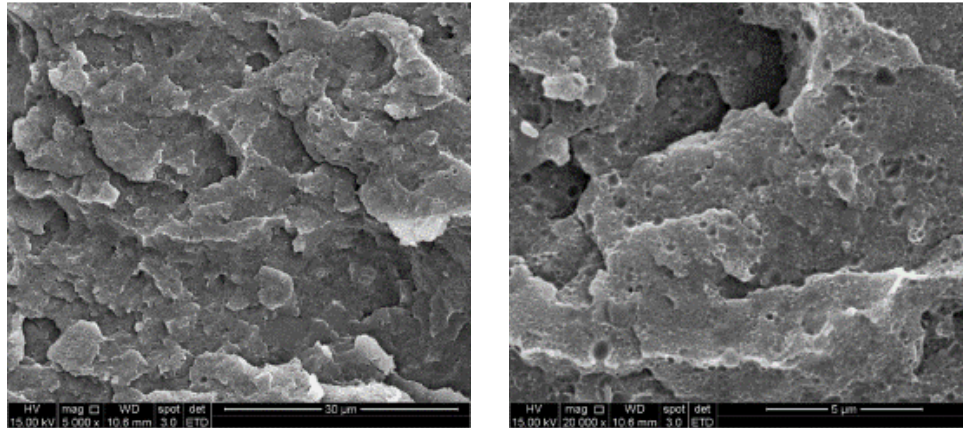


Figura 5.27: Imagem de MEV da placa de ABSR.

5.4.3 TGA – Análise Termogravimétrica

O comportamento térmico de algumas das placas de PP e de ABS foi estudado por análise termo gravimétrica e os resultados são mostrados a seguir.

5.4.3.1 TGA das placas de PP

O resultado dos estudos de termogravimetria dos nanocompósitos de PP virgem e PP reprocessado com 1% de *whisker* são mostrados nas Figuras 5.28 e 5.29.

A literatura aponta que a degradação do PP típico começa em temperaturas próximas de 250°C, com valor máximo em temperaturas próximas de 400°C^{94; 125}.

O que se constata pela análise das curvas TG é que tanto para o PP virgem quanto para o reprocessado, a estabilidade térmica aumentou com o acréscimo de 1% em massa de

whiskers de quitina, com a degradação dos mesmos começando a aproximadamente 300°C frente aos 250°C do PP típico.

Em seu estudos, ZHANG e colaboradores¹²⁵, obtiveram melhoria da estabilidade térmica de PP pela adição de nanofibras de celulose via compatibilização com anidrido maleico, atribuindo este sucesso à boa adesão entre o PP e os grupos hidroxila dos *whiskers*.

SPINACÉ e colaboradores⁹⁴ também apontam, em seus estudos com nanofibras de curauá, que houve melhoria da estabilidade térmica do PP, atribuindo essa melhoria aos fenóis presentes na lignina que atuaram com captadores de radicais livres, retardando assim a degradação térmica do compósito.

Pôde-se concluir então que os *whiskers* de quitina, que apresentam degradação térmica entre 350°C e 400°C, atuaram como agente de melhoria no PP, tanto virgem quanto reprocessado, levando a um incremento da temperatura de 250°C (modelo típico) para valores acima de 300°C, uma vez que um único evento é visto em cada uma das curvas.

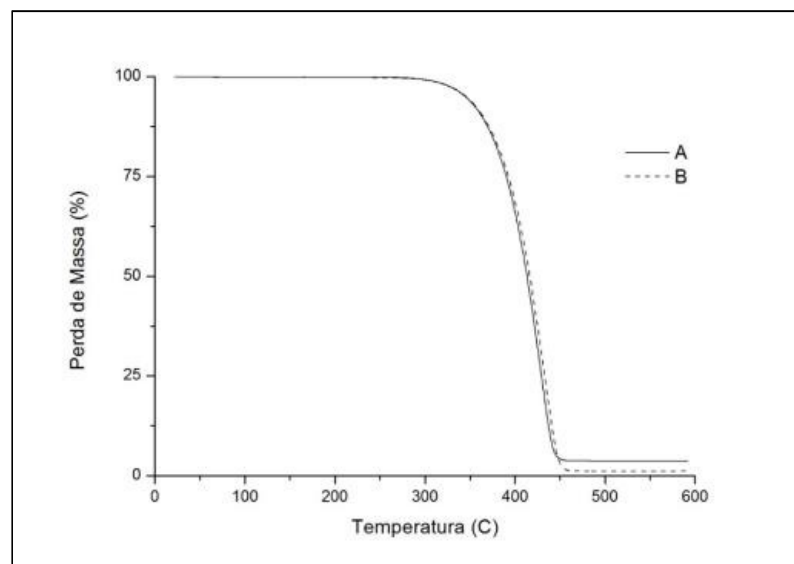


Figura 5.28: Curvas TG das placas de PP reforçadas com 1% *whiskers* para o PP virgem (A) e o PP reprocessado 6 vezes (B).

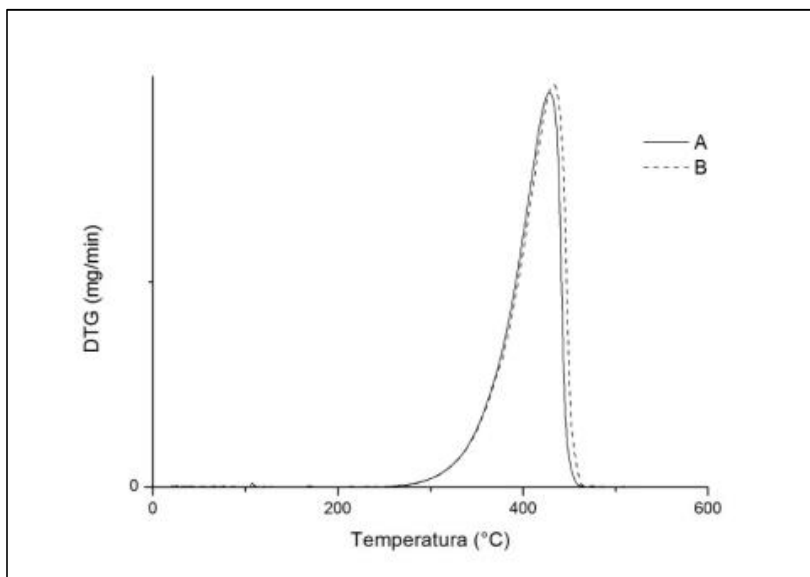


Figura 5.29: Curvas DTG das placas de PP reforçados com 1% *whiskers* para o PP virgem (A) e o PP reprocessado 6 vezes (B).

5.4.3.2 TGA das placas de ABS

O resultado dos estudos de termogravimetria dos nanocompósitos de ABS virgem com 1% de *whisker* e *whisker* funcionalizado com mPEG nas massa 750, 2000 e 5000g/mol e ABS reprocessado são mostrados nas Figuras 5.30 e 5.31.

Todos os compósitos apresentaram o mesmo padrão de degradação térmica, de onde se conclui que a inserção dos nanocomponentes nessas concentrações, embora não tenham promovido melhoras, também não prejudicaram o comportamento térmico do ABS.

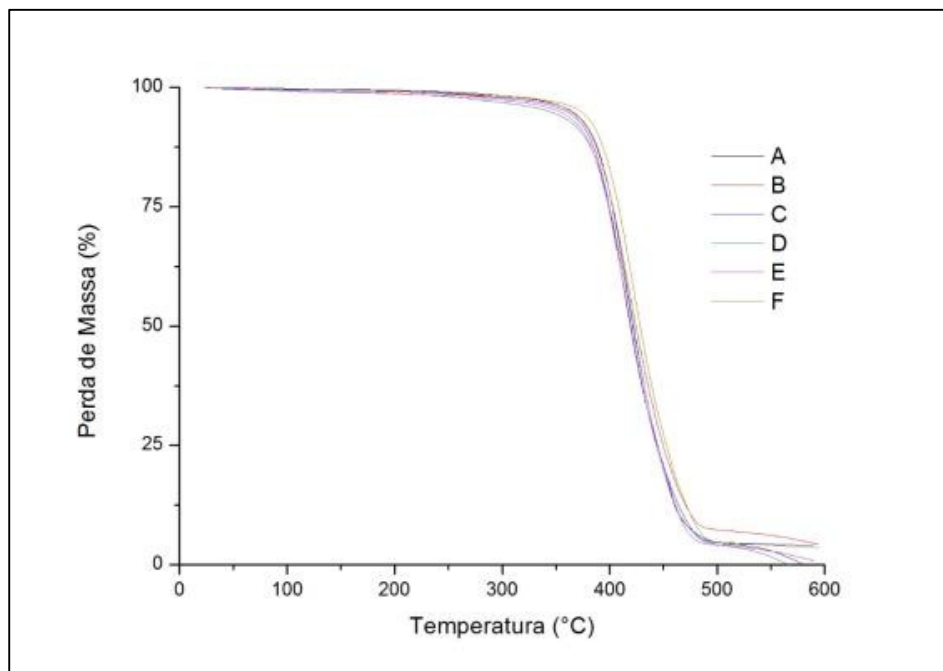


Figura 5.30: Curvas TG das placas de ABSV puro (A), reforçados 1% *whiskers* (B), com 1% *whiskers* peguilado 750 (C), 2000 (D), 5000 (E) e ABS reprocessado (F)

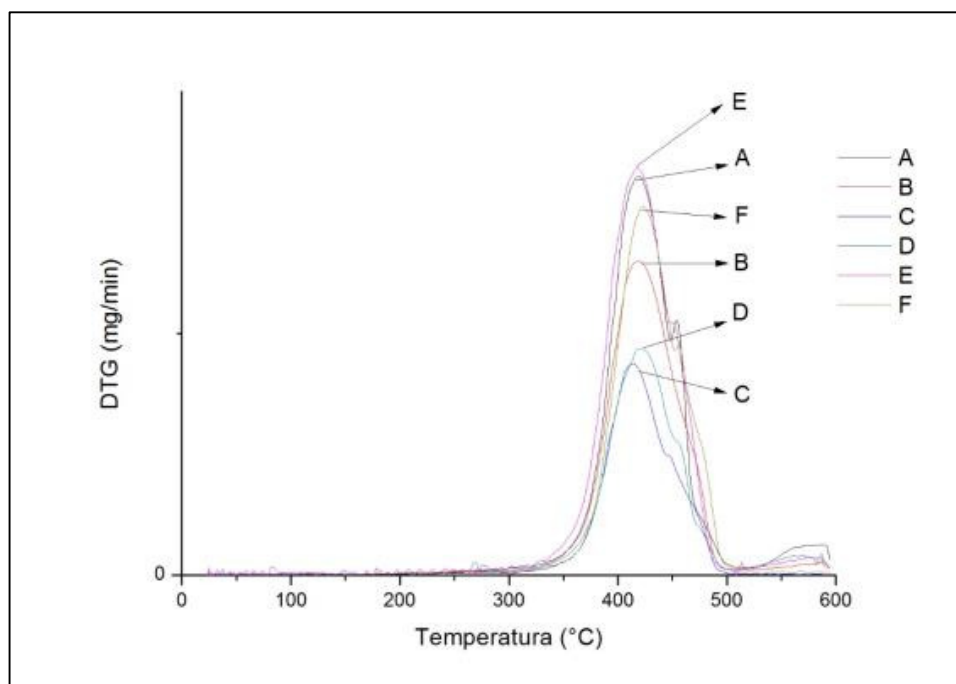


Figura 5.31: Curvas DTG das placas de ABS puro (A), reforçados 1% *whiskers* (B), com 1% *whiskers* peguilado 750 (C), 2000 (D), 5000 (E) e ABS reprocessado (F).

