

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

PROCESSAMENTO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES E PEÇAS
INJETADAS DE NANOBIOCOMPÓSITOS DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE E
MATRIZES BIODEGRADÁVEIS

Carolina Lipparelli Morelli

São Carlos
Abril de 2014

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Électrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Et de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ FÉDÉRALE DE SÃO CARLOS

Spécialité : **Science et Ingénierie des Matériaux**

Présentée par

Carolina LIPPARELLI MORELLI

Thèse dirigée par **Mohamed Naceur BELGACEM** et
codirigée par **Julien BRAS**

préparée au sein du **Laboratoire du Génie de Procédés Papetiers**
dans l'**École Doctorale Internationale du Papier, de la Communication**
Imprimée et des Biomatériaux, UMR CNRS 5518

Et

Thèse dirigée par **Rosario Elida SUMAN BRETAS** et
codirigée par **Márcia Cristina BRANCIFORTI**

préparée au sein du **Département d'Ingénierie des Matériaux**

DÉVELOPPEMENT ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES FILMS ET DES PIÈCES INJECTÉES DE NANO- BIOCOSITES DE NANOWHISKERS DE CELLULOSE ET DE POLYMÈRES BIODEGRADABLES

Thèse soutenue publiquement le **4 Avril 2014**, devant le jury
composé de :

Pr Rosario Elida SUMAN BRETAS

Président, Directeur de thèse au Brésil

Pr Mohamed Naceur BELGACEM

Directeur de thèse en France

Pr Julien BRAS

Co-encadrant

Pr Valdir SOLDI

Rapporteur

Pr Morsyleide de FREITAS ROSA

Rapporteur



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

PROCESSAMENTO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES E PEÇAS
INJETADAS DE NANOBIOCOMPÓSITOS DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE E
MATRIZES BIODEGRADÁVEIS.

Carolina Lipparelli Morelli

Tese em co-tutela apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS pela
UFSCar e de DOUTOR DA UNIVERSIDADE DE
GRENOBLE

Orientadora: Prof^a Dr^a Rosario Elida Suman Bretas

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Márcia Cristina Branciforti

Orientador: Prof. Dr. Mohamed Naceur Belgacem

Co-orientador: Prof. Dr. Julien Bras

Agência financiadora: CAPES, projeto Nanobiotec N13

São Carlos

Abril de 2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M842pe

Morelli, Carolina Lipparelli.

Processamento e estudo das propriedades de filmes e peças injetadas de nanobiocompósitos de nanocristais de celulose e matrizes biodegradáveis / Carolina Lipparelli Morelli. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

180 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Polímeros. 2. Nanocristais de celulose. 3. Polímeros biodegradáveis. 4. Nanocompósitos. 5. Modificação química superficial. 6. Processo de extrusão. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

A todos aqueles que acreditam que pequenas ações cotidianas podem ajudar a mudar o mundo. Aos sonhadores otimistas.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2006), Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2003).

AGRADECIMENTOS

Aos meus estimados orientadores Rosario, Márcia, Julien e Naceur, que tanto me ensinaram ao longo desse doutorado. Sinto-me uma pesquisadora um pouco mais completa ao final desse percurso, graças à solidariedade deles em partilharem comigo tanto conhecimento.

À minha querida amiga e companheira de trabalho Talyta Torrezan, que foi de fundamental ajuda no desenvolver de atividades dessa pesquisa. À professora Alessandra Lucas, pelas inúmeras discussões de idéias sempre motivadoras. A meus amigos e companheiros de laboratório do Brasil e da França, que acompanharam o caminho trilhado nesse doutorado e me ajudaram e apoiaram em diferentes situações: Juliano Marini, Aline Silva, César Beatrice, Rogério Vieira, João Paulo, Wilson Neto, Daniel Horácio, André Marcomini, Pablo Muñoz, Adillys Marcelo, Ana Catarina Gomes, Paulo Bernardes, Daniel, Gabriel Uehara, Tamires Nossa, Daniele de Castro, Fernando de Oliveira, Kaori Shiya, Flávia Silva, Mariana Pereda, Oussama El Baradai, Raphael Bardet, Nathalie Lavoine, Etzael Espino, Marois Mahrous, Julie Blayo, Preetha Gopalakrishnan, Jérémy Boucher, Frederic Poyet, Bertrand Quesne, Ahlem Romdhane, Robin Abderrahmen, etc. Ao José Manoel Marconcini da Embrapa e ao Fabiano Vargas da UFMG, pelo auxílio no processo de extração dos nanocristais. Aos técnicos dos laboratórios do Brasil e da França, que foram de inestimada ajuda em diversos momentos: Lourival, Osvaldo, Fernando, Vitor, Leandro, Cécile, Bertine, David, Stéphane, Alexandre, Hélène, etc.

Às empresas Orion Madeira Balsa e NaturePlast pelas amostras de balsa e PBAT fornecidas, respectivamente. À CAPES pela bolsa concedida, dentro do projeto Nanobiotec N13.

Aos meus pais, por investirem e acreditarem na minha educação. Aos meus sogros pelo carinho e apoio durante os momentos de escrita dessa tese.

Ao meu marido, pela vida compartilhada com tanto respeito, compreensão, apoio, maturidade e amor.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente com esse trabalho: **MUITO OBRIGADA!** Essa tese é fruto da contribuição de cada um de vocês.

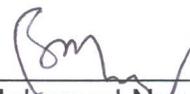
O fim de uma tese de doutorado é dado pelo tempo e não pelo esgotamento do assunto. Esse nunca se esgota. É válida a máxima de Sócrates que diz que quanto mais se sabe, mais se tem a certeza de que NADA se sabe. Ou quase nada. A nossa contribuição é sempre uma gota no grande oceano chamado CIÊNCIA. Mas de muitas gotas é feito um oceano.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
CAROLINA LIPPARELLI MORELLI
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 04 DE ABRIL DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



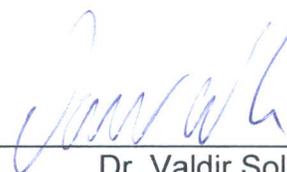
Dr.ª Rosario Elida Suman Bretas
Orientadora
PPG-CEM/UFSCar



Dr. Mohamed Naceur Belgacem
INP / Grenoble



Dr. Julien Achille Bras
INP / Grenoble



Dr. Valdir Soldi
IBTEC



Dr.ª Morsyleide de Freitas Rosa
Embrapa

RÉSUMÉ

La croissante demande du marché pour les produits respectueux de l'environnement a fait augmenter les recherches sur les polymères biodégradables et provenant de sources renouvelables. Afin d'améliorer quelques propriétés et/ou baisser leur coût final, sans compromettre leur biodégradabilité ni leur caractère renouvelable, des fibres végétales ont pu être ajoutées, afin de renforcer ces matrices polymères. Avec l'émergence des nanotechnologies et l'approfondissement des recherches dans ce domaine, des études ont montré que l'utilisation de renforts à une échelle nanométrique peut conduire à un accroissement significatif des propriétés de matériaux composites contenant une faible teneur de ce renfort.

La cellulose est le polymère naturel biodégradable le plus abondant au monde et est disponible dans différentes sources végétales, principalement avec d'autres composantes comme la lignine ou les hémicelluloses. Les traitements chimiques avec des bases et des acides hydrolysent les parties amorphes présentes dans la paroi cellulaire des plantes et isolent la cellulose cristalline en dimensions nanométriques, donnant naissance aux nanocristaux de cellulose, aussi nommés *nanowhiskers* ou nanocristaux de cellulose (NCC). Les NCCs ont une rigidité élevée, de l'ordre de 140 GPa, et une surface spécifique élevée, dû à leurs dimensions à l'échelle nanométrique, ce qui peut optimiser le transfert de contraintes appliquées à la matrice polymère. Ces caractéristiques ont fait que les NCCs ont commencé à être considérés comme des renforts potentiels pour les matrices polymériques à partir des années 90, quand le premier article visant à les définir ainsi a été publié, en 1995.

Cependant, la polarité élevée des chaînes de cellobiose gêne leur bonne compatibilité avec des matrices polymères de faible polarité. De plus, des groupes hydroxyles de cellulose tendent à former, entre eux, de fortes interactions par des ponts d'hydrogène; interactions difficiles à rompre, ce qui empêcherait la bonne dispersion des NCCs dans la matrice polymère. Afin de diminuer cet effet et d'augmenter la compatibilité avec la matrice polymère,

différentes modifications chimiques peuvent être effectuées sur les NCCs. En même temps, ces modifications chimiques doivent rester superficielles, de manière à ne pas affecter la morphologie et la structure cristalline des NCCs, car ces caractéristiques sont responsables du potentiel élevé de renfort mécanique que ces nanorenforts possèdent. De plus, l'existence de ponts d'hydrogène entre quelques hydroxyles non modifiées favorise la formation d'un réseau percolé ayant un haut effet de renfort. Idéalement, la formation d'un réseau percolé entre les renforts d'une matrice a lieu quand les connexions qui existent entre ces renforts cessent d'être locales pour entrer dans un état de connexion infinie. C'est à dire que les charges n'agissent plus simplement comme des particules individuelles mais commencent à faire partie d'une structure rigide de soutien connectée sous forme d'un réseau.

Le procédé utilisé pour ajouter les NCC au polymère influence aussi la qualité de dispersion et de distribution des nanocristaux dans la matrice. Les NCCs sont extraits de sources végétales à travers l'hydrolyse acide (généralement avec de l'acide sulfurique) et ils sont obtenus en suspensions aqueuses, dans lesquelles ils restent stables grâce aux charges négatives des groupes sulfates présents à leur surface. De cette manière, la grande majorité des travaux rencontrés dans la littérature des nanocristaux de cellulose utilise le procédé de coulé-évaporation (*film casting*) pour l'obtention de nanocomposites polymériques, puisqu'il est plus facile de maintenir les NCCs individuels en suspension, une fois que leur séchage tend à induire leur agglomération par l'établissement des ponts hydrogènes. Au fur et à mesure du procédé de fabrication, le film composite est obtenu à partir du moulage d'une solution polymérique suivie de l'évaporation du solvant. Au cas où on utiliserait une matrice polymère non soluble dans l'eau, il est possible de faire un échange de solvant de suspension des NCCs par des cycles répétés de centrifugation et de redispersion, visant à substituer l'eau par le solvant organique adéquat pour la matrice que l'on souhaite utiliser. Ce procédé a l'avantage d'utiliser des quantités extrêmement petites de matériaux et de rendre possible l'utilisation des NCCs pas encore secs, afin de minimiser au maximum la formation des agrégats par l'établissement des ponts d'hydrogène. Ceci constitue un excellent

procédé pour l'étude initiale à l'échelle du laboratoire. Cependant, c'est un procédé difficile à appliquer et à reproduire à des échelles plus importantes. Afin de stimuler l'utilisation des NCCs en tant que renforts des composites polymériques, il est important d'étudier leur application en faisant appel à des procédés couramment utilisés à l'échelle industrielle, telles que l'extrusion et l'injection. Cette nécessité a été impulsée en 2011, après l'annonce de l'ouverture d'une usine de production de NCC par une société canadienne.

