



PÂMELA XAVIER DA FONSECA

**ESTUDO DE BIOCAMPÓSITO OBTIDO A
PARTIR DO POLIHIDROXIBUTIRATO-
HIDROXIVALERATO (PHBV) PARA
APLICAÇÃO EM PÁS DE AEROGERADORES
DE PEQUENO PORTE**

LAVRAS - MG

2015

PÂMELA XAVIER DA FONSECA

**ESTUDO DE BIOCOMPÓSITO OBTIDO A PARTIR DO
POLIHIDROXIBUTIRATO-HIDROXIVALERATO (PHBV) PARA
APLICAÇÃO EM PÁS DE AEROGERADORES DE PEQUENO PORTE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física da Matéria Condensada, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Joaquim Paulo da Silva

Coorientadora

Dra. Kelen Cristina dos Reis

LAVRAS – MG

2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Fonseca, Pâmela Xavier da.

Estudo de biocompósito obtido a partir do Polihidroxitirato-
hidroxivalerato (PHBV) para aplicação em pás de aerogeradores de
pequeno porte/ Pâmela Xavier da Fonseca. – Lavras : UFLA, 2015.
75 p. : il.

Dissertação(mestrado acadêmico)–Universidade Federal de
Lavras, 2015.

Orientador(a): Joaquim Paulo da Silva.

Bibliografia.

1. Polihidroxitirato-hidroxivalerato (PHBV). 2. Materiais
biocompósitos. 3. Pás eólicas. I. Universidade Federal de Lavras. II.
Título.

PÂMELA XAVIER DA FONSECA

**ESTUDO DE BIOCOMPÓSITO OBTIDO A PARTIR DO
POLIHIDROXIBUTIRATO-HIDROXIVALERATO (PHBV) PARA
APLICAÇÃO EM PÁS DE AEROGERAADORES DE PEQUENO PORTE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física da Matéria Condensada, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 26 de Fevereiro de 2015.

Dra. Ângela Dayana Barrera de Brito

UFLA

Dra. Lívia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão

UFLA

Dr. Joaquim Paulo da Silva
Orientador

Dra. Kelen Cristina dos Reis
Coorientadora

LAVRAS - MG

2015

A Deus, pela força, persistência e teimosia concedida e por não me deixar desanimar perante os obstáculos.

Aos meus pais, Hélio e Ledina, pelo amor, pelo apoio incondicional e por acreditarem em mim.

A minha irmã, Nathália, pela paciência, amizade, apoio e por estar sempre presente quando preciso.

Ao Douglas, pela paciência e carinho durante a elaboração deste trabalho.

À Brenda, pela compreensão e paciência.

Aos meus amigos, que estando perto ou longe torceram por mim.

A todos, que de alguma forma cruzaram meu caminho e não me deixaram desistir de seguir sempre em frente.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), por conceder a possibilidade da realização deste trabalho.

Ao departamento de ciências exatas (DEX) e departamento de física (DFI), por me proporcionar aprender com os melhores profissionais.

À fundação de amparo à pesquisa do estado de Minas Gerais (FAPEMIG), por viabilizar meus estudos com a bolsa de estudos concedida.

À CNPQ e CAPES pelo incentivo mediante a execução deste trabalho.

Ao meu querido orientador, professor Joaquim Paulo da Silva, por não me deixar desistir, pelo apoio, paciência, dedicação e amizade, estando sempre presente ao longo desta caminhada.

À coorientadora, Kelen Cristina dos Reis, pelas contribuições e paciência.

Ao Gustavo Tonoli, pela disponibilidade e contribuições durante a elaboração deste trabalho.

Aos professores, Júlio, Helvécio, Ângela e Lívia, pelo apoio concedido, pelos conhecimentos compartilhados e pela compreensão.

Ao laboratório de análise de microscopia e análise ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras, pela disponibilização do microscópio eletrônico de varredura.

À Carol Cortez, pela amizade, apoio e disponibilidade em ajudar.

Ao Juliano Coelho Pereira, pela cooperação, paciência e pela amizade.

Ao SENAI de Itaúna, representado pelo Arlei, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura efetuadas.

À Janyele, do departamento de ciência dos alimentos (DCA), pelas realizações dos testes mecânicos e contribuições para as discussões de resultados.

À Jenny, Luciana e Jordana, companheiras de caminhada, pelo grande incentivo, paciência, conhecimentos compartilhados e, acima de tudo, pela amizade construída; sem vocês não teria graça.

Ao Henrique, pelo convite para iniciar os estudos, pela amizade, paciência e pelas horas dedicadas a me ensinar.

À Isabel, do laboratório de biomateriais da UFLA, pela realização das análises de DSC e termogravimétricas.

“...Pra quem tem pensamento forte,
O impossível é só questão de
opinião,
E, disso os loucos sabem, só os
loucos sabem...”

Chorão e Thiago Castanho

RESUMO

Com o aumento considerável da demanda energética buscam-se alternativas ecologicamente corretas para a geração complementar de energia. Dentre essas alternativas, surge a energia eólica, através do aproveitamento da energia mecânica contida nos ventos para a conversão em energia elétrica. Projetos que visam à melhoria da estrutura dos aerogeradores têm tido destaque na área. Estes vão desde o formato das pás até os materiais que as constituem. Neste trabalho, o interesse reside nos materiais obtidos a partir do polihidroxi-butilato-hidroxi-valerato (PHBV), um biopolímero obtido a partir da cana de açúcar, e o objetivo foi estudar as propriedades do PHBV reforçado com nanopartículas também de origem natural. Utilizou-se como matriz o PHBV adicionando nanofibras de eucalipto e argila cloisite® 30B em diversas concentrações (20%, 30%, 50% e 70%) em relação à massa de PHBV. A fim de obter um biocompósito reforçado com potencial de utilização na fabricação das pás de aerogeradores de pequeno porte. As amostras não apresentaram condições adequadas para a utilização, uma vez que o processo utilizado na fabricação não foi eficiente para dispersar uniformemente as nanopartículas na matriz.

Palavras-chaves: Polihidroxi-butilato-hidroxi-valerato (PHBV). Nanofibras. Argila. Materiais biocompósitos. Pás eólicas.

ABSTRACT

With the considerable increase in energy demand, we seek for environmentally friendly alternatives for generating complementary power. Among these alternatives, wind energy emerges, exploiting the mechanical energy created by the wind for conversion into electricity. Projects aimed at improving the structure of wind turbines have become a focal point in the area. These range from the shape of the blades to the materials from which they were manufactured. In this work, the interest lies in the materials obtained from polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV), a biopolymer obtained from sugar cane. The objective was to study the properties of PHB-HV reinforced with nanoparticles, also of natural origin. We used the PHB-HV reinforced with eucalyptus and Cloisite® 30B clay nanofibers in different concentrations (20%, 30%, 50% and 70%), compared to the mass of PHB-HV, in order to obtain a reinforced biocomposite with potential for use in manufacturing small wind turbine blades. The samples presented inadequate use conditions, given that the manufacturing process was not efficient in dispersing the nanoparticles uniformly onto the matrix.

Keywords: Polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV). Nanofibers. Clay. Biocomposite materials. Wind turbine blades.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	15
3	JUSTIFICATIVA	16
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
4.1	A energia elétrica	18
4.2	Energia eólica	22
4.2.1	Energia eólica no Brasil	25
4.3	Características das pás de aerogeradores de pequeno porte	31
4.3.1	Materiais compósitos	34
4.3.1.1	Polímeros	36
4.3.1.1.1	Polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHBV)	39
4.3.1.2	Argila	41
4.3.1.3	Nanofibras	42
4.3.1.4	Aditivo plastificante	43
5	MATERIAL E MÉTODOS	45
5.1	Materiais	45
5.2	Métodos	45
5.2.1	Caracterização dos filmes/biocompósitos	47
5.2.1.1	Espessura	47
5.2.1.2	Caracterização mecânica	47
5.2.1.3	Caracterização microestrutural	48
5.2.1.4	Caracterização química	49
5.2.1.5	Caracterização térmica	49
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
6.1	Caracterização mecânica	51
6.2	Microscopia eletrônica de varredura	53
6.3	Espectroscopia de energia dispersiva	55
6.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	58
6.5	Análise termogravimétrica (TGA)	61
7	CONCLUSÃO	65
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

No período entre 2012 e 2040 prevê-se um aumento da demanda mundial de energia em cerca de 80%. De acordo com a Agência Internacional de Energia os combustíveis fósseis continuam com destaque na geração de energia elétrica. Em 2012 contribuíram com 68%, no entanto em 2040 prevê-se um declínio para 55%. Para este mesmo período, as fontes renováveis de geração de eletricidade têm previsão de aumento de 21% em 2012 para 33% em 2040. Tendo destaque dentre essas fontes renováveis, a energia eólica e a energia solar fotovoltaica (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA, 2014).

É sabido que a energia em suas diversas formas é fundamental e indispensável à sobrevivência e desenvolvimento humano. O uso das variadas formas da energia traz eficiência e rendimento na realização das tarefas. Uma das formas de energia que tem mais contribuído nesse aspecto é a energia elétrica, que se tornou indispensável para o desenvolvimento socioeconômico.

A busca por fontes alternativas de energia vem tendo destaque entre as diversas fontes de geração de energia elétrica. Com isso, é observado um crescimento significativo destas novas fontes renováveis de energia. Deste modo, a participação destas fontes tende a ampliar a geração de energia elétrica mundial de 2,5% em 2007, para 8,6% em 2030. Em condições gerais, o carvão tem destaque e suprirá a maior parcela da demanda adicional. Na sequência, vem o gás natural e o petróleo (CIMINELLI et al., 2010).

A tendência é diversificar e fazer com que fontes de energia “limpa” (fontes de energia que não acarretam a emissão de gases do efeito estufa) tenham um destaque na geração de energia elétrica.

De acordo com Leff (1998 apud FERREIRA; BUTTERBY, 2009), a sustentabilidade busca conciliar os extremos: meio ambiente e o desenvolvimento econômico. O objetivo é fornecer uma condição favorável para

o desenvolvimento dentro de um padrão sustentável, garantindo o equilíbrio ecológico.

O vento é hoje um dos métodos mais custo-efetivo de geração de eletricidade disponível, apesar do relativo baixo custo atual dos combustíveis fósseis. A tecnologia vem sendo continuamente aperfeiçoada para torná-lo mais barato e mais confiável, por isso pode-se esperar que a energia eólica se torne ainda mais competitiva economicamente, nas próximas décadas (BRONZATTI; IAROSINSKI NETO, 2008; TAYLOR, 2004).

A energia eólica é uma das tecnologias que mais cresce dentre as energias renováveis em todo o mundo. Um total de 31 GW de capacidade de geração eólica foi instalado no mundo até o final de 2002. Este valor é equivalente a cerca de quatro vezes a capacidade que tinha sido instalada até o final de 1997, o que implica uma taxa média de crescimento em torno de 40% ao ano, considerando este período (IEA, 2014; TAYLOR, 2004).

A energia retirada do vento para a conversão em energia elétrica, energia eólica, necessita de um aparelho de interação com as massas de ar para que haja esse aproveitamento. O aerogerador é o responsável pela conversão de energia mecânica em energia elétrica. Independentemente do tipo de aerogerador, existem alguns componentes que são fundamentais para o funcionamento da turbina. Estes equipamentos possuem diversas funções, que vão desde a sustentação até a transformação de energia mecânica em energia elétrica.

As pás de um aerogerador têm grande importância no processo do aproveitamento da energia dos ventos e conversão em energia cinética de rotação. Essa importância está relacionada ao formato da pá, que deve seguir os padrões dos aerofólios dos aviões, tendendo a minimizar as forças de resistência para ter um desempenho satisfatório. Outro fator determinante é a escolha do material de composição destas pás. Para que haja um bom rendimento ela deve

ser composta por um material com características predominantes, sendo elas, resistência, rigidez e leveza (ROMARIZ, 2008).

A constituição das pás é feita por uma fase matriz e uma fase dispersa. A fase matriz é contínua, envolve e transfere a carga para outra fase, o reforço do material, conhecida também por fase dispersa. A fase dispersa, reforço, tem a função de melhorar as propriedades mecânicas do material, sendo elas: resistência e rigidez.

Em relação aos materiais metálicos é vantajoso o uso de materiais compósitos: menor peso, mais resistência à degradação (corrosão), elevada resistência à fadiga, dilatação térmica praticamente inexistente (ROMARIZ, 2008).

Normalmente, é feita uma combinação na construção de forma laminada com resinas termossensíveis como poliéster, vinil éster e epóxi. Estes materiais laminados têm resistência e rigidez elevadas no plano axial, porém frágeis quando submetidas às tensões fora do plano principal, podendo ter suas camadas laminadas danificadas ou delaminadas dependendo das cargas submetidas (JONES, 1975; ROMARIZ, 2008).

O desafio para essa tecnologia é o desenvolvimento de novos materiais compósitos que possuam uma melhor combinação de resistência, rigidez e tenacidade quando comparadas aos materiais atualmente disponíveis (PIERIN, 2005). Outro aspecto em destaque é o reaproveitamento e a sustentabilidade dos materiais utilizados, o uso destes tipos de materiais é preferível em relação aos materiais derivados do petróleo (CIMINELLI et al., 2010; SILVA et al., 2007).

O presente trabalho consistiu em elaborar e caracterizar um biocompósito obtido a partir do polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHBV) e estudar as propriedades para sua aplicação em pás de aerogeradores. O biopolímero PHBV foi adicionado de nanopartículas para o reforço estrutural. Nanofibras de eucalipto foram utilizadas para aumentar a resistência e rigidez,

uma vez que fibras e nanofibras em geral possuem boa resistência à tração. A argila cloisite® 30B para melhorar a estabilidade térmica, tendo em vista que a argila tem início de degradação a uma temperatura superior a do PHBV. E o polietileno glicol (PEG) como aditivo plastificante, pois separa as cadeias moleculares tornando a matriz PHBV mais maleável.

2 OBJETIVOS

Elaborar e caracterizar biocompósitos obtido a partir do polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHBV), nanofibras de celulose (NFC) e argilomineral (MMT) e verificar as propriedades físicas, químicas, térmicas e microestruturais do material obtido e seu potencial para aplicação em pás de aerogeradores de pequeno porte.

3 JUSTIFICATIVA

A energia elétrica trouxe mudanças drásticas no cotidiano da população. Afeta profundamente os costumes diários dos cidadãos, os meios de transporte, as alternativas médicas, até mesmo as condições de moradia. Consequentemente, é um indicador de qualidade de vida e desenvolvimento de um país.

No século XX, a energia fornecida supria toda a demanda sem preocupações, com o uso principalmente de combustíveis fósseis como petróleo e carvão mineral. Com a intenção de produzir energia sem tantos impactos ambientais, no fim da década de 80, as Nações Unidas criaram o Protocolo de Quioto, que estabelecia limites rígidos de emissão de dióxido de carbono (CO₂).

Com as mudanças ocorridas devido ao desenvolvimento econômico e urbano, como meios de transporte, condições de moradia e costumes diários, veio a necessidade de uma nova fase, considerando o desenvolvimento sustentável. A partir daí, surge a necessidade de conciliar desenvolvimento econômico com meio ambiente.

Diante de todo esse desafio, a Europa aparece como pioneira em pesquisas científicas de geração de energia alternativa, de tal modo que foram implantadas várias formas de se gerar energia de forma limpa e sustentável. Como exemplo desta nova era surgem a energia eólica, energia solar, energia do lixo orgânico, entre outras (PIERIN, 2005).