5.4.4 DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

O comportamento térmico do PP virgem e do PP reprocessado foi estudado por calorimetria exploratória diferencial e os resultados são mostrados a seguir.

5.4.4.1 DSC das placas de PP

Comparado aos valores obtidos para o PPV e PPR, pôde-se concluir que a inserção de 1% de *whiskers* não alterou significativamente a temperatura de fusão, nem do PP virgem (164,1°C) nem do PP reprocessado (163,4°C) (Figura 5.32).

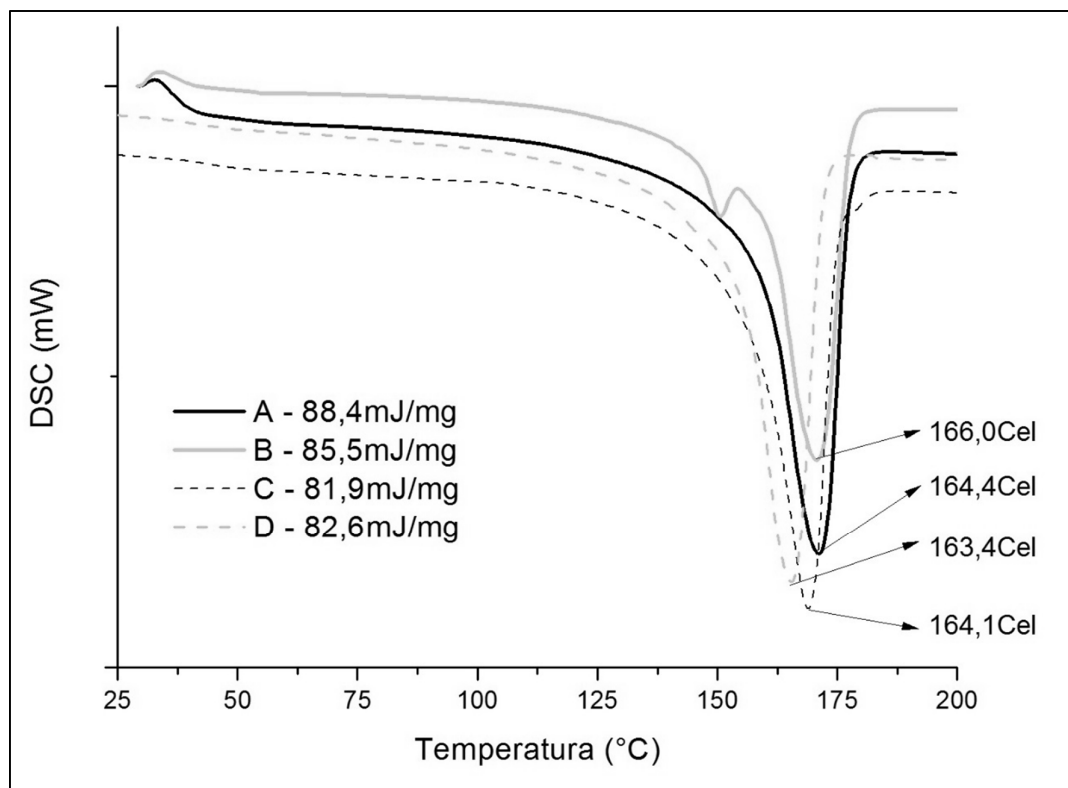


Figura 5.32: Curvas de DSC das placas de PP virgem (A) e PP reprocessado 6 vezes (B) sem reforço e para o PP virgem (C) e o PP reprocessado 6 vezes (D) reforçadas com 1% *whiskers*.

A literatura exhibe diferenciados valores de fusão de PP típico: 162°C¹²⁶, 165,6°C¹²⁵, 166°C³⁷, 168,5°C¹²⁷, 172,2°C¹²⁸. Essa diferença pode ser atribuída ao material e à variação de técnica e equipamentos de cada autor. Para o PP utilizado nesta tese, foram observados os valores 164,4°C para o PPV (material virgem) e 166,0°C para o PPR (materiala reprocessado 6 vezes).

5.4.5 Ensaio Mecânicos

A partir das placas prensadas, corpos de prova foram cortados segundo padrão ASTM D638 e submetidos a ensaios de tração cujos resultados são apresentados e discutidos a seguir.

Com o PP foram produzidas placas de material virgem e reprocessado com adição de 0%, 0,5 e 1% de *whiskers* de quitina. Com o ABS foram produzidas placas de material virgem com a adição de 1% e de material reprocessado com a adição de 0,5% e 1% de *whisker* puros e as mesmas concentrações de *whiskers* funcionalizados com mPEG nas três diferentes massas já citadas (750, 2000 e 5000g/mol) e *whiskers* funcionalizadas com ácido acético. Foram produzidas também placas sem a adição de *whisker* para servir de controle.

Para avaliar se a técnica de dissolução e precipitação polímero usada para minimizar a aglomeração dos *whiskers* poderia influenciar nas propriedades do nanocompósitos desenvolvidos, uma placa de ABS foi produzido, sem adição de *whiskers* para servir como parâmetro na comparação com a placa produzido via solvente.

As propriedades avaliadas foram resistência mecânica (MPa), deformação na ruptura (%) e módulo de elasticidade (MPa).

As medições foram feitas sob tração a temperatura ambiente, velocidade de 10mm/min e com uma célula de carga de 500N. Os dados foram gerados pelo software TESC 3.01.

5.4.5.1 Ensaios de Tração do PP

A denominação das amostras é a apresentada na tabela 5.2.

Nome da amostra	Composição
PPV00	Polipropileno virgem com 0% de whisker de quitina.
PPV0,5	Polipropileno virgem com 0,5% de whisker de quitina.
PPV1,0	Polipropileno virgem com 1,0% de whisker de quitina.
PPR00	Polipropileno reprocessado com 0% de whisker de quitina.
PPR0,5	Polipropileno reprocessado com 0,5% de whisker de quitina.
PPR1,0	Polipropileno reprocessado com 1,0% de whisker de quitina.

Tabela 5.2: Nomenclatura das amostras de PP.

A Figura 5.33 mostra curvas de tensão x deformação para as placas de PP virgem e reprocessado, com inserção de 0%, 0,5% e 1% de *whiskers* de quitina. Para facilitar a visualização e a análise destas curvas, seus valores foram reportados na tabela 5.3.

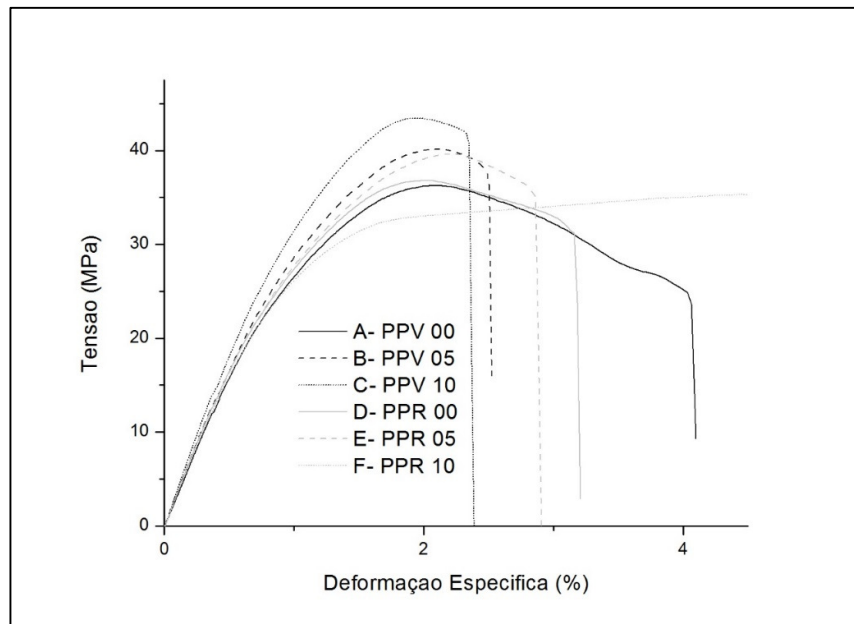


Figura 5.33: Curvas de tensão x deformação específica das placas de PP.

A tabela 5.3 mostra as diferenças entre as propriedades apresentadas pelo polipropileno virgem, denominado PPV, e pelo o polipropileno reprocessado, denominado PPR, determinadas em ensaio de tração segundo norma ASTM D638.

Amostra	Resistencia à Tração	Deformação na Ruptura	Módulo de Elasticidade
	MPa	%	MPa
PPV00	42,0±1	18,5±2	435±23
PPV0,5	41,9±1	14,0±2	429±17
PPV1,0	39,5±1	11,8±1	448±19
PPR00	39,3±5	20,7±2	431±9
PPR0,5	37,7±2	18,9±3	422±27
PPR1,0	36,0±1	22,0±1	424±10

Tabela 5.3: Propriedades do PPV e do PPR.

A imagem 5.34 mostra os valores da tabela 5.3 na forma de histogramas com barra de erros.

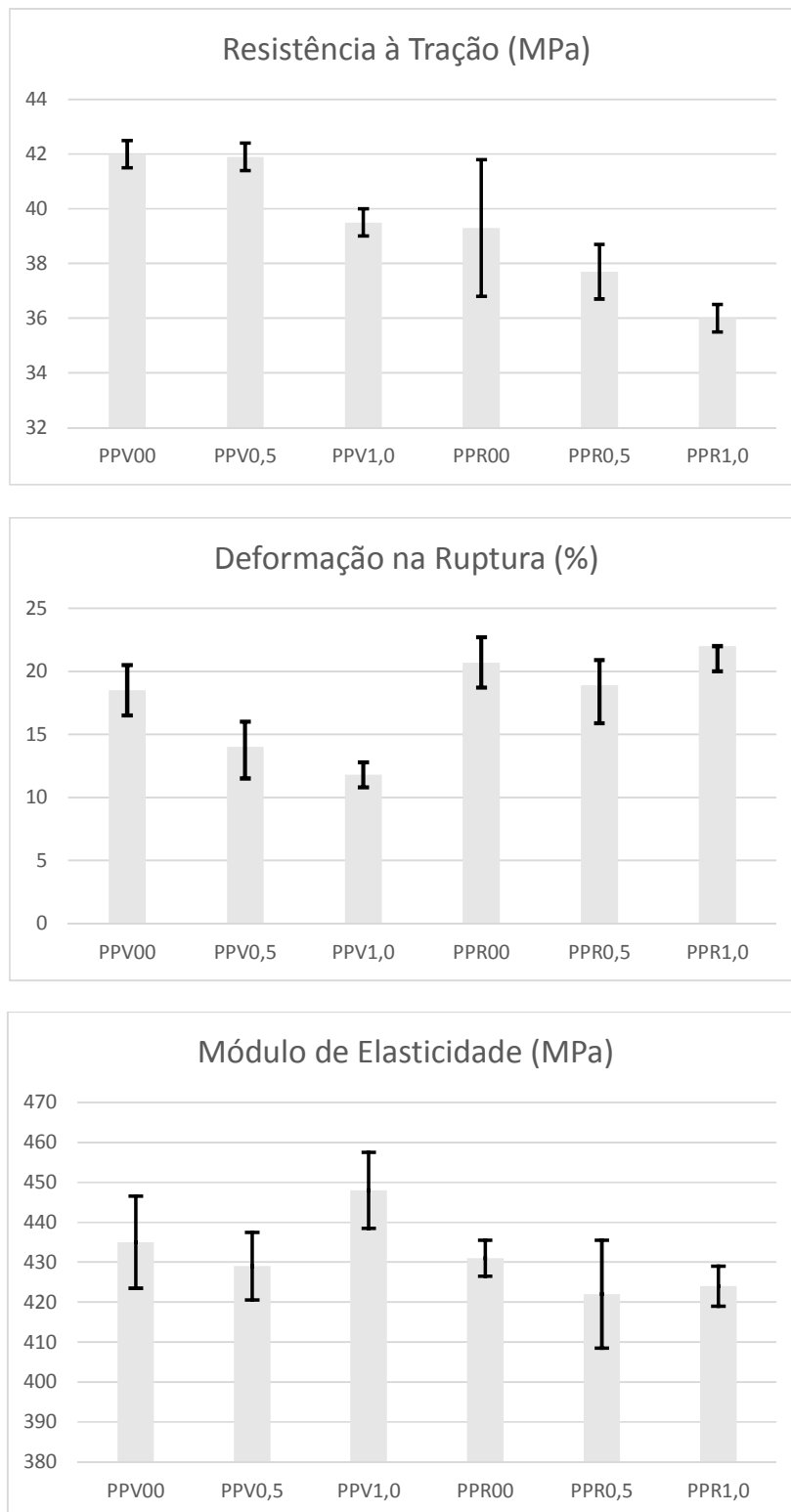


Figura 5.34: Histograma com os valores da Resistência à Tração, Deformação na Ruptura e Módulo de Elasticidade.