A travers la révision bibliographique présentée dans la partie initiale de cette thèse, il est possible de s'apercevoir que les NCCs possèdent des caractéristiques intéressantes, qui leur donnent le potentiel de renforcer des matrices polymères. Néanmoins, il reste beaucoup d'incertitudes quant à l'impact réel de l'ajout de NCCs dans différents polymères et quant à la viabilité de leur utilisation dans des procédés industriels, qui requièrent de hauts taux de cisaillement et de température comme l'extrusion et l'injection. Un autre aspect critique concerne la méthodologie la plus adéquate, capable de rendre possible une bonne dispersion des NCCs ainsi que la bonne compatibilité de ceux-ci avec les matrices polymères moins polaires et de favoriser la formation d'un réseau percolé. Ceci aurait l'avantage d'induire une augmentation des propriétés mécaniques, thermiques et/ou des barrières de ces matrices. Sur ce point, des modifications chimiques superficielles des NCC paraissent être une possible solution et différents types de traitements chimiques ont été étudiés dans la littérature afin d'obtenir de meilleurs résultats.

Notre projet de thèse a pour objectif l'étude de l'influence de l'ajout de nanocristaux de cellulose aux propriétés des films et des pièces injectées aux matrices biodégradables, par l'utilisation de différents types de mélanges et différents types de modifications chimiques des NCCs, afin d'améliorer les propriétés des composites les contenant.

Dans ce but, le poly(acide lactique), PLA, et le poly(butylène adipate-co-téréphtalate)), PBAT, ont été choisis comme matrices car ce sont des polymères biodégradables qui présentent une production commerciale sécurisée et des propriétés bien définies et distinctes. Ce choix permet l'étude

de deux types d'applications telles que les pièces injectées et les films extrudés. De plus, le PLA possède l'avantage de provenir d'une source renouvelable, obtenue à partir de la fermentation de l'amidon de maïs alors que le PBAT provient de sources fossiles.

Les deux polymères peuvent être destinés à différentes finalités allant des emballages plastiques aux applications biomédicales, comme, par exemple les vis orthopédiques (PLA) ou les supports pour l'accroissement cellulaire (PBAT).

Les étapes de notre travail sont schématisées dans le organigramme de la Figure 1 et décrites dans le résumé du texte qui suit. Diverses techniques ont été utilisées pour la caractérisation des nanocristaux de cellulose, de leurs modifications chimiques et des nanocomposites polymériques qui les contiennent. Ces techniques sont détaillées dans la section de Matériaux et Méthodes de la thèse.

Il est important de faire ressortir que le présent doctorat a été réalisé en accord de co-tutelle de thèse entre l'Université de São Carlos (UFSCar), au Brésil, et l'Institut Polytechnique de Grenoble (Grenoble INP), en France. Ainsi, une partie du travail de recherche de ce doctorat a été réalisée dans le département d'Ingénierie de Matériaux (DEMa) de l'UFSCar et l'autre s'est effectuée au Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2) de Grenoble INP et du CNRS.

Deux sources d'extraction des nanocristaux de cellulose ont été sélectionnées: le bois balse et la cellulose microcristalline (CMC).

Différents facteurs ont motivé le choix du bois balse pour l'extraction des NCC. Ceux-ci sont les suivants: l'arbre de balse, *Ochroma Pyramidalis*, se trouve facilement au Brésil et sur d'autres territoires d'Amérique du sud. Grâce à leur rapide accroissement et à leur tolérance à la luminosité, l'ombre générée par leur cime fournit les conditions propices au développement des bois précieux qui poussent moins rapidement, favorisant ainsi le processus de reflorestation et de récupération des zones dégradées. De plus, le balse est un

bois qui possède une teneur en cellulose relativement élevée pour l'extraction des NCCs (entre 50 et 60%). Néanmoins, puisqu'elle possède des teneurs en lignine et en hémicellulose considérables (près de 25 et 19% respectivement), le bois de balsa doit être soumis à un traitement relativement long, constitué de différentes étapes (4 étapes avec NaOH, 2 étapes de blanchissement et d'hydrolyse) pour la digestion de ses composants amorphes et l'obtention de cellulose à l'échelle nanométrique. Ceci finit par amener à un bas rendement d'obtention de NCC_balsa (environ 9%).

D'autre part, la cellulose microcristalline doit être soumise uniquement à l'hydrolyse acide afin d'obtenir des NCC_CMC et possède un rendement d'extraction très supérieur (38%). C'est pour cette raison que la CMC a été choisie comme principale source d'extraction des NCC et l'obtention d'une plus grande quantité de NCC_CMC a rendu possible l'étude de différents types de traitements chimiques dans cette thèse.

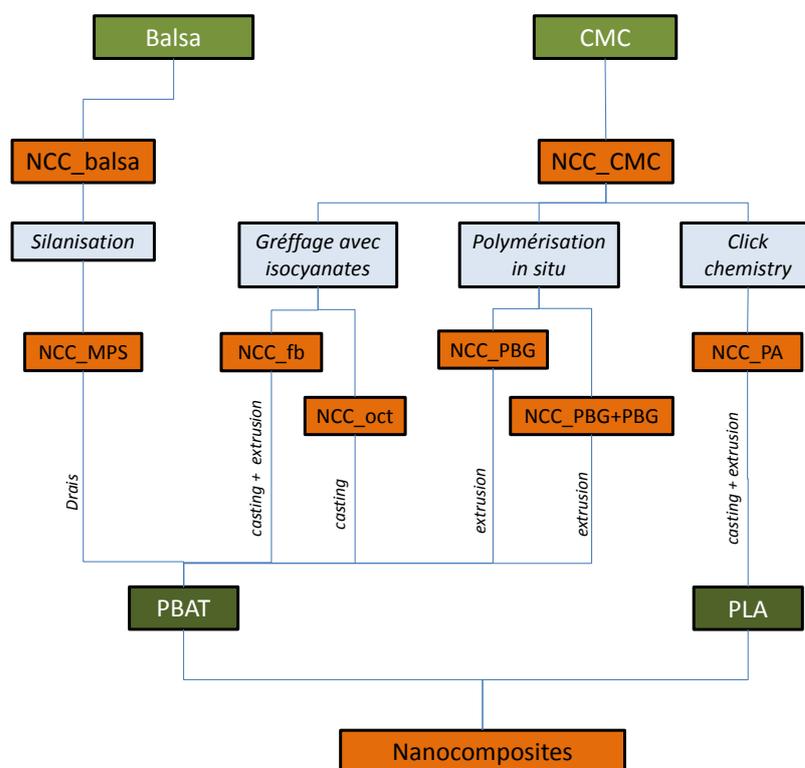


Figure 1 Organigramme représentant la méthodologie suivie pour le travail de thèse.

La matière première sélectionnée ainsi que les conditions utilisées pour l'obtention des NCCs influencent directement la dimension et la structure des nanocristaux obtenus et ces caractéristiques peuvent avoir un impact sur leur capacité à renforcer des matrices polymères. Les NCC_balse présentent un facteur de forme moyen (L/e) de 25, calculé à partir de sa longueur (L) de 176 ± 68 nm et de son épaisseur (e) de 7.5 ± 2.5 nm. Les NCC_CMC, à leur tour, présentent un facteur de forme moyen de 13, déduit de leur longueur de 143 ± 71 nm et de leur épaisseur de 11.0 ± 4.0 nm. Cette différence de facteur de forme des NCC obtenus a amené à une différence de teneur minimale théorique nécessaire pour la formation d'un réseau percolé, qui a été de 6.9% en pourcentage massique pour le NCC_CMC et d'à peine 3.6 m% pour le NCC_balse. Des photographies obtenues par microscopie électronique de transmission (MET) des NCC obtenus à partir des deux sources sont présentées dans la Figure 2.

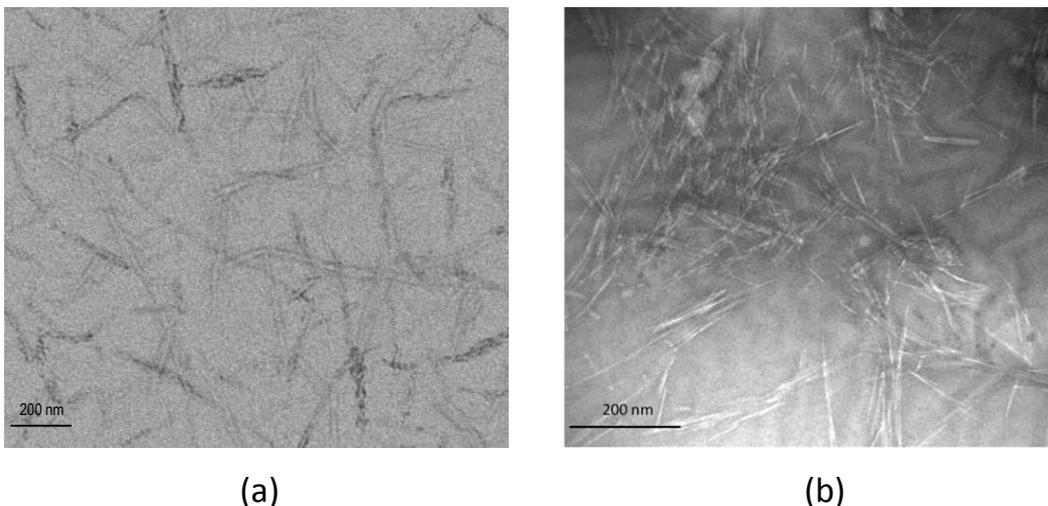


Figure 2 Photographies (MET) du NCC_CMC (a) et du NCC_balse (b).

Les NCC extraits des deux sources présentent des structures cristallines typiques de cellulose de type I et des indices de cristallinité semblables d'environ 85%. La température à laquelle commence la dégradation thermique du NCC_balse (226 °C) a été légèrement supérieure à celle obtenue pour le NCC_CMC (198 °C). Ceci est probablement dû à la différence de teneur des

groupes sulfates présents à leur surface, provenant des différents procédés d'hydrolyse effectués à l'aide d'acide sulfurique.

Les nanocristaux de cellulose extraits de la cellulose microcristalline NCC_CMC ont été soumis à différents traitements chimiques, comme suit :

- Greffage de deux types d'isocyanates, dont l'un aliphatique et l'autre aromatique: l'octadécyl isocyanate (NCC_oct) et le phényl-butyle isocyanate (NCC_fb);
- Greffage de poly(butylène glutarate) en utilisant la technique de la polymérisation *in situ* (NCC_PBG);
- Greffage d'acide polyacrylique grâce à la technique appelée *click chemistry* (NCC_PA).

Les nanocristaux extraits à partir du bois de balse (NCC_balse), de moindre rendement, ont seulement été soumis à un traitement chimique de silanisation avec le γ - methacryloxy-propyle-trimethoxy-silane(NCC_MPS).

Les NCC modifiés ou non ont été ajoutés aux matrices de PBAT ou PLA par procédés de mélanges à partir de solution (*casting*) ou à partir de l'état fondu (extrusion). Un procédé de mélange à l'état fondu a aussi été effectué sur un homogénéisateur de type Drais pour un des systèmes étudiés. Dans cet homogénéisateur, la fusion du polymère a lieu uniquement par réchauffement visqueux induit par la haute vitesse de rotation du rotor de l'homogénéisateur, sans qu'aucune température externe soit fournie au moyen de résistances électriques.