Atualmente existe a preocupação com sustentabilidade e reaproveitamento de matéria-prima. Materiais que possuem essa característica têm destaque em relação aos que são derivados de petróleo (CIMINELLI et al., 2010; SILVA, 2007).

O uso da energia eólica para geração de eletricidade em escala significativa livre de poluição atmosférica está atraindo o interesse mais atual no

assunto. As tentativas de gerar eletricidade a partir de energia eólica têm sido feitas (com vários graus de sucesso), desde o final do século XIX.

A energia mecânica contida nos ventos vem se destacando. Demonstra grande potencial de contribuir significativamente no que diz respeito a custos de produção, estabilidade no fornecimento e sustentabilidade ambiental (MARTINS; GUARNIERI; PEREIRA, 2008).

De acordo com o conselho mundial de energia eólica (GLOBAL WIND ENERGY COUNCIL - GWEC, 2013), em 2035 as energias renováveis estarão gerando mais de 25% de eletricidade do mundo. Um quarto desta capacidade será advindo dos ventos. A energia eólica é a segunda maior fonte de energia renovável, perdendo somente para as hidroelétricas.

No momento, o mundo vive entre novas possibilidades energéticas e os antigos modelos de sistemas de energia. No entanto, a economia, fatores ambientais e a opinião pública estão começando a ter influência sobre as decisões e políticas públicas (GWEC, 2013).

Levando-se em conta toda a preocupação em torno das formas novas e menos agressivas de se gerar energia elétrica, tem-se a necessidade de se conciliar meio ambiente com desenvolvimento econômico. O objetivo é fornecer condições favoráveis para o desenvolvimento dentro de um padrão sustentável, garantindo assim o equilíbrio ecológico.

Logo, o foco deste trabalho é preparar e analisar um novo material, na forma de filmes plásticos, provenientes da biomassa e avaliar a capacidade deste em substituir aqueles sintéticos utilizados na constituição de pás de aerogeradores. O desafio reside em conseguir combinar as concentrações adequadas para se garantir as características compatíveis às dos materiais utilizados atualmente. Assim pretende-se a obtenção de um material confiável, com qualidade garantida e que seja acessível financeiramente para uma produção em escala industrial e comercial.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 A energia elétrica

Desde o início dos tempos, os equipamentos e mecanismos para auxiliar nas tarefas vêm sendo criados pelo homem. Utilizando a natureza a seu favor, o homem criou e modificou o ambiente onde vive. Um marco do desenvolvimento histórico e social foi a invenção da máquina a vapor, grande desencadeadora da revolução industrial. Com o uso do vapor como fonte de energia, surgiu a possibilidade de utilização desta técnica nos meios de transporte (trens, navios) dando início ao processo de modernização que trouxe mudanças drásticas no cotidiano das pessoas.

O primeiro sistema gerador de energia elétrica com corrente contínua foi instalado por Thomas Edison em 1882, em Nova York. Utilizaram-se fios e postes para que a eletricidade chegasse a lugares distantes. Logo após, em 1895, Nikola Tesla implantou o sistema de geração de energia elétrica através de corrente alternada, utilizando esta tecnologia na primeira usina hidroelétrica do mundo. Este sistema foi instalado utilizando as cataratas do Niágara como fonte hídrica. O sucesso deste método levou ao crescimento da geração de energia elétrica mundial, fazendo surgir as diversas usinas de eletricidade utilizando este processo (ABREU; OLIVEIRA; GUERRA, 2010).

No Brasil, a primeira usina hidroelétrica foi instalada em 1883, em Diamantina (MG). Em 1887, foi inaugurada a primeira termelétrica do Brasil. Situada no Rio Grande do Sul, a termelétrica fez a cidade de Porto Alegre pioneira em iluminação pública (CENTRAIS ELÉTRICAS BRASILEIRAS - ELETROBRÁS, 2015b).

A economia mundial cresceu e se transformou no século XX. Durante esse desenvolvimento, a energia elétrica teve grande contribuição, gerada a

partir de combustíveis fósseis (petróleo) e carvão mineral. Recentemente, a realidade muda de cenário e surge a necessidade de um desenvolvimento sustentável. Com o aumento da demanda mundial por energia elétrica devido a mudanças ocorridas através do crescimento econômico, cresce a preocupação com a disponibilidade energética. O desafio é reduzir o impacto ambiental causado na geração de energia elétrica utilizando recursos menos agressivos ao meio ambiente (BRASIL, 2008).

Atualmente, a energia elétrica consumida mundialmente é proveniente de diversos processos. A geração elétrica de determinada região depende da disponibilidade de recursos para tal. Pode ser através de rios com desníveis favoráveis à implantação de hidrelétricas, reservas de combustíveis fósseis, dentre outros recursos que são de extrema importância para a escolha do tipo de usina a ser implantada. Os principais tipos de usinas em funcionamento são: hidrelétricas, termelétricas, nuclear, eólica e solar.

A hidroeletricidade é viável em regiões de recursos hídricos abundante, sendo considerada uma fonte renovável. O reservatório que essa usina possui é visto como um impacto ambiental, já que deve ter grandes dimensões (ELETROBRÁS, 2015a; ROSA, 2007).

As termelétricas normalmente utilizam a queima de combustíveis fósseis, que são recursos esgotáveis. Ainda geram uma poluição atmosférica através dos gases produzidos (resíduos) (BRASIL, 2007; ROSA, 2007).

Uma usina nuclear ativa as turbinas através do processo químico de fissão nuclear, utilizando como matéria-prima urânio ou tório. Este método de geração de eletricidade possui algumas desvantagens, apesar de não gerar poluição através da emissão de gases causadores do efeito estufa. Estas desvantagens estão relacionadas ao risco de contaminação radioativa em caso de acidente e problemas ambientais relacionados ao armazenamento de resíduos radioativos (ELETROBRÁS, 2015a; ROSA, 2007).

As fontes eólicas são consideradas renováveis e necessitam de estudos prévios da região para a viabilidade de instalação. Os impactos ambientais que podem ser considerados são os ruídos produzidos e há discussão acerca de poluição visual. A desvantagem do uso desta fonte está relacionada à dificuldade de armazenamento (MARTINS; GUARNIERI; PEREIRA, 2008).

Usinas que utilizam placas fotovoltaicas, usina solar, são eficientes em regiões onde há grande incidência de radiação solar. É considerada uma fonte renovável de geração de energia. E tem como desvantagem, o baixo rendimento e a deficiência de armazenamento (BRASIL, 2013).

A Figura 1 abaixo traz a tabela de comparação entre o custo mínimo e máximo de geração de eletricidade das diversas fontes em R\$/MWh.

Fonte de energia elétrica	Custo mínimo, C_{min} (R\$/MWh)	Custo máximo, C_{max} (R\$/MWh)	Diferença entre C_{max} e C_{min} (R\$/MWh)
Petróleo	124,56	458,16	333,60
Nuclear	116,20	515,61	401,10
Biomassa	69,36	330,66	261,30
Gás natural	61,39	194,95	133,56
Carvão	44,87	451,82	406,95
Eólica	30,17	613,41	583,24
Hidrelétrica	23,40	297,78	274,38

Figura 1 Tabela de custo de geração em R\$/MWh

Fonte: Cesaretti (2010).

De acordo com Ciminelli et al. (2010), com o aumento da demanda por energia elétrica, será necessário um acréscimo de 4.800 GW de potência instalada até o ano de 2030 no mundo. Dentre este acréscimo, três quartos serão provenientes dos combustíveis fósseis.

A Figura 2 abaixo faz uma previsão do consumo mundial de energia elétrica em Exajoules (10^{18} J) até 2060, discriminando a contribuição das mais importantes fontes geradoras (DIAS, 2000).

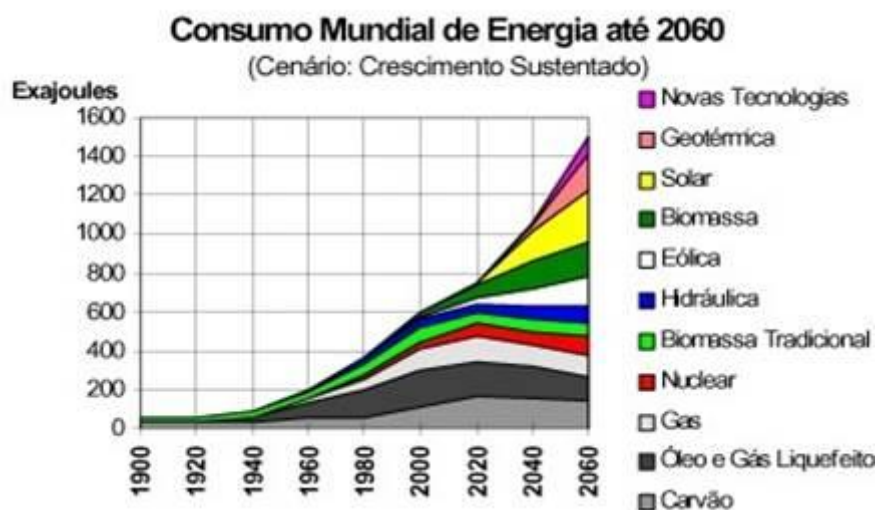


Figura 2 Consumo Mundial de Energia Elétrica até 2060

Fonte: Dias (2000).

Um agravante sobre a preocupação das matrizes energéticas ocorreu na década de 70, quando houve a crise do petróleo. Isso alavancou a preocupação relacionada a esta fonte energética que predominava na maioria dos países (FERREIRA; BUTTERBY, 2009).

A geração de energia elétrica atualmente é um dos grandes desafios que a sociedade moderna enfrenta. Isso devido ao fato da grande demanda, somada à busca por uma redução da emissão dos gases causadores do efeito estufa, o gás carbônico (CO_2) emitido durante o processo de combustão quando são utilizados recursos fósseis. Também se considera a segurança durante o processo de

fornecimento energético. Daí a importância do uso de fontes renováveis eficientes (SIMAS; PACCA, 2013).

Estas preocupações são um forte estímulo para o uso de fontes complementares de energia elétrica, fontes alternativas. As mesmas tendem a minimizar os impactos causados por crises internacionais que afetam o mercado de combustíveis fósseis, dentre eles o petróleo, que atinge seu pico em 2035 e, depois entra em declínio (IEA, 2014). Segundo a World Coal Association (2015), em 115 anos as reservas de carvão se esgotarão; em relação ao gás natural, a BP Statistic World Review de 2014 afirma que em aproximadamente 50 anos ele se esgotará, apesar dos índices de sua produção estarem caindo, como indicado na Figura 2. Até mesmo a geração hidroelétrica causa preocupações, por instabilidade em períodos de estiagem (BP GLOBAL, 2015; IEA, 2014; MARTINS; GUARNIERI; PEREIRA, 2008; WORLD COAL ASSOCIATION, 2015).

4.2 Energia eólica

A energia eólica tem sido usada por milhares de anos para a moagem de grãos, bombeamento de água e outras aplicações de energia mecânica. Hoje, o uso não se restringe só à realização de trabalho mecânico. As tentativas de gerar eletricidade a partir de energia eólica têm sido feitas (com vários graus de sucesso), desde o final do século XIX. Máquinas eólicas de pequeno porte para carregamento de baterias foram fabricadas desde os anos 1930. No entanto, a partir da década de 80 é que a tecnologia torna-se suficientemente desenvolvida para que indústrias se interessassem em fabricar turbinas eólicas para a produção de eletricidade (TAYLOR, 2004).

Segundo a GWEC (2013), mais de 35 GW de capacidade de energia eólica ficou disponível em 2013. É possível observar na Figura 2 que, em

algumas regiões nos anos de 2012 e 2013, houve uma diminuição da capacidade instalada quando comparada com os anos anteriores. Isto devido ao baixo crescimento econômico na Europa, e as incertezas quanto à política energética de longo prazo dos Estados Unidos.

A Figura 3, a seguir, mostra a capacidade anual instalada de energia eólica por regiões de 2005 até 2013 em MW, evidenciando o período de crise mundial.

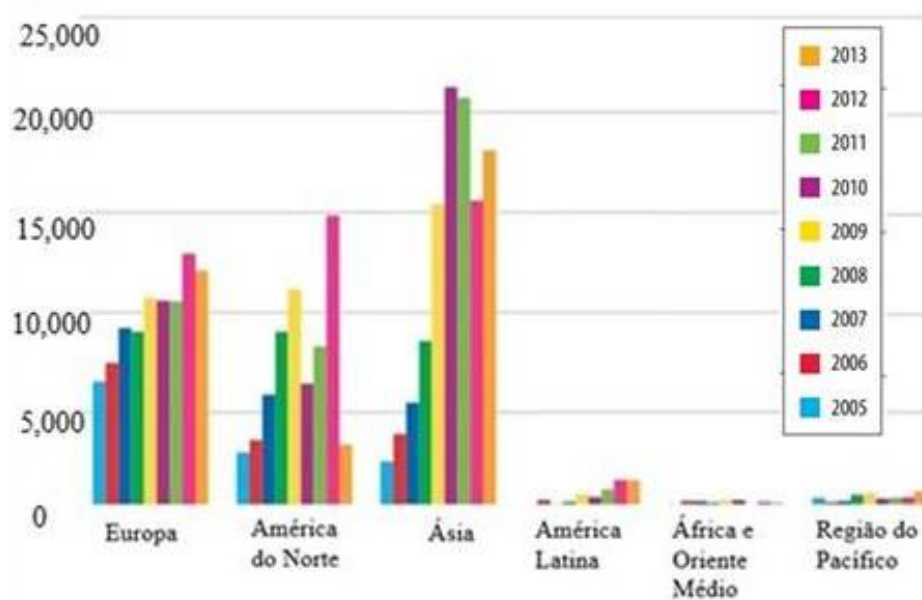


Figura 3 Capacidade anual instalada de por regiões do mundo de 2005 até 2013 em MW

Fonte GWEC (2013) (adaptada)

A energia proveniente da ação dos ventos já era utilizada há bastante tempo. Mas, com a utilização desta modalidade para a geração específica de energia elétrica, os países desenvolvidos detentores de tecnologia de ponta saíram na frente. Isso porque foram implementados conceitos aeronáuticos,

estudos físicos, materiais resistentes e ultraleves, fazendo com que houvesse uma eficiência maior e menores perdas no processo de transformação de energia.

A energia mecânica contida nos ventos vem se destacando. Demonstra grande potencial de contribuir significativamente no que diz respeito a custos de produção, estabilidade no fornecimento e sustentabilidade ambiental (MARTINS; GUARNIERI; PEREIRA, 2008).

Atualmente a tendência é de se construir aerogeradores cada vez maiores, para que haja um maior aproveitamento do vento. Deste modo, tem-se menos aerogeradores com maior valor de potência unitária. Grande parte destes gigantes está instalada no mar, instalações conhecidas como *offshore* (TAYLOR, 2004).

A implantação de um projeto do tipo *offshore* tem custos geralmente mais elevados que instalações em terra. Isso devido aos custos adicionais relativos de infraestrutura, conexões elétricas mais altas e materiais que possuem resistência ao ambiente marinho corrosivo. Entretanto, a velocidade do vento em alto mar é superior ao em terra, o que já é uma justificativa para essa nova implantação. A Dinamarca foi o primeiro país a instalar turbinas *offshore*, em 1991. A instalação foi em Vinderby, no mar Báltico distante 2 km da costa. Contendo 11 turbinas de 450 KW; em 2002 iniciou-se o funcionamento de 80 turbinas com 2 MW de potência em cada uma delas. No fim de 2006, a Dinamarca já possuía 400 MW de capacidade instalada em parques *offshore* (FERREIRA; BUTTERBY, 2009).