Os resultados das análises mecânicas mostram que o processo de reprocessamento não alterou o módulo de elasticidade (mudança não significativa de 435 para 431MPa) e a resistência à tração (de 42,0 para 39,3MPa), enquanto aumentou significativamente a deformação na ruptura (de 18,5 para 20,7%).

Era esperado o aumento no módulo de elasticidade e a diminuição da resistência e deformação na ruptura⁴⁵, uma vez que, após reciclagem, o material usualmente apresenta estrutura com maior porcentagem cristalina e essa cristalinidade dificulta a capacidade de movimento e rotação das moléculas⁴². Entretanto, foi observado o comportamento contrário. Excessivos ciclos podem levar à diminuição exagerada de parte das cadeias poliméricas, gerando moléculas, que, muito pequenas, passam a atuar como plastificante, facilitando o movimento de escoamento das moléculas maiores e a consequente diminuição do módulo de elasticidade e aumento da deformação na fratura.

A resistência à tração, embora tenha seguido o padrão esperado após o reprocessamento, apresentou uma diminuição de valor quase insignificante. Esse comportamento está associando normalmente à diminuição da massa molar e do tamanho das esferulitas, embora essa última explicação possa ser antagônica, já que impurezas do processo de reciclagem podem atuar como agentes nucleantes, levando à diminuição de tamanho ao mesmo tempo em que o próprio processo de injeção/extrusão destrói esses núcleos. Sendo assim, tanto o material virgem quanto o reprocessado podem apresentar a mesma morfologia⁴⁵.

A inserção de *whiskers* de quitina no PP virgem levou a pequenas reduções na resistência à tração, que caiu de 42,0MPa para 41,9MPa e 39,5MPa, para 0,5% e 1% respectivamente. Entretanto, a deformação na ruptura também foi reduzida, mas em quantidade um pouco mais expressiva, caindo de 18,5% para 14,0% e 11,8%, para 0,5% e 1% respectivamente. Para estas propriedades, a quantidade de material inserido não se apresentou como um fator relevante, possivelmente porque a baixa interação interfacial entre eles não permitiu a transferência das tensões da fase matriz para a fase fibra e esta segunda acabou por atuar apenas como uma carga.

Como carga, pode-se definir qualquer material sólido que pode ser adicionado ao polímero em quantidade suficiente para diminuir custo, alterando ou não propriedades físicas. Sua inserção pode aumentar a viscosidade, diminuir a resistência ao impacto e aumentar a propagação de trincas, características indesejáveis dependendo da aplicação, porém melhoram a estabilidade dimensional e diminuem a retração no resfriamento ou cura⁸⁵.

Já para o módulo de elasticidade, foi visto que 0,5% de acréscimo de *whisker* não alterou significativamente os valores, e apenas uma pequena diminuição, de 434,6MPa para 428,8MPa, foi registrada (diferença de apenas 1%), mas quando a concentração aumentou para 1%, o valor aumentou para 447,7MPa (3%) levando a crer que os *whiskers* funcionaram como agente de enrijecimento e de nucleação de esferulitas, aumentando o grau de cristalinidade do material^{43; 44}.

Para o PP reprocessado, a inserção de *whiskers*, tanto em 0,5% quanto em 1% também não resultou em mudanças significativa da resistência à tração ou do módulo de elasticidade, entretanto, a deformação na ruptura apresentou valor praticamente igual para 0,5% e ligeiramente melhor para 1%. Estes valores obtidos para a deformação na ruptura de nanocompósitos de PP reprocessado com *whiskers* são similares àqueles observados para o PP virgem, demonstrando que o nanocompósito cumpriu o objetivo de resgatar essa propriedade.

Na literatura^{22; 37; 68; 120}, a melhoria de propriedades de compósitos é normalmente atribuída à boa dispersão, boa interação interfacial e ausência de vazios entre as fases. A redução na resistência mecânica do PP com a adição de *whiskers* de quitina indica baixos graus de adesão entre polímero hidrofóbico e *whiskers* hidrofílicos. Entretanto, interfaces com baixos níveis de adesão podem promover processos de descolamento interfacial que são úteis no aumento de propriedades como tenacidade e deformação na fratura. A presença dos *whiskers* de quitina em polipropileno reprocessado permitiu a obtenção de interfaces com interações pobres, mas adequadas à alcançar níveis de deformação na fratura similares ao do PP original.

5.4.5.2 Análise Dinâmico Mecânica do PP

A Figura 5.35 mostra os resultados da análise dinâmico mecânica realizadas nos nanocompósitos de polipropileno contendo *whiskers* de quitina. Pode-se perceber que o processo de reprocessamento (amostra PPR0), assim como a inserção de *whiskers* de quitina em polipropileno virgem (amostra PPV1,0) levaram a um aumento no módulo de elasticidade de armazenamento (E') em comparação com o polipropileno virgem (amostra PPV00) em toda a faixa de temperatura analisada. Este aumento de módulo de armazenamento está ligado tanto às modificações no polímero causadas pelo reprocessamento (alteração da massa molar, fração cristalina, etc.), quanto também ao efeito de reforço dos *whiskers* na matriz de polipropileno virgem.

A introdução de *whiskers* de quitina em polipropileno reprocessado (amostra PPR1,0) gerou um comportamento do módulo de elasticidade de armazenamento frente a temperatura muito similar ao comportamento do mesmo módulo para o polipropileno virgem. O mesmo é verdade para o módulo de elasticidade de perda (E''), principalmente no pico de perda, que é relacionado com a temperatura de transição vítrea do polipropileno (em torno de 12°C). Em especial na região desta transição, o módulo de perda em função da temperatura correspondente aos nanocompósitos de PP reprocessado contendo 1% de *whiskers* de quitina se assemelha bastante ao módulo de perda referente ao PP virgem, permitindo afirmar que o grau de amortecimento conferido pelos fenômenos de relaxamento molecular relacionados com a transição vítrea é similar para os dois materiais.

Este resultado sugere que a incorporação de 1% de *whiskers* de quitina em polipropileno reprocessado possibilita a recuperação do comportamento mecânico do polipropileno puro no que diz respeito às propriedades avaliadas pela técnica DMA. Neste caso, as características intrínsecas dos *whiskers* de quitina, como elevada rigidez, resistência e área superficial (que os qualificariam como potenciais agentes de reforço) são contrabalanceadas por níveis de adesão interfacial entre PP e *whiskers* não muito elevados. Este balanço entre potencialidade de reforço e baixa adesão interfacial permite que os *whiskers* consigam agregar tanto características de reforço (como aumento no módulo de armazenamento) como de amortecimento ao PP reprocessado de tal forma a tornar o comportamento dinâmico-mecânico do nanocompósito similar ao do polipropileno original.

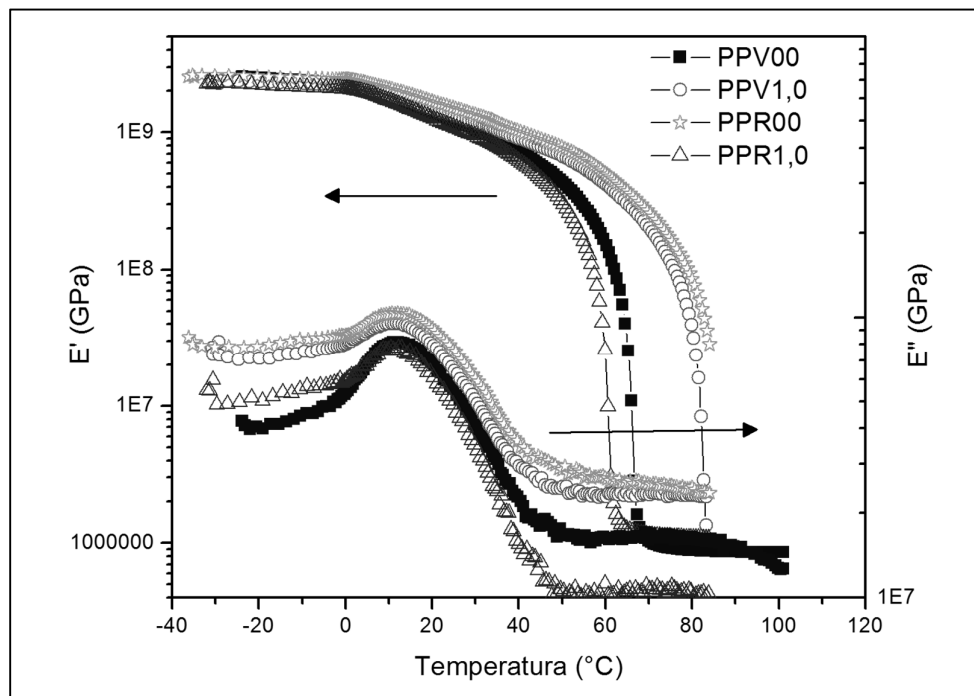


Figura 5.35: Resultados DMA para amostras de PP virgem (PPV00) e PP reprocessado (PPR00) sem (00) ou com 1% (1,0) de *whiskers* de quitina.

5.4.5.3 Ensaio de Tração do ABS

A denominação das amostras é a apresentada na tabela 5.4.

Nome da amostra	Composição
ABSV00Prensa	ABS virgem puro: placa produzida por prensagem.
ABSV00	ABS virgem puro: placa produzido por dissolução/precipitação do polímero.
ABSV1,0wh	ABS virgem com 1% de <i>whisker</i> .
ABSV1,0wh0750	ABS virgem com 1% de <i>whisker</i> pegulado 750.

ABSV1,0wh2000	ABS virgem com 1% de <i>whisker</i> peguilado 2000.
ABSV1,0wh5000	ABS virgem com 1% de <i>whisker</i> peguilado 5000.
ABSR00	ABS reprocessado puro.
ABSR1,0wh	ABS reprocessado com 1% de <i>whisker</i> .
ABSR1,0wh0750	ABS reprocessado com 1% de <i>whisker</i> peguilado 750.
ABSR1,0wh2000	ABS reprocessado com 1% de <i>whisker</i> peguilado 2000.
ABSR1,0wh5000	ABS reprocessado com 1% de <i>whisker</i> peguilado 5000.
ABSR0,5wh	ABS reprocessado com 0,5% de <i>whisker</i> .
ABSR0,5wh0750	ABS reprocessado com 0,5% de <i>whisker</i> peguilado 750.
ABSR0,5wh2000	ABS reprocessado com 0,5% de <i>whisker</i> peguilado 2000.
ABSR0,5wh5000	ABS reprocessado com 0,5% de <i>whisker</i> peguilado 5000.
ABSR1,0whAC	ABS reprocessado com 1% de <i>whisker</i> func. com ácido acético.
ABSR0,5whAC	ABS reprocessado com 0,5% de <i>whisker</i> func. com ácido acético.

