

UFMG/ICEX/DQ 997<sup>a</sup>  
T. 455<sup>a</sup>

**Everton Luiz de Paula**

Preparação, Caracterização e Degradação de Nanobiocompósitos Poliméricos Envolvendo  
Polilactídeos e Nanocristais de Celulose

Tese apresentada ao Departamento de  
Química do Instituto de Ciências Exatas da  
Universidade Federal de Minas Gerais,  
como requisito parcial para obtenção do  
grau de Doutor em Ciências – Química.

Belo Horizonte  
2013

P324p Paula, Everton Luiz de  
2013 Preparação, caracterização e degradação de  
T nanobiocompósitos poliméricos envolvendo polilactídeos  
e nanocristais de celulose [manuscrito] / Everton Luiz  
de Paula. 2013.  
143 f.: il.

Orientador: Fabiano Vargas Pereira.  
Coorientador: Valdir Mano.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais. Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Físico-Química - Teses 2. Compósitos poliméricos  
- Teses 3. Nanotecnologia - Teses 4. Celulose - Teses  
5. Biodegradação - Teses I. Pereira, Fabiano Vargas,  
Orientador II. Mano, Valdir, Coorientador III. Título.

CDU 043



**"Preparação, Caracterização e Degradação de Nanobiocompósitos Poliméricos  
Envolvendo Polilactídeos e Nanocristais de Celulose"**

**Everton Luiz de Paula**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Fabiano Vargas Pereira - Orientador  
UFMG

Prof. Rodrigo Lassarote Lavall  
UFMG

Profa. Nelcy Della Santina Mohallem  
UFMG

Prof. César Liberato Petzhold  
UFRGS

Prof. Luiz Henrique Catalani  
USP

Belo Horizonte, 05 de dezembro de 2013.

*A Deus, razão de minha existência!*

*À minha afilhada Ana Laura por mudar minha  
maneira de ver a vida.*

*Aos meus pais, Luiz e Maria, e ao meu irmão  
e cunhada, Emerson e Vânia, por  
representarem tudo para mim.*

*Aos amigos Tiago e Laiza, que fizeram parte  
dessa trajetória, mas que não puderem estar  
em sua conclusão.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, que foi o companheiro certo nas horas certas e incertas e que me possibilitou a execução de mais este trabalho, concedendo-me os dons mais preciosos: a vida e a saúde! Ao SENHOR eu dedico esta e todas as minhas conquistas e vitórias!

Aos meus pais, Luiz e Maria, por todo amor a mim devotado e por serem meus primeiros exemplos de vida e o meu porto seguro sempre.

Aos meus afilhados Ana Laura, Lys Amorim e Matheus Santos, por me permitirem ver a vida com menos seriedade e me conceder o amor mais gratuito e sincero.

Ao meu irmão Emerson e à minha cunhada Vânia pela presença e apoio incondicional em todos os momentos.

Ao meu orientador e que se tornou um grande amigo, Prof. Dr. Fabiano Vargas. Ele que em muitos momentos deveria ser mestre, tornou-se companheiro, me repassou mais do que ensinamentos científicos, mas grandes lições de humildade, seriedade e comprometimento. Obrigado Fabiano pela paciência, calma e, sobretudo, pela maneira respeitosa e educada com que sempre me tratou ao longo desses anos de caminhada.

Ao co-orientador Prof. Dr. Valdir Mano que aceitou novamente ser parceiro nessa etapa e que muito contribuiu não só com sua experiência, mas com seus conselhos sinceros.

Aos meus colaboradores na Université de Montpellier 2, Prof. Dr. Jean-Jacques Robin, Prof. Dr. Jean-Pierre Habbas e Prof. Msc. André Mas, não somente pela orientação e enriquecimento do meu trabalho, mas, sobretudo, pela acolhida e atenção a mim dedicados durante meu estágio no exterior.

Aos companheiros de laboratório de longas datas e os mais recentes: Ana Pachelli, Bernardo, Camila, Carla Taroni, Carol Miranda, Claudilene, Débora, Guilherme, Gustavo, Luciana, Luisa, Natália Santiago, Raphael Campos e Sheila. O meu muito obrigado pelas

conversas, apoio e descontração e, sobretudo, pelos papos altamente engraçados e produtivos.

Aos eternos amigos do Ingénierie et Architectures Macromoléculaires da Université de Montpellier II por terem guiado meus passos ao longo da minha etapa no exterior.

À minha prima Ana Amorim e sua filha Poliana a minha eterna gratidão pela companhia e apoio ininterrupto ao longo de minha vida universitária.

Aos membros da minha família paterna e materna aos quais prefiro não citar nomes e acabar me esquecendo de alguém: sei que mesmo que estivessem distantes fisicamente, estavam presentes pela oração e torcida, por isso o meu obrigado.

Aos amigos Carla e Deodoro, que sempre me aconselharam e estiveram ao meu lado contribuindo para minha formação profissional e pessoal.

Aos amigos Amauri, João Paulo e Patrícia Sueli por terem sido fundamentais no momento da seleção e em tantos outros aos quais essas simples palavras não são capazes de expressar.

Aos professores do Departamento de Química da UFMG, não só pelos conhecimentos repassados, mas pela amizade.

Aos amigos de Del Rei City: cada um sabe a contribuição que teve para essa conquista e eu a dedico a todos vocês que esculpíram parte da minha personalidade. O meu agradecimento especial pelo apoio e companhia no momento em que estive fora do país, tornando minha estadia mais tranquila.

Aos amigos de BH City, em especial: Fabíola Araújo, Fernanda Oliveira, Dona Selma e toda sua simpática família por sempre me apoiarem e acolherem, além dos ótimos momentos compartilhados.

À direção, supervisores, professores e demais funcionários do Colégio Revisão que me possibilitaram não só o aperfeiçoamento profissional, mas exemplos a serem seguidos em minha caminhada, *“pois só os melhores chegam ao topo”*.

À UFMG, CAPES, Fapemig, UFSJ, Université de Montpellier 2, Centro de Microscopia da UFMG pela estrutura e apoio financeiro a este trabalho.

E a cada um e cada uma que contribuíram para a conclusão de mais este trabalho e que eu tenha me esquecido de mencionar.

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xii
<b>1 - Introdução Geral .....</b>	<b>1</b>
<b>2 - Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>5</b>
2.1 - Polímeros Biodegradáveis.....	6
2.1.1 - Polilactídeos.....	7
2.1.2 - Celulose e os nanocristais (NCCs).....	11
2.2 – Compósitos contendo nanocristais de celulose.....	15
2.3 - Degradação de Polímeros.....	22
<b>3 - Objetivos .....</b>	<b>25</b>
3.1. Objetivo Geral .....	26
3.2. Objetivos Específicos.....	26
<b>4 - Metodologia .....</b>	<b>27</b>
4.1. Materiais.....	28
4.1.1 - Preparação dos NCCs.....	28
4.1.2 - Modificação Química de NCCs com ácidos orgânicos.....	29
4.1.3 - Modificação Química de NCCs com cadeias de PLLA .....	29
4.1.4 - Síntese do PLLA de baixa massa molar.....	30
4.1.4 - Preparação de Nanocompósitos .....	30
4.2 - Métodos.....	31
4.2.1 - Teste de Degradação Hidrolítica.....	31
4.2.2 - Teste de Sturm .....	32
4.2.4 - Técnicas de Caracterização.....	34
<b>5 - Esterificação dos nanocristais de celulose para aplicações em nanocompósitos .....</b>	<b>38</b>
5.1 – Introdução.....	39
5.2 – Resultados e Discussão .....	40
5.2.1- Birrefringência e dispersão em diferentes solventes .....	40
5.2.2 – Medidas de ângulo de contato.....	41
5.2.3 – Espectroscopia no infravermelho .....	43
5.2.4 – Análise Elementar.....	45
5.2.5 – Difração de raios-X .....	47
5.2.6 – Termogravimetria .....	49
5.2.7 – Microscopias de Transmissão .....	51



<b>6 - Nanocompósitos Polilactídeos/NCCs .....</b>	<b>53</b>
6.1 – Introdução .....	54
6.2 – Resultados e Discussão .....	54
6.2.1 - Nanocompósitos PDLLA/NCCs .....	54
6.2.2 – Nanocompósitos PDLLA/PEG/NCCs .....	63
6.2.3 – Nanocompósitos de PLLA/NCCs.....	68
<b>7 - Ensaios de degradação.....</b>	<b>77</b>
7.1 – Introdução.....	78
7.2– Resultados e Discussão .....	78
7.2.1 – Degradação hidrolítica dos nanocompósitos PDLLA/NCCs.....	78
7.2.2 – Degradação hidrolítica dos nanocompósitos de PLLA/NCCs-neo .....	86
7.2.3 – Degradação em solo compostado – Teste de Sturm.....	89
7.2.3.1 – Compósitos PDLLA/NCCs .....	88
7.2.3.2 – Compósitos PLLA/NCC-neo .....	92
<b>8 - Inserção de cadeias de PLLA na superfície de NCCs e preparação de nanocompósitos.....</b>	<b>98</b>
8.1 – Introdução.....	99
8.2 – Resultados e Discussão .....	100
8.2.1 – Caracterização dos nanocristais quimicamente modificados com cadeias de PLLA (NCC-g-PLLA) .....	100
8.2.2. – Caracterização dos filmes de nanocompósitos PLLA/NCCs e PLLA/NCC-g-PLLA ..	111
<b>9 - Conclusões.....</b>	<b>123</b>
<b>10 - Referências Bibliográficas .....</b>	<b>126</b>
<b>Anexos .....</b>	<b>140</b>

## RESUMO

Neste trabalho de pesquisa, novos nanobiocompósitos poliméricos foram preparados a partir de polilactídeos (PLAs) e nanocristais de celulose (NCCs), a fim de verificar a influência dessas nanopartículas nas propriedades de reforço, de barreira e na taxa de degradação das matrizes. Conhecidos por domínios cristalinos de celulose, os NCCs se destacam por sua biodegradabilidade e por suas excelentes propriedades mecânicas, óticas e térmicas. No entanto, para que possa incorporar tais propriedades à matrizes hidrofóbicas, esses materiais devem estar suficientemente dispersos, o que é possível por meio da modificação química de sua superfície ou através da formação de ligações covalentes entre a matriz polimérica e os NCCs.

Para a preparação dos NCCs utilizou-se a hidrólise ácida da polpa de eucalipto com  $H_2SO_4$ . Como uma primeira alternativa de modificação dos NCCs foi utilizada a esterificação de Fischer com três diferentes ácidos orgânicos: etanoico, hexanoico e neopentanoico. Os NCCs modificados e não modificados foram, em seguida, caracterizados por meio de diferentes técnicas, que incluem: ângulo de contato, IV-TF, análise elementar, TEM e DRX. Os resultados revelaram que os NCCs obtidos apresentaram um comprimento médio de  $145 \pm 25$  nm e uma razão de aspecto (comprimento/largura) de 24. Além disso, foi comprovada a modificação da superfície por meio do surgimento de bandas características de grupos ésteres no infravermelho e um aumento da quantidade de carbono nos nanocristais pela análise elementar.

O preparo dos bionanocompósitos de PLAs com NCCs foi realizado por meio de quatro diferentes estratégias. Para as duas primeiras foi utilizado o PDLLA, um polímero amorfo, enquanto nas duas últimas o PLLA, um polímero semicristalino.

Primeiramente, os NCCs não modificados foram dispersos em PDLLA. Caracterizados por técnicas espectroscópicas, térmicas e mecânicas, as análises revelaram uma boa adesão interfacial e um aumento das propriedades mecânicas da matriz. Em uma segunda estratégia foi utilizado o polietilenoglicol (PEG) como agente dispersante dos nanocristais a fim de melhorar a adesão dos NCCs à matriz polimérica. Os resultados obtidos por DSC revelaram que a adição do PEG leva a um decréscimo da estabilidade térmica da matriz, além de agir como plastificante, diminuindo consideravelmente a  $T_g$  do PDLLA. Verificou-se ainda que o efeito dos nanocristais é bastante limitado uma vez que a influência do PEG é muito mais pronunciada por estar em maior quantidade.

Na terceira estratégia os NCCs modificados com o ácido neopentanoico foram incorporados ao PLLA. Foi verificado por MEV e DSC que os NCCs agem como agentes

de nucleação da matriz levando à formação de novos domínios cristalinos. A boa interação entre os reforços e o PLLA ficou comprovada pela melhoria das propriedades térmicas e mecânicas levando, por exemplo, a um acréscimo da temperatura inicial de degradação e a um aumento de 100% na resistência à tração.

A quarta e última estratégia de incorporação de NCCs à matriz de polilactídeo consistiu no método denominado *grafting from*. Nessa metodologia o monômero do lactídeo pôde ser polimerizado a partir da superfície dos NCCs, rico em grupos hidroxila. Utilizou-se um catalisador à base de magnésio, em substituição ao convencional de estanho utilizado para a síntese de polilactídeos. Análises espectroscópicas por infravermelho, RMN <sup>1</sup>H e XPS revelaram a eficiência da polimerização na superfície dos nanocristais.

Para os nanocompósitos preparados por essa via foi observada uma melhoria significativa no módulo de armazenamento dos compósitos, quando comparado com a matriz de PLLA pura e dos compósitos obtidos com os NCCs sem modificação química. A maior rigidez mecânica foi interpretada como sendo o resultado de vários fatores, tais como um maior grau de cristalinidade, uma melhor dispersão do material de enchimento na matriz e uma forte adesão interfacial das nanopartículas com o polímero.

Finalmente, os compósitos obtidos foram submetidos a dois ensaios de degradação: no primeiro, denominado degradação hidrolítica, as amostras foram submetidas a um meio de tampão fosfato (pH = 7,4 e com temperatura de 37 °C), simulando os fluidos corporais em vista de aplicações biomédicas. No segundo ensaio as amostras foram submetidas à degradação em solo compostado, como meio microbiano ativo. Em ambos os testes o objetivo foi avaliar a influência dos nanocristais na degradação das matrizes. Os resultados obtidos para os testes de degradação hidrolítica revelaram que os NCCs influenciam fortemente na cinética da degradação hidrolítica, diminuindo consideravelmente a velocidade de degradação. Já para os ensaios em solo compostado os resultados mostraram que os NCCs aceleram a degradação das matrizes, uma vez que eles são prioritariamente degradados por ação microbiana.

## Abstract

In this study, nanobiocomposites were prepared from polylactide ( PLAs ) and cellulose nanocrystals ( NCCs ) to determine the effect of these nanoparticles on barrier and reinforcing properties and degradation rate of these polymeric matrices. The NCCs are known to be cellulose crystalline domains. The NCCs are noted for their biodegradability and their excellent mechanical, optical and thermal properties. However, that can incorporate these properties to hydrophobic matrices, such materials should be sufficiently dispersed, which is possible through the chemical modification of its surface or by formation of covalent bonds between the polymer matrix and the NCCs .

For the preparation of NCCs was used the acid hydrolysis of eucalyptus pulp with  $H_2SO_4$ . As a first alternative modification of the NCCs was used Fischer esterification with three different organic acids: ethanoic, hexanoic and neopentanoic acids. Then, the modified and unmodified NCCs were characterized using various techniques, which include: contact angle, IV-FT , elemental analysis , TEM and XRD . The results showed that the NCCs obtained showed an average length of  $145 \pm 25$  nm and an aspect ratio (length / width ) of 24. The surface modification was confirmed by the appearance characteristic bands of infrared ester groups and an increase in the percentage of carbon in the nanocrystals modified by elemental analysis.

The preparation of bionanocomposites of PLAs with NCCs was conducted using four different strategies. For the first two, was used PDLLA, an amorphous polymer while the last two PLLA, a semi crystalline polymer.

First, the NCCs unmodified were dispersed in PDLLA. Characterized by spectroscopic , thermal and mechanical analysis showed a good interfacial adhesion and an increase of the mechanical properties of the matrix. In a second strategy was used polyethylene glycol (PEG) as a dispersant of the nanocrystals, in order to improve adhesion to the polymer matrix of the NCCs . The results obtained by DSC showed that the addition of PEG leads to a decrease in thermal stability of the matrix also acts as a plasticizer, significantly reducing the  $T_g$  of PDLLA. However, the effect of the nanocrystals is limited since the influence of PEG is much more pronounced for being in greater quantities.

In the third strategy NCCs modified with neopentanoic acid were incorporated into PLLA. It was verified by SEM and DSC that NCCs act as nucleating agents of the matrix leading to the formation of new crystalline domains. A good interaction between the fillers

and PLLA was confirmed by improved thermal and mechanical properties causing, for example, to an increase of the initial temperature of degradation, and a 100% increase in tensile strength .

The fourth and final strategy for incorporating the NCCs consisted of method called grafting from. In this methodology the lactide monomer could be polymerized from the surface of the NCCs rich in hydroxyl groups. It was used a magnesium based as catalyst, to replace the conventional tin-based catalyst, used for the synthesis of polylactides. Infrared spectroscopic analysis, <sup>1</sup>H NMR and XPS showed the efficiency of polymerization at the surface of the nanocrystals.

For the nanocomposites prepared in this way was observed a significant improvement in the storage modulus of the composites, as compared with pure PLLA matrix and the composites obtained with the NCCs without chemical modification . The mechanical rigidity was interpreted as being the result of several factors, such as a higher degree of crystallinity, better dispersion of the filler in the matrix and strong interfacial adhesion between the nanoparticles with the polymer.

Finally, the composites were subjected to two tests of degradation in the first, called hydrolytic degradation, the samples were subjected to a phosphate buffer solution medium, (pH = 7.4 and temperature of 37 °C), simulating the bodily fluids aiming at biomedical applications. In the second experiment the samples were subjected to degradation in composted soil as a means microbial active. In both tests, the objective was to evaluate the influence of the nanocrystals in the degradation of the matrix. For the of results hydrolytic degradation the tests revealed that the NCCs strongly influence the kinetics of the hydrolytic degradation, decreasing considerably the degradation rate. For the composted soil, the results showed that the NCCs to accelerate the degradation of the matrices since they are primarily degraded by microbial action.

## LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura ou símbolo	Significado
$\beta$	Razão de aquecimento
$\chi$	Índice de cristalinidade
$\theta$	Ângulo de contato
$\alpha$	Fração de conversão de massa
$\Delta H$	Variação de entalpia
C=O	Ligação dupla carbono e oxigênio
CH <sub>3</sub>	Grupo metila
C-N	Ligação simples carbono e nitrogênio
C-O	Ligação simples carbono e oxigênio
C-O-C	Ligação simples carbono-oxigênio-carbono
Ct	Carbono orgânico total
DMA	Análise Dinâmico-mecânica
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E	Módulo elástico ou de Young
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
E <sub>a</sub>	Energia de ativação
Endo	Processo endotérmico
G'	Módulo de Armazenamento
G''	Módulo de perda
GS	Grau de substituição
h	Horas
HO <sup>-</sup>	Grupo hidroxila
IV-FT	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
J	Joule
k	constante de proporcionalidade
K	Kelvin
ln	Logaritmo natural
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
min	Minutos
NCC-acético	Nanocristais de celulose modificados com ácido acético
NCC-neopentanoico	Nanocristais de celulose modificados com ácido neopentanoico
NCC-hexanoico	Nanocristais de celulose modificados com ácido hexanoico
NCC-g-PLLA	Nanocristais de celulose modificados com cadeias de PLLA

NCCs/PLLA	Mistura física de nanocristais de celulose e PLLA de baixa massa molar
NCCs	Nanocristais de celulose
NTC	Nanotubos de carbono
N-H	Ligação simples nitrogênio e hidrogênio
nm	Nanômetros
O-H	Ligação simples oxigênio e hidrogênio
PCL	Poli( $\epsilon$ -caprolactona)
PDLLA	Poli(D,L-lactídeo)
PDLLA/NCCs	Nanocompósitos de PDLLA e nanocristais de celulose não modificados
PDLLA/PEG/NCCs	Nanocompósitos de PDLLA nanocristais de celulose não modificados dispersos em PEG
PEG	Polietilenoglicol
PHB	Poli(hidroxibutirato)
PHBV	Poli(hidroxibutirato-co-valerato)
PLLA	Poli(L-lactídeo)
PLLA/NCCs	Nanocompósitos de PLLA e nanocristais de celulose sem modificação
PLLA/NCC-neo	Nanocompósitos de PLLA e nanocristais de celulose modificados com ácido neopentanoico.
PLLA/NCC-g-PLLA	Nanocompósitos de PLLA e nanocristais de celulose com cadeias de PLLA enxertadas na superfície.
PM	Perda de massa
R	Constante universal dos gases
Tendset	Temperatura final de perda de massa
TG	Termogravimetria
Tg	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetraidrofurano
Tm	Temperatura de fusão cristalina
Tmáx	Temperatura de velocidade máxima de perda de massa
Tonset	Temperatura inicial de perda de massa
u.a.	Unidade arbitrária
UV	Radiação ultravioleta
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
$\gamma$	Tensão superficial
$\Delta H_c$	Variação de entalpia de cristalização
$\Delta H_m$	Variação de entalpia de fusão

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis.....	7
Figura 2 - Unidade repetitiva dos polilactídeos.....	8
Figura 3 - Rotas para obtenção de poli(lactídeos). ....	9
Figura 4 – Mecanismos de ação para os iniciadores em síntese de polilactídeos: (a) mecanismo de inserção e (b) mecanismo de ativação. ....	10
Figura 5 – Estrutura molecular da celulose. ....	12
Figura 6 – Possibilidades de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose (adaptado de <a href="http://web.virginia.edu/Heidi/chapter7/Images/8883n07_27.jpg">http://web.virginia.edu/Heidi/chapter7/Images/8883n07_27.jpg</a> ). ....	12
Figura 7 – Esquema do processo de hidrólise em que a parte amorfa é retirada, restando somente os domínios cristalinos. Adaptado de Ogeda[26]. ....	13
Figura 8 - Sequência de degradação de um copo descartável à base de polímero biodegradável. Adaptado de: <a href="http://bioplasticnews.blogspot.fr/2009_01_01_archive.html">http://bioplasticnews.blogspot.fr/2009_01_01_archive.html</a> .....	22
Figura 9 – Esquema do sistema de degradação em tampão fosfato para os compósitos a base de PLA e NCCs. ....	32
Figura 10 – Montagem utilizada para o Teste de Sturm. ....	33
Figura 11 – Representação da modificação da superfície dos nanocristais de celulose utilizando-se de três diferentes ácidos. ....	39
Figura 12 – Birrefringência dos nanocristais em dispersão aquosa. ....	40
Figura 13 – Esquema de uma gota colocada na superfície de um sólido formando um ângulo de contato $\theta$ com a superfície. $\gamma_{LV}$ é a energia ou tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor; $\gamma_{SL}$ é a energia interfacial entre o líquido e o sólido e $\gamma_{SV}$ é a energia de superfície do sólido em equilíbrio com o vapor. ....	41
Figura 14 – Espectros no infravermelho para os nanocristais modificados e não modificados.....	44
Figura 15- Difractogramas para o nanocristais não modificado e para os nanocristais de celulose modificados com diferentes ácidos. ....	47
Figura 16 – Curvas termogravimétricas (a) e DTG (b) dos nanocristais de celulose modificados e não modificados. ....	49
Figura 17 – Imagens de microscopia de transmissão para os nanocristais de celulose (a) não modificados e modificados com o ácido (b) acético, (c) neopentanoico e (d) hexanoico.....	51
Figura 18- Espectros no infravermelho: (a) PDLLA e compósitos em diferentes concentrações; (b) espectro ampliado do compósito contendo 5% de nanocristal; (c) espectro dos nanocristais de celulose.....	55
Figura 19 – Curvas de DSC para o PDLLA e os compósitos com NCCs: (a) aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e (b) $2^{\circ}$ aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ após resfriamento a $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . ....	57
Figura 20 – Curvas termogravimétricas para o PDLLA e para os compósitos com NCCs em diferentes composições. ....	58
Figura 21 – Curvas tensão-deformação para o PDLLA e os compósitos com nanocristais de celulose.....	59
Figura 22 – Imagens de AFM para (a) PDLLA e (b) nanocompósito contendo 5% de nanocristais.....	61
Figura 23 - Imagens obtidas com MEV da fratura dos nanobiocompósitos de PDLLA/NCCs.....	62
Figura 24 - Espectros de infravermelho para o PDLLA/PEG, PDLLA/PEG/NCCs 1 PDLLA/PEG/NCCs 3 e PDLLA/PEG/NCCs 5.....	63



Figura 25 - Curvas de tensão <i>versus</i> deformação para o PDLLA/PEG e os compósitos com nanocristais. ....	64
Figura 26 - Curvas TG para os compósitos PDLLA, PEG e nanocristais de celulose.....	65
Figura 27 - Curvas DSC para PDLLA-PEG e compósitos contendo nanocristais de celulose.....	67
Figura 28 – Espectros de infravermelho para PLLA e compósitos com os nanocristais de celulose. ....	69
Figura 29 – Curvas termogravimétricas para o PLLA e para os nanocompósitos com NCCs. ....	70
Figura 30 – Curvas DSC para o PLLA e para os compósitos com os nanocristais de celulose em diferentes porcentagens em massa. ....	72
Figura 31 – Microscopias da superfície de fratura do PLLA e dos compósitos PLLA/NCC-neo 1,0 e 5,0. ...	73
Figura 32 – Difratomogramas para os NCCs (a), PLLA (b) e os compósitos em diferentes concentrações (c)...	74
Figura 33 - Curvas tensão-deformação para o PLLA e para os compósitos PLLA/NCC-neo.....	76
Figura 34 - Massa residual do PDLLA puro (■), PDLLA/NCCs 1% (●) e PDLLA/NCCs 5%(▲) em função do tempo de degradação. ....	79
Figura 35 – Espectros de infravermelho para os nanocompósitos (—) antes e (----) após o ensaio de biodegradação: (a) PDLLA, (b) PDLLA/NCCs 1 e (c) PDLLA/NCCs 5. ....	81
Figura 36 – Absorção de água par o PDLLA, PDLLA1 e PDLLA5 em função do tempo a 37 °C em água destilada.....	82
Figura 37 – Curvas DSC para os compósitos PDLLA e para os nanocristais de celulose após a degradação em tampão fosfato. ....	84
Figura 38 – Massa remanescente do PLLA, PLLA/NCC-neo 1 e PLLA/NCC-neo 5 em função do tempo de degradação hidrolítica. ....	87
Figura 39 – Absorção de água no PLLA puro e nos compósitos PLLA/NCC-neo contendo 1% e 5% de NCCs em função do tempo. As medidas foram realizadas a 37 °C em água destilada. ....	87
Figura 40 – Imagens de MEV para o PLLA puro (a), PLLA/NCC-neo 1% (b) e PLLA/NCC-neo 5% (c) antes e após oito semanas de degradação hidrolítica em tampão fosfato.....	88
Figura 41 – Perda de massa pelo teste de Sturm para os compósitos de PDLLA contendo diferentes composições de NCCs. ....	89
Figura 42 – Saldo da produção de CO <sub>2</sub> durante a biodegradação do PDLLA e dos compósitos contendo os NCCs. ....	90
Figura 43 – Micrografias para o PDLLA e PDLLA/NCCs 5% no início e ao final da biodegradação pelo teste de Sturm. ....	92
Figura 44 - Perda de massa pelo teste de Sturm para os compósitos de PLLA contendo NCCs em diferentes concentrações. ....	93
Figura 45 - Saldo da produção de CO <sub>2</sub> durante a biodegradação do PLLA e dos compósitos contendo os NCC-neo.....	94
Figura 46 – Micrografias para o PDLLA e PLLA/NCC-neo 5 no início e ao final da biodegradação pelo teste de Sturm. ....	96
Figura 47 – Esquema da reação de abertura do anel lactídeo com a posterior formação das cadeias de PLLA na superfície dos NCCs. ....	100
Figura 48 – Espectros de infravermelho para o PLLA, NCCs e NCC-g-PLLA. ....	101

Figura 49 – Espectro de RMN- <sup>1</sup> H para o NCC-g-PLLA. Acima à direita, a região entre 1,2 e 1,8 ppm expandida. ....	102
Figura 50 - Espectros XPS para os nanocristais não modificados (a) e modificados (b). ....	104
Figura 51 - Padrões de difração de raios-X para o PLLA e os nanocristais não modificados (NCCs) e modificados (NCC-g-PLLA). ....	106
Figura 52 – Curvas DSC para os diferentes sistemas PLLA e NCCs.....	108
Figura 53 - Curvas TG para o PLLA, NCCs, NCC-g-PLLA e mistura NCC/PLLA.....	110
Figura 54 – Curvas DSC para os nanocompósitos de PLLA e nanocristais não modificados e modificados com as cadeias de PLLA. ....	111
Figura 55 – Curvas TG para os compósitos com nanocristais não modificados (PLLA/NCCs) e modificados pela metodologia <i>grafting from</i> (PLLA/NCC-g-PLLA).....	113
Figura 56 – Energia de ativação (E <sub>a</sub> ) em função do grau de conversão de massa ( $\alpha$ ) para (■) PLLA, (▲) PLLA/NCCs e (●) PLLA/NCC-g-PLLA. As curvas em preto correspondem ao método de Friedman e em azul ao método OFW.....	116
Figura 57 - Resultados de DMA para o PLLA e os compósitos contendo os nanocristais modificados e não modificados. ....	118
Figura 58 - Resultados espectromecânicos para o PLLA (a) e para os compósitos contendo os nanocristais não modificados (b) e modificados (c). ....	120

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dimensões dos NCCs obtidos de diferentes fontes. ....	14
Tabela 2 - Nanocompósitos poliméricos preparados com NCCs por diferentes técnicas.....	16
Tabela 3 – Valores dos ângulos de contato para os NCCs modificados e não modificados com os diferentes líquidos testados .....	43
Tabela 4 - Principais frequências vibracionais no infravermelho para os NCCs modificados e não modificados. ....	44
Tabela 5 – Composição elementar experimental e teórica para os nanocristais com e sem modificações. ....	46
Tabela 6 – Índice de cristalinidade dos nanocristais não modificados e modificados .....	48
Tabela 7 – Dados termogravimétricos obtidos para os NCCs modificados e não modificados. ....	50
Tabela 8 – Temperaturas de transição vítrea para o PDLLA e seus compósitos com NCCs. ....	57
Tabela 9 - Dados obtidos das curvas termogravimétricas para os compósitos PDLLA/NCCs. ....	58
Tabela 10 – Propriedades mecânicas dos compósitos PDLLA/NCCs.....	60
Tabela 11 – Propriedades mecânicas dos compósitos PDLLA/PEG/NCCs. ....	65
Tabela 12 - Dados obtidos das curvas termogravimétricas para nanocompósitos PDLLA/PEG/NCCs.....	66
Tabela 13 - Dados obtidos das curvas DSC para nanocompósitos PDLLA/PEG/NCCs.....	67
Tabela 14 - Dados obtidos das curvas termogravimétricas para os compósitos PLLA e NCCs.....	70
Tabela 15 – Dados obtidos das curvas DSC para o PLLA e seus nanocompósitos com os NCCs.....	72
Tabela 16 – Dados de DSC obtidos do segundo aquecimento (a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para o PDLLA e os compósitos PDLLA/NCCs, antes e após a degradação hidrolítica. ....	84
Tabela 17 - Dados de TG (razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para o PDLLA e para os nanocompósitos de PDLLA/NCCs antes e após a degradação. ....	85
Tabela 18 – Dados obtidos das curvas termogravimétricas para os compósitos de PDLLA antes e após a biodegradação pelo teste de Sturm. ....	92
Tabela 19 - Dados obtidos das curvas termogravimétricas para o PLLA e para os compósitos antes e após a biodegradação pelo teste de Sturm. ....	97
Tabela 20 - Resultados de XPS para a deconvolução dos picos de carbono em alta resolução (na Figura 50 são identificadas as energias de ligação correspondente a cada componente $C_A$ , $C_B$ , $C_C$ e $C_D$ ). ....	105
Tabela 21 – Propriedades térmicas obtidas via DSC para NCCs, PLLA, mistura física e nanocristais modificados. ....	108
Tabela 22 - Dados obtidos por DSC para o PLLA e os compósitos contendo nanocristais de celulose.....	112

# *Introdução Geral*

1

Os polímeros convencionais apresentam aplicações em grande parte do que se utiliza no dia a dia: embalagens, tecidos, medicamentos, meios de transporte, comunicações e até no armazenamento de informações. Vê-se, portanto, que sua utilização tem se expandido. Com o crescente aumento em seu uso, e por sua grande durabilidade, tem ocorrido um acréscimo substancial na quantidade de resíduos descartados no meio ambiente, ocasionando poluição ambiental, já que os polímeros utilizados são derivados do petróleo e apresentam uma lenta taxa de degradação. Devido a essa poluição, pesquisas voltadas para a produção de polímeros biodegradáveis têm sido recentemente intensificadas.

Os materiais poliméricos biodegradáveis são compostos que, sob a ação de microrganismos (fungos e bactérias) ou mesmo agentes físicos (luz, calor ou condições ambientes) são degradados a compostos de baixa massa molar e que são atóxicos ao meio ambiente [1]. Além disso, grande parte desses polímeros é obtida de fontes renováveis. Quando biocompatíveis, tais materiais encontram aplicações também na área médica em decorrência, entre outros fatores, de sua capacidade de dissolução no interior dos organismos e de serem facilmente reconhecidos pelos componentes biológicos. Como exemplos de polímeros biodegradáveis podem ser citados: poli(ácido láctico) – PLA; poli(hidroxibutirato-*co*-hidroxivalerato) – PHBV; poli(hidroxibutirato) – PHB; e poli( $\epsilon$ -caprolactona) - PCL. Apesar do enorme potencial de aplicação, os polímeros biodegradáveis ainda não são capazes de competir com os polímeros tradicionais, especialmente devido a custo elevado, propriedades mecânicas inferiores e temperaturas de degradação muito baixas [2].

Para contornar os problemas anteriores, uma alternativa é a produção de compósitos poliméricos, nos quais utiliza-se um material de reforço para melhorar as propriedades da matriz e tornar viável sua aplicação. Quando o material de reforço está na escala nanométrica ( $< 100$  nm), o material obtido é denominado nanocompósito polimérico [3]. Além disso, se o reforço e a matriz são biodegradáveis tem-se o que ultimamente tem sido chamado de nanobiocompósito.

Na busca por novos materiais, o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos está rapidamente emergindo como uma atividade de pesquisa multidisciplinar, cujos resultados podem ampliar as aplicações de diferentes matrizes poliméricas. A nanotecnologia é, sem dúvida, uma das áreas de maior interesse científico recentemente. São inúmeros os materiais obtidos nesta área e suas aplicações abrangem diferentes setores como as indústrias médica e farmacêutica, de embalagens e agrícola. Como exemplos de

nanorreforços muito utilizados estão os silicatos, as argilas e, mais recentemente, os nanocristais de celulose (NCCs). Estes últimos apresentam relativa vantagem frente aos primeiros, uma vez que são obtidos de fontes renováveis, em grande parte fibras vegetais, e por apresentarem um caráter biodegradável, algo desejável para os materiais projetados recentemente.

Constituídos por domínios cristalinos de celulose, os nanocristais apresentam diferentes e interessantes propriedades mecânicas, óticas e térmicas quando comparados com as estruturas celulósicas de maior dimensão. Isso se deve ao fato de que, com a extração da celulose em escala nanométrica, a maioria dos defeitos associados com a estrutura hierárquica de um organismo vegetal pode ser removida, gerando a base de construção de uma nova geração de materiais, como os compósitos baseados em celulose. A potencialidade e, conseqüentemente, o interesse na utilização e desenvolvimento dessas nanopartículas é bem representado por alguns trabalhos de revisão publicados nos últimos anos em periódicos de alto fator de impacto [4-6].

No contexto de produção dos nanocristais, o Brasil apresenta uma grande vantagem já que possui uma grande variedade de espécies vegetais das quais é possível extrair biopolímeros e outras substâncias que podem ser utilizadas para o desenvolvimento de novos produtos ambientalmente amigáveis [7].

Outro ponto importante quando se trabalha com materiais poliméricos é a avaliação da degradação em diferentes condições. Como os polímeros biodegradáveis têm sido aplicados na área biomédica e de embalagens, torna-se importante a avaliação do processo de degradação no ambiente corporal bem como no meio ambiente.

Esta tese foi desenvolvida em função de três temas norteadores: a modificação química superficial dos NCCs, a preparação de compósitos à base de polilactídeos e a investigação da degradação dos materiais produzidos em diferentes condições. No tocante aspecto ao ineditismo do trabalho destacam-se: a avaliação da degradação de compósitos envolvendo os polilactídeos e os NCCs em meio hidrolítico e o crescimento de cadeias poliméricas na superfície dos nanocristais, por meio da metodologia *grafting from*, em um meio sem solvente e com um catalisador diferente dos convencionais. Essa metodologia apresenta algumas vantagens como a não utilização de solventes, tais como o tolueno e THF, comumente empregados nesse tipo de processo, e o uso de catalisador não citotóxico, em vez do estanho.

Para o primeiro tema foram investigadas duas condições de modificação superficial dos NCCs: a esterificação, utilizando ácidos orgânicos, e o crescimento de cadeias

poliméricas a partir dos grupos hidroxilas presentes nas superfícies das nanopartículas. As estratégias descritas tiveram por objetivo melhorar a dispersão e a formação de uma rede percolada adequada na matriz dos polilactídeos.

No segundo grande tema, correspondente à preparação dos compósitos, foram utilizadas duas diferentes matrizes de polilactídeos, diferenciadas pelo índice de cristalinidade. Em ambos, o método de preparação utilizado foi o da dissolução em solvente comum seguido de evaporação e secagem (*casting*).

Finalmente, os compósitos preparados foram submetidos a duas diferentes condições de degradação: a hidrolítica, utilizando tampão fosfato, que simula as condições dos fluidos corporais, e a segunda por meio do teste de Sturm que é tido como o mais confiável para a avaliação da biodegradabilidade de um polímero em meio microbiano ativo. Em todos os estudos os materiais preparados foram caracterizados utilizando técnicas de imagens (microscopias), espectroscópicas, térmicas e mecânicas.

# *Revisão Bibliográfica*

2



## 2.1 - Polímeros Biodegradáveis

O aumento substancial do uso de polímeros de origem petroquímica em diversas aplicações nas últimas décadas, com conseqüente geração de grandes quantidades de resíduos, é pauta de discussões atuais, já que esses polímeros são, em geral, descartados muito rapidamente e possuem um longo ciclo de vida, o que gera um sério impacto ambiental [8].

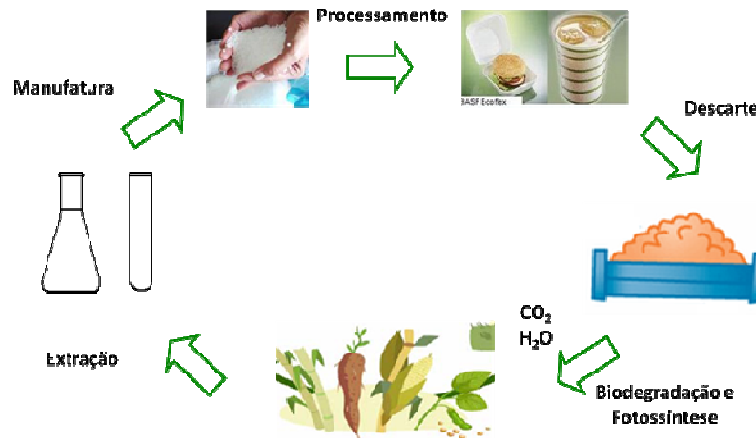
Uma das soluções encontradas para a substituição dos polímeros de origem petroquímica é a utilização de polímeros biodegradáveis, os quais vêm despertando um crescente interesse em pesquisadores de diversas áreas devido à diversidade de suas aplicações nos campos da medicina, biotecnologia e na área ambiental. Uma grande quantidade de polímeros biodegradáveis tem sido sintetizada recentemente e microrganismos e enzimas, capazes de degradá-los, têm sido estudados para assim aumentar a classe de agentes biodegradantes.

Vários órgãos têm apresentado definições para os polímeros biodegradáveis e aquela dada pela ASTM mostra bem o que são esses materiais. Segundo esse órgão [9], os polímeros biodegradáveis são aqueles no qual a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas, sendo produzidos  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CH}_4$ , caso seja uma degradação aeróbica. Com o crescimento das pesquisas relacionadas à biodegradação, torna-se necessário estabelecer com critério os termos a serem utilizados, pois os mesmos foram se aprimorando nos últimos anos.

Há um grande número de polímeros biodegradáveis disponíveis no mercado, podendo ser agrupados em duas classes principais: naturais e sintéticos. A primeira classe compreende os polímeros encontrados na natureza, como a celulose e aqueles formados durante o crescimento de organismos vivos. Para esses, a síntese envolve, geralmente, reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados, que são formados dentro das células por processos metabólicos complexos. Como exemplos podemos citar os polissacarídeos (como a quitina) e os peptídeos naturais (como a gelatina). Nesta classe, os de principal interesse são os polissacarídeos de celulose e amido.

Na classe de polímeros biodegradáveis sintéticos encontram-se os poliésteres alifáticos, cujas ligações éster são hidrolisáveis, sendo os principais representantes o poli(ácido glicólico), a poli( $\epsilon$ -caprolactona) e os polilactídeos.

A vantagem dos polímeros biodegradáveis está no fato de que eles, em sua maioria, podem ser obtidos de produtos naturais, tais como o milho, a mandioca e o arroz. Polímeros já têm sido transformados em utensílios, como copos e embalagens, que, ao serem descartados, sofrem biodegradação e geram compostos atóxicos, como gás carbônico e água. Aqui se tem duas vantagens: os polímeros não se acumulam e geram produtos úteis ao crescimento de plantas, evitando problemas ambientais, como o efeito estufa. O ciclo de vida resumido dos polímeros biodegradáveis é mostrado na Figura 1.



**Figura 1** - Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis

As principais aplicações dos polímeros biodegradáveis estão centradas em duas grandes áreas: médica e ambiental. Dentre as aplicações médicas mais importantes têm-se: liberação controlada de fármacos, reconstrução de ligamentos e regeneração de órgãos. Na área agrícola, as pesquisas sobre as aplicações de polímeros biodegradáveis estão voltadas principalmente para embalagens [10], liberação controlada de pesticidas ou inseticidas [11] e filmes protetores de mudas [12].

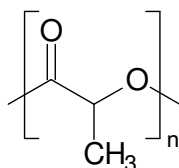
### **2.1.1 - Polilactídeos**

Os poliésteres alifáticos da família dos lactídeos foram polimerizados pela primeira vez há 40 anos, pela abertura do anel do 1,4-dioxano-2,5-diona (Lactídeo). Por muitos anos eles foram esquecidos devido a sua baixa estabilidade térmica, o que dificulta o processamento por extrusão e moldagem, e por sofrer degradação relativamente rápida em meio aquoso. Esta situação foi invertida quando pesquisadores conseguiram demonstrar que essas características poderiam ser úteis na produção de suturas biodegradáveis. Assim,

Kulkarni e colaboradores [13] mostraram que poli(L-lactídeo) e o poli(D,L-lactídeo) sofriam degradação *in vivo* e isto poderia ser aproveitado para aplicações biomédicas. Com essa descoberta, a família dos polilactídeos tornou-se alvo de muitas pesquisas. O ácido láctico é facilmente obtido por processos biotecnológicos (baseados usualmente no *Lactobacillus*) a partir de materiais economicamente viáveis. Para a produção em larga escala, os polímeros são modificados termicamente para prevenir a degradação e manter suas propriedades. Os polilactídeos são termoplásticos com alto módulo de elasticidade, podendo ser facilmente processados por técnicas convencionais como moldagem por injeção, termoformagem e extrusão. A degradação é dependente do tempo, temperatura, massa molar e do meio de degradação.

Para produzir os polilactídeos, fontes de açúcar são processados para produzir D-glicose que depois é fermentada gerando ácido láctico. Este é convertido térmica e cataliticamente em um dímero cíclico, o lactídeo. Usando um catalisador adequado, o dímero lactídeo é polimerizado por abertura do anel, produzindo o poli(lactídeo). Ambos ácido láctico e o lactídeo são quirais e podem originar isômeros ópticos ou enantiômeros. Lactídeo é o nome comum dos di-ésteres cíclicos do ácido láctico. Este éster contém dois centros enantioméricos, sendo possíveis três diferentes lactídeos: L(-)lactídeo (S,S), D(+)-lactídeo (R,R), que são óticamente ativos, e o meso-isômero (R,S), óticamente inativo. A mistura racêmica dos isômeros L e D é geralmente chamada de D,L-lactídeo [14].

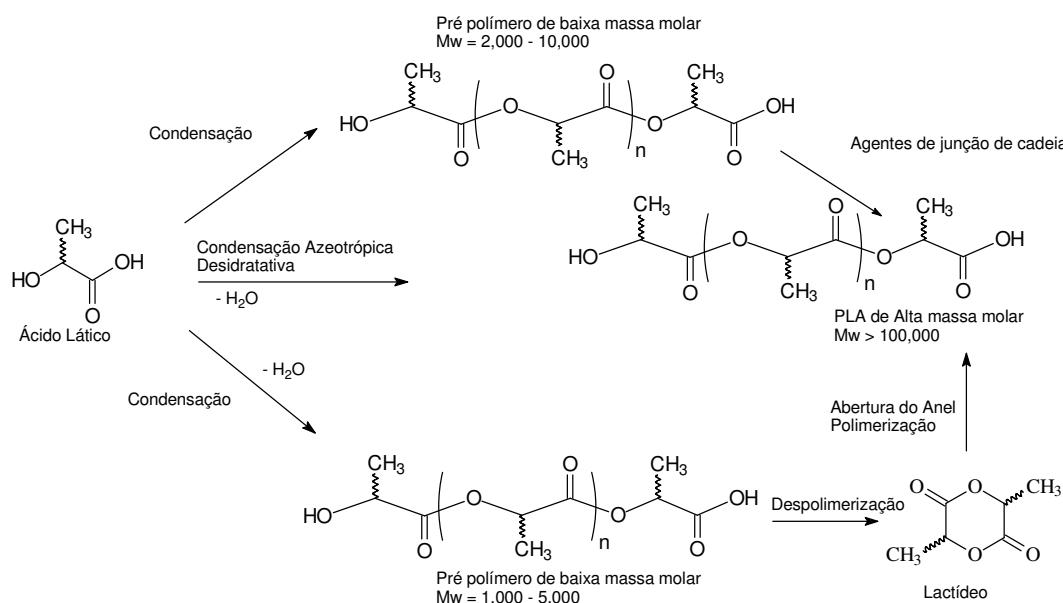
Para a produção dos poli(lactídeos) são utilizados, exclusivamente, os monômeros L- e D,L-lactídeo, os quais geram polímeros chamados de poli(L-lactídeo) – PLLA, e poli(D,L-lactídeo)– PDLLA, respectivamente [14]. O monômero D-lactídeo pode ser utilizado para produzir o PDLA. No entanto, esse polímero é pouco pesquisado por não apresentar propriedades viáveis para aplicações. O plástico resultante tem propriedades intermediárias às poliolefinas, podendo ser convertido em vários produtos, principalmente, em embalagens e fibras. A unidade repetitiva dos lactídeos é mostrada na Figura 2:



**Figura 2** - Unidade repetitiva dos polilactídeos

Existem dois métodos para o preparo dos polilactídeos que são mostrados na Figura

3.