Para ser viável a instalação de aerogeradores, deve-se analisar a velocidade do vento do local escolhido. Segundo Amarante et al. (2001), a velocidade mínima para que se justifique a utilização das turbinas é de 2,5 – 3,0 m/s. Com velocidades próximas de 12 m/s a 15 m/s já há a necessidade de utilização do sistema de freios da turbina, e em casos raros de turbulência, onde a velocidade chega a aproximadamente 25 m/s, além do uso do sistema de

freios, o sistema elétrico do aerogerador é desconectado da rede elétrica para não haver sobrecarga.

Dentre as fontes renováveis, a eólica perde somente para as hidroelétricas. Como dito anteriormente, o montante gerado pelas fontes renováveis em 2035 será responsável por 25% do abastecimento mundial, sendo um quarto desta capacidade proveniente dos ventos (GWEC, 2013).

A Figura 4 mostra a capacidade anual de energia eólica instalada no mundo de 1996 até 2013 em MW, evidenciando o crescimento desta tecnologia de geração de energia elétrica.

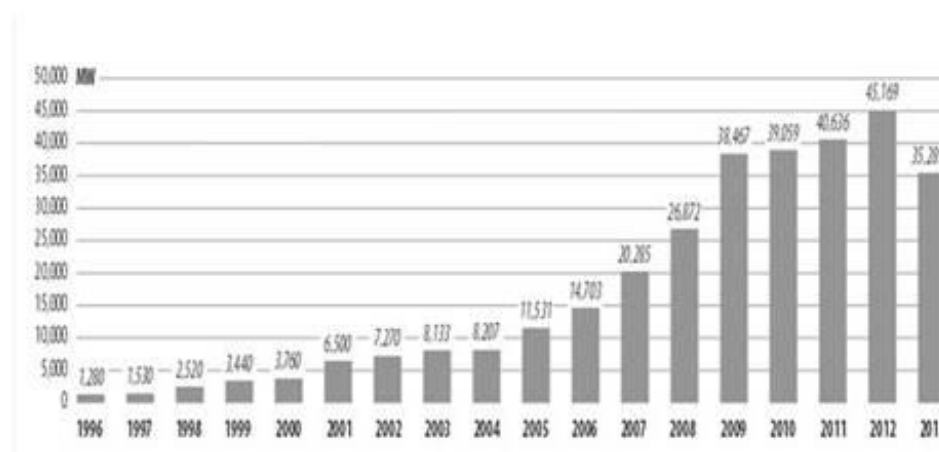


Figura 4 Capacidade anual de energia eólica instalada no mundo de 1996 até 2013 em MW

Fonte GWEC (2013)

4.2.1 Energia eólica no Brasil

A capacidade instalada de geração de energia proveniente dos ventos no Brasil ainda é muito pequena quando comparada aos países líderes neste ramo. No entanto, políticas de incentivo estão produzindo resultados. A expectativa é que haja um crescimento da exploração deste recurso nos próximos anos,

contando com essas políticas de incentivo. Para ser viável e possível este aproveitamento, é necessário o desenvolvimento de pesquisas científicas voltadas às condições brasileiras de vento que sejam confiáveis e disponíveis (MARTINS; GUARNIERI; PEREIRA, 2008).

A Figura 5 a seguir, mostra a distribuição entre as fontes de energia elétrica no Brasil.

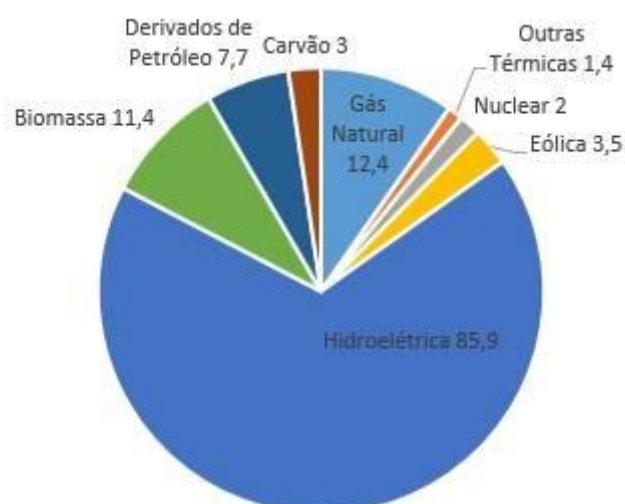


Figura 5 Distribuição entre as fontes no Brasil

Fonte GWEC (2013) (adaptada)

Tem-se uma previsão da evolução da geração de energia elétrica que continua mantendo destaque para as hidrelétricas, já que uma característica marcante do país é a grande disponibilidade de recursos hídricos. O Plano Decenal 2022 traz as previsões mostradas na Figura 6 abaixo.

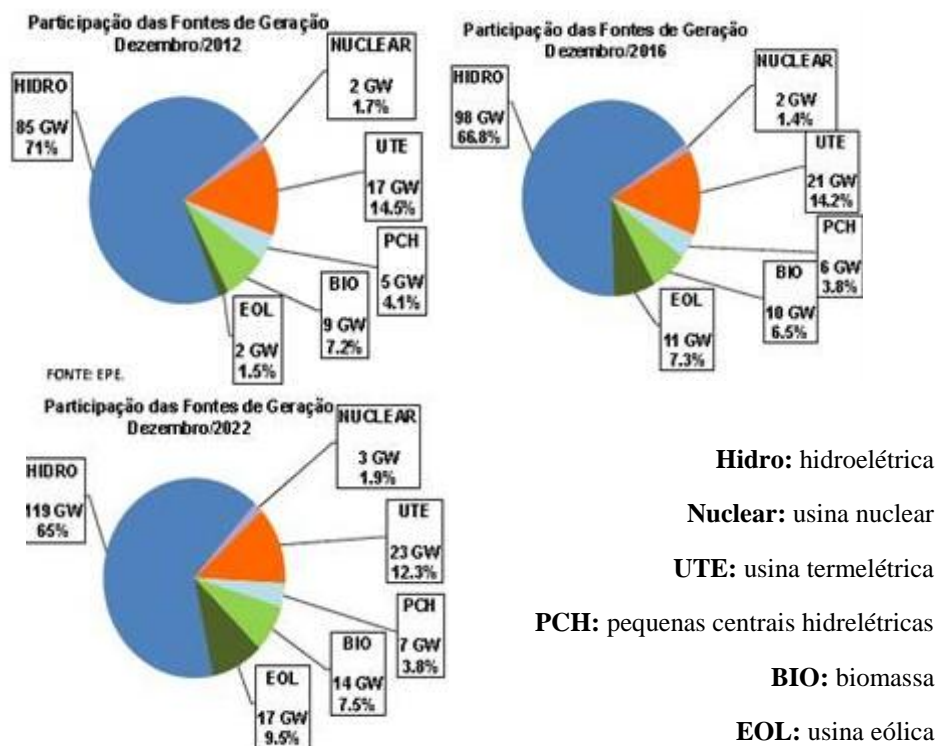


Figura 6 Participação das fontes de geração em 2012, 2016 e em 2022
 Fonte Brasil (2013)

De acordo com Terciote (2014), o crescimento do mercado de aerogeradores faz com que haja uma queda nos preços destes. Isso faz com que esta alternativa fique mais competitiva em relação a outras fontes, devido à evolução da tecnologia, tornando os equipamentos mais eficientes e mais baratos. Alguns fatores que evidenciam a eficiência da geração eólica são: baixo custo de manutenção, custo zero de combustível (vento), tempo reduzido para instalação e operação, dentre outros fatores que justificam o espaço que a energia eólica vem ganhando dentre as outras fontes de energia.

No Brasil, houve o crescimento do país no momento em que ocorreu a estabilidade do Real. Este crescimento fez com que a demanda nacional por

energia elétrica crescesse tanto, ao ponto de em 2001, o país estar prestes a um colapso iminente. Isso fez com que o Governo Federal, através da Lei nº 10438/2, criasse o PROINFA (Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia). O PROINFA tem como característica principal o objetivo de, através da participação privada com empreendimentos em energia elétrica de Produtores Independentes Autônomos (PIA), partindo das fontes PCH's (Pequenas Centrais Hidrelétricas), biomassa e eólica, inserir-se no sistema interligado nacional (FERREIRA; BUTTERBY, 2009).

A primeira fase do PROINFA foi atingir até 2006 a compra de 3300 MW, contratados pela Eletrobrás, que seriam distribuídos da seguinte forma: 1100 MW para a biomassa, 1100 MW para a eólica e 1100 MW para as PCH's (GAYA; FURTADO, 2014). O limite estipulado que sugere o prazo até 2006, foi prorrogado até dezembro de 2008. Costa (2006) menciona que a chamada pública realizada até 10 de maio de 2004 atraiu cerca de 6601 MW de potência em projetos de energia alternativa. Distribuídos da seguinte forma: 1924 MW gerados por PCH's, 995 MW gerados por biomassa e 3681 MW gerados através de energia eólica.

Porém, não houve uma atração por parte de projetos relacionados à biomassa como se esperava. Daí a necessidade de um rearranjo das capacidades distribuídas para cada fonte (COSTA, 2006).

Na segunda fase do programa, PROINFA 2, as fontes contratadas deveriam atender, num prazo de 20 anos, um total de 10% de energia elétrica nacional consumida em um ano (FERREIRA; BUTTERBY, 2009). Na realidade, a expectativa do governo era que a primeira fase do programa, PROINFA 1, fosse suficiente para alavancar as fontes renováveis no Brasil, tornando-as competitivas, principalmente a eólica. Infelizmente não aconteceu como planejado em função das incertezas políticas brasileiras. Existiu também outro fator agravante, os fabricantes de aerogeradores no Brasil não conseguiram

atender a demanda por equipamentos, uma vez que o programa exigiu 60% de nacionalidade. Por esse motivo o prazo foi estendido, de 2006 para dezembro de 2008 (COSTA, 2006).

Em 2011, havia um total de 119 empreendimentos, constituído por 41 eólicas, 59 PCH's e 19 térmicas e biomassa. Juntos, os 119 empreendimentos têm capacidade instalada de 2.649,87 MW. Dentre elas 963,99 MW em usinas eólicas, 1.152,54 MW em PCH's e 533,34 MW em plantas de biomassa. A energia elétrica gerada, anualmente, por esses empreendimentos é capaz de abastecer o equivalente a 4,5 milhões de brasileiros (ELETROBRÁS, 2014).

A implantação do PROINFA teve grande importância para a diversificação da matriz energética nacional. Ainda fomentou a geração de aproximadamente 150 mil empregos diretos e indiretos, proporcionando avanço industrial e internalização de tecnologia de ponta. Existe a estimativa de que o programa possibilite a redução de emissões de gases do efeito estufa em cerca de 2,5 milhões de toneladas de CO₂ eq/ano (ELETROBRÁS, 2014).

A geração de energia elétrica através de energia eólica está em expansão em caráter mundial, inclusive no Brasil, onde a capacidade instalada é uma pequena parte do potencial eólico calculado para o país. É necessário então, desenvolver tecnologias de torres, pás, geradores e componentes adequados às características eólicas do Brasil. A tecnologia de inovação é o principal vetor para o desenvolvimento do setor eólico.

De acordo com Amarante et al. (2001), o potencial calculado para o Brasil é de 143,5 GW.

Na sequência, na Figura 7, tem-se uma distribuição regional de potência instalada no Brasil em 2013 e em construção. Mostrando o desenvolvimento considerável desta fonte renovável.

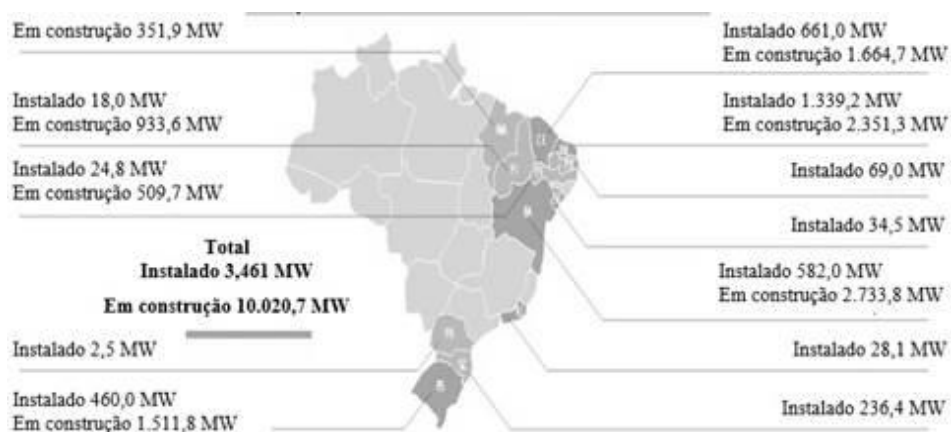


Figura 7 Distribuição regional de potência instalada e em construção no Brasil
 Fonte GWEC (2013).

De acordo com a Associação Brasileira de Energia Eólica - ABEEólica (2014), atualmente no Brasil existem 148 usinas instaladas com uma capacidade de 3,6 GW. Responsável por 3% do consumo nacional de energia elétrica em 2013. Com uma redução de emissão de CO₂ calculada em 3.095.574 (T/ano).

Logo, a expansão da energia eólica necessita de incentivos e medidas que atraiam investimentos não somente na geração e distribuição de energia, mas também na fabricação e inovação de equipamentos. Para isso, é preciso desenvolver pesquisas para o desenvolvimento da competitividade desta modalidade de geração de energia (FERREIRA; BUTTERBY, 2009).

De acordo com Brasil (2013), o Brasil é um dos países mais promissores para a energia eólica nos próximos anos. Há uma previsão de que até o final de 2015 existam 7 GW instalados e até 2022 tenham 17,5 GW de potência instalada no país, tornando-se responsável por 9,5% do consumo nacional de energia elétrica.

4.3 Características das pás de aerogeradores de pequeno porte

O aproveitamento da energia retirada dos ventos é extremamente influenciado pelo formato das pás utilizadas nos aerogeradores que realizam esta tarefa. As pás devem seguir as especificações dos aerofólios dos aviões, que são elaborados com a finalidade de minimizar as forças de resistência, tendo assim um desempenho satisfatório. O material utilizado na composição das pás tem também importância crucial, já que características predominantes como: leveza, resistência e rigidez estão relacionadas à composição do material utilizado (ROMARIZ, 2008).

A resistência das pás está relacionada às cargas aplicadas, que podem chegar a grandes valores nos casos extremos. A resistência à fadiga também deve ser considerada, uma vez que a pá deve resistir à variação temporal de carga no decorrer da sua vida útil. A rigidez é outro fator de grande importância. É esta característica a responsável pela prevenção das colisões com a torre em condições adversas. Tem a função também de evitar empenamentos das partes móveis, neste caso, das pás dos aerogeradores. Para uma melhor eficiência, a construção das pás deve ser o mais leve possível. Essas características são fundamentais para se ter garantia do bom funcionamento do aerogerador. Logo, a seleção dos materiais utilizados para a confecção das pás tem destaque durante a formulação do projeto do aparelho (CIMINELLI et al., 2010; RIOS, 2012).