Tabela 5.4: Nomenclatura das amostras de ABS.

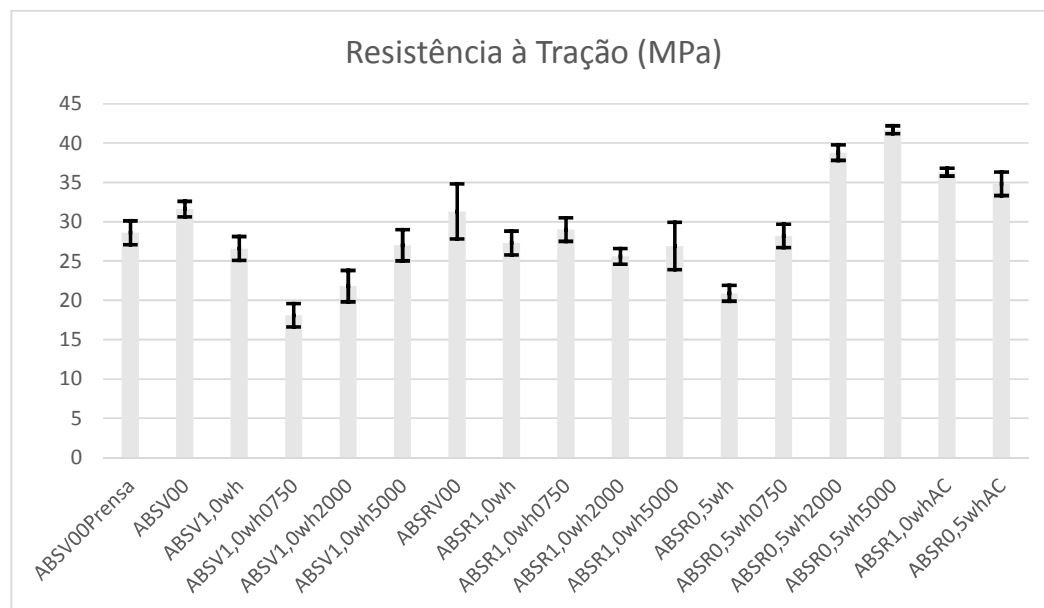
A tabela 5.5 mostra as diferenças entre as propriedades apresentadas pelo ABS virgem e pelo ABS reprocessado determinadas em ensaio de tração segundo norma ASTM D638.

Amostra	Resistencia à Tração	Deformação na Ruptura	Módulo de Elasticidade
	MPa	%	MPa
ABSV00Prensa	28,6±3	6,8±1	328±16
ABSV00	31,6±2	6,9±2	372±13
ABSV1,0wh	26,6±3	6,2±1	370±38
ABSV1,0wh0750	18,1±3	3,0±1	399±35

ABSV1,0wh2000	21,8±4	3,6±1	421±17
ABSV1,0wh5000	27,0±4	5,1±1	399±11
ABSRV00	31,3±7	6,1±2	406±14
ABSR1,0wh	27,3±3	5,1±1	402±13
ABSR1,0wh0750	29,0±3	5,2±1	417±37
ABSR1,0wh2000	25,6±2	5,0±1	389±9
ABSR1,0wh5000	26,9±6	5,7±1	380±64
ABSR0,5wh	20,9±2	4,3±1	417±6
ABSR0,5wh0750	28,2±3	10,9±4	415±22
ABSR0,5wh2000	38,8±2	10,1±1	394±27
ABSR0,5wh5000	41,7±1	9,7±1	421±13
ABSR1,0whAC	36,3 ±1	7,7±1	381±36
ABSR0,5whAC	34,8 ±3	8,6±2	354±24

Tabela 5.5: Propriedades do ABSV e do ABSR.

A imagem 5.36 mostra os valores da tabela 5.5 na forma de histogramas com barra de erros.



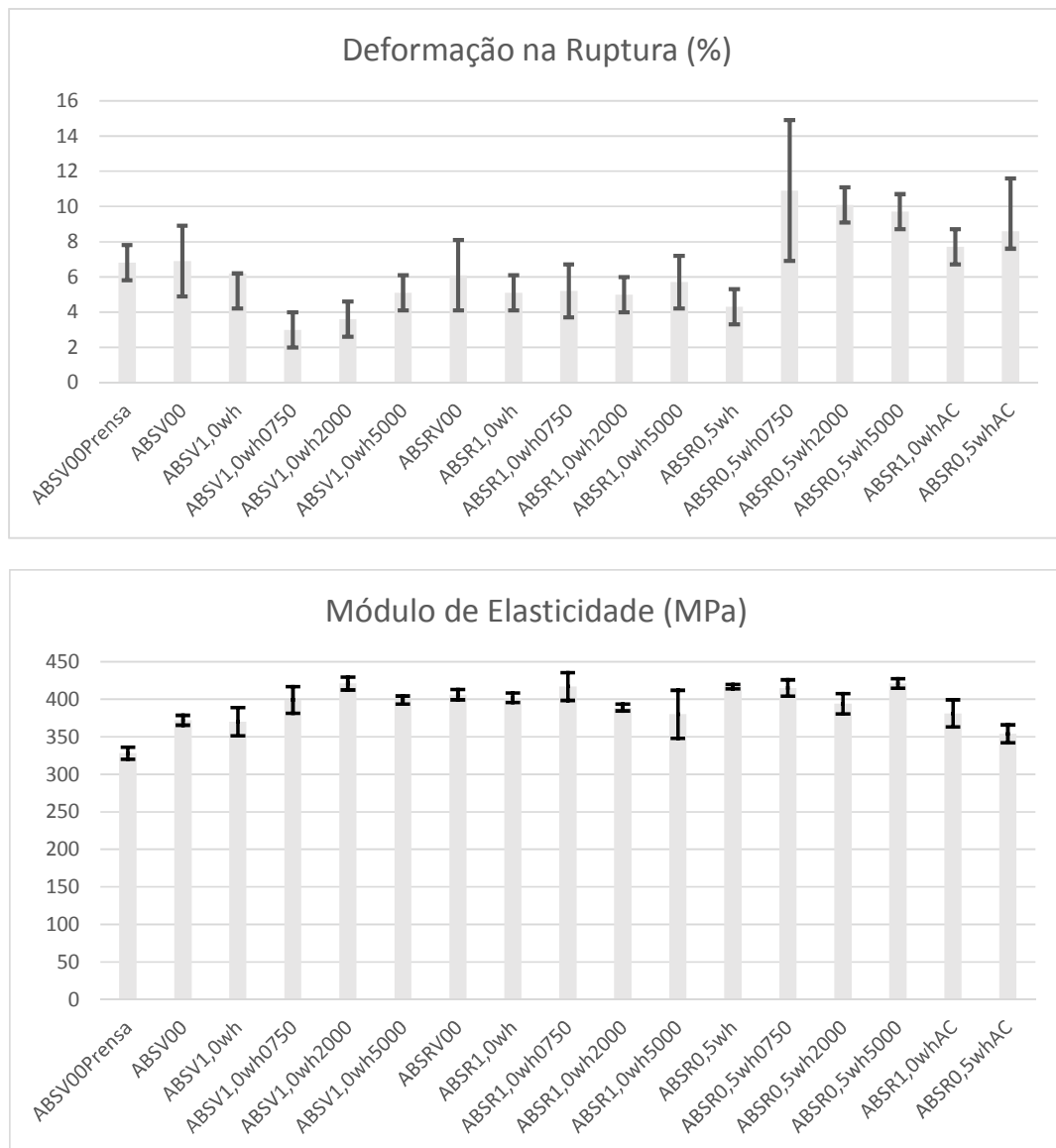


Figura 5.36: Histograma com os valores da Resistência à Tração, Deformação na Ruptura e Módulo de Elasticidade.

A diferença de propriedades (aumento da resistência, módulo e deformação na fratura) apresentada pelo ABS processado apenas por prensagem (ABSV00Prensa) e o ABS processado por dissolução e precipitação do polímero (ABSV00), ainda que muito pequena, se explica pela ausência de impurezas e aditivos de síntese no segundo, que normalmente fazem parte dos polímeros comerciais⁸⁵ e possivelmente foram separados do material pelo solvente (THF) utilizado na técnica de produção das placas.

Para o ABS, o que se observa é que os ciclos de reciclagem não alteraram significativamente a resistência à tração, que apresentou valores de 31,6MPa para o material virgem (ABSV00) e 31,3MPa para o reprocessado (ABSR00). Espera-se que a resistência à tração diminua em função da reciclagem, uma vez que materiais reprocessados tendem a apresentar impurezas¹²⁴, entretanto, como o ABS reprocessado foi obtido a partir de ABS virgem reprocessado em condições controladas, nenhum contaminante foi adicionado ao sistema.

O módulo de elasticidade aumentou de 372 ± 13 para 406 ± 14 MPa após o reprocessamento. Tal aumento é esperado, uma vez que a fase elastomérica do ABS, o butadieno, é mais suscetível à degradação térmica. Com a modificação desta fase, o polímero perde sua elasticidade, pois ramificações ou reticulações começam se formar, reduzindo a mobilidade molecular¹²⁹.

A mesma degradação e a conseqüente modificação da fase butadieno são os agentes promotores da queda na deformação na ruptura, que passou de 6,9% para 6,1% após o reprocessamento.

Para o ABS virgem, o tamanho da molécula de mPEG funcionalizada no *whisker* se mostrou um parâmetro importante e o mPEG 5000g/mol apresentou melhor resistência a tração que o 2000g/mol e 750g/mol, nesta ordem. A explicação consiste na maior capacidade de se emaranhar no ABS que o 5000 apresenta comparado aos outros. Tendo uma cadeia maior, o mPEG penetra mais na matriz, proporcionando uma maior área superficial de contato e interação.

Essa maior capacidade de se emaranhar também foi a responsável pelo aumento na deformação na ruptura, que também foi proporcional ao tamanho do mPEG.

Para o módulo de elasticidade, apenas o mPEG de massa 2000g/mol (ABSV1,0wh2000) promoveu alterações significativas.

Como era de se esperar, em um comportamento típico de compósitos, as propriedades do ABS tiveram ligeira queda, uma vez que a segunda fase atuou apenas como carga, assim como aconteceu com o PP. Mas quando essa segunda fase é peguilada, as propriedades, embora não melhorem, apresentam comportamento melhor que *whiskers* não funcionalizados. Essa análise confirma que a modificação superficial realizada com a peguilação melhora a interação entre as fases nos compósitos.

Para o ABS reprocessado, foram testadas duas concentrações de *whiskers*. Quando a concentração da segunda fase foi de 1,0%, foi observado que, assim como para o ABS virgem, o mPEG 5000g/mol (amostra ABSR1,0wh5000) se mostrou mais eficiente em recuperar a deformação na fratura e o módulo de elasticidade.

Todavia, quando a inserção foi de apenas 0,5%, *whiskers* puros ou peguilados com mPEG 750 apresentaram redução na resistência à tração, mas os *whiskers* peguilados com massa 2000 e 5000 apresentaram melhora significativa na resistência à tração e na deforma na ruptura, apresentando valores melhores que o ABS reprocessado e melhores até que o ABS virgem. Para o módulo de elasticidade, apenas a funcionalização com mPEG 2000 promoveu aumento considerável, atingindo o valor de 421MPa ante 406 e 372 para o ABS reprocessado e virgem, respectivamente.