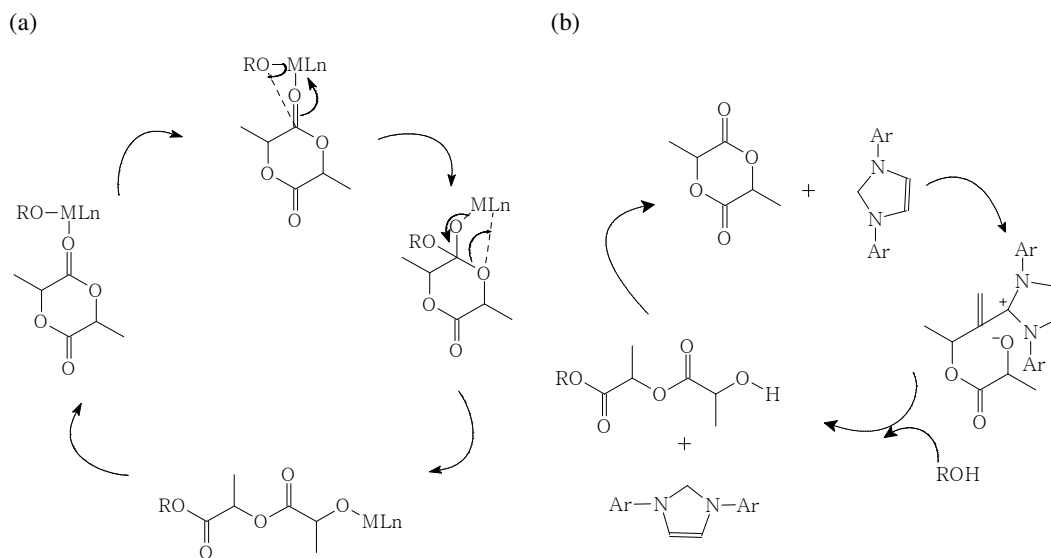
**Figura 3** - Rotas para obtenção de poli(lactídeos).

O primeiro método compreende a polimerização por condensação do ácido láctico, o qual é aquecido, sob pressão reduzida, à temperatura de  $130\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 a 3 horas. Um catalisador é adicionado juntamente com difenil éter e água, sendo removido por extração Soxhlet em um tempo adicional de 30 a 40 horas. O uso de agentes de junção de cadeia aumenta o custo desse tipo de síntese e por isso ela é pouco utilizada [15].

O segundo método consiste na polimerização por abertura do anel do lactídeo, o mais usado comercialmente. O lactídeo é produzido pela condensação do ácido láctico, sendo facilmente purificado sob sublimação a vácuo para remover água e impurezas. Esta polimerização é iniciada por complexos metálicos, compostos orgânicos ou enzimas, com ou sem álcool, para obter um poli(lactídeo) de alta massa molar [16]. O fator termodinâmico controla essa polimerização, cuja entalpia de polimerização está em torno de  $-22,1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Enquanto o equilíbrio deste tipo de síntese é determinado termodinamicamente, o controle, a estereosseletividade e o grau de polimerização são controlados pela escolha do iniciador. Dentre os iniciadores mais utilizados estão os complexos metálicos, pois eles permitem polimerizações controladas, originando polímeros com massa molar e índices de polidispersão (IDP) bem definidos, além de serem compatíveis com a síntese de copolímeros em bloco. Os iniciadores mais comuns são os alcóxidos metálicos e os compostos de coordenação com amida, devido a sua tolerância,

seletividade e ausência de reações paralelas que poderiam competir com a polimerização. Em algumas aplicações biomédicas resíduos metálicos são indesejáveis e por este motivo geralmente recorre-se à utilização de catalisadores orgânicos de baixa toxicidade ou enzimas, utilizados conjuntamente com álcool [16].

Existem dois mecanismos de ação para os iniciadores na polimerização por abertura do anel que são mostrados na Figura 4.



**Figura 4** – Mecanismos de ação para os iniciadores em síntese de polilactídeos: (a) mecanismo de inserção e (b) mecanismo de ativação.

O primeiro mecanismo compreende inserção do complexo metálico, no qual o centro metálico age como ácido de Lewis e se liga ao anel, ativando o lactídeo. O intermediário sofre clivagem na ligação acila, gerando uma nova espécie que contém um grupo éster no final da cadeia. Uma série de complexos metálicos foram testados, e os mais úteis são os alcóxidos metálicos covalentes que não sofrem reações colaterais, como epimerização [17] [18] [19].

O segundo mecanismo de ação dos iniciadores compreende a ativação do monômero, em que um substrato nucleofílico ativa o lactídeo para o ataque de um álcool presente no meio reacional. A iniciação ocorre quando o álcool reage com o lactídeo ativado para formar uma espécie de cadeia acíclica [20] [21].

Em se tratando de propriedades mecânicas, os polilactídeos são considerados polímeros frágeis, uma vez que apresentam resistência ao impacto em torno de  $26 \text{ J m}^{-1}$ .

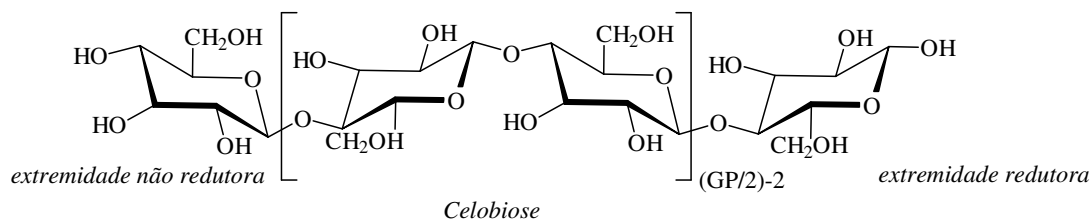
No entanto, eles apresentam algumas propriedades mecânicas semelhantes ou até superiores aos polímeros derivados do petróleo, como o módulo de elasticidade e a resistência à tração com valores de 3,8 GPa e 59 MPa, respectivamente [22]. Para melhorar estas propriedades mecânicas, diferentes estratégias têm sido utilizadas, entre elas a variação da massa molar, do grau de cristalinidade, a preparação de blendas ou a adição de cargas de reforço às matrizes

PLLA –e PDLA são polímeros de alta cristalinidade, em virtude da alta estereorregularidade (taticidade) da cadeia polimérica, enantioméricos e opticamente ativos, com propriedades físicas idênticas [23]. Já o PDLLA é um polímero racêmico que não mostra atividade óptica. Neste caso, a distribuição aleatória das unidades D e L dificulta a orientação das cadeias. Conseqüentemente, a polimerização origina um polímero totalmente amorfo. As propriedades mecânicas são inferiores às do PLLA, um polímero semicristalino. Devido à estrutura amorfa do PDLLA, a água tem maior facilidade de difusão, resultando em degradação mais rápida que a do PLLA e do PDLA [2].

Em relação à utilização, os três principais setores de aplicações são a medicina, de embalagens e agricultura. Os polilactídeos por serem biodegradáveis e biocompatíveis são aprovados para uso humano pela *US Food and Drug Administration*. Eles foram os primeiros polímeros utilizados em aplicações biomédicas, como em dispositivos de implantes e nos sistemas de liberação controlada de fármacos.

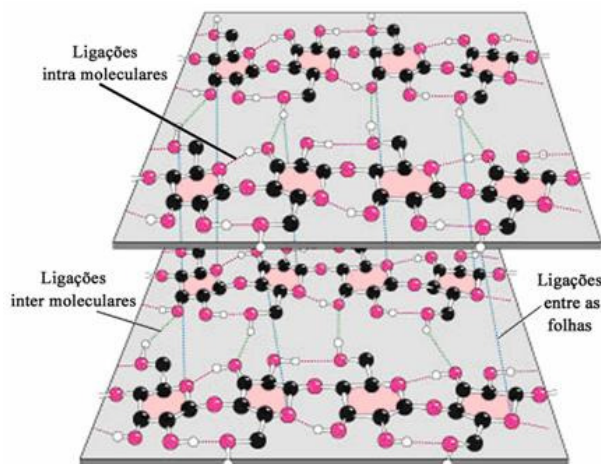
### **2.1.2 - Celulose e os nanocristais (NCCs)**

A celulose é um polímero natural e foi isolada sintetizada pela primeira vez há 150 anos. Este polímero orgânico representa cerca de  $1,5 \times 10^{12}$  toneladas do total da produção anual de biomassa, sendo normalmente considerado uma fonte quase inesgotável de matérias-primas [24]. Ela é composta por unidades de  $\beta$ -D-glucopirranose,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , as quais estão ligadas por meio de ligações glicosídicas  $\beta(1-4)$ , como mostrado na Figura 5. Este polímero linear com elevado número de grupos hidroxila (3 para cada unidade de anidroglicose - AGU) presente em conformação de cadeira  $4C_1$  tem como unidade estrutural a celobiose (1,03 nm). Esta unidade é formada por duas moléculas adjacentes de D-glicose originadas pela rotação de  $180^\circ$  no plano de cada unidade de glucose seguinte [24].



**Figura 5** – Estrutura molecular da celulose.

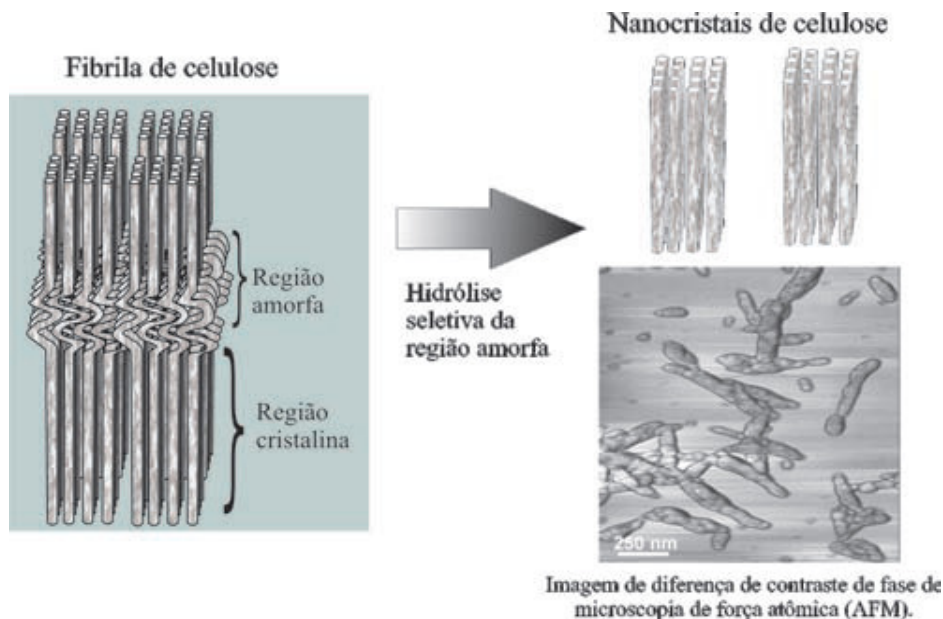
Tipicamente, cadeias de celulose em parede celular primária de plantas têm graus de polimerização (DP) na faixa de 5.000 a 7.500; o DP de celulose da madeira é em torno de 10.000, e a de celulose de algodão, 15.000. Entre cadeias, as ligações de hidrogênio ocorrem por meio dos grupos hidroxila em C-3 e C-6 [24]. A Figura 6 resume essas possíveis interações.



**Figura 6** – Possibilidades de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose (adaptado de [http://web.virginia.edu/Heidi/chapter7/Images/8883n07\\_27.jpg](http://web.virginia.edu/Heidi/chapter7/Images/8883n07_27.jpg)).

A celulose nativa encontra-se na forma de dois polimorfos diferentes ( $I\alpha$  e  $I\beta$ ), os quais podem se encontrar um ao lado do outro, sendo a razão entre ambos dependente da origem da celulose. Estudos recentes revelaram as estruturas cristalinas das celulosas  $I\alpha$  e  $I\beta$ , apresentando células unitárias triclinicas e monoclinicas, respectivamente. A celulose II é a estrutura mais estável podendo ser obtida a partir do tratamento da celulose nativa com hidróxido de sódio (mercerização) ou por dissolução e subsequente precipitação/regeneração. As cadeias de celulose II estão, segundo alguns autores e, contrariamente à disposição espacial da celulose nativa, dispostas antiparalelamente.

A celulose é formada de uma região cristalina e outra amorfa. A proporção entre as regiões cristalina e amorfa, que determina o grau de cristalinidade e as características dimensionais das partes cristalinas, é variável. As fibrilas de celulose podem ser clivadas transversalmente quando submetidas à hidrólise em meio ácido, resultando em pequenos monocristais, que são partículas altamente cristalinas geralmente denominadas de nanocristais de celulose, conforme mostra a Figura 7 [25].



**Figura 7** – Esquema do processo de hidrólise em que a parte amorfa é retirada, restando somente os domínios cristalinos. Adaptado de Ogeda[26].

Nanocristais de celulose (NCCs), também reportados na literatura como *nanowhiskers*, nanofibras ou ainda celulose nanocristalina, são os domínios cristalinos de fibras celulósicas isolados por meio de hidrólise ácida e são assim chamados devido a suas características físicas de rigidez, de espessura e de comprimento [27]. Milewski (1994), citado por Samir e colaboradores [28], reporta que os nanocristais de celulose são regiões que crescem sob condições controladas, o que permite a formação de cristais individuais. Sua estrutura altamente ordenada pode conferir não somente alta resistência, mas também mudanças significativas em algumas propriedades importantes de materiais, tais como elétrica, óptica, magnética, ferromagnética, dielétrica e de condutividade.

Dependendo da fonte da qual são extraídos, os nanocristais podem apresentar diferentes razões de aspecto, conforme mostra a Tabela 1.



**Tabela 1** – Dimensões dos NCCs obtidos de diferentes fontes.

<b>Origem da celulose</b>	<b>Comprimento / nm</b>	<b>Largura / nm</b>	<b>Ref.</b>
Eucalipto	145	6	[29]
Algodão	100 - 150	5 – 10	[30]
	70 - 170	7	[31]
	200 - 300	8	[32]
	255	15	[33]
	150 - 210	5 -11	[34]
CMC	35 - 265	3 – 48	[35]
	250 - 270	23	[36]
	≈500	10	[37]
Rami	150 - 250	6 – 8	[38]
	50 - 150	5 – 10	[39]
Sisal	100 – 500	3 – 5	[40]
	150 – 280	3,5 – 6,5	[41]
Alga ( <i>Valonia</i> )	> 1000	10 – 20	[42]
Casca de arroz	100-150	10-15	[43]
Bagaço de cana	84-300	2-12	[44, 45]

Os NCCs são empregados como reforço em matrizes poliméricas e os nanocompósitos resultantes geralmente apresentam propriedades superiores de estabilidade térmica, resistência mecânica e de permeação de líquidos e gases, mesmo quando os nanocristais estão em baixa concentração [25]. A vantagem na utilização dos nanocristais de celulose reside no seu caráter biodegradável, baixo custo e possibilidade de serem obtidos a partir de fontes naturais renováveis altamente abundantes, sobretudo no Brasil. O processo para isolamento dos NCCs a partir de matérias primas celulósicas consiste de várias etapas, tendo início no pré-tratamento da matéria prima, passando pela hidrólise e finalizando com a filtração da suspensão de NCCs. Na hidrólise ácida são preservados os domínios cristalinos, sendo utilizados para isto o ácido sulfúrico ou o ácido clorídrico, sendo este último menos comum. Em geral, estes são os dois ácidos mais utilizados na hidrólise dos nanocristais, no entanto, existem relatos da obtenção de NCCs com os ácidos fosfórico e bromídrico [27].

No caso da hidrólise com ácido sulfúrico, a incorporação de grupos sulfato na superfície da celulose, após a hidrólise, exerce efeito catalítico nas suas reações de degradação térmica. Esse efeito se deve às reações de desidratação da celulose ocasionada pelo ácido sulfúrico. A água liberada catalisa as reações por hidrólise das cadeias de celulose. Outro efeito reportado é que tem-se a substituição dos grupos hidroxila da celulose por grupos sulfato, o que acarreta na diminuição da energia de ativação para a degradação das cadeias de celulose [46, 47]. Em geral, os NCCs obtidos via hidrólise com

ácido sulfúrico degradam-se em temperaturas menores do que sua fibra de origem. O uso de HCl para a obtenção dos NCCs aumenta sua estabilidade térmica. No entanto, os íons cloretos depositados na superfície da celulose são facilmente eliminados com repetidas lavagens com água, uma vez que não há forças eletrostáticas suficientes para causar repulsão entre as partículas e, conseqüentemente, há um alto nível de formação de agregados.

O baixo custo para obtenção dos nanocristais e o fato de serem pouco densos, aliado à escala manométrica, têm feito com que eles se mostrem uma excelente alternativa para reforço mecânico em matrizes poliméricas. Em relação às propriedades mecânicas, os nanocristais apresentam propriedades similares ou superiores aos materiais convencionalmente utilizados para reforço como o aço e o Kevlar. Teoricamente, o valor do módulo de Young para um cristal perfeito de celulose foi estimado em 167,5 GPa. Recentemente, utilizando espectroscopia Raman, foram determinados valores do módulo elástico iguais a 143 GPa e 105 GPa para nanocristais de celulose obtidos a partir de tunicato e de algodão, respectivamente[48].

## **2.2 – Compósitos contendo nanocristais de celulose**

Recentemente, na área de compósitos, muita pesquisa tem sido dirigida à preparação de materiais contendo nanocristais de celulose. Devido à alta área superficial dos NCCs, há uma maior interação com a matriz polimérica. Além disso, quando são utilizadas fibras de escalas micrométricas, os defeitos na estrutura podem levar à obtenção de materiais com propriedades não controladas. O primeiro exemplo de compósito deste tipo foi relatado Favier e colaboradores [49] que desenvolveram um material à base de copolímero de estireno e acrilato de butila e nanocristais de tunicato (um animal marinho), observando um aumento na resistência mecânica do copolímero. Samir e colaboradores [28] relataram o preparo de um compósito à base de poli(óxido de etileno) e nanocristais de celulose também produzidos a partir de tunicato e observaram, além de um aumento na resistência à tração do polímero, uma modificação no processo de cristalização e uma melhora no processo de condução de íons, uma vez que o polímero utilizado é condutor.

Diferentes técnicas são empregadas na preparação dos compósitos com nanocristais de celulose, sendo que a primeira e mais comum é a metodologia *casting*. Nesta metodologia, nanorreforços o polímero são solubilizados em um solvente comum e

submetidos ao processo de evaporação, geralmente, à temperatura ambiente, seguido de uma etapa de secagem a vácuo. Nesta técnica, o essencial é que haja uma boa dispersão dos nanocristais na matriz polimérica, resultando assim em um material com as propriedades termomecânicas desejadas. Para isso, pode-se recorrer à modificação superficial dos nanocristais de celulose ou utilizar misturas de solvente, quando não se consegue um solvente comum para ambas as espécies.

Atualmente, diferentes nanocompósitos poliméricos têm sido preparados com NCCs usando diferentes técnicas de processamento [28, 50] como mostrado na Tabela 2

**Tabela 2** - Nanocompósitos poliméricos preparados com NCCs por diferentes técnicas.

<i>Polímero</i>	<i>Metodologia de preparação</i>	<i>Objetivo</i>	<i>Referência</i>
Butirato/acetato de celulose	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas	[51, 52]
Polioxietileno	<i>Casting e extrusão</i>	Avaliar propriedades mecânicas, reológicas e térmicas	[53-55]
Carboximetil celulose	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas	[56]
Poli (álcool vinílico)	<i>Eletrofição / casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas, térmicas e de barreira	[57-60]
Poli(etilene-co-acetato de vinila)	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas	[61]
Poli(acetato de vinila)	Extrusão	Avaliar propriedades mecânicas e absorção de água	[62]
Poli(uretano)	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas e térmicas	[63]
Epóxi		Avaliar propriedades mecânicas	[64]
Poli(cloreto de vinila)		Propriedades viscoeláticas	[65, 66]

Quando se deseja obter nanocompósitos à base de nanocristais e com menores impactos ambientais, são utilizadas matrizes poliméricas biodegradáveis. Dentre estas matrizes encontram-se algumas poliuretanas, polilactídeos e poli(hidroxicanoatos). Um

primeiro estudo a ser citado foi realizado por Rodriguez, Thielemans e Dufresne [40] que envolveu o poli(acetato de vinila) e nanocristais de celulose obtidos do sisal. Os pesquisadores verificaram que a absorção de água foi maior com a incorporação dos reforços. No entanto, a quantidade de água absorvida atinge um valor constante após um longo período de tempo. Além disso, verificaram que a temperatura de transição vítrea do PVA não varia com a incorporação dos nanocristais.

Outro estudo foi realizado por Paralikara, Simonsenb e Lombardi [59], em que foram caracterizadas membranas com propriedades de barreira baseadas no poli(álcool vinílico) (PVA), em nanocristais de celulose obtidos de algodão e poli(ácido acrílico), PAA, como agente de reticulação. As membranas após secas ao ar sofreram um tratamento térmico a 170 °C por 45 minutos, resultando em membranas com superior resistência à água sem degradação dos polímeros envolvidos. Por espectroscopia no infravermelho os autores comprovaram que a reticulação ocorre entre PAA e PVA e, provavelmente, entre os NCCs e PVA. Finalizando o estudo, os autores verificaram as propriedades de transporte das membranas. Para isso foram utilizados o vapor de água e o tricloroetileno, um reagente industrial tóxico. O estudo revelou que com o aumento do teor do agente reticulante, PAA, ou dos nanocristais de celulose, aumenta-se o tempo de atraso para passagem dos analitos e diminui-se o fluxo em comparação com uma membrana de poli(álcool vinílico) puro. Jiang e colaboradores [67] preparam um compósito à base do copolímero poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato), PHBV, e nanocristais de celulose por *casting* e por *extrusão/injeção*. Segundo os autores, as análises morfológicas, mecânicas e térmicas do compósito obtido por *casting* revelaram uma boa interação entre os nanocristais e a matriz polimérica. Já o preparado por extrusão/injeção não conseguiu mostrar boa dispersão dos NCCs na matriz de PHBV, levando a compósitos com propriedades indesejáveis. Ten e colaboradores [68] também investigaram as propriedades de compósitos de PHBV e NCCs preparados por *casting*. Os autores aprofundaram as discussões sobre os compósitos de PHBV e nanocristais de celulose e verificaram que os nanorreforços são agentes de nucleação eficazes do PHBV, comprovados por DSC, devido ao decréscimo da temperatura de cristalização, e também por meio de microscopia óptica. O módulo de armazenamento do PHBV aumentou com a adição dos nanocristais, especialmente em temperaturas acima da Tg.

Lin e colaboradores [69] desenvolveram um compósito à base de poli(butileno succinato) (PBS) e nanocristais obtidos do algodão e do amido. Foi observado que os nanocristais, independente da fonte, melhoraram as propriedades térmicas e mecânicas do

PBS. Segundo os autores, essa melhora foi possível devido à boa dispersão dos nanocristais na matriz de PBS. Esses fatores indicam a possibilidade de utilização compósito em situações que requerem um material completamente biodegradável.

Em se tratando de compósitos envolvendo os polilactídeos e os nanocristais de celulose, são reportados diversos trabalhos na literatura. Lin e colaboradores [70] realizaram a acetilação dos NCCs para melhorar sua dispersão na matriz de poli(ácido láctico). Esses NCCs acetilados mostraram melhor dispersão em solventes orgânicos (diclorometano, acetona, tolueno e tetraidrofurano e dimetilformamida). Ao serem incorporados na matriz de PLA, os nanocristais aumentaram em 60% a cristalinidade da matriz de PLA, alteraram suas propriedades mecânicas e também a Tg, a qual passou de 43,0 °C, para a matriz de PLA pura, para 49,7 °C no compósito. O aumento na temperatura de transição vítrea é importante por ampliar a faixa de temperatura de aplicações do PLA. Trabalho similar foi desenvolvido por Petersson e colaboradores [71] no qual os autores modificaram a superfície dos NCCs adsorvendo *t*-butanol e um surfactante com o objetivo de melhorar a dispersão dos NCCs no solvente orgânico e aumentar a compatibilidade da nanocarga com a matriz. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram que tanto o *t*-butanol quanto o surfactante melhoram a dispersão dos NCCs pela matriz, o que resultou em aumento no módulo de armazenamento do polímero em altas temperaturas.

Lin e colaboradores [72] funcionalizaram NCCs com poli( $\epsilon$ -caprolactona) com o auxílio de radiação micro-ondas e utilizaram as nanocargas modificadas como reforço de PLA, melhorando sensivelmente as propriedades mecânicas do polímero.

Os efeitos dos NCCs sobre a microestrutura e o comportamento térmico de fibras de PLA obtidas por *electrospinning* foram estudados por Liu e colaboradores [73]. Eles obtiveram fibras com diâmetro de 300 nm e, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), verificaram que os nanocristais não se encontravam na superfície das fibras. Foi observada também uma maior estabilidade térmica das fibras contendo nanocristais comparadas às fibras de PLA puro e, por difração de raios-X, ficou comprovada a baixa cristalinidade das fibras obtidas, atribuída sobretudo à rápida evaporação do solvente [73].

Oksman e colaboradores realizaram uma série de estudos de incorporação de NCCs em PLA no estado fundido [74-76]. Como o produto da extração das nanoestruturas de celulose é uma suspensão de NCCs ou de nanofibrilas em meio aquoso, a água foi estudada como meio dispersivo para alimentação líquida a ser bombeada no processo de extrusão por Mathew e colaboradores [74]. Nanocompósitos de PLA com 5% em massa de NCCs

foram processados e os autores concluíram que a rápida evaporação da água permitiu a reaglomeração dos NCCs, resultando em uma pobre dispersão em nível nanométrico e nenhuma melhora significativa das propriedades mecânicas. Em algumas formulações o PEG 1500 foi utilizado como auxiliar de fluxo para diminuir a viscosidade do sistema, mas o mesmo exerceu um efeito negativo sobre as propriedades do PLA puro e sobre os nanocompósitos com NCCs, porém a tenacidade do nanocompósito contendo PEG e NCCs apresentou aumento significativo de cerca de 40%.

Oksman *et al.* [75] processaram por extrusão PLA e NCCs extraídos de celulose microcristalina (MCC). Para isso, o PLA foi tratado com anidrido maléico (2,2% em massa) e o polietileno glicol (PEG 1500) foi usado como auxiliar de processamento, esperando-se também que o mesmo pudesse agir como agente de acoplamento ou plastificante do PLA. Adicionalmente, 20% em massa em relação ao PLA de uma suspensão de N,N-dimetilacetamida e cloreto de lítio (DMAc/LiCl) contendo os NCCs foi então alimentada na quarta zona de extrusão, através de uma bomba de líquidos, visando teor final de 5% em massa dos NCCs. A intenção de usar a solução DMAc/LiCl foi a de separar, ao menos parcialmente os NCCs. Embora a extrusora dupla rosca utilizada tivesse zona de degasagem, não foi possível retirar todo o DMAc/LiCl e este, combinado às altas temperaturas de processamento (170-200 °C), degradou o PLA, deteriorando as propriedades mecânicas dos nanocompósitos posteriormente moldados por compressão. A dispersão dos NCCs foi inadequada, conforme observado por MET. As adições de DMAc/LiCl ou do PLA-MA ou do PEG diminuíram as propriedades mecânicas do PLA puro (módulo, resistência à tração e deformação na ruptura), não justificando esta rota utilizada para a incorporação de NCCs, pois o incremento de propriedades com relação ao PLA puro foi muito pequeno ou inexistente. A única propriedade que realmente aumentou com relação ao PLA puro foi a deformação de ruptura da amostra com 5% de NCC, 15% de PEG e 10% de PLA-MA (elevação de mais de 800%). Os autores ponderaram que esse aumento pode ter sido devido à interação do PEG com os NCCs, revestindo os mesmos, facilitando a dispersão dos nanocristais na matriz. Isso justificaria o aumento na deformação de ruptura, com a piora do módulo elástico e da resistência à tração observados.

Em outro estudo [76], o poli(álcool vinílico) (PVA) foi usado como compatibilizante para promover a dispersão dos NCCs na matriz de PLA. Duas estratégias de alimentação foram estudadas: a mistura a seco com o PLA e o bombeamento de uma suspensão diretamente na extrusora. Inicialmente, um gel foi obtido contendo 21% em

massa de NCCs em uma solução aquosa com PEG 35000. A esse “gel” foi então adicionada a solução aquosa contendo 27% em massa de PVOH, resultando em uma suspensão com relação de 6:1 entre as massas de PVOH e NCC. Metade dessa suspensão foi bombeada na terceira zona de extrusão, através de alimentação líquida. A outra metade foi seca e granulada para posterior alimentação na primeira zona de extrusão na forma sólida, junto com o PLA, para efeito de comparação. As misturas foram feitas de modo a se obter um nanocompósito de PLA contendo 30% em massa de PVOH e 5% em massa de NCC. O PVOH foi misturado à suspensão de NCC, com o intuito de que, sendo um polímero solúvel em água, conseguisse encapsular os nanocristais, impedindo sua reaglomeração após a evaporação da água nas zonas de degasagem. Esperava-se que as hidroxilas do PVOH parcialmente hidrolisado pudessem interagir com as hidroxilas dos NCC. O extrudado foi depois submetido à compressão e retiradas amostras para análise mecânica. Como o PLA e o PVOH são imiscíveis, ocorreu a separação de fases e os NCCs ficaram preferencialmente localizados na fase dispersa PVOH, conforme observação da morfologia por MET. A alimentação líquida melhorou a dispersão dos NCCs em relação à mistura seca. As propriedades térmicas não foram melhoradas e uma pequena melhora foi observada nas propriedades mecânicas, o que foi atribuído ao reforço da fase dispersa PVOH pelos NCCs.

Em um trabalho mais recente, Goffin *et al.* [77] estudaram nanocompósitos de PLA reforçados com 2, 4 e 8% em massa de NCCs enxertados com cadeias de PLA por meio do procedimento de *grafting from*, para aumentar a compatibilidade dos NCCs com a matriz de PLA, hidrofóbica. Neste procedimento a enxertia de moléculas do polímero é realizada na superfície dos nanocristais. A enxertia foi realizada por meio da polimerização por abertura de anel do L-lactídeo a partir das hidroxilas presentes na superfície dos NCCs, produzindo NCC-g-PLA. Os nanocompósitos foram obtidos por extrusão em mini-extrusora Haake e placas foram moldadas em uma microinjetora para análise Térmica Dinâmica-Mecânica (DMTA). As amostras contendo NCC sem tratamento degradaram muito durante o processamento. Através da análise do módulo elástico de armazenamento ( $E'$ ) e do módulo viscoso de perda ( $E''$ ), os autores observaram que acima da temperatura de transição vítrea do PLA ( $T_g = 60^\circ\text{C}$ ),  $E'$  se mantém maior para as amostras com 2 e 4% de NCC-g-PLA, comparado ao PLA puro. No entanto, abaixo da  $T_g$  não foi notada diferença entre o valor de  $E'$  dos nanocompósitos e da matriz. Para a amostra com 8% de NCC-g-PLA, o módulo  $E'$  foi menor do que o da matriz por toda a faixa de temperaturas do experimento. Segundo os autores, isso pode poderia estar relacionado ao efeito de

plastificante que as curtas cadeias de PLA enxertadas nos NCCs podem exercer sobre a matriz de PLA. Um resultado bastante desejável do ponto de vista tecnológico, observado neste estudo, refere-se à aceleração da cinética de cristalização do PLA na presença de NCC-g-PLA, que atuaram como agentes de nucleação para o polímero, o que causou também um aumento no grau de cristalinidade do PLA.

Ahmad e Luyt [78] preparam nanocompósitos à base de PLLA com nanocristais obtidos de sisal e modificados com anidrido maléico e peróxido de dicumila. Os materiais foram obtidos por mistura no estado fundido seguido da prensagem, sendo verificado que as modificações realizadas com os nanocristais não contribuíram significativamente para a melhoria na dispersão dos nanocristais na matriz. No entanto, a modificação dos NCCs contribuiu para mudanças nos processos de fusão e cristalização do PLLA. Além disso, os nanocompósitos apresentaram menor estabilidade térmica quando tratados com MA/DCP, em comparação com a matriz pura, o que foi atribuído à menor estabilidade térmica dos reforços, catalisando as reações de degradação da matriz. Já os nanocompósitos tratados apenas com DCP apresentaram leve aumento da estabilidade térmica.

Uma estratégia bastante utilizada para dispersar NCCs em matrizes poliméricas é por meio da modificação química dos nanocristais, uma vez que o fator essencial na utilização dos nanocristais de celulose como reforços em matrizes poliméricas é o grau de dispersão. Como os NCCs são de natureza polar, o seu uso é muitas vezes restrito a polímeros polares como o amido e a quitosana. Para contornar este problema, tem-se investido em modificações da superfície dos nanocristais de celulose utilizando diferentes materiais. Estas modificações se tornam possíveis devido a quantidade de grupos hidroxilas disponíveis para reações na superfície dos nanocristais.

Dentre os métodos de modificação mais utilizados está a polimerização *in situ* na superfície dos nanocristais de celulose. Saigal e colaboradores [79] realizaram a polimerização da poli(N-isopropil acrilamida) na superfície dos nanocristais com o objetivo de utilizar como agente estabilizante da emulsão *Pickering*<sup>1</sup>. Eles observaram por meio de técnicas de microscopia que as emulsões permaneceram estáveis durante 4 meses com a adição dos nanocristais modificados, ao contrário das emulsões que foram colocadas em contato com os nanocristais não modificados quimicamente. Já o trabalho desenvolvido por Goffin e seus colaboradores [80] consistiu em avaliar a melhoria nas propriedades térmicas e mecânicas da matriz de PCL comercial, após a inserção dos nanocristais

---

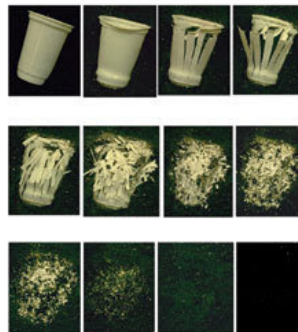
<sup>1</sup> Emulsão Pickering: é um tipo de emulsão estabilizada por partículas sólidas. Seu nome é uma homenagem a S.U. Pickering que a descobriu em 1903.



modificados quimicamente. Eles observaram, por microscopia de força atômica, uma excelente dispersão das nanocargas na matriz de PCL após o processo de modificação. A melhora nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas da matriz foi atribuída a essa boa dispersão. Neste contexto de modificação existem ainda os trabalhos de modificação para introdução de um grupo com caráter apolar na superfície dos nanocristais de celulose, como o trabalho desenvolvido por Rueda e colaboradores [81], em que realizaram a modificação dos nanocristais por meio da reação com 1,6-hexametileno diisocianato (HDI) e posterior incorporação em uma poliuretana (PU). A modificação ficou comprovada por meio dos resultados de análise elementar, espectroscopia no infravermelho e RMN. A excelente dispersão dos nanocristais na PU, após a modificação, ficou comprovada por meio de imagens de AFM, resultando em um compósito com melhores propriedades mecânicas e térmicas, comparado com o compósito obtido com os nanocristais sem modificação química. Um terceiro estudo de modificação foi realizado por Namazi e Dadkhah [82] via reação com cloretos de acila. A modificação química ficou comprovada por meio de análises de IV-FT; por DSC eles comprovaram não ter ocorrido alteração na estrutura cristalina dos nanocristais após o processo de modificação.

### 2.3 - Degradação de Polímeros

A degradação de um polímero compreende qualquer reação destrutiva que pode ser causada por agentes físicos e/ou químicos e que levam a mudanças irreversíveis em suas propriedades. O primeiro aspecto avaliado na degradação de um polímero é o visual, como mostrado na Figura 8.



**Figura 8** - Sequência de degradação de um copo descartável à base de polímero biodegradável. Adaptado de:

[http://bioplasticnews.blogspot.fr/2009\\_01\\_01\\_archive.html](http://bioplasticnews.blogspot.fr/2009_01_01_archive.html).

Nessa figura são mostradas as sequências de degradação de um copo descartável produzido com um plástico biodegradável. Vale lembrar que, em alguns casos, o conceito de degradação é mais amplo do que simples alterações visuais, sendo considerados também efeitos físicos que conduzirão à perda de função do produto polimérico. Um exemplo desses efeitos é a perda de plastificante por migração e/ou evaporação. Neste caso, o polímero em si não sofre alteração, porém o conjunto composto por polímero e plastificante perde funções importantes.

Existem várias formas de se abordar a degradação de polímeros. De Paoli [83] propõe duas formas de abordagem conceitual: na primeira, o tipo de reação química que ocorre no início e durante a degradação como cisão de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização. Na segunda abordagem encontra-se o tipo de agente iniciador das reações de degradação como: temperatura, luz, agentes mecânicos, radiação de alta energia, química, *stress-cracking* ou ainda por agentes biológicos, como fungos e bactérias.

A biodegradação é um processo de transformação bioquímica de compostos poliméricos mineralizados por microrganismos. Em outras palavras, para que a colônia de microrganismos cresça usando o polímero como nutriente é necessário que eles produzam as enzimas adequadas para quebrar ligações químicas da cadeia principal. Além disso, é necessário ter as condições adequadas de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio. A taxa de crescimento da colônia de microrganismos vai determinar a velocidade com a qual o material está sendo biodegradado. Naturalmente, a escala de tempo na qual ocorre a biodegradação é uma das variáveis mais importantes a serem consideradas. De um modo geral, a escala de tempo adequada é da ordem de semanas ou meses. Assim, em condições aeróbicas os produtos principais a serem liberados são o gás carbônico e a água, deixando um carbono residual. Já em condições anaeróbicas, os principais produtos são metano, gás carbônico e água. A biodegradação, portanto, implica na participação ativa de agentes biológicos que secretam enzimas capazes de acelerar a quebra de ligações presentes nos polímeros.

Existem vários testes para avaliar a biodegradação dos polímeros em diferentes ambientes: marinhos, solo, esgoto e meios compostados, os quais contam com uma variedade de microrganismos e agentes que podem provocar alterações nas estruturas físicas e químicas dos polímeros. Para um polímero ser utilizado em determinada aplicação é necessário que ele sofra degradação em um ambiente e não necessariamente em outro.

Por exemplo, um polímero que será utilizado no meio agrícola deverá se degradar ao entrar em contato com os microrganismos presentes no solo e não necessariamente no meio marítimo. Assim, a escolha do melhor teste para avaliar a biodegradação de um polímero dependerá do tipo de aplicação. Os testes de degradação utilizados neste trabalho são sucintamente explicados abaixo:

- *Teste de degradação hidrolítica em tampão fosfato*: compreende a avaliação da modificação das propriedades físico-químicas do polímero quando submetido a um meio com condições similares à dos fluidos biológicos. Esse tipo de estudo *in vitro* mostra-se uma boa alternativa, pois os custos são menores, o processo pode ser acelerado e as condições do ensaio, como temperatura, pH, produtos e subprodutos de degradação podem ser quantificados e monitorados;
- *Teste de Sturm*: baseia-se na avaliação da capacidade biodegradadora de fungos presentes em solo compostado por meio da quantificação de CO<sub>2</sub> produzido durante o ensaio de biodegradação. O CO<sub>2</sub> produzido é decorrente da respiração celular dos microrganismos e permite avaliar o comportamento dos polímeros nesse tipo de solo[84, 85].

# *Objetivos*

3

### **3.1. Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo geral preparar e caracterizar nanobiocompósitos a base de polilactídeos e nanocristais de celulose. Além disso, é objetivo ainda estudar a degradação dos nanocompósitos de polilactídeos/NCCs, em diferentes meios, a fim de se avaliar a influência dos nanocristais na degradação dessas matrizes à base de polilactídeos.

### **3.2. Objetivos Específicos**

- ✓ Preparar e caracterizar nanocristais de celulose obtidos de eucalipto;
- ✓ Modificar a superfície dos NCCs por meio de duas estratégias: esterificação e crescimento de cadeias poliméricas de poli(ácido láctico) ligadas covalentemente às nanopartículas de celulose, objetivando a melhoria da dispersão dos NCCs nas diferentes matrizes;
- ✓ Avaliar a influência dos NCCs modificados e não modificados nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira nas matrizes dos polilactídeos;
- ✓ Avaliar o processo de degradação dos compósitos quando submetidos a um meio que simula as condições corporais;
- ✓ Sob condições ambientais, avaliar o processo de biodegradação dos compósitos a fim de se avaliar o efeito dos nanocristais nesse processo.

# *Metodologia*

4



## 4.1. Materiais

Uma parte dos homopolímeros poli(L-lactídeo) (PLLA) ( $\overline{M}_w = 257.000 \text{ gmol}^{-1}$ ) e poli(D, L-lactídeo) (PDLLA) ( $\overline{M}_w = 267.000 \text{ gmol}^{-1}$ ) utilizados nesta tese de doutorado foram cedidos pela professora Eliane Aparecida Resende Duek da Pontifícia Universidade Católica de Sorocaba/SP; outra parte foi sintetizada no laboratório 209 do DQ/UFMG, bem como na Université Montpellier, Laboratoire de Architecture Moléculaire, França.

Os compostos químicos acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), clorofórmio ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), diidrogeno fosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), dimetilformamida (DMF), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), monoidrogeno fosfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), poli(etileno glicol) (PEG) ( $M_n = 200 \text{ g mol}^{-1}$ ) e tetraidrofurano (THF) foram fornecidos pela Synth (Rio de Janeiro – Brasil).

Os compostos hidróxido de bário [ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ] e biftalato de potássio ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ ) foram fornecidos pela Merck (Rio de Janeiro – Brasil).

Os ácidos hexanoico e neopentanoico, o etilenoglicol, a formamida, o diiodometano, o hidreto de magnésio ( $\text{MgH}_2$ ), o hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) e o monômero L-lactídeo (L-La) foram comprados da Sigma Aldrich (São Paulo - Brasil).

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico.

### 4.1.1 - Preparação dos NCCs

A obtenção dos NCCs foi realizada por meio de hidrólise com ácido sulfúrico da celulose proveniente de eucalipto. Para isso, a fibra foi previamente mercerizada com  $\text{NaOH}$  e branqueada com  $\text{NaClO}$ . Para esse procedimento a polpa de celulose foi lavada com a solução de  $\text{NaOH}$  (2% m/V). Após essa etapa as fibras foram lavadas com água destilada e deionizada e, na sequência, 40 g dessa fibra foi dispersa em 500 mL de uma solução tampão acetato ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  7,5% v/v +  $\text{NaOH}$  2,7% m/V). Em seguida, foram adicionados 500 mL de uma solução de clorito de sódio a 1,7% m/V e a mistura foi aquecida a 80 °C durante 6 h. Esse procedimento foi realizado em duplicata. Por fim, a amostra foi lavada com água destilada e seca em estufa a 50 °C.

Para a obtenção dos NCCs, 10,0 g da fibra branqueada foram adicionados a 80,0 mL de ácido sulfúrico 64%, sob forte agitação mecânica. A hidrólise foi realizada a

50 °C por aproximadamente 40 min. Após a hidrólise, a dispersão foi diluída e as suspensões foram então lavadas por três ciclos de centrifugação. Uma última lavagem foi realizada por meio de diálise com água até a dispersão atingir pH ~ 6. Em seguida, a dispersão foi sonicada (Unique sonicador, 40 kHz) por 7 min em banho de gelo para evitar o superaquecimento e, finalmente, filtrada através de um filtro de papel Whatman 41 (tamanho dos poros de 20 µm). A concentração final das dispersões de NCCs era de cerca de 1% em massa.

#### ***4.1.2 - Modificação Química de NCCs com ácidos orgânicos***

O preparo dos NCCs quimicamente modificados foi realizado utilizando a esterificação com ácido sulfúrico e três diferentes ácidos orgânicos. Novamente, a fibra foi moída até a obtenção de um material fino. Em seguida, 5,0 g da fibra foram adicionados aos três sistemas de ácidos combinados, sendo:

- Ácido sulfúrico (2,5 mol L<sup>-1</sup>) + Ácido acético (15 mol L<sup>-1</sup>)
- Ácido sulfúrico (2,5 mol L<sup>-1</sup>) + Ácido neopentanoico (8,4 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>)
- Ácido sulfúrico (2,5 mol L<sup>-1</sup>) + Ácido hexanoico (4,7 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>)

Durante a hidrólise, a fibra foi mantida sob forte agitação mecânica à temperatura de 50 °C por 72 h. Após a hidrólise, a dispersão foi diluída e as suspensões foram então lavadas por três ciclos de centrifugação. Uma última lavagem foi realizada por meio de diálise com água até a dispersão atingir pH ~ 6. Em seguida, a dispersão foi sonicada (Unique sonicador, 40 kHz) por 7 min em banho de gelo para evitar o superaquecimento e, finalmente, filtrada através de um filtro de papel Whatman 41 (tamanho dos poros do filtro 20 µm).

#### ***4.1.3 - Modificação Química de NCCs com cadeias de PLLA***

A modificação da superfície de NCCs com cadeias de poli(L-lactídeo) foi realizada sob atmosfera inerte e com umidade controlada, em uma caixa de luvas. No processo, 1,50 g do monômero L-lactídeo e 0,05 g dos NCCs foram adicionados a um béquer e pré-misturados durante 30 min. Em seguida, 0,03 g de MgH<sub>2</sub> foi adicionado, sendo realizada uma nova mistura durante 30 min. A mistura foi adicionada a um balão de fundo redondo e aquecidos a 110 °C em vários tempos de reação: 3, 6, 10, 12, 18 e 24 h. O produto sólido



obtido foi dissolvido em clorofórmio, precipitado em metanol frio e seco em estufa a 60 °C durante 8 h. O sistema foi identificado como NCC-g-PLLA.

#### **4.1.4 - Síntese do PLLA de baixa massa molar**

O poli(L-lactídeo) de baixa massa molar foi utilizado para efeitos de comparação nas curvas DSC dos nanocristais grafitizados (NCC-g-PLLA). A polimerização em massa foi realizada adicionando-se o monômero L-lactídeo juntamente com o catalisador de magnésio ( $MgH_2$ ), utilizando a razão monômero/catalisador em torno de 50. Assim como no sistema anterior, a síntese foi realizada em uma caixa de luvas, em que a mistura foi adicionada a um balão de fundo redondo e aquecidos a 110 °C por 18 h. O produto sólido obtido foi dissolvido em clorofórmio, precipitado em metanol frio e seco em estufa a 60 °C durante 8 h.

#### **4.1.4 - Preparação de Nanocompósitos**

##### 4.1.4.1 - Nanocompósitos de PDLLA/NCCs não modificados

Os compósitos foram preparados empregando-se a técnica de solubilização seguida de evaporação do solvente (“casting”). Por essa técnica, o polímero PDLLA e os NCCs foram solubilizados em DMF a 10% (m/v) e misturados nas composições desejadas: 0; 0,1; 0,5; 1,0 e 5,0%. Após a mistura, a solução foi vertida em uma placa de Teflon® e deixada para lenta evaporação do solvente por 18 h. Os filmes obtidos foram ainda secos a vácuo por 8 h. Esse sistema foi denominado como PDLLA/NCCs e a porcentagem em massa dos nanocristais indicada à frente da sigla.

##### 4.1.4.2. Nanocompósitos de PDLLA/PEG/NCCs não modificados

Para verificar uma melhor distribuição dos nanocristais na matriz de PDLLA, os NCCs foram dispersos em poli(etileno glicol) de massa molar  $200 \text{ g mol}^{-1}$ . A concentração de PEG em todos os compósitos era de 20% em massa. Após dispersos no PEG, os NCCs foram misturados à matriz de PDLLA para a preparação dos compósitos, empregando-se a técnica de solubilização seguida de evaporação do solvente (“casting”), conforme descrito no item anterior. As composições preparadas foram: 0; 1,0; 3,0 e 5,0% em massa de NCCs. Esse sistema foi denominado como PDLLA/PEG/NCCs e a porcentagem em massa dos nanocristais indicada à frente da sigla.

#### 4.1.4.3. Nanocompósitos de PLLA e NCCs modificados com ácido neopentanoico.

O PLLA é um polímero cristalino, o que leva a uma menor dispersão dos nanocristais por entre as cadeias poliméricas. Para melhorar esta dispersão, utilizaram-se os NCCs modificados quimicamente com o ácido neopentanoico. Os compósitos foram preparados nas mesmas composições e de maneira semelhante ao do PDLLA (conforme descrito acima), utilizando-se clorofórmio como solvente. Esse sistema foi denominado como PLLA/NCC-neo e a porcentagem em massa dos nanocristais indicada à frente da sigla.