As características físicas das pás, como resistência e rigidez, são responsáveis por manter a estabilidade durante o funcionamento, mesmo sob a ação de forças. De acordo com Çengel e Cimbala (2007), quando imerso em uma corrente de ar, as pás oferecem uma resistência à passagem do vento, deformando os filetes de ar. Essa resistência surge na forma de forças de resistência e tem sua resultante atuando no centro aerodinâmico, centro de empuxo, do material. Essa força (F) pode ser expressa pela equação 1 a seguir:

$$F = \frac{1}{2} \rho \cdot A \cdot v^2 \cdot C_w \quad (1)$$

Em que (A) é a área de contato do filete com o material, (v) a velocidade do vento, (ρ) a densidade do ar e (C_w) o coeficiente de sustentação.

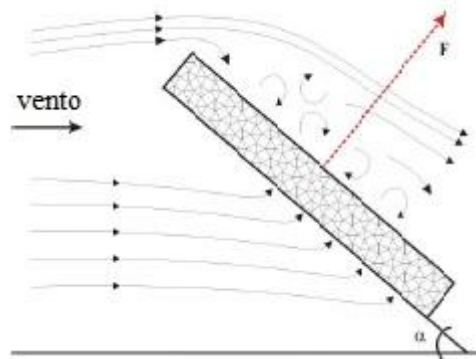


Figura 8 Material retangular sob a ação do vento

Fonte Tibola (2009).

Na Figura 8, acima, é possível observar a deformação no fluxo dos filetes. Na região, na qual o vento incide, nota-se um fluxo contínuo e paralelo dos filetes, conhecido como fluxo laminar, em que se observa uma região de alta pressão. Na parte superior, o fluxo não é paralelo, os filetes se cruzam; tal fluxo recebe o nome de turbulento e nessa região a pressão diminui (ÇENGEL; CIMBALA, 2007; GERTHSEN; VOGEL, 1993).

A parte frontal onde o fluido incide é conhecida como bordo de ataque. Bordo de fuga é a parte posterior onde o fluido deixa de ter contato com o aerofólio. A corda de um aerofólio é definida como uma linha imaginária (tracejado da Figura 9) que passa pelo bordo de ataque e do bordo de fuga. O ângulo entre a corda e a direção do vento é chamado de ângulo de ataque (α). Aumentando o valor do ângulo de ataque (α), a tendência é de que o vento

arraste a placa no sentido do vento. Com um ângulo de ataque (α) pequeno, a força (F) fará a placa se deslocar para cima, levantando-a (ÇENGEL; CIMBALA, 2007). Este fenômeno é conhecido como efeito Bernoulli, onde há aumento de velocidade do ar ao longo de um dos lados, com isso existe a consequente diminuição de pressão neste lado (GERTHSEN; VOGEL, 1993; MUNSON, 2004).

Fazendo com que o perfil do material seja mais aerodinâmico, é possível diminuir a turbulência na área de baixa pressão. Deste modo, haverá maior aproveitamento da energia cinética do vento convertida em trabalho. As pás de aerogeradores seguem este parâmetro, que também é adotado pelas hélices de avião, já que ambas tendem a converter a energia cinética do vento em trabalho para o efetivo funcionamento do aparelho do qual faz parte (GASCH, 2007).

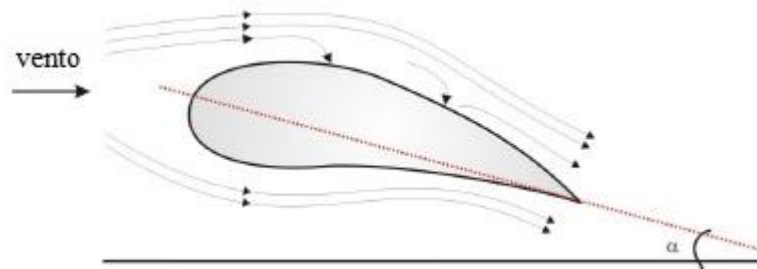


Figura 9 Objeto com perfil aerodinâmico sob a ação do vento
Fonte Tibola (2009)

A força de resistência (F) mencionada anteriormente, no caso de perfis aerodinâmicos, Figura 9, pode ser decomposta nas suas componentes. A Figura 10 mostra a decomposição destas forças. No eixo x , tem-se a força de arrasto (F_x), no eixo y , surge a força de sustentação (F_y) (GASCH, 2007; MUNSON, 2004). As componentes podem ser calculadas de acordo com as equações:

$$F_x = F \cdot \sin(\alpha) = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot A \cdot v^2 \cdot C_x \quad (2)$$

$$F_y = F \cdot \cos(\alpha) = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot A \cdot v^2 \cdot C_y \quad (3)$$

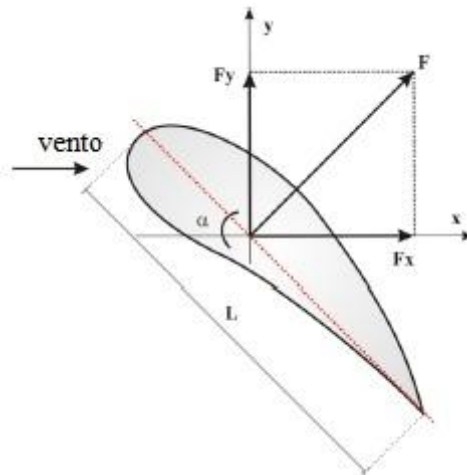


Figura 10 Decomposição de F em Fx e Fy

Fonte Tibola (2009).

Para perfis planos, o coeficiente (C_w) utilizado para o cálculo da força resultante (F) era definido de acordo com o a teoria de Reynolds. No caso de perfis com formato aerodinâmicos, (C_w) é decomposto em (C_x) e (C_y), como indicado nas equações 2 e 3 acima (MUNSON, 2004).

4.3.1 Materiais compósitos

Atualmente, a preocupação em reaproveitar e gerar energia de forma sustentável vem trazendo novos desafios relacionados à tecnologia e desenvolvimento de novos materiais compósitos que possam atender de forma satisfatória as condições de geração de energia sem prejudicar o meio ambiente. Os novos materiais devem possuir uma combinação de resistência, rigidez e

leveza para que haja interesse na utilização destes, nas pás dos aerogeradores de pequeno porte. Para isso é feita uma combinação entre materiais poliméricos para a matriz e fibras responsáveis pelo reforço do material (CIMINELLI et al., 2010; PIERIN, 2005; SILVA et al., 2007).

A combinação de propriedades de classes de materiais distintas, materiais conjugados ou compósitos, vem sendo amplamente utilizada para se ter as características esperadas para determinada aplicação. Material compósito é um material multifásico que possui uma significativa proporção de propriedades de cada uma das fases que é composto. É um princípio de ação combinada, cada fase desempenha um papel importante na estrutura do compósito (CALLISTER, 2002).

Basicamente, deve haver na composição das pás uma matriz responsável por distribuir e transferir a carga para o reforço sendo contínua e envolvendo a outra fase envolvida na constituição do material. Esta fase, que será envolvida é conhecida como fase dispersa. Para o reforço do material, normalmente utilizam-se fibras que são alinhadas nas direções de maior solicitação de carga. Os materiais utilizados são geralmente polímeros denominados resinas termossensíveis como poliéster, vinil éster e epóxi reforçados com fibras que podem ser: de vidro, carbono, aramida (kevlar), grafite e boro. Algumas espécies de madeira combinada a outro tipo de material metálico também podem ser usadas (JONES, 1975; ROMARIZ, 2008).

As propriedades de compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das quantidades relativas e principalmente da geometria da fase dispersa (forma e tamanho, distribuição e orientação das partículas). O grau de reforço do compósito está diretamente ligado à forte ligação que deve existir na interface matriz-partícula. Para o efetivo reforço, as partículas devem ser pequenas e igualmente distribuídas ao longo de toda a matriz (CALLISTER, 2002; MELO et al., 2012; SHAH, 2014).

No plano axial, as propriedades mecânicas são associadas às características das fibras utilizadas. Quanto mais fina a fibra utilizada, maior será a área de contato entre fibra e matriz, conseqüentemente maior aderência entre as duas fases, fazendo com que o material tenha maior resistência mecânica. Já fora deste plano, a matriz de resina tem a responsabilidade sobre a resistência mecânica do material. Dentre as características relevantes dos materiais utilizados, aquelas que necessitam de melhoria estão relacionadas às baixas resistências à tração e ao cisalhamento fora do plano axial, uma vez que a função direta da matriz é envolver e proteger as fibras e não suportar cargas (PIERIN, 2005).

4.3.1.1 Polímeros

De acordo com Callister (2002), para a maioria dos polímeros, as moléculas estão na forma de cadeias longas e flexíveis, onde a espinha dorsal é constituída por um cordão de átomos de carbono. Essas moléculas longas são compostas por entidades estruturais conhecidas como meros, que são sucessivamente repetidas ao longo da cadeia. Um mero denomina-se monômero, muitos meros são denominados polímeros. Estes podem ser classificados de acordo com o comportamento mediante elevadas temperaturas e são divididos em dois grupos: termofixos e termoplásticos. A diferença relevante entre esses grupos é que um polímero termoplástico quando aquecido pode ser moldado e remoldado, num processo reversível, enquanto um polímero termofixo se torna permanentemente rígido quando é aquecido e em altas temperaturas acontece a degradação do polímero (CALLISTER, 2002; PIERIN, 2005; RIOS, 2012).

Para o mesmo tipo de unidade de repetição ao longo de uma cadeia o polímero dá-se o nome de homopolímero. Quando as cadeias são compostas por

duas ou mais unidades de meros são chamados de copolímeros (CALLISTER, 2002).

Atualmente, tem-se dado uma atenção especial para a substituição de materiais de origem petroquímica por outros biodegradáveis. Têm destaque entre os polímeros de origem bacteriana os PHA's (polihidroxialcanoatos). Esses polímeros são biodegradáveis, termoplásticos e biocompatíveis são sintetizados a partir de fontes totalmente renováveis (GUNNING et al., 2013; REIS et al., 2008).

As características predominantes para a viabilização da substituição de derivados do petróleo, por biopolímeros, são o custo da matéria prima e energia e, também, o investimento de capital para a implantação de unidade industrial de produção. Nessas condições, o Brasil tem vantagens que podem se destacar no que diz respeito à viabilização da utilização dos biopolímeros, pois possui as condições climáticas favoráveis e grande extensão territorial capaz de produzir biomassa. Diante disso, grupos de pesquisas se esforçam para viabilizar a produção de PHA no Brasil (SILVA et al., 2007).

Os PHA's são poliésteres acumulados por bactérias. Na maioria das situações, a síntese de PHA por bactérias em um meio nutritivo ocorre quando há excesso de fonte de carbono e a limitação de no mínimo um nutriente essencial para a multiplicação das células, por exemplo: N, P, Mg, Fe dentre outros (REIS et al., 2008; SILVA et al., 2007).

A produção de PHA depende da natureza química e das vias metabólicas da matéria-prima utilizada como fonte de carbono pela bactéria. Em várias etapas do metabolismo, a partir da fonte de carbono, a bactéria pode gerar intermediários, hidroxiacil (CoA). Estes serão reconhecidos e polimerizados pela enzima PHA sintase que está presente em mais de 75 tipos de bactérias, que são capazes de acumular estes materiais (GUNNING et al., 2013; SILVA et al., 2007).

Abaixo, na Figura 11, uma descrição simplificada das etapas da obtenção do PHA.

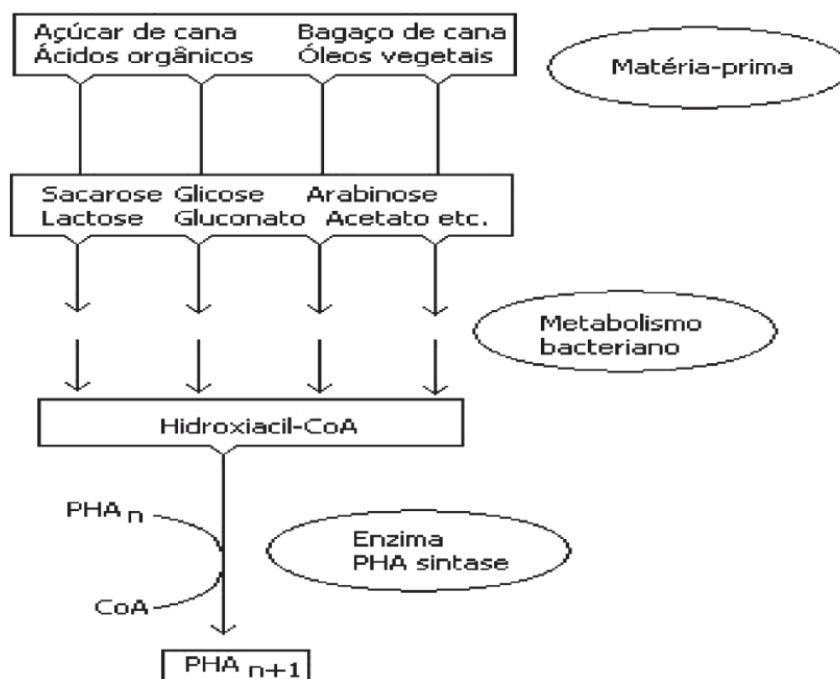


Figura 11 Etapas para a obtenção do PHA

Fonte: Silva et al. (2007)

Esta enzima, PHA sintase, é que definirá a natureza do polímero final. Até então, são descritas quatro classes de PHA sintases. Os PHA's da classe I são capazes de polimerizar unidades de hidroxiacil (CoA) com cadeia curta (3-5 átomos de carbono). Este grupo possui propriedades termoplásticas, que são de interesse para este trabalho. Os dois mais estudados são o PHB (polihidroxibutirato) e o PHV (polihidroxivalerato). A diferença entre esses dois tipos é que o PHB é um material frágil, enquanto o PHV tem características elásticas. Daí a importância do melhoramento das características físicas gerando

materiais compósitos com características específicas que se enquadrem para o uso final (GUNNING et al., 2013; SILVA et al., 2007).

4.3.1.1.1 Polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHBV)

O polihidroxibutirato (PHB) é um poliéster obtido a partir da fermentação realizada por algumas espécies de bactérias que, através de sacarose ou óleo de soja, transformam estes materiais em sua reserva (PHB) (REIS et al., 2008; WANG et al., 2003).

O interesse pelo PHB só aumentou após a década de 50, quando foram realizados estudos sobre as propriedades físicas e químicas incluindo ponto de fusão, diferentes métodos e fontes de extração e, massa molecular (BUENO; GARCIA-CRUZ, 2000).

O grau de cristalinidade de um polímero depende da taxa de resfriamento durante a solidificação, é influenciado também pela configuração da cadeia. As propriedades físicas de materiais poliméricos são altamente influenciadas pelo grau de cristalinidade. Os polímeros cristalinos são normalmente mais resistentes à dissolução e ao amolecimento por calor. (CALLISTER, 2002)

O PHB é um homopolímero composto por unidades monoméricas de quatro átomos de carbono (SILVA et al., 2007). Durante o processo de cristalização, o PHB forma esferulitos que influenciam as propriedades mecânicas do material. Quanto maiores essas estruturas, mais quebradiço será o material. A temperatura de cristalização é que define o número e o tamanho dos esferulitos. A temperaturas próximas à sua temperatura de transição vítrea (T_g), aproximadamente $2,5^\circ\text{C}$, serão formados esferulitos grandes. As pequenas estruturas em grande quantidade são formadas em temperaturas mais baixas. As propriedades mecânicas do PHB podem ser melhoradas com a adição de

plastificantes, lubrificantes e agentes de nucleação, ou fazendo uma mistura de outros polímeros ao PHB (CASARIN, 2010; FALCONE, 2004; PELLICANO, 2008; PRODUÇÃO..., 2006).