Les nanocomposites ont été caractérisés sous la forme de films ou de pièces injectées. Les films ont été obtenus par *casting*, par thermo-pressurisation des composites extraits, ou par le procédé direct d'extrusion des films plats, en fonction des quantités disponibles pour chaque matériel. A son tour, l'injection des échantillons a été précédée par le mélange des composites par extrusion.

Les résultats de cette thèse, présentés dans la section de “Résultats et Discussions” ont été regroupés dans les systèmes d’études suivants:

- PBAT + NCC_CMC modifié par l’isocyanates;
- PBAT + NCC_CMC greffé avec PBG par polymérisation *in situ*;
- PBAT + NCC_balse silanisé;
- PLA + NCC_CMC modifié à travers la *click chemistry*.

En tous les cas, les composites avec les NCC sans aucun type de modification chimique ont été aussi préparés, pour servir comme référence. Les conclusions principales de chacun des systèmes étudiés sont présentées ci-dessous.

- **Système PBAT + NCC_CMC modifié avec des isocyanates**

Les NCC extraits de la cellulose microcristalline ont été modifiés chimiquement par deux types d’isocyanates, l’un provenant d’une chaîne aliphatique (l’octadécyl isocyanate) et l’autre d’une chaîne aromatique (phényl-butyle isocyanate). Ces modifications ont été confirmées dans les nanocristaux modifiés principalement à travers: i) l’apparition d’un pic à 1704 cm^{-1} correspondant à la liaison uréthane, détecté par spectroscopie infrarouge; ii) la présence de 0.8 % d’azote, identifiée par l’analyse élémentaire; iii) la diminution significative du caractère hydrophile des NCC, donnée par l’augmentation de l’angle de contact de l’eau à leur surface de 59° pour plus de 90° après les modifications. La diffractions aux rayons-X des NCC modifiés a indiqué la préservation de la structure cristalline de cellulose de type I et de son indice de cristallinité autour de 80%, prouvant que la modification chimique a eu lieu essentiellement à la surface des NCCs, sans affecter leur structure interne.

Dans un premier temps, les composites des NCCs sans modification chimique et modifiés par deux types d’isocyanates ont été préparés avec le PBAT comme matrice et en utilisant le procédé *casting*. L’ajout de NCC même sans modification chimique a augmenté le module d’élasticité et la contrainte à

la rupture du PBAT. Les plus grandes augmentations ont été obtenues par l'ajout de NCC modifié avec du phényl-butyle d'isocyanate (NCCfb) qui a eu pour résultat une augmentation du module jusqu'à 120% et de la contrainte à la limite d'élasticité de 40% par rapport au PBAT pur, comme le montre la Figure 3. Cette forte augmentation (en comparaison avec les résultats obtenus pour le NCC modifié par de l'octadécyl isocyanate (NCCoct)) a été la conséquence de la meilleure dispersion des NCCfb et d'une meilleure interaction et compatibilité entre eux et la matrice du PBAT, dûe à l'interaction π - π existant entre les anneaux aromatiques de polymère et les cycles phényles greffés à la surface des NCCs. L'existence de interaction de type π - π a été révélée par l'analyse de spectroscopie Raman. La meilleure dispersion et interaction des NCCfb dans la matrice de PBAT a contribué à la formation d'un réseau rigide de percolation, ce qui a été prouvé par l'analyse rhéologique dynamique des composites.

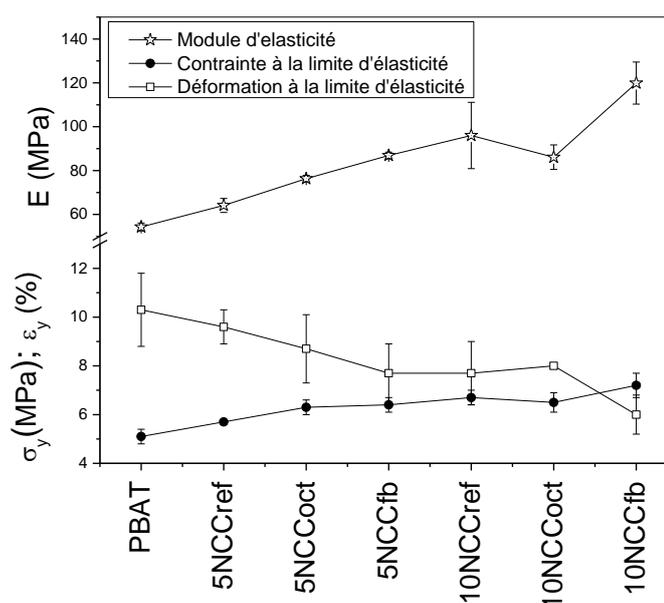


Figure 3 Module d'élasticité (E), contrainte (σ_y) et déformation (ϵ_y) à la limite d'élasticité des films obtenus par *casting*.

En tenant compte des meilleurs résultats obtenus pour les composites contenant du NCCfb, le traitement chimique des NCC avec du phényl-butyle isocyanate a été répété à plus grande échelle pour le procédé avec le PBAT dans une micro-extruder. Après la préparation des composites par extrusion,

les films ont été obtenus par thermo-pressurisation. L'ajout de NCC par extrusion a augmenté le module du PBAT, même si cette augmentation a été moins importante que celle observée dans le cas des films obtenus par *casting*. Cela a probablement été dû à une moins bonne dispersion des NCC mis en procédé d'extrusion, une fois que, pour être utilisés dans ce procédé, ils étaient complètement secs, ce qui a favorisé la formation d'aggrégats, difficilement dispersables dans le polymère fondu de haute viscosité. Dans le cas des composites préparés par *casting* la dispersion des NCC a été meilleure, car les NCCs ont été soumis seulement à un changement de solvant et non jamais subit un séchage complet. Néanmoins, la modification chimique par le phényl-butyle isocyanate a amélioré à l'oeil nu la dispersion des NCC dans le PBAT par le procédé d'extrusion, comme montré dans la Figure 4. En conséquence, la compatibilité entre la nanofibre et la matrice a été améliorée ce qui a amené à une diminution de près de 63% de la valeur de la perméabilité à la vapeur d'eau du PBAT.

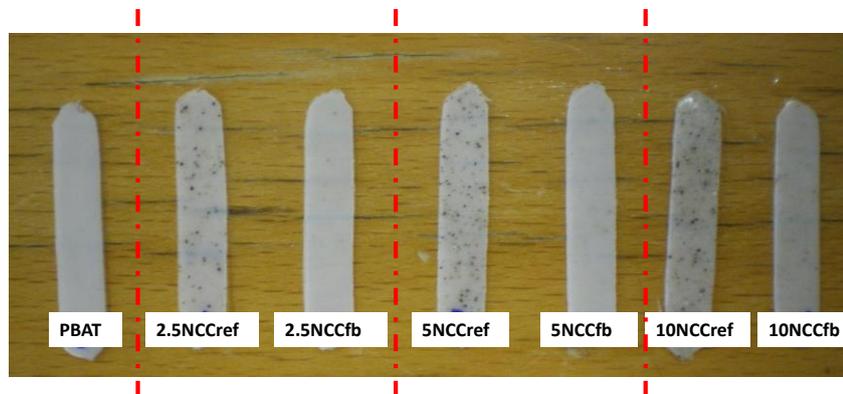


Figure 4 Echantillons obtenus par extrusion et thermo-pressurisation.

Dans des conditions favorables à la biodégradation (essais de biofragmentation), les composites contenant du NCC même après la modification chimique n'ont pas perturbé la biodégradabilité du PBAT, une fois que leur perte de masse a été égale à celle du PBAT original, jusqu'au troisième mois d'essai. A partir du quatrième mois, la biodégradation du composite contenant du NCC non modifié a été plus importante que celle du PBAT, alors que le composite contenant du NCC modifié maintenait les mêmes

niveaux de biodégradation de la matrice pure. Le PBAT est déjà connu comme matériau biodégradable.

- **Système PBAT + NCC_CMC modifié par PGB à travers la polymérisation *in situ***

Les NCCs extraits de la cellulose microcristalline ont été soumis à une réaction de polymérisation *in situ* par greffage du poly(butylène glutarate), PGB. Le PGB a été choisi par greffage au NCC dû à une grande ressemblance (il possède seulement un groupe CH₂ de moins) avec la partie aliphatique du PBAT, qui est constituée du poly(butylène adipate), PBA. La résonance magnétique nucléaire à l'état solide utilisant l'analyse des noyaux de carbone 13 (RMN du ¹³C) a confirmé la greffage d'un oligomère, de faible poids moléculaire, dû au temps court de réaction de polymérisation utilisé (4 h). La greffage de cet oligomère a encore augmenté de 50 °C la température de dégradation du NCC (Table 1) et a diminué son caractère hydrophile, comme le confirme l'essai d'absorption d'eau. Les indices de cristallinité et des structures cristallines de la cellulose type I ont été préservés après le greffage.

Table 1 Température initiale et de dégradation thermique maximale évaluées par TGA.

	T _{initiale} (°C)	T _{max dégradation} (°C)
NCCref	198	297
NCC_PBG	226	344
NCC_PBG+PBG	116	408
PBG milieu	167	410
PBAT	388	411
10NCCref	227	409
10NCC_PBG	248	410
10NCC_PBG+PBG	99	396

Les films composites à base de la matrice de PBAT avec des NCC avant et après la réaction de greffage ont été préparés par extrusion et termo-

pressurisation. À température ambiante, l'addition de 10% (massique) de NCC a augmenté d'environ 50% le module d'élasticité du PBAT mesuré par l'essai de traction et de presque 200% son module de conservation évalué par analyse dynamique-mécanique (DMA), même à 60 °C. Un mélange de PBAT avec du PBG formé en milieu réactionnel et avec 10 m% de NCC greffé a aussi été préparée. Les résultats ont alors indiqué que la matrice de PBAT a été plastifiée par le PBG libre de faible poids moléculaire. Une nouvelle étude avec un temps de réaction de polymérisation plus important serait intéressante pour évaluer les effets du PBG de poids moléculaire plus important greffé au NCC (échantillon NCC_PBG+PBG) et mélangé au PBAT.

- **Système PBAT + NCC_balse silanisé**

Les NCC obtenus à partir du bois de balse ont été soumis à la réaction de silanisation avec le γ -methacryloxy-propyle-trimethoxy-silane (MPS). Ce silane a été choisi parce qu'il possède une fonction d'ester à l'intérieur de sa chaîne aliphatique, qui pourrait lui permettre d'être plus compatible avec la matrice de PBAT. La présence de silane dans les NCC modifiés (NCC_MPS) a été identifiée par spectroscopie de photoélectron aux rayons-X (XPS). Cependant, il n'a pas été possible de vérifier de quelle manière ce silane serait lié à la cellulose, parce que le spectre infrarouge du NCC_MPS a été égal à celui de sa référence sans modification (NCCref).

Pour la préparation des films des composites de PBAT avec des NCCs, avant et après la silanisation, des procédés à plus grande échelle ont été utilisés. Le mélange des composites a été fait grâce à l'homogénéisateur à haute rotation de type Drais et l'obtention des films a eu lieu par le procédé d'extrusion des films plats. Les films obtenus par ce procédé présentent une dispersion de NCC relativement bonne, même si la présence d'agglomérats a encore pu être observée.