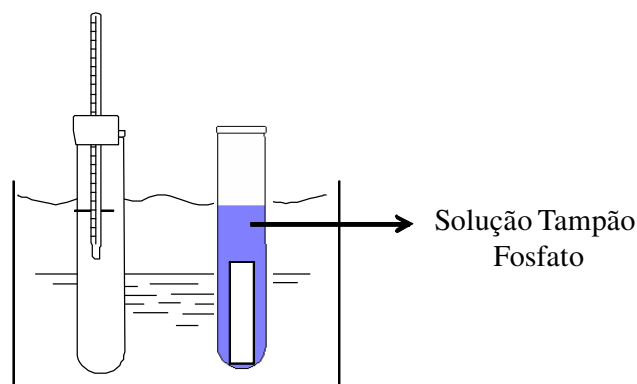
#### 4.1.4.4. Nanocompósitos de PLLA e nanocristais de celulose quimicamente modificados com cadeias de PLLA.

Os compósitos foram preparados empregando-se a técnica de solubilização seguida de evaporação do solvente (“*casting*”). Por essa técnica, o polímero PLLA e os NCCs e os NCC-g-PLLA foram solubilizados em clorofórmio a 10% (m/v) e misturados na composição desejada: 0 e 10% em massa. Após a mistura, a solução foi vertida em uma placa de Teflon® e deixada para lenta evaporação do solvente por 18 h. Os filmes obtidos foram ainda secos a vácuo por 24 h à temperatura ambiente por 72 h. Esse sistema foi denominado como PLLA/NCC-g-PLLA.

## 4.2 - Métodos

### 4.2.1 - *Teste de Degradação Hidrolítica*

Para a degradação em meio fosfato, foi preparada, inicialmente, uma solução de NaCl, dissolvendo 9,0 g em 1 L de água destilada e deionizada. Em seguida, pesaram-se 2,92 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e 11,5 g de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> que foram dissolvidos na solução de NaCl, preparada anteriormente, obtendo-se uma solução com pH = 7,4. As amostras utilizadas apresentavam as seguintes dimensões: 3,0 cm de comprimento, 1,0 cm de largura e 0,10 mm de espessura. Os compósitos utilizados na degradação hidrolítica foram o PDLLA/NCCs e PLLA/NCC-neo. As amostras acondicionadas em tubos de ensaio contendo 5 mL da solução tampão fosfato eram mantidas em um banho termostatizado à temperatura de 37 °C, conforme mostra o esquema da Figura 9.



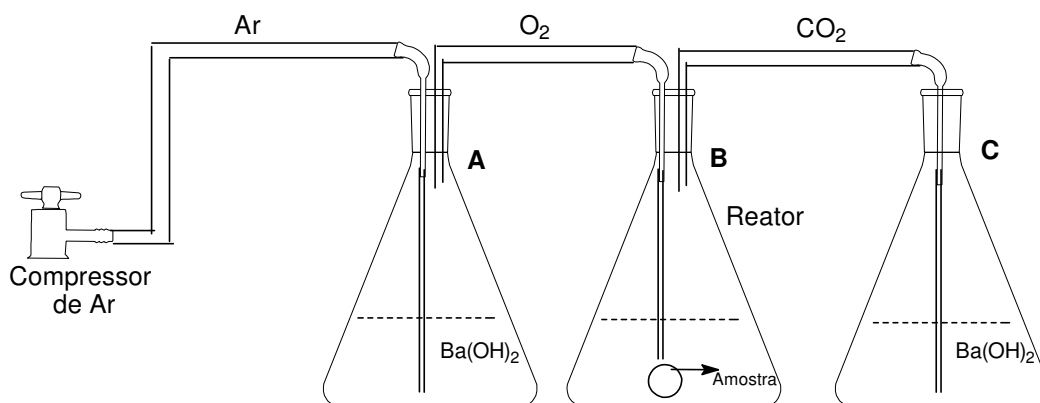
**Figura 9** – Esquema do sistema de degradação em tampão fosfato para os compósitos a base de PLA e NCCs.

A solução tampão foi trocada semanalmente e, ao final de períodos pré-determinados (2, 4, 6, 8, 12 semanas), as amostras foram retiradas, lavadas com água destilada e deionizada para retirar o excesso de solução salina, secas e guardadas para análise.

#### **4.2.2 - Teste de Sturm**

Para o sistema de degradação no teste de Sturm foi utilizada uma montagem semelhante à mostrada na Figura 10. A injeção de ar no reator (recipiente B) foi feita utilizando um compressor simples, semelhante aos utilizados em aquários ornamentais. Para evitar a entrada de dióxido de carbono no reator, originário do compressor, no recipiente A foram colocados 200 mL da solução de hidróxido de bário. Este, uma vez reagindo com o CO<sub>2</sub>, garante que o ar introduzido no recipiente B esteja desprovido de dióxido de carbono.

A composição do sistema de biodegradação, onde ocorre a degradação das amostras (recipiente B), foi obtida pela mistura de 600 g de húmus e 60 mL de água destilada e deionizada. O reator foi mantido à temperatura ambiente. No recipiente C foram colocados 200 mL da solução de Ba(OH)<sub>2</sub> para quantificar o CO<sub>2</sub> gerado na biodegradação do polímero e/ou compósito no reator. Por retrotitulação com HCl 0,048 mol L<sup>-1</sup>, a quantidade de CO<sub>2</sub> foi então determinada em períodos pré-determinados.



**Figura 10** – Montagem utilizada para o Teste de Sturm.

O sistema foi montado para todas as composições de PDLLA/NCCs e PLLA/NCC-neo. Para cada um deles foram colocadas três amostras para degradação que foram cuidadosamente envolvidas em meias porosas para evitar sua contaminação. Além disso, foram utilizadas amostras dos polímeros puros (livre de nanocristais) para se comparar o efeito da presença dos NCCs na biodegradação. As amostras foram caracterizadas no início, no meio e ao final do teste de degradação, totalizando 16 semanas de teste.

O primeiro parâmetro avaliado foi a perda de massa. Para isso, as amostras foram removidas do reator em intervalos específicos (t), cuidadosamente lavadas com água destilada e secas superficialmente. As amostras foram então secas a vácuo (35 °C) até massa constante e pesadas em uma balança analítica para determinar a perda de massa (PM), calculada por meio da seguinte equação:

$$PM (\%) = \frac{M_0 - M_t}{M_0} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

em que:  $M_0$  é a massa inicial e  $M_t$  é a massa restante no tempo = t. Todos os resultados apresentados correspondem à média de três pesagens.

Outro parâmetro avaliado na biodegradação é o volume de  $CO_2$  liberado. De acordo com Krupp e Jewell [86], a biodegradação polimérica é caracterizada pela conservação do carbono total. Para condições aeróbicas, a Equação 2 mostra que a quantidade de carbono total é dada por:

$$C_t = CO_2 + C_r + C_b \quad \text{Equação 2}$$

em que Ct é o carbono total contido no polímero. Após a biodegradação, o carbono proveniente do polímero pode aparecer como três produtos: CO<sub>2</sub> é o produto da respiração dos microrganismos; Cr é algum resíduo do polímero ou de algum outro produto formado; e Cb é a biomassa produzida pelos microrganismos por meio da reprodução e crescimento.

#### **4.2.4 - Técnicas de Caracterização**

##### 4.2.4.1 - Espectroscopia no infravermelho – IV-FT

Os espectros no infravermelho foram obtidos na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, em amostras na forma de filmes sobre KBr, em um aparelho Spectrum GX da Perkin Elmer. Foram obtidos também espectros no infravermelho em ATR na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> em um aparelho Nicolet 380. As análises foram realizadas nos laboratórios de espectroscopia no infravermelho do Departamento de Ciências Naturais da UFSJ e do Departamento de Química da UFMG.

##### 4.2.4.2 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons – RMN <sup>1</sup>H

Os espectros de RMN de hidrogênio foram obtidos de soluções usando dimetilsulfóxido deuterado como solvente em um espectrômetro Bruker-300. Os parâmetros principais para as análises foram: temperatura ambiente (22 °C ± 2), tempo de aquisição (ta) de 2,0 s, 64 repetições e faixa espectral de 0 a 12 ppm. As análises foram realizadas no Laboratório de Arquitetura Molecular, da Universidade de Montpellier II, França.

##### 4.2.4.3 – Análises Termogravimétricas – TG

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um aparelho TG-50 da Shimadzu, sob fluxo de nitrogênio a 20 mL min<sup>-1</sup>, com programa de aquecimento de 30 a 800 °C a uma razão de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas no laboratório de Química Inorgânica da UFMG.

##### 4.2.4.4 – Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

Aproximadamente 5 mg dos compósitos foram aquecidos de 25 °C até 200 °C a 20 °C.min<sup>-1</sup>, mantidos a 200 °C por 5 min, resfriados até -50 °C a 20 °C.min<sup>-1</sup>, mantidos a -50 °C por 5 min e, a seguir, aquecidos novamente até 200 °C a 20 °C.min<sup>-1</sup>. As medidas foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer modelo Diamond. As análises foram

realizadas no laboratório de análises térmicas e espectroscopia, do Departamento de Ciências Naturais da UFSJ.

Para as amostras em que foram calculados os índices de cristalinidade utilizando os dados de DSC, foi utilizada a seguinte equação:

$$\chi_c = \left( \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

em que:  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão da amostra obtida por DSC e  $\Delta H_{100}$  corresponde à entalpia de uma amostra de PLLA 100% cristalino, sendo  $93,7 \text{ J g}^{-1}$  [87].

#### 4.2.4.5 – Medidas de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato estático foram realizadas a fim de determinar as energias superficiais dos NCCs. Para as análises, foi utilizado um goniômetro (Data Physics) equipado com uma microsseringa. Foram utilizadas dez amostras de cada nanocristal modificado e não modificado, previamente preparadas em uma prensa semelhante à utilizada para o preparo de pastilha em análises de infravermelho. As medidas foram efetuadas utilizando um volume de  $5 \mu\text{L}$  de diiodometano e formamida em pontos distintos das amostras, uma vez que a topografia poderia alterar os valores medidos. As análises foram realizadas no Laboratório de Arquitetura Molecular, da Universidade de Montpellier II, França.

#### 4.2.4.6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

As imagens por microscopia de transmissão foram obtidas utilizando um microscópio FEI Tecai G2-Spirit com uma voltagem de aceleração de 120 kV. As suspensões foram depositadas em uma grade para microscopia de cobre (300 mesh), revestida com carbono e em seguida as amostras foram tratadas com uma solução de acetato de uranila para aumentar o contraste nas imagens. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

#### 4.2.4.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As microscopias de varredura da superfície e da fratura dos nanocompósitos foram obtidas em microscópio JEOL 6360LV com voltagem de 5 kV. As amostras foram criofraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com uma camada de ouro de 2 nm. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

#### 4.2.4.8 – Difração de Raios-X

Os testes de Difração de raios-X foram utilizados para estudar a cristalinidade dos materiais e foram realizados com amostras em pó em um Difratorômetro Shimadzu XD 600 usando uma fonte de raios-X de cobre com um comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 1,541 Å. O ângulo de incidência foi variou de 10 a 40 por passos de 0,07  $\theta$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Ciências Naturais da UFSJ.

#### 4.2.4.8 – Análises Mecânicas – Ensaio de Tração

Os testes de tração foram realizados em uma máquina EMIC - DL500, usando célula de carga de 1000 N e a velocidade da 2 mm min<sup>-1</sup>. O comprimento entre as lacunas foi de 60 mm e foram testadas três amostras de cada material. Esses ensaios seguiram a norma ASTM D638. As análises foram realizadas no Laboratório de Ensaio Mecânicos, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSJ.

#### 4.2.4.9 – Análises Dinâmico-Mecânicas

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram realizadas utilizando um equipamento DMA, modelo Q800, da METRAVIB Instruments. As amostras foram submetidas à solitação mecânica em modo de flexão simples (“single cantilever”) e as condições do ensaio foram: frequência de 1 Hz, amplitude de oscilação de 15  $\mu$ m, taxa de aquecimento de 2 °Cmin<sup>-1</sup> e intervalo de temperatura de 30 a 160 °C. As análises foram realizadas no Laboratório de Arquitetura Molecular, da Universidade de Montpellier II, França.

#### 4.2.4.10 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

As análises de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram realizadas em um espectrômetro ESCALAB 250. A fonte monocromática foi Al K $\alpha$  Raios-X (1486,6 eV). O diâmetro da superfície analisada foi de 400  $\mu$ m<sup>2</sup>. As concentrações atômicas da superfície foram determinadas a partir dos picos das áreas usando dos fotoelétrons. Cada análise foi realizada com três pontos por amostra e os espectros foram obtidos com um ângulo de defasagem de 45°. Todas as energias de ligação foram corrigidas para 284,8 eV, característica das ligações C-C de hidrocarbonetos alifáticos. Foram observados vestígios de silício, cálcio e enxofre como contaminantes. Esta baixa poluição não era relevante e foi subtraída do percentual total de elementos. As análises

foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia da Universidade de Montpellier II, França.

#### 4.2.4.11 – Análises espectromecânicas

Os experimentos termomecânicos foram realizados utilizando um aparelho mecânico dinâmico (DMA 50, Metravib), operando no modo de tração, típico para o estudo de amostras rígidas. As dimensões das amostras foram de 6,5 x 10,0 x 0,2 mm. O módulo de cisalhamento complexo  $E^* = E' + j E''$  foi medido sob controle preciso da temperatura. O componente  $E'$ , chamado "módulo de armazenamento", está relacionado com a rigidez mecânica da amostra, enquanto que o módulo de perda  $E''$  está associado à energia mecânica dissipada (propostas inter e intramolecular). As medidas foram realizadas a uma razão de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  entre  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  e  $200\text{ }^\circ\text{C}$  e com uma frequência constante de 1 Hz.

O comportamento espectromecânico do PLLA puro e dos compósitos foram registrados no estado fundido ( $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$ ), utilizando um reômetro dinâmico (MCR 102 da Anton Paar), equipado com uma geometria de placas paralelas (diâmetro de 25 mm). Os módulos  $G'$  e  $G''$  foram medidos em condições de temperatura constante no intervalo de frequência angular de 100 a  $10^{-3}\text{ rad s}^{-1}$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Arquitetura Molecular da Universidade de Montpellier II, França.



*Esterificação dos nanocristais de celulose  
para aplicações em nanocompósitos*

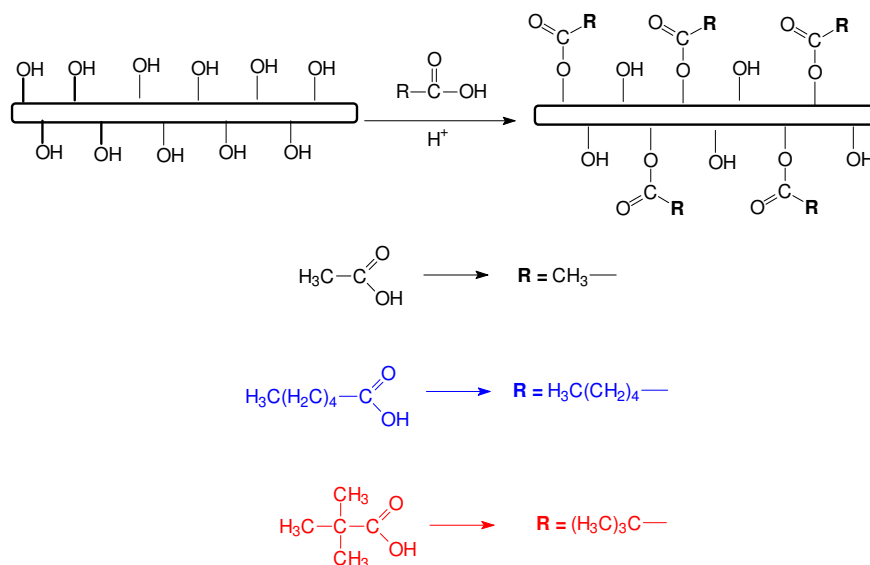
5

## 5.1 – Introdução

Os nanocristais de celulose (NCCs) podem ser obtidos de diferentes fontes e possuem diversas vantagens em relação a outros materiais nanoestruturados já utilizados. Dentre essas vantagens estão a facilidade no processo de obtenção, o baixo custo da matéria-prima, as características diversificadas em função do substrato natural de origem e, ainda, as propriedades mecânicas superiores em comparação às nanocargas inorgânicas, como a montmorilonita.

A melhora efetiva das propriedades das matrizes por parte dos nanocristais resulta da ação de vários fatores, sendo que o principal desafio nesta área é a obtenção de compósitos dispersos de forma homogênea. Geralmente, utilizam-se matrizes hidrossolúveis, o que facilita a formação de compósitos devido à boa dispersão coloidal dos NCCs em meio aquoso. Para a utilização em solventes orgânicos (meio hidrofóbico) é necessário empregar agentes dispersantes, como tensoativos, ou realizar a modificação da superfície dos NCCs. Geralmente, a segunda alternativa é a mais utilizada, pois o uso de surfactantes acarretaria na necessidade de utilização de grandes quantidades desses materiais, prejudicando algumas propriedades das matrizes poliméricas.

Neste trabalho utilizou-se primeiramente a modificação química da superfície dos NCCs por meio da esterificação de Fischer. A Figura 11 mostra um esquema geral da modificação realizada com três diferentes ácidos: etanoico, neopentanoico e hexanoico.

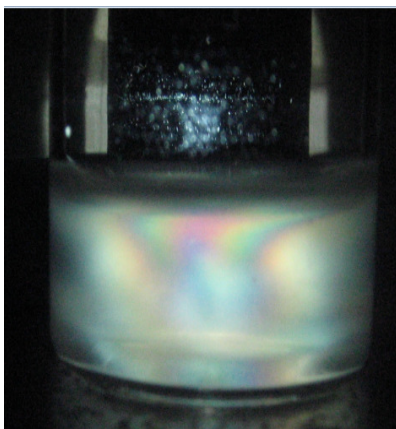


**Figura 11** – Representação da modificação da superfície dos nanocristais de celulose utilizando-se de três diferentes ácidos.

## 5.2 – Resultados e Discussão

### 5.2.1- Birrefringência e dispersão em diferentes solventes

Um fator importante para avaliar a boa dispersão dos nanocristais quando são extraídos é a análise da birrefringência ao serem observados entre polarizadores. Esta birrefringência é causada pela tendência que os nanocristais têm em se alinharem devido a sua elevada rigidez e elevada relação comprimento/diâmetro. Quando a suspensão aquosa dos nanocristais apresenta birrefringência indica que os nanocristais estão bem dispersos e não estão aglomerados. A Figura 12 mostra a análise de birrefringência de uma suspensão de nanocristais de celulose.



**Figura 12** – Birrefringência dos nanocristais em dispersão aquosa.

As dispersões em água dos NCCs modificados e não modificados extraídos apresentaram birrefringência, indicando uma boa dispersão.

O objetivo da modificação é preparar suspensões estáveis dos nanocristais de celulose em meios com diferentes polaridades. Garantido um aumento do caráter apolar é possível, por exemplo, melhorar a dispersão dos nanorreforços em matrizes apolares, como por exemplo, os polímeros derivados do petróleo.

Os resultados da dissolução dos NCCs em quatro diferentes solventes (água, acetona, clorofórmio e tetraidrofurano) mostraram que a dispersão foi notavelmente melhorada pelas três diferentes modificações, conforme registro fotográfico, porém cujos resultados não são mostrados aqui. Uma explicação razoável é que uma quantidade suficiente dos grupos hidroxila na superfície dos NCCs foi substituída por outros grupos

após a modificação. Assim, a interação por ligações de hidrogênio foi consideravelmente diminuída e, por esses grupos apresentarem cadeias hidrocarbônicas, facilitou-se a interação com solventes mais apolares.

### 5.2.2 – Medidas de ângulo de contato

No estudo dos parâmetros físico-químicos, destaca-se a medida do ângulo de contato entre uma gota de determinado líquido e a superfície na qual ela repousa. Este ângulo é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado conforme esquematizado na Figura 13.



**Figura 13** – Esquema de uma gota colocada na superfície de um sólido formando um ângulo de contato  $\theta$  com a superfície.  $\gamma_{LV}$  é a energia ou tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor;  $\gamma_{SL}$  é a energia interfacial entre o líquido e o sólido e  $\gamma_{SV}$  é a energia de superfície do sólido em equilíbrio com o vapor.

Formalmente, o ângulo de contato entre uma gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida e uma superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas (que fariam a gota se espalhar sobre a superfície) e as forças coesivas do líquido (que fariam contrair a gota a uma esfera com uma superfície mínima). O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial. Ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas), que agem em todas as direções, estejam em equilíbrio. Por outro lado, as partículas na superfície do líquido experimentam apenas forças dirigidas para seu interior. Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. E é justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial.

Rigorosamente falando,  $\gamma_S$  como apresentado na Figura 13 é a energia de superfície do sólido apenas quando este se encontra no vácuo. A diferença é denominada pressão de espalhamento “pe” ( $pe = \gamma_S - \gamma_{SV}$ , em que  $\gamma_{SV}$  seria a energia de superfície do sólido em equilíbrio com o vapor). Todavia, é assumido que a adsorção de vapor em sólidos de baixa energia de superfície, como é o caso dos polímeros, é desprezível. Com isto,  $\gamma_{SV} = \gamma_S$ , representa a energia de superfície do sólido em uma atmosfera qualquer. Também nesta figura,  $\gamma_S$  e  $\gamma_{LV}$  são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente;  $\gamma_{SL}$  é a energia da interface sólido-líquido. Considerando que a gota esteja em equilíbrio, tem-se a equação de Young:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \quad \text{Equação 4}$$

em que  $\gamma$ ,  $\gamma^p$ ,  $\gamma^d$  são as energias de superfície total, polar e dispersiva, respectivamente. Os subscritos L e S referem-se à superfície do líquido e do sólido, respectivamente e  $\theta$  denota o ângulo de contato entre o substrato sólido e líquido. Manipulando a Equação 4 é possível obter:

$$\frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \sqrt{\gamma_S^p} \quad \text{Equação 5}$$

O membro da esquerda na Equação 5 é uma função dos parâmetros conhecidos dos líquidos utilizados. Utilizando uma relação linear é possível obter os parâmetros  $\gamma_S^d$  e  $\gamma_S^p$  para o sólido desejado, neste caso, os nanocristais modificados e não modificados.

As medidas de ângulo de contato realizadas com líquidos que apresentam diferentes componentes polares e de dispersão têm por objetivo avaliar o caráter polar da superfície dos nanocristais após a modificação. Em relação aos líquidos utilizados neste trabalho, valores maiores de ângulo de contato com diiodometano (um líquido com caráter predominantemente apolar) significam que a amostra é mais polar, enquanto que valores menores com diiodometano implicam que a superfície da amostra é mais apolar. Os valores obtidos para os nanocristais modificados e não modificados, com os diferentes líquidos, e os valores de tensão superficial para os nanocristais modificados e não modificados (calculados utilizando a Equação 5) são resumidos na Tabela 3.

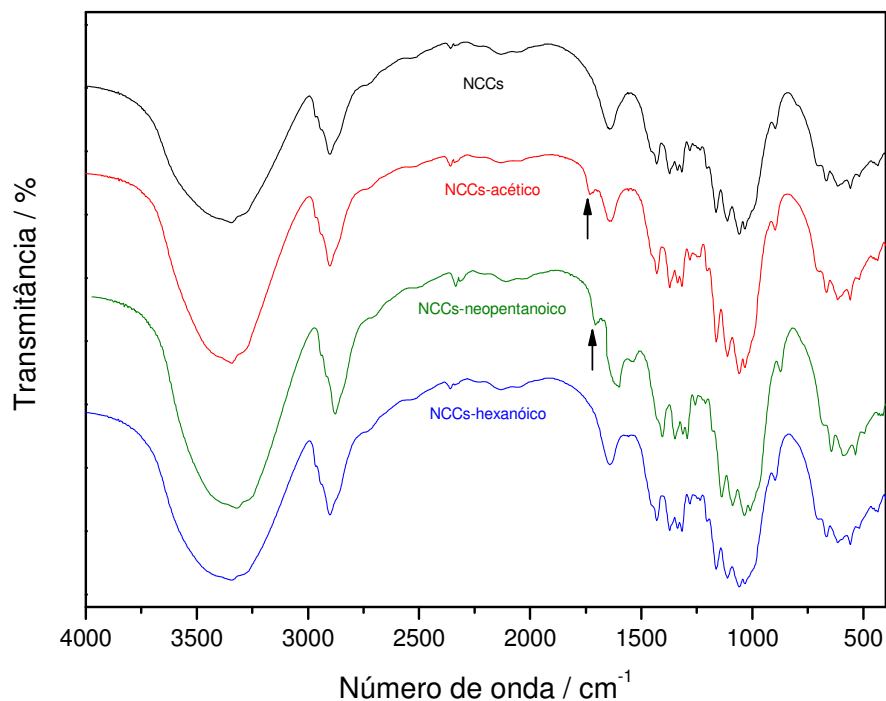
**Tabela 3** – Valores dos ângulos de contato para os NCCs modificados e não modificados com os diferentes líquidos testados

	$\theta / ^\circ$		Energia de Superfície / m J m <sup>-2</sup>		
	Diiodometano	Formamida	$\gamma$	$\gamma_p$	$\gamma_d$
NCCs	50,0	27,8	55,4	32,8	22,6
NCC-Acético	36,0	32,8	49,1	15,2	33,9
NCCs-neopentanoico	34,0	32,0	49,5	15,8	33,7
NCCs-hexanoico	33,0	28,0	51,3	16,5	34,8

As medidas realizadas utilizando um líquido com um caráter predominantemente apolar (diiodometano) apresentaram os maiores valores de ângulo de contato para os NCCs não modificados (50°) do que para os NCCs modificados (36, 34° e 33°), indicando um aumento no caráter hidrofóbico das nanopartículas após a modificação química. O uso de um solvente mais polar (formamida) resultou num aumento do ângulo de contato após a modificação química dos nanocristais. Não foi possível medir o ângulo de contato com água porque os nanocristais não modificados se dispersam quando em solução aquosa. Os resultados mostram que a contribuição da parte polar para a energia de superfície é consideravelmente reduzida quando se comparam os NCCs modificados e não modificados. Isso ocorre devido à inserção de grupos não polares na superfície das nanopartículas, aumentando o seu comportamento dispersivo.

### 5.2.3 – Espectroscopia no infravermelho

As análises de infravermelho foram úteis para comprovar mudanças nos grupos funcionais presentes nos nanocristais de celulose modificados e não modificados. Os resultados são mostrados na Figura 14 e as principais bandas de absorção dos NCCs são resumidas na Tabela 4.



**Figura 14** – Espectros no infravermelho para os nanocristais modificados e não modificados.

**Tabela 4** - Principais frequências vibracionais no infravermelho para os NCCs modificados e não modificados.

Frequência / $\text{cm}^{-1}$	Atribuição
3340	$\nu$ O-H
2890	$\nu$ C-H
1431	$\delta$ -CH <sub>2</sub>
<b>1706</b>	<b><math>\nu</math> C=O (éster)</b>
<b>1720</b>	<b><math>\nu</math> C=O (éster)</b>
1160	$\nu$ C-O-C assimétrico
1070	$\nu$ C-O

As bandas em 3340 e 1635  $\text{cm}^{-1}$  correspondem, respectivamente, ao estiramento e à deformação da ligação H-O dos grupos hidroxila da celulose. As bandas em 1431 e 1160  $\text{cm}^{-1}$  são características da deformação da ligação C-H e do estiramento C-O da celulose, respectivamente. As bandas em 1160 e 1070  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às deformações das ligações C-O-C e C-O presentes na estrutura da celulose [88] [89].

No caso dos nanocristais modificados, as mudanças observadas são o surgimento de uma pequena banda entre 1720 cm<sup>-1</sup> e 1706 cm<sup>-1</sup> para os nanocristais modificados com ácido acético e neopentanoico, respectivamente. Esta banda refere-se ao surgimento de uma ligação éster na superfície dos nanocristais. No caso dos nanocristais modificados com ácido hexanoico, o infravermelho foi inconclusivo, possivelmente pelo fato de o número de grupos hidroxila substituídos ter sido menor. Apesar disso, foi observada uma mudança na dispersão desses nanocristais nos solventes orgânicos testados (principalmente em THF, imagens não mostradas) e na composição centesimal, conforme os resultados obtidos pela análise elementar. Isso pode ser explicado, pois é conhecido que baixos graus de substituição de cadeias laterais em NCCs e em celulose são geralmente suficientes para modificar consideravelmente a energia de superfície da celulose [90] [91].

A presença de uma banda éster em nanocristais quimicamente modificados foi também observada por Namazi e Dadkhah [82] que realizaram a modificação química da superfície dos nanocristais por meio da reação com cloretos de acila de cadeias carbônicas com diferentes tamanhos. Além disso, os espectros revelaram bandas de absorção características dos componentes adicionados à superfície.

#### **5.2.4 – Análise Elementar**

Análise elementar foi realizada com o objetivo de verificar se a modificação química dos NCCs alterava a composição após o processo de esterificação. Os resultados são resumidos na Tabela 5 e foram utilizados para calcular o Grau de Substituição (GS) de acordo com a Equação 6 [90].

$$GS = \frac{72,07 - (C \times 162,14)}{(A \times C) - B} \quad \text{Equação 6}$$

em que:

A – massa molar da unidade utilizada na substituição;

B – massa de carbono nessa unidade;

C - teor de carbono relativo na amostra;

e os valores 72,07 e 162,14 correspondem, respectivamente, à massa de carbono relativa à unidade de anidroglicose (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) e à massa molar da anidroglicose.

Os valores experimentais foram corrigidos considerando NCCs sem modificações como celulose pura, que se correlaciona com um teor de carbono relativo de 44,44%.



Assim, o teor relativo de carbono do NCC não modificado foi convertido para este valor, e o mesmo fator de correção foi aplicado aos NCCs modificados. Os valores experimentais foram uma média de duas medições.

**Tabela 5** – Composição elementar experimental e teórica para os nanocristais com e sem modificações.

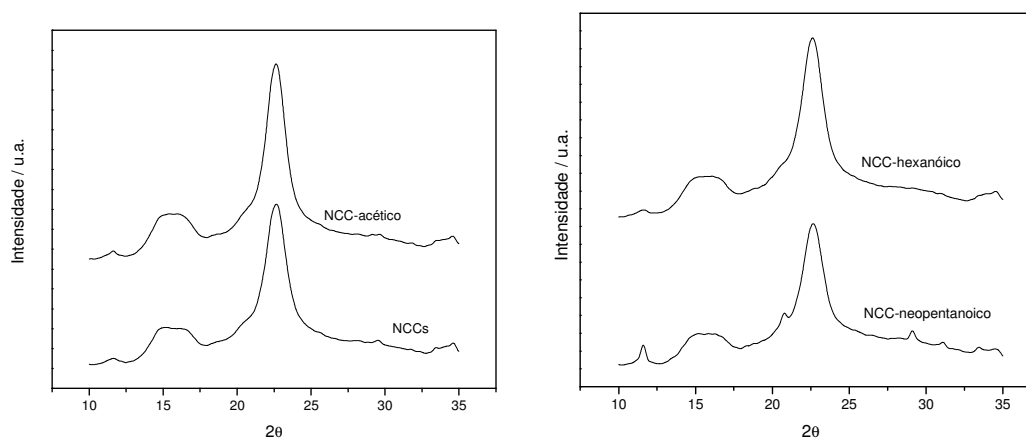
Amostra	%C	%H	%O	%N	GS
NCCS	39,43	5,73	54,71	0,13	
	(44,44)	(6,05)	(49,5)	(0)	---
NCC-Acético	40,73	5,84	53,18	0,25	
	(45,90)	(6,17)	(47,93)	(0)	0,46
NCC-butanóico	41,16	5,74	53,08	0,02	
	(46,38)	(6,06)	(52,44)	(0)	0,15
NCC-hexanoico	40,92	6,04	52,84	0,20	
	(46,12)	(6,38)	(47,5)	(0)	0,10

Os resultados disponíveis na Tabela 5 revelam que após a modificação química aumenta-se a quantidade de carbono nos nanocristais. Os graus de substituição dos NCCs modificados foram 0,46, 0,15 e 0,10 para as modificações com ácido acético, neopentanoico e hexanoico, respectivamente. Tendo como exemplo os nanocristais modificados com ácido neopentanoico, a interpretação deste valor significa que a cada 100 unidades de anidroglicose, 15 foram modificadas pelo ácido neopentanoico. Analisando a Figura 5 é possível visualizar que cada unidade de anidroglicose apresenta três grupos hidroxilas disponíveis para a reação. Tendo em conta este número, calcula-se que, aproximadamente, 15%, 5% e 3% dos grupos hidroxilas nos nanocristais reagiram com o ácido etanoico, neopentanoico e hexanoico, respectivamente. Considerando os trabalhos de Gardner e Blackwell [92] e de Helbert, Cavaille e Dufresne [93] para a determinação dos parâmetros cristalinos da celulose, foi relatado que nem todos os grupos OH da celulose são acessíveis para reagirem, pois apenas 1/3 se encontram na superfície dos nanocristais. Considerando apenas os grupos OH disponíveis para a reação (na superfície dos NCCs), o grau de funcionalização é, de fato, maior do que os valores de 15, 5 e 3%. O grau de funcionalização atingido resulta em modificação significativa do caráter hidrofílico das nanopartículas. Namazi e Dadkhah [82], ao realizarem a modificação química dos NCCs por meio da reação com cloretos de acila, identificaram um aumento do teor de carbono

além de um grau de substituição muito próximo aos encontrados nesta tese, quando foram utilizados ácidos com cadeias carbônicas longas.

### 5.2.5 – Difração de raios-X

Para verificar os possíveis efeitos na estrutura cristalina dos NCCs modificados, foram realizadas análises por difração de raios-X cujos resultados são mostrados na Figura 15. É importante mencionar que quando se realiza a modificação química dos NCCs, por meio de qualquer processo, é esperado que esta modificação ocorra somente na superfície, do contrário poderia modificar as propriedades de reforço esperada por parte dos nanocristais, quando adicionados a uma matriz polimérica.



**Figura 15-** Difratogramas para o nanocristais não modificado e para os nanocristais de celulose modificados com diferentes ácidos.

Os picos em  $2\theta \sim 15^\circ$ ,  $17^\circ$  e  $22,6^\circ$  indicam a presença de celulose tipo I [94] e são atribuídos aos planos (101) (1 0 -1) e (002), respectivamente [95].

Um fator importante a ser avaliado nos materiais cristalinos é o chamado índice de cristalinidade (IC), que indica a proporção entre a parte cristalina do material e a parte amorfa. Apesar de o processo de hidrólise remover praticamente toda a parte amorfa das cadeias de celulose, o que se observa é que ainda resta uma pequena parcela, por isso a importância do cálculo do IC. Em relação à celulose, o IC é utilizado há mais de cinco décadas com o objetivo de observar mudanças na estrutura da celulose após algum tipo de tratamento físico-químico ou biológico. No entanto, variações consideráveis são encontradas para este índice, dependendo o tipo de método e técnica utilizados para o seu cálculo. Para os estudos, levando em consideração os resultados obtidos por difração de raios-X, Park e colaboradores[96] relatam três métodos. No primeiro, considera-se a altura

do pico do plano ( $I_{002}$ ) da celulose, retirando a contribuição da parte amorfa ( $I_{AM}$ ), caracterizado no difratograma pelo pico na região de  $2\theta$  em  $18^\circ$ . No segundo, utilizando-se de um software, realiza-se a deconvolução dos picos característicos para a celulose, assumindo uma função Gaussiana para cada pico e o pico mais alto, do difratograma obtido, é assumido como a contribuição amorfa da celulose.

Neste trabalho, realizou-se o cálculo do IC ( $\chi$ ) por meio do primeiro método proposto por Park e colaboradores [96], conforme a Equação 7:

$$\chi = \left( \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

A Tabela 6 resume os valores de cristalinidade dos nanocristais modificados e não modificados, calculados por meio da Equação 7.

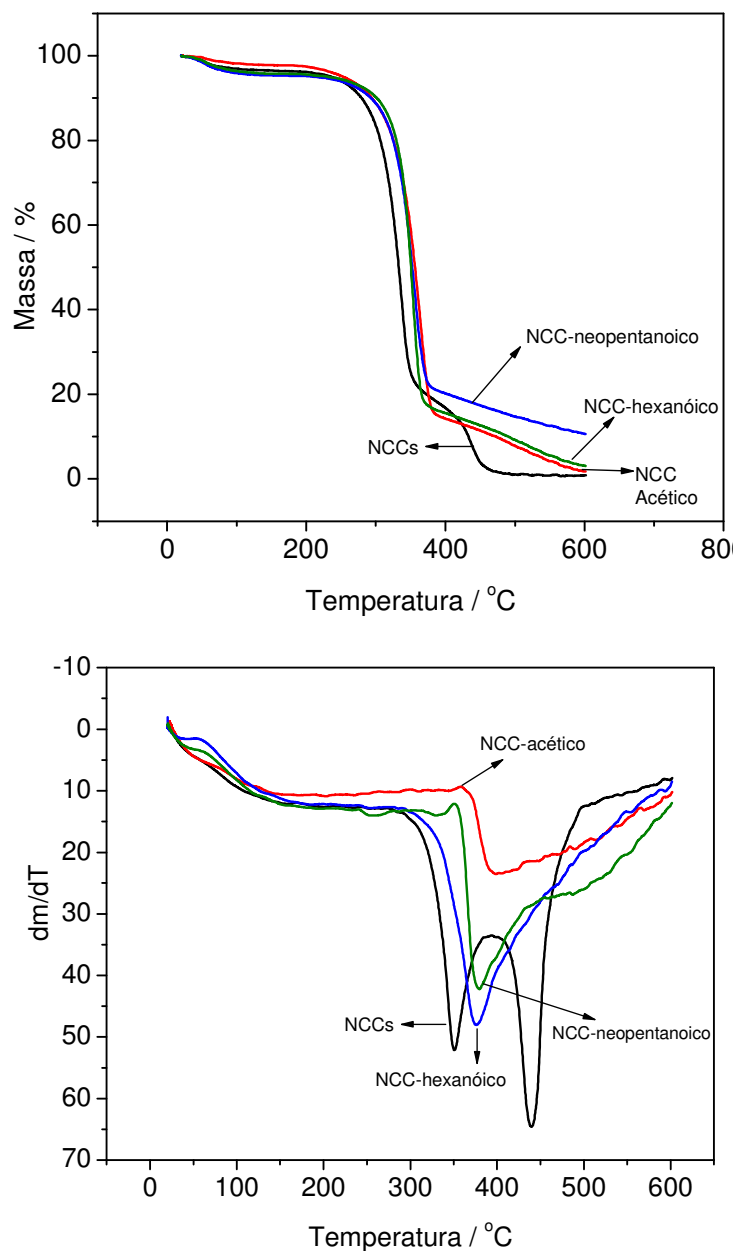
**Tabela 6** – Índice de cristalinidade dos nanocristais não modificados e modificados

Amostra	$\chi$ / %
NCC não modificado	86
NCC Acético	88
NCC neopentanoico	84
NCC hexanoico	88

É possível perceber que a modificação não altera a cristalinidade dos materiais com a adição de diferentes grupos na superfície dos nanocristais, tendo sido observados valores similares para os IC calculados. Valores semelhantes foram encontrados por Teixeira e colaboradores [97] ao prepararem nanocristais obtidos de fibras de algodão coloridas e branqueadas.

### 5.2.6 – Termogravimetria

O comportamento térmico dos nanocristais antes e após a modificação foi estudado por termogravimetria e os resultados são mostrados na Figura 16. Os valores iniciais de perda de massa, para cada tipo de nanocristal modificado, e a porcentagem de resíduo após 500 °C são resumidos na Tabela 7.



**Figura 16** – Curvas termogravimétricas (a) e DTG (b) dos nanocristais de celulose modificados e não modificados.

**Tabela 7** – Dados termogravimétricos obtidos para os NCCs modificados e não modificados.

	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	Resíduo a 500 $^\circ\text{C}$ / %
NCCs	276	0,85
NCC-acético	360	1,58
NCC-neopentanóico	350	10,5
NCC-hexanoico	340	3,00

$T_{\text{onset}}$  – Temperatura inicial de perda de massa.

O comportamento térmico dos nanocristais modificados foi diferente dos não modificados. É possível verificar que os NCCs modificados apresentam maior estabilidade térmica em relação ao não modificado. Conforme afirma Shafizadeh [98], a degradação térmica da celulose envolve um mecanismo de formação de radicais livres. Dessa forma, a inserção de grupos na superfície dos nanocristais de celulose provavelmente afeta a formação desses radicais livres durante a decomposição da celulose.

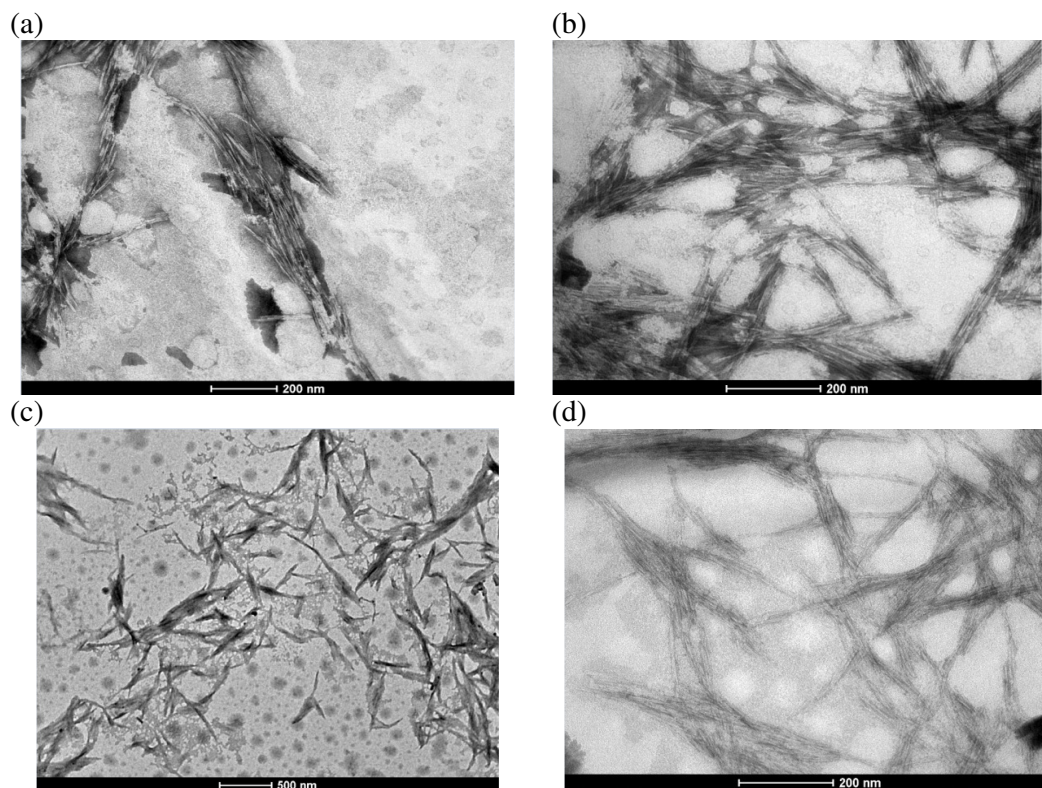
Outra questão importante está relacionada à diferença de cadeias carbônicas adicionadas à superfície dos nanocristais. Enquanto a adição de grupos lineares leva a um efeito significativo na estabilidade térmica dos nanocristais, este efeito não é tão pronunciado para o grupo ramificado (neopentanoico) adicionado à superfície dos NCCs.

No caso dos nanocristais de celulose quimicamente modificados com grupos lineares, a quantidade de interações intermoleculares aumenta, o que leva a um aumento na estabilidade térmica. Já para o caso em que os NCCs são modificados quimicamente por um grupo ramificado, o que se observa é que não existe um grande número de interações intermoleculares, como para os grupos lineares, explicando o fato de que a variação na estabilidade térmica não é tão pronunciada, como para as cadeias lineares. Impedimento estérico, devido às ramificações presentes nas cadeias poliméricas, acarreta em um menor número de interações e, conseqüentemente, em menor efeito na estabilidade térmica.

Namazi e Dadkhah [82] relatam um aumento da estabilidade dos nanocristais após o processo de modificação com cloretos de acila e a posterior adição de grupos alquila na superfície dos NCCs. Eles atribuem essa estabilidade ao fato de que após a modificação existem menos grupos hidroxila. Braun e Dorgan [99] realizaram a modificação química dos nanocristais de celulose também utilizando ácidos carboxílicos. No entanto, ao contrário do que relatamos, eles verificaram que o processo não alterou a estabilidade térmica das nanopartículas.

### 5.2.7 – Microscopias de Transmissão

Para avaliar possíveis modificações na estrutura dos nanocristais após a modificação, foram realizadas análises de microscopia de transmissão e as imagens obtidas são mostradas na Figura 17.



**Figura 17** – Imagens de microscopia de transmissão para os nanocristais de celulose (a) não modificados e modificados com o ácido (b) acético, (c) neopentanoico e (d) hexanoico.

A Figura 17 mostra uma imagem típica de nanocristais produzidos a partir de eucalipto obtidas em uma solução com concentração de 0,01% m/V e são visualizados NCCs individuais e alguns aglomerados. O tamanho das nanopartículas depende da preparação da amostra (por exemplo, o uso de ultrassom para dispersar as nanopartículas). A presença de agregados é esperada devido à alta área superficial e às interações de ligações de hidrogênio estabelecidas entre os nanocristais.

Analisando as imagens e realizando as medidas, os valores médios de comprimento (C) e do diâmetro de NCCs foram de  $145 \pm 25$  nm e  $6,0 \pm 1,5$  nm, respectivamente, tendo uma razão de aspecto (C / D) de aproximadamente 24.

Analisando as imagens, verifica-se que os nanocristais modificados com ácido acético mantiveram a estrutura intacta, sem nenhuma modificação aparente, enquanto para os que foram modificados com ácido neopentanoico e hexanoico verifica-se uma modificação, sobretudo, com partes amorfas em suas estruturas.

*Nanocompósitos  
Polilactídeos/NCCs*

6



## **6.1 – Introdução**

Recentemente, a pesquisa por novos materiais tem se voltado para a produção de componentes que apresentam menor impacto ambiental. A fim de obter materiais funcionais e que atendam essa demanda, várias pesquisas e trabalhos na área de compósitos poliméricos foram e estão sendo realizados para garantir a preservação ambiental e proporcionar um melhor padrão de vida para a sociedade como um todo.

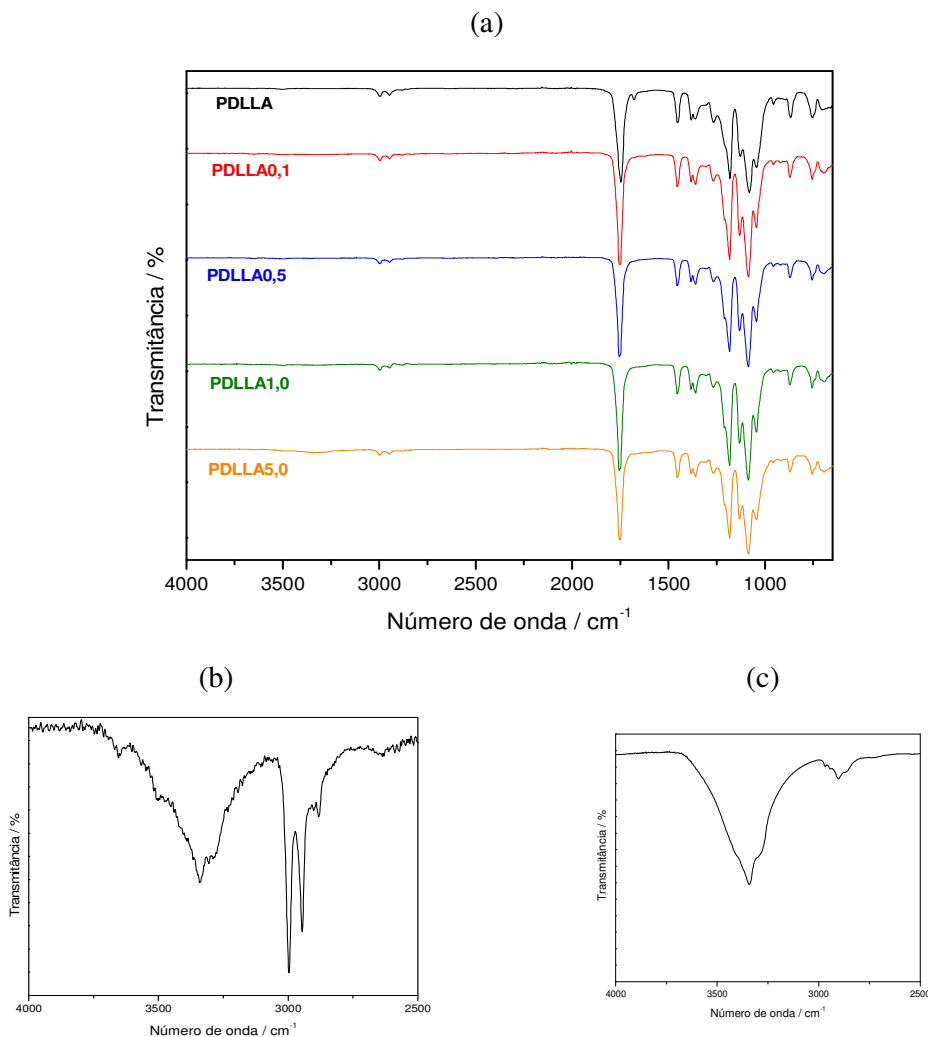
Neste contexto, os polímeros biodegradáveis têm recebido especial atenção devido, principalmente, à biodegradabilidade, o que possibilita reduzir o grande acúmulo de materiais plásticos em depósitos, lixões e na própria natureza. No entanto, fatores como a baixa resistência à tração, taxa de degradação lenta e hidrofobicidade impedem a aplicação desses materiais. Com isso, tem-se buscado alternativas para melhorar essas e outras propriedades. As alternativas mais comuns são a produção de blendas, copolímeros e compósitos poliméricos. Nesses últimos, um material de reforço é adicionado à matriz a fim de conferir melhoria em suas propriedades. Esse capítulo discute os resultados da incorporação dos NCCs em duas diferentes matrizes de polilactídeos: o PDLLA, uma matriz amorfa, e o PLLA, uma matriz semicristalina.