Nesta concentração, 0,5%, o que se observou novamente foi a característica típica de compósitos com cargas para *whisker* puro e o funcionalizado com mPEG de baixa massa molar (mPEG 750g/mol). Por outro lado, quando funcionalizado com massas maiores (2000 e 5000g/mol), a ampliação de propriedades foi alcançada.

Para as amostras ABSR0,5wh2000 e ABSR0,5wh5000, que consistem de ABS reprocessado, acrescido de 0,5% de *whisker* funcionalizado com mPEG 2000g/mol e 5000g/mol, respectivamente, foi observado que a resistência à tração subiu de 31,6MPa para 38,8MPa e 41,7MPa, representando aumento de 23% e 32% respectivamente.

A deformação na ruptura subiu de 6,12% para 10,09% (mPEG2000) e 9,69% (mPEG5000), o que representa aumentos de 46,02% e 40,23% respectivamente.

Acredita-se que a melhor dispersão da concentração 0,5% foi a responsável pelo seu melhor comportamento.

O tamanho da molécula de PEG se mostrou um fator importante e pode ser explicado pela maior capacidade dela de se interpenetrar e emaranhar no polímero base (SAN), promovendo maior interação.

A Figura 5.37 mostra de maneira esquemática como se dá a enxertia do mPEG nos *whiskers* e como estes ficam aptos a interagir com o ambiente ao redor.

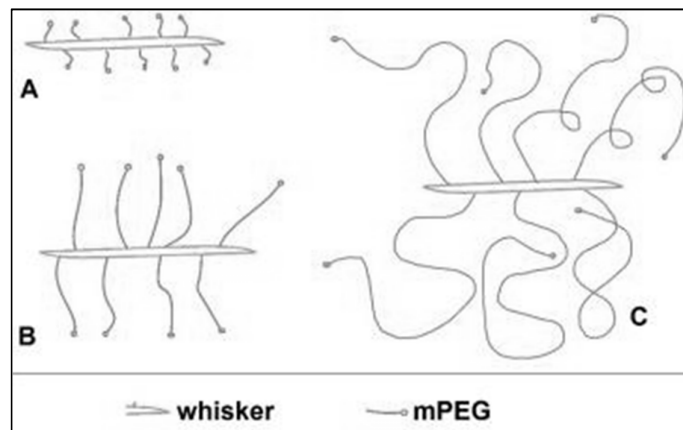


Figura 5.37: Representação esquemática da funcionalização com mPEG. Os elementos mostrados na figura estão em escalas diferentes.

Como se pode ver, o mPEG 750 (A), por apresentar mais baixa massa molar, possui menor capacidade de interpenetrar no polímero base. Para o mPEG 2000 (B), é possível concluir que esta habilidade de interagir com o polímero se torna maior, chegando a uma possibilidade máxima de interação para o mPEG 5000 (C), capaz de uma interpenetração, e conseqüente interação via formação de emaranhados, muito maior.

Comparando-se o comportamento do ABS reprocessado com o do ABS virgem, quando da inserção dos nano reforços, foi observado uma melhor interação no material que foi reprocessado. Este fato pode ser explicado pelo aumento do caráter hidrofóbico que o ABS passa a apresentar em função da degradação da sua fase butadieno durante a reciclagem, o que pode aumentar a interação com o PEG metoxilado. E maior foi essa interação quanto maior a massa molar do mPEG.

Uma maior cadeia, além de promover um maior emaranhamento, é capaz de mudar o mecanismo da fratura ao escoar mais durante a aplicação de forças em tração, absorvendo parte da energia e aumentando a deformação na fratura.

A fim de verificar a influência do caráter químico da enxertia, o ácido acético também foi utilizado para funcionalizar os *whiskers* que foram incluídos em razões de 1,0% e 0,5% ao ABS reprocessado. O caráter hidrofóbico, promovido pelo hidrocarboneto (CH_3), promoveu resultados apreciáveis de adesão interfacial entre os *whiskers* e o ABS.

Conforme se observa nos resultados de ensaio de tração, a inclusão dos *whiskers* tratados com ácido acético não só recuperou como melhorou as propriedades do nanocompósito produzido. A resistência à tração saltou de 31,6MPa do polímero original para 36,3MPa (15%) e 34,8MPa (10%) para a inclusão de 1,0 e 0,5%, respectivamente.

A deformação na ruptura também experimentou aumentos de 6,9%, para 7,7% (12%) e 8,6% (24%) para a inclusão de 1,0 e 0,5%, respectivamente. Mudanças no módulo de elasticidade são observadas, mas variando em função da porcentagem da segunda fase, sendo que o valor aumentou de 372MPa para 381MPa (3%) quando 1%, de reforço é adicionado e diminuindo para 354MPa (5%) quando a adição é de 0,5%.

A melhoria nas propriedades pode ser atribuída à boa adesão entre *whisker* tratado com ácido acético e matriz. Por outro lado, percebe-se que o caráter macromolecular típico dos mPEGs de mais elevadas massas molares é responsável pelos melhores resultados em termos de propriedades mecânicas. Assim, uma combinação otimizada de interações químicas e macromoleculares (via interpenetração e formação de

emaranhados) permitiu uma atuação especial dos *whiskers* de quitina no que diz respeito à reforçar ABS reprocessado: foi possível, com a adição de *whiskers* de quitina modificados com PEG metoxilado de mais elevada massa molar, alcançar ganhos simultâneos em três propriedades mecânicas (resistência, módulo e deformação na fratura), o que é raramente observado durante a formulação de compósitos e nanocompósitos mais tradicionais.

5.4.5.4 Análise Dinâmico Mecânica do ABS

A Figura 5.38 revela os resultados DMA para o sistema ABS investigado. Os resultados mostram módulos de elasticidade de armazenamento (E') e de perda (E'') parecidos, mas com uma tendência de redução dos mesmos tanto com o processo de reciclagem como com a adição de 1,0% dos vários tipos de *whiskers* de quitina produzidos. Tal resultado reproduz de certa forma aqueles obtidos nos ensaios mecânicos para sistemas ABS contendo 1% *whiskers* que não foram tão bem sucedidos em ampliar as propriedades mecânicas do ABS (virgem e reprocessado).

Já, a Figura 39 mostra que o pico de tangente de perda (em torno de 120°C) correspondente ao componente SAN (estireno-acrilonitrila) do ABS tende a ser deslocado para mais baixas temperaturas quando *whiskers* de quitina modificados com mPEG são, particularmente, inseridos em ABS reprocessado. Este comportamento indica que as cadeias de PEG metoxilado podem estar interpenetrando nas regiões ricas de SAN do ABS, formando uma blenda miscível nesta interface e acarretando uma redução da T_g da fase SAN.

Por outro lado, a temperatura de transição vítrea da fase rica em butadieno, que pode ser observada à aproximadamente -80°C (pico de módulo de perda – Figura 5.40) não apresenta deslocamento apreciável, indicando que não há interação entre os *whiskers* e esta fase do ABS.

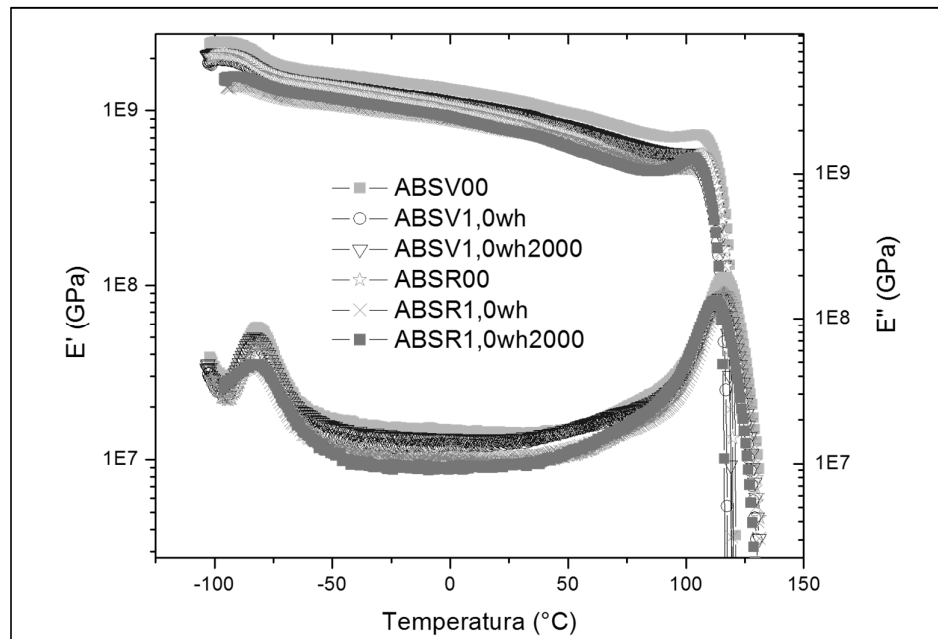


Figura 5.38: Resultados DMA para ABS virgem, reprocessado e nanocompósitos desses polímeros contendo 1% de *whiskers* de quitina e suas variações.

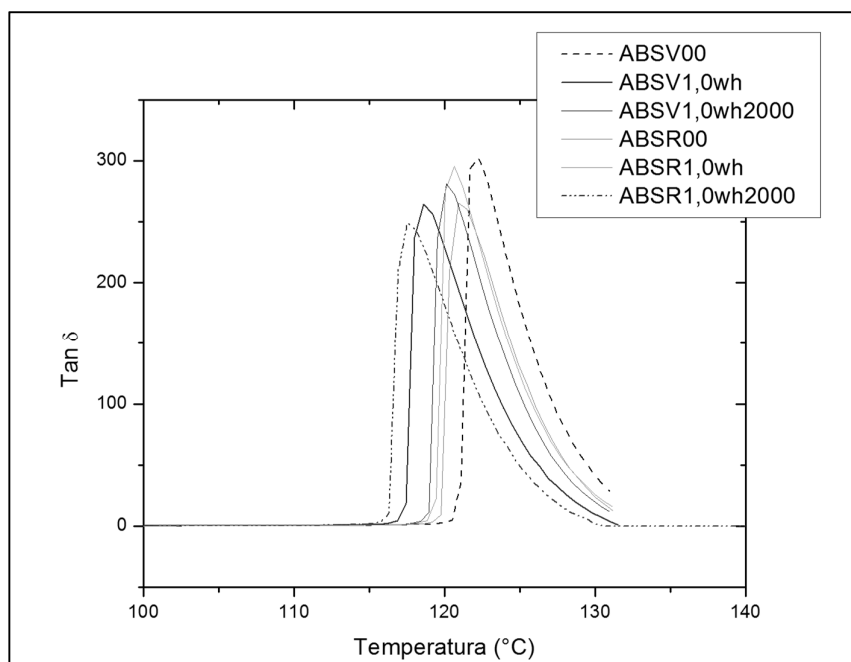


Figura 5.39: Tangente de perda em função da temperatura para amostras do sistema ABS (virgem ou reprocessado) contendo ou não 1% de *whiskers* de quitina.

6 Conclusões

Através de técnicas investigativas como espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de transmissão e varredura, microscopia de força atômica, difração de raios x, espalhamento de luz, análises termogravimétricas e calorimetria exploratória diferencial, foi possível concluir que a preparação de *whiskers* derivados de quitina foi realizada com sucesso e gerou nanocomponentes com características interessantes para utilização em combinação com polímeros, como: dimensões nanométricas, razão de forma (razão de aspecto) elevada, área superficial elevada, origem natural e renovável, passível de ser originada de rejeito e biodegradabilidade. Estes *whiskers* são ainda considerados, na literatura, como dotados de altas propriedades mecânicas.