Des essais mécaniques de traction des échantillons de ces films ont montré que l'ajout de 3.6 m% de NCCref au PBAT a conduit à une

augmentation de 11% dans le module élastique, sans diminution de la contrainte ni de la déformation à la limite d'élasticité. Il est important de commenter que tous les échantillons ont résisté jusqu'à la limite maximum d'étirement de la machine d'essai de traction sans souffrir de rupture et, pour cela, on a seulement évalué les variables au niveau du point d'élasticité. Dans le cas du composite contenant 3.6 % (massique) des NCCs silanisés, un comportement inverse a été observé, avec une légère diminution au niveau des valeurs du module élastique et de la contrainte à la limite d'élasticité et une augmentation de sa déformation, en comparaison avec le PBAT pur. La diminution de la rigidité du PBAT avec l'ajout du NCC_MPS a été prouvée par l'analyse dynamico-mécanique, comme cela est montré dans la Figure 5, dans laquelle le module de conservation (E') a présenté une chute moyenne de près de 11%, le long d'une bande de fréquence d'oscillation de 0 à 10 Hz. L'addition du NCCref, de son côté, a élevé le E' du PBAT de près de 19%. L'analyse rhéométrique des plaques parallèles des matériaux a démontré que la viscosité du PBAT a augmenté avec l'ajout de NCCref, alors que la valeur de la viscosité du plateau newtonien de l'échantillon NCC_MPS a été plus faible.

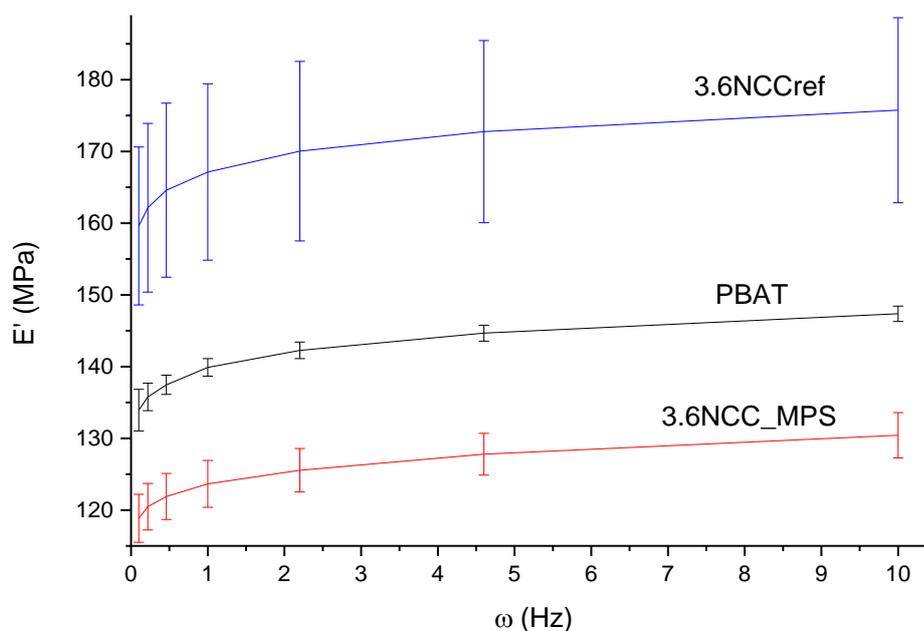


Figure 5 Variation des modules élastiques de conservation (E') en fonction des fréquences de sollicitation de l'échantillon (ω).

Ces résultats ont indiqué que la matrice de PBAT a été plastifiée avec l'ajout de NCC_MPS. Ce comportement est peut-être la conséquence de la présence d'oligomères (siloxanes) formés par la prédominance de la réaction des silanols entre eux (auto-condensation), au lieu de leur réaction avec les hydroxyles des nanocristaux de cellulose, même si on a utilisé des conditions visant à minimiser ces réactions d'auto-condensation (pH acide et des quantités de réactifs ajoutés). Une justification possible est l'existence de peu d'hydroxyles à la surface des NCC disponibles pour la réaction, de manière à ce que les molécules d'eau et d'éthanol présentes, plus petit que les molécules du silanol, ont premièrement atteint les hydroxyles des NCC. Ainsi, une bonne partie des molécules de silanols qui n'ont pas réussi à réagir avec les NCC finissent par s'auto-condenser. Alors, l'effet de l'augmentation de la rigidité provoquée par l'addition des NCC a été compensé par l'effet de plastification de la matrice de PBAT occasioné par la présence de certains oligomères de siloxanes.

- **Système PLA + NCC_CMC soumis à modification avec PA à travers la *click chemistry***

Un procédé chimique en trois étapes visant la greffage des NCC extraits de la cellulose microcristalline avec l'acide polyacrylique (PA) a été réalisé en faisant appel à la *click chemistry*. Ce polymère a été choisi pour deux motifs: i) il a permis l'utilisation d'une voie plus "verte" de réaction chimique, après que les réactions aient pu être réalisées en milieu aqueux, grâce à la solubilité des réactifs et du PA dans eau; ii) le caractère hydrophile du PA est sensible à la variation du pH du milieu, c'est ainsi qu'en pH acide il est nettement faiblement hydrophile alors qu'en pH basique il est très hydrophile. Les polymères sensibles au pH sont des polyélectrolytes ayant dans leur structure des groupes acides ou basiques faibles capables d'accepter ou de libérer des protons en réponses aux changements du pH du milieu. La greffage du PA au NCC avait pour but de transférer aux nanocristaux cette sensibilité au pH et, de cette manière, altérer leur polarité en fonction de l'application prévue.

Entre-temps, la résonance magnétique nucléaire à l'état solide se servant de l'analyse des noyaux de carbone 13 (RMN ^{13}C) a démontré que la réaction de *click chemistry* finale n'a pas très bien fonctionné et que seulement le chaîne aliphatique composée de 4 carbones et d'un groupent alcyne ($-\text{C}\equiv\text{CH}$) a été greffé à la plupart des NCC. Cependant, la modification chimique du NCC a induit à une augmentation de plus de 40 °C de sa température de dégradation thermique et a diminué considérablement son caractère hydrophile, comme le démontre les essai d'absorption d'eau dans les composites, illustré par la Figure 6.

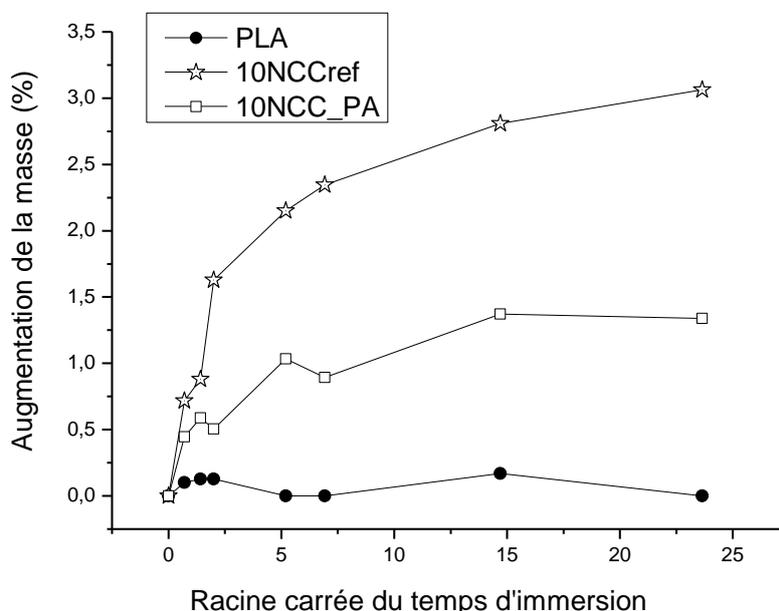


Figura 6 Evolution de l'augmentation de masse des composites causée par l'absorption d'eau en fonction du temps d'immersion.

Les composites de PLA amorphe et de NCC avec et sans modification chimique ont été préparés en utilisant le procédé *casting* et l'extrusion suivi d'un moulage par injection. Ces procédés ont permis l'évaluation de l'influence de l'ajout de NCC au PLA sous la forme de films d'environ 0.2 mm d'épaisseur, obtenus par *casting*, et sous la forme de pièces injectées, ayant une épaisseur de 3.2 mm. L'influence de l'ajout du NCC sur les propriétés mécaniques des films ou pièces injectées de PLA a été similaire. Il y a eu une chute de 10 à

20% des contraintes à la limite d'élasticité et de rupture du PLA avec l'ajout du NCC. La déformation a suivi les mêmes variations. Néanmoins, dans le cas des films obtenus par *casting*, la chute de ces déformations a été bien supérieure, probablement du à l'impact majeur des agglomérats des particules de NCC dans les films ayant une fine épaisseur. En ce qui concerne le module élastique, on a observé une augmentation de 14% avec l'ajout de NCC aux pièces injectées, tandis qu'il n'y a pas eu d'altération de cette propriété des films obtenus par *casting*. Cette augmentation est significative, car le PLA est un polymère de haute rigidité, avec un module de près de 2 GPa, et prouve que les particules rigides de nanocristaux de cellulose peuvent altérer le module élastique même des polymères rigides, à partir du moment où il y a une dispersion et une distribution acceptable. Dans ce cas, ces deux conditions ont été obtenues grâce à l'extrusion.

Quand le PLA est à l'état caoutchoutique, au dessus de sa T_g (60 °C), la présence de particules rigides de NCC cause un impact bien plus important, renforçant le mouvement des chaînes de PLA et soutenant une rigidité considérable même à des températures élevées, comme le montre la Figure 7. L'ajout de 10% (massique) de NCC a prolongé le plateau élastomérique du PLA de plus de 60 °C. La bonne interaction entre les NCC et le PLA à l'état de caoutchoutique (au-dessus de sa T_g) a été aussi prouvée sous cisaillement, par analyse de G' et G'' avec la fréquence, mesurée par un rhéomètre plan-plan.

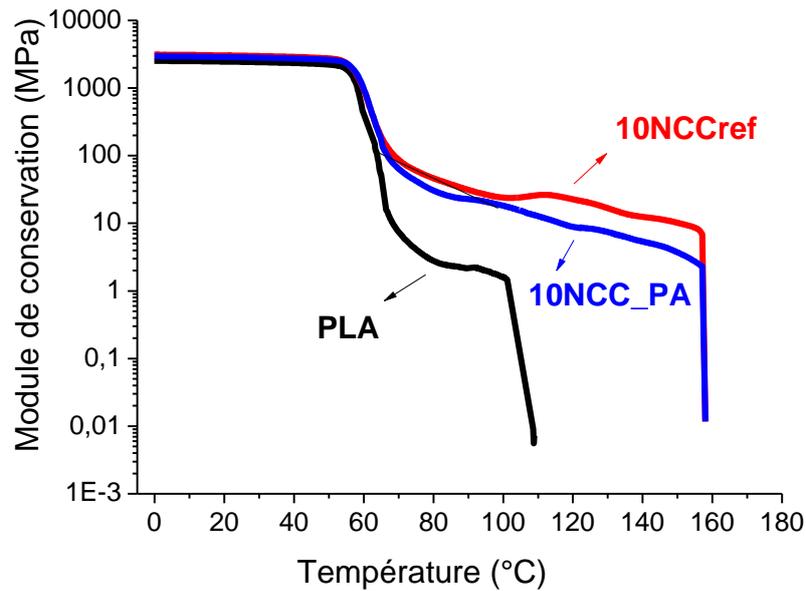


Figura 7 Analyse dynamique-mécanique des composites de PLA.