## **6.2 – Resultados e Discussão**

### ***6.2.1 - Nanocompósitos PDLLA/NCCs***

Um dos principais parâmetros para obter boas propriedades dos compósitos envolvendo os nanocristais de celulose é a boa dispersão na matriz polimérica. As interações estabelecidas entre as nanocargas e os polímeros são dificultadas pelo fato de que as cargas apresentam superfícies polares, ao passo que os polímeros geralmente são apolares. As propriedades de interface entre as duas fases serão afetadas pelas características físicas e químicas de cada uma das fases envolvidas. Em relação às propriedades físico-químicas de superfície, a estrutura cristalina da matriz polimérica afeta essas interações devido à organização. A dispersão é afetada por diversos fatores e um deles é a cristalinidade da matriz polimérica utilizada. Assim, quanto maior o grau de cristalinidade, maior a dificuldade de interação entre as cadeias poliméricas e os reforços. No caso do PDLLA, a obtenção de nanocompósitos com os NCCs sem modificações químicas foi possível devido ao fato de que é uma matriz amorfa, o que facilita a dispersão dos nanoreforços por entre as cadeias poliméricas.

A primeira técnica utilizada para caracterizar os compósitos foi a espectroscopia no infravermelho. A análise no infravermelho identifica os grupos funcionais e avalia as interações presentes nos compósitos. Ao adicionar uma carga de reforço a uma matriz polimérica, os componentes podem interagir por meio de forças intermoleculares e essas interações podem causar variação dos dipolos das moléculas. Na Figura 18 são apresentados os espectros no infravermelho para os compósitos nas diferentes concentrações.



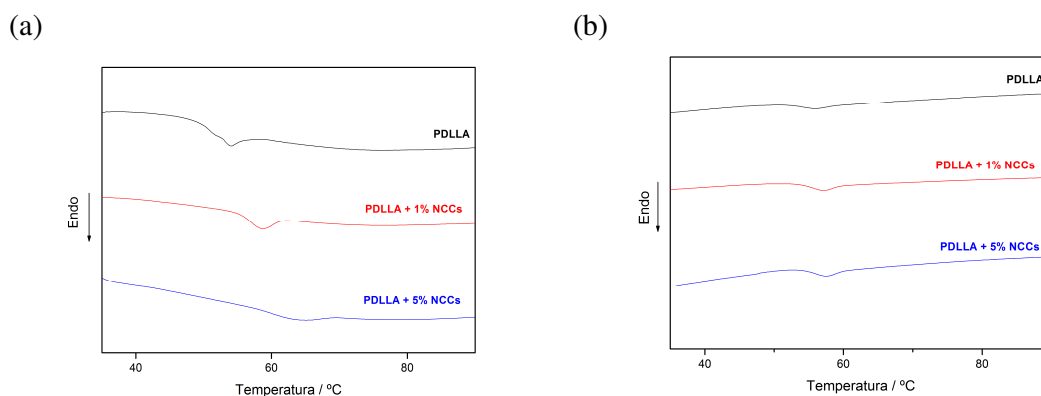
**Figura 18-** Espectros no infravermelho: (a) PDLLA e compósitos em diferentes concentrações; (b) espectro ampliado do compósito contendo 5% de nanocristal; (c) espectro dos nanocristais de celulose.

As principais bandas que aparecem no espectro de PDLLA estão localizadas em  $1772\text{ cm}^{-1}$  e em  $1269\text{ cm}^{-1}$ . O primeiro corresponde ao estiramento do grupo C=O e o segundo decorre do estiramento do grupo C-O-C. A banda em  $1455\text{ cm}^{-1}$  é devida à deformação assimétrica do grupo CH [100]. Para os nanocristais, a banda em  $3340\text{ cm}^{-1}$  é

atribuída ao estiramento do grupo O-H. As bandas em 2893 e 1431  $\text{cm}^{-1}$  são características do estiramento C-H e deformação dos grupos  $-\text{CH}_2$ , respectivamente, enquanto as bandas em 1160 e 1070  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à estrutura de sacarídeo [88, 89]. Os espectros dos nanocompósitos mostram as bandas em frequências características dos componentes individuais e também bandas características dos dois materiais. A banda larga na região de 3200 a 3450  $\text{cm}^{-1}$  deve-se à vibração O-H dos NCCs e que pode ser visto nos espectros dos nanocompósitos, principalmente no espectro do PDLLA5, ampliado na Figura 18b.

A dispersão em nanocompósitos é resultado de interações específicas entre os constituintes do polímero e as nanopartículas. Em estudos de espectroscopia de infravermelho essas interações podem resultar em deslocamento nas frequências específicas. Interações intermoleculares em compósitos envolvendo PDLLA (e outros lactídeos) podem modificar a região de absorção da banda de carbonila. Neste estudo, no entanto, não foi possível identificar esse tipo de interação entre os nanocristais de celulose e o PDLLA. Desta forma, concluímos que as interações são predominantemente do tipo dipolo-dipolo devido à natureza da matriz e os NCCs. Wang e Roman [101] prepararam partículas envolvendo os nanocristais de celulose e a quitosana e encontraram situação semelhante, em que as bandas dos componentes individuais não sofrem deslocamento nos espectros de infravermelho.

Para verificar o comportamento térmico dos nanocompósitos foram realizadas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). A Figura 19 mostra as curvas de DSC para os compósitos PDLLA/NCCs e os resultados obtidos são resumidos na Tabela 8.



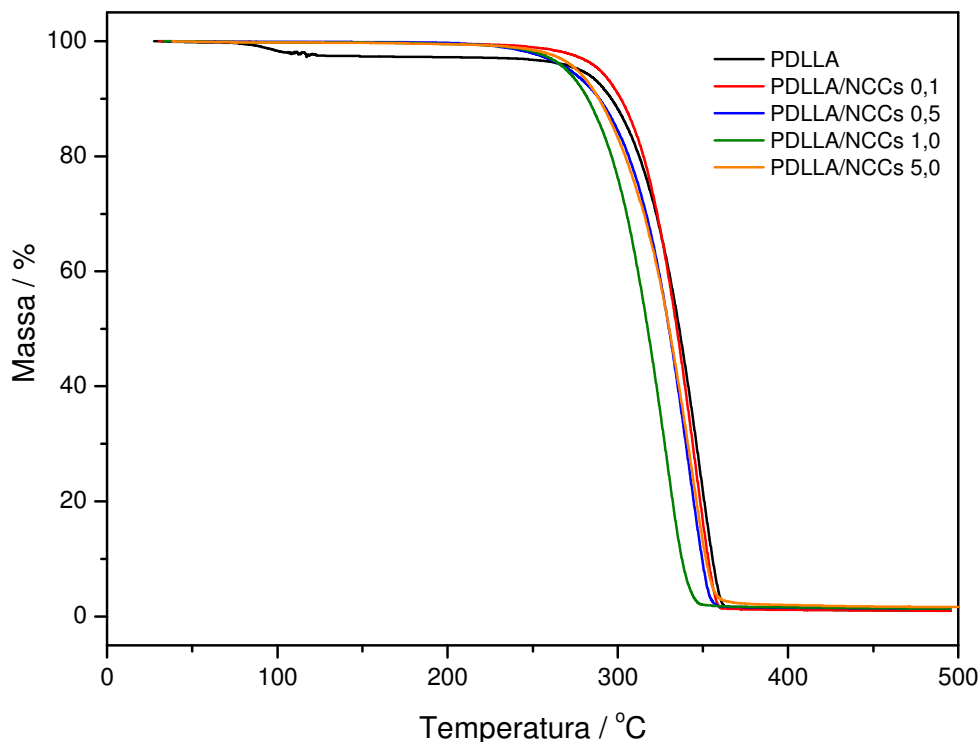
**Figura 19** – Curvas de DSC para o PDLLA e os compósitos com NCCs: (a) aquecimento a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e (b)  $2^{\circ}$  aquecimento a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  após resfriamento a  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

**Tabela 8** – Temperaturas de transição vítrea para o PDLLA e seus compósitos com NCCs.

Amostra	T <sub>g</sub> / °C
Aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	
PDLLA	50,5
PDLLA/NCCs 1	55,6
PDLLA/NCCs 5	58,2
$2^{\circ}$ Aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ . após resfriamento a $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	
PDLLA	53,5
PDLLA/NCCs 1	55,3
PDLLA/NCCs 5	56,0

A temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) é um parâmetro físico muito importante para os polímeros uma vez que ela irá definir grande parte das aplicações. No caso do PDLLA, a distribuição aleatória dos grupos  $-\text{CH}_3$  dificulta a organização das cadeias, o que leva a um polímero amorfo, que não apresenta picos de cristalização ou fusão. Com a adição dos reforços, o que se observa é um aumento na sua temperatura de transição vítrea, tanto no primeiro, quanto no segundo aquecimento. Este aumento está relacionado à restrição da mobilidade das cadeias poliméricas, ocasionada pela alta cristalinidade dos nanoreforços. Siqueira e colaboradores [41] observaram comportamento semelhante ao prepararem compósitos de PCL contendo NCCs modificados e não modificados, sendo que o efeito mais pronunciado na T<sub>g</sub> foi para os nanocristais sem modificação. Martinez-Sanz e colaboradores [102] produziram fibras por *electrospinning* a partir de um compósito contendo etileno-álcool vinílico e verificaram um aumento na temperatura de transição vítrea quando os nanocristais foram incorporados às fibras, no momento da preparação. Os autores atribuíram este aumento à melhor dispersão dos nanocristais na matriz utilizada.

As curvas termogravimétricas para o PDLLA e os compósitos PDLLA/NCCs com os nanocristais em diferentes porcentagens são mostradas na Figura 20 e os resultados resumidos na Tabela 9. As curvas DTG permitiram identificar os estágios de perda de massa dos compósitos e suas respectivas temperaturas.



**Figura 20** – Curvas termogravimétricas para o PDLLA e para os compósitos com NCCs em diferentes composições.

**Tabela 9** - Dados obtidos das curvas termogravimétricas para os compósitos PDLLA/NCCs.

% NCCS	$T_{onset}$ / °C	$T_{máx}$ / °C	$T_{endset}$ / °C
0	232,0	347,0	371,0
0,1	220,0	345,0	373,0
0,5	206,1	342,0	370,0
1	192,0	329,0	362,0
5	192,0	343,0	387,0

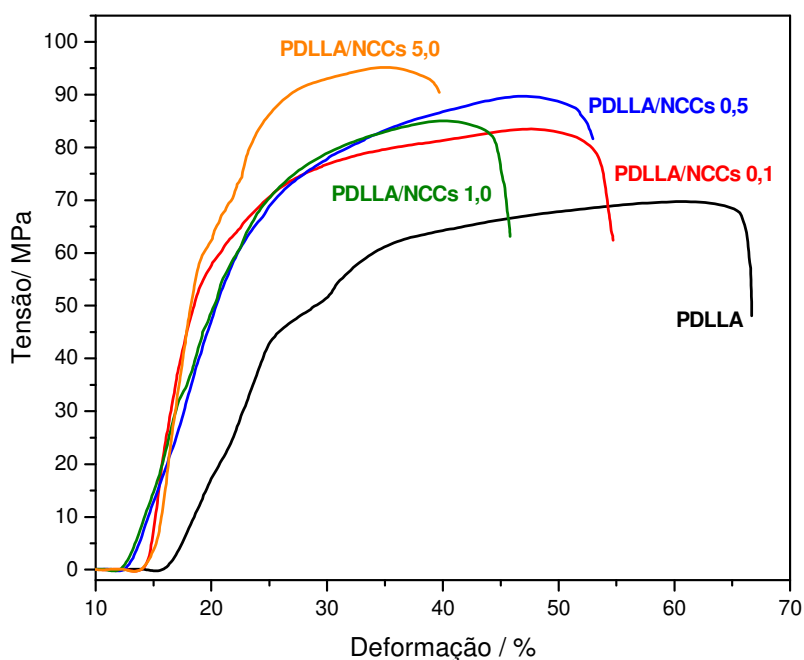
$T_{onset}$  – temperatura de início de perda de massa;  $T_{máx}$  – temperatura de velocidade máxima perda de massa;  $T_{endset}$  – temperatura final de perda de massa.

Analisando a curva termogravimétrica do PDLLA verificam-se dois estágios de perda de massa: o primeiro é atribuído à eliminação de resíduos de solvente ( $T = 80$  °C). O segundo ocorre entre 290 e 360 °C e deve-se à degradação do polímero. Um estudo detalhado da degradação térmica dos polilactídeos foi realizado por Kopinke e

colaboradores [103] e identificaram que esta degradação principal ocorre devido a uma transesterificação intramolecular do polímero, originando oligômeros cíclicos, além de monóxido de carbono, dióxido de carbono, acetaldeído e, possivelmente, água.

Para os compósitos PDLLA/NCCs verifica-se que a temperatura inicial de perda de massa sofre um decréscimo proporcional à quantidade de nanocristais adicionada. Uma possível explicação para esse fenômeno é o fato de que a adição dos nanocristais tenha aumentando a condutividade térmica do polilactídeo e isso facilite as reações de degradação para a cadeia polimérica. O aumento da condutividade térmica é reportado no trabalho de Shimazak e colaboradores [104], em que os autores observaram esse aumento em uma resina epóxi ao incorporarem os nanocristais de celulose. O decréscimo de temperatura inicial de degradação também é reportado para diferentes nanocompósitos contendo nanocristais de celulose incorporados em poli(ácido acrílico) [105], poli(óxido de etileno) [106], poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) [68] e poli(metacrilato de metila) [107].

Os compósitos PDLLA/NCCs foram também caracterizados quanto ao comportamento mecânico. Os ensaios de tensão e deformação são, provavelmente, os mais comuns na caracterização mecânica de compósitos. Eles são empregados com o objetivo de se determinar as propriedades mecânicas dos materiais ensaiados como, por exemplo, a tensão na ruptura e o módulo de elasticidade. A Figura 21 mostra as curvas de tensão *versus* deformação para os materiais estudados.



**Figura 21** – Curvas tensão-deformação para o PDLLA e os compósitos com nanocristais de celulose.

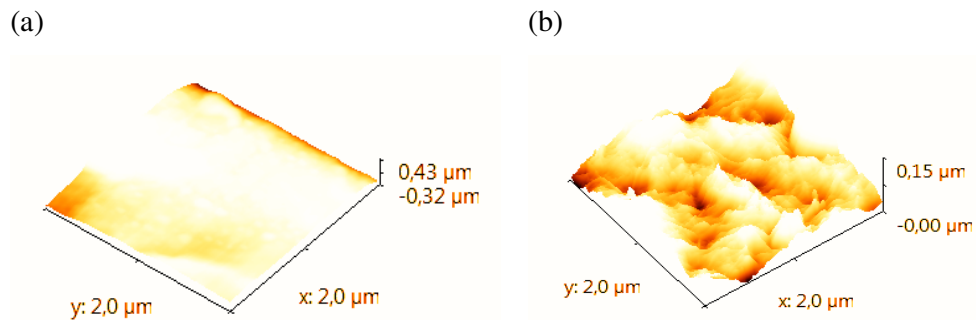
A Tabela 10 resume os resultados obtidos por meio das análises mecânicas.

**Tabela 10** – Propriedades mecânicas dos compósitos PDLLA/NCCs

Amostra	Alongamento na Ruptura / %	Resistência à tração / MPa	Módulo de Young / MPa
PDLLA	66	65,6	4,88
PDLLA/NCCs 0,1	55	82,0	12,8
PDLLA/NCCs 0,5	53	87,5	6,65
PDLLA/NCCs 1,0	46	84,0	6,43
PDLLA/NCCs 5,0	39	91,0	15,5

Após a incorporação dos NCCs, verifica-se que a resistência à tração dos compósitos aumentou cerca de 30% para o compósito contendo a maior quantidade de nanoreforços e um decréscimo na porcentagem de deformação proporcional à quantidade de nanocristais incorporados à matriz. Interessante observar que, apesar dos resultados obtidos por infravermelho não demonstrarem um grau de interação muito forte entre os nanocristais de celulose e a matriz de PDLLA, os resultados obtidos por análises mecânicas revelam que ocorreu uma considerável dispersão das nanopartículas na matriz. Esses resultados revelam, mesmo que de maneira indireta, uma considerável dispersão e interação dos nanocristais com as cadeias poliméricas. Qi e colaboradores [108] estudaram os efeitos dos nanocristais de celulose em matriz de celulose regenerada e verificaram que tanto a tensão máxima na ruptura quanto o módulo de Young eram proporcionais à quantidade de nanocristais na matriz da celulose regenerada.

A avaliação da morfologia dos compósitos de PDLLA e nanocristais de celulose foi realizada por meio de microscopia de força atômica (MFA) e MEV. MFA tem sido utilizada largamente no estudo de polímeros devido a sua capacidade de fornecer informações que não eram possíveis com o uso da microscopia eletrônica de varredura. Por conseguir obter imagens de superfície de materiais sob as mais variadas condições (ar, vácuo e em meio líquido) se tornou uma das técnicas mais completas para o estudo de materiais em micro e nanoescalas. O resultado é mostrado na Figura 22.

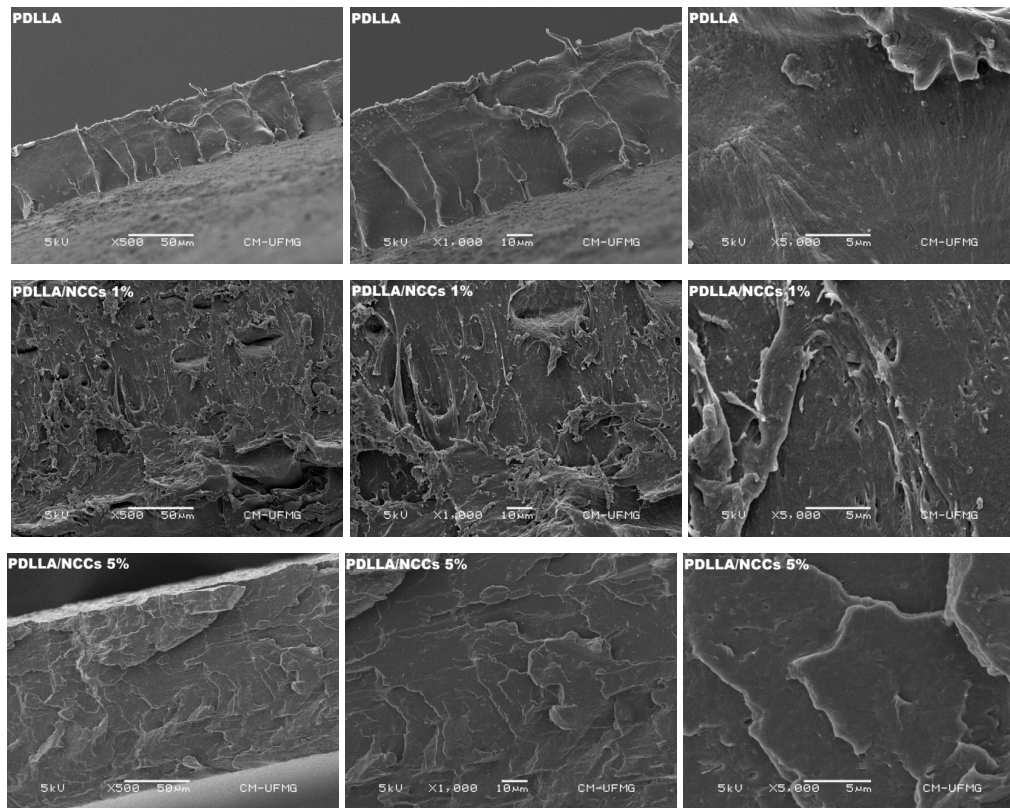


**Figura 22** – Imagens de AFM para (a) PDLLA e (b) nanocompósito contendo 5% de nanocristais.

A análise das figuras revela uma superfície organizada para a matriz do PDLLA, praticamente sem imperfeições, resultado do processo de secagem, que é realizado lentamente. No entanto, com a adição dos nanocristais de celulose, percebem-se imperfeições na superfície do material, mostrando que a incorporação dos NCCs ao polilactídeo propicia a formação de uma superfície com maior rugosidade. Para quantificar o efeito da adição de NCC na superfície do PDLLA, foram calculadas as rugosidades médias, utilizando o *software Gwyddion*, para o PDLLA e para o compósito PDLLA/NCCs 5,0, sendo encontrados os valores de 25,3 e 110,0 nm, respectivamente. Percebe-se, pois, que a adição dos nanorreforços altera em 4 vezes a rugosidade da superfície do material. Resultado semelhante foi encontrado por Boccaccini e colaboradores [109] ao incorporarem nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na matriz de PDLLA.

Na Figura 23 são mostradas as imagens de MEV da superfície de fratura dos filmes produzidos somente com o PDLLA e para os compósitos PDLLA/NCCs contendo 1 e 5% de nanocristais.





**Figura 23** - Imagens obtidas com MEV da fratura dos nanobiocompósitos de PDLLA/NCCs.

A análise da superfície de fratura do PDLLA revela uma superfície plana, homogênea e com pequenas imperfeições. Para os compósitos PDLLA/NCCs, contendo 1 e 5% de NCCs, percebe-se a formação de uma superfície menos regular, com a presença de estruturas do tipo lamelar, não sendo observados aglomerados de nanocristais nas magnificações utilizadas. Boccacini [109] e Zheng [110] juntamente com os seus colaboradores também observaram superfícies mais irregulares para filmes de PDLLA ao incorporarem, respectivamente, nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

De uma maneira geral, nos nanocompósitos PDLLA/NCCs verificou-se que concentrações relativamente baixas de NCCs podem dispersar-se relativamente bem na matriz de PDLLA, apresentando boa adesão interfacial entre as nanopartículas e as cadeias do polímero. Os resultados obtidos por DSC reforçam essas observações. As boas dispersão e compatibilidade dos nanocristais facilita o bom desempenho dos nanocompósitos, como indicado pelas análises mecânicas.

### 6.2.2 – Nanocompósitos PDLLA/PEG/NCCs

As técnicas de processamento constituem um importante fator nas propriedades finais dos nanocompósitos de celulose. A obtenção de compósitos homogêneos é o principal desafio no processo de preparação tanto em escala laboratorial como em escala industrial, em processos de preparação de compósitos por meio de incorporação por fusão, como a extrusão ou injeção.

Nesse trabalho foi utilizado um agente dispersante, o polietileno glicol com massa molar  $200 \text{ g mol}^{-1}$  (PEG200) como uma estratégia para melhorar a adesão e aumentar a dispersão dos NCCs na matriz polimérica.

Os compósitos foram preparados nas seguintes concentrações em massa de NCCs: 0, 1, 3 e 5%, e os compósitos foram chamados, respectivamente de PDLLA/PEG, PDLLA/PEG/NCCs 1, PDLLA/PEG/NCCs 3 e PDLLA/PEG/NCCs 5.

A espectroscopia de infravermelho dos compósitos contendo NCCs e da matriz com PEG são mostrados na Figura 24.

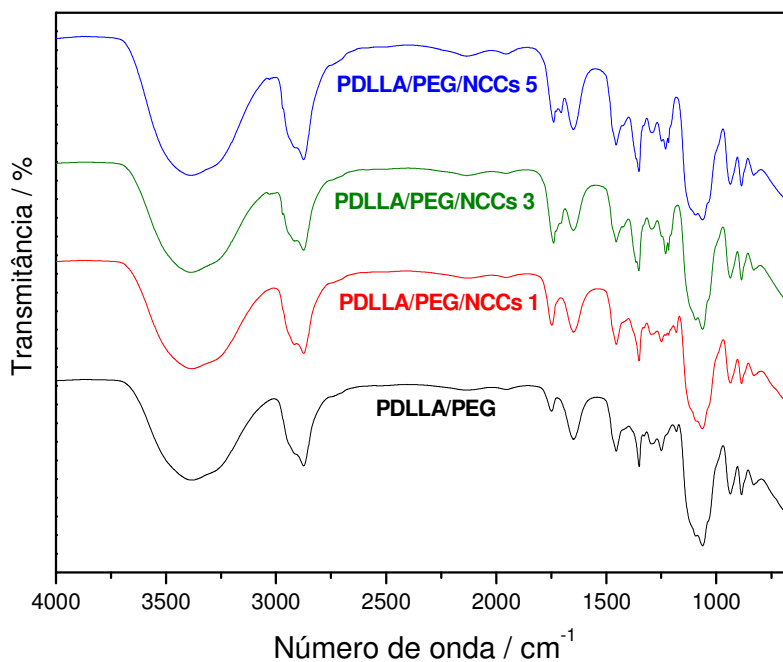
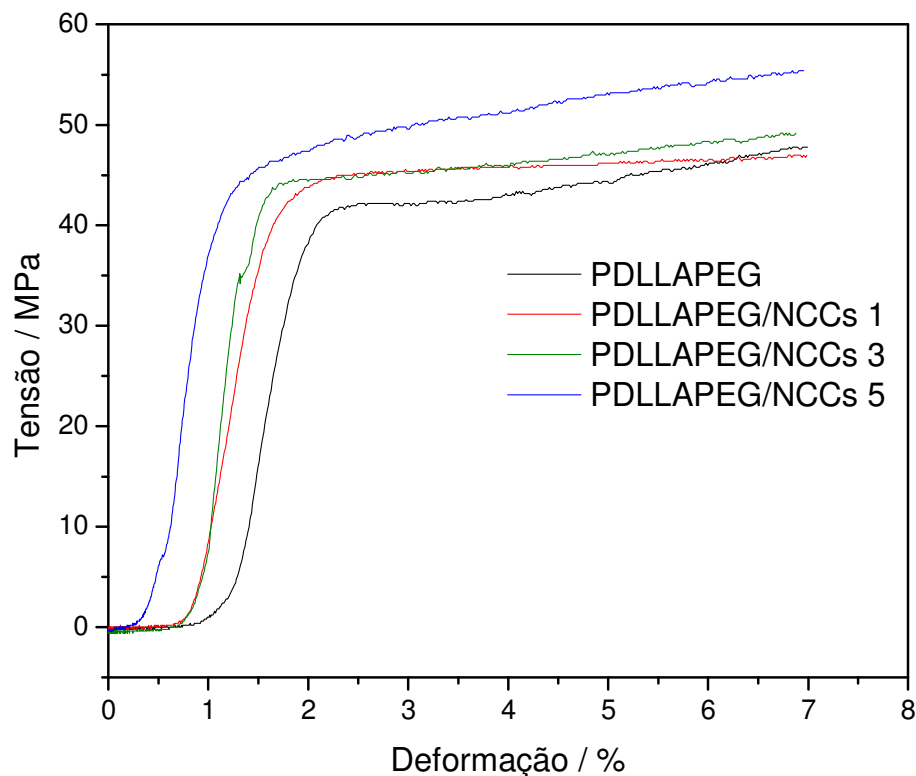


Figura 24 - Espectros de infravermelho para o PDLLA/PEG, PDLLA/PEG/NCCs 1 PDLLA/PEG/NCCs 3 e PDLLA/PEG/NCCs 5.

A análise dos espectros permite identificar a presença de uma banda entre 3200 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  relativa ao estiramento da ligação O-H e entre 1000 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  referente à ligação C-O do PEG. No caso do PDLLA, as bandas presentes são: estiramento em 1772  $\text{cm}^{-1}$  correspondente à ligação C=O e estiramento C-O-C a 1269  $\text{cm}^{-1}$  [88, 89, 100] Com a incorporação dos NCCs, não foram observadas mudanças relevantes nas absorções dos polímeros envolvidos nos nanocompósitos. Uma possível explicação para esse fenômeno é o fato de que a quantidade de nanocargas utilizadas é pequena, não apresentando fortes interações com o agente dispersante nem com a matriz de PDLLA. Dessa forma, os espectros apresentaram as bandas características de cada componente envolvido.

Os resultados das análises mecânicas para os compósitos produzidas com diferentes concentrações de NCCs são mostrados na Figura 25.



**Figura 25** - Curvas de tensão *versus* deformação para o PDLLA/PEG e os compósitos com nanocristais.

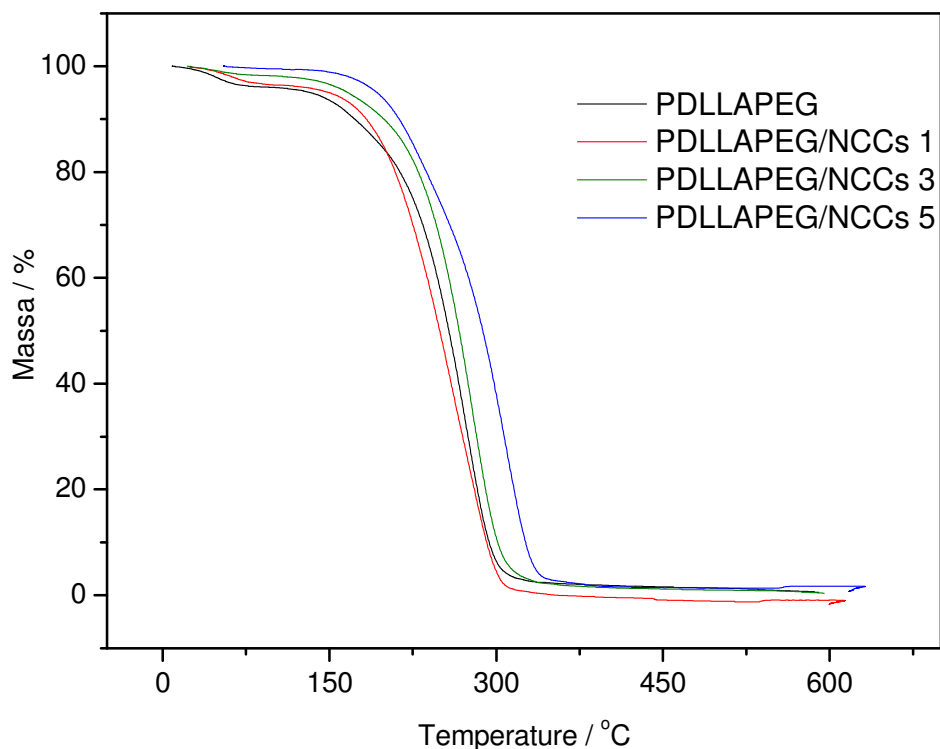
Os resultados obtidos das análises mecânicas são mostrados na Tabela 11.

**Tabela 11** – Propriedades mecânicas dos compósitos PDLLA/PEG/NCCs.

Amostra	Alongamento na ruptura/ %	Resistência à tração / MPa	Módulo de Young / MPa
PDLLAPEG	7,0	47,7	4,99 ± 0,06
PDLLAPEG/NCCs 1	7,0	46,8	5,26 ± 0,05
PDLLAPEG/NCCs 3	7,0	49,8	8,85 ± 0,11
PDLLAPEG/NCCs 5	7,0	55,3	8,01 ± 0,08

Nota-se um aumento nos valores de tensão máxima bem como nos valores de módulo de Young com o aumento da concentração de NCCs. No entanto, os valores de deformação, para todos os compósitos, estão em torno de 7%, sendo relativamente baixa em comparação com os compósitos do mesmo polímero sem o PEG200. A adição de plastificantes diminui as forças intercadeias, aumentando sua mobilidade e tornando assim o polímero mais flexível. Por isso a adição dos nanocristais ao PEG não é uma alternativa viável para reforçar os polímeros.

Foi investigado também o comportamento térmico dos nanocompósitos utilizando-se para isto duas diferentes técnicas: TG e DSC. Os resultados de termogravimetria são mostrados na Figura 26 e os dados resumidos na Tabela 12.



**Figura 26** - Curvas TG para os compósitos PDLLA, PEG e nanocristais de celulose.

**Tabela 12** - Dados obtidos das curvas termogravimétricas para nanocompósitos PDLLA/PEG/NCCs.

% NCCs	T <sub>onset</sub> / °C	T <sub>endset</sub> / °C
	PDLLA*	PDLLA*
	232,0	371,0
	PDLLA	PDLLA
0	182,0	349,0
1	191,0	329,0
3	199,0	350,0
5	213,0	353,0

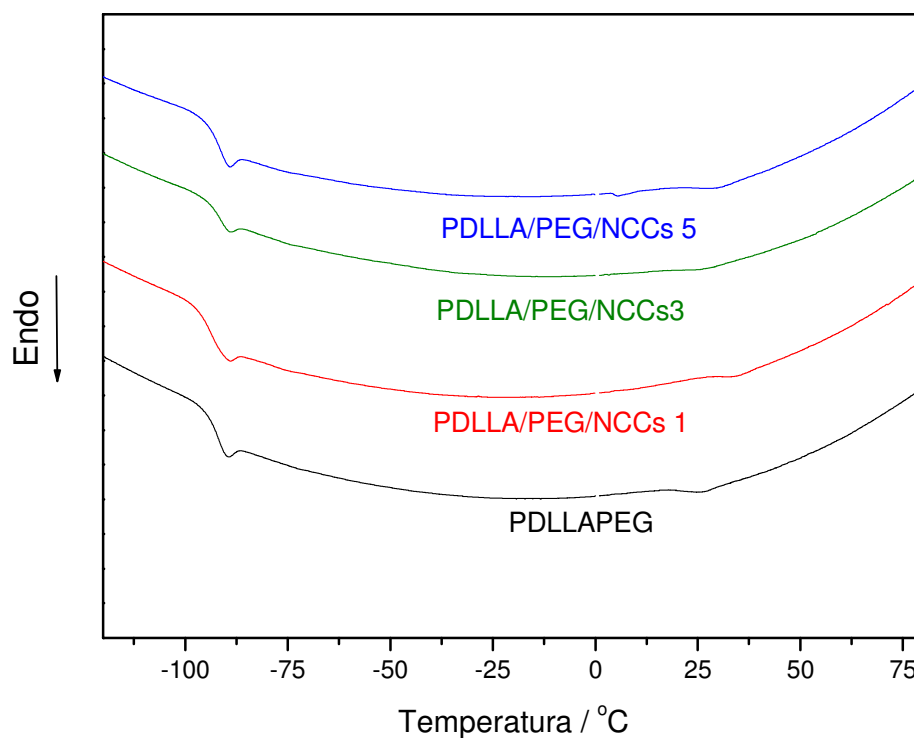
*T<sub>onset</sub>* – temperatura de início de perda de massa;

*T<sub>endset</sub>* – temperatura final de perda de massa.

\* *Esses valores referem-se à fase PDLLA sem a adição de PEG e NCCs.*

A adição de PEG à matriz de PDLLA acarreta em uma diminuição considerável na temperatura inicial de decomposição do PDLLA (de 232°C para 182°C). Uma possível explicação para este comportamento está no fato de que o PEG sofre decomposição em temperaturas mais baixas em relação ao PDLLA e os produtos derivados da degradação térmica do PEG catalisam as reações de decomposição do PDLLA. Com a adição dos NCCs ocorre um aumento na temperatura para o principal estágio de perda de massa do PDLLA. Este aumento é mais pronunciado na medida em que a concentração de NCCs na matriz de PDLLA também aumenta. Dessa forma, verifica-se que os NCCs aumentam a estabilidade térmica do polímero, mesmo na presença do polietileno glicol.

Os resultados de calorimetria exploratória diferencial do segundo aquecimento para os compósitos contendo PEG200 são mostrados na Figura 27 e resumidos na Tabela 13.



**Figura 27** - Curvas DSC para PDLLA-PEG e compósitos contendo nanocristais de celulose.

**Tabela 13** - Dados obtidos das curvas DSC para nanocompósitos PDLLA/PEG/NCCs.

% NCCs	T <sub>g</sub> PDLLA / °C
	50,5*
0	23,0
1	25,0
3	25,0
5	28,0

\*Esse valor refere-se à fase PDLLA sem a adição de PEG e NCCs.

A análise de DSC revela que a adição do PEG à matriz de PDLLA não é um processo vantajoso quando se deseja manter ou melhorar as propriedades térmicas desse polímero. Analisando os resultados verifica-se o surgimento de uma transição em -80°C, característica da T<sub>g</sub> do PEG [111, 112]. Além disso, verifica-se que, ao se adicionar o polietileno glicol à matriz do PDLLA, ele funciona como um plastificante, diminuindo drasticamente a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) do PDLLA que passa de 50,5 °C para 23 °C. Kulinski e Piorkowska [113] verificaram um comportamento semelhante para blendas envolvendo poli(L-lactídeo) e poli(etileno glicol) em duas composições. Em seus estudos eles observaram que a T<sub>g</sub> do PLLA tornou-se muito baixa com a adição de 10% de PEG em massa, sendo praticamente imperceptível na faixa de temperatura que foram analisados.

Em nosso trabalho, verificamos que a adição de NCCs à blenda PDLLA/PEG resultou em pequeno aumento na temperatura de transição vítrea do PDLLA, que é proporcional à porcentagem de NCCs adicionados. No entanto, este efeito é muito pequeno, pois a maior concentração de nanocristais aumenta somente em 5 °C a Tg do PDLLA. Isto pode ser explicado pelo fato de os NCCs apresentarem melhor dispersão no PEG, em detrimento do PDLLA. O PEG apresenta maior caráter polar e contém grupos O-H, possibilitando a realização de interações do tipo ligação de hidrogênio com os NCCs. Isso diminui ainda as mais as interações entre vos nanocristais e o PDLLA, as quais poderiam modificar de forma mais pronunciada os valores de Tg do polímero.

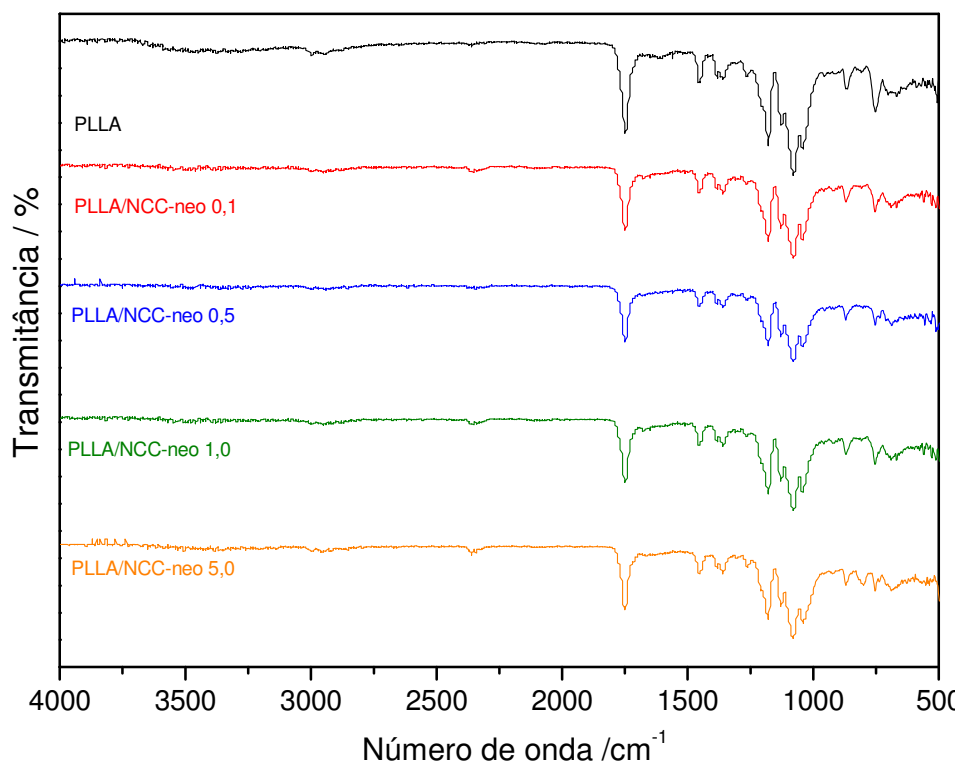
Dessa forma, verifica-se que o uso de PEG como compatibilizante entre os NCCs e o PDLLA não apresenta vantagens, pois a adição do plastificante teve forte efeito negativo nas propriedades mecânicas e térmicas do polímero.

### ***6.2.3 – Nanocompósitos de PLLA/NCCs***

O PLLA é um polímero semicristalino, o que dificulta a dispersão dos NCCs em comparação ao PDLLA. De fato, a preparação de filmes, por casting, de PLLA com a incorporação de NCCs não modificados mostrou-se ineficiente, pois no processo de evaporação do solvente houve a total separação de fases entre as nanopartículas e o polímero.

Para melhorar a dispersão, os compósitos envolvendo o PLLA foram preparados utilizando-se o nanocristal modificado quimicamente com o ácido neopentanoico. Essa escolha se deu a partir de testes prévios de dispersão em clorofórmio. Além disso, as caracterizações desses nanocristais mostraram que houve modificação e esse era o ácido que promovia a melhor dispersão em comparação aos demais utilizados.

Os espectros do homopolímero e dos nanocompósitos com diferentes concentrações de NCCs modificados são mostrados na Figura 28.



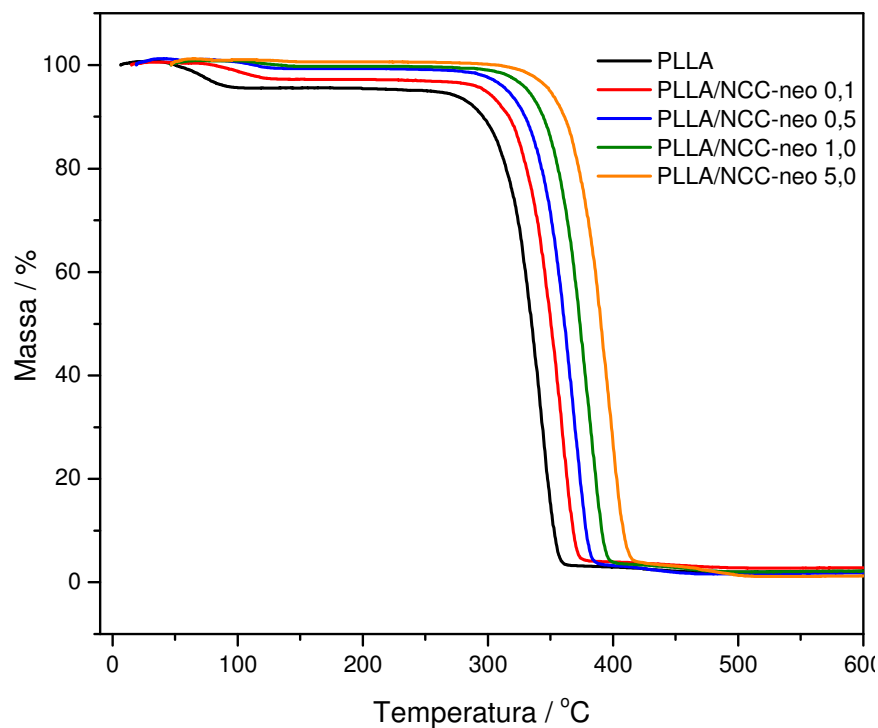
**Figura 28** – Espectros de infravermelho para PLLA e compósitos com os nanocristais de celulose.

As principais bandas que aparecem no espectro de PLLA estão localizadas em  $1747\text{ cm}^{-1}$  e em  $1082\text{ cm}^{-1}$ . O primeiro corresponde ao estiramento do grupo C=O e o segundo decorre do estiramento do grupo C-O. Para os compósitos contendo os nanocristais, a banda em  $3340\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento O-H. As bandas em  $2893$  e  $1431\text{ cm}^{-1}$  são características do estiramento C-H e da deformação dos grupos  $-\text{CH}_2$ , respectivamente, enquanto as bandas em  $1160$  e  $1070\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à estrutura de sacarídeo. O espectro dos nanocompósitos mostra bandas em frequências características dos componentes individuais e também bandas características dos dois materiais.

De maneira semelhante ao PDLLA, a adição dos nanorreforços não provoca mudanças consideráveis nas frequências de absorção dos principais grupos do homopolímero. No entanto, isto não significa que não tenha ocorrido uma interação entre o polímero e os reforços. Provavelmente, as interações ocorridas são de fraca intensidade e que não acarretam em mudanças significativas nas frequências de absorção dos grupos funcionais.

Para verificar a influência dos NCCs na estabilidade térmica do PLLA foram realizadas análises por termogravimetria e os resultados são mostrados na Figura 29.





**Figura 29** – Curvas termogravimétricas para o PLLA e para os nanocompósitos com NCCs.

Os valores para as temperaturas de degradação do PLLA e dos compósitos PLLA/NCC-neo foram determinados por meio da curva DTG e os resultados são resumidos na Tabela 14.

**Tabela 14** - Dados obtidos das curvas termogravimétricas para os compósitos PLLA e NCCs.

% NCCs-neopentanoico	T onset / °C	T máx / °C	T endset / °C
0	256,5	353,0	379,0
0,1	260,0	366,0	397,0
0,5	270,5	369,5	399,0
1	275,0	372,0	400,0
5	277,0	366,5	412,0

*T onset* – temperatura de início de perda de massa; *T máx* – temperatura de velocidade máxima perda de massa; *T endset* – temperatura final de perda de massa.