Foi demonstrada a viabilidade de modificação química da superfície dos *whiskers* de quitina com poli(etileno glicol) metoxilado de diferentes massas molares (750, 2000 e 5000 g/mol) através de acoplamento intermediado por anidrido succínico. Análises por microscopia dos *whiskers* modificados não detectaram alterações significativas nas dimensões dos *whiskers* em comparação com os *whiskers* originais.

Foram preparadas, também com sucesso, *whiskers* de quitina com grupos acetato na superfície através da realização da hidrólise da quitina desproteínada na presença de ácido acético. A possibilidade de modificação química das superfícies de *whiskers* de quitina, comprovada neste trabalho, sem danificação dimensional reforça a utilidade deste nanocomponente em aplicações, por exemplo, que envolvam interação interfacial com outros componentes, como polímeros.

A reciclagem de polímeros como ABS e polipropileno foi simulada reprocessando o material 6 vezes. A estrutura e propriedades dos polímeros submetidos a esta série de ciclos de aquecimento e cisalhamento foram analisadas e os resultados indicaram reduções não muito elevadas nas propriedades mecânicas e degradação da fase butadieno para o ABS.

A dispersão homogênea de nanocomponentes em polímeros é usualmente considerada uma etapa de difícil execução, tendo em vista a grande tendência destes nanocomponentes de se aglomerar durante o processamento. Neste trabalho, a dispersão de whiskers de quitina em ABS virgem e ABS reprocessado foi realizada através de um método inovador que envolveu a dissolução do polímero e dispersão dos *whiskers* na solução obtida, seguida de precipitação do polímero na presença dos *whiskers* com a adição rápida de um não-solvente do polímero. Este método se mostrou eficiente em produzir amostras sem aglomerados grosseiros (principalmente para composições baixas, em torno de 0,5% em massa de *whiskers* em ABS). Aumentos notados nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos produzidos por este método nas concentrações acima especificadas reforça a percepção de ausência de aglomerados grosseiros nestes materiais (que normalmente são responsáveis por redução das propriedades mecânicas).

Mostrou-se viável a dispersão de *whiskers* de quitina em polipropileno e polipropileno reprocessado através de técnicas comuns de processamento de termoplásticos, como mistura em câmara de mistura e prensagem, sem a presença nítida de aglomerados grosseiros ao se observar os nanocompósitos por MEV.

Foi possível concluir que a inserção de *whiskers* de quitina em PP gerou um comportamento típico de compósitos com carga, ou seja, reduções na resistência à tração, deformação na ruptura e aumento do módulo de elasticidade em comparação com o polímero puro. Este resultado foi relacionado com a baixa afinidade entre as superfícies dos *whiskers* e o polipropileno. Entretanto, embora não tenha promovido melhoras significativas, essa inserção também não prejudicou tais propriedades, mostrando que *whiskers* de quitina podem ser utilizados como carga. As vantagens dessa utilização, além das típicas como melhorar estabilidade ou baixar custo, estão também no impacto ambiental que ela pode gerar ao utilizar um material que é um subproduto da indústria pesqueira, de fonte renovável e biodegradável.

Os resultados de análise dinâmico mecânica dos nanocompósitos de PP com *whiskers* de quitina mostraram que tais *whiskers*, assim como o processo de reciclagem, são capazes de aumentar o módulo de elasticidade de armazenamento em toda a faixa de

temperatura analisada. Além disso, foi demonstrada que a presença de 1,0% em massa dos *whiskers* em polipropileno reprocessado permitiu a reprodução do comportamento do módulo de armazenamento e do módulo de perda em função da temperatura observados para o polipropileno original (ou seja, resgate das características dinâmico mecânicas do polímero virgem após reciclagem com a adição dos *whiskers*).

A incorporação de 0,5% em massa de *whiskers* de quitina modificados com grupos acetato e com mPEG de mais elevada massa molar (2000 e 5000g/mol) possibilitou incrementos apreciáveis no módulo, resistência e deformação na fratura do ABS reprocessado em comparação com este mesmo polímero reprocessado sem *whiskers* (e mesmo em comparação com o ABS original). Os ganhos nestas três propriedades, que podem ser considerados raros em compósitos e nanocompósitos mais tradicionais, foram correlacionados com a possibilidade de interpenetração e emaranhamento das cadeias metoxiladas de mPEG na fase rica em estireno-acrilonitrila (SAN) do ABS. As interações macromoleculares na interface *whisker* modificado-ABS seriam responsáveis por controlar a adesão entre as fases e viabilizar mecanismos de deformação (assim como de tenacificação) através do escoamento e desemaranhamento passível de ocorrer entre cadeias de PEG metoxilado e SAN.

Características interfaciais específicas e especiais de interfaces projetadas podem, eventualmente, garantir ganhos em propriedades mecânicas consideradas, em muitos casos, antagônicas, como resistência mecânica e deformação na fratura.

Resultados DMA obtidos do sistema ABS com *whiskers* de quitina revelaram o deslocamento da temperatura de transição vítrea da fase SAN para mais baixas temperaturas para nanocompósitos com *whiskers* contendo enxertos de PEG metoxilado. Este deslocamento foi associado à interpenetração das cadeias de mPEG na matriz SAN.

7 Sugestões para trabalhos futuros

1. Testar os sistemas *whisker* e *whisker* funcionalizados em outros polímeros e em outras concentrações.
2. Testar outras massas de mPEG entre 1500 e 5000g/mol.
3. Avaliar a degradação dos nanocompósitos considerando que houve inclusão de uma segunda fase biodegradável.
4. Testar *whisker* como carga de reforço, já que é biodegradável e barato e avaliar as possíveis vantagens econômicas.

8 Referências Bibliográficas

- 1 DENATRAN. p. DENATRAN - Departamento Nacional de Transito Disponível em: < <http://www.denatran.gov.br/frota2013.htm> >. Acesso em: 03/01/2014.
- 2 ANFAVEA. p. ANFAVEA - Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores do Brasil, Disponível em: < <http://www.anfavea.com.br/tabelas.html> >. Acesso em: 03/01/2014.
- 3 HEMAIS, Carlos A.. Polímeros e a indústria automobilística. **Polímeros**, São Carlos , v. 13, n. 2, June 2003 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-1428200300020008&lng=en&nrm=iso>.
- 4 XIAODONG, L. et al. Recycling of blends of acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) and polyamide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, n. 10, p. 2535-2543, 2002. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.11098> >.
- 5 Sites diversos de internet de dominio público. Acesso em: 03/01/2014.
- 6 ZHANG, T. et al. Development pattern and enhancing system of automotive components remanufacturing industry in China. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 6, p. 613-622, 4// 2011. ISSN 0921-3449. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344910002168> >.
- 7 TIAN, J.; CHEN, M. Sustainable design for automotive products: Dismantling and recycling of end-of-life vehicles. **Waste Management**, n. 0, ISSN 0956-053X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X13005357> >.
- 8 LETTICE, F.; WYATT, C.; EVANS, S. Buyer–supplier partnerships during product design and development in the global automotive sector: Who invests, in what and when? **International Journal of Production Economics**, v. 127, n. 2, p. 309-319, 10// 2010. ISSN 0925-5273. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925527309002874> >.
- 9 MATHIEUX, F.; BRISSAUD, D. End-of-life product-specific material flow analysis. Application to aluminum coming from end-of-life commercial vehicles in Europe. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 2, p. 92-105, 12// 2010. ISSN 0921-3449. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344910001679> >.

- 10 AMELIA, L. et al. Initiating automotive component reuse in Malaysia. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. 17, p. 1572-1579, 11// 2009. ISSN 0959-6526. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652609002121> >.
- 11 MICHALOS, G. et al. Automotive assembly technologies review: challenges and outlook for a flexible and adaptive approach. **CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology**, v. 2, n. 2, p. 81-91, // 2010. ISSN 1755-5817. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1755581709000467> >.
- 12 CUI, J.; ROVEN, H. J. Recycling of automotive aluminum. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, n. 11, p. 2057-2063, 11// 2010. ISSN 1003-6326. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632609604179> >.
- 13 SCAPIN, M. A. et al. Recycling of the used automotive lubricating oil by ionizing radiation process. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, n. 11-12, p. 1899-1902, 11// 2007. ISSN 0969-806X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X0700182X> >. Acesso em: 2007/12//.
- 14 CROCCE ROMANO ESPINOSA, D.; MOURA BERNARDES, A.; ALBERTO SOARES TENÓRIO, J. Brazilian policy on battery disposal and its practical effects on battery recycling. **Journal of Power Sources**, v. 137, n. 1, p. 134-139, 10/5/ 2004. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304002721> >.
- 15 FERNANDES, B. L.; DOMINGUES, A. J. Caracterização mecânica de polipropileno reprocessado para a indústria automotiva. **Polímeros**, v. 17, p. 85-87, 2007. ISSN 0104-1428. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282007000200005&nrm=iso >.
- 16 XIAODONG, L.; HANS, B. Recycling of ABS and ABS/PC blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, n. 3, p. 510-515, 1999. ISSN 1097-4628. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991017\)74:3<510::AID-APP5>3.0.CO;2-6](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991017)74:3<510::AID-APP5>3.0.CO;2-6) >.
- 17 FERNANDES, L. L. et al. Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto. **Polímeros**, v. 22, p. 61-68, 2012. ISSN 0104-1428. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282012000100011&nrm=iso >.

- 18 LEAO, A. L.; CARASCHI, J. C.; TAN, I. Curaua fiber--a tropical natural fibers from Amazon potential and applications in composites. **Natural Polymers and Agrofibers Bases Composites. Embrapa Instrumentacao Agropecuaria, P. O. Box 741, Sao Carlos, 13560-970 SP, Brazil, 2000.**, p. 257-272, 2000.
- 19 PENGFEI, L.; MAOLIN, Z.; JILAN, W. Study on radiation-induced grafting of styrene onto chitin and chitosan. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 61, n. 2, p. 149-153, 5// 2001. ISSN 0969-806X. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X00003893>>.
- 20 BONELLI, C. M. et al. Comportamento Térmico, Mecânico e Morfológico de Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reprocessado com Fibra de Piaçava. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 256-260, 2005.
- 21 REDIGHIERI, K. I.; COSTA, D. A. Compósitos de Polietileno Reprocessado e Partículas de Madeira de Reflorestamento Tratadas com Polietileno Modificado. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 1, p. 5, 2008. ISSN 0104-1428.
- 22 BONELLI, C. M.; ELZUBAIR, A.; MANO, E. B. Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta densidade reprocessado com fibra de piaçava. **POLIMEROS CIENCIA E TECNOLOGIA**, v. 15, n. 4, p. 256, 2005. ISSN 0104-1428.
- 23 KAZAYAWOKO, M.; BALATINECZ, J. J.; MATUANA, L. M. Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 24, p. 6189-6199, 1999/12/01 1999. ISSN 0022-2461. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1023/A%3A1004790409158>>.
- 24 ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, p. 798-806, 2004. ISSN 0100-4042.
- 25 DEMA, U. Nanocompósitos de poli (cloreto de vinila)(PVC)/argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 257-262, 2006.
- 26 PASQUINI, D. et al. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 486-490, 11// 2010. ISSN 0926-6690. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092666901000172X>>.
- 27 TEIXEIRA, E. D. M. et al. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 63-66, 1// 2011. ISSN 0926-6690.

- Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669010002104>>.
- 28 JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 93-99, 5// 2012. ISSN 0926-6690. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669011004791>>.
- 29 PUTAUX, J.-L. et al. Platelet Nanocrystals Resulting from the Disruption of Waxy Maize Starch Granules by Acid Hydrolysis. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 5, p. 1198-1202, 2003/09/01 2003. ISSN 1525-7797. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1021/bm0340422>>. Acesso em: 2014/01/17.
- 30 KRISTO, E.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 1, p. 146-158, 3/1/ 2007. ISSN 0144-8617. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861706003687>>.
- 31 LABET, M.; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. Polymer Grafting onto Starch Nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 9, p. 2916-2927, 2007/09/01 2007. ISSN 1525-7797. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/bm700468f>>. Acesso em: 2014/01/17.
- 32 ZEBARJAD, S. M.; SAJJADI, S. A.; TAHANI, M. Modification of fracture toughness of isotactic polypropylene with a combination of EPR and CaCO₃ particles. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 175, n. 1-3, p. 446-451, 6/1/ 2006. ISSN 0924-0136. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013605004267>>.
- 33 ZEBARJAD, S. M.; TAHANI, M.; SAJJADI, S. A. Influence of filler particles on deformation and fracture mechanism of isotactic polypropylene. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 155-156, n. 0, p. 1459-1464, 11/30/ 2004. ISSN 0924-0136. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092401360400576X>>.
- 34 ZEBARJAD, S. M. et al. Fracture mechanism under dynamic loading of elastomer-modified polypropylene. **Materials Letters**, v. 57, n. 18, p. 2733-2741, 5// 2003. ISSN 0167-577X. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X02013678>>.
- 35 ZEBARJAD, S. M. et al. Fracture behaviour of isotactic polypropylene under static loading condition. **Materials & Design**, v. 24, n. 2, p. 105-109, 4// 2003. ISSN 0261-3069. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306902001309>>.

- 36 SUÁREZ, I.; CABALLERO, M. J.; COTO, B. Characterization of ethylene/propylene copolymers by means of a GPC-4D technique. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 2, p. 171-178, 2// 2011. ISSN 0014-3057. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305710004374> >.
- 37 BONELLI, C. M. C. et al. Effect of recycled polypropylene on polypropylene/high-density polyethylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, n. 8, p. 1305-1311, 2001. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.1217> >.
- 38 MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. Edgar Blücher, 1999. 208 ISBN 9788521202479.
- 39 MARTINS, C. G. et al. Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends. **Polymer**, v. 50, n. 7, p. 1743-1754, 3/20/ 2009. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386109000986> >.
- 40 ICHAZO, M. N. et al. Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. **Composite Structures**, v. 54, n. 2-3, p. 207-214, 11// 2001. ISSN 0263-8223. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263822301000897> >. Acesso em: 2001/12//.
- 41 RUST, N.; FERG, E. E.; MASALOVA, I. A degradation study of isotactic virgin and recycled polypropylene used in lead acid battery casings. **Polymer Testing**, v. 25, n. 1, p. 130-139, 2// 2006. ISSN 0142-9418. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941805001352> >.
- 42 NAVARRO, R. et al. Thermal degradation of recycled polypropylene toughened with elastomers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, n. 2, p. 279-290, // 2003. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391003002222> >.
- 43 AURREKOETXEA, J. et al. Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 11, p. 2607-2613, 2001/06/01 2001. ISSN 0022-2461. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1023/A%3A1017983907260> >.
- 44 _____. Effects of injection moulding induced morphology on the fracture behaviour of virgin and recycled polypropylene. **Polymer**, v. 44, n. 22, p. 6959-6964, 10// 2003. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386103004932> >.

- 45 AURREKOETXEA, J. et al. Fracture behaviour of virgin and recycled isotactic polypropylene. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 21, p. 5073-5078, 2001/11/01 2001. ISSN 0022-2461. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1023/A%3A1012460804698> >.
- 46 TURCHET, R.; FELISBERTI, M. I. Caracterização Composicional do AES-Um Copolímero de Enxertia de Poli (Estireno-co-Acrilonitrila) em Poli (Etileno-co-Propileno-co-Dieno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 158-164, 2006. ISSN 0104-1428.
- 47 SANCHEZ, E. M. S.; FERREIRA, M. M. C.; FELISBERTI, M. I. Avaliação da degradação térmica e fotooxidativa do ABS Automotivo. **Polímeros**, v. 9, p. 116-122, 1999. ISSN 0104-1428. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14281999000400020&nrm=iso >.
- 48 SANCHEZ, E. M. S. et al. Avaliação da degradação térmica e fotooxidativa do ABS para fins de reciclagem. **Polímeros**, v. 13, p. 166-172, 2003. ISSN 0104-1428. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000300006&nrm=iso >.
- 49 SALARI, D.; RANJBAR, H. Study on the Recycling of ABS Resins: Simulation of Reprocessing and Thermo-oxidation. **Iranian Polymer Journal**, v. 17, n. 8, p. 599-610, 2008.
- 50 WEGMANN, A. A novel additive concept for the stabilization of ABS. **Polymers & polymer composites**, v. 11, n. 2, p. 145-152, 2003. ISSN 0967-3911.
- 51 AROSTEGUI, A. et al. Effect of dissolution-based recycling on the degradation and the mechanical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 11, p. 2768-2774, 11// 2006. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391006001376> >.
- 52 BOLDIZAR, A.; MÖLLER, K. Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, n. 2, p. 359-366, // 2003. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391003001071> >.
- 53 FAZELI, N.; ARABI, H.; BOLANDI, S. Effect of branching characteristics of ethylene/1-butene copolymers on melt flow index. **Polymer Testing**, v. 25, n. 1, p. 28-33, 2// 2006. ISSN 0142-9418. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014294180500156X> >.

- 54 CHUI, Q. S. H. et al. An interlaboratory comparison of the melt flow index: Relevant aspects for the participant laboratories. **Polymer Testing**, v. 26, n. 5, p. 576-586, 8// 2007. ISSN 0142-9418. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941807000347> >.
- 55 RAMOS, V. M. et al. Poly(ethylene glycol)-crosslinked N-methylene phosphonic chitosan. Preparation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n. 2, p. 328-336, 5/11/ 2006. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861705006284> >.
- 56 SHIBUKAWA, M. et al. Separation selectivity of aqueous polyethylene glycol-based separation systems: DSC, LC and aqueous two-phase extraction studies. **Polymer**, v. 49, n. 19, p. 4168-4173, 9/9/ 2008. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386108006496> >.
- 57 ZHONG, C. et al. Synthesis, characterization and cytotoxicity of photo-crosslinked maleic chitosan–polyethylene glycol diacrylate hybrid hydrogels. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 10, p. 3908-3918, 10// 2010. ISSN 1742-7061. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S174270611000200X> >.
- 58 ZENG, M.; FANG, Z. Preparation of sub-micrometer porous membrane from chitosan/polyethylene glycol semi-IPN. **Journal of Membrane Science**, v. 245, n. 1–2, p. 95-102, 12/1/ 2004. ISSN 0376-7388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738804005356> >.
- 59 SRIUPAYO, J. et al. Preparation and characterization of α -chitin whisker-reinforced chitosan nanocomposite films with or without heat treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 2, p. 130-136, 11/10/ 2005. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861705003115> >.
- 60 DI MARIO, F. et al. Chitin and chitosan from Basidiomycetes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 43, n. 1, p. 8-12, 7/1/ 2008. ISSN 0141-8130. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813007002395> >.
- 61 SAGHEER, F. A. A. et al. Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2, p. 410-419, 6/10/ 2009. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861709000502> >.
- 62 CHANDUMPAL, A. et al. Preparation and physico-chemical characterization of chitin and chitosan from the pens of the squid species, *Loligo lessoniana* and *Loligo formosana*. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 4, p. 467-474, 12/7/ 2004. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861704003200> >.

- 63 PAULINO, A. T. et al. Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm crysalides. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n. 1, p. 98-103, 4/19/ 2006. ISSN 0144-8617. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861705005412>>.
- 64 RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 7, p. 603-632, 7// 2006. ISSN 0079-6700. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670006000530>>.
- 65 RAVI KUMAR, M. N. V. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46, n. 1, p. 1-27, 11// 2000. ISSN 1381-5148. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514800000389>>.
- 66 JAYAKUMAR, R. et al. Preparative methods of phosphorylated chitin and chitosan—An overview. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 43, n. 3, p. 221-225, 10/1/ 2008. ISSN 0141-8130. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813008001426>>.
- 67 DOMARD, A. A perspective on 30 years research on chitin and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 2, p. 696-703, 3/1/ 2011. ISSN 0144-8617. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171000367X>>.
- 68 ELSABEE, M. Z. et al. Surface modification of polypropylene films by chitosan and chitosan/pectin multilayer. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 2, p. 187-195, 1/24/ 2008. ISSN 0144-8617. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861707002858>>.
- 69 KLUG, M. et al. Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela N-(3,4-dihidroxibenzil) quitosana empregando o método da regressão não linear. **Química Nova**, v. 21, p. 410-413, 1998. ISSN 0100-4042. Disponível em: <
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421998000400006&nrm=iso>.
- 70 BARROS, F. C. et al. Produção e caracterização de esfera de quitosana modificada quimicamente. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 7, n. 4, p. 232-246, 2006. ISSN 0121-6651.
- 71 HARIRAKSAPITAK, P.; SUPAPHOL, P. Preparation and properties of α -chitin-whisker-reinforced hyaluronan-gelatin nanocomposite scaffolds. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, n. 6, p. 3406-3418, 2010. ISSN 1097-4628. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1002/app.32095>>.

- 72 GALLEGO, R. et al. Isocyanate-Functionalized Chitin and Chitosan as Gelling Agents of Castor Oil. **Molecules**, v. 18, n. 6, p. 6532-6549, 2013. ISSN 1420-3049. Disponível em: < <http://www.mdpi.com/1420-3049/18/6/6532> >.
- 73 LIMA, I. S.; RIBEIRO, E. S.; AIROLDI, C. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. **Quim. Nova**, v. 29, n. 3, p. 501-506, 2006.
- 74 BAO, H. et al. Chitosan-Functionalized Graphene Oxide as a Nanocarrier for Drug and Gene Delivery. **Small**, v. 7, n. 11, p. 1569-1578, 2011. ISSN 1613-6829. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201100191> >.
- 75 KHOR, E.; LIM, L. Y. Implantable applications of chitin and chitosan. **Biomaterials**, v. 24, n. 13, p. 2339-2349, 6// 2003. ISSN 0142-9612. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961203000267> >.
- 76 SASHIWA, H.; AIBA, S.-I. Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 9, p. 887-908, 9// 2004. ISSN 0079-6700. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670004000577> >.
- 77 JAYAKUMAR, R. et al. Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials—A short review. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 227-232, 9/5/ 2010. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861710003589> >.
- 78 HE, Y.; ZHU, B.; INOUE, Y. Hydrogen bonds in polymer blends. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 10, p. 1021-1051, 10// 2004. ISSN 0079-6700. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670004000802> >.
- 79 MORAES, M. A. R. et al. Preparação de Poli [(Etileno-co-Acetato de Vinila)-g-(Metacrilato de Metila)] e Sua Utilização Como Agente Compatibilizante Para Misturas PVC/EVA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1994.
- 80 CALLISTER JR, W. D.; SOARES, S. M. S. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Livros Técnicos e Científicos, 2008. ISBN 8521615957.
- 81 JUNKASEM, J. et al. X-ray diffraction and dynamic mechanical analyses of α -chitin whisker-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite nanofibers. **Polymer International**, v. 59, n. 1, p. 85-91, 2010. ISSN 1097-0126. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/pi.2693> >.