Néanmoins, la modification chimique des NCC n'a pas instauré de différences dans les résultats des propriétés mécaniques des composites. Le degré de modification chimique appliqué n'a probablement pas été suffisant pour causer des changements perceptibles sur les propriétés mécaniques. Face à ces résultats, nous pensons qu'une modification chimique plus efficace des NCC peut provoquer une meilleure dispersion et distribution de ceux-ci à l'intérieur de la matrice de PLA et promouvoir des améliorations significatives des propriétés mécaniques de ce polymère.

Quand les conditions sont favorables à la biodégradation (essais de biofragmentation), les composites contenant des NCC, même après la modification chimique, n'ont pas compromis la biodégradabilité du PLA, car la perte de masse est égale (jusqu'à 30 jours) ou supérieure à celle observée par le PLA initial, connu comme étant un polymère biodégradable. L'augmentation de la biodégradabilité du PLA par l'ajout de NCC est positive, une fois que la biodégradation n'a lieu que dans des conditions propices, dans différents milieux ambiants favorables à la présence de prolifération de micro-organismes et non pas dans des conditions normales d'utilisation.

Les résultats de ces travaux ont indiqué de bonnes perspectives sur l'utilisation des nanocristaux de cellulose comme renforcement de polymères. De manière générale, le présent travail de doctorat a démontré que les NCC étaient capables d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et de barrières de deux polymères biodégradables largement utilisés dans les applications de films ou de pièces plastiques, le PBAT et le PLA. De plus, les résultats montrent qu'il est possible de modifier la polarité des NCC à travers des modifications chimiques de leur surface afin d'éviter leur agglomération par des liaisons d'hydrogène et de les rendre compatibles avec différentes matrices polymères. Ces modifications chimiques tendent aussi à élever la résistance thermique des NCCs. De cette manière, les procédés à l'échelle industrielle comme l'extrusion et l'injection peuvent être utilisés et fournissent de bons résultats.

RÉSUMÉ

DÉVELOPPEMENT ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES FILMS ET DES PIÈCES INJECTÉES DE NANO-BIOCOMPOSITES DE NANOWHISKER DE CELLULOSE ET DE POLYMÈRES BIODEGRADABLES

Notre travail a pour objectif l'étude de l'influence de l'ajout de nanocristaux de cellulose dans des matrices biodégradables sur leurs propriétés. Des films composites et des pièces injectées ont été préparés et caractérisés. Dans ce but, ont été choisis comme matrices le poly(acide lactique), PLA, et le poly(butylène adipate-co-téréphtalate), PBAT. Deux matières premières d'où des nanocristaux de cellulose ont été extraites ont été sélectionnées : le bois balsa et la cellulose microcristalline (CMC).

En raison du caractère fortement polaire des nanocristaux de cellulose différentes voies de modifications chimiques de la surface de ces particules ont été testées afin d'assurer une bonne dispersion de ceux-ci lorsqu'ils sont ajoutés à des matrices polymères de polarité inférieure. En effet, les approches testées étaient: (a) le greffage de deux types d'isocyanates, dont l'un aliphatique et l'autre aromatique: l'octadécyl isocyanate (NCC_oct) et le phényl-butyle isocyanate (NCC_fb), respectivement; (b) le greffage de poly(butylène glutarate) à travers la technique de polymérisation *in situ* (NCC_PBG); (c) le greffage de l'acide polyacrylique à travers la technique appelée *click chemistry* (NCC_PA); et (d) la silanisation avec le γ -methacryloxy-propyle-triméthoxy-silane(NCC_MPS).

Les NCCs initiaux et modifiés ont été ajoutés aux matrices de PBAT ou du PLA par procédés de mélanges à partir de solution (*casting*) ou à partir de l'état fondu (par extrusion ou en utilisant un homogénéisateur de type Drais).

En général, la modification chimique de la surface de NCC a augmenté la résistance thermique de celui-ci, a diminué son caractère hydrophile et a amélioré la dispersion des NCCs dans les matrices de PLA et PBAT. Cela a provoqué des augmentations encore plus grandes dans les propriétés de ces

polymères, en fonction du type de modification et du procédé de fabrication utilisé.

La caractérisation des nanocomposites a démontré que, en général, l'addition des NCCs a augmenté le module d'élasticité de la matrice et a conservé sa rigidité même à températures relativement élevées. Des niveaux plus élevés de NCC conduisent à de plus grandes augmentations de la rigidité. La perméabilité à la vapeur d'eau de PBAT a été réduite par l'introduction de NCC et n'a pas changé dans le cas du PLA.

Les résultats de ces travaux ont indiqué de bonnes perspectives concernant l'utilisation des nanocristaux de cellulose comme élément de renfort de matrices polymères. De manière générale, le présent travail a démontré que les NCCs étaient capables d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et de barrières du PBAT et du PLA, qui sont deux polymères biodégradables largement utilisés dans les applications de films ou de pièces plastiques. De plus, les résultats montrent qu'il est possible de modifier la polarité des NCC en les soumettant à des modifications chimiques de surface afin d'éviter leur agglomération par la formation de ponts de liaisons hydrogènes et de les rendre compatibles avec différentes matrices polymères. Ces modifications chimiques tendent aussi à élever la résistance thermique des NCCs. De cette manière, les procédés à l'échelle industrielle comme l'extrusion et l'injection peuvent être utilisés et fournissent de bons résultats.

Mots clés: nanocristaux de cellulose; polymères biodégradables; nanocomposites, modification chimique de surface; extrusion; moulage par injection, percolation.

ABSTRACT

PROCESSING AND STUDY OF THE PROPERTIES OF FILMS AND INJECTED PIECES OF NANOBIOCOMPOSITES OF CELLULOSE WHISKERS AND BIODEGRADABLE POLYMERS

This study aimed at evaluating the potential of application of cellulose nanocrystals as reinforcing elements of biodegradable polymeric matrices, in the films and injection molded pieces applications. Two polymeric matrices with different properties were used, namely: poly(butylene adipate-co-terephthalate), PBAT, and poly(lactic acid), PLA. For the extraction of cellulose nanocrystals (NCC), two sources were selected: microcrystalline cellulose (CMC) and balsa wood .

Due to the high polarity of cellulose nanocrystals, different approaches of surface chemical modifications of these particles were tested, in order to ensure their good dispersion when added to polymeric matrices of lower polarity. They were: a) chemical modification with two types of isocyanates, an aliphatic one (octadecyl isocyanate) and an aromatic one (phenylbutyl isocyanate); b) grafting of poly (butylene glutarate) using the *in situ* polymerization technique; c) silanization treatment; and d) grafting of poly(acrylic acid) through *click chemistry* technique.

Modified and unmodified NCCs were processed with PBAT and PLA by *casting* or melt extrusion processing techniques.

In general, the chemical modification of NCC surface increased their thermal resistance, decreased their polarity and improved their dispersion into PLA and PBAT matrices. Some of these treatments, as well as the processing conditions enabled an increase in the overall mechanical properties of the polymers. Thus, the characterization of the nanocomposites showed that NCC addition increased the elastic modulus of the matrix and retained its higher stiffness even under relatively high temperatures. Higher NCC contents led to

larger increases in the stiffness of the ensuing composites. The water vapor permeability of PBAT was also reduced with the introduction of NCC.

This work points out several potential good perspectives for the use of cellulose nanocrystals as reinforcing elements of polymeric matrices. It showed also that it is possible to obtain significant improvements in the polymer properties using the same processing techniques as those used at industrial scale, such as melt extrusion and injection molding.

Key words: cellulose nanocrystals; biodegradable polymers; nanocomposites; chemical surface modification; extrusion; injection molding, percolation.

RESUMO

PROCESSAMENTO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES E PEÇAS INJETADAS DE NANOBIOCOMPÓSITOS DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE E MATRIZES BIODEGRADÁVEIS

O presente estudo de doutorado teve como objetivo avaliar o potencial de aplicação de nanocristais de celulose como reforço em matrizes poliméricas biodegradáveis, em aplicações de filmes ou em peças moldadas por injeção. Duas matrizes poliméricas de diferentes propriedades foram utilizadas para estudo nessas aplicações, sendo elas: poli(butileno adipato-co-tereftalato), PBAT, e poli(ácido láctico), PLA. Foram também selecionadas duas fontes para extração dos nanocristais de celulose (NCC): a celulose microcristalina (CMC) e a madeira balsa.

Devido ao caráter altamente polar dos nanocristais de celulose diferentes rotas de modificações químicas superficiais dessas partículas foram testadas, visando garantir a boa dispersão dos mesmos quando adicionados às matrizes poliméricas de menor polaridade. Foram elas: a) modificação química com dois tipos de isocianatos, sendo um de cadeia alifática (octadecil isocianato) e outro de cadeia aromática (fenilbutil isocianato); b) enxertia do poli(butileno glutarato) através da técnica de polimerização *in situ*; c) tratamento de silanização com γ -metacriloxi-propil-trimetoxi-silano; d) enxertia de poli(ácido acrílico) através da técnica de *click chemistry*.

NCC modificados e não modificados foram processados com PBAT ou PLA através de mistura com o polímero em solução (*casting*) ou no estado fundido (extrusão ou homogeneizador de alta rotação do tipo Drais).

De modo geral, modificações químicas superficiais dos NCC aumentaram a estabilidade térmica dos mesmos, diminuíram sua polaridade e melhoraram a dispersão dos NCC nas matrizes de PBAT ou PLA. Isso fez com que incrementos ainda maiores nas propriedades desses polímeros pudessem ser

alcançados, dependendo do tipo de modificação e do processo de mistura utilizados.

A caracterização dos nanocompósitos obtidos mostrou que a adição de NCC elevou o módulo elástico das matrizes e conservou sua maior rigidez mesmo em temperaturas relativamente elevadas, sendo que maiores teores de NCC levaram a maiores aumentos na rigidez. A permeabilidade a vapor de água do PBAT também foi reduzida com a introdução dos NCC e não foi alterada no caso do PLA.

Os resultados desse trabalho apontaram boas perspectivas no uso dos nanocristais de celulose como reforços de matrizes poliméricas. Também mostraram que é possível obter melhorias nas propriedades de polímeros mesmo através da utilização de processos de maior reprodutibilidade em escala industrial, como extrusão e injeção.

Palavras chave: nanocristais de celulose; polímeros biodegradáveis; nanocompósitos; modificação química superficial; extrusão; moldagem por injeção; percolação.