Com exceção do estágio inicial, atribuído à perda de solvente, o PLLA apresenta uma única etapa de perda de massa que se inicia por volta de 256 °C e termina em 380 °C. Mcneill e Leiper [114a, 115] combinaram as técnicas de TG, DSC, infravermelho, RMN e espectrometria de massas para estudar a degradação dos polilactídeos. Segundo os autores,

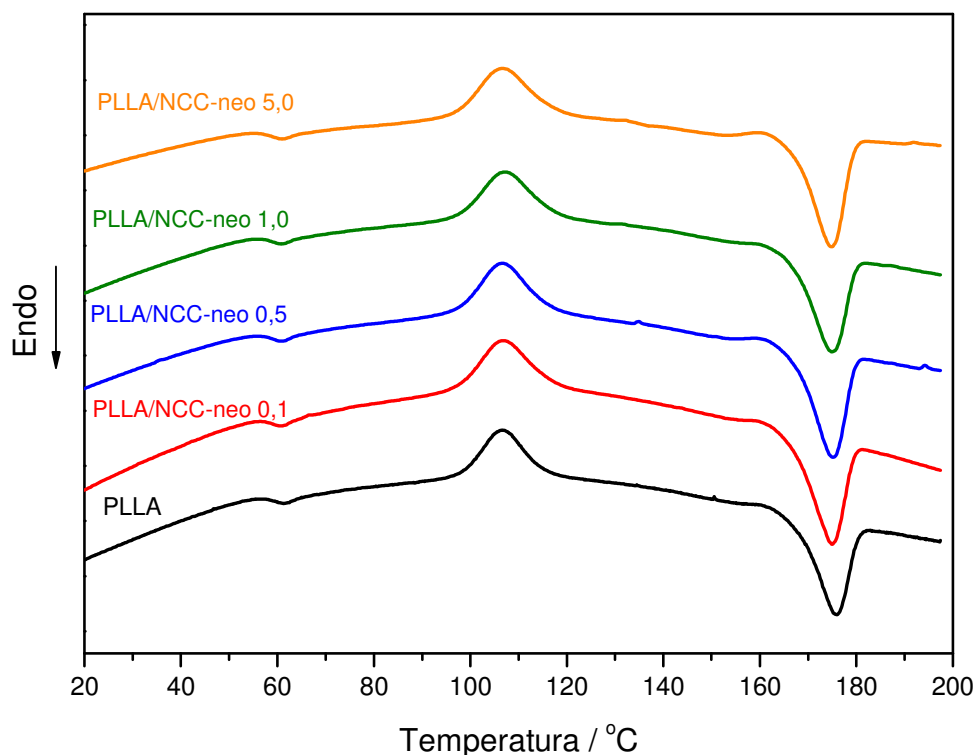
a degradação ocorre na faixa de 300 a 400 °C, tendo como principais produtos CO, CO<sub>2</sub>, acetaldeído e H<sub>2</sub>O a partir de reações de fragmentação.

No caso dos nanocompósitos PLLA/NCC-neo o que se observa é um aumento significativo na temperatura inicial de perda de massa com a concentração dos NCCs modificados, indicando que os NCCs modificaram as propriedades térmicas do PLLA, tornando-o mais estável termicamente. Um comportamento semelhante foi observado por Ayuk e colaboradores [116] ao incorporarem NCCs em uma matriz de acetato de celulose. Segundo os autores, o aumento na estabilidade térmica está relacionado ao fato de que os NCCs impedem a difusão e a liberação dos produtos de degradação, que irão catalisar as reações de degradação térmica dos polímeros.

O aumento da estabilidade térmica provocado pela inserção de NCCs tem sido relatado na literatura para diferentes matrizes poliméricas como a poliuretana [117], quitosana [118] e poli(álcool vinílico) [119]. Esse efeito remete à aplicação dos materiais obtidos para a produção de retardantes de chamas, uma vez que limita a produção de gases combustíveis, diminui a liberação de energia nas reações e inibe a condutibilidade térmica. [120].

A melhoria nas propriedades térmicas da matriz é um primeiro indício de que os NCCs se encontram bem dispersos, levando conseqüentemente a fortes interações com o PLLA. É importante ressaltar que os NCCs utilizados na preparação desses compósitos foram modificados quimicamente com o ácido neopentanoico, o que revela que a adição de grupos de natureza apolar à superfície dos nanocristais facilitou a dispersão dos nanocristais, evitando a formação de agregados e a separação completa de fases entre as nanopartículas e o polímero, como ocorreu com o PLLA e os NCCs não modificados. A não visualização da modificação nos espectros de infravermelho pode ser explicada pelo baixo número de grupos hidroxila modificados nos NCCs.

Para verificar mudanças no nível molecular (por exemplo, as relaxações poliméricas) associadas com as mudanças estruturais da matriz de PLLA e a dispersão dos NCCs, foi realizada a análise de DSC, cujos resultados são mostrados na Figura 30 e os resultados obtidos são resumidos na Tabela 15.



**Figura 30** – Curvas DSC para o PLLA e para os compósitos com os nanocristais de celulose em diferentes porcentagens em massa.

**Tabela 15** – Dados obtidos das curvas DSC para o PLLA e seus nanocompósitos com os NCCs.

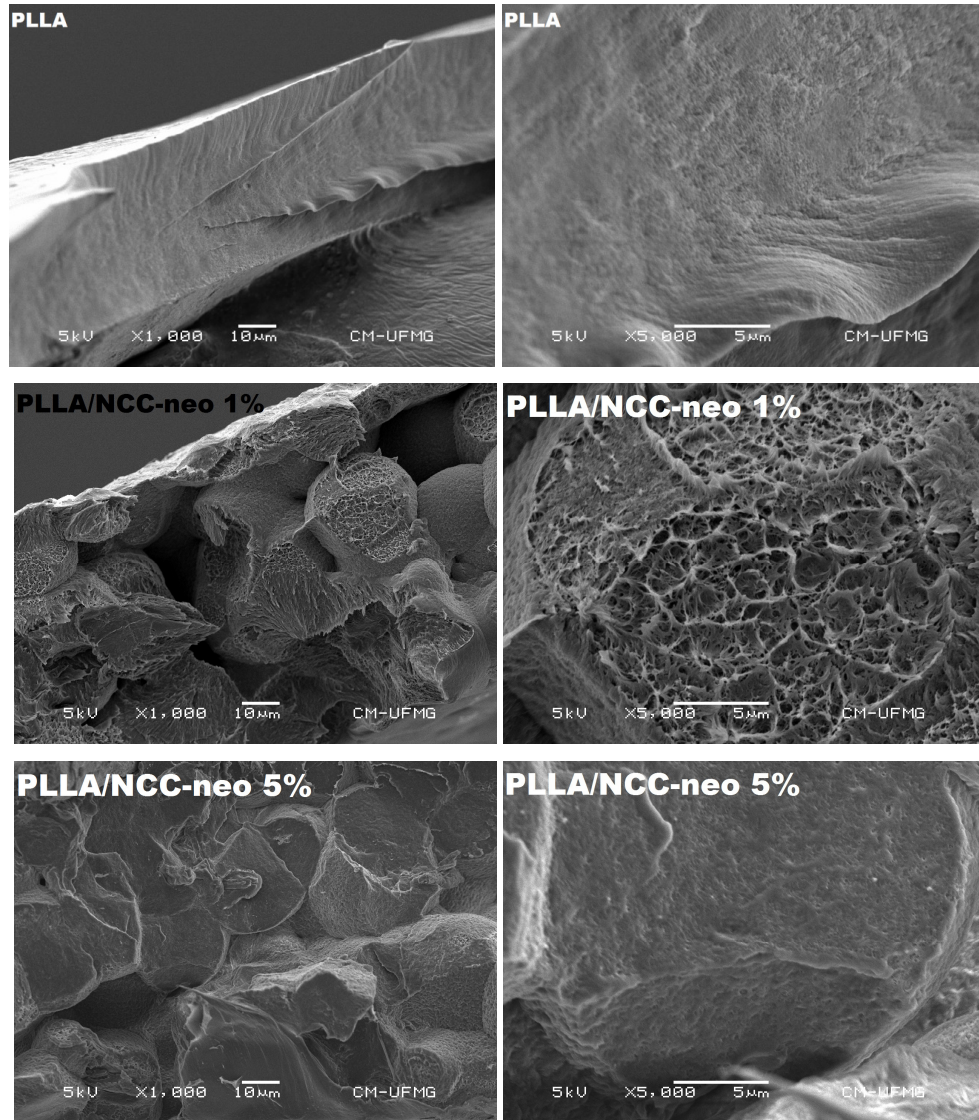
	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$	$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$
PLLA	58,6	106,6	175,9	-27,4	40,4
PLLA/NCC-neo 0,1	57,9	106,7	174,9	-28,1	39,9
PLLA/NCC-neo 0,5	58,0	106,6	175,1	-28,8	40,7
PLLA/NCC-neo 1,0	58,0	107,1	175,0	-29,7	41,3
PLLA/NCC-neo 3,0	58,4	107,2	175,2	-30,4	41,0
PLLA/NCC-neo 5,0	58,0	107,5	174,9	-31,8	40,8

*T<sub>g</sub>* – Temperatura de transição vítrea; *T<sub>c</sub>* – Temperatura de cristalização; *T<sub>m</sub>* – temperatura de fusão cristalina;  $\Delta H_c$  – entalpia de cristalização e  $\Delta H_m$  – entalpia de fusão cristalina.

Com os resultados obtidos, percebe-se que *T<sub>g</sub>* do PLLA não é afetada com a adição dos nanocristais. Resultados similares, envolvendo outros tipos de matrizes poliméricas, foram encontrados nos trabalhos de Zou [121], Ten [68], Samir [53], Hajji [122] e Favier [123]. No entanto, observa-se um aumento progressivo na entalpia de cristalização do PLLA com a adição dos NCCs. Este comportamento sugere que os NCCs estejam agindo como agentes de nucleação eficazes para o PLLA, reduzindo a barreira de energia para formar novos domínios cristalinos na matriz. Este efeito consiste, basicamente, na formação de centros de nucleação energeticamente favoráveis em torno das nanopartículas, tal como descrito por Colton [124, 125]. Isso permite o desenvolvimento e a formação de

cristais com dimensões uniformes bem definidas e que já foi relatado para o PLLA quando foram incorporadas as seguintes nanopartículas: nanotubos de carbono [126], partículas poliédricas de silsesquioxanos oligoméricos [127], hidroxiapatita carbonatada [128] e fulereno [129].

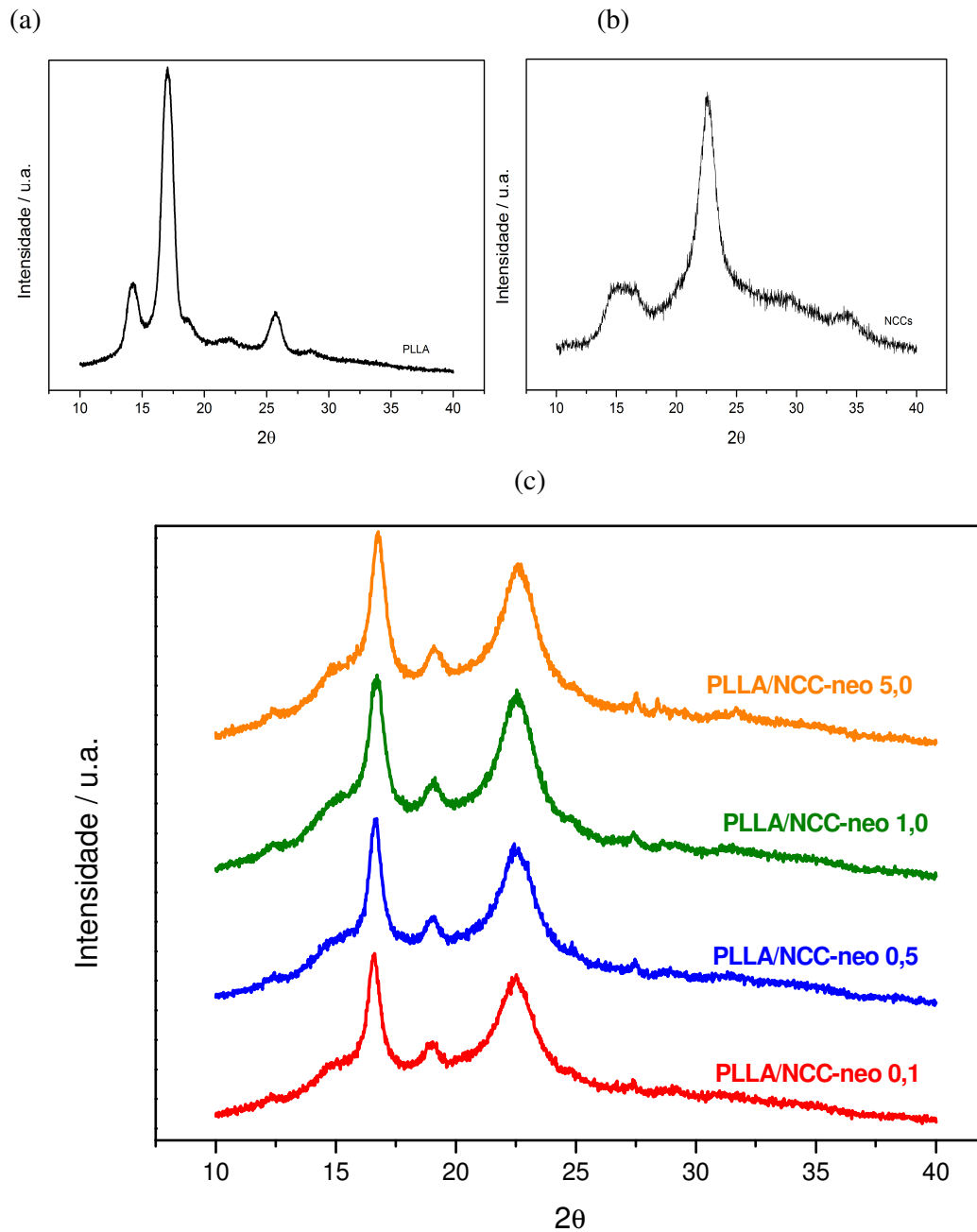
O efeito de nucleação dos NCCs no PLLA foi investigado e comprovado por meio de MEV e os resultados são mostrados na Figura 31.



**Figura 31** – Microscopias da superfície de fratura do PLLA e dos compósitos PLLA/NCC-neo 1,0 e 5,0.

A análise das micrografias revela a ausência de domínios esféricos na matriz pura e o seu surgimento com a adição de 1 e 5% de NCCs. Os resultados de MEV sugerem, portanto, o forte efeito de nucleação dos NCCs em concordância com os resultados de DSC.

Foram realizadas também análise de DRX para os compósitos PLLA/NCC-neo. Os difratogramas para o PLLA, os NCCs e para os compósitos em diferentes porcentagens em massa são mostrados na Figura 32:

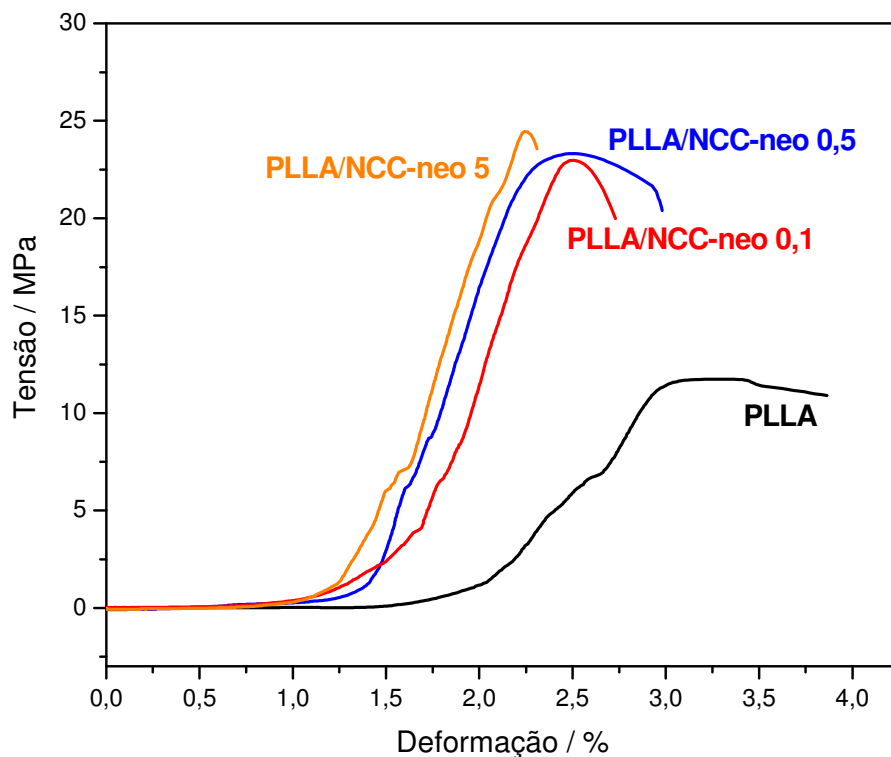


**Figura 32** – Difratogramas para os NCCs (a), PLLA (b) e os compósitos em diferentes concentrações (c).

Nos difratogramas dos nanocristais, os picos característicos são  $2\theta \sim 15^\circ, 17^\circ, 22,6^\circ$  e indicam a presença de celulose do tipo I, sendo atribuídos aos planos (101) (1 0 -1) e (002), respectivamente [94]. Este último pico, em particular, é intenso nas amostras devido ao tamanho do cristalito dos NCCs. Já o PLLA pode formar três estruturas cristalinas e que dependem das condições de processamento: estrutura  $\gamma$  modificada [130]; estrutura  $\beta$  com uma conformação helicoidal  $3_1$  [131] e a mais comum; estrutura  $\alpha$ , com uma conformação de cadeia helicoidal  $10_3$  [132], que é geralmente obtida por meio de cristalização a partir do PLLA fundido ou em soluções. O padrão de difração para o PLLA revela a presença da estrutura cristalina  $\alpha$  com o pico de difração a  $2\theta = 16,7^\circ$  correspondente aos planos (200,110) e  $2\theta = 19,0^\circ$  (203, reflexão) [133]. Com a adição dos NCCs na matriz de PLLA, o que se observa são os desaparecimentos dos picos em  $14$  e  $25,5^\circ$ , o deslocamento do pico em  $17,0^\circ$  para  $16,5^\circ$  e um pico adicional em  $18,9^\circ$ . Essas mudanças indicam que a adição dos NCCs à matriz do PLLA provoca alterações nas dimensões da estrutura cristalina do polímero e que, conforme mostrado pelas análises de DSC, os NCCs agem como centros de nucleação, induzindo a formação de novos domínios cristalinos. Huang e colaboradores [134] ao estudarem a cristalização de nanocompósitos de PLLA e montmorilonita em diferentes temperaturas, observaram o surgimento de novos picos nos difratogramas os quais foram atribuídos à formação de diferentes estruturas cristalinas do PLLA ocasionado pela presença das nanoargilas e do tratamento térmico. Chiang e Wu [135] observaram o mesmo comportamento ao incorporarem nanopartículas de hidróxidos de duplas camadas em uma matriz de PLLA devido à boa incorporação dos nanocristais à matriz de PLLA.

No caso dos nanocompósitos PLLA/NCC-neo preparados nesta tese, foi possível verificar que a magnitude dos picos de cristalinidade do compósito é menor do que a do PLLA e dos nanorreforços utilizados. Uma provável explicação é a dispersão dos nanocristais de celulose no PLLA e também a orientação aleatória dos nanorreforços. Se os nanocristais nos compósitos estivessem orientados em planos, a cristalinidade teria aumentado.

Os compósitos PLLA/NCC-neo foram submetidos aos ensaios de tensão e deformação a fim de avaliar se a incorporação dos NCCs modificados foi eficaz para reforçar o polímero PLLA. Os resultados para os ensaios são mostrados Figura 33.



**Figura 33** - Curvas tensão-deformação para o PLLA e para os compósitos PLLA/NCC-neo.

Os resultados das análises mecânicas mostram que a presença dos nanorreforços em apenas 1% em massa já resulta em um aumento na resistência à tração em cerca de 100% (de 11,7 MPa para 23,3 MPa). Para o nanocompósito PLLA/NCC-neo contendo 5% de NCC-neopentanoico, o resultado foi semelhante, aumentando a tensão de ruptura para um valor superior a 24 MPa. Além disso, um notável aumento do módulo de elasticidade ocorre para ambos os nanocompósitos, sendo que para o PLLA puro o valor obtido foi de 0,88 GPa, enquanto que para os mesmos nanocompósitos contendo 1 e 5% de NCCs os valores observados foram, respectivamente, 2,44 GPa e 2,36 GPa.

A eficácia no reforço da matriz de PLLA pelos NCCs indica a formação de uma rede de percolação, devido a uma boa dispersão dos nanocristais modificados no interior da matriz. Uma diminuição significativa no alongamento na ruptura (de 4,5% para o PLLA puro para 3,2% e 2,5%, para o PLLA-1% e PLLA-5%, respectivamente) foi observada e ocorre devido à presença de uma rede contínua e rígida de nanopartículas de celulose ligadas entre si por ligações de hidrogênio, que pode influenciar na tensão de alongamento [136-138]. A redução no alongamento na ruptura foi descrita por outros autores como uma indicação de uma boa interação entre a matriz polimérica e os NCCs [138, 139].

## *Ensaaios de degradação*

7



## 7.1 – Introdução

Quando se trabalha com materiais poliméricos é interessante observar a sua degradação em vista de possíveis aplicações. Assim, são relatados na literatura testes que simulam diferentes condições: meio marinho, solo compostado, solo envelhecido. Nesta tese foram desenvolvidos dois testes com os materiais compósitos produzidos.

O primeiro conhecido por teste de degradação hidrolítica é fundamental para o estabelecimento da biocompatibilidade dos materiais poliméricos. Para isso, utiliza-se uma solução de tampão fosfato com  $\text{pH} = 7,4$  e temperatura de  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ , simulando as condições de aplicação nos organismos vivos. No segundo teste, denominado teste de Sturm, avalia-se a biodegradabilidade de um polímero em meio microbiano ativo. Para isso, os materiais são submetidos ao solo compostado com controle de umidade e de temperatura.

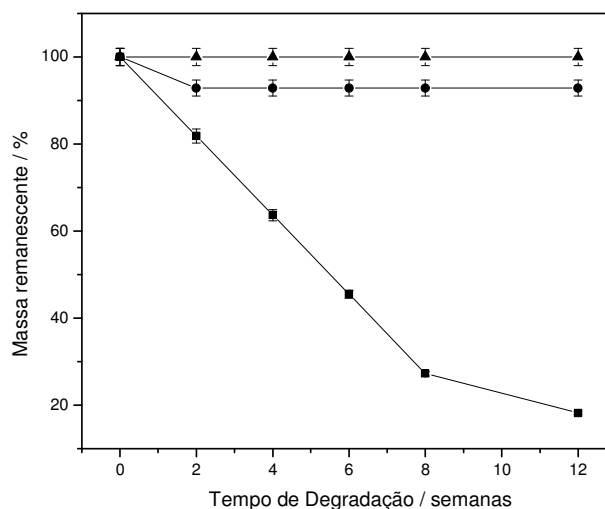
Ambos os testes foram realizados tanto para os compósitos à base de PDLLA, quanto para o PLLA contendo diferentes porcentagens em massa de nanocristais. O objetivo dos testes é avaliar a influência dos nanocristais na degradação de dois diferentes polilactídeos, os quais, apesar de apresentarem a mesma unidade de repetição, possuem propriedades bem distintas.

## 7.2– Resultados e Discussão

### 7.2.1 – Degradação hidrolítica dos nanocompósitos PDLLA/NCCs

Buscando avaliar o comportamento dos materiais biodegradáveis em meios biológicos, os testes *in vitro* mostram-se como boa alternativa quando comparados aos estudos *in vivo*. A escolha pelo teste de tampão fosfato se deve ao fato de que é o meio mais comum nos estudos para aplicações biomédicas devido à semelhança com fluidos corporais, incluindo o pH.

A Figura 34 mostra a influência dos nanocristais no tempo de degradação do polímero PDLLA.

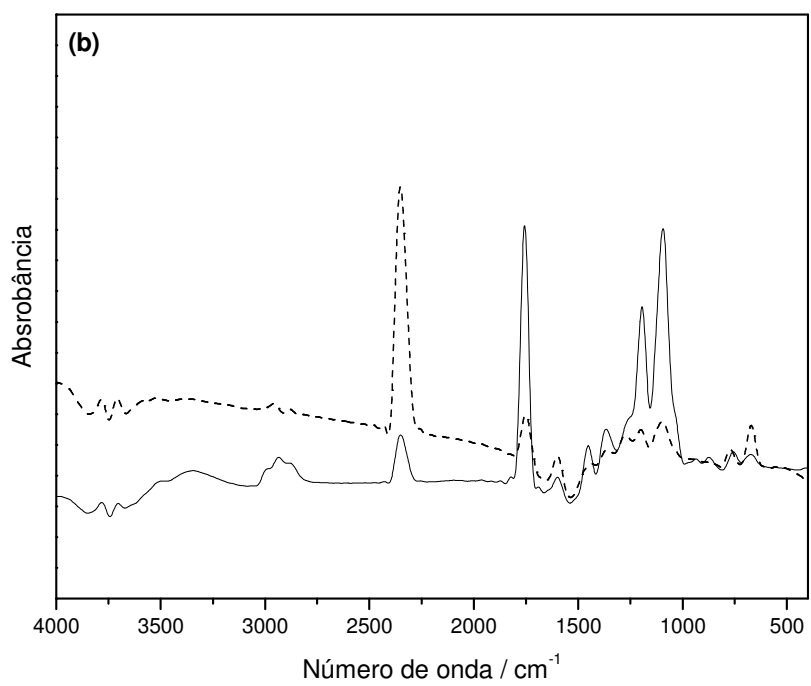
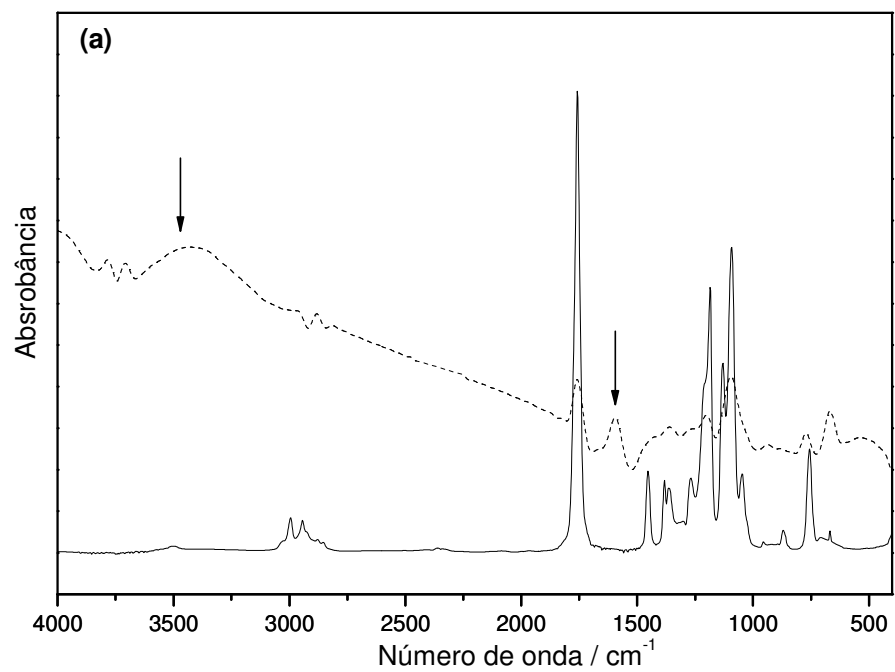


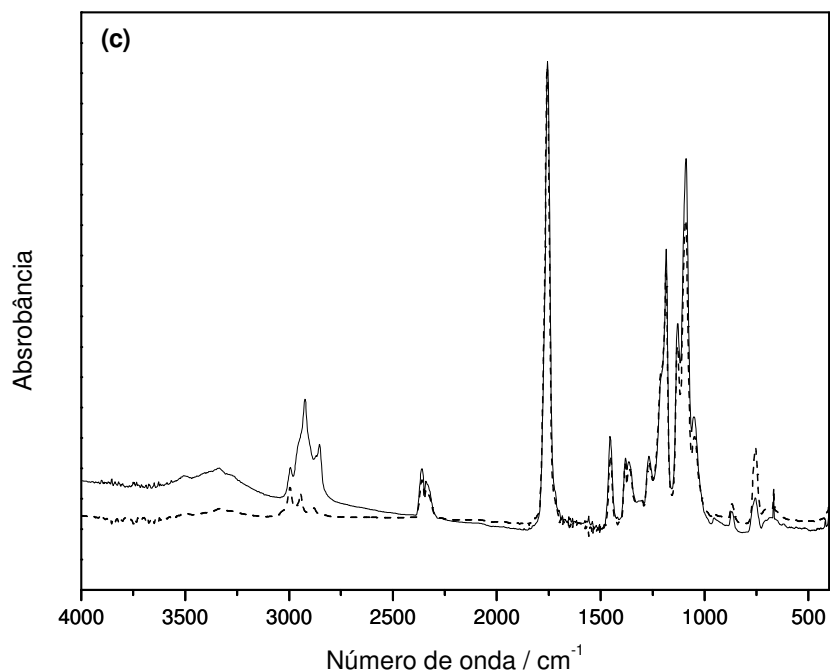
**Figura 34** - Massa residual do PDLLA puro (■), PDLLA/NCCs 1% (●) e PDLLA/NCCs 5%(▲) em função do tempo de degradação.

A massa residual do biopolímero puro diminui linearmente até oito semanas, permanecendo apenas 20% da massa do polímero após 12 semanas de ensaio. Para o nanocompósito com apenas 1% de NCCs, observa-se uma diferença significativa no comportamento da degradação em comparação com o PDLLA puro. O PDLLA/NCCs 1 exibiu apenas uma pequena perda de massa durante as primeiras duas semanas e após este tempo a massa permaneceu constante. Nenhuma perda de massa foi observada para o nanocompósito contendo 5% de NCCs, mesmo depois de 12 semanas. Este comportamento indica que a presença do NCCs na matriz tem um efeito claro na diminuição da taxa de degradação hidrolítica do PDLLA.

A degradação do PDLLA ocorre via ataque eletrofílico pela água sobre os grupos carbonila de ésteres presentes no polímero. A estrutura amorfa de PDLLA facilita a difusão da água na matriz polimérica, acelerando o processo de degradação. Assim, longas cadeias de polímeros são convertidas em cadeias menores e em oligômeros e monômeros [140]. Desta forma, a degradação provoca um aumento do número de cadeias e, conseqüentemente, do número de grupos carboxilas terminais.

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para avaliar as mudanças nos grupos funcionais do polímero durante o ensaio de degradação hidrolítica. Os espectros obtidos para os três compósitos, antes e após a degradação, são mostrados na Figura 35.



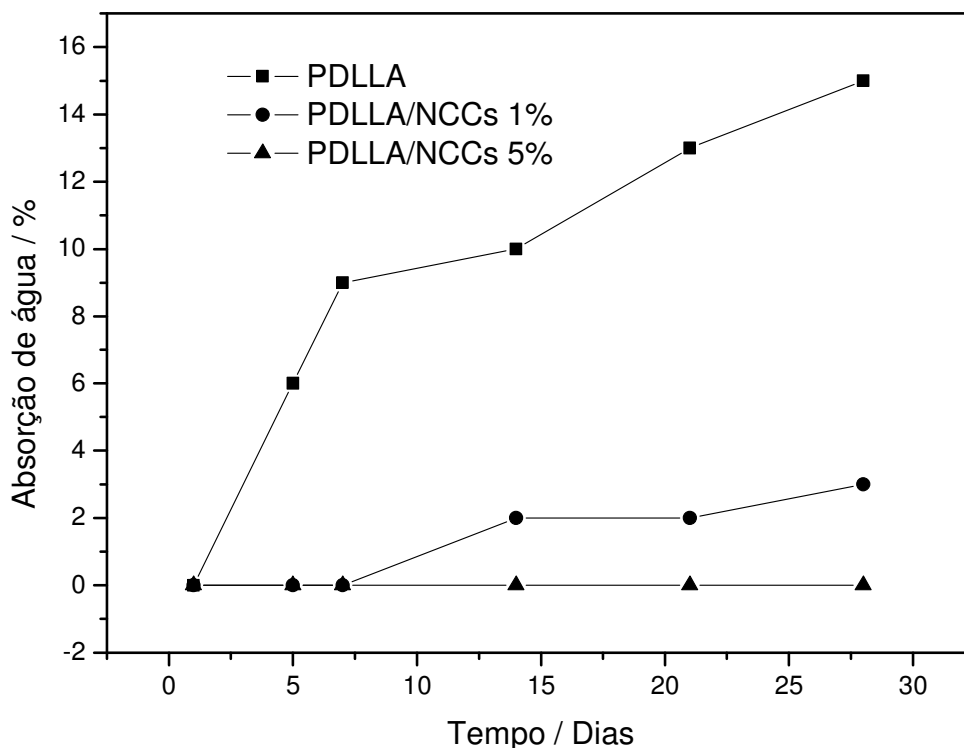


**Figura 35** – Espectros de infravermelho para os nanocompósitos (—) antes e (----) após o ensaio de biodegradação: (a) PDLLA, (b) PDLLA/NCCs 1 e (c) PDLLA/NCCs 5.

O aumento dos grupos carboxílicos terminais na matriz de PDLLA após a degradação é demonstrado por meio do aparecimento de bandas de absorção em  $3508\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento da ligação O-H de ácidos carboxílicos e pelo surgimento da banda em  $1602\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento da ligação C=O de ácidos carboxílicos. Para o PDLLA puro (Figura 35a) é possível ver claramente as bandas em  $3508$  e  $1602\text{ cm}^{-1}$  após o processo de degradação. Para o PDLLA/NCCs 1% (Figura 35b) foi possível detectar a banda em  $1602\text{ cm}^{-1}$  após a degradação, mas a intensidade de absorbância da banda de O-H decresce quando comparada com o PDLLA puro após a degradação. Para o PDLLA/NCCs 5% (Figura 35c) não foram detectadas bandas relacionadas à absorção dos grupos carboxílicos terminais, permanecendo o PDLLA inalterado após três meses de degradação em tampão fosfato.

Esses resultados indicam que a presença de NCCs diminuiu a taxa de degradação hidrolítica do PDLLA. A quantidade de água absorvida pelo polímero PDLLA influencia fortemente a taxa de cisão de cadeia [141]. Desta forma, o aumento da estabilidade em condições de degradação hidrolítica do PDLLA é devido à presença de NCCs na matriz que atuam como barreiras físicas, dificultando a absorção e/ou a difusão da água dentro da matriz polimérica.

O polímero PDLLA é capaz de absorver uma quantidade considerável de água [142, 143] durante os primeiros dias de hidrólise, devido a sua natureza amorfa que permite que as moléculas de água penetrem mais facilmente do que em um polímero semicristalino, como o PLLA. Para verificar se a influência do NCCs sobre o comportamento da degradação ocorreu pelo aumento da resistência à difusão de água, foram medidos os valores de absorção de água pelo polímero e pelos compósitos com NCCs. Uma vez que a degradação ocorre mais rapidamente em tampão fosfato do que em água destilada, utilizou-se esta última para detectar a absorção de água, evitando a interferência da perda de massa que ocorre durante a degradação (como poderia ser o caso, utilizando tampão fosfato). A Figura 36 mostra a absorção de água para o PDLLA e os nanocompósitos em função do tempo.



**Figura 36** – Absorção de água par o PDLLA, PDLLA1 e PDLLA5 em função do tempo a 37 °C em água destilada.

O PDLLA puro absorve cerca de 9% de sua massa em água em uma semana e 15% em quatro semanas. Para o nanocompósito com apenas 1% de NCCs, os valores de absorção de água foram muito menores, cerca de 2% depois de duas semanas, enquanto que o PDLLA/NCCs 5 não apresentou qualquer absorção de água depois de quatro semanas. Estes resultados mostram que uma pequena quantidade de NCCs inibe a absorção

de água e, portanto, retarda a degradação, modificando a cinética do processo de hidrólise no PDLA. Resultados anteriores demonstraram que em sistemas compostos por quitosana e NCCs e também para o amido/NCCs, os nanocristais de celulose melhoraram a resistência à água dessas matrizes, levando a uma diminuição no intumescimento [118, 144, 145].

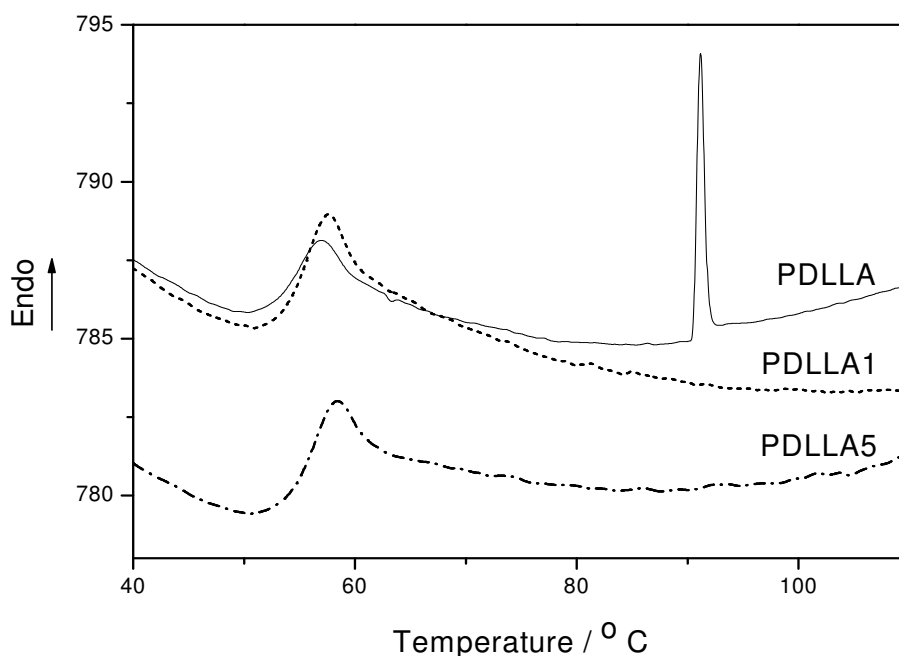
Estudos demonstrando a influência de outras nanopartículas na taxa de degradação dos polilactídeos são descritos na literatura [146, 147]. Defeng e colaboradores [146] relataram a preparação de nanocompósitos com nanotubos de carbono (NTC) e observaram que a adição de cargas nanométricas retardou a biodegradação do PLLA no solo. Este resultado foi relacionado com a barreira física promovida pelos NTC que podem dificultar a entrada de água na matriz polimérica, em certa medida.

Em outro estudo, Fukushima e colaboradores [147] estudaram a degradação de PLA e seus nanocompósitos com camadas de silicatos de magnésio hidratado (sepiolitas) e verificaram que a presença das nanopartículas diminuía parcialmente a degradação da matriz de PLA. Este resultado também foi explicado em termos de efeitos de barreira, em que as cargas nanométricas atuaram como uma reticulação, levando a uma menor absorção de água no nanocompósito em comparação com o PLA puro. No entanto, em alguns casos a presença de cargas nanométricas pode acelerar a degradação, como descrito em vários estudos em que os autores estudaram a hidrólise [148] ou a degradação [149, 150] de nanocompósitos à base de polilactídeos e nanoargila. Nesses estudos, os autores observaram que nanoargilas exerceram um papel catalisador na degradação dos polilactídeos e estes resultados foram atribuídos à alta hidrofilicidade das argilas, facilitando a penetração de água na matriz polimérica, acelerando o processo de degradação hidrolítica.

O comportamento de barreira exercido pelos NCCs verificado neste trabalho pode ser explicado em termos do elevado grau de cristalinidade dos nanocristais que desempenham um papel importante para impedir a absorção de água pelos filmes. O alto grau de cristalinidade dos NCCs (IC = 86%, calculado a partir da análise de DRX), e também a formação de uma rede de ligações de hidrogênio entre os NCCs são os responsáveis pelo efeito de barreira à penetração de água no polímero PDLA. A formação dessa rede de nanopartículas dificulta a entrada de moléculas de água e, conseqüentemente, a absorção de umidade pelo polímero.

A fim de verificar mudanças nas propriedades térmicas dos compósitos antes e após a degradação em tampão fosfato foram realizadas análises de DSC e os resultados do

segundo aquecimento são mostrados na Figura 37. As temperaturas de transição vítrea foram obtidas a partir das curvas DSC e são resumidas na Tabela 16.



**Figura 37** – Curvas DSC para os compósitos PDLLA e para os nanocristais de celulose após a degradação em tampão fosfato.

**Tabela 16** – Dados de DSC obtidos do segundo aquecimento (a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para o PDLLA e os compósitos PDLLA/NCCs, antes e após a degradação hidrolítica.

Amostra	Tg / °C	
	Antes da degradação	Após a degradação
PDLLA	53	57
PDLLA/NCCs-1%	55	54
PDLLA/NCCs-5%	56	55

O PDLLA é um polímero amorfo e não mostra pico de cristalização. No entanto, durante o processo de degradação dos polilactídeos surgem domínios cristalinos na matriz do polímero degradado. Alguns autores têm sugerido que este fenômeno é devido ao rearranjo de cadeias pequenas que são geradas durante a degradação [151-153]. A formação de domínios cristalinos na estrutura do PDLLA foi confirmada por análise DSC apenas para o PDLLA puro. O surgimento do pico endotérmico por volta de  $91^{\circ}\text{C}$  é

característico da formação da estrutura cristalina (Figura 37). Para os nanocompósitos não foram observados picos relacionados com os domínios cristalinos, mesmo quando o conteúdo de NCCs foi de apenas 1% em massa, novamente evidenciando que a presença das nanopartículas impediu, ou tornou mais lento, o processo de degradação.

Além disso, observou-se que antes do processo de degradação os valores de Tg foram dependentes da adição de NCCs. O aumento no valor da Tg com a concentração de NCCs no nanocompósito pode ser explicado em termos das restrições dos movimentos das cadeias, em função da presença das nanopartículas, que agem como microdomínios dificultando o movimento das cadeias.

A Tabela 17 resume os resultados obtidos por meio das curvas termogravimétricas obtidas para as amostras de PDLLA e os nanocompósitos PDLLA/NCCs antes e após a degradação.

**Tabela 17** - Dados de TG (razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>) para o PDLLA e para os nanocompósitos de PDLLA/NCCs antes e após a degradação.

% NCCs	T <sub>onset1</sub> / °C	T <sub>endset1</sub> / °C	T <sub>onset2</sub> / °C	T <sub>endset2</sub> / °C
0	290	410	260	354
1	302	400	299	400
5	316	402	307	378

*T<sub>onset</sub>* – Temperatura inicial de perda de massa; *T<sub>endset</sub>* – Temperatura final de perda de massa; 1 and 2 referem-se antes e após a degradação, respectivamente.

Na decomposição térmica dos polilactídeos, a etapa da reação dominante [103] (com T<sub>máx</sub> ~ 360°C) é uma transesterificação intramolecular do polilactídeo, originando oligômeros cíclicos. Além disso, podem ser identificados CO, CO<sub>2</sub>, acetaldeído e H<sub>2</sub>O a partir de reações de fragmentação como um resultado da pirólise primária. Amostras de polactídeos contaminadas com Sn residual do processo de polimerização podem mostrar um passo anterior de despolimerização seletiva (T<sub>máx</sub> ~ 300°C), que produz ácido láctico exclusivamente [103].

Além das melhorias nas propriedades mecânicas e de barreira, a incorporação de cargas nanométricas em uma matriz de polímero também pode levar a um aumento na temperatura de degradação. Os resultados obtidos revelam que a incorporação de NCCs em PDLLA melhora a estabilidade térmica do biopolímero, aumentando a sua temperatura inicial de perda de massa em aproximadamente 12 °C e 26 °C para 1% e 5% em massa de NCCs, respectivamente. O efeito mais interessante encontrado sobre as propriedades



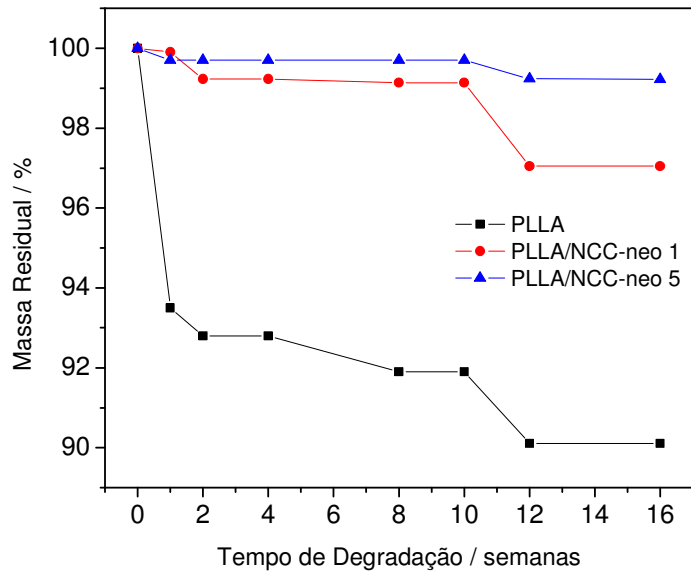
térmicas foi após a degradação em meio de fosfato. Com a adição de apenas 1% dos NCCs na matriz, a temperatura inicial de perda de massa foi aumentada de aproximadamente 39 °C (de 260 para 299 °C), e este efeito é mais pronunciado com a adição de 5% dos NCCs ( $T_{\text{onset}} = 307$  °C). Estes resultados demonstram que a adição de NCCs no PDLLA induz uma mudança considerável nas propriedades térmicas do polímero após sofrer degradação.

Além disso, enquanto as propriedades térmicas do PDLLA puro sofrem mudanças consideráveis após a degradação  $T_{\text{onset1}} = 290$ °C (antes da degradação) para  $T_{\text{onset2}} = 260$  °C (após a degradação), o  $T_{\text{onset}}$  dos nanocompósitos sofre pequenas variações durante o processo de degradação (comparando os valores de  $T_{\text{onset1}}$  e  $T_{\text{onset2}}$  dos nanocompósitos). O mesmo comportamento foi observado para  $T_{\text{endset}}$ : a diferença significativa observada entre  $T_{\text{endset}}$ , antes e após a degradação para o PDLLA puro não foi observada para os nanocompósitos PDLLA/NCCs.

### ***7.2.2 – Degradação hidrolítica dos nanocompósitos de PLLA/NCCs-neo***

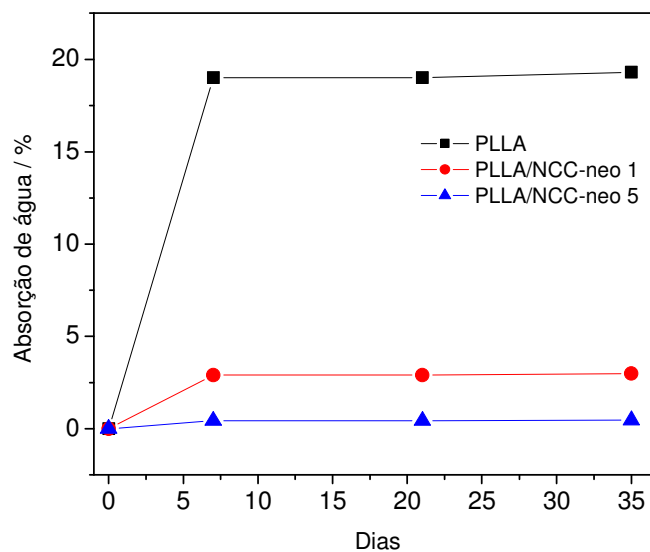
O primeiro parâmetro avaliado para os nanocompósitos PLLA/NCC-neo durante o ensaio de degradação hidrolítica foi a perda de massa. Vale ressaltar que a cinética da degradação hidrolítica do PLLA em comparação ao PDLLA, um polímero amorfo, é notavelmente diferente. Na situação anterior, o PDLLA apresentou cerca de 80% de perda de massa em 12 semanas em solução tampão fosfato. A cristalinidade é um fator importante que influencia a degradação hidrolítica, devido às diferentes organizações das cadeias poliméricas. Assim, a estrutura amorfa do PDLLA permite que uma quantidade considerável de água penetre na matriz, resultando numa degradação mais rápida do que no caso do PLLA, um polímero cristalino.

A Figura 38 mostra a influência dos NCCs modificados na degradação hidrolítica do PLLA. Verifica-se que o PLLA puro apresentou aproximadamente 10% de perda de massa em 16 semanas, enquanto que os nanocompósitos apresentaram aproximadamente 3% (PLLA/NCC-neo 1%) e 1% (PLLA/NCC-neo 5%) de perda de massa durante o mesmo período. Estes resultados indicam que os nanocristais modificados retardam a degradação hidrolítica do PLLA.



**Figura 38** – Massa remanescente do PLLA, PLLA/NCC-neo 1 e PLLA/NCC-neo 5 em função do tempo de degradação hidrolítica.