O PHB puro possui propriedades mecânicas desfavoráveis, limitando suas utilizações. Uma saída encontrada foi a inserção de unidades de (HV) 3-hidroxicaproato, composto por cinco átomos de carbono, que formam o copolímero PHBV, com propriedades físicas melhoradas (STEINBÜCHEL; VALENTIN, 1995 apud CHEN; WU, 2005; SILVA et al., 2007) Essa introdução de HV torna o copolímero mais flexível e moldável. Fazendo com que tenha melhores características físico-químicas e mecânicas (DU et al., 2001).

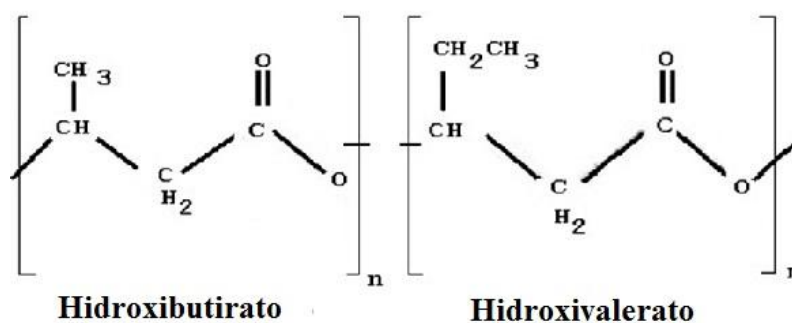


Figura 12 Fórmula estrutural dos comônômeros que formam o (polihidroxibutirato-hidroxicaproato) - PHBV

Fonte: Casarin(2010).

O PHBV é um copolímero altamente cristalino (55 – 70%), boa resistência química. Para a melhoria na flexibilidade, ductilidade e tenacidade do PHBV, foram estudadas a adição de diversos tipos de plastificantes. Visando à melhoria da qualidade mecânica do PHBV, tornando tecnologicamente viável a utilização em estruturas, existem atualmente diversos estudos em torno da

obtenção de biocompósitos utilizando como reforço, fibras naturais (CALLISTER, 2002; MELO et al., 2012; PELLICANO, 2008; SHAH, 2014).

O objetivo deste trabalho é estudar as características de um biocompósito obtido a partir de uma matriz de PHA (polihidroxialcanoato), o PHBV (polihidroxibutirato-hidroxivalerato) juntamente com argila cloisite® 30B, reforçado com nanofibras de celulose (NFC) provenientes do eucalipto para constituição das pás de aerogeradores de pequeno porte.

4.3.1.2 Argila

De acordo com Botana et al. (2010) e Choi et al. (2003) a incorporação de pequenas quantidades de argila cloisite® 30B, cerca de 5-10% em relação à massa do PHB, tem grande influência sobre as propriedades do material final. Pan e Chen (2007) e Singh et al. (2008) e afirmam que as propriedades influenciadas são principalmente a resistência mecânica, rigidez e estabilidade térmica. As propriedades mecânicas dependem do grau de delaminação/esfoliação, ou seja, uma pequena quantidade de polímero se move para o espaço intercalar das partículas de argila separando-as, para se obter melhorias relevantes comparadas ao PHBV puro, Botana et al. (2010) e Pavlidou e Papaspyrides (2008). Já a potencial melhoria da estabilidade térmica está relacionada à dispersão uniforme do mineral no biopolímero. Anadão et al. (2011) e Carli (2012) comprovam a melhoria tanto nas propriedades mecânicas quanto na estabilidade térmica de compósitos quando adicionado a eles, argila. Nestes trabalhos observou-se uma dispersão uniforme da argila na matriz. As melhorias associadas às propriedades mecânicas, que necessitam de delaminação da argila, dependem da forma de fabricação do biocompósito (CALLISTER, 2002; REIS et al., 2012).

A argila utilizada tem caráter hidrofóbico e tem sua degradação iniciada em aproximadamente 291°C (MAZUR, 2011).

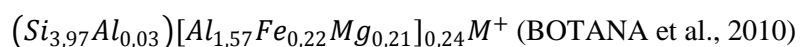
As propriedades físicas desse mineral estão descritas na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 Propriedades Físicas da argila Cloisite® 30 B

Propriedades das partículas da argila utilizada	
Propriedades Físicas	Cloisite® 30 B
Cor	Branca
Densidade (g/cm³)	1,98
Área de superfície, m²/g	750
Tamanho médio da partícula, µm	6

Fonte: Yasmin, Abot e Daniel (2003)

É um montmorilonita natural (MMT) de fórmula estrutural:



4.3.1.3 Nanofibras

A utilização de fibras sintéticas para o reforço de polímeros é uma técnica extensivamente empregada na indústria para a obtenção de materiais com melhor desempenho mecânico; no entanto, a busca por materiais não agressivos ao meio ambiente, o desenvolvimento de compósitos poliméricos envolvendo o emprego de fibras vegetais e polímeros naturais (biopolímero) vêm crescendo cada vez mais (HRISTOV; LACH; GRELLMANN, 2004).

Para um material compósito que utiliza como reforço as fibras, a fase matriz desempenha várias funções. Primeiro, ela liga as fibras entre si e deve agir como transmissora e distribuidora de carga. Deve também proteger as fibras individualmente para evitar danos superficiais, evitando defeitos que podem conduzir a falhas e fragilidade do material. Outra importante função da matriz vem da consequente maciez e plasticidade que normalmente possui, evitando a propagação de trincas de fibra para fibra. Para que as funções da matriz sejam efetivamente concluídas, é essencial que as forças de ligação entre fibra e matriz sejam altas (CALLISTER, 2002).

As nanofibras naturais são adicionadas à matriz polimérica visando melhorar suas propriedades mecânicas e reduzir custos da composição polimérica e/ou a geração de efluentes (MARTINES, 2001). A utilização das fibras vegetais, tais como juta, algodão, sisal, coco e eucalipto como reforço em comparação às cargas inorgânicas possui muitas vantagens, tais como: obtenção de materiais de baixa densidade, menor abrasão durante processamento, altos níveis de preenchimento que resultam em aumento na rigidez, elevado módulo de elasticidade, aumento na durabilidade (TITA; PAIVA; FROLLINI, 2002).

A orientação das fibras entre si, a concentração e distribuição têm grande influência sobre a resistência mecânica nos compósitos. As otimizações na melhoria das propriedades mecânicas são alcançadas quando a distribuição da fibra é uniforme (CALLISTER, 2002).

4.3.1.4 Aditivo plastificante

O aditivo plastificante tem a função de melhorar a flexibilidade, ductilidade e tenacidade do material. Tem a capacidade de diminuir o ponto de fusão, conseqüentemente diminuindo a sua temperatura de transição vítrea (T_g), já que as pequenas moléculas do plastificante ocupam posições entre as grandes

cadeias do polímero, conseqüentemente, aumentando a distância intercadeia reduzindo a ligação intermolecular secundária e diminuindo a cristalinidade do mesmo (CALLISTER, 2002; RAPHAEL, 2006).

O plastificante escolhido foi o polietileno Glicol (PEG) que contém grupos hidroxila, que são responsáveis pelo caráter hidrofílico. Tem como principais características, além da boa solubilidade em água, a solubilidade em alguns solventes como o clorofórmio. É atóxico e apresenta densidades diversas (ANNUNZIATA et al., 2002).

5 MATERIAL E METÓDOS

5.1 Materiais

O biopolímero utilizado como matriz foi o PHBV (polihidroxibutirato-hidroxicvalerato), fornecido pela PHB INDUSTRIAL S/A (Serrana, São Paulo). Nanofibra de celulose (NFC) proveniente do eucalipto, plastificante e argila Cloisite® 30B foram utilizados para estudar uma possível melhoria nas propriedades do biopolímero para aplicação deste em pás de aerogeradores de pequeno porte.

A argila cloisite® 30B foi adquirida na Southern Clay Products (EUA).

As nanofibras de celulose foram produzidas na Unidade Experimental de Painéis de Madeira (UEPAM/ DCF/UFLA) de acordo com metodologia proposta por Tonoli et al. (2012). O Polietileno Glicol (PEG) 1000 e o clorofórmio P.A. foram adquiridos na Merck S.A.

5.2 Métodos

Os biocompósitos de polihidroxibutirato-hidroxicvalerato (PHBV) plastificados com polietileno glicol (PEG) e reforçados com argila montimorilonita (MMT) cloisite® 30B e nanofibra de celulose obtidas de eucalipto (NFC) foram elaborados pelo processo *casting*.

O processo *casting* consiste em, depois da mistura pronta, depositá-la em recipientes (placas de Petri) e aguardar até que essa mistura forme um filme (torne-se sólida) com a evaporação do solvente (clorofórmio). Os tratamentos estão apresentados na tabela 3.

O PHBV e PEG foram adicionados a 100 ml de clorofórmio e a mistura foi aquecida sob agitação constante até atingir a temperatura de 60 °C em frasco

fechado. Após o aquecimento, a mistura foi então mantida ainda sob agitação magnética constante por 10 minutos. Para a obtenção dos biocompósitos PHBV 20, 30, 50, 70 foram adicionados à mistura de PHBV/ PEG, à concentração da argila (MMT) e das nanofibras (NFC) de acordo com a tabela 2. Depois, a mistura foi vertida em placas de Petri (diâmetro de 90 mm) e estas foram cobertas com filmes de PVC para a lenta evaporação do solvente. Passadas 24h de secagem, os biocompósitos foram retirados das placas e mantidos em sacos plásticos de polietileno para as análises posteriores.

Tabela 2 Composição do biopolímero (PHBV), plastificante (PEG), argila (MMT) e NFC utilizada na obtenção de filmes pelo processo *casting*

Biocompósitos	PHBV (g)	% PEG	% MMT	% NFC
PHBV Puro	5	10	0	0
PHBV 20	5	10	20	20
PHBV 30	5	10	30	30
PHBV 50	3	10	50	50
PHBV 70	3	10	70	70

A porcentagem de PEG, MMT e NFC foi calculada em relação à massa do biopolímero PHBV.

De acordo com Araújo (2011) e Avellaneda (1995), as propriedades funcionais dos filmes estão diretamente relacionadas à espessura destes. As amostras de PHBV Puro, PHBV 20 e PHBV 30 foram constituídas utilizando 5 g do biopolímero PHBV, já as amostras PHBV 50 e PHBV 70 possuem 3 g em sua constituição. Os filmes elaborados com 5 g do biopolímero ficaram mais espessos que os filmes elaborados com 3 g, como já se esperava.

5.2.1 Caracterização dos filmes/biocompósitos

As amostras foram caracterizadas através de análises físicas (espessura), análise mecânica (tensão máxima), análise microestrutural (MEV), análise química (EDS) e análises térmicas (DSC/TG). Uma avaliação das características dos materiais obtidos foi realizada e estudou-se o potencial da utilização destes em pás de aerogeradores de pequeno porte.

5.2.1.1 Espessura

A espessura dos biocompósitos foi medida com um micrômetro externo analógico de escala 0 a 25 mm e com resolução 0,01 mm (Digimess, Brasil), considerando-se a espessura dos biocompósitos como uma média entre as leituras de três repetições com os resultados expressos em milímetros (FARIA; VERCELLHEZE; MALI, 2012). A espessura dos filmes está diretamente relacionada às propriedades mecânicas associadas a eles (ARAÚJO, 2011; AVELLANEDA, 1995).

5.2.1.2 Caracterização mecânica

A tensão máxima foi determinada de acordo com método padrão ASTM D 882-02 (ASTM INTERNATIONAL, 2002) utilizando-se texturômetro TA.XT2 Plus (Stable Micro System, Reino Unido), com o tamanho da célula de carga de 50 kg. Os biocompósitos analisados foram cortados em forma de fita com 80 mm de comprimento e 20 mm de largura.

Os parâmetros utilizados durante as análises foram: velocidade pré-teste de 0,8 mms-1, velocidade de teste 0,8 mms-1, velocidade pós-teste 10,0 mms-1. A *probe* utilizada para o teste de resistência à tração foi A/TG (Tensile Grips),

com distância entre as garras de 50 mm. A tensão máxima na ruptura foi calculada fazendo-se a razão entre a força máxima e a área de secção transversal do biopolímero (espessura x largura), conforme a equação 4.

$$\sigma = F/A \quad (4)$$

Em que σ representa a tensão máxima, F a força máxima (N) e A, a área seccional inicial do biopolímero (mm²).

A caracterização mecânica dos filmes é de extrema importância uma vez que se estuda o potencial de utilização deste biocompósito em pás de aerogeradores de pequeno porte e estes devem possuir boas propriedades mecânicas.

5.2.1.3 Caracterização microestrutural

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite uma análise da morfologia da superfície (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; SCHAFFAZICK, 2003).

Foram obtidas imagens dos biocompósitos seguindo a metodologia proposta por Bengtsson, Koch e Gatenholm (2003). As amostras foram congeladas em nitrogênio líquido, em seguida, quebradas em pedaços de aproximadamente 2 mm de lado e fixados na secção transversal, utilizando fita adesiva de carbono dupla face em *stubs* e banhadas com ouro (metalizador SCD 050 – Balzers Union, Alemanha). Os biocompósitos foram então analisados em microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL JSM 6510 LV a 10 kV.

5.2.1.4 Caracterização química

As amostras foram analisadas com microscópio eletrônico de varredura acoplado à espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Estas foram congeladas em nitrogênio líquido e quebradas com o auxílio de um bisturi, fixadas em *stubs* e banhadas com carbono (metalizador SCD 050 – Balzers Union, Alemanha). Depois foram analisadas utilizando o microscópio JEOL JSM 6510 LV com voltagem de 10 KV e 20 KV. Com a espectroscopia de energia dispersiva é possível identificar os elementos químicos presentes no biopolímero.

5.2.1.5 Caracterização térmica

A caracterização térmica dos biocompósitos foi determinada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) usando-se o aparelho Model DSC 60A, Shimadzu, Germany. Com o gráfico de fluxo de calor em função da temperatura foi possível obter a temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão e o grau de cristalinidade. A temperatura de transição vítrea (T_g), de acordo com a literatura, encontra-se abaixo de 30°C, aproximadamente 2,5°C para a matriz de PHBV. Sendo assim, não foi possível encontrar a T_g , pois a análise iniciou-se em 30°C (CASARIN, 2010; PELLICANO, 2008).

A temperatura de fusão e a entalpia de fusão foram calculadas considerando o ponto mínimo e a área do pico endotérmico da curva de aquecimento. O grau de cristalinidade do PHBV nos filmes PHBV Puro, PHBV 20, PHBV 30, PHBV 50 e PHBV 70 foi estimado considerando a entalpia de fusão e massa de PHBV presente na amostra de acordo com a equação 5.

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{W_{PHBV} \Delta H_f^\circ} \times 100 \quad (5)$$

Sendo X_c o grau de cristalinidade da amostra, ΔH_f , o calor de fusão W_{PHBV} , a fração de massa do PHBV e ΔH_f° o calor de fusão do polímero 100% cristalino. Para este trabalho foi adotado como referência o calor de fusão do PHBV 100% cristalino ($\Delta H_f^\circ = 146$ J/g (CHENG; SUN, 2009; GUNARATNE; CHRISTENSEN; NORDMAN, 2005)).