SUMÁRIO

	Pg
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2. OBJETIVOS	3
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Matriz biodegradável de PLA	6
3.2 Matriz biodegradável de PBAT	9
3.3 Fontes primárias utilizadas para extração dos NCC	10
3.3.1 Balsa	12
3.3.2 Celulose microcristalina (CMC)	13
3.4 Nanocristais de celulose.....	15
3.5 Extração dos nanocristais de celulose	18
3.6 Percolação	23
3.7 Tratamentos químicos	30
3.7.1 Modificação química com isocianatos	31
3.7.2 Enxertia de polímero.....	32
3.7.3 Tratamento de silanização	35
3.7.4 Click chemistry	38
3.8 Compósitos poliméricos com NCC	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 Obtenção dos nanocristais de celulose (NCC)	51
4.1.1 Obtenção de NCC a partir de celulose microcristalina (CMC)	51
4.1.2 Obtenção de NCC a partir de madeira balsa.....	52
4.2 Modificações químicas.....	55
4.2.1 Enxertia de isocianatos	55
4.2.2 Polimerização <i>in situ</i>	56
4.2.3 Silanização.....	59
4.2.4 Click chemistry	61
4.3 Preparação dos nanocompósitos.....	67
4.3.1 Nanocompósitos com matriz de PBAT	67
4.3.2 Nanocompósitos com matriz de PLA	71
4.4 Caracterizações	73
4.4.1 Caracterização da fibra de balsa	73

4.4.2	Caracterização dos nanocristais de celulose	75
4.4.3	Verificação da ocorrência das modificações químicas nos NCC.....	76
4.4.4	Caracterização dos nanocompósitos.....	78
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	85
5.1	Caracterização da madeira balsa.....	85
5.2	Caracterização dos nanocristais de celulose e de suas fontes primárias.....	86
5.2.1	Conclusões sobre os NCC extraídos de diferentes fontes.....	96
5.3	PBAT + NCC_CMC modificado com isocianato.....	97
5.3.1	Caracterização dos NCC modificados com isocianatos e de suas referências	97
5.3.2	Caracterização dos filmes de nanocompósitos obtidos por <i>casting</i>	101
5.3.3	Caracterização dos filmes de nanocompósitos obtidos por extrusão e termoprensagem.....	107
5.3.4	Conclusões sobre o sistema PBAT + NCC_CMC modificado com isocianatos...	116
5.4	PBAT + NCC_CMC enxertado com PBG	118
5.4.1	Caracterização dos NCC enxertados com PBG e de suas referências	119
5.4.2	Caracterização dos filmes de nanocompósitos obtidos por extrusão e termoprensagem.....	123
5.4.3	Conclusões sobre o sistema PBAT + NCC_CMC modificado com PBG por polimerização in situ	130
5.5	PBAT + NCC_balsa silanizado.....	131
5.5.1	Pré-testes de PBAT com NCC_balsa feitos por micro-extrusão	132
5.5.2	Caracterização do NCC_MPS e de sua referência	133
5.5.3	Caracterização dos filmes de nanocompósitos feitos através de mistura em Drais e extrusão de filme plano.....	134
5.6	Conclusões sobre o sistema PBAT + NCC_balsa silanizado	140
5.7	PLA + NCC_CMC modificado através de <i>click chemistry</i>	141
5.7.1	Caracterização dos NCC modificados por <i>click chemistry</i> e de suas referências 142	
5.7.2	Caracterização dos materiais compósitos de PLA + NCC	148
5.7.3	Conclusões sobre o sistema PLA + NCC_CMC submetido à modificação com PA por <i>click chemistry</i>	161
6.	CONCLUSÃO	165
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	167
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	169

ÍNDICE DE TABELAS

	Pg
Tabela 4.1 Siglas dos NCC conforme o tipo de modificação realizada.	66
Tabela 5.1 Determinação de alguns constituintes da madeira balsa.	86
Tabela 5.2 Bandas e atribuições dos espectros de infravermelho [98-100].....	92
Tabela 5.3 Temperaturas de início ($T_{início}$) e de máxima taxa de degradação térmica (T_{max}) dos nanocristais e de suas respectivas fontes primárias obtidas por TGA.	95
Tabela 5.4 Resultados da análise elementar, do grau de substituição (GS), do ângulo de contato (CA), do trabalho de adesão (W_A), e dos índices de cristalinidade (I_c) dos NCC tratados e não tratados.	99
Tabela 5.5 Resultados de DSC das amostras obtidas por <i>casting</i>	102
Tabela 5.6 Inclinações das curvas de G' e G'' versus ω	104
Tabela 5.7 Resultados de DSC das amostras obtidas por extrusão e termoprensagem.	109
Tabela 5.8 Resultados de temperaturas de degradação das amostras extrudadas e termoprensadas obtidos por TGA.	111
Tabela 5.9 Resultados de permeabilidade a vapor de água dos compósitos, apresentados na unidade recomendada pela norma ASTM E96.	114
Tabela 5.10 Perda de massa das amostras de filmes enterradas para ensaio de biofragmentação. O desvio-padrão dos resultados é de 0,40.	115
Tabela 5.11 Resultados de DSC: temperatura de transição vítrea (T_g); temperatura de fusão (T_m); temperatura de início ($T_{c_início}$) e de máximo do pico de cristalização (T_{c_max}); cristalinidade obtida a partir do pico de fusão do primeiro aquecimento (X_c).	124
Tabela 5.12 Temperaturas de início e de máxima taxa de degradação térmica obtidas por TGA.	125
Tabela 5.13 Módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$ das amostras. Os resultados entre parêntesis indicam o aumento (+) ou a diminuição (-) do E' em relação ao PBAT puro.	129
Tabela 5.14 Resultados obtidos do ensaio de absorção de água. O desvio padrão médio é de 0,1.	129
Tabela 5.15 Porcentagem atômica de cada elemento encontrada nas superfícies das respectivas amostras.	133
Tabela 5.16 Resultados de DSC: temperatura de transição vítrea (T_g); temperatura de fusão (T_m); temperatura de início ($T_{c_início}$) e de máximo do pico de cristalização (T_{c_max}); cristalinidade obtida a partir do pico de fusão do primeiro aquecimento (X_c).	136
Tabela 5.17 Temperaturas de início de degradação térmica ($T_{início}$) e de máxima taxa de degradação (T_{max}) dos filmes medidas por TGA.	136
Tabela 5.18 Proporções encontradas de oxigênio e de carbono, em suas diferentes formas químicas, nas amostras analisadas por XPS. As porcentagens atômicas correspondentes estão entre parêntesis.	145
Tabela 5.19 Temperaturas de início de degradação térmica ($T_{início}$) e de máxima taxa de degradação (T_{max}) dos corpos de prova injetados.	151
Tabela 5.20 Módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$ das amostras. Os resultados entre parêntesis indicam o aumento (+) do E' em relação ao PLA puro.	155
Tabela 5.21 Inclinações das curvas de G' e G'' versus ω	157

Tabela 5.22 Perda de massa das amostras de filmes enterrados para ensaio de biofragmentação. O desvio-padrão dos resultados é de 0,40.	158
Tabela 5.23 Resultados obtidos do ensaio de absorção de água. O desvio padrão médio é de 0,1.....	160

ÍNDICE DE FIGURAS

Pg

Figura 3.1 Estrutura química do PLA [21].....	7
Figura 3.2 Isômeros do ácido láctico [22]: (a) L-ácido láctico e (b) D-ácido láctico.....	7
Figura 3.3 Dímeros cíclicos do ácido láctico [22]: (a) D,D-lactídeo; (b) L,L-lactídeo; (c) D,L-lactídeo.....	8
Figura 3.4 Estrutura química do PBAT.	9
Figura 3.5 Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV refere-se à fibra de Eucalipto [30].	10
Figura 3.6 Estruturas químicas da xilose (a) e do ácido glucurônico (b).....	11
Figura 3.7 Representação de uma estrutura proposta para a lignina.	12
Figura 3.8 Foto de árvores de balsa [35].....	13
Figura 3.9 Cadeia molecular da celulose [32].	14
Figura 3.10 Esquema da formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias da celulose, inter e intramolecularmente.	14
Figura 3.11 Estruturas propostas para a celulose nativa: (a) triclínica I_{α} ($a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$) e (b) monoclínica I_{β} ($a \neq b \neq c$ e $\alpha = \beta = \pi/2 \neq \gamma$) [37].	15
Figura 3.12 Morfologia do NCC obtidos de rami [12].	16
Figura 3.13 Estrutura nemática quiral dos NCC mostrando a distribuição helicoidal ao longo de um eixo colestérico [43].....	17
Figura 3.14 Presença de grupos sulfato na superfície dos NCC devido à hidrólise com ácido sulfúrico [43].	20
Figura 3.15 Relação entre tamanho dos NCC e tempo de hidrólise com ácido sulfúrico a 45 °C. Os comprimentos dos NCC foram medidos através de espectroscopia de correlação de fótons [47].	21
Figura 3.16 Variação do módulo de cisalhamento (G) em função da temperatura de compósitos de látex reforçados com teores de 1 a 14 m% de <i>nanowhiskers</i> de tunicado [51].	25
Figura 3.17 Evolução da fração volumétrica limite de percolação com a razão de aspecto de fibras aleatoriamente distribuídas [49].	26
Figura 3.18 Modelo criado por Ouali <i>et al.</i> [50] que pode explicar as diferentes contribuições responsáveis pelo reforço mecânico existente em nanocompósitos poliméricos com NCC. Essas contribuições são dadas por: nanocristais de celulose individuais (R), matriz polimérica (S) e pela fração volumétrica da rede percolada formada (ψ).	27
Figura 3.19 Variações típicas de G' e G'' com a frequência para polímeros fundidos [53].	28
Figura 3.20 Esquema da resposta reológica de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ em função do teor de reforço na matriz.	29
Figura 3.21 Formação da ligação uretana resultante da interação entre a função isocianato e o grupo hidroxila.	31
Figura 3.22 Representação esquemática da distribuição das longas cadeias alifáticas de octadecil isocianato na superfície das microfibrilas de celulose.	32
Figura 3.23 Representação esquemática dos procedimentos de <i>grafting onto</i> e <i>grafting from</i> , para enxertia de polímeros em cadeias de celulose. Figura adaptada da referência [46].	33