- 82 ALMEIDA MAURICIO, S.; SOARES BLUMA, G.; GUIMARÃES PEDRO IVO, C. Utilização de NBR modificada com grupos 2-oxazolina em misturas de NBR/EVA. **Polímeros**, v. 13, ISSN 0104-1428.
- 83 MOREIRA, V. X.; SOARES, B. G. AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE POLI (ETILENOACO-ACETATO DE VINILA) EM BORRACHA NITRÍLICA **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, janeiro-março, ano/vol. 13, número 001 Associação Brasileira de Polímeros São Carlos, Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 54-63, 2003.
- 84 AZEVEDO, J. B.; CHÁVEZ, M. A. Efeito de reticulante na morfologia e propriedades físico-mecânicas de espumas poliméricas obtidas com EVA e EPDM. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 5, p. 407-414, 2010.
- 85 RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. Artliber, 2000. ISBN 8588098016.
- 86 WONGPANIT, P. et al. Preparation and characterization of chitin whisker-reinforced silk fibroin nanocomposite sponges. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 10, p. 4123-4135, 10// 2007. ISSN 0014-3057. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305707004107> >.
- 87 ZANINI, S. et al. Plasma-induced graft-polymerization of polyethylene glycol acrylate on polypropylene films: Chemical characterization and evaluation of the protein adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, n. 1, p. 53-58, 1/1/ 2010. ISSN 0021-9797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979709011953> >.
- 88 DAL POZZO, A. et al. Preparation and characterization of poly(ethylene glycol)-crosslinked reacylated chitosans. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 2, p. 201-206, 6// 2000. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861799001344> >.
- 89 YE, J. et al. High catalytic performance and stability of Pt/C using acetic acid functionalized carbon. **Journal of Power Sources**, v. 194, n. 2, p. 683-689, 12/1/ 2009. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309010465> >.
- 90 PAILLET, M.; DUFRESNE, A. Chitin Whisker Reinforced Thermoplastic Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 34, n. 19, p. 6527-6530, 2001/09/01 2001. ISSN 0024-9297. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ma002049v> >. Acesso em: 2014/01/07.
- 91 LI, X. et al. Cooperative performance of chitin whisker and rectorite fillers on chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 4, p. 747-752, 7/1/ 2011. ISSN 0144-8617.

- Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711002256>>.
- 92 IFUKU, S. et al. Simple preparation method of chitin nanofibers with a uniform width of 10–20 nm from prawn shell under neutral conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 2, p. 762-764, 3/1/ 2011. ISSN 0144-8617. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861710003206>>.
- 93 SAITO, Y. et al. Structural Aspects of the Swelling of β Chitin in HCl and its Conversion into α Chitin. **Macromolecules**, v. 30, n. 13, p. 3867-3873, 1997/06/01 1997. ISSN 0024-9297. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1021/ma961787+>>. Acesso em: 2014/01/07.
- 94 SPINACÉ, M. A. S.; FERMOSELI, K. K. G.; DE PAOLI, M.-A. Recycled polypropylene reinforced with curaua fibers by extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 6, p. 3686-3694, 2009. ISSN 1097-4628. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1002/app.29683>>.
- 95 CASETTARI, L. et al. PEGylated chitosan derivatives: Synthesis, characterizations and pharmaceutical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 5, p. 659-685, 5// 2012. ISSN 0079-6700. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670011001249>>.
- 96 ZHU, S. et al. Synthesis and characterization of PEG modified N-trimethylaminoethylmethacrylate chitosan nanoparticles. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2244-2253, 6// 2007. ISSN 0014-3057. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305707001978>>.
- 97 HU, Y. et al. Preparation and characterization of poly(ethylene glycol)-g-chitosan with water- and organosolubility. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 4, p. 472-479, 9/21/ 2005. ISSN 0144-8617. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861705002705>>.
- 98 LEBOUÇ, F. et al. Different ways for grafting ester derivatives of poly(ethylene glycol) onto chitosan: related characteristics and potential properties. **Polymer**, v. 46, n. 3, p. 639-651, 1/26/ 2005. ISSN 0032-3861. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238610401239X>>.
- 99 FANGKANGWANWONG, J. et al. One-pot synthesis in aqueous system for water-soluble chitosan-graft-poly(ethylene glycol) methyl ether. **Biopolymers**, v. 82, n. 6, p. 580-586, 2006. ISSN 1097-0282. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1002/bip.20511>>.

- 100 YOKSAN, R. et al. Controlled hydrophobic/hydrophilicity of chitosan for spheres without specific processing technique. **Biopolymers**, v. 69, n. 3, p. 386-390, 2003. ISSN 1097-0282. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/bip.10400> >.
- 101 LEE, K.-Y. et al. Surface only modification of bacterial cellulose nanofibres with organic acids. **Cellulose**, v. 18, n. 3, p. 595-605, 2011/06/01 2011. ISSN 0969-0239. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-011-9525-z> >.
- 102 GOPALAN NAIR, K. et al. Crab Shell Chitin Whiskers Reinforced Natural Rubber Nanocomposites. 3. Effect of Chemical Modification of Chitin Whiskers. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 6, p. 1835-1842, 2003/11/01 2003. ISSN 1525-7797. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/bm030058g> >. Acesso em: 2014/01/07.
- 103 GOPALAN NAIR, K.; DUFRESNE, A. Crab Shell Chitin Whisker Reinforced Natural Rubber Nanocomposites. 1. Processing and Swelling Behavior. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 3, p. 657-665, 2003/05/01 2003. ISSN 1525-7797. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/bm020127b> >. Acesso em: 2014/01/07.
- 104 LU, Y.; WENG, L.; ZHANG, L. Morphology and Properties of Soy Protein Isolate Thermoplastics Reinforced with Chitin Whiskers. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 3, p. 1046-1051, 2004/05/01 2004. ISSN 1525-7797. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/bm034516x> >. Acesso em: 2014/01/07.
- 105 DUARTE, M. L. et al. An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 31, n. 1-3, p. 1-8, 12/20/ 2002. ISSN 0141-8130. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813002000399> >.
- 106 IFUKU, S. et al. Preparation of Chitin Nanofibers with a Uniform Width as α -Chitin from Crab Shells. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 6, p. 1584-1588, 2009/06/08 2009. ISSN 1525-7797. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/bm900163d> >. Acesso em: 2014/01/07.
- 107 DAS, P. et al. Tough and Catalytically Active Hybrid Biofibers Wet-Spun From Nanochitin Hydrogels. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 12, p. 4205-4212, 2012/12/10 2012. ISSN 1525-7797. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/bm3014796> >. Acesso em: 2014/01/21.
- 108 FAN, Y.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Individual chitin nano-whiskers prepared from partially deacetylated α -chitin by fibril surface cationization. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1046-1051, 3/17/ 2010. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861709005980> >.

- 109 _____ . Chitin Nanocrystals Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of α -Chitin. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 1, p. 192-198, 2008/01/01 2007. ISSN 1525-7797. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/bm700966g> >. Acesso em: 2014/01/21.
- 110 MINKE, R.; BLACKWELL, J. The structure of α -chitin. **Journal of Molecular Biology**, v. 120, n. 2, p. 167-181, 4/5/ 1978. ISSN 0022-2836. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022283678900633> >.
- 111 WANG, X. et al. Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan/layered silicate nanocomposites. **Polymer**, v. 47, n. 19, p. 6738-6744, 9/7/ 2006. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238610600855X> >.
- 112 ZENG, J.-B. et al. Chitin Whiskers: An Overview. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 1, p. 1-11, 2012/01/09 2011. ISSN 1525-7797. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/bm201564a> >. Acesso em: 2014/01/07.
- 113 IFUKU, S. et al. Fibrillation of dried chitin into 10–20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 134-139, 5/23/ 2010. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861710000925> >.
- 114 HELBERT, W.; CAVAILLÉ, J. Y.; DUFRESNE, A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: Processing and mechanical behavior. **Polymer Composites**, v. 17, n. 4, p. 604-611, 1996. ISSN 1548-0569. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/pc.10650> >.
- 115 NAMAZI, H.; DADKHAH, A. Convenient method for preparation of hydrophobically modified starch nanocrystals with using fatty acids. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 3, p. 731-737, 2/11/ 2010. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861709005384> >.
- 116 BRAUN, B.; DORGAN, J. R. Single-Step Method for the Isolation and Surface Functionalization of Cellulosic Nanowhiskers. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 2, p. 334-341, 2009/02/09 2008. ISSN 1525-7797. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/bm8011117> >. Acesso em: 2014/01/08.
- 117 SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate. **Langmuir**, v. 26, n. 1, p. 402-411, 2010/01/05 2009. ISSN 0743-7463. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/la9028595> >. Acesso em: 2014/01/21.

- 118 SAIN, M.; PANTHAPULAKKAL, S. Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 1, p. 1-8, 1// 2006. ISSN 0926-6690. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092666900500018X> >.
- 119 BALART, R. et al. Kinetic analysis of thermal degradation of recycled polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene mixtures from waste electric and electronic equipment. **Polymer degradation and stability**, v. 91, n. 3, p. 527-534, 2006. ISSN 0141-3910.
- 120 HOMKHIEW, C.; RATANAWILAI, T.; THONGRUANG, W. Composites from recycled polypropylene and rubberwood flour: Effects of composition on mechanical properties. 2013. ISSN 1530-7980.
- 121 TJONG, S. C.; SHEN, J. S.; LI, R. K. Y. Morphological behaviour and instrumented dart impact properties of β -crystalline-phase polypropylene. **Polymer**, v. 37, n. 12, p. 2309-2316, 6// 1996. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386196853407> >.
- 122 IBHADON, A. O. Fracture mechanics of polypropylene: Effect of molecular characteristics, crystallization conditions, and annealing on morphology and impact performance. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, n. 13, p. 2657-2661, 1998. ISSN 1097-4628. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980926\)69:13<2657::AID-APP16>3.0.CO;2-R](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980926)69:13<2657::AID-APP16>3.0.CO;2-R) >.
- 123 LIU, X. et al. Recycling of blends of acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) and polyamide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, n. 10, p. 2535-2543, 2002. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.11098> >.
- 124 YEH, S.-K.; AGARWAL, S.; GUPTA, R. K. Wood–plastic composites formulated with virgin and recycled ABS. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 13, p. 2225-2230, 2009. ISSN 0266-3538.
- 125 ZHANG, X. et al. Polypropylene hybrid composites filled by wood flour and short glass fiber: Effect of compatibilizer on structure and properties. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 26, n. 1, p. 16-29, February 1, 2013 2013. Disponível em: < <http://jtc.sagepub.com/content/26/1/16.abstract> >.
- 126 PACHEKOSKI, W. M.; AGNELLI, J. A. M.; BELEM, L. P. Thermal, mechanical and morphological properties of poly (hydroxybutyrate) and polypropylene blends after processing. **Materials Research**, v. 12, p. 159-164, 2009. ISSN 1516-1439. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392009000200008&nrm=iso >.

- 127 ZHENG, J.-Z. et al. Silica hybrid particles with nanometre polymer shells and their influence on the toughening of polypropylene. **Nanoscale**, v. 2, n. 10, p. 2269-2274, 2010. ISSN 2040-3364. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B9NR00344D> >.
- 128 OTAGURO, H. et al. Comportamento do polipropileno em presença de monômeros trifuncionais no estado fundido e sua influência na morfologia. **Polímeros**, v. 14, p. 99-104, 2004. ISSN 0104-1428. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282004000200013&nrm=iso >.
- 129 KLEIN, F. R. **Estudo da degradação térmomecânica e fotooxidativa de poli (acrilonitrila-butadieno-estireno) para fins de reciclagem primária**. 2012.