O efeito da cristalinidade tem forte influência sobre a taxa de absorção de água pelo biopolímero. As moléculas de água atingem primeiramente as regiões amorfas do material, penetrando e se difundindo. Após uma degradação considerável da parte amorfa, inicia-se a degradação nos domínios cristalinos. Wang et al. (2005) comprovam que os esferulitos do PHBV diminuíram de tamanho quando adicionou-se MMT, através da diminuição no grau de cristalinidade em função do aumento de conteúdo de argila.

A análise térmica diferencial (DTA) usada para determinar a perda de massa foi realizada por meio da análise termogravimétrica (Model DTG – 60H, Shimadzu, Germany). Foram utilizados aproximadamente 2 mg de cada biocompósitos. Para a realização das análises, eles foram cortados em pequenos pedaços. As amostras foram colocadas em cadinhos e a referência utilizada foi o cadinho vazio. Ambas as análises utilizaram o fluxo de nitrogênio a 50 mL por minuto e uma taxa de aquecimento de 10°Cmin^{-1} , de 30°C a 200°C , para o DSC e de 30°C a 300°C , para a TG.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização mecânica

Na Tabela 3 estão apresentados os valores de espessura e tensão máxima dos biocompósitos de PHBV puro e com adição de MMT e NFC.

Tabela 3 Espessura e tensão máxima na ruptura dos biocompósitos de PHBV reforçados MMT e NFC

Biocompósitos**	Espessura (mm)*	Tensão máxima (Mpa)*
PHBV Puro	0,20 ± 0,060	14,32 ± 1,10
PHBV 20	0,23 ± 0,023	12,06 ± 0,08
PHBV 30	0,24 ± 0,045	5,98 ± 2,75
PHBV 50	0,12 ± 0,060	6,64 ± 2,57
PHBV 70	0,12 ± 0,062	7,70 ± 1,27

*Média e desvio de 3 repetições

** Biocompósito PHBV Puro: 5g de PHBV + 10% PEG

PHBV 20: 5g de PHBV + 10% PEG + 20% NFC + 20% MMT

PHBV 30: 5g de PHBV + 10% PEG + 30% NFC + 30% MMT

PHBV 50: 3g de PHBV + 10% PEG + 50% NFC + 50% MMT

PHBV 70: 3g de PHBV + 10% PEG + 70% NFC + 70% MMT

A inserção de NFC e MMT foi feita para uma melhoria das propriedades mecânicas e térmicas das amostras. E, para que isso ocorra, é necessária uma forte interação entre reforço e matriz (PIERIN, 2005). A dispersão homogênea dos componentes faz com que haja melhorias na interface carga-matriz, que está associada positivamente nas propriedades mecânicas do biocompósito constituído (MALI et al., 2002). No biocompósito PHBV 20, em que há aglomerados em escala microscópica, pode-se notar um valor de tensão máxima duas vezes maior que PHBV 30. Quando comparado ao PHBV Puro, o PHBV 20 sofre uma pequena redução em seu valor de tensão máxima, por haver estes aglomerados mencionados acima em PHBV 20.

A tensão máxima sofreu diminuição significativa com a inserção de NFC e MMT para os biocompósitos PHBV 30, PHBV 50 e PHBV 70. O motivo para essa diminuição considerável pode ter sido a formação de aglomerados. E aglomerados formam imperfeições, as quais geram uma deficiência na interação matriz e reforço. Nas imagens a seguir (Figura 13), é possível observar aglomerados formados em diversas regiões de cada amostra.

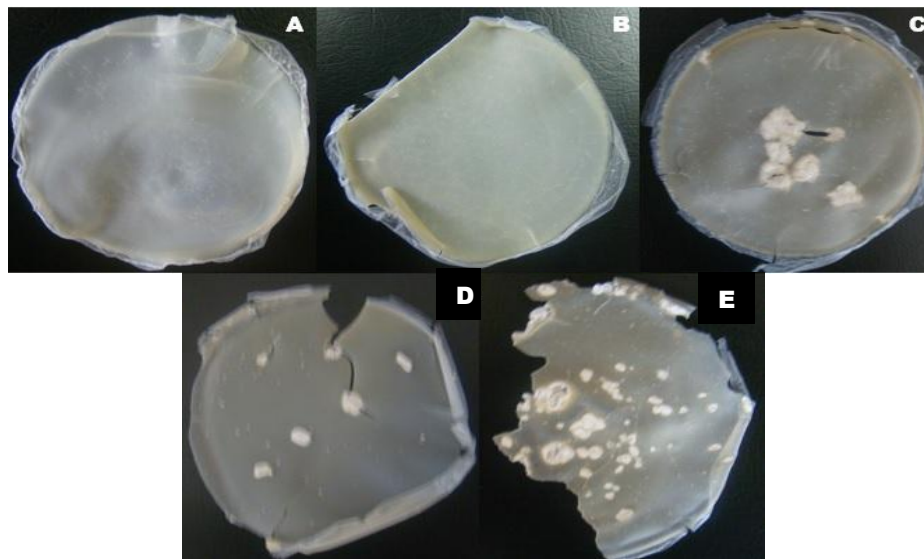


Figura 13 fotografias dos biocompósitos: (A) PHBV Puro, (B) PHBV 20, (C) PHBV30, (D) PHBV 50 e (E) PHBV 70

Essa não homogeneidade das amostras gera uma diferença entre os biocompósitos obtidos, fazendo com que os desvios calculados para a tensão máxima sofram alterações que superam em 10% da média encontrada. A irregularidade apresentada na composição dos biocompósitos comprometeu as características físicas do material, o que é possível comprovar na observação nas micrografias obtidas (Figuras 14 e 15).

6.2 Microscopia eletrônica de varredura

As análises das superfícies de fratura dos biocompósitos permitiram a observação da interação e dispersão das partículas na matriz do biopolímero PHBV (Figuras 14 e 15). Mali et al. (2002) afirmam que uma matriz homogênea e compacta dos biocompósitos é um indicador da integridade estrutural e, conseqüentemente, de boas propriedades mecânicas. A Figura 14 (A) mostra a superfície de fratura das amostras de PHBV Puro, de forma homogênea, compacta e sem espaços vazios ou poros. Estas características são altamente influenciadas pelo método utilizado na fabricação. Com o método utilizado neste trabalho, *casting*, não foi possível conseguir biocompósitos homogêneos, podendo ser comprovado através das figuras (14B, 14C, 15A e 15B) onde fica evidente a presença de regiões em que a dispersão não foi uniforme e, há formação de poros, espaços vazios e aglomerados, o que gera uma estrutura mais frágil, em concordância com as afirmações de Mali et al. (2002). Com o aumento da concentração das nanopartículas adicionadas, há um aumento das falhas e, conseqüentemente, uma diminuição da resistência do material, que pode ser comprovada através da observação da tabela 3 acima que indica a tensão máxima na ruptura dos biocompósitos estudados.

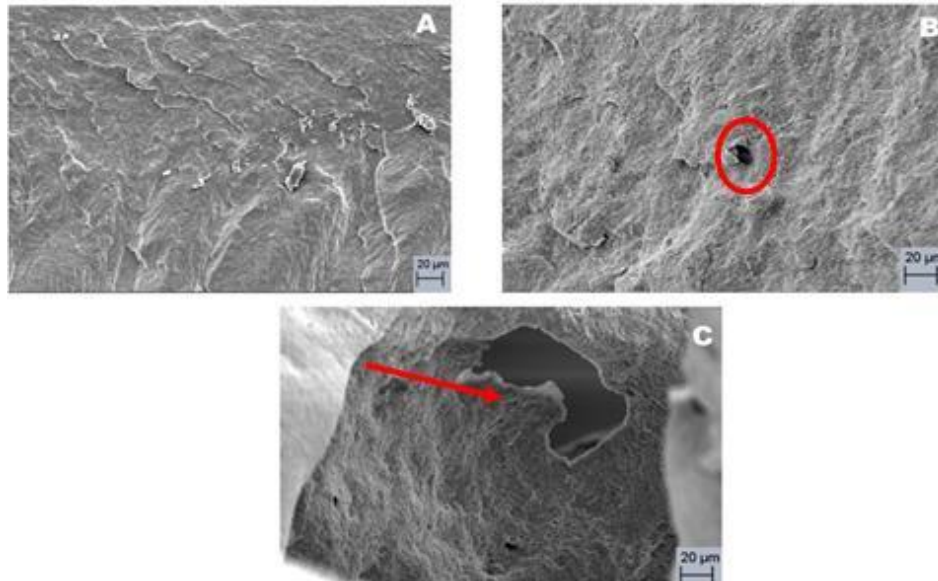


Figura 14 Micrografias dos biocompósitos de PHBV reforçados com argila e nanofibra obtidos em microscópio eletrônico de varredura (A) PHBV Puro, (B) PHBV 20, (C) PHBV 30

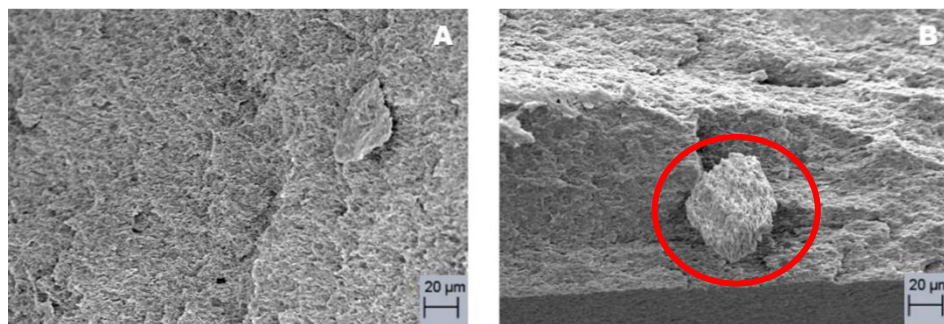


Figura 15 Micrografias dos biocompósitos de PHBV reforçados com argila e nanofibra obtidos em microscópio eletrônico de varredura (A) PHBV 50, (B) PHBV 70

6.3 Espectroscopia de energia dispersiva

A seguir, na tabela 4 estão indicadas as fórmulas estruturais dos componentes adicionados ao PHBV na elaboração dos biopolímeros para a comparação com os elementos detectados através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) nas Figuras 16 e 17.

Tabela 4 Fórmulas estruturais da argila montmorilonita (MMT), da nanofibra de celulose(NFC) e do polietileno glicol (PEG) utilizados na elaboração dos biocompósitos

Material	Fórmula Estrutural
<i>Argila Cloisite® 30B (MMT)</i>	$(Si_{3,97}Al_{0,03})[Al_{1,57}Fe_{0,22}Mg_{0,21}]_{0,24}M^+$
<i>Nanofibra de celulose (NFC)</i>	$(C_6H_{10}O_5)_n$
<i>Polietileno glicol (PEG)</i>	$HO(C_2H_4O)_n C_2H_4OH$

Fonte: Botana et al. (2010), Polietileno... (2015) e Wang et al. (2003)

A análise química encontrada através de EDS no biocompósito PHBV Puro aponta a grande concentração de oxigênio e carbono que é previsível, pois eles fazem parte da composição do biopolímero e também do plastificante (PEG) utilizados. Já as análises detectadas da amostra PHBV 20, Figura 16B, mostram uma variação de sinais emitidos pelos elementos quando se comparam dois pontos distintos na mesma amostra. É possível notar ainda que, no biocompósito de PHBV 20 há um aglomerado que, de acordo com os sinais detectados, indica que existe neste ponto a presença dos elementos químicos constituintes da argila montmorilonita utilizada, (Cloisite® 30B). Detecta-se no PHBV 30, analisando a morfologia da Figura 16C, que existe uma heterogeneidade entre dois pontos desta amostra. O que é comprovado através da diferença de sinais emitidos nestes pontos. No segundo gráfico da Figura 16C, foi detectada a presença de magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si) e ferro (Fe) que são provenientes da argila. Já no primeiro gráfico, a análise

mostra somente sinais baixos de Al e Si. Confirmando que não houve uma dispersão uniforme das partículas utilizadas, o que pode ser observado nas imagens da Figura 13.

Através da análise da microestrutura da Figura 17 é possível perceber em (17A e 17B) alguns aglomerados e também a existência de poros, indicando uma estrutura frágil. Como era de se esperar, a análise química indicou a presença dos elementos constituintes da argila e, reiterando os problemas na dispersão, os sinais detectados de uma mesma amostra diferem quando se analisam dois pontos distintos. Analisando a Figura 17 acima, obtida através de MEV/EDS, é possível perceber que em uma mesma amostra quando se compara dois pontos distintos, há uma diferença perceptível na dispersão da matéria-prima utilizada.

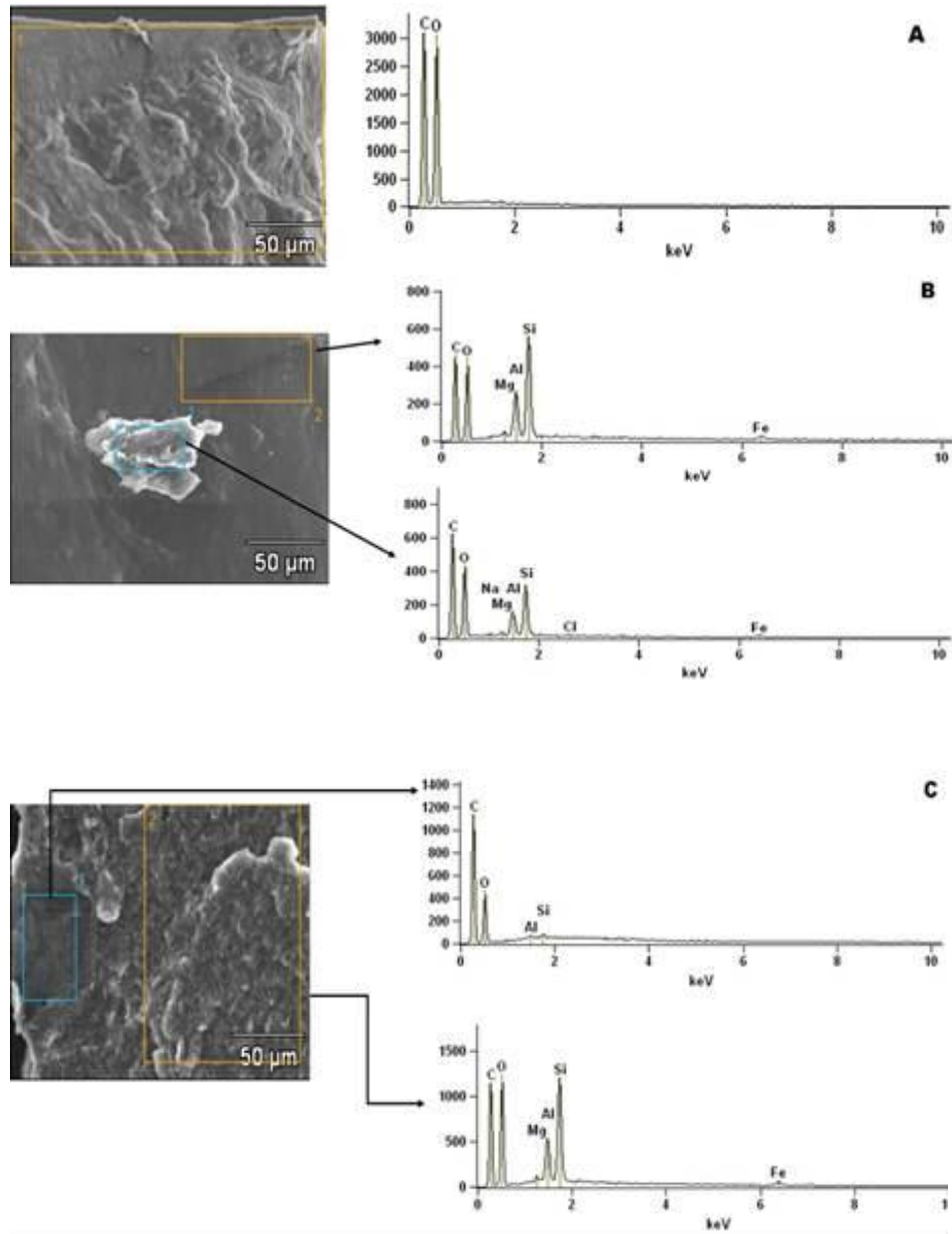


Figura 16 Micrografias MEV e espectros de energia dispersiva (EDS) dos biocompósitos (A) PHBV Puro, (B) PHBV 20, (C) PHBV 30