Figura 3.24 Enxertia e polimerização por abertura de anel dos monômeros ϵ -CL ($C_6H_{10}O_2$) ou L-LA ($C_6H_8O_4$) nas cadeias de celulose [57].....	34
Figura 3.25 Hidrólise do silano. R' representa uma cadeia carbônica genérica [61].	35
Figura 3.26 Esquema da reação dos polisiloxanos com a celulose [63].....	36
Figura 3.27 Ciclo-adição entre azidas e alquinos catalisada por cobre. R e R' representam cadeias carbônicas [77].	39
Figura 4.1 Fluxograma representando a metodologia seguida no trabalho de doutorado.....	51
Figura 4.2 Etapas do processo de obtenção de NCC a partir de CMC (foto à direita).	52
Figura 4.3 Etapas do processo de obtenção de NCC a partir da madeira balsa. As fotos representam as ripas de madeira balsa (a); e o estado da balsa após a moagem (b); após as quatro etapas de polpação (c) e após as duas etapas de branqueamento (d).....	53
Figura 4.4 Foto do sistema montado para a reação do NCC com os isocianatos.	56
Figura 4.5 Reação da celulose com as moléculas de octadecil isocianato (a) e fenilbutil isocianato (b).	56
Figura 4.6 Esquema do sistema utilizado para a reação de enxertia do NCC via polimerização <i>in situ</i> , mostrando como ficou o posicionamento da água e do tolueno na coluna do <i>Dean Stark</i>	57
Figura 4.7 Esquema da reação enxertia de NCC com PBG por polimerização <i>in situ</i>	59
Figura 4.8 Estrutura química do γ -metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (MPS).	59
Figura 4.9 Esquemas das reações ocorridas durante o processo de silanização do NCC. Figura adaptada de Xie <i>et al.</i> [61]	61
Figura 4.10 Esquema da reação em três etapas de modificação química do NCC por <i>click chemistry</i>	63
Figura 4.11 Foto do funil de separação utilizado para retirada do composto azido não reagido da solução tampão com NCC antes da reação de <i>click chemistry</i>	65
Figura 4.12 Processos utilizados e compósitos resultantes da adição do NCC com diferentes tipos de tratamentos químicos à matriz de PBAT.	67
Figura 4.13 Foto da micro-extrusora vertical DSM e detalhe da dupla-rosca cônica com sistema de recirculação.	69
Figura 4.14 Foto mostrando o detalhe do rotor do misturador de alta rotação do tipo Drais... 70	
Figura 4.15 Processos utilizados e compósitos resultantes da adição do NCC com ou sem modificação química à matriz de PLA.	71
Figura 4.16 Fotos mostrando a extrusora (a); o reservatório utilizado para transporte da massa extrudada até a injetora (b); a injetora (c) e o molde (d).	72
Figura 4.17 Sistema de destilação usado para determinação do teor de pentosana presente na balsa.	74
Figura 4.18 Foto da preparação da amostra utilizada no ensaio de permeabilidade a vapor de água.	82
Figura 4.19 Sistema utilizado para ensaio de biofragmentação das amostras.	84
Figura 5.1 Fotografia feita em MEV da estrutura da madeira balsa.	86
Figura 5.2 Fotografias da suspensão aquosa de NCC_CMC (a) e do filme de NCC (b) observados entre lentes polarizadoras.....	87
Figura 5.3 Fotografias de MET dos NCC_CMC (a) e dos NCC_balsa (b).	88

Figura 5.4 Micrografia (a) e distribuição de espessura (b), obtidas por AFM; distribuição de comprimentos (c) e de larguras (d) dos NCC_CMC, obtidas a partir de análise em fotografias de MET.	89
Figura 5.5 Distribuição de comprimentos (a) e de larguras (b) dos NCC_balsa, obtidas a partir de análise em fotografias de MET.....	89
Figura 5.6 Difractogramas de raios-X dos NCC e de suas respectivas fontes primárias, com indicação dos picos cristalinos e seus planos cristalográficos (índices de Miller).	90
Figura 5.7 Espectros de FTIR da balsa e do nanocristal de celulose adquirido a partir dela (NCC_balsa).	92
Figura 5.8 Curvas de perda de massa (curvas contínuas) e da derivada da perda de massa (curvas tracejadas) dos nanocristais de celulose e de suas fontes primárias.....	94
Figura 5.9 FTIR dos nanocristais de celulose antes (NCCref) e após a modificação química com fenilbutil isocianato (NCCfb) e octadecil isocianato (NCCoct).	98
Figura 5.10 (a) Evolução dos ângulos de contato (pontos preenchidos) e dos volumes da gota de água (pontos não preenchidos) em função do tempo; (b) Fotografias da gota de água na superfície dos NCC após 20 s de análise.	100
Figura 5.11 Difractogramas de raios-X dos NCC tratados com isocianatos, com indicação dos índices de Miller dos respectivos planos cristalográficos.	101
Figura 5.12 Módulo de armazenamento (G' ; pontos preenchidos) e módulo de perda (G'' ; pontos não preenchidos) em função da frequência angular (ω).	103
Figura 5.13 Esquema da estrutura molecular dos compósitos de PBAT com NCCfb.	105
Figura 5.14 Espectros Raman das amostras destacando a banda aromática em torno de 1000 cm^{-1} presente nas amostras com NCCfb.	106
Figura 5.15 Módulo elástico (E), tensão no escoamento (σ_y) e deformação no escoamento (ϵ_y) dos filmes obtidos por <i>casting</i>	107
Figura 5.16 Fotografias das amostras extrudadas e prensadas utilizadas no ensaio de tração.	109
Figura 5.17 Módulo elástico (E), tensão no escoamento (σ_y) e deformação no escoamento (ϵ_y) dos filmes obtidos por extrusão e termoprensagem.....	112
Figura 5.18 Fotos dos filmes ao longo do ensaio de biofragmentação.	116
Figura 5.19 FTIR dos nanocristais de celulose não modificados (NCCref); enxertados com PBG (NCC_PBG); enxertados e precipitados com PBG livre (NCC_PBG+PBG) e do PBG livre isolado do meio reacional.	120
Figura 5.20 RMN ^{13}C do (a) NCC grafitizado com o anidrido glutárico (NCC_AG); e do (b) NCC grafitizado com o poli(butileno glutarato) (NCC_PBG), com indicação dos respectivos picos.	121
Figura 5.21 Difractograma de raios-X do NCC antes e após a enxertia de PBG.	122
Figura 5.22 Imagens de MEV do compósito 10NCC_PBG+PBG antes (a) e após (b) o tratamento com acetona.....	124
Figura 5.23 Módulo elástico (E), tensão no escoamento (σ_y) e deformação no escoamento (ϵ_y) dos filmes obtidos por extrusão e termoprensagem.....	127
Figura 5.24 Curvas do módulo de armazenamento (E'), do módulo de perda (E'') e de $\tan \delta$ em função da temperatura, para o PBAT extrudado puro. As setas indicam as transições térmicas discutidas.	128

Figura 5.25 Curvas do modulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura.	128
Figura 5.26 Aumento do peso devido à absorção de água ao longo de 5 semanas de imersão.	130
Figura 5.27 Módulo elástico (E), tensão no escoamento (σ_y) e deformação no escoamento (ϵ_y) dos filmes obtidos no pré-teste por extrusão e termoprensagem.	132
Figura 5.28 Amostras de filmes de PBAT puro (a); com 3.6 m% NCCref (b) e com 3.6 NCC_MPS (c), obtidos por extrusão de filme plano.	134
Figura 5.29 Imagens de MET do compósito de PBAT com 3,6 m% de NCC antes e após o tratamento de silanização.	135
Figura 5.30 Módulo elástico (E), tensão no escoamento (σ_y) e deformação no escoamento (ϵ_y) dos filmes obtidos por extrusão de filme plano após mistura feita em Drais.	137
Figura 5.31 Curvas E' x ω para as três distintas amostras, com os desvios padrão correspondentes.	139
Figura 5.32 Curvas $\eta \times \dot{\gamma}$ para as três distintas amostras.	140
Figura 5.33 Espectros de FTIR do (a) NCC modificado com radical alquino (NCC_alquino) e do (b) PA modificado com radical azida (PA-N ₃), em relação a seus respectivos materiais de partida.	143
Figura 5.34 Espectros de FTIR do NCC de partida (NCCref), do NCC modificado com radical alquino (NCC_alquino) e após a reação de <i>click chemistry</i> (NCC_PA).	144
Figura 5.35 Detalhe das curvas de XPS na região do pico de nitrogênio.	144
Figura 5.36 Deconvolução dos picos do carbono 1s para as amostras NCCref e NCC_PA.	145
Figura 5.37 RMN ¹³ C da amostra NCC_PA.	147
Figura 5.38 Esquema da molécula resultante da reação de <i>click chemistry</i> entre o NCC-C≡C e o PA-N ₃	148
Figura 5.39 Curva do compósito 10NCCref_ext representando o comportamento típico em DSC de todas as amostras de PLA, com ou sem NCC.	150
Figura 5.40 Filmes obtidos por <i>casting</i> (a); e corpos de prova injetados obtidos a partir da mistura feita por extrusão (b).	151
Figura 5.41 Curva de perda de massa com a temperatura dos corpos de prova injetados, evidenciando a menor estabilidade térmica do compósito com NCC não modificado (10NCCref_ext).	152
Figura 5.42 Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração dos filmes preparados por <i>casting</i> (a) e dos corpos de prova injetados a partir dos compósitos extrudados (b).	153
Figura 5.43 Curvas da variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, obtidas na análise em DMA.	155
Figura 5.44 Módulo de armazenamento (G'; pontos preenchidos) e modulo de perda (G''; pontos não preenchidos) em função da frequência.	156
Figura 5.45 Fotos das amostras ao longo do ensaio de biofragmentação.	158
Figura 5.46 Evolução do aumento de massa dos compósitos causado pela absorção de água em função do tempo de imersão (5 semanas).	161

PUBLICAÇÕES

- MORELLI, C.L.; MARCONCINI, J.M.; PEREIRA, F.V.; BRETAS, R.E.S.; BRANCIFORTI, M.C. Extraction and Characterization of Cellulose Nanowhiskers from Balsa Wood. *Macromolecular Symposia*. **2012**. 319, 191–195.

- MORELLI, C.L.; BELGACEM, M.N.; BRANCIFORTI, M.C.; BRETAS, R.E.S.; BRAS, J. Biomimetic approach to improve PBAT biodegradable film properties through the incorporation of grafted cellulose nanocrystals. **2014**. *Submitted to Biomacromolecules*.

- MORELLI, C.L.; BELGACEM, M.N.; BRANCIFORTI, M.C.; BROCHIER-SALON, M.C.; BRAS, J.; BRETAS, R.E.S. Extrusion and characterization of nanocomposites of PBAT and cellulose nanocrystals modified by in situ polymerization. **2014**. *To be submitted*.

- MORELLI, C.L.; MAHROUS, M.; BELGACEM, M.N.; BRANCIFORTI, M.C.; BRETAS, R.E.S.; BRAS, J. Natural copaiba oil as antibacterial agent for plastic and paper packagings. **2014**. *Submitted to Industrial Crops and Products*.

- BELLANI, C.F.; MORELLI, C.L.; FERRAND, A.; BENKIRANE-JESSEL, N.; BRETAS, R.E.S.; BRANCIFORTI, M.C.. Osteoblast growth in PBAT and PCL films reinforced with cellulose nanocrystals. **2014**. *Submitted to Materials Letters*.

- MORELLI, C.L.; MARCONCINI, J.M.; PEREIRA, F.V.; BRETAS, R. E. S.; BRANCIFORTI, M.C. Extração e caracterização de nanocristais de celulose obtidos da madeira balsa. Oral. In: 11° CBPol, Julho **2011**, Campos do Jordão, Brasil.

- MORELLI, C.L.; BRANCIFORTI, M.C.; BRETAS, R. E. S.; BRAS, J.; BELGACEM, M.N. Nanocomposites of biodegradable polymer matrix and chemical modified cellulose nanocrystals. Poster. In: 41° Colóquio GFP, Novembro **2012**, Grenoble, França.

- MORELLI, C.L.; BELGACEM, M.N.; BRANCIFORTI, M.C.; BRETAS, R. E. S.; BRAS, J.; Paper and plastic packagings with antibacterial properties. Poster. In: 41° Colóquio GFP, Novembro **2012**, Grenoble, França.