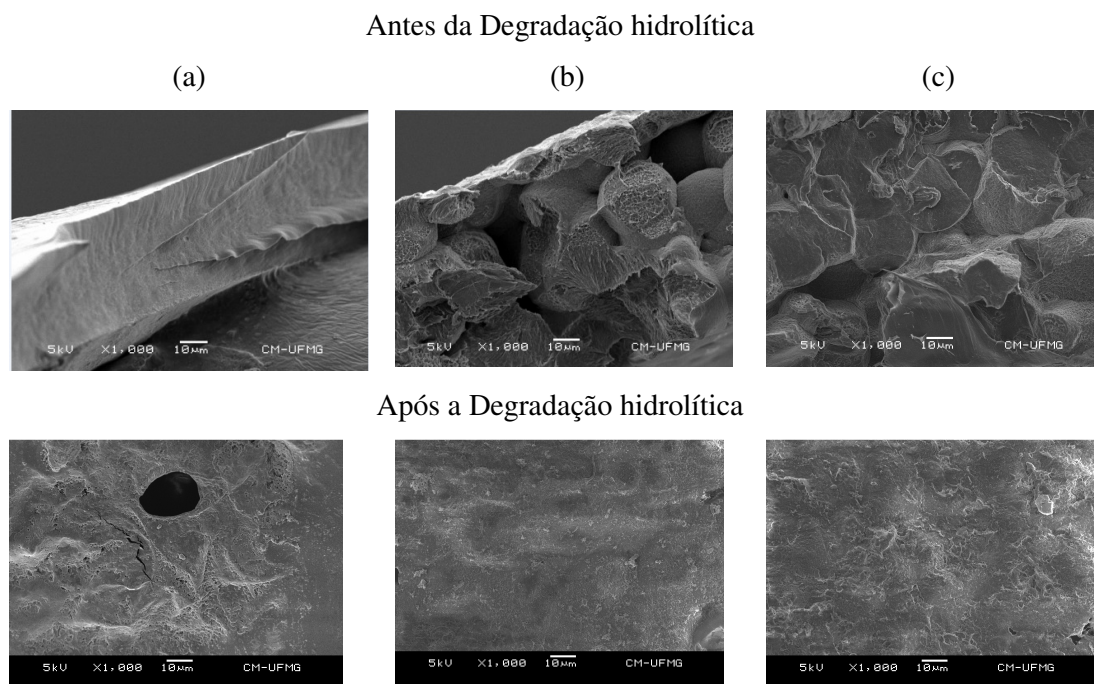
Considerando-se que o primeiro estágio da degradação hidrolítica PLLA ocorre por meio do ataque nucleofílico pela água sobre o grupo éster, foi medida a absorção de água na matriz e nos nanocompósitos a fim de verificar se o mecanismo de ação dos nanocristais durante a degradação é explicado pelo fenômeno de barreira, dificultando a difusão da água pela matriz. A Figura 39 mostra a absorção de água para o PLLA puro e para os nanocompósitos em função do tempo.



**Figura 39** – Absorção de água no PLLA puro e nos compósitos PLLA/NCC-neo contendo 1% e 5% de NCCs em função do tempo. As medidas foram realizadas a 37 °C em água destilada.

O PLLA puro absorve cerca de 20% de água em relação a sua massa inicial em apenas uma semana, enquanto que no nanocompósito contendo apenas 1% dos NCCs modificados a absorção de água diminui para cerca de 3% no mesmo período de tempo. Já o nanocompósito contendo 5% dos NCCs não demonstrou qualquer absorção de água após 35 dias. Este resultado revela claramente que as propriedades hidrófobas dos nanocristais esterificados dificultam a absorção de água, atuando como barreira física para a permeação de água na matriz polimérica, retardando sua degradação.

As amostras de PLLA e de PLLA/NCC-neo foram caracterizados por análise MEV antes e após a degradação no tampão fosfato e as imagens obtidas são mostradas na Figura 40.



**Figura 40** – Imagens de MEV para o PLLA puro (a), PLLA/NCC-neo 1% (b) e PLLA/NCC-neo 5% (c) antes e após oito semanas de degradação hidrolítica em tampão fosfato.

As imagens da Figura 40 mostram claramente que os NCCs induziram a um atraso na degradação hidrolítica do polímero.

Enquanto a imagem obtida para o PLLA puro depois da degradação (Figura 40a) mostra a presença de poros relativamente grandes (com diâmetros de até 20  $\mu\text{m}$ ), o compósito PLLA/NCC-neo 1% (Figura 40b) não apresentou poros após a degradação no mesmo período de tempo. Vale salientar que a morfologia obtida para o compósito

PLLA/NCC-neo 5% depois da degradação foi semelhante ao obtido para o PLLA/NCC-neo 1%.

### 7.2.3 – Degradação em solo compostado – Teste de Sturm

#### 7.2.3.1 – Compósitos PDLLA/NCCs

O teste de Sturm é considerado o mais confiável para a avaliação da biodegradabilidade de um polímero. Nesse teste, a produção de CO<sub>2</sub> na biodegradação é considerada um parâmetro importante do processo. A biodegradação em solo compostado foi realizada com amostras em triplicata de filmes de PDLLA puro e com os nanocompósitos PDLLA/NCCs contendo 0,1; 0,5 e 5,0% em massa de NCCs e os resultados de perda de massa ao longo da degradação são mostrados na Figura 41.

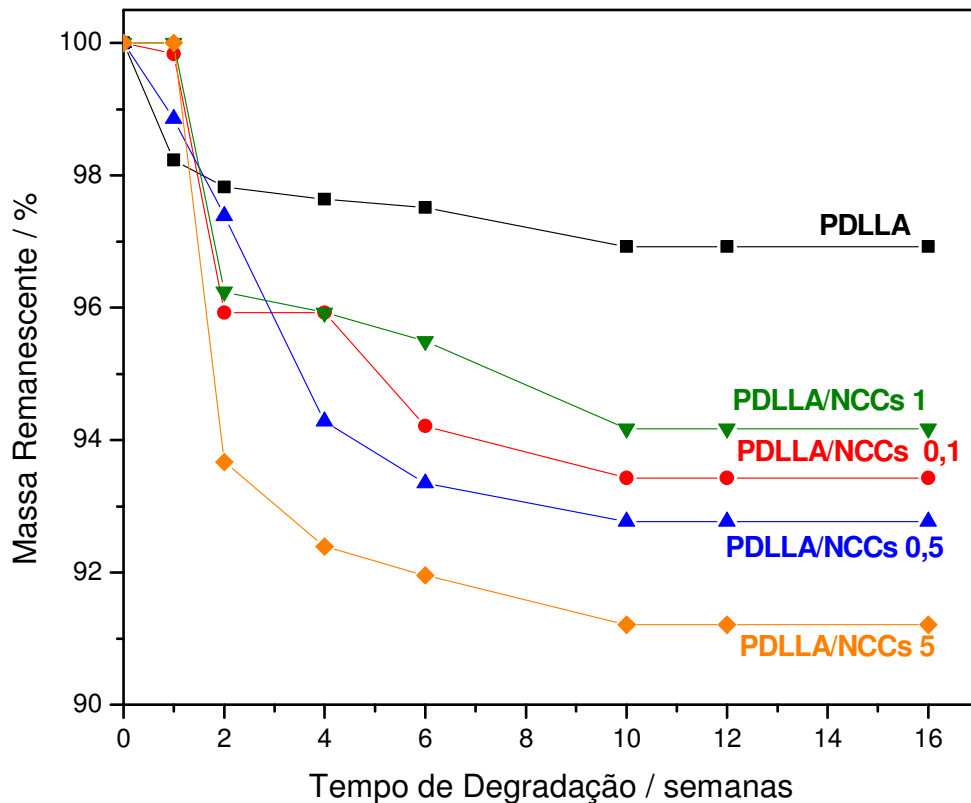
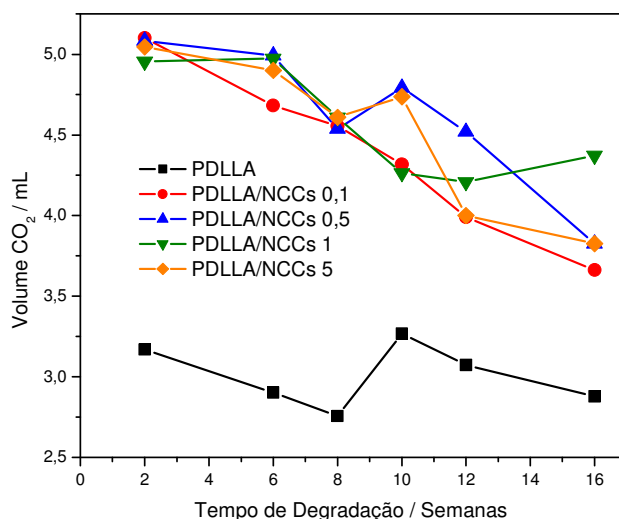


Figura 41 – Perda de massa pelo teste de Sturm para os compósitos de PDLLA contendo diferentes composições de NCCs.

A Figura 41 mostra que o PDLLA puro perde pouca massa durante o período de degradação avaliado (em torno de 2%), enquanto que para os compósitos a perda de massa é um pouco maior. Para o nanocompósito contendo 5% em massa de NCCs, a perda de massa foi de até 9%. A lenta degradação do PDLLA já foi reportada por Woolnough e colaboradores [154] ao realizarem o teste em solo com diferentes polímeros biodegradáveis.

A degradação em solo, comparada com a degradação em meio aquoso, é geralmente mais lenta, pois fatores como temperatura, umidade e difusão dos produtos de degradação afetam diretamente o processo de degradação dos polímeros.

Para os compósitos submetidos à degradação em solo observa-se que a degradação é mais intensa quando os nanocristais estão presentes na matriz polimérica. Isso se deve ao fato de que os nanocristais são também consumidos ao longo do processo pelos microrganismos e mineralizados a compostos de baixa massa molar, como o gás carbônico. Para comprovar essa possibilidade, os nanocristais foram submetidos à biodegradação nas mesmas condições que os materiais compósitos, sendo observada uma perda de massa de 90% em apenas 30 dias de testes. O  $\text{CO}_2$  gerado na biodegradação dos compósitos foi quantificado por meio da retrotitulação da solução de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  com  $\text{HCl}$ , cujas concentrações eram conhecidas. Assim, paralelo à perda de massa, o volume de  $\text{CO}_2$  gerado durante a biodegradação dos compósitos foi acompanhado e o resultado é mostrado na Figura 42.



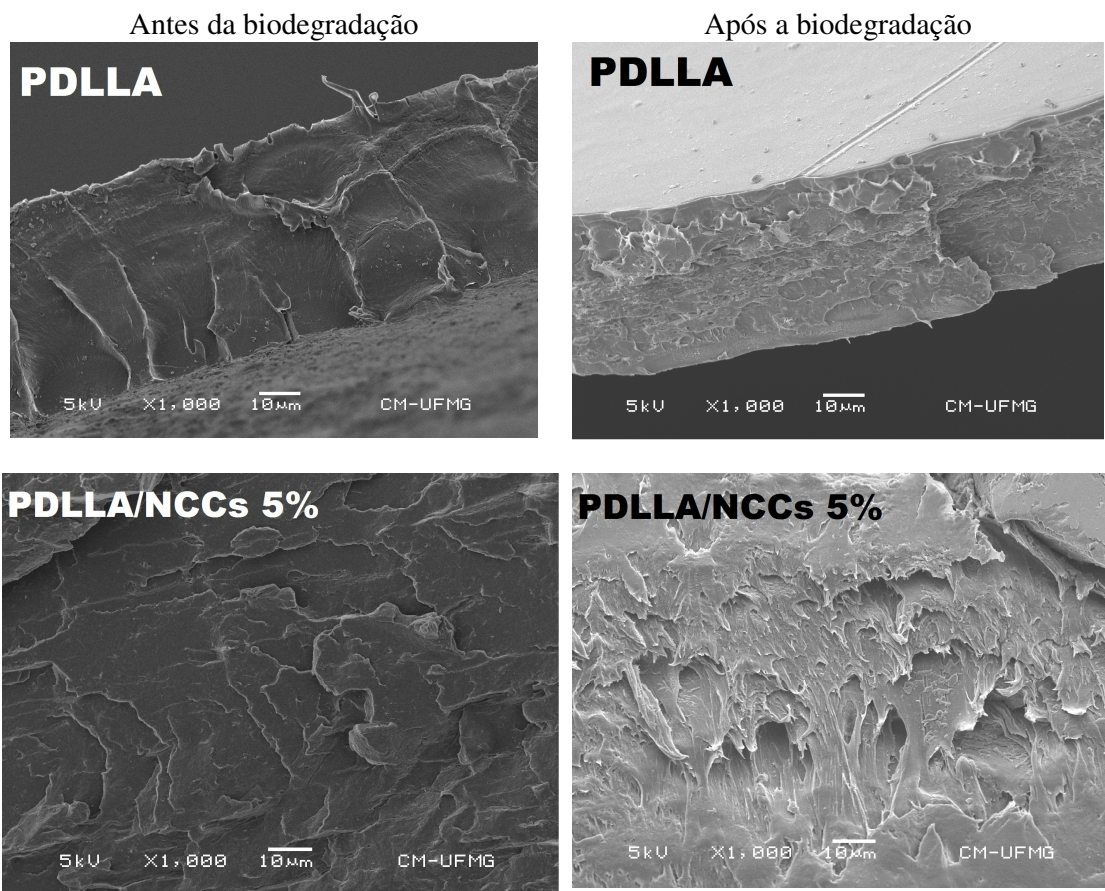
**Figura 42** – Saldo da produção de  $\text{CO}_2$  durante a biodegradação do PDLLA e dos compósitos contendo os NCCs.

A análise do perfil de liberação de CO<sub>2</sub> revela que um maior volume é obtido para os compósitos em relação à matriz sem NCCs. Esse resultado está de acordo com as observações anteriores, em que os nanocristais são consumidos primeiro pelos microrganismos, resultando em uma maior liberação de CO<sub>2</sub>. Nos compósitos, o ataque dos microrganismos ocorre em maior extensão pela presença dos NCCs, levando a uma maior produção de CO<sub>2</sub>, como ser observado na Figura 42. Além disso, o pequeno volume de CO<sub>2</sub> revela que a biodegradação não ocorreu em larga escala, como bem demonstrado pelos resultados de perda de massa.

É necessário ressaltar que a biodegradação dos nanocristais de celulose puros é muito maior que a dos compósitos devido à elevada área superficial desses materiais, o que permite grande contato com os microrganismos. Assim, considerando o compósito PDLLA/NCCs contendo 5% de NCCs, a perda de massa pode ser atribuída, em grande parte, à degradação das nanopartículas. Com a assimilação das nanopartículas pelos microrganismos, a matriz torna-se porosa, o que permite uma maior difusão dos microrganismos e água pela matriz polimérica, aumentando a degradação. Comportamento semelhante foi observado para blendas à base de PDLLA e PVP nos trabalhos de Mano e de Paula [2].

Comparado com os resultados obtidos para a degradação hidrolítica, o que se observa é que em solo a degradação dos compósitos é mais lenta, enquanto que no primeiro teste é mais rápida. A lenta degradação no teste hidrolítico relaciona-se com o fato de que os nanocristais formam uma rede impedindo a difusão de água pela matriz polimérica, o que acarreta em menor número de ligações éster hidrolisadas, diminuindo a degradação do polímero. Já para o teste em solo, os NCCs aceleram a degradação, pois ao serem degradados eles possibilitam a formação de poros que permitem que a água se difunda pela matriz, hidrolisando as ligações ésteres. Além disso, os poros formados possibilitam que a matriz remanescente seja mais susceptível ao ataque dos microrganismos.

Em comparação aos demais polímeros biodegradáveis, a família dos polilactídeos é a que apresenta menor biodegradabilidade conforme os estudos de anteriores [155-157]. Para comprovar que não houve biodegradação das matrizes, com a consequente mudança estrutural, foram realizadas análises da morfologia das amostras após 120 dias em contato com o solo. As micrografias para a matriz e para o compósito PDLLA/NCCs contendo 5% dos NCCs, antes e após a biodegradação, são mostradas na Figura 43.



**Figura 43** – Micrografias para o PDLLA e PDLLA/NCCs 5% no início e ao final da biodegradação pelo teste de Sturm.

As micrografias revelam que não houve grandes modificações no interior das amostras, uma vez que a morfologia permanece praticamente inalterada.

Para avaliar mudanças na estabilidade térmica do polímero após a biodegradação foram realizadas análises termogravimétricas, cujos resultados são resumidos na Tabela 18.

**Tabela 18** – Dados obtidos das curvas termogravimétricas para os compósitos de PDLLA antes e após a biodegradação pelo teste de Sturm.

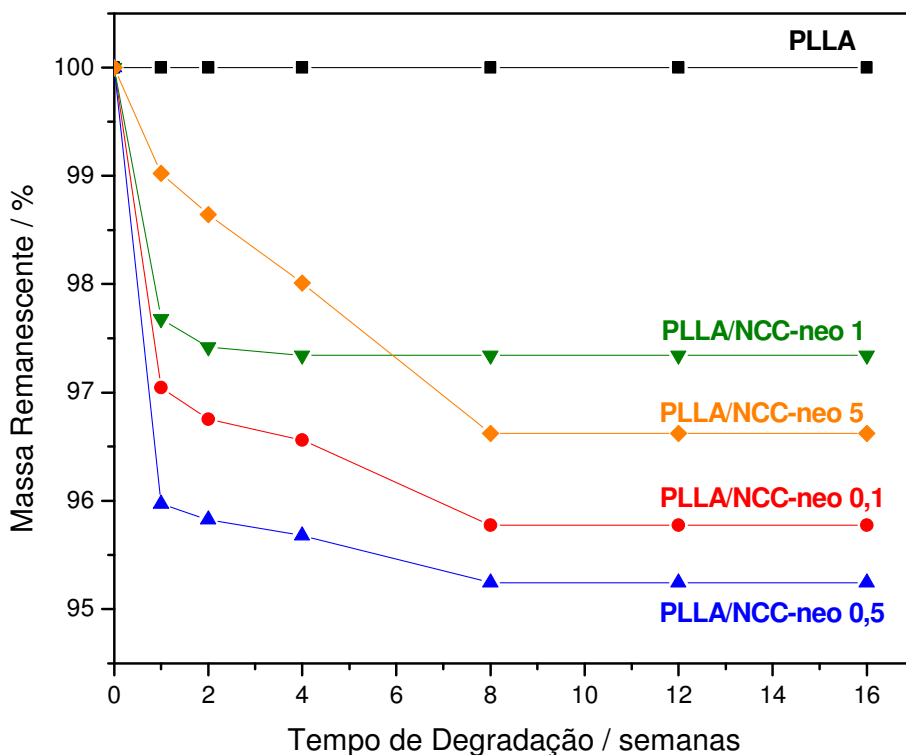
% NCCs	$T_{onset1}$ / °C	$T_{endset1}$ / °C	$T_{onset2}$ / °C	$T_{endset2}$ / °C
0	232,0	371,0	216,0	373,0
0,1	220,0	373,0	234,0	373,0
0,5	206,1	370,0	231,5	376,0
5	192,0	387,0	231,5	380,0

$T_{onset}$  – Temperatura inicial de perda de massa;  $T_{endset}$  – Temperatura final de perda de massa; 1 e 2 referem-se antes e após a biodegradação, respectivamente.

A análise dos resultados da Tabela 18 revela um aumento da estabilidade térmica após o processo de biodegradação. Esse mesmo resultado foi observado para essa matriz quando submetida ao teste de degradação hidrolítica. Conforme discutido, o que se observa para o PDLLA é que com a degradação ocorre o surgimento de domínios cristalinos devido à reorganização de pequenas cadeias poliméricas que surgem da cisão das cadeias maiores. Como regiões cristalinas são mais resistentes à degradação térmica, ocorre um aumento da temperatura de degradação como observado na termogravimetria.

#### 7.2.3.2 - Nanocompósitos PLLA/NCC-neo

A biodegradação em solo compostado foi também realizada em nosso laboratório para amostras em triplicata de filmes de PLLA e com os compósitos contendo 0,1; 0,5; 1,0 e 5,0 % de nanocristais de celulose. Assim como para o PDLLA, o primeiro parâmetro avaliado neste tipo de sistema foi a perda de massa dos materiais quando submetidos à presença dos microrganismos e sob condições controlada de pH e umidade. Os resultados para a perda de massa dos compósitos PLLA/NCC-neo são mostrados na Figura 44.

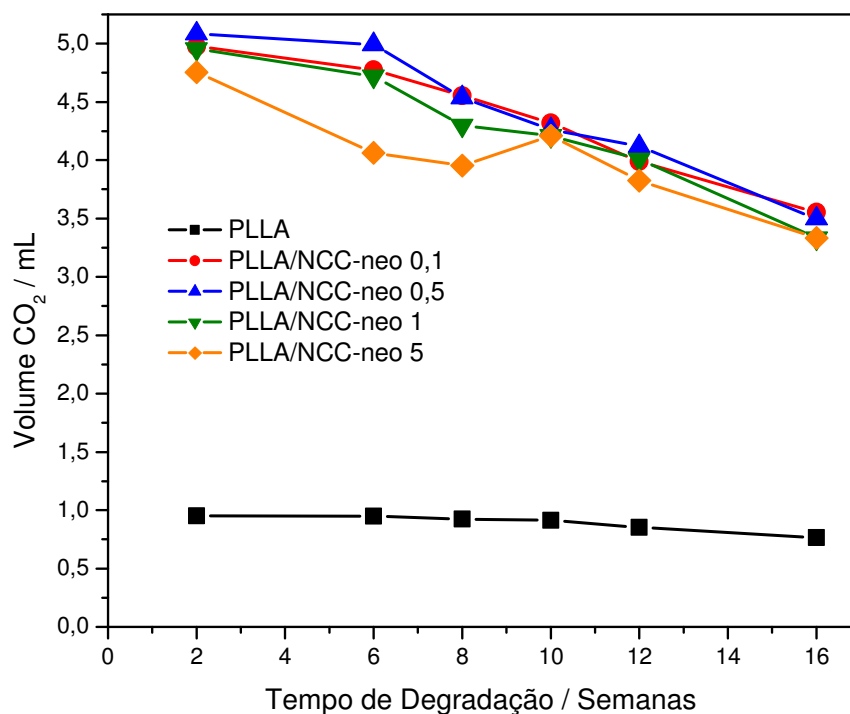


**Figura 44** - Perda de massa pelo teste de Sturm para os compósitos de PLLA contendo NCCs em diferentes concentrações.



Em comparação com a degradação que ocorre em meio aquoso, o processo em solo é, geralmente, mais lento, pois fatores como temperatura, umidade e difusão dos produtos de degradação afetam diretamente o processo de degradação dos polímeros. A análise da Figura 44 revela claramente que o PLLA não apresentou nenhuma perda de massa ao longo dos quatro meses de teste, enquanto que os nanocompósitos apresentaram perda de massa de até 5%.

Semelhante aos compósitos com PDLLA, o volume de CO<sub>2</sub> liberado durante a biodegradação foi também quantificado e os resultados são mostrados na Figura 45.



**Figura 45** - Saldo da produção de CO<sub>2</sub> durante a biodegradação do PLLA e dos compósitos contendo os NCC-neo.

Os resultados da Figura 45 mostram que durante a biodegradação do PLLA uma pequena quantidade de CO<sub>2</sub> é liberada, o que está de acordo com os resultados anteriores, em que foi verificado que a amostra não perdeu massa ao longo do período analisado. Assim como observado para o PDLLA, os compósitos à base de PLLA também liberaram um maior volume de CO<sub>2</sub>, provavelmente originado da biodegradação dos NCCs nos compósitos.

A lenta taxa de degradação do PLLA já foi reportada por Ohkita e Lee [158] que realizaram a degradação em solo de compósitos contendo PLLA e amido de milho. Também Suyama e seus colaboradores [159] revelaram que o PLLA é o poliéster mais

resistente ao ataque microbiano no meio ambiente em comparação com outros polímeros sintéticos, como a poli( $\epsilon$ -caprolactona), e de origem microbiana como o poli(hidroxibutirato).

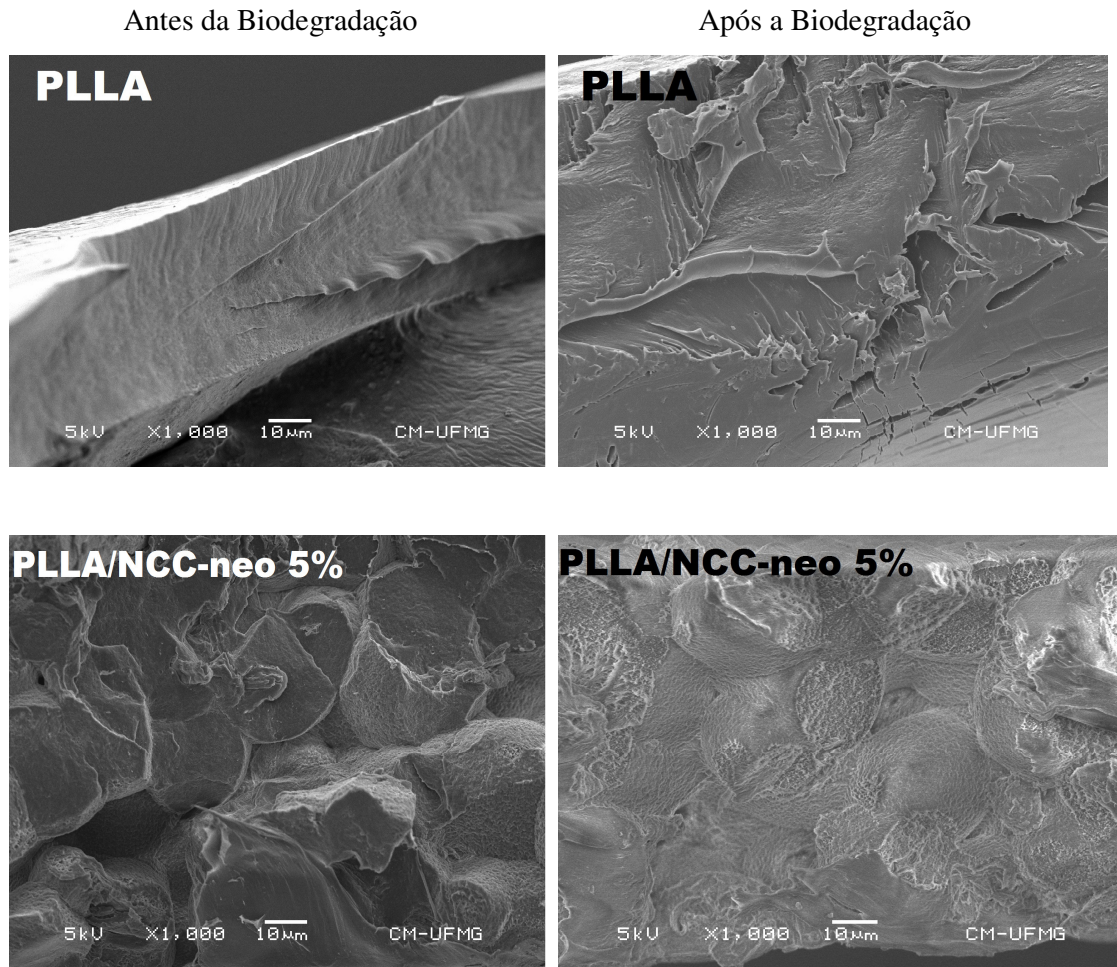
Um ponto importante a ser destacado é a diferença na biodegradabilidade das duas matrizes testadas. Observa-se que a matriz de PLLA permanece intacta ao longo da biodegradação, enquanto que o PDLLA sofre uma ligeira perda de massa. Essa diferença no comportamento para as duas matrizes está relacionada ao grau de cristalinidade. O PLLA é um polímero semicristalino enquanto o PDLLA é amorfo. O índice de cristalinidade afeta diretamente na biodegradação dos polímeros e quanto maior o seu valor maior a dificuldade de assimilação por parte dos microrganismos e, conseqüentemente, mais lenta a biodegradação.

Outro fator que pode ter influenciado na lenta degradação do PLLA são os microrganismos presentes no húmus utilizado no teste de Sturm. A capacidade dos microrganismos em assimilar o polímero é um fator fundamental nesses testes. Com relação ao PLLA, duas classes de bactérias são reveladas como eficientes nessa função: as bactérias do gênero *Amycolatopsis Pranamuda* [160-163] e *Bacillus brevis* [164]. Além disso, Torres e seus colaboradores [165] testaram 14 classes de fungos e identificaram apenas as do gênero *F. moniliforme* e *P. roqueforti* como capazes de degradar o PLLA. Portanto, como se verifica, a lenta degradação do PLLA pode ser explicada por dois fatores: resistência ao ataque microbiano, previsto para essa matriz, e a seletividade dos microrganismos utilizados. Isso revela uma concordância dos nossos estudos com os anteriores verificados na literatura.

Como a matriz é resistente à degradação microbiana, a perda de massa observada nos compósitos é atribuída, em grande parte, aos nanocristais de celulose. Conforme relatado anteriormente, os NCCs quando foram submetidos ao mesmo ambiente de degradação sofreram uma perda de massa de 90% em apenas 30 dias de biodegradação. Isso revela o caráter biodegradável desses nanorreforços. Uma vez que a biodegradação da celulose é mais rápida do que a da matriz, os nanorreforços são consumidos pelos microrganismos mais rapidamente, o que leva à perda de massa. Esse fenômeno já foi observado no trabalho de Bras e colaboradores [45] ao reforçarem a borracha natural com os nanocristais de celulose.

Para identificar mudanças nos grupos funcionais na matriz após o processo de biodegradação, foram realizadas análises por espectroscopia no infravermelho. No entanto, devido à lenta degradação da matriz não foram observadas mudanças significativas. As

micrografias obtidas por MEV, mostradas na Figura 46, revelam que não houve grandes modificações na estrutura polimérica após a biodegradação.



**Figura 46** – Micrografias para o PDLLA e PLLA/NCC-neo 5 no início e ao final da biodegradação pelo teste de Sturm.

Apesar de não terem sido observadas mudanças estruturais na matriz polimérica, a estabilidade térmica do material foi alterada ao longo da biodegradação. Isso foi comprovado pelas análises termogravimétricas, cujos resultados para a matriz e para os compósitos são resumidos na Tabela 19.

**Tabela 19** - Dados obtidos das curvas termogravimétricas para o PLLA e para os compósitos antes e após a biodegradação pelo teste de Sturm.

% NCCs	T <sub>onset1</sub> / °C	T <sub>endset1</sub> / °C	T <sub>onset2</sub> / °C	T <sub>endset2</sub> / °C
0	256,5	379,0	244,5	380,0
0,1	260,0	397,0	241,5	394,0
0,5	270,5	399,0	258,0	398,5
5	277,0	412,0	237,0	381,0

*T<sub>onset</sub>* – Temperatura inicial de perda de massa; *T<sub>endset</sub>* – Temperatura final de perda de massa; 1 e 2 referem-se antes e após a biodegradação, respectivamente.

As análises térmicas revelam que a matriz torna-se mais estável termicamente com a adição dos NCC-neopentanoico, comprovando o efeito positivo nessas propriedades por parte dos nanorreforços.

Após quatro meses de biodegradação, os microrganismos causaram mudanças na estrutura do polímero que não são perceptíveis por infravermelho, mas que são evidenciadas pelo decréscimo da estabilidade térmica. Isso pode ser explicado pelo fato de que os nanocristais ao serem degradados e consumidos pelos microrganismos presentes no ambiente de degradação possibilitam a formação de poros e a consequente migração de microrganismos e umidade que degradam e hidrolisam as cadeias poliméricas remanescentes. Essas por sua vez são quebradas em cadeias poliméricas menores o que leva a uma menor estabilidade térmica.

É interessante observar que enquanto no PDLLA a biodegradação aumenta a temperatura de degradação térmica (observado por TG), no PLLA o efeito é contrário, pois apenas no polímero amorfo (PDLLA) a biodegradação ocasiona a formação de domínios cristalinos.

*Inserção de cadeias de PLLA na superfície de NCCs e preparação de nanocompósitos*

## 8.1 – Introdução

A inclusão de nanorreforços em matrizes de polímeros tem sido objeto de muita investigação uma vez que esta incorporação produz compósitos com maior resistência [166], maior estabilidade térmica [167] e/ou propriedade ópticas [168], magnéticas [169] ou elétricas [170] superiores.

A utilização de nanocristais é, sem dúvida, promissora. No entanto, para conseguir a melhoria das propriedades desejadas é necessária uma boa dispersão de NCCs nas matrizes, o que tem sido um obstáculo para a sua aplicação. A agregação lateral dos cristais elementares é comum devido a sua elevada área específica e às ligações de hidrogênio entre eles. De fato, vários esforços têm sido feitos para melhorar a adesão interfacial e, conseqüentemente, o grau de compatibilidade entre os NCCs e matrizes poliméricas, modificando a superfície dos nanocristais. Este processo de modificação envolve, geralmente, os grupos reativos hidroxila presentes na superfície da celulose e muitos estudos são relatados utilizando diferentes metodologias, entre elas a chamada *polymer grafting* [89, 171-181]. Esta estratégia tem sido uma das principais alternativas para a modificação da superfície de nanocristais e são comumente usadas duas metodologias: "*grafting from*" e "*grafting onto*". No processo de *grafting onto* adiciona-se um polímero pré-sintetizado à superfície dos nanocristais via reações com grupos hidroxilas e agentes de acoplamento. Na segunda estratégia, *grafting from*, as cadeias de polímeros são formadas por polimerização *in situ* a partir dos iniciadores imobilizados sobre os NCCs [36].

Esse capítulo apresenta e discute os resultados da modificação superficial dos nanocristais por meio da metodologia *grafting from* e sua posterior incorporação em uma matriz de PLLA para formação de filmes nanocompósitos.

Estudos prévios a respeito de modificação química da superfície de nanocristais foram geralmente realizados na presença de solvente e empregando catalisadores com características indesejáveis do ponto de vista ambiental, como o  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , no caso da polimerização do PLLA. Em decorrência, nosso objetivo foi desenvolver um método ambientalmente correto de modificação da superfície de nanocristais de celulose com cadeias de PLLA sem o uso de solventes e utilizando um catalisador que resulta em menor impacto ambiental. Mais precisamente, a superfície de NCCs foi modificada com cadeias de poli(L-lactídeo) usando a metodologia *grafting from* e com o uso de hidreto de magnésio como catalisador. Com o objetivo de avaliar o efeito da modificação da

superfície, os nanocristais foram incorporados na matriz de PLLA e foram avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas das nanopartículas modificadas e dos compósitos.

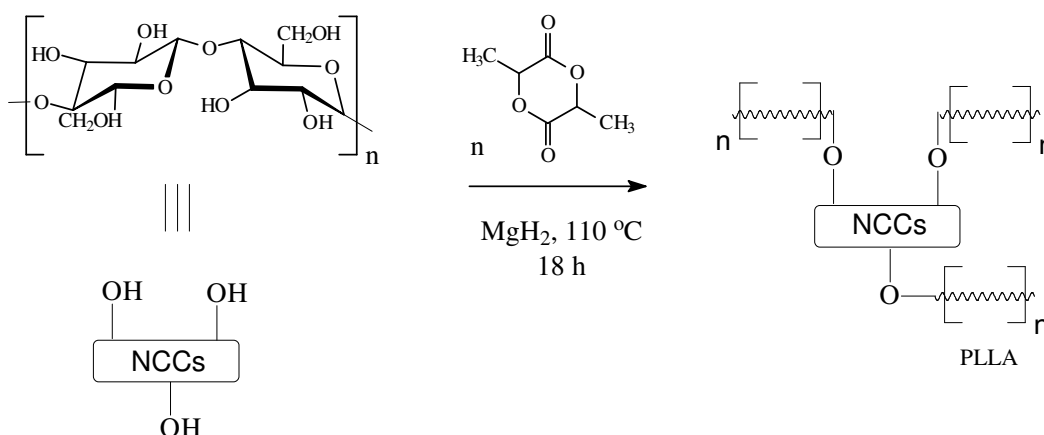
## 8.2 – Resultados e Discussão

### 8.2.1 – Caracterização dos nanocristais quimicamente modificados com cadeias de PLLA (NCC-g-PLLA)

Para a síntese do PLLA, o octanoato de estanho,  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , é o catalisador mais usado, uma vez que leva a um bom rendimento e produz polímeros com massas molares elevadas. No entanto, como para a maioria dos catalisadores, é difícil removê-lo totalmente do produto de reação. Além disso, esse catalisador apresenta efeitos citotóxicos que limitam seriamente a utilização dos polímeros obtidos por essa via de síntese. Consequentemente, novos catalisadores têm sido investigados, tais como aminoácidos, ácidos carboxílicos e catalisadores metálicos à base de Ca, Mg e Li[182].

No caso do presente trabalho, a polimerização do PLLA na superfície dos NCCs foi realizada por meio da polimerização de abertura de anel (ROP) do L-lactídeo a partir dos grupos hidroxilas na superfície dos NCCs, utilizando  $\text{MgH}_2$  como catalisador[183]. No que se refere ao conceito da química verde, e ao contrário de outros métodos descritos na literatura, a reação foi realizada sem a utilização de solventes tóxicos, tais como tolueno e THF, comumente empregados neste tipo de processo.

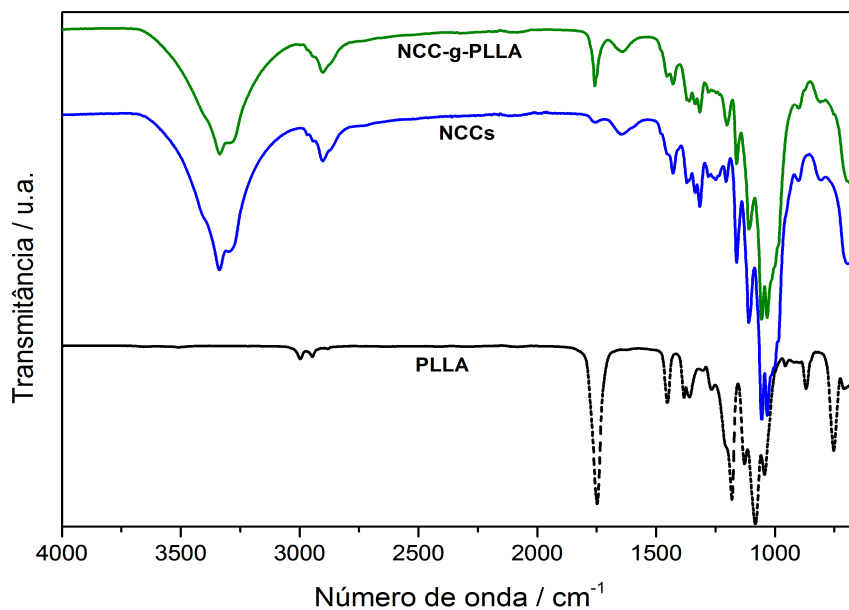
O esquema reacional é ilustrado na Figura 47.



**Figura 47** – Esquema da reação de abertura do anel lactídeo com a posterior formação das cadeias de PLLA na superfície dos NCCs.

### 8.2.1.1. Análises químicas dos nanocristais modificados (NCC-g-PLLA)

Para a modificação da superfície de nanocristais com PLLA foram utilizados diferentes tempos de reação, conforme apresentado no procedimento experimental. A análise realizada com os produtos de 3 e 6 horas mostraram não ter ocorrido nenhuma polimerização do PLLA a partir do monômero lactídeo e os nanocristais celulose. É provável que o tempo de reação utilizado (de até 6 horas) não tenha sido suficiente para o crescimento de cadeias poliméricas na superfície dos nanocristais. No entanto, para o tempo de reação de 18 horas, a análise por IV-FT revelou a presença de PLLA na superfície dos nanocristais (Figura 48). Deve-se salientar que os nanocristais “graftizados” foram cuidadosamente purificados através de diversas lavagens para eliminar PLLA adsorvido na superfície. Para o tempo de reação de 24 horas ocorreu um rompimento da estrutura cristalina dos nanocristais, conforme evidenciado por difração de raios-X (resultados não mostrados).



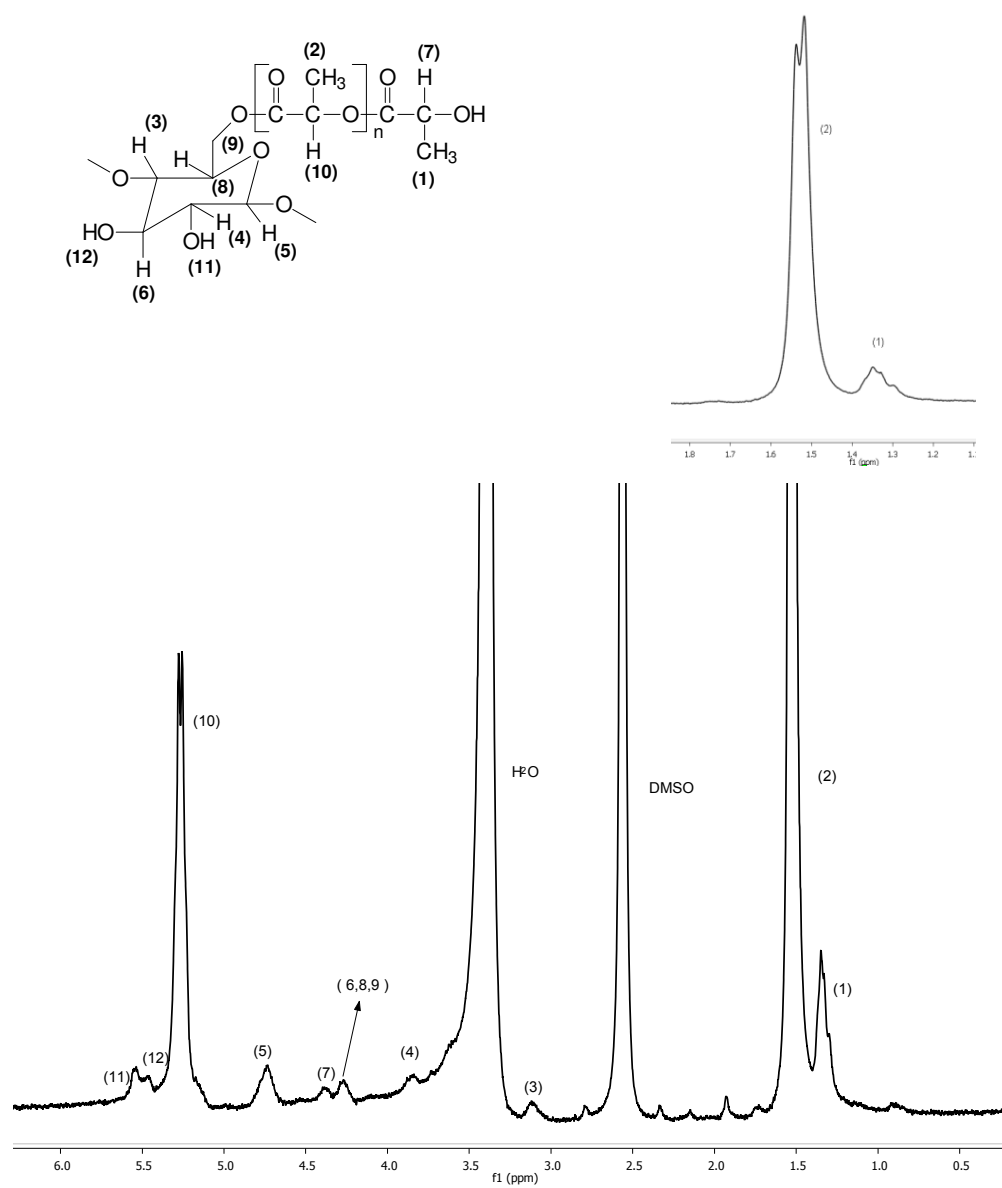
**Figura 48** – Espectros de infravermelho para o PLLA, NCCs e NCC-g-PLLA.

O espectro de infravermelho do NCC-g-PLLA (para o tempo de reação de 18 horas) evidencia o surgimento de uma banda em 1750 cm<sup>-1</sup> atribuída à ligação C=O dos grupos ésteres do PLLA, como visualizado no espectro da matriz. Além disso, há um decréscimo na intensidade de bandas características do grupo O-H dos nanocristais na



região de  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Esta diminuição pôde ser atribuída à modificação da superfície dos nanocristais, em que os grupos hidroxilas foram parcialmente substituídos com grupos ésteres. Resultados semelhantes foram encontrados por Goffin [77] e Garcia [184] e colaboradores, os quais realizaram a modificação de NCCs com PLLA usando  $\text{Sn}(\text{oOt})_2$  como catalisador.

A Figura 49 mostra o espectro de  $\text{RMN}^{-1}\text{H}$  dos nanocristais modificados, com a fórmula proposta para o composto formado entre os nanocristais e o PLLA. As amostras foram lavadas várias vezes usando metanol antes das análises.



**Figura 49** – Espectro de  $\text{RMN}^{-1}\text{H}$  para o NCC-g-PLLA. Acima à direita, a região entre 1,2 e 1,8 ppm expandida.

Os picos de ressonância da unidade de anidroglicose da celulose H<sub>5</sub>, H<sub>6,8,9</sub>, H<sub>3</sub> e H<sub>4</sub> aparecem, respectivamente, em 4,73, 4,27, 3,84 e 3,12 ppm. Os sinais em 5,55, 5,37 e 5,15 ppm são atribuídos aos hidrogênios dos grupos hidroxila residuais da celulose. A presença de cadeias de PLLA enxertadas na superfície dos NCCs é confirmada pelos sinais a 1,53 ppm, correspondente aos hidrogênios metila, e em 5,27 ppm devido ao grupo metino do PLLA. O grupo metila terminal, de acordo com a estrutura proposta, é evidenciada sinal a 1,35 ppm. A estrutura foi elucidada de maneira semelhante ao realizado nos trabalhos de Guo [185], Dong [186] e Teramoto e Nishio [187].

Do espectro de RMN-<sup>1</sup>H da amostra NCC-g-PLLA foram obtidos os valores da área de integração (AI) e calculados os seguintes parâmetros: substituição molar do PLLA (SM, correspondente às unidades de lactídeo introduzidas para cada anidroglicose), grau de substituição (GS, que corresponde ao número de unidades de anidroglicose que foram submetidas à substituição) e grau médio de polimerização (GP, que é igual à quantidade molar de L-lactídeo por unidade de celulose). As equações usadas foram as seguintes:

$$SM = \frac{AI(2) + \frac{AI(1)}{3}}{AI(9) + AI(11) + \frac{AI(12)}{3}} \quad \text{Equação 8}$$

$$GS = \frac{\frac{AI(1)}{3}}{AI(9) + AI(11) + \frac{AI(12)}{3}} \quad \text{Equação 9}$$

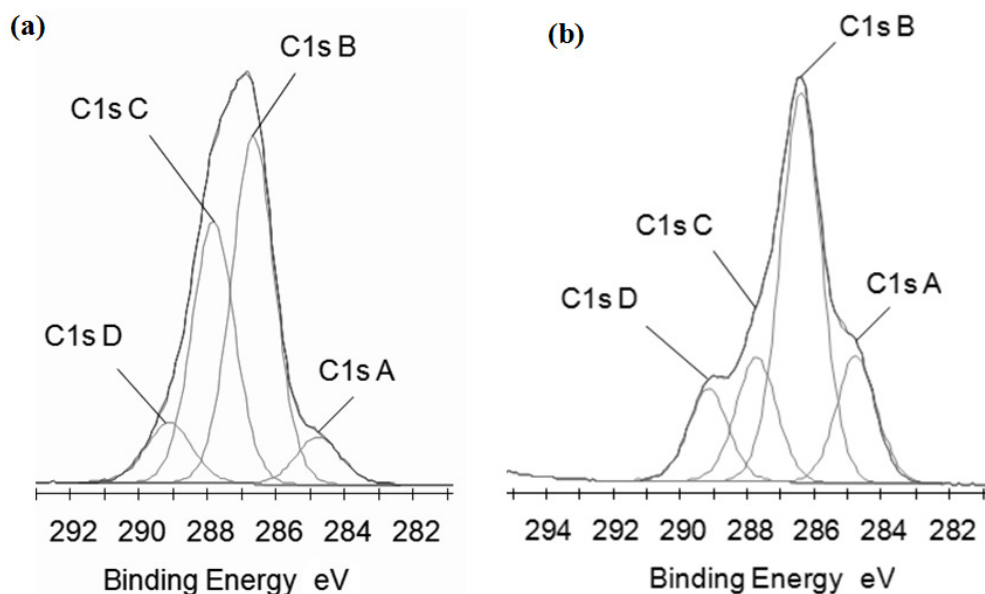
$$GP = \frac{SM}{GS} \text{ ou } GP = \frac{AI(2)}{AI(1)} \quad \text{Equação 10}$$

em que, AI são as áreas de integração dos picos correspondentes a cada hidrogênio. Os valores encontrados para SM, GS, GP foram, respectivamente, 30, 2,4 e 12.