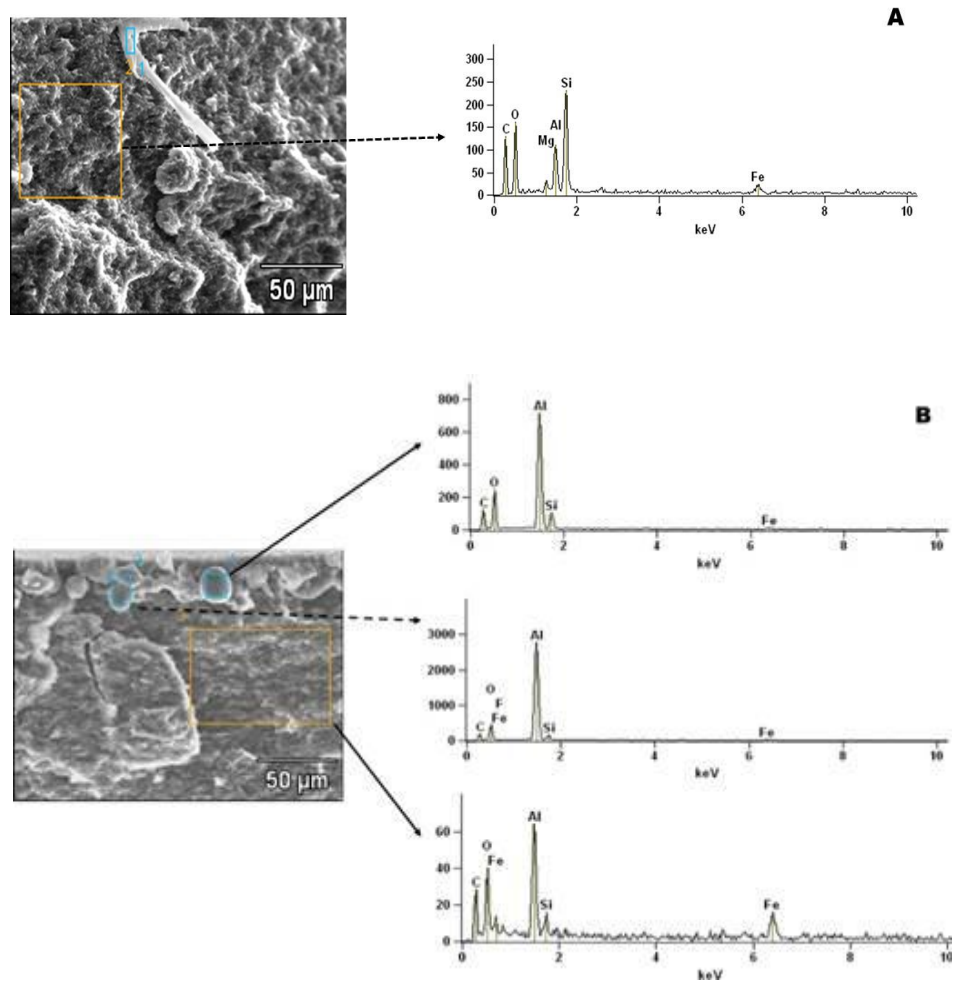


Figura 17 Micrografias MEV e espectros de energia dispersiva (EDS) dos biocompósitos (A) PHBV 50 e (B) PHBV 70

6.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

No gráfico 1 são mostradas as curvas endotérmicas DSC para os biocompósitos de matriz PHBV durante o aquecimento de 30° até 300°C. Observa-se que os biocompósitos apresentam um comportamento térmico muito próximo de amostras com PHBV puro de Reis et al. (2008). Este resultado nos

indica que as nanopartículas adicionadas não causaram alterações tão significantes no comportamento térmico das amostras no intervalo de temperatura antes mencionado.

O PHBV Puro, que contém PHBV e PEG hidrofílico, indicou um valor de temperatura de fusão (T_f) de aproximadamente 165°C , menor que a temperatura de fusão do PHBV, indicada por 175°C de acordo com Avella e Martuscelli (1988). Este resultado é esperado, uma vez que a inserção do plastificante diminui a hidrofobia do biocompósito devido à separação das cadeias, consequentemente diminuindo as forças intermoleculares existentes (MANO, 2004).

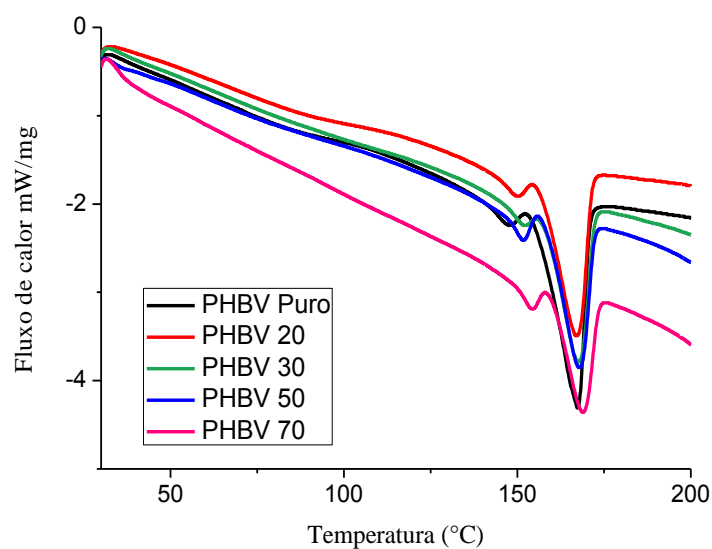


Gráfico 1 Fluxo de calor (mW/mg) versus Temperatura ($^\circ\text{C}$) para os biocompósitos PHBV Puro, PHBV 20, PHBV 30, PHBV 50 e PHBV 70

No gráfico 1 podem ser identificados os picos de fusão para cada uma das amostras analisadas. A temperatura de transição vítrea não é encontrada no gráfico, pois de acordo com Casarin (2010) e Pellicano (2008), o valor da transição vítrea (T_g) para o PHBV encontra-se próxima de $2,5^\circ\text{C}$, como a análise iniciou a partir dos 30°C , não foi possível identificá-la. A partir da entalpia de fusão foi determinado o grau de cristalinidade dos biocompósitos. O grau de cristalinidade pode ser calculado pela razão entre o calor de fusão encontrado e o calor de fusão de referência multiplicado pela fração de massa do PHBV da amostra.

Na tabela 5, a seguir, encontram-se os valores para entalpias de fusão (ΔH_f) temperatura de fusão (T_f) e cristalinidade (X_c) dos biocompósitos.

Tabela 5 Resultados do DSC dos biocompósitos

<i>Biocompósitos</i>	T_f ($^\circ\text{C}$)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
<i>PHBV Puro</i>	$165,36^\circ\text{C} \pm 0,07$	57,34	39,27
<i>PHBV 20</i>	$165,75^\circ\text{C} \pm 0,06$	47,37	32,44
<i>PHBV 30</i>	$166,48^\circ\text{C} \pm 0,05$	45,80	31,37
<i>PHBV 50</i>	$166,86^\circ\text{C} \pm 0,04$	43,66	29,90
<i>PHBV 70</i>	$168,05^\circ\text{C} \pm 0,03$	31,24	21,39

Em função do acréscimo do conteúdo de argila houve uma diminuição no grau de cristalinidade das amostras, que está de acordo com os resultados obtidos por Wang et al. (2005). Pavlidou e Papaspyrides (2008) afirmam que a incorporação de argila a uma matriz polimérica geralmente tende a aumentar a estabilidade térmica, uma vez que a argila tem temperatura inicial de degradação elevada quando comparada a da matriz PHBV. Porém, ao contrário dos resultados esperados para estes biocompósitos, não se observaram modificações significativas na temperatura de fusão das amostras, isto devido aos aglomerados

existentes nos biocompósitos. A estabilidade térmica não foi alterada com a incorporação de MMT.

6.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Abaixo o gráfico 2 está representando a perda de massa em função da temperatura para os biocompósitos PHBV Puro, PHBV 20 e PHBV 30. Quando se comparam as perdas de massa das amostras, o PHBV Puro tem maior perda em relação ao PHBV 20 e PHBV 30, já que este possui em sua matriz PHBV adição somente de PEG. No gráfico 3, percebe-se uma degradação praticamente total do PHBV Puro. Nas amostras PHBV 20 e PHBV 30 nota-se a degradação referente ao PHBV e às NFC, uma vez que possuem temperaturas de degradação no intervalo analisado. Nessas amostras houve também a adição de MMT, que possui temperatura de degradação iniciada em, aproximadamente 291°C; conforme mencionado por Mazur (2011). Temperatura essa, bem próxima àquela do fim de observação deste trabalho. Logo, pode-se afirmar que a MMT utilizada praticamente não sofreu degradação durante o aquecimento, sendo assim, as amostras que contêm maior concentração deste mineral registram menor perda de massa.

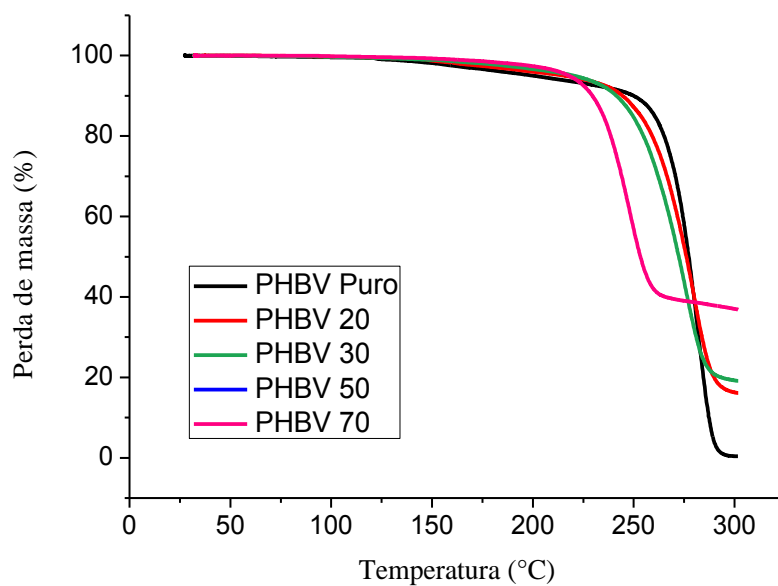


Gráfico 2 Perda de massa (%) x Temperatura (°C) para os biocompósitos PHBV Puro, PHBV 20, PHBV 30, PHBV 50 e PHBV 70

Observa-se no gráfico 2 que o PHBV Puro (com adição de PEG) teve sua temperatura de início de degradação próxima de 255°C e temperatura final em 298°C aproximadamente, e durante este intervalo com perda praticamente total de massa, como indicado em trabalhos anteriores de Santos (2013) e Silva (2012). Pode-se perceber, analisando o gráfico DTG, gráfico 3, que a diferença de concentração de MMT e NFC não trouxe mudanças significativas para os valores de temperatura de degradação para as amostras PHBV 20 e PHBV 30 e para PHBV 50 e PHBV 70.

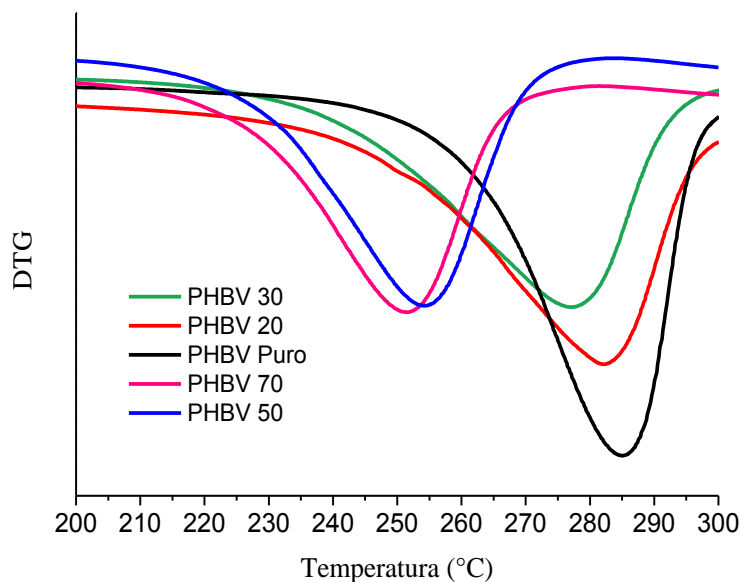


Gráfico 3 Curva DTG em função da temperatura para os biocompósitos PHBV Puro, PHBV 20 e PHBV 30

Analisando os biocompósitos em que foram adicionados argila (MMT) e nanofibras (NFC), nota-se, conforme as curvas DTG do gráfico 3, que a temperatura de início de perda de massa para o PHBV 20 quando comparada com PHBV 70 é maior, isto significa que, com a incorporação de nanopartículas, os biocompósitos apresentam menor estabilidade térmica. Essa ocorrência pode ser devido à adição de nanofibras, Tonolli et al. (2012) afirmam que a degradação térmica dos cristais de celulose ocorre a temperaturas mais baixas (180°C e 230°C) e o aumento de concentração de NFC e MMT levou à redução da temperatura inicial de perda de massa.

Com os resultados obtidos a partir dos gráficos de perda de massa e DTG em função da temperatura foi possível montar, para o intervalo analisado, a

tabela 6 com valores da temperatura de degradação de início e fim e sua respectiva perda de massa.

Tabela 6 Valores de T_{onset} (temperatura de início de degradação), T_{endset} (temperatura final de degradação), $T_{\text{máx}}$ (temperatura máxima no pico) e perda de massa

<i>Biocompósitos</i>	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	$T_{\text{náx}}$	Perda de massa (%)
<i>PHBV Puro</i>	255	300	277,5	92
<i>PHBV 20</i>	245	300	272,5	78
<i>PHBV 30</i>	245	300	272,5	73
<i>PHBV 50</i>	210	275	242,5	66
<i>PHBV 70</i>	210	275	242,5	59

Vale ressaltar que, com a adição e aumento da concentração das nanopartículas MMT e NFC, os biocompósitos sofrem uma redução da temperatura de início de degradação além de ter uma perda de massa reduzida. Sabendo que, de acordo com Mazur (2011), as temperaturas iniciais para degradação da MMT utilizada e do PEG são 291°C e 380°C, respectivamente, pode-se afirmar que a porcentagem ainda existente de massa corresponde a MMT e PEG, uma vez que a análise obtida neste trabalho tem fim em 300°C, e está bem próxima do início da degradação destes materiais mencionados.

7 CONCLUSÃO

Como mencionado anteriormente, o presente trabalho estudou as características de biocompósitos obtidos a partir do PHBV juntamente com argila cloisite® 30B (MMT) e reforçados com nanofibras de celulose (NFC) de eucalipto para a constituição de pás de aerogeradores de pequeno porte.

As análises dos biopolímeros utilizando PHBV como matriz indicam que não houve dispersão da maneira esperada devido ao processo de fabricação utilizado. Desta forma, a má dispersão de MMT e NFC comprometeu as características físicas, estruturais e térmicas do biopolímero constituído. As propriedades mecânicas foram altamente influenciadas. Com o acréscimo das nanopartículas de argila e nanofibras houve uma redução bem considerável no valor da tensão máxima para as diversas concentrações, aumentou-se a concentração e, conseqüentemente diminuiu o valor da tensão máxima. O fator determinante para esta redução significativa foi a não esfoliação/delaminação da argila combinada à não dispersão uniforme das nanofibras.

Através das análises MEV foi possível comprovar que não houve dispersão uniforme das partículas. Ficou evidente a formação de aglomerados e regiões onde apareceram buracos e poros, indicando esta falta de uniformidade na distribuição da fase matriz e dispersa. As regiões escolhidas para análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) indicaram sinais diferentes para a mesma amostra. Ainda comprovou-se a existência de um aglomerado de MMT em meio à matriz de PHBV, corroborando os resultados anteriormente citados.

Devido à presença de plastificante, que diminui as forças intermoleculares das partículas, foi observada uma diminuição da temperatura de fusão dos biocompósitos em comparação à temperatura de fusão para o PHBV como descrita na literatura. Já para as diversas concentrações de MMT e NFC não houve uma alteração significativa quando se compara uma com a outra.

De acordo com a proposta inicial deste trabalho, a utilização deste biocompósito na fabricação de pás de aerogeradores de pequeno porte foi feita através de análises para testar a viabilidade desta possibilidade. Com os resultados obtidos, constata-se que o objetivo do trabalho não foi alcançado. As pás de aerogeradores de pequeno porte estão sujeitas às forças de sustentação e forças de arrasto que exigem propriedades mecânicas bem definidas além da leveza necessária para a eficiência do funcionamento. Através do processo *casting* não foi possível obter misturas homogêneas, o que comprometeu os resultados obtidos.

Em trabalhos futuros, pode-se obter biocompósitos fabricados por outro processo que permita a dispersão total das nanopartículas, tendo como resultado um material homogêneo, adequado para o fim que se destina. Pode-se também testar a possibilidade da combinação de dois ou mais materiais na fase matriz, obtendo blendas, podendo resultar em materiais mais resistentes.

REFERÊNCIAS

ABREU, Y. V.; OLIVEIRA, M. A. G.; GUERRA, S. M. G. **Um resumo da história da indústria da energia elétrica: energia: sociedade e meio ambiente.** Málaga: Eumed.Net, 2010. 175 p.

AMARANTE, O. A. C. et al. **Atlas do potencial eólico brasileiro.** Brasília: MME, 2001. 45 p.

ANADÃO, P. et al. Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompósitos polímero/argila e tendências para o futuro. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, n. 5, p. 443-452, 2011.

ANNUNZIATA, O. et al. Effect of polyethylene glycol on the liquid-liquid phase transition in aqueous protein solutions. **PNAS**, Washington, v. 99, n. 22, p. 14165-14170, Oct. 2002.

ARAÚJO, R. **Análise numérica do comportamento mecânico de um filme [(Cr_{1-x}Al_x)N] durante o ensaio de dureza com penetrador esférico.** 2011. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de São João Del Rei, São João Del Rei, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA EÓLICA. **Nosso setor.** Disponível em: <<http://www.portalabeeolica.org.br/index.php/nosso-setor.html>>. Acesso em: 12 maio 2014.

ASTM INTERNATIONAL. **D882-02:** standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. West Conshohocken, 2002. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em: 10 nov. 2014.

AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E. Poly-D-(-)(3-hydroxybutyrate)/poly (ethylene oxide) blends: phase diagram, thermal and crystallization behavior. **Polymer**, Tokyo, v. 29, n. 10, p. 1729-1920, Oct. 1988.

AVELLANEDA, C. A. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅.** 1995. 96 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

BENGTSSON, M.; KOCH, K.; GATENHOLM, P. Surface octanoylation of high-amylose potato starch films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 54, n. 1, p. 1-11, 2003.

BOTANA, A. et al. Effect of modified montmorillonite on biodegradable PHB nanocomposites. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 47, n.3/4, p. 263-270, Feb. 2010.

BP GLOBAL. **BP statistical review of world energy**. Disponível em: <<http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/statistical-review-2014/BP-statistical-review-of-world-energy-2014-full-report.pdf>>. Acesso em: 26 jan. 2015.

BRASIL. **Plano decenal de expansão de energia 2022**. Brasília: MME/EPE, 2013. 384 p.

BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de energia elétrica no Brasil**. 3. ed. Brasília, 2008. 236 p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Plano nacional de energia 2030**. Brasília, 2007. 412 p.

BRONZATTI, F. L.; IAROZINSKI NETO, A. Matrizes energéticas no Brasil: cenário 2010-2030. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 28., 2008, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABEPRO, 2008. 1 CD-ROM.

BUENO, S.M.; GARCIA-CRUZ, C.H. Influência do tempo de fermentação e presença de sais na reologia do caldo de fermentação de uma bactéria do gênero *Pseudomonas* isolada do solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 17., 2000, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2000. p. 338-341.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. New York: J. Wiley, 2002. 844 p.

CARLI, L. N. **Nanocompósitos poliméricos biodegradáveis à base de Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)**. 2012. 133 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CASARIN, S. A. **Blendas de PHBV e PCL para uso em dispositivos de osteossíntese**. 2010. 187 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

ÇENGEL, Y. A.; CIMBALA, J. M. **Mecânica dos fluidos: fundamentos e aplicações**. São Paulo: McGraw-Hill Interamericana do Brasil, 2007. 820 p.

CESARETTI, M. A. **Análise comparativa entre fontes de geração elétrica segundo critérios socioambientais e econômicos**. 2010. 138 p. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do ABC, Santo André, 2010.

CHEN, G. Q.; WU, Q. The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. **Biomaterials**, Surrey, v. 26, n. 33, p. 6565-6578, 2005.

CHENG, M. L.; SUM, Y. M. Relationship between free volume properties and structure of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) membranes via vários crystallization conditions. **Polymer**, Tokyo, v. 50, p. 5298-5307, 2009.

CHOI, W. et al. Preparation and characterization of polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-organoclay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 90, n. 2, p. 520-525, Oct. 2003.

CIMINELLI, V. S. T. et al. **Materiais avançados 2010-2022**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. 360 p.

COSTA, C. V. **Políticas de promoção de fontes novas e renováveis para geração de energia elétrica**. 2006. 249 p. Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

DIAS, M. S. C. Shell solar: eletrificação rural e desenvolvimento sustentável. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas. **Proceedings...** Campinas: Shell Brasil, 2000. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022000000100048&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 25 mar. 2014.

DU, G. C. et al. Feeding strategy of propionic acid for production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with *Ralstonia eutropha*. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 8, n. 2, p. 103-110, 2001.

CENTRAIS ELÉTRICAS BRASILEIRAS. **Como a energia elétrica é gerada no Brasil**. Disponível em:

<<http://www.eletronbras.com/elb/natrilhadaenergia/energia-eletrica/main.asp?View={61D475A6-BBFC-41CE-98E3-2BA4FD90DB2F}>>. Acesso em: 19 jan. 2015a.

CENTRAIS ELÉTRICAS BRASILEIRAS. **Linha do tempo da energia**.

Disponível em: <<http://www.eletronbras.com/elb/services/eletronbras/trilhaenergia/pdfs/linha-do-tempo-da-energia.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2015b.

CENTRAIS ELÉTRICAS BRASILEIRAS. **Proinfa**. Disponível em:

<<http://www.eletronbras.com/elb/data/Pages/LUMISABB61D26PTBRIE.htm#Dados%20de%20gera%C3%A7%C3%A3o%20das%20CGEE%20participantes%20do%20PROINFA%20-%202006-2013>>. Acesso em: 12 maio 2014.

FALCONE, D. M. B. **Influência da incorporação de poli(ácido láctico) - PLA, de pó de madeira e outros aditivos no comportamento físico-mecânico do Poli(hidroxibutirato) - PHB**. 2004. 200 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

FARIA, F. de O.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Physical properties of biodegradable films based on cassava starch, polyvinyl alcohol and montmorillonite. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 487-492, 2012.

FERREIRA, K. C.; BUTTERBY, R. A energia eólica como alternativa sustentável para o Centro-Oeste. **Conjuntura Econômica**, Goiânia, v. 10, p. 38, 2009.

GASCH, R. **Windkraftanlagen**. Teubner: Teubner Verlag, 2007. 569 p.

GAYA, M. S.; FURTADO, A. T. **A liderança do Brasil em fontes energéticas renováveis: uma visão de longo prazo**. Disponível em:

<<http://pt.scribd.com/doc/38424336/a-lideranca-do-brasil-em-fontes-energeticas-renovaveis-uma-visao-de-longo-prazo#scrib>>. Acesso em: 11 fev. 2014.

GERTHSEN, C. E.; VOGEL, H. **Physik**. Berlin: Springer Verlag, 1993. 1269 p.

GLOBAL WIND ENERGY COUNCIL. **Annual market update 2013**.

Brussels: GWEC, 2013. 80 p.

GUNARATNE, C.; CHRISTENSEN, K.; NORDMAN, B. Managing energy consumption costs in desktop pcs and lan: switches with proxying, split TCP connections, and scaling of link speed. **Internatioanl Journal of Network, Management**, New York, v. 15, n. 5, p. 297-310, 2005.

GUNNING, M. A. et al. Mechanical and biodegradation performance of short natural fibre polyhydroxybutyrate Composites. **Polymer Testing**, Essex, v. 32, n. 6, p. 1603-1611, Dec. 2013.

HRISTOV, V.N.; LACH, R.; GRELLMANN, W. Impact fracture behavior of modified polypropylene/wood fiber composites. **Polymer Testing**, Essex, v. 23, n. 5, p. 381-389, Aug. 2004.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World energy outlook 2014 factsheet**. Paris, 2014. 5 p.

JONES, R. M. **Mechanics of composite materials**. Washington: McGraw Hill Books, 1975. 538 p.

MALI, S. et al. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 50, n. 4, p. 379-386, Dec. 2002.

MANO, E. B. **Química experimental de polímeros**. São Paulo: E. Blucher, 2004. 344 p.

MARTINES, M. A. **Fibras de sisal: mercerização, acetilação e aplicação em compósitos de borracha de pneu triturado**. 2001. 85 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

MARTINS, F. R.; GUARNIERI, R. A.; PEREIRA, E. B. O aproveitamento da energia eólica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Porto Alegre, v. 30, n. 1, p. 1-13, 2008.

MAZUR, L. P. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de poli(L-ácido láctico) e diferentes argilas organofílicas**. 2011. 133 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2011.

MELO, J. D. D. et al. A biodegradable composite material based on polyhydroxybutyrate (PHB) and carnaúba fibers. **Composites: Part B**, Kidlington, v. 43, n. 7, p. 2827-2835, Oct. 2012.

MUNSON, B. R.; YOUNG, D. F.; OKIISHI, T. H. **Fundamentos da mecânica dos fluídos**. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2004. 584 p.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, São Paulo, v.54, n. 330, p. 213-226, abr./jun. 2008.

PAN, H.; CHEN, D. Preparation and characterization of waterborne polyurethane/attapulgitite nanocomposites. **European Polymer Journal**, New York, v. 43, n. 9, p. 3766-3772, Sept. 2007.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, Emlsford, v. 33, n. 12, p. 1119-1198, Dec. 2008.

PELLICANO, M. **Desenvolvimento e caracterização de blendas PHBV/ECOFLEX® e suas modificações com amidos**. 2008. 156 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

PIERIN, I. **Estudo de estabilidade de perfis pultrudados de materiais PRFV**. 2005. 181 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

POLIETILENOGLICOL 6000. Disponível em:
<<http://cosmoquimica2.tempsite.ws/waUpload/00229920101519.pdf>>. Acesso em: 26 jan. 2015.

PRODUÇÃO de biopolímeros. Disponível em:
<http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_grad/trabalhos_grad_2006-1/pha.pdf>. Acesso em: 5 fev. 2014.

RAPHAEL, E. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amidos de mandioca: nativo, acetilado e oxidado - acetilado**. 2006. 123 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2006.

REIS, E. C. C. et al. Desenvolvimento e caracterização de membranas rígidas, osteocondutoras e reabsorvíveis de polihidroxibutirato e hidroxiapatita para regeneração periodontal. **Polímeros**, São Carlos. v. 22, n. 1, p. 73-79, 2012.

REIS, K. C. et al. Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/maize starch blend films. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 89, n. 4, p. 361-369, Dec. 2008.

RIOS, A. S. **Estudo do envelhecimento acelerado de materiais compósitos revestidos com poliuretano aplicados em aerogeradores**. 2012. 164 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

ROMARIZ, L. A. **Dano em placas laminadas devido ao impacto a baixas velocidades**. 2008. 165 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

ROSA, L. P. Geração hidrelétrica, termelétrica e nuclear. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 21, n. 59, p. 39-58, 2007.

SANTOS, M. C. **Nanocompósitos de PHB e argilomineral montmorilonita contendo interfaces responsivas a estímulos externos**. 2013. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SCHAFFAZICK, S. R. et al. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 5, p. 726-737, 2003.

SHAH, D. U. Natural fibre composites: comprehensive Ashby-type materials selection charts. **Materials and Design**, Surrey, v. 62, p. 21-31, Oct. 2014.

SILVA, E. R. P. da. **Formulação e caracterização de um nanocompósito polimérico eco-amigável**. 2012. 101 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2012.

SILVA, L.F. et al. Produção biotecnológica de poli-hidroxicanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1732-1743, 2007.

SIMAS, M.; PACCA, S. Energia eólica, geração de empregos e desenvolvimento sustentável. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 27, n. 77, p. 99-116, 2013.

SINGH, S. et al. Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic. **Composites**, Kidlington, v. 39, n. 5, p. 875-886, May 2008.

TAYLOR, D. Wind energy. In: _____. **Renewable energy: power for a sustainable future**. 2nded. New York: The Open University, 2004. p. 244-296.

TERCIOTE, R. **Eficiência energética de um sistema eólico isolado**. Disponível em: <<http://www.feagri.unicamp.br/energia/agre2002/pdf/0100.pdf>>. Acesso em: 2 abr. 2014.

TIBOLA, G. **Sistema eólico de pequeno porte para geração de energia elétrica com rastreamento de máxima potência**. 2009. 285 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímero: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 12, n. 4, p.228-239, out./dez. 2002.

TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 89, p. 80-88, 2012.

WANG, S. et al. Characteristics and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organophilic montmorillonite (PHBV/OMMT) nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 87, n. 1, p. 69-76, June 2005.

WANG, T. et al. Crystallization behavior, mechanical properties, and environmental biodegradability of poly(β -hydroxybutyrate)/cellulose acetate butyrate blends. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 89, n. 8, p. 2116-2122, Aug. 2003.

WORLD COAL ASSOCIATION. **Coal**: energy for sustainable development. Disponível em: <<http://www.worldcoal.org/coal-energy-access/the-global-energy-challenge/>>. Acesso em: 26 jan. 2015.

YASMIN, A.; ABOT, J. L.; DANIEL, I. M. Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing. **Scripta Materialia**, Bethesda, v. 49, n. 1, p. 81-86, July 2003.