Estudos prévios mostraram valores similares quando a copolimerização do PLLA foi realizada na superfície de celulose microcristalina [185, 188] ou diretamente na polpa de celulose [186]. A elevada razão de aspecto dos nanocristais e polimerização *in bulk* (sem solvente) explicam esse comportamento em virtude da interação favorecida entre o monômero e os NCCs. Teramoto e Nishio [187] modificaram um derivado da celulose com

PLLA por meio das duas metodologias: *in bulk* e em solvente. Valores mais elevados para esses parâmetros foram encontrados quando a modificação foi realizada em massa.

A composição química das superfícies dos nanocristais modificados (NCC-g-PLLA) e não modificados (NCCs) foi igualmente analisada por XPS e os espectros estão representados na Figura 50.



**Figura 50** - Espectros XPS para os nanocristais não modificados (a) e modificados (b).

O uso da técnica XPS para caracterizar a celulose foi reportada pela primeira vez nos trabalhos de Dorris e Gray[189, 190] [189, 190]. Mais tarde, os trabalhos desenvolvidos por Johansson [191, 192] e Belgacem e mostraram novas contribuições para a elucidação e a deconvolução dos picos nos espectros de XPS da celulose. O pico  $C_{1s}$  no revelou quatro tipos característicos de carbono: 284,8; 286,6; 287,8 e 289,1 eV, atribuídos respectivamente às ligações C-H ou C-C, C-O, O-C-O ou C=O e O-C=O. As porcentagens dos diferentes tipos de carbono nas amostras foram calculadas de acordo com a contribuição de cada pico e estão listadas na Tabela 20.

**Tabela 20** - Resultados de XPS para a deconvolução dos picos de carbono em alta resolução (na Figura 50 são identificadas as energias de ligação correspondente a cada componente  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$  e  $C_D$ ).

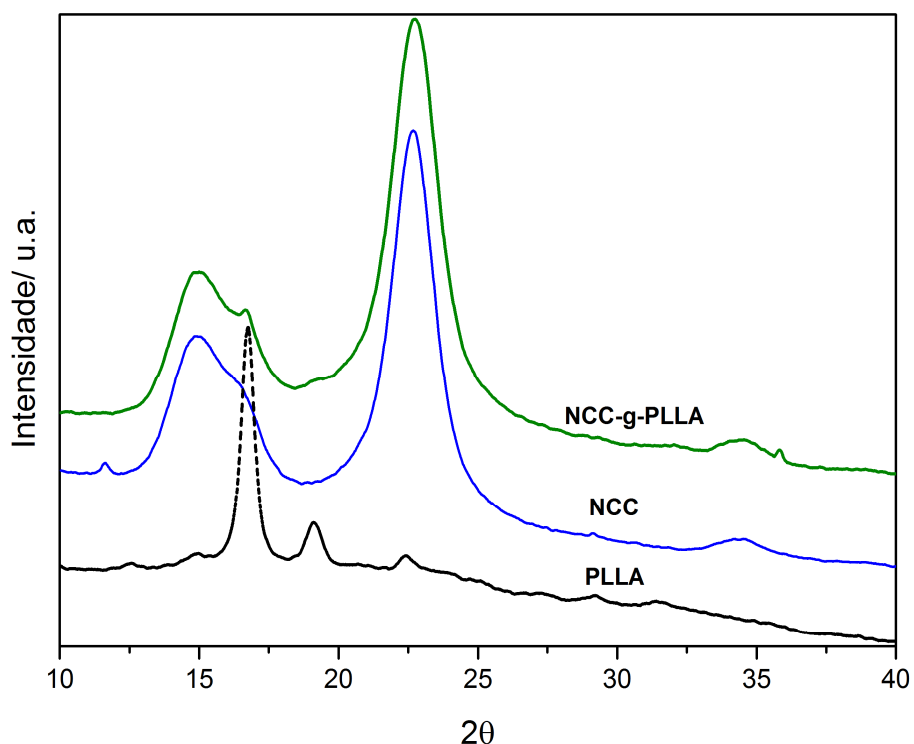
	NCCs	NCC-g-PLLA
<b>Componentes C1s / %</b>		
C-C ou C-H ( $C_A$ )	3.9	9.9
C-O ( $C_B$ )	27.9	32
O-C-O ou C=O ( $C_C$ )	20.8	10
O-C=O ( $C_D$ )	5.2	7.4
<b>Razões</b>		
O/C	0.73	0.68
O-C=O/C	0.09	0.13
C-C ou C-H/C	0.07	0.17

Os resultados apresentados na Tabela 20 demonstram a modificação da superfície dos nanocristais. O aumento na magnitude dos picos correspondentes a  $C_{1sA}$  (C-C ou C-H) para os nanocristais modificados (NCC-g-PLLA) é consequência da presença de cadeias de PLLA. A diminuição na relação O/C de 0,73, para os NCCs não modificados, para 0,68, para os NCC-g-PLLA, está relacionada com aumento no número total de cadeias de carbono quando o PLLA é enxertado na superfície dos NCCs. Além disso, o aumento no valor da razão C-C ou C-H/C confirma a presença de grupos metila. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos anteriores de Missoum[193], Xiadong [194].

Outro ponto importante é o aumento da razão O-C=O/C de 0,09 para 0,13, o que sugere a adição de ligações éster na superfície. O pico correspondente ao O-C=O em 289,1 eV nos nanocristais não modificados (NCCs) pode ser explicado pela possível presença de polissacarídeos residuais com grupos carboxílicos terminais que estão intimamente ligados a microfibrilas de celulose e também pela oxidação de grupos funcionais, durante a extração dos NCCs na hidrólise ácida .

### 8.2.1.2 – Caracterização por difração de raios-X dos NCC-g-PLLA

Quando os nanocristais de celulose são modificados é importante manter intacta a sua estrutura cristalina, a fim de assegurar que, quando incorporados em matrizes poliméricas, estes irão conferir a melhoria das propriedades desejadas. Para demonstrar que o crescimento das cadeias de PLLA não conduziu a uma alteração na estrutura cristalina dos nanocristais foram realizadas análises por difração de raios-X (do PLLA, dos NCCs e dos NCC-g-PLLA) e os difratogramas são mostrados na Figura 51:



**Figura 51** - Padrões de difração de raios-X para o PLLA e os nanocristais não modificados (NCCs) e modificados (NCC-g-PLLA).

Para os nanocristais, os picos característicos estão em  $2\theta \sim 15^\circ$ ,  $17^\circ$  e  $22,6^\circ$ , indicando a presença de celulose do tipo I e que são atribuídos aos planos (101) (1 0 -1) e (002), respectivamente [94, 95]. O PLLA pode formar três estruturas cristalinas e que dependem das condições de processamento ou se a cristalização foi obtida do material fundido ou da solução: estrutura- $\gamma$  [130],  $\beta$ , e a mais comum, a estrutura  $\alpha$ . O padrão de difração do PLLA revela a presença da estrutura  $\alpha$  pelo pico de difração a  $2\theta = 16,7^\circ$ , corresponde aos planos (200,110) e  $2\theta = 19,0^\circ$  (203 reflexão) [133].

As análises por difração de raios-X mostraram que a estrutura cristalina dos NCCs é mantida intacta após o processo de modificação com o PLLA: os picos característicos dos nanocristais estão localizados na região de  $2\theta \sim 16^\circ$ ,  $22^\circ$  e também apresenta uma sobreposição. Um fato interessante a se notar é que os nanocristais modificados apresentam um novo pico no padrão de difração em  $2\theta = 16,7^\circ$  e  $19^\circ$ , os mesmos observados para o PLLA. Estes resultados confirmam a presença de PLLA na superfície dos nanocristais.

Levando em conta os resultados obtidos por difração de raios-X, foi calculado o índice de cristalinidade (IC) usando o método proposto por Park e Segal [96, 195] de acordo com a equação 11:

$$IC = \left( \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

em que  $I_{002}$  é a altura para o pico 002, localizado em  $22,6^\circ$  e  $I_{AM}$  a altura correspondente à fase amorfa.

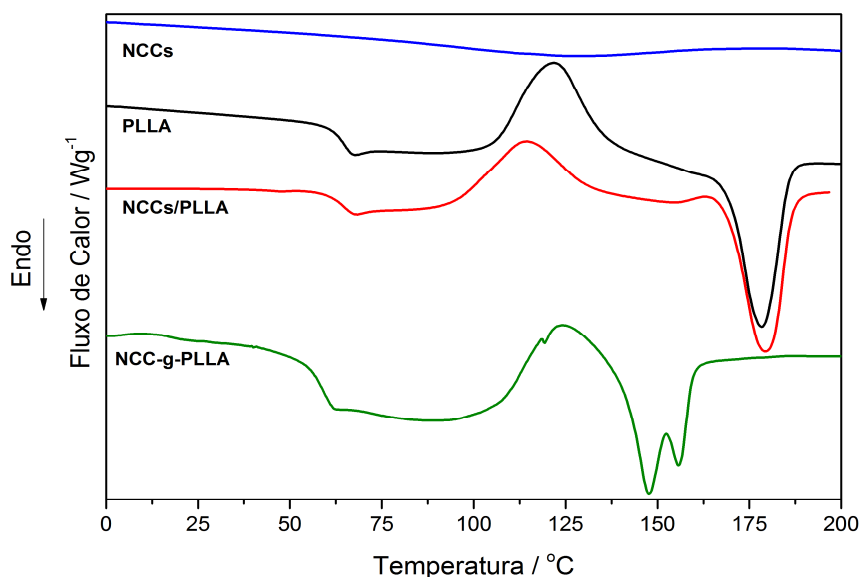
Os índices de cristalinidade calculados para os NCCs e NCC-g-PLLA foram, respectivamente, 78% e 80%. Estes resultados sugerem que a adição de cadeias de PLLA na superfície dos NCCs, de acordo com o processo usado no presente trabalho, não alterou a cristalinidade dos nanocristais. Valores semelhantes foram encontrados por Teixeira e colaboradores [97] na preparação de nanocristais obtidos a partir de fibras de algodão. No entanto, os autores demonstraram que os NCCs apresentaram maior cristalinidade em comparação com as fibras virgens, ou seja, antes do processo de hidrólise. Esse aumento na cristalinidade foi atribuída a uma reorganização das diferentes unidades de glicose das cadeias de celulose após a remoção da parte amorfa. Da mesma forma, já foi reportado que a estrutura cristalina dos NCCs permaneceu intacta após a reação com isocianatos [90] e com cloretos de acila, cloreto de estearoila e poli(etileno glicol) metil éter [196].

### 8.2.1.3 – Avaliação das propriedades térmicas dos NCC-g-PLLA

Usando difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho não é possível fazer diferenciação entre uma mistura física de NCCs com PLLA (blenda de NCCs/PLLA) e NCCs enxertados (NCC-g-PLLA). Então, PLLA, NCCs, uma mistura física (blenda de

NCC/PLLA) e nanocristais “graftizados” (NCC-g-PLLA) foram analisados por DSC e análises termogravimétricas para investigar possíveis diferenças nas propriedades térmicas.

A Figura 52 mostra as curvas de DSC registradas durante o segundo aquecimento para todas as amostras. A Tabela 21 resume os resultados (temperaturas de transição vítrea, fusão, temperaturas de cristalização e entalpias correspondentes).



**Figura 52** – Curvas DSC para os diferentes sistemas PLLA e NCCs

**Tabela 21** – Propriedades térmicas obtidas via DSC para NCCs, PLLA, mistura física e nanocristais modificados.

	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$	$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$
NCC	-	-	-	-	-
PLLA	58,6	106,6	176,0	-27,4	40,4
NCC-g-PLLA <sup>1</sup>	57,7	122,0	148,0/155	-3,59	5,02
Mistura Física NCC/PLLA <sup>1</sup>	62,0	115,0	178,0	27,6	30,6

<sup>1</sup> – Correspondente à fase do PLLA

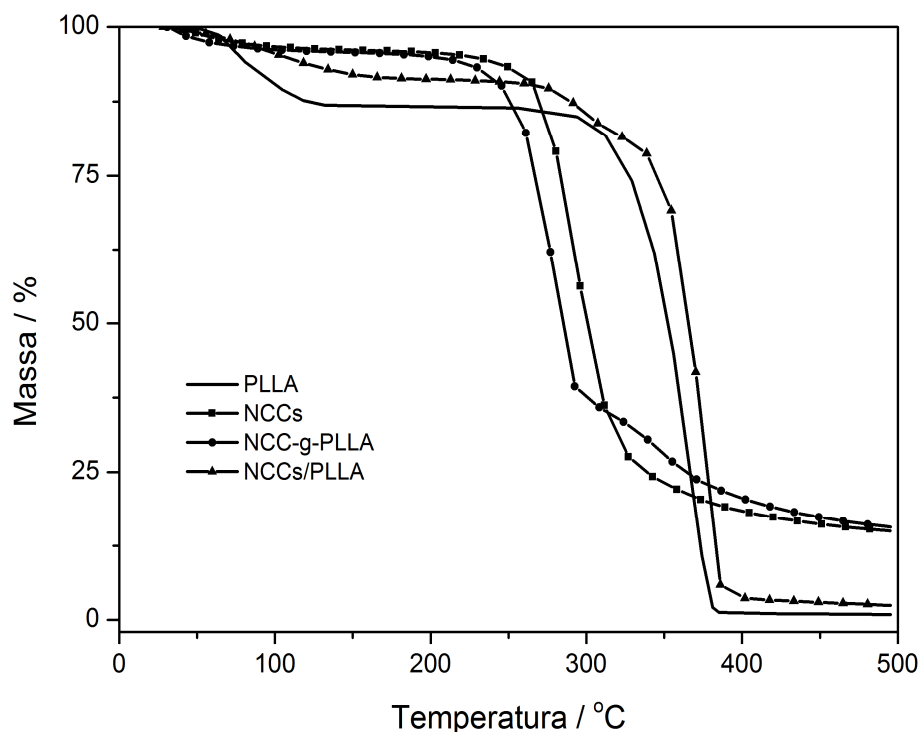
As curvas DSC para os nanocristais não modificados mostraram que não existem transições características. O PLLA analisado foi o de baixa massa molar para efeitos de comparação. A estrutura semicristalina do PLLA é claramente visível no termograma de DSC, em que a  $T_g$  observada é relativa aos domínios amorfos enquanto os picos endotérmicos são específicos da fusão dos domínios cristalinos. Além disso, a presença de um pico exotérmico entre ambos os fenômenos citados revela que uma significativa fração das cadeias amorfas é capaz de cristalizar espontaneamente devido à alta mobilidade molecular em temperaturas acima da  $T_g$ .

A adição física de NCCs na matriz do PLLA induz a uma ligeira redução da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do polímero, como é normalmente observado para sistemas macromoleculares com cargas de reforço. Este fenômeno sugere que os nanocristais funcionam como agentes de nucleação para o PLLA. Estudos anteriores mostraram que algumas nanopartículas podem atuar como centros de nucleação para o PLLA [128, 197, 198] de acordo com um mecanismo já descrito por Colton [124, 125], o qual se baseia na formação de cristais com dimensões bem definidas e uniformes. Mecanismo semelhante foi encontrado com nanocristais obtidos de tunicata utilizados para o reforço de uma matriz de amido [199]. Habibi e colaboradores [200] também verificaram um efeito similar para a celulose e nanocristais de amido reforçando uma matriz de PCL. O mesmo comportamento foi observado para a matriz de polipropileno isotático reforçado com NCCs [180].

No caso dos nanocristais “graftizados” com as cadeias de PLLA (NCC-g-PLLA), foram observados resultados interessantes. Por um lado, a temperatura de transição vítrea das cadeias de PLLA adicionadas à superfície dos NCCs permaneceu inalterada considerando o homopolímero como referência. Por outro lado, a zona de fusão foi deslocada para temperaturas inferiores e é formada por dois picos. Ao mesmo tempo, o valor de entalpia foi também reduzido. Fenômeno semelhante foi observado por Habibi e colaboradores [38] com nanocristais modificados com PCL. O surgimento de um duplo pico endotérmico observado apenas para os NCC-g-PLLA foi provavelmente devido à existência de diferentes arranjos cristalinos de PLLA quando as cadeias de polímero foram covalentemente ligadas à superfície dos nanocristais. É importante notar que esse rearranjo foi produzido após o resfriamento dos NCC-g-PLLA, após o primeiro aquecimento das análises por DSC. Isso explica porque não foram verificadas diferenças entre NCCs e NCC-g-PLLA por meio de difração de raios-X.

A estabilidade térmica dos nanocristais modificados foi estudada por TG sob atmosfera de nitrogênio e as curvas para os NCCs, PLLA, NCCs/PLLA e NCC-g-PLLA são mostradas na Figura 53.





**Figura 53** - Curvas TG para o PLLA, NCCs, NCC-g-PLLA e mistura NCC/PLLA

O perfil termogravimétrico do PLLA puro mostrou uma primeira perda de massa para  $T > 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Essa perda é provavelmente devida à presença de clorofórmio residual usado na preparação dos filmes poliméricos por evaporação de solvente. A degradação térmica da cadeia foi observada a  $T > 315\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A análise termogravimétrica dos NCCs mostrou também uma primeira redução da perda de massa para  $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  devido à vaporização da água inicialmente presente na celulose. O processo de degradação térmica ocorreu para temperaturas superiores a  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A mistura física do PLLA com NCCs (NCCs/PLLA) como esperado produziu um material compósito com propriedades térmicas intermediárias entre as da matriz e as dos NCCs puros. A presença de duas inflexões da curva TG indica que a degradação térmica ocorre em duas etapas. O primeiro deles é característico da decomposição dos NCCs que ocorreu em temperaturas superiores em comparação aos NCCs puros, provavelmente devido ao efeito protetor da matriz polimérica. A temperatura de degradação do PLLA na mistura física também foi observada para uma temperatura mais elevada do que a do polímero puro.

Pelo perfil termogravimétrico, o NCC-g-PLLA foi o que apresentou a menor estabilidade térmica. De fato, o início da degradação térmica deste sistema se dá a  $225\text{ }^{\circ}\text{C}$  contra  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  para os NCCs e  $310\text{ }^{\circ}\text{C}$  para o PLLA. Considerando o perfil

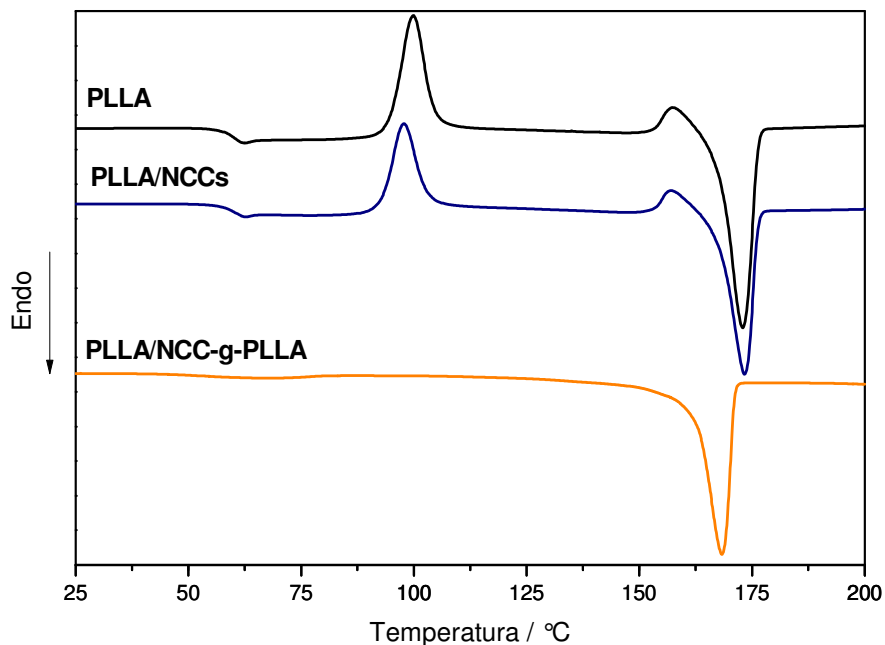
termogravimétrico individual dos NCCs e do PLLA, sugere-se que a primeira etapa da degradação do NCC-g-PLLA deve-se à degradação dos nanocristais de celulose (~ 225 °C) e o segundo para as cadeias de PLLA (~ 310 °C).

### 8.2.2. – Caracterização dos filmes de nanocompósitos PLLA/NCCs e PLLA/NCC-g-PLLA

Para compreender melhor o efeito da adição das cadeias de PLLA na superfície nanocristais de celulose, dois tipos de materiais compósitos foram preparados usando PLLA como matriz. O primeiro material foi preparado com os nanocristais sem modificação (NCCs), enquanto o segundo são os nanocristais modificados (NCC-g-PLLA) e caracterizados anteriormente.

#### 8.2.2.1 – Propriedades térmicas dos compósitos de PLLA

As medidas de DSC foram realizadas para avaliar as diferenças entre os vários tipos de nanocompósitos à base de PLLA, preparados com os NCCs não modificados (PLLA/NCCs) e com os NCCs modificados (PLLA/NCC-g-PLLA – 10%). Os resultados das análises registrados durante o segundo aquecimento são mostrados na Figura 53. Os dados correspondentes (T<sub>g</sub>, temperatura de fusão, temperatura de cristalização e entalpias) estão detalhados na Tabela 22.



**Figura 54** – Curvas DSC para os nanocompósitos de PLLA e nanocristais não modificados e modificados com as cadeias de PLLA.

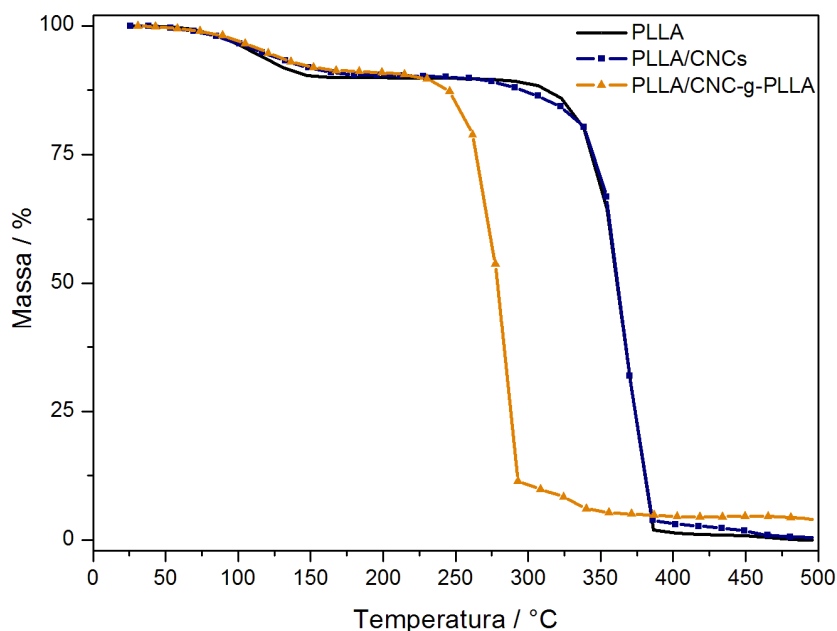
**Tabela 22** - Dados obtidos por DSC para o PLLA e os compósitos contendo nanocristais de celulose.

	T <sub>g</sub> / °C	T <sub>c</sub> / °C	T <sub>m</sub> / °C	ΔH <sub>c</sub> / J g <sup>-1</sup>	ΔH <sub>m</sub> / J g <sup>-1</sup>	χ <sub>c</sub> / %
PLLA	59,0	100,0	173,0	29,4	41,2	44,0
PLLA/NCCs	59,0	98,0	173,0	29,5	41,6	44,4
PLLA/NCC-g-PLLA	nd	nd	168,0	-	47,6	51,0

*T<sub>m</sub> e T<sub>c</sub> correspondem às temperatura de fusão e de cristalização, respectivamente. ΔH<sub>c</sub> e ΔH<sub>m</sub> são as entalpias de cristalização e fusão, normalizadas para a massa do compósito PLLA. χ<sub>c</sub> é o grau de cristalinidade calculado de acordo com a Equação 3. nd – não detectado.*

A análise dos resultados para o sistema PLLA/NCCs não revelou quaisquer diferenças em relação aos dados característicos da matriz de PLLA puro. Este resultado sugere a ausência de interação entre as nanopartículas não modificadas e a matriz polimérica. Resultados semelhantes foram encontrados para sistemas em que o PLLA foi reforçado com hidroxiapatita[201], sílica [202] e TiO<sub>2</sub> [203]. Os NCCs não modificados e o PLLA parecem não interagir. As diferenças mais visíveis foram observadas no comportamento térmico do compósito PLLA/NCC-g-PLLA. De fato, no compósito formado por nanopartículas “graftizadas” foi observada uma ligeira transição vítrea enquanto que o pico de cristalização não está mais presente na análise térmica desse nanocompósito. Deduzido a partir da entalpia de fusão, o aumento no grau de cristalinidade (χ) de 44% para 51% indica a extensão da fase cristalina. Além disso, a adição de NCC-g-PLLA na matriz de PLLA também induziu uma redução da temperatura de fusão.

Quando incorporados em matrizes poliméricas, as nanopartículas modificadas frequentemente contribuem para a melhoria das propriedades térmicas da matriz. Para explorar a validade desta hipótese em nosso estudo, foram realizadas análises por TG com o PLLA puro e os dois tipos de compósitos preparados (PLLA/NCCs e PLLA/NCC-g-PLLA). Os resultados correspondentes são apresentados na Figura 55.



**Figura 55** – Curvas TG para os compósitos com nanocristais não modificados (PLLA/NCCS) e modificados pela metodologia *grafting from* (PLLA/NCC-g-PLLA).

Os resultados termogravimétricos mostram que a degradação de PLLA começou em 315 °C. De acordo com McNeill e Leiper [114, 115], o primeiro estágio da degradação térmica de polilactídeos baseia-se numa transesterificação intramolecular que dá origem à formação e vaporização de oligômeros cíclicos, CO, CO<sub>2</sub> e água. No caso do compósito produzido com os nanocristais não modificados, o início da degradação foi observado temperatura superior a 280 °C. Outros pesquisadores relataram que a estabilidade térmica de PLLA pode ser alterada por adição de nanopartículas minerais, tais como CaCO<sub>3</sub> [204], hidróxido de dupla camada [197] e montmorilonita [205-207].

As análises de TG realizadas nas nanopartículas modificadas e detalhadas no item 8.2.1.3 revelaram que as nanopartículas NCC-g-PLLA apresentaram uma estabilidade térmica inferior às nanopartículas originais. Assim, um comportamento semelhante foi observado para os compósitos. Com efeito, a degradação do material reforçado com as nanopartículas modificadas ocorreu a T = 225 °C, em uma temperatura menor do que a observada com o compósito contendo os nanocristais sem modificação. A comparação das curvas TG demonstrou que a baixa estabilidade térmica do compósito PLLA/NCC-g-PLLA surgiu das cadeias poliméricas enxertadas na superfície dos nanocristais de celulose.

Como a energia de ativação do processo de degradação é um importante parâmetro a ser avaliado no estudo da decomposição térmica do PLLA na presença dos nanocristais, é

necessário avaliar o efeito dos nanocristais neste mecanismo. Para tanto, é importante que os parâmetros cinéticos sejam avaliados (energia de ativação –  $E_a$ , e fator pré-exponencial -  $A$ ). Esses valores podem ser pelo uso dos resultados obtidos por TG.

A análise termogravimétrica permite registrar a variação de massa em função de tempo e temperatura, possibilitando a determinação de conversão da decomposição, sofrida por um material, ao longo do tempo de análise, conforme Equação 12:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad \text{Equação 12}$$

em que  $m_0$ ,  $m_f$  e  $m_t$ , são a massa inicial, a massa final e a massa em uma dado tempo ou temperatura de reação, respectivamente.

Em condições isotérmicas ou não-isotérmicas, a taxa de perda de massa ( $d\alpha/dT$ ) é assumida como uma função linear da variação de massa em função do tempo e independe da temperatura. Matematicamente ela pode ser expressa pela Equação 13.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad \text{Equação 13}$$

em que  $k$  é a constante de proporcionalidade dada pela expressão de Arrhenius (Equação 14) e  $f(\alpha)$  é a função de conversão de massa que fornece informações do mecanismo do processo de degradação.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 14}$$

em que  $A$  representa a probabilidade de colisões totais entre as moléculas com energia suficiente e  $E_a$  é a energia de ativação necessária para romper um mol de ligações entre os átomos das moléculas. Os parâmetros  $T$  e  $R$  são, respectivamente, a temperatura absoluta e a constante dos gases ideais ( $8,31451 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

Assim, a Equação 13 pode ser reescrita sob a seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 15}$$

Para condições não isotérmicas, em que há uma razão de aquecimento ( $\beta$ ), ou seja, um incremento de temperatura por unidade de tempo, a Equação 15 pode ser reescrita na forma da Equação 16.

$$\frac{d\alpha}{dT} \beta = f(\alpha) A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 16}$$

Materiais poliméricos, como o PLLA, apresentam processo de degradação térmica envolvendo reações consecutivas e paralelas, o que acarreta em uma energia de ativação dependente da fração de conversão de massa. Dessa forma, têm sido aplicados, na maioria dos estudos cinéticos, os métodos isoconversionais, em que a energia de ativação é determinada em função da fração de conversão de massa. Esses métodos assumem que a função de conversão de massa,  $f(\alpha)$ , não muda com a variação da razão de aquecimento para todos os valores de  $\alpha$ . Para realizar essas medidas basta fixar os valores de  $\alpha$  em diferentes razões de aquecimento.

Existem na literatura diferentes métodos para a determinação da energia de ativação e neste trabalho foram escolhidos dois métodos isoconversionais. O primeiro denominado método de Friedman [208] é baseado na Equação 17:

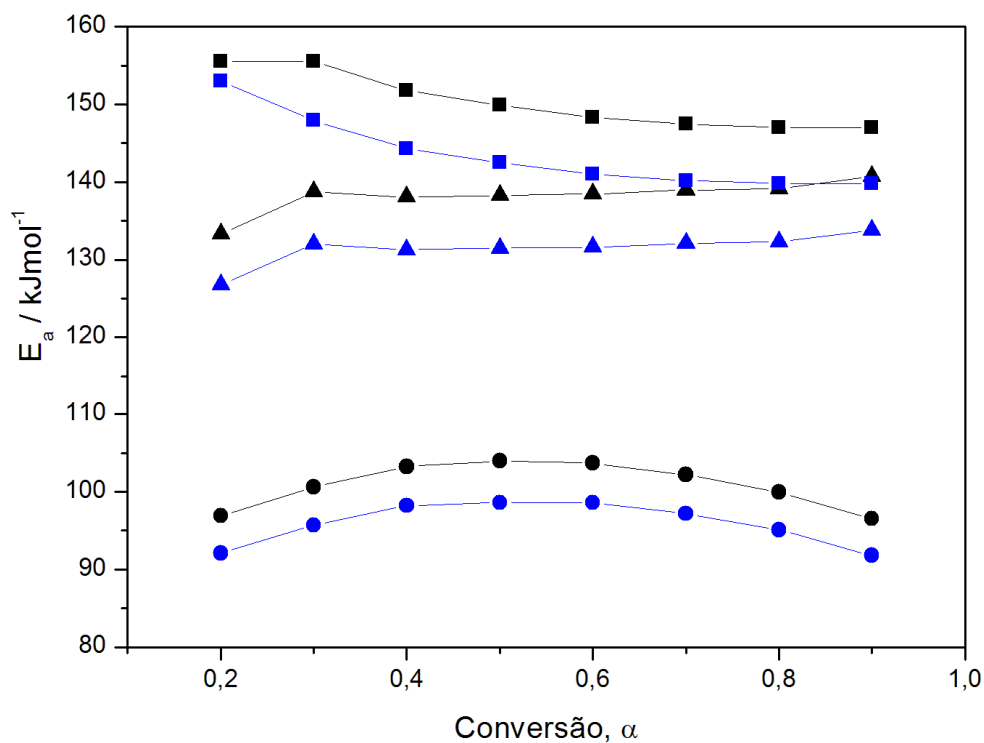
$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A + \ln f(\alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 17}$$

De acordo com esse método, a energia de ativação ( $E_a$ ) para cada fração de conversão pode ser obtida por meio da regressão linear da reta  $\ln(\beta d\alpha/dt)$  versus  $1/T$ .

O segundo método utilizado, chamado de Ozawa, Flynn e Wall (OFW) [209-211], é baseado na Equação 18:

$$\ln \beta = -10516 \frac{E_a}{RT} + const \quad \text{Equação 18}$$

Neste método é possível estimar a  $E_a$  por meio da regressão linear da reta obtida por meio de  $\ln \beta$  versus  $1000/T$ . A dependência da energia de ativação ( $E_a$ ) com a conversão de massa ( $\alpha$ ), calculada por meio dos dois métodos (OFW e Friedman) para o PLLA, PLLA/NCCs e PLLA/NCC-g-PLLA, é mostrada na Figura 56.



**Figura 56** – Energia de ativação ( $E_a$ ) em função do grau de conversão de massa ( $\alpha$ ) para (■) PLLA, (▲) PLLA/NCCs e (●) PLLA/NCC-g-PLLA. As curvas em preto correspondem ao método de Friedman e em azul ao método OFW.

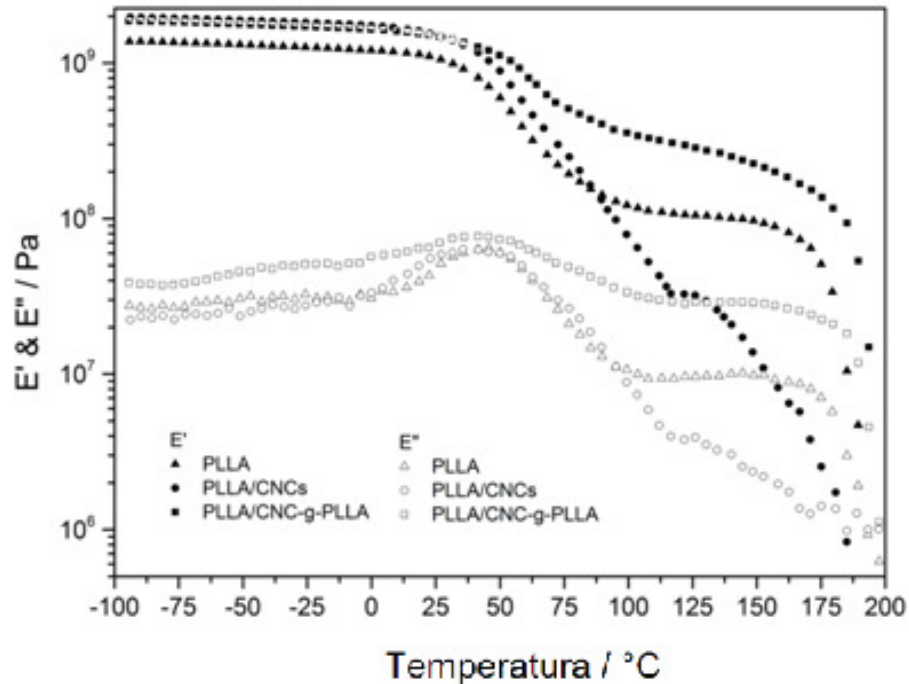
As variações de energia de ativação obtidas pelos dois métodos apresentam perfis semelhantes para todas as amostras. A energia de ativação para o PLLA puro foi de  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$ , o que está de acordo com os resultados de Andricic [204], Aoyagi [212] e Chrissafis [213]. À medida em que as cadeias vão sendo degradadas, a energia de ativação para as conversões de massa subsequentes são menores para as etapas superiores a  $\alpha > 0,3$ . O mecanismo de degradação térmica para o PLLA prevê a geração de subprodutos que aceleram a reação e que consomem menos energia, o que explica o decréscimo na  $E_a$ . Resultados semelhantes foram encontrados por Perinovic [214] ao reforçarem o PLLA com fibras produzidas a partir do pó de caroço de azeitona. Para o compósito preparado a partir do PLLA e os nanocristais não modificados, a determinação permitiu verificar que no início da degradação é requerido um acréscimo de energia, possivelmente devido à presença dos nanocristais de celulose. Nas etapas subsequentes o que se verifica é que o valor da energia de ativação é menor que para a matriz pura ( $\sim 135 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e que permanece praticamente inalterado na faixa de  $0,3 < \alpha < 0,9$ .

No terceiro sistema, em que foram incorporados os NCCs quimicamente modificados, é possível também observar um decréscimo na  $E_a$  para o processo de degradação térmica do PLLA, o que comprova o efeito catalisador dos NCCs e dos seus produtos de degradação térmica nas reações de despolimerização do PLLA. O objetivo principal da modificação é melhorar a dispersão dos NCCs entre as cadeias poliméricas do PLLA e isso ficou comprovado com os resultados das análises anteriores. Com essa modificação, espera-se que uma maior quantidade de nanocristais interaja com as cadeias poliméricas o que facilita o efeito catalisador. Além disso, o perfil das curvas que relacionam  $E_a$  e conversão de massa é alterado pela presença dos nanocristais modificados. Essa mudança no perfil acontece somente para os nanocristais modificados e é observado um máximo de energia quando  $\alpha = 0,5$ , o que revela que de alguma maneira os nanocristais modificam a cinética de degradação térmica do PLLA.

#### 8.2.2.2 – Caracterização das propriedades viscoelásticas em estado sólido

É bem conhecido que a adição de (nano) partículas em um polímero geralmente provoca uma alteração da resposta mecânica do material em relação à matriz pura. Para investigar a ocorrência dessas possíveis alterações, as propriedades termomecânicas de cada material compósito foram medidas a partir de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A evolução dos módulos de elasticidade e de perda ( $E'$  e  $E''$ , respectivamente) é apresentada na Figura 57 em função da temperatura, para os dois tipos de nanocompósitos, bem como para a matriz de PLLA.





**Figura 57** - Resultados de DMA para o PLLA e os compósitos contendo os nanocristais modificados e não modificados.

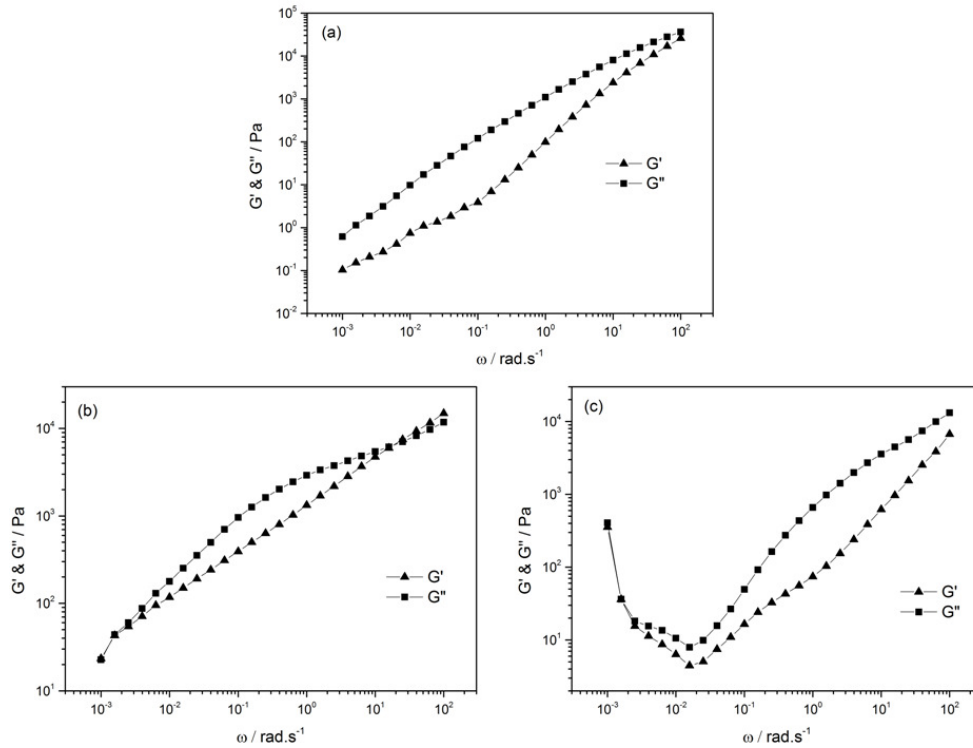
A análise termomecânica pode ser definida em três domínios principais. O primeiro, observado para temperaturas menores que 20 °C, em que o módulo de armazenamento E' diminuiu lentamente com a temperatura, mas manteve-se superior a 1 GPa. Esta zona é característica do estado vítreo do polímero. Em seguida, para uma temperatura compreendida entre 20 °C e 70 °C, a curva de E' apresentou um desvio, enquanto a curva E'' apresentou um pico de relaxamento. Ambos os fenômenos foram associados à transição vítrea da matriz. A temperatura  $T_{\alpha}$ , obtida no pico máximo da curva de E'' fornece uma boa avaliação da T<sub>g</sub> do polímero. Para temperaturas maiores que 100 °C, ambas as curvas dos módulos foram ligeiramente influenciadas pela temperatura. Este domínio chamado de "patamar cristalino" ocorre devido à persistência da fase cristalina. Finalmente, a fusão do polímero foi observada por meio de uma queda súbita de ambos módulos para a  $T > 175$  °C.

No estado vítreo, a partir de -100 °C a 20 °C, ambos os compósitos têm o mesmo comportamento com o patamar vítreo em torno de 10<sup>9</sup> Pa. Este valor é ligeiramente superior ao PLLA puro, mostrando o efeito da carga de reforço dos nanocristais de celulose, neste intervalo de temperatura.

Se a temperatura  $T\alpha$  (obtida no pico máximo da curva de  $E''$ ) foi próxima de 48°C para todas as amostras estudadas, o valor do módulo elástico no patamar cristalino foi bastante diferente para as três amostras estudadas. Em comparação com a matriz pura, a amostra de PLLA/NCC-g-PLLA manteve um nível elevado do patamar cristalino ( $E' \sim 3 \times 10^8$  Pa em comparação com  $E' \sim 1 \times 10^8$  Pa para o PLLA puro à  $T = 120^\circ \text{C}$ ). Inversamente, o compósito PLLA/NCC não apresentou um patamar bem definido nessa região. Estes primeiros resultados reológicos mostraram que a graftização de PLLA na superfície de NCCs influenciam fortemente a compatibilidade entre o polímero e a nanopartícula. De fato, a diferença no patamar cristalino observado parece demonstrar que há maior cristalinidade com o uso das nanopartículas de celulose modificadas com as cadeias de polímero.

#### 8.2.2.3 – Caracterização das propriedades viscoelásticas no estado fundido

Para completar as caracterizações reológicas dos diferentes compósitos e avaliar as interações entre cadeias poliméricas e de superfície de nanocristais, foram realizadas análises espectromecânicas no estado fundido ( $T = 190^\circ \text{C}$ ). Este tipo de análise torna possível a avaliação do comportamento viscoelástico de um material em uma ampla gama de frequências, ou seja, de acordo com uma aproximação multi-escala. Usando esta técnica determinam-se os módulos de cisalhamento elástico ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) para o PLLA e para os compósitos por meio da pulsação a uma temperatura superior à temperatura de fusão do polímero de PLLA ( $T_m = 180^\circ \text{C}$ ). Os resultados são resumidos na Figura 58.



**Figura 58** - Resultados espectromecânicos para o PLLA (a) e para os compósitos contendo os nanocristais não modificados (b) e modificados (c).

No caso de um líquido viscoelástico típico que obedece ao modelo de Maxwell [215, 216], a evolução de  $G'$  é linear com um coeficiente de inclinação igual a dois, enquanto que a evolução de  $G''$  também é linear com uma inclinação igual a um. A intersecção entre os módulos de elasticidade e perda define a pulsação especial ( $\omega_c = 1/\tau_C$ ) chamada de pulsação final ( $\omega_c$ ) ou tempo de relaxação definitivo ( $\tau_C$ ).

A resposta espectromecânica da matriz pura é mostrada na Figura 58a. À temperatura estudada e na gama de frequências usadas para o experimento reológico, a resposta dinâmica do polímero descreveu a zona de fluxo em que  $G'' > G'$ . No domínio de baixa frequência, a curva  $G''(\omega)$  é uma linha reta com inclinação igual a 1. No entanto, o polímero fundido não se comportou de acordo com o modelo de Maxwell, pois o módulo de armazenamento não foi proporcional a  $\omega^2$  [215, 216]. Este fenômeno revela que a matriz de PLLA era composta por cadeias com uma ampla distribuição de massas molares, comprovado pelas análises de Cromatografia por Exclusão de Tamanho (não mostradas aqui). No domínio de alta frequência, foi encontrado o valor preciso  $\omega_c$  da frequência angular, sendo o ponto em que as curvas  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  se cruzam. Assim, o tempo de relaxamento definitivo  $\tau_C (= 1/\omega_c)$  do polímero, isto é, o tempo associado ao

desemaranhamento das cadeias macromoleculares, foi avaliado como estando próximo de  $4 \times 10^{-3}$  s a  $T = 190$  °C.

A adição dos nanocristais não modificados induziu a uma forte alteração do comportamento espectromecânico (Figura 58b). Na zona de fluxo foi ainda observado que a contribuição elástica de  $G'(\omega)$  para o compósito fundido foi relativamente superior comparado com o polímero puro. Além disso, o ponto de interseção ( $G' = G''$ ) foi mudado para zonas de baixa frequência, revelando um aumento do tempo de relaxação definitivo ( $\tau_c = 6 \times 10^{-2}$  s). Todas essas observações apoiam a ideia de interações entre o polímero e as nanopartículas.

Para o compósito preparado com os nanocristais modificados (PLLA / NCC-g-PLLA), os resultados foram ainda mais interessantes, porque foi observada a situação inversa (Figura 58c). Por exemplo, o tempo de relaxamento definitivo deste último material  $\tau_c$  foi de cerca de  $2 \times 10^{-3}$  s, isto é, um valor inferior ao valor encontrado para o PLLA puro. Ao mesmo tempo, ambos os módulos também foram reduzidos após a adição de NCCs modificados. Estes fenômenos indicam que os NCCs modificados foram bastante compatíveis com a matriz de PLLA graças à existência das cadeias poliméricas enxertadas sobre a superfície das nanopartículas. No entanto, o aumento repentino de ambos os módulos na zona de baixa frequência revelou que o material se degradou na temperatura de  $T = 190$  °C.

Considerando as propriedades espectromecânicas do polímero puro e do compósito PLLA/NCC, como anteriormente descrito, a baixa estabilidade térmica do sistema de PLLA/NCC-g-PLLA deveu-se, provavelmente, à camada de polímero localizada na superfície dos nanocristais. Esse comportamento está de acordo com o proposto na interpretação dos resultados termogravimétricos.

Todos os pontos discutidos assinalam a importância da interface entre os NCCs e a matriz polimérica. Os resultados obtidos com as diferentes técnicas indicaram um aumento do grau de cristalinidade da matriz após a adição do NCCs modificados. Na verdade, este tipo de desenvolvimento já foi relatado na literatura de acordo com uma grande variedade de fatores que influenciam a natureza, tais como material de reforço, a massa molar da matriz e a presença de plastificantes [113, 205, 217]. Em nosso estudo, o aumento do grau de cristalinidade foi provavelmente acompanhado por uma alteração da natureza intrínseca da fase cristalina. Com efeito, os experimentos de DSC mostraram que a temperatura de fusão do compósito PLLA/NCC-g-PLLA era significativamente menor que a registrada

para a matriz pura e o compósito PLLA/NCCs. A redução do tempo de relaxamento definitivo observada por reometria apoia a ideia de que a incorporação e dispersão dos NCC-g-PLLA na matriz polimérica é bem realizada.

# *Conclusões*

Nesta tese, diferentes estratégias foram utilizadas para a apropriada inserção de nanocristais de celulose (NCCs) em matrizes de polilactídeos.

Primeiramente, os NCCs foram obtidos a partir de polpa de eucalipto por meio da hidrólise ácida com ácido sulfúrico e esterificados para a obtenção de NCCs hidrofóbicos. Foram utilizados os ácidos etanoico, neopentanoico e hexanoico para a esterificação das nanopartículas. A esterificação dos NCCs foi evidenciada por espectroscopia na região do infravermelho (por meio do surgimento da banda característica em  $1760\text{ cm}^{-1}$ ), além das análises de CHN e de ângulos de contato, que evidenciou uma superfície mais hidrofóbica após o processo de modificação.

Para o preparo dos compósitos envolvendo os dois tipos de polilactídeos, PDLLA e PLLA, foi utilizada a metodologia *casting*. Ao PDLLA foram dispersos NCCs sem modificação superficial prévia, uma vez que esta é uma matriz amorfa e cuja distribuição dos NCCs é facilitada por esse fator. A alteração nas propriedades mecânicas foi revelada pelo aumento de 30% da resistência à tração dessa matriz, o que indica um certo grau de interação entre os nanorreforços e o PDLLA. No segundo tipo de compósito preparado com o PDLLA, os NCCs foram primeiramente dispersos em PEG com a finalidade de melhorar a adesão com essa matriz. A inserção dos NCCs no sistema PDLLA/PEG melhorou as propriedades mecânicas comparadas ao sistema PDLLA/PEG sem a adição de nanopartículas.

Nos compósitos preparados com PLLA foram utilizados nanocristais quimicamente modificados. No primeiro tipo, os NCCs esterificados previamente com ácido neopentanoico foram incorporados à matriz e o efeito positivo dessa modificação na adesão interfacial foi comprovado pelo aumento das propriedades mecânicas, como o aumento do módulo de elasticidade em até 270%, além de um notável aumento da estabilidade térmica, comprovado pelas análises termogravimétricas.

Para o segundo tipo de compósito com PLLA, os NCCs foram modificados quimicamente com cadeias de PLLA ligadas covalentemente à sua superfície. Para essa modificação foi realizada a polimerização a partir do monômero lactídeo utilizando um catalisador à base de magnésio e com polimerização sem uso de solvente. A comprovação da formação das cadeias na superfície dos NCCs foi realizada por meio de análises espectroscópicas, como IV-FT e RMN- $^1\text{H}$ , que mostram bandas e deslocamentos químicos característicos para o PLLA. Além disso, análises de XPS comprovaram a ligação das cadeias com a superfície dos NCCs. Os compósitos contendo NCCs modificados foram caracterizados quanto às suas propriedades térmicas e mecânicas e os resultados revelaram

um aumento da cristalinidade o que refletiu em um melhor desempenho mecânico, comparado com os compósitos preparados com NCCs sem modificação.

Os compósitos foram submetidos a ensaios de degradação em solução tampão fosfato, com  $\text{pH} = 7,4$ , simulando as condições corpóreas, além do teste de degradação em solo, que teve por objetivo avaliar o efeito dos NCCs na biodegradação dos polilactídeos. Para o ensaio hidrolítico com a solução tampão, os resultados mostraram que os NCCs agem diminuindo a taxa de degradação devido à formação de uma rede que dificulta a difusão de água pela matriz polimérica, o que leva a um menor número de cadeias poliméricas hidrolisadas. No teste de degradação em solo, comumente denominado por teste de Sturm, os resultados indicaram que os NCCs possuem a tendência de acelerar a biodegradação, pois no meio microbiano ativo as nanopartículas de celulose são mais rapidamente biodegradadas que a matriz, o que gera poros no nanocompósito, afetando sua degradação.



*Referências  
Bibliográficas*

10

1. Karlsson, S. and A.C. Albertsson, *Biodegradable polymers and environmental interaction*. Polymer Engineering and Science, 1998. **38**(8): p. 1251-1253.
2. de Paula, E.L., *Preparação e caracterização de blendas a base de PDLLA e PVP*. 2009, Universidade Federal de São João del Rei. p. 106.
3. Bragança, F.C., *Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e auto-adesão*, in Instituto de Química 2008, Unicamp Campinas p. 187.
4. Habibi, Y., L.A. Lucia, and O.J. Rojas, *Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications*. Chemical Reviews, 2010. **110**(6): p. 3479-500.
5. Klemm, D., et al., *Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials*. Angewandte Chemie-International Edition, 2011. **50**(24): p. 5438-5466.
6. Lin, N., J. Huang, and A. Dufresne, *Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review*. Nanoscale, 2012. **4**(11): p. 3274-3294.
7. Satyanarayana, K.G., J.L. Guimarães, and F. Wypych, *Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2007. **38**(7): p. 1694-1709.
8. Formolo, M.C., et al. (2003) *Políhidroxialcanoatos: biopolímeros produzidos a partir de fontes renováveis*. Revista Saúde e Meio Ambiente **4**, 14-21.
9. MATERIALS, A.S.F.T.A., *Standart Specification for compostable plastics: ASTM D 6400-99*, in *Annual Book of ASTM Standarts*. 1999.
10. GUERREIRO, A.R. (2000) *Resinas e fibras alternativas aumentam o leque de opções de matérias-primas*. Plástico Industrial, 80-95.
11. Savenkova, L., et al., *PHB-based films as matrices for pesticides*. Process Biochemistry, 2002. **37**(7): p. 719-722.
12. Vogelsanger, N., et al. (2003) *Blendas biodegradáveis de poli(3-hidroxibutirato)/poli(e-caprolactona): obtenção e estudo da miscibilidade*. Materials research **6**, 359-365.
13. Kulkarni, R.K., et al., *Poly(lactic acid) for surgical implants*. Archives of Surgery, 1966. **93**(5): p. 839-843.
14. Bendix, D., *Chemical synthesis of polylactide and its copolymers for medical applications*. Polymer Degradation and Stability, 1998. **59**(1-3): p. 129-135.
15. Hartmann, M.H., *High molecular weight polylactic acid polymers*, in *Biopolymers from Renewable Resources Macromolecular Systems-Materials approach*, D.L. Kaplan, Editor. 1998, Springer-Verlag: Berlin, Germany. p. 367-411.
16. Duda, A. and S. Penczek, *Thermodynamics, kinetics and mechanisms of cyclic esters polymerization* in *Polymers from Renewable Resources: Biopolyesters and Biocatalysis*. 2000, Oxford University Press USA: Washington, DC. p. 160-199.
17. Kricheldorf, H.R., M. Berl, and N. Scharnagl, *Polymerization mechanism of metal alkoxide initiated polymerizations of lactide and various lactones*. Macromolecules, 1988. **21**(2): p. 286-293.
18. Jacobs, C., et al., *Synthesis and characterization of diblock copolymers based on poly-sigma-caprolactone and poly(l,l or d,l)lactide by aluminum alkoxides*. Macromolecules, 1991. **24**(11): p. 3027-3034.

19. Marshall, E.L., V.C. Gibson, and H.S. Rzepa, *A computational analysis of the ring-opening polymerization of rac-lactide initiated by single-site beta-diketiminato metal complexes: Defining the mechanistic pathway and the origin of stereocontrol*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(16): p. 6048-6051.
20. Connor, E.F., et al., *First example of N-heterocyclic carbenes as catalysts for living polymerization: Organocatalytic ring-opening polymerization of cyclic esters*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(6): p. 914-915.
21. Bourissou, D., et al., *Controlled cationic polymerization of lactide*. Macromolecules, 2005. **38**(24): p. 9993-9998.
22. Auras, R., B. Harte, and S. Selke, *An overview of polylactides as packaging materials*. Macromolecular Bioscience, 2004. **4**(9): p. 835-864.
23. Casarano, R., *Copolímeros Biodegradáveis com Potencial Uso como Biomateriais*. 2009, Universidade de São Paulo.
24. Klemm, D., et al., *Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material*. Angewandte Chemie-International Edition, 2005. **44**(22): p. 3358-3393.
25. Silva, R., et al., *Applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites*. Quimica Nova, 2009. **32**(3): p. 661-671.
26. Ogeda, T.L. and D.F.S. Petri, *Biomass Enzymatic Hydrolysis*. Quimica Nova, 2010. **33**(7): p. 1549-1558.
27. Silva, D.J. and M.L.O. D'Almeida, *Nanocrystais de celulose* 2009. **70**(7): p. 34-52.
28. Samir, M., F. Alloin, and A. Dufresne, *Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field*. Biomacromolecules, 2005. **6**(2): p. 612-626.
29. de Mesquita, J.P., et al., *Hybrid layer-by-layer assembly based on animal and vegetable structural materials: multilayered films of collagen and cellulose nanowhiskers*. Soft Matter, 2011. **7**(9): p. 4405-4413.
30. Araki, J., M. Wada, and S. Kuga, *Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting*. Langmuir, 2001. **17**(1): p. 21-27.
31. Dong, X.M., et al., *Effects of ionic strength on the isotropic-chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites*. Langmuir, 1996. **12**(8): p. 2076-2082.
32. Heux, L., G. Chauve, and C. Bonini, *Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents*. Langmuir, 2000. **16**(21): p. 8210-8212.
33. De Souza Lima, M.M., et al., *Translational and Rotational Dynamics of Rodlike Cellulose Whiskers*. Langmuir, 2002. **19**(1): p. 24-29.
34. Miller, A.F. and A.M. Donald, *Imaging of anisotropic cellulose suspensions using environmental scanning electron microscopy*. Biomacromolecules, 2003. **4**(3): p. 510-517.
35. Elazzouzi-Hafraoui, S., et al., *The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose*. Biomacromolecules, 2008. **9**(1): p. 57-65.
36. Capadona, J.R., et al., *Polymer Nanocomposites with Nanowhiskers Isolated from Microcrystalline Cellulose*. Biomacromolecules, 2009. **10**(4): p. 712-716.
37. Pranger, L. and R. Tannenbaum, *Biobased Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization of Furfuryl Alcohol with Cellulose Whiskers or Montmorillonite Clay*. Macromolecules, 2008. **41**(22): p. 8682-8687.

38. Habibi, Y., et al., *Bionanocomposites based on poly(epsilon-caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(41): p. 5002-5010.
39. de Menezes, A.J., et al., *Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites*. Polymer, 2009. **50**(19): p. 4552-4563.
40. de Rodriguez, N.L.G., W. Thielemans, and A. Dufresne, *Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites*. Cellulose, 2006. **13**(3): p. 261-270.
41. Siqueira, G., J. Bras, and A. Dufresne, *Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites*. Biomacromolecules, 2009. **10**(2): p. 425-432.
42. J.-F, R., *On the cross-sectional shape of cellulose crystallites in Valonia ventricosa*. Carbohydrate Polymers, 1982. **2**(2): p. 123-134.
43. Johara, N., I. Ahmada, and A. Dufresne, *Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk*. Industrial Crops and Products, 2012. **37**(1): p. 93-99.
44. de Teixeira, E.M., et al., *Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations*. Industrial Crops and Products, 2011. **33**(1): p. 63-66.
45. Bras, J., et al., *Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites*. Industrial Crops and Products, 2010. **32**(3): p. 627-633.
46. Roman, M. and W.T. Winter, *Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose*. Biomacromolecules, 2004. **5**(5): p. 1671-1677.
47. Wang, N., E. Ding, and R. Cheng, *Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups*. Polymer, 2007. **48**(12): p. 3486-3493.
48. Habibi, Y., L.A. Lucia, and O.J. Rojas, *Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications*. Chemical Reviews, 2010. **110**(6).
49. Favier, V., H. Chanzy, and J.Y. Cavaille, *Polymer Nanocomposites Reinforced by cellulose whiskers*. Macromolecules, 1995. **28**(18): p. 6365-6367.
50. Dufresne, A., *Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals*. Molecules, 2010. **15**(6): p. 4111-4128.
51. Grunert, M. and W.T. Winter, *Cellulose nanocrystal reinforced cellulose acetate butyrate nanocomposites*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2002. **223**: p. D93-D93.
52. Grunert, M. and W.T. Winter, *Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals*. Journal of Polymers and the Environment, 2002. **10**(1-2): p. 27-30.
53. Samir, M., et al., *Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene)*. Polymer, 2004. **45**(12): p. 4149-4157.
54. Samir, M., et al., *POE-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(19): p. 3897-3903.
55. Alloin, F., et al., *Poly(oxyethylene) and ramie whiskers based nanocomposites: influence of processing: extrusion and casting/evaporation*. Cellulose, 2011. **18**(4): p. 957-973.
56. Choi, Y.J. and J. Simonsen, *Cellulose nanocrystal-filled carboxymethyl cellulose nanocomposites*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006. **6**(3): p. 633-639.

57. Peresin, M.S., et al., *Effect of Moisture on Electrospun Nanofiber Composites of Poly(vinyl alcohol) and Cellulose Nanocrystals*. *Biomacromolecules*, 2010. **11**(9): p. 2471-2477.
58. Uddin, A.J., J. Araki, and Y. Gotoh, *Extremely oriented tunicin whiskers in poly(vinyl alcohol) nanocomposites*. *Polymer International*, 2011. **60**(8): p. 1230-1239.
59. Paralikara, S.A., J. Simonsen, and J. Lombardi, *Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes*. *Journal of Membrane Science*, 2008. **320**(1-2): p. 248-258.
60. Cho, M.J. and B.D. Park, *Tensile and thermal properties of nanocellulose-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposites*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011. **17**(1): p. 36-40.
61. Chauve, G., et al., *Cellulose poly(ethylene-co-vinyl acetate) nanocomposites studied by molecular modeling and mechanical spectroscopy*. *Biomacromolecules*, 2005. **6**(4): p. 2025-2031.
62. Mathew, A.P., et al., *Moisture Absorption Behavior and Its Impact on the Mechanical Properties of Cellulose Whiskers-Based Polyvinylacetate Nanocomposites*. *Polymer Engineering and Science*, 2011. **51**(11): p. 2136-2142.
63. Marcovich, N.E., et al., *Cellulose micro/nanocrystals reinforced polyurethane*. *Journal of Materials Research*, 2006. **21**(4): p. 870-881.
64. Ruiz, M.M., et al., *Processing and characterization of new thermoset nanocomposites based on cellulose whiskers*. *Composite Interfaces*, 2000. **7**(2): p. 117-131.
65. Chazeau, L., M. Paillet, and J.Y. Cavaille, *Plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. I. Linear viscoelastic behavior analyzed through the quasi-point defect theory*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1999. **37**(16): p. 2151-2164.
66. Chazeau, L., et al., *Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999. **71**(11): p. 1797-1808.
67. Jiang, L., et al., *Study of the Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Cellulose Nanowhisker Composites Prepared by Solution Casting and Melt Processing*. *Journal of Composite Materials*, 2008. **42**(24): p. 2629-2645.
68. Ten, E., et al., *Thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites*. *Polymer*, 2010. **51**(12): p. 2652-2660.
69. Lin, N., et al., *Poly(butylene succinate)-Based Biocomposites Filled With Polysaccharide Nanocrystals: Structure and Properties*. *Polymer Composites*, 2011. **32**(3): p. 472-482.
70. Lin, N., et al., *Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid)*. *Carbohydrate Polymers*, 2011. **83**(4): p. 1834-1842.
71. Petersson, L., I. Kvien, and K. Oksman, *Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials*. *Composites Science and Technology*, 2007. **67**(11-12): p. 2535-2544.
72. Lin, N., et al., *Effects of Polymer-Grafted Natural Nanocrystals on the Structure and Mechanical Properties of Poly(lactic acid): A Case of Cellulose Whisker-graft-Polycaprolactone*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. **113**(5): p. 3417-3425.

73. Liu, D.Y., X.W. Yuan, and D. Bhattacharyya, *The effects of cellulose nanowhiskers on electrospun poly (lactic acid) nanofibres*. *Journal of Materials Science*, 2012. **47**(7): p. 3159-3165.
74. Mathew, A.P., et al., *The Structure and Mechanical Properties of Cellulose Nanocomposites Prepared by Twin Screw Extrusion*, in *Cellulose Nanocomposites: processing, characterization, and properties*, K. Oksman and M. Sain, Editors. 2006, American Chemical Society: Washington DC USA. p. 114-131.
75. Oksman, K., et al., *Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites*. *Composites Science and Technology*, 2006. **66**(15): p. 2776-2784.
76. Bondeson, D. and K. Oksman, *Poly(lactic acid)/cellulose whisker nanocomposites modified by poly(vinyl alcohol)*. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2007. **38**(12): p. 2486-2492.
77. Goffin, A.-L., et al., *From Interfacial Ring-Opening Polymerization to Melt Processing of Cellulose Nanowhisiker-Filled Polylactide-Based Nanocomposites*. *Biomacromolecules*, 2011. **12**(7): p. 2456-2465.
78. Ahmad, E.E.M. and A.S. Luyt, *Morphology, thermal, and dynamic mechanical properties of poly(lactic acid)/sisal whisker nanocomposites*. *Polymer Composites*, 2012. **33**(5): p. 1025-1032.
79. Saigal, T., et al., *Pickering Emulsions Stabilized by Nanoparticles with Thermally Responsive Grafted Polymer Brushes*. *Langmuir*, 2010. **26**(19): p. 15200–15209.
80. Goffin, A.L., et al., *Poly(epsilon-caprolactone) based nanocomposites reinforced by surface-grafted cellulose nanowhiskers via extrusion processing: Morphology, rheology, and thermo-mechanical properties*. *Polymer*, 2011. **52**(7).
81. Rueda, L., et al., *Isocyanate-rich cellulose nanocrystals and their selective insertion in elastomeric polyurethane*. *Composites Science and Technology*, 2011. **71**(16): p. 1953–1960.
82. Namazi, H. and A. Dadkhah, *Convenient method for preparation of hydrophobically modified starch nanocrystals with using fatty acids*. *Carbohydrate Polymers*, 2010. **79**(3): p. 731-737.
83. Paoli, D. and M.A., *Degradação e estabilização de polímeros*, d. Andrade and J.C., Editors. 2008. p. 221.
84. Rosa, D.S., et al., *The biodegradation of poly-beta-(hydroxybutyrate), poly-beta-(hydroxybutyrate-co-beta-valerate) and poly(epsilon-caprolactone) in compost derived from municipal solid waste*. *European Polymer Journal*, 2003. **39**(2): p. 233-237.
85. Singh, B. and N. Sharma, *Mechanistic implications of plastic degradation*. *Polymer Degradation and Stability*, 2008. **93**(3): p. 561-584.
86. Krupp, L.R. and W.J. Jewell, *Biodegradability of modified plastic films in controlled biological environments*. *Environmental Science & Technology*, 1992. **26**(1): p. 193-198.
87. Migliaresi, C., et al., *DYNAMIC MECHANICAL AND CALORIMETRIC ANALYSIS OF COMPRESSION-MOLDED PLLA OF DIFFERENT MOLECULAR-WEIGHTS - EFFECT OF THERMAL TREATMENTS*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991. **43**(1): p. 83-95.
88. Sain, M. and S. Panthapulakkal, *Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization*. *Industrial Crops and Products*, 2006. **23**(1): p. 1-8.
89. Alemdar, A. and M. Sain, *Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls*. *Bioresource Technology*, 2008. **99**(6): p. 1664-1671.

90. Siqueira, G., J. Bras, and A. Dufresne, *New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate*. Langmuir, 2010. **26**(1): p. 402-411.
91. Buschlediller, G. and S.H. Zeronian, *Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers*. Journal of Applied Polymer Science, 1992. **45**(6): p. 967-979.
92. Gardner, K.H. and Blackwell, J., *Structure of native cellulose*. Biopolymers, 1974. **13**(10): p. 1975-2001.
93. Helbert, W., J.Y. Cavaille, and A. Dufresne, *Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers .1. Processing and mechanical behavior*. Polymer Composites, 1996. **17**(4): p. 604-611.
94. Borysiak, S. and J. Garbarczyk, *Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerisation*. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2003. **11**(5): p. 104-106.
95. Sun, Y., et al., *Hydrolysis of cotton fiber cellulose in formic acid*. Energy & Fuels, 2007. **21**(4): p. 2386-2389.
96. Park, S., et al., *Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance*. Biotechnology for Biofuels, 2010. **3**.
97. Teixeira, E.d.M., et al., *Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers*. Cellulose, 2010. **17**(3): p. 595-606.
98. Shafizadeh, F., *Thermal degradation of cellulose*. 1987, Ellis Horwood Limited: Chichester. p. 266.
99. Braun, B. and J.R. Dorgan, *Single-Step Method for the Isolation and Surface Functionalization of Cellulosic Nanowhiskers*. Biomacromolecules, 2009. **10**(2): p. 334-341.
100. Motta, A.C. and E.A.R. Duek, *Síntese, caracterização e degradação " in vitro " do Poli(L-ácido láctico)*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2006. **16**(1): p. 26-32.
101. Wang, H., C. Qian, and M. Roman, *Effects of pH and Salt Concentration on the Formation and Properties of Chitosan-Cellulose Nanocrystal Polyelectrolyte-Macroion Complexes*. Biomacromolecules, 2011. **12**(10): p. 3708-3714.
102. Martinez-Sanz, M., et al., *Development of electrospun EVOH fibres reinforced with bacterial cellulose nanowhiskers. Part I: Characterization and method optimization*. Cellulose, 2011. **18**(2): p. 335-347.
103. Kopinke, F.D., et al., *Thermal decomposition of biodegradable polyesters .2. Poly(lactic acid)*. Polymer Degradation and Stability, 1996. **53**(3): p. 329-342.
104. Shimazaki, Y., et al., *Excellent thermal conductivity of transparent cellulose nanofiber/epoxy resin nanocomposites*. Biomacromolecules, 2007. **8**(9): p. 2976-2978.
105. Lu, P. and Y.-L. Hsieh, *Cellulose nanocrystal-filled poly(acrylic acid) nanocomposite fibrous membranes*. Nanotechnology, 2009. **20**(41): p. 1-9.
106. Alloin, F., et al., *Nanocomposite polymer electrolyte based on whisker or microfibrils polyoxyethylene nanocomposites*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(18): p. 5186-5194.
107. Liu, H.Y., et al., *Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites*. Bioresource Technology, 2010. **101**(14): p. 5685-5692.
108. Qi, H., et al., *Properties of Films Composed of Cellulose Nanowhiskers and a Cellulose Matrix Regenerated from Alkali/Urea Solution*. Biomacromolecules, 2009. **10**(6): p. 1597-1602.

109. Boccaccini, A.R., et al., *Fabrication, characterisation and assessment of bioactivity of poly(D,L lactid acid) (PDLLA)/TiO<sub>2</sub> nanocomposite films*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2005. **36**(6): p. 721-727.
110. Zheng, X.T., et al., *Shape memory effect of poly(D,L-lactide)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites by inductive heating of magnetite particles*. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2009. **71**(1): p. 67-72.
111. Hu, Y., et al., *Aging of poly(lactide)/poly(ethylene glycol) blends. Part 1. Poly(lactide) with low stereoregularity*. Polymer, 2003. **44**(19): p. 5701–5710.
112. Hu, Y., et al., *Aging of poly(lactide)/poly(ethylene glycol) blends. Part 2. Poly(lactide) with high stereoregularity*. Polymer, 2003. **44**(19): p. 5711–5720.
113. Kulinski, Z. and E. Piorkowska, *Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide)*. Polymer, 2005. **46**(23): p. 10290-10300.
114. McNeill, I.C. and H.A. Leiper, *Degradation studies of some polyesters and polycarbonates .1. Polylactide - general features of the degradation under programmed heating conditions*. Polymer Degradation and Stability, 1985. **11**(3): p. 267-285.
115. McNeill, I.C. and H.A. Leiper, *Degradation studies of some polyesters and polycarbonates .2. Polylactide - degradation under isothermal conditions, thermal-degradation mechanism and photolysis of the polymer*. Polymer Degradation and Stability, 1985. **11**(4): p. 309-326.
116. Ayuk, J.E., A.P. Mathew, and K. Oksman, *The Effect of Plasticizer and Cellulose Nanowhisker Content on the Dispersion and Properties of Cellulose Acetate Butyrate Nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **114**(5): p. 2723-2730.
117. Floros, M., et al., *Enhancement of thermal stability, strength and extensibility of lipid-based polyurethanes with cellulose-based nanofibers*. Polymer Degradation and Stability, 2012. **97**(10): p. 1970-1978.
118. Li, Q., J. Zhou, and L. Zhang, *Structure and Properties of the Nanocomposite Films of Chitosan Reinforced with Cellulose Whiskers*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2009. **47**(11): p. 1069-1077.
119. George, J., et al., *Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites*. International Journal of Biological Macromolecules, 2011. **48**(1): p. 50-57.
120. Liepins, R. and E.M. Pearce, *Chemistry and toxicity of flame retardants for plastics*. Environmental Health Perspectives, 1976. **17**(OCT): p. 55-63.
121. Zou, J., et al., *Effects of starch nanocrystals on structure and properties of waterborne polyurethane-based composites*. Carbohydrate Polymers, 2011. **85**(4): p. 824-831.
122. Hajji, P., et al., *Tensile behavior of nanocomposites from latex and cellulose whiskers*. Polymer Composites, 1996. **17**(4): p. 612-619.
123. Favier, V., et al., *Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers*. Polymers for Advanced Technologies, 1995. **6**(5): p. 351-355.
124. Colton, J.S. and N.P. Suh, *The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives .1. Theoretical considerations*. Polymer Engineering and Science, 1987. **27**(7): p. 485-492.
125. Colton, J.S. and N.P. Suh, *The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives .2. Experimental results and discussion*. Polymer Engineering and Science, 1987. **27**(7): p. 493-499.



126. Xu, Z.H., et al., *Morphology, rheology and crystallization behavior of polylactide composites prepared through addition of five-armed star polylactide grafted multiwalled carbon nanotubes*. *Polymer*, 2010. **51**(3): p. 730-737.
127. Turan, D., H. Sirin, and G. Ozkoc, *Effects of POSS Particles on the Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of PLA and Plasticised PLA*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. **121**(2): p. 1067-1075.
128. Zhou, W.Y., et al., *Crystallization Kinetics of Poly(L-Lactide)/Carbonated Hydroxyapatite Nanocomposite Microspheres*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. **113**(6): p. 4100-4115.
129. Tsuji, H., Y. Kawashima, and H. Takikawa, *Poly(L-lactide)/C-60 nanocomposites: Effect of C-60 on crystallization of poly(L-lactide)*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2007. **45**(16): p. 2167-2176.
130. Cartier, L., et al., *Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides*. *Polymer*, 2000. **41**(25): p. 8909-8919.
131. Hoogsteen, W., et al., *Crystal-structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers* *Macromolecules*, 1990. **23**(2): p. 634-642.
132. Kobayashi, J., et al., *STRUCTURAL AND OPTICAL-PROPERTIES OF POLY LACTIC ACIDS*. *Journal of Applied Physics*, 1995. **77**(7): p. 2957-2973.
133. Cho, J.D., et al., *Crystallization and structure formation of poly(L-lactide-co-meso-lactide) random copolymers: a time-resolved wide- and small-angle X-ray scattering study*. *Polymer*, 2003. **44**(3): p. 711-717.
134. Huang, S.M., et al., *Crystallization Behavior of Poly(L-lactic acid)/Montmorillonite Nanocomposites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010. **117**(1): p. 434-442.
135. Chiang, M.F. and T.M. Wu, *Preparation and characterization of melt processed poly(L-lactide)/layered double hydroxide nanocomposites*. *Composites Part B-Engineering*, 2012. **43**(7): p. 2789-2794.
136. Lu, Y., L. Weng, and X. Cao, *Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites—reinforced plasticized starch biocomposites*. *Carbohydrate Polymers*, 2006. **63**: p. 198–204.
137. Siqueira, G., et al., *High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from Syngonanthus nitens (Capim Dourado)*. *Cellulose*, 2010. **17**(2): p. 289-298.
138. Azeredo, H.M.C., et al., *Nanocomposite Edible Films from Mango Puree Reinforced with Cellulose Nanofibers*. *Journal of Food Science*, 2009. **74**(5): p. N31-N35.
139. da Silva, J.B.A., F.V. Pereira, and J.I. Druzian, *Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals*. *Journal of Food Science*, 2012. **77**(6): p. N14-N19.
140. Middleton, J.C. and A.J. Tipton, *Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices*. *Biomaterials*, 2000. **21**(23): p. 2335-2346.
141. Melchels, F.P.W., et al., *Photo-Cross-Linked Poly(DL-lactide)-Based Networks. Structural Characterization by HR-MAS NMR Spectroscopy and Hydrolytic Degradation Behavior*. *Macromolecules*, 2010. **43**(20): p. 8570-8579.
142. Alexis, F., et al., *Some insight into hydrolytic scission mechanisms in bioerodible polyesters*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. **102**(4): p. 3111-3117.
143. Malin, M., et al., *Biodegradable lactone copolymers .2. Hydrolytic study of epsilon-caprolactone and lactide copolymers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996. **59**(8): p. 1289-1298.
144. Sriupayo, J., et al., *Preparation and characterization of alpha-chitin whisker-reinforced chitosan nanocomposite films with or without heat treatment*. *Carbohydrate Polymers*, 2005. **62**(2): p. 130-136.

145. Cao, X., et al., *Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **109**(6): p. 3804-3810.
146. Wu, D., et al., *Crystallization and Biodegradation of Polylactide/Carbon Nanotube Composites*. Polymer Engineering and Science, 2010. **50**(9): p. 1721-1733.
147. Fukushima, K., et al., *Effect of sepiolite on the biodegradation of poly(lactic acid) and polycaprolactone*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(10): p. 2049-2056.
148. Paul, M.A., et al., *Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **87**(3): p. 535-542.
149. Fukushima, K., et al., *Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(10): p. 1646-1655.
150. Ray, S.S., et al., *Control of biodegradability of polylactide via nanocomposite technology*. Macromolecular Materials and Engineering, 2003. **288**(3): p. 203-208.
151. Leenslag, J.W. and A.J. Pennings, *High-strength poly(L-lactide) fibers by a dry-spinning hot-drawing process*. Polymer, 1987. **28**(10): p. 1695-1702.
152. Pistner, H., et al., *Poly(L-lactide) - a long-term degradation study in vivo I. Biological Results*. Biomaterials, 1993. **14**(9): p. 671-677.
153. MainilVarlet, P., S. Gogolewski, and P. Nieuwenhuis, *Long-term soft tissue reaction to various polylactides and their in vivo degradation*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 1996. **7**(12): p. 713-721.
154. Woolnough, C.A., et al., *Environmental degradation and biofouling of 'green' plastics including short and medium chain length polyhydroxyalkanoates*. Polymer International, 2010. **59**(5): p. 658-667.
155. Chandra, R. and R. Rustgi, *Biodegradable polymers*. Progress in Polymer Science, 1998. **23**(7): p. 1273-1335.
156. Vroman, I. and L. Tighzert, *Biodegradable Polymers*. Materials 2009. **2**: p. 307-344.
157. Lam, K.H., et al., *BIODEGRADATION OF POROUS VERSUS NONPOROUS POLY(L-LACTIC ACID) FILMS*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 1994. **5**(4): p. 181-189.
158. Ohkita, T. and S.H. Lee, *Thermal degradation and biodegradability of poly (lactic acid)/corn starch biocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **100**(4).
159. Suyama, T., et al., *Phylogenetic affiliation of soil bacteria that degrade aliphatic polyesters available commercially as biodegradable plastics*. Applied and Environmental Microbiology, 1998. **64**(12): p. 5008-5011.
160. Pranamuda, H., Y. Tokiwa, and H. Tanaka, *Polylactide degradation by an Amycolatopsis sp.* Applied and Environmental Microbiology, 1997. **63**(4): p. 1637-1640.
161. Ikura, Y. and T. Kudo, *Isolation of a microorganism capable of degrading poly-(L-lactide)*. Journal of General and Applied Microbiology, 1999. **45**(5): p. 247-251.
162. Pranamuda, H. and Y. Tokiwa, *Degradation of poly(L-lactide) by strains belonging to genus Amycolatopsis*. Biotechnology Letters, 1999. **21**(10): p. 901-905.
163. Nakamura, K., et al., *Purification and characterization of an extracellular poly(L-lactic acid) depolymerase from a soil isolate, Amycolatopsis sp strain K104-1*. Applied and Environmental Microbiology, 2001. **67**(1): p. 345-353.
164. Tomita, K., Y. Kuroki, and K. Nagai, *Isolation of thermophiles degrading poly(L-lactic acid)*. Journal of Bioscience and Bioengineering, 1999. **87**(6): p. 752-755.

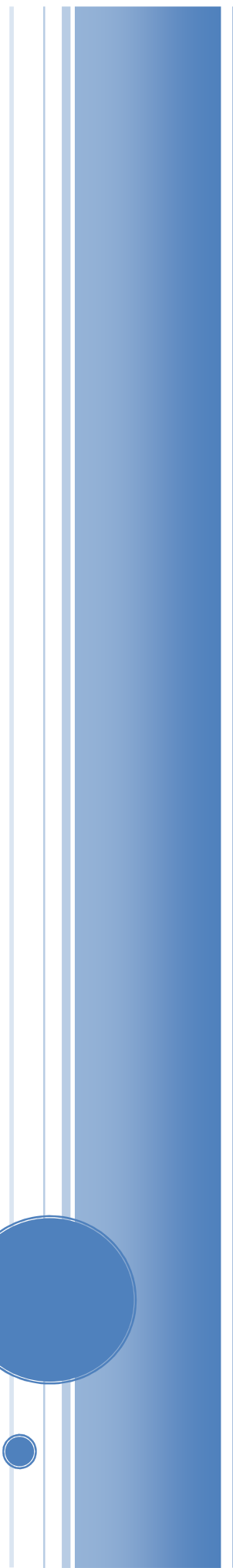
165. Torres, A., et al., *Screening of microorganisms for biodegradation of poly(lactic acid) and lactic acid-containing polymers*. Applied and Environmental Microbiology, 1996. **62**(7): p. 2393-2397.
166. Ou, Y.C., F. Yang, and Z.Z. Yu, *New conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1998. **36**(5): p. 789-795.
167. Zhu, J., et al., *Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(12): p. 4649-4654.
168. Fogg, D.E., et al., *Fabrication of quantum dot-polymer composites: Semiconductor nanoclusters in dual-function polymer matrices with electron-transporting and cluster-passivating properties*. Macromolecules, 1997. **30**(26): p. 8433-8439.
169. Morais, P.C., et al., *Synthesis of magnetite nanoparticles in mesoporous copolymer template: A model system for mass-loading control*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(13): p. 2485-2487.
170. Du, H., et al., *Photovoltaic properties of polymer/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polymer heterostructured microspheres*. Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(13): p. 2329-2332.
171. Habibi, Y., et al., *Bionanocomposites based on poly(epsilon-caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(41): p. 5002-5010.
172. Labet, M. and W. Thielemans, *Improving the reproducibility of chemical reactions on the surface of cellulose nanocrystals: ROP of epsilon-caprolactone as a case study*. Cellulose, 2011. **18**(3): p. 607-617.
173. Lin, N., et al., *Effects of Polymer-Grafted Natural Nanocrystals on the Structure and Mechanical Properties of Poly(lactic acid): A Case of Cellulose Whisker-graft-Polycaprolactone*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **113**(5): p. 3417-3425.
174. Chen, G., et al., *A Novel Thermoformable Bionanocomposite Based on Cellulose Nanocrystal-graft-Poly(epsilon-caprolactone)*. Macromolecular Materials and Engineering, 2009. **294**(1): p. 59-67.
175. Zoppe, J.O., et al., *Poly(N-isopropylacrylamide) Brushes Grafted from Cellulose Nanocrystals via Surface-Initiated Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization*. Biomacromolecules, 2010. **11**(10): p. 2683-2691.
176. Auad, M.L., et al., *Polyaniline-modified cellulose nanofibrils as reinforcement of a smart polyurethane*. Polymer International, 2011. **60**(5): p. 743-750.
177. Majoinen, J., et al., *Polyelectrolyte Brushes Grafted from Cellulose Nanocrystals Using Cu-Mediated Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization*. Biomacromolecules, 2011. **12**(8): p. 2997-3006.
178. Morandi, G., L. Heath, and W. Thielemans, *Cellulose Nanocrystals Grafted with Polystyrene Chains through Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP)*. Langmuir, 2009. **25**(14): p. 8280-8286.
179. Kloser, E. and D.G. Gray, *Surface Grafting of Cellulose Nanocrystals with Poly(ethylene oxide) in Aqueous Media*. Langmuir, 2010. **26**(16): p. 13450-13456.
180. Ljungberg, N., J.Y. Cavaille, and L. Heux, *Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers*. Polymer, 2006. **47**(18): p. 6285-6292.
181. Ljungberg, N., et al., *New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: Effect of surface and dispersion characteristics*. Biomacromolecules, 2005. **6**(5): p. 2732-2739.

182. Xie, W.H., et al., *Lithium chloride as catalyst for the ring-opening polymerization of lactide in the presence of hydroxyl-containing compounds*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1999. **37**(17): p. 3486–3491.
183. Guerrouani, N., A. Mas, and F. Schue, *Synthesis of Poly(vinyl alcohol)-graft-poly(epsilon-caprolactone) and poly(vinyl alcohol)-graft-poly(lactide) in Melt with Magnesium Hydride as Catalyst*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **113**(2): p. 1188-1197.
184. Garcia, N.L., et al., *Biodegradable materials from grafting of modified PLA onto starch nanocrystals*. Polymer Degradation and Stability, 2012. **97**(10): p. 2021-2026.
185. Guo, Y., et al., *Self-Assembly and Paclitaxel Loading Capacity of Cellulose-graft-poly(lactide) Nanomicelles*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012. **60**(15): p. 3900–3908.
186. Dong, H., et al., *The synthesis of biodegradable graft copolymer cellulose-graft-poly(L-lactide) and the study of its controlled drug release*. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2008. **66**(1): p. 26-33.
187. Teramoto, Y. and Y. Nishio, *Cellulose diacetate-graft-poly(lactic acid)s: synthesis of wide-ranging compositions and their thermal and mechanical properties*. Polymer, 2003. **44**(9): p. 2701–2709.
188. Yan, C., et al., *Thermoplastic Cellulose-graft-poly(L-lactide) Copolymers Homogeneously Synthesized in an Ionic Liquid with 4-Dimethylaminopyridine Catalyst*. Biomacromolecules, 2009. **10**(8): p. 2013–2018.
189. Dorris, G.M. and D.G. Gray, *The surface analysis of paper and wood fibers by ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis). I. Application to cellulose and lignin*. Cell. Chem. Technol., 1978: p. 9-23.
190. Dorris, G.M. and D.G. Gray, *The surface analysis of paper and wood fibers by ESCA II. Surface composition of mechanical pulps*. Cell. Chem. Technol., 1978. **12**: p. 721-734.
191. Johansson, L.S., et al., *An XPS round robin investigation on analysis of wood pulp fibres and filter paper*. Surface Science, 2005. **584**(1): p. 126-132.
192. Johansson, L.S., et al., *On surface distributions in natural cellulosic fibres*. Surface and Interface Analysis, 2004. **36**(8): p. 706-710.
193. Missoum, K., J. Bras, and M.N. Belgacem, *Organization of aliphatic chains grafted on nanofibrillated cellulose and influence on final properties*. Cellulose, 2012. **19**(6): p. 1957-1973.
194. Xiaodong, C., Y. Habibi, and L.A. Lucia, *One-pot polymerization, surface grafting, and processing of waterborne polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(38): p. 7137-7145.
195. Segal, L., et al., *An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer*. Materials Science, Textiles, 1962. **29**: p. 786-794.
196. Thielemans, W., M.N. Belgacem, and A. Dufresne, *Starch nanocrystals with large chain surface modifications*. Langmuir, 2006. **22**(10): p. 4804–4810.
197. Katiyar, V., et al., *Poly L-lactide-layered double hydroxide nanocomposites via in situ polymerization of L-lactide*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(12): p. 2563-2573.
198. Katiyar, V. and H. Nanavati, *In Situ Synthesis of High Molecular Weight Poly(L-Lactic Acid) Clay Nanocomposites*. Polymer Engineering and Science, 2011. **51**(10): p. 2066-2077.

199. Mathew, A.P. and A. Dufresne, *Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers*. *Biomacromolecules*, 2002. **3**(3): p. 609-617.
200. Habibi, Y. and A. Dufresne, *Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals*. *Biomacromolecules*, 2008. **9**(7): p. 1974-1980.
201. Hong, Z.K., et al., *Nano-composite of poly(L-lactide) and surface grafted hydroxyapatite: Mechanical properties and biocompatibility*. *Biomaterials*, 2005. **26**(32): p. 6296-6304.
202. Yan, S.F., et al., *Surface-grafted silica linked with L-lactic acid oligomer: A novel nanofiller to improve the performance of biodegradable poly(L-lactide)*. *Polymer*, 2007. **48**(6): p. 1688-1694.
203. Lu, X.F., et al., *Nanocomposites of poly(L-lactide) and surface-grafted TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Synthesis and characterization*. *European Polymer Journal*, 2008. **44**(8): p. 2476-2481.
204. Andricic, B., et al., *Thermal properties of poly(L-lactide)/calcium carbonate nanocomposites*. *Macromolecular Symposia*, 2008. **263**: p. 96-101.
205. Pluta, M., *Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization*. *Polymer*, 2004. **45**(24): p. 8239-8251.
206. Maiti, P., et al., *New polylactide/layered silicate nanocomposites: Role of organoclays*. *Chemistry of Materials*, 2002. **14**(11): p. 4654-4661.
207. Ray, S.S., et al., *New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization, and properties*. *Macromolecules*, 2002. **35**(8): p. 3104-3110.
208. Friedman, H.L., *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry . Application to phenolic plastic*. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium*, 1964(6PC): p. 183-&.
209. Ozawa, T., *A new method of analyzing thermogravimetric data*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965. **38**(11): p. 1881-1886.
210. Flynn, J.H. and L.A. Wall, *A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters*, 1966. **4**(5): p. 323-328.
211. Flynn, J.H. and L.A. Wall, *General Treatment of Thermogravimetry of polymers*. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry*, 1966. **70A**(6): p. 487-523.
212. Aoyagi, Y., K. Yamashita, and Y. Doi, *Thermal degradation of poly (R)-3-hydroxybutyrate , poly epsilon-caprolactone , and poly (S)-lactide*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **76**(1): p. 53-59.
213. Chrissafis, K., et al., *Enhancing mechanical and thermal properties of PLLA ligaments with fumed silica nanoparticles and montmorillonite*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011. **105**(1): p. 313-323.
214. Perinovic, S., B. Andricic, and M. Erceg, *Thermal properties of poly(L-lactide)/olive stone flour composites*. *Thermochimica Acta*, 2010. **510**(1-2): p. 97-102.
215. Rajagopal, K.R., *A note on novel generalizations of the Maxwell fluid model*. *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 2012. **47**(1): p. 72-76.
216. Boubaker, K., *An Extended Maxwell Fluid Model in Terms of Dimensionless Relaxation Time in Polymeric Non-Newtonian Liquids Motion*. *Frontiers in Science*, 2012. **2**(3): p. 37-40.

217. Fitz, B.D., D.D. Jamiolkowski, and S. Andjelic, *T-g depression in poly(L(-)-lactide) crystallized under partially constrained conditions*. *Macromolecules*, 2002. **35**(15): p. 5869-5872.

*Anexos*



### **Artigos publicados originários da Tese**

1 - de Paula, E. L.; Mano, V.; Pereira, F. V. Influence of Cellulose Nanowhiskers on the Hydrolytic Degradation Behavior of Poly(D,L-Lactide). *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, p. 1631-1638, 2011.

2 - Blachechen, L. S. ; Mesquita, J. P.; de Paula, E. L.; Pereira, F. V. ; Petri, D. F. S. . Interplay of colloidal stability of cellulose nanocrystals and their dispersibility in cellulose acetate butyrate matrix. *Cellulose*, p. 1329-1342, 2013.

### **Artigos publicados relacionados à Tese**

1 - de Paula, E. L.; Mano, V. Preparação, caracterização e estudos de biodegradação de blendas PDLLA/PVP. *Química Nova*, v. 35, p. 1084-1089, 2012.

### **Artigos aceitos para publicação relacionados à Tese**

1 – de Paula, E. L.; Campos, T. F.; Mano, V. Glicólise do poli(3-hidroxi-butirato) por via enzimática. *Química Nova* (Impresso), 2013.

### **Artigos submetidos originários da Tese**

1 – de Paula, E. L.; Roig, F.; Mas, A.; Habas, J. P.; Mano, V. Pereira, F. V.; Robin, J. J. Modification of cellulose nanocrystals surface by poly(L-lactide) chains through a “*Grafting from*” route. Application to the improvement of PLLA nanocomposites properties. *Macromolecules*.

2 - de Paula, E. L.; Mano, V.; Mesquita, J. P.; Lucas, A. A.; Pereira, F. V. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis. *Química Nova*.

3 - de Paula, E. L.; Mano, V.; Mesquita, J. P.; Lucas, A. A.; Pereira, F. V. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis. II. Incorporação no estado fundido. *Química Nova*.



4 - de Paula, E. L.; Mano, V.; Duek, E. A. R.; Pereira, F. V. Bionanocomposites based on PLLA reinforced with chemically modified cellulose nanocrystals and their hydrolytic degradation behavior. *Journal of Polymers and Environment*

### **Trabalhos Completos em Congressos originários da Tese**

1 - de Paula, E. L.; Pereira, F. V.; Robin, J. J. ; Mano, V. Polimerização do PLLA a partir da superfície de nanocristais de celulose utilizando um catalisador à base de magnésio. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013.

2 - de Paula, E. L. ; Duek, E. A. R. ; Mano, V. ; Pereira, F. V. . Estudo da biodegradação de bionanocompósitos de PLLA e nanocristais de celulose. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013.

3 - de Paula, E. L.; Mano, V. ; Pereira, F. V. PLLA-Cellulose nanocrystals nanocomposite prepared by in situ polymerization. In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011.

4 - de Paula, E. L.; Taroni, C. B.; Abrantes, L. P.; Mano, V.; Pereira, F. V. Preparation of a bionanocomposite based on poly(d,l-lactide) and cellulose nanowhiskers. In: XII International Macromolecular Colloquium, 2010, Gramado. XII International Macromolecular Colloquium, 2010.

### **Resumos em Congressos originários da Tese**

1 - de Paula, E. L.; Mano, V.; Pereira, F. V. Preparation and characterization of nanocomposites based on PLLA and cellulose nanocrystals chemically modified. In: XI Brazilian MRS Meeting, 2012, Florianopolis. XI Brazilian MRS Meeting, 2012.

2 - de Paula, E. L.; Taroni, C. B.; Pereira, F. V. Surface modification of cellulose nanowhiskers using different organic acids. In: FBPOL Meeting, 2011, Florianopolis. XI Brazilian MRS Meeting, 2011.

3 - de Paula, E. L.; Taroni, C. B.; Pereira, F. V. Bio-based nanocomposites from PLA and chemically modified cellulose nanowhiskers. In: FBPOL Meeting, 2011, Florianópolis. XI Brazilian MRS Meeting, 2011.

4 - de Paula, E. L.; Taroni, C. B.; Abrantes, L. P.; Mano, V.; Rodrigues, A. P. H. Pereira, F. V. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas de blendas de poli(D,L lactídeo)/polietilenoglicol contendo nanowhiskers de celulose. In: XXIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG, 2010, Viçosa.

5 - de Paula, Everton Luiz ; Mano, V.; Taroni, C. B.; Abrantes, L. P. Pereira, F. V. Degradation in phosphate buffer of nanocomposites based on poly(D,L-lactide) and cellulose nanowhiskers. In: IX Encontro da SBPMAT, 2010, Ouro Preto.

#### **Trabalhos Completos em Congressos relacionados à Tese**

1 - de Paula, E. L. Mano, V.; Ruggeri, G.; Pereira, F. V. Síntese da PCL pelo método de coordenação-inserção: influência da concentração de catalisador e iniciador na massa molar. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013.

2 - Oliveira, A. S.; de Paula, E. L.; Mano, V. Síntese, caracterização e degradação de poliuretano à base de PCL diol e butano-1,4-diol. In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011.

3 - de Paula, E. L.; Campos, T. F. ; Mano, V. . Polióis obtidos por glicólise enzimática do PHB: estudo da cristalinidade. In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011.