- MORELLI, C.L.; BELGACEM, M.N.; BRANCIFORTI, M.C.; BRETAS, R.E.S.; TORREZAN, T.; BRAS, J. Chemical modification of cellulose nanocrystals for biodegradable composite with PBAT. Poster. In: American Chemical Society Conference, CELL Division. Março **2013**, Orlando, EUA.

- MORELLI, C.L.; BELGACEM, M.N.; BRANCIFORTI, M.C.; BRETAS, R. E. S.; BRAS, J.; Biodegradable polymers reinforced with chemically modified cellulose nanocrystals. Poster. In: Encontro de Ciência e Engenharia de Materiais, Novembro **2013**, São Carlos, Brasil.

- MORELLI, C.L.; BRAS, J.; BELGACEM, M.N.; BRANCIFORTI, M.C.; BRETAS, R. E. S. Melt extrusion of PBAT with cellulose nanocrystals modified by in situ polymerization. Poster. In: 30th Polymer Processing Society Conference, June **2014**, USA, accepted.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A crescente demanda de mercado por produtos de menor impacto ambiental tem feito crescer as pesquisas sobre os polímeros biodegradáveis voltados ao desenvolvimento de produtos e embalagens plásticas [1-3]. Visando o aprimoramento de algumas de suas propriedades e/ou barateamento do custo final, sem comprometimento da biodegradabilidade, fibras vegetais têm sido adicionadas há algum tempo como reforços dessas matrizes poliméricas. Com o advento da nanotecnologia e aprofundamento de pesquisas nessa área, estudos têm demonstrado que a utilização de reforços em escala nanométrica pode levar a um incremento significativo de propriedades mesmo através da utilização de baixos teores desse reforço [3,4].

As características de biodegradabilidade e dimensão nanométrica dos nanocristais de celulose (NCC), também conhecidos como *nanowhiskers*, aliadas ao alto módulo elástico próximo de 140 GPa [5,6] previsto para os mesmos, fez com que esses nanocristais passassem a ser considerados como potenciais reforços para matrizes poliméricas, a partir da década de 90. Como os NCC são obtidos em forma de suspensão aquosa, onde eles ficam bem dispersos, a grande maioria dos estudos foi feita em filmes poliméricos reforçados obtidos através de *casting* seguido de evaporação do solvente [7-12].

O presente trabalho de doutorado visa estudar a incorporação dos NCC em matrizes poliméricas através de técnicas de produção de escala industrial, como extrusão e injeção, objetivando avaliar o potencial de aplicação dos nanocristais como reforços de matrizes poliméricas em maior escala. Para isso foram escolhidos como matrizes o poli(ácido láctico) (PLA) e o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), por serem polímeros biodegradáveis que apresentam produção comercial assegurada e propriedades bem definidas e distintas entre si, a ponto de permitir o estudo em dois processos de aplicação diferenciados como injeção e extrusão de filme plano.

Considerando que os NCC são altamente polares e têm forte tendência de aglomeração, modificações químicas superficiais são necessárias para

garantir a boa dispersão dos mesmos nas matrizes de PLA e PBAT, de menor polaridade. As modificações testadas no presente trabalho foram: a) modificação química com dois tipos de isocianatos, sendo um de cadeia alifática (octadecil isocianato) e outro de cadeia aromática (fenilbutil isocianato); b) enxertia do poli(butileno glutarato) através da técnica de polimerização *in situ*; c) tratamento de silanização com γ -metacriloxi-propil-trimetoxi-silano; d) enxertia de poli(ácido acrílico) através da técnica de *click chemistry*.

É válido comentar que foi feito um acordo de co-tutela para a tese em questão entre a Universidade Federal de São Carlos e a Universidade de Grenoble. Sendo assim, parte do trabalho foi desenvolvida no laboratório LGP2 do Instituto Politécnico de Grenoble, na França, e parte foi desenvolvida no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, no Brasil.

2. OBJETIVOS

O presente estudo de doutorado teve como objetivo avaliar o potencial de aplicação de nanocristais de celulose como reforço nas matrizes poliméricas biodegradáveis de poli(butileno adipato-co-tereftalato), PBAT, e de poli(ácido láctico), PLA, em aplicações de filmes ou em peças moldadas por injeção.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Compósitos são materiais heterogêneos multifásicos, formados por, pelo menos, uma fase contínua e uma descontínua [13]. No caso de compósitos poliméricos, a fase contínua é um polímero responsável pela transferência de esforços e é denominada de matriz polimérica. A fase descontínua é chamada de reforço ou carga.

Nanocompósitos são definidos como compósitos constituídos por reforços ou cargas que possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, ou seja, de 10^{-9} metros. Segundo Siqueira, Bras e Dufresne [14], a definição de biocompósitos pode envolver tanto reforços quanto matrizes poliméricas provenientes de fontes naturais. Bionanocompósitos seriam, portanto, compostos que caberiam nas duas definições descritas acima. Sendo assim, o termo bionanocompósito poderia ser empregado tanto para matrizes poliméricas provenientes do petróleo, como o PBAT, porém reforçadas com nanocargas naturais como os nanocristais de celulose, quanto para matrizes poliméricas provenientes de fontes naturais (biopolímeros), como o PLA, porém reforçadas com cargas inorgânicas como as nanoargilas [14]. Polímeros provenientes de fontes renováveis surgem como uma alternativa de menor impacto ambiental em comparação àqueles dependentes da exploração do petróleo.

No entanto, para outros autores, o termo biopolímero pode designar polímeros biodegradáveis [15] e, portanto, biocompósitos seriam compósitos biodegradáveis. Segundo a ASTM 6400-04, plásticos biodegradáveis podem ser definidos como plásticos que são degradados a partir da ação de microorganismos naturais, como bactérias, fungos e algas. Porém, para que a biodegradação ocorra devem existir condições adequadas para o crescimento de microorganismos, tais como presença de água e de nutrientes minerais, temperatura entre 20-60 °C e pH entre 5 e 8. A velocidade de crescimento da colônia de microorganismos determina a velocidade com a qual o material será biodegradado [16]. Estudos mostraram que até mesmo materiais altamente biodegradáveis, tais como legumes, carne e papel podem apresentar

degradação pequena mesmo após 20 anos em aterros sanitários, devido à ausência de água e oxigênio [17]. No caso de polímeros biodegradáveis sintéticos, como os utilizados nesse trabalho, a biodegradação geralmente é precedida pela diminuição do peso molecular ocasionada por fatores abióticos (sol, calor, umidade, etc). Segundo Mei e Mariani [18], essa degradação inicial deve gerar subprodutos com peso molecular da ordem de 1000 g.mol^{-1} , que podem ser então digeridos por microorganismos.

Existem muitas aplicações de polímeros nas quais a biodegradabilidade é uma característica desejada, tais quais: encapsulamento de sementes, liberação controlada de defensivos agrícolas, recobrimento de plantações (*mulch films*), contenção de encostas para evitar erosão, embalagens descartáveis, sacos de lixo, fraldas descartáveis, absorventes íntimos femininos, etc [16]. Aplicações biomédicas também são previstas, uma vez que materiais biodegradáveis são susceptíveis à bioabsorção pelo corpo humano, em aplicações como implantes, por exemplo. Isso faz com que não seja necessária cirurgia posterior para remoção do implante após regeneração do organismo. Um exemplo disso é o uso de suturas ou de parafusos ortopédicos completamente reabsorvíveis pelo corpo. Outro exemplo é o uso desses polímeros como suporte para crescimento celular (*scaffolds*) ou para liberação controlada de medicamentos.

As matrizes biodegradáveis estudadas no presente projeto de doutorado foram o poli(ácido láctico), PLA, e o poli(butileno adipato-co-tereftalato), PBAT. Além da biodegradabilidade, essas matrizes foram escolhidas devido a suas propriedades mecânicas e térmicas e à disponibilidade comercial das mesmas.

3.1 Matriz biodegradável de PLA

Polilactatos (Figura 3.1) são poliésteres alifáticos obtidos por polimerização a partir do ácido láctico (ácido 2-hidróxiopropanóico), que pode ser encontrado na forma de dois isômeros óticos: o L-ácido láctico e o D-ácido láctico [19]. Os ácidos lácticos são obtidos geralmente através da fermentação

bacteriana do amido de milho e a síntese do PLA envolve a condensação do ácido láctico em lactídeo (dímero cíclico do ácido láctico), seguida da polimerização por abertura de anel para produzir polímeros de alto peso molecular [20]. Dependendo do tipo de bactéria utilizada no processo de fermentação será obtido o L-ácido láctico, o D-ácido láctico ou uma mistura desses dois tipos de estereoisômeros, apresentados na Figura 3.2. A reação de condensação entre diferentes isômeros de ácido láctico levará à formação de uma das três formas de lactídeo, apresentadas na Figura 3.3.

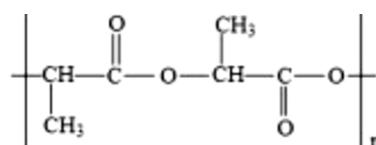


Figura 3.1 Estrutura química do PLA [21].

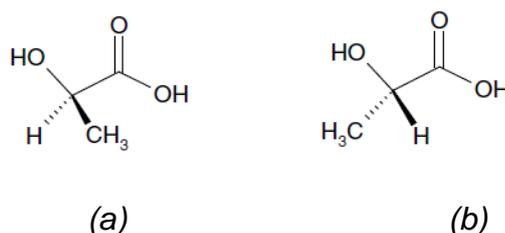


Figura 3.2 Isômeros do ácido láctico [22]: (a) L-ácido láctico e (b) D-ácido láctico.

Ou seja, o poli(ácido láctico) é um polímero obtido sinteticamente a partir de monômeros naturais e, por isso, além da biodegradabilidade, tem o apelo de ser proveniente de fontes renováveis. As propriedades do PLA são diretamente dependentes de sua estrutura molecular, que, por sua vez, é ditada pela combinação de isômeros óticos utilizada em seu processo de polimerização. Altos teores de L,L-lactídeo levam à formação de polímeros cristalinos, enquanto que polímeros obtidos a partir de altos teores de D,D-lactídeo são mais amorfos.

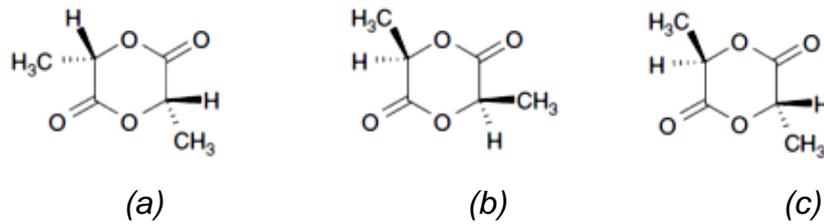


Figura 3.3 Dímeros cíclicos do ácido láctico [22]: (a) D,D-lactídeo; (b) L,L-lactídeo; (c) D,L-lactídeo.

A temperatura de fusão do PLA varia entre 130 e 180 °C, fazendo com que seja uma das matrizes indicadas para adição de fibras vegetais, que tendem a resistir termicamente até cerca de 200 °C. Sua transparência e sua compostabilidade fazem com que seja um dos polímeros biodegradáveis mais cotados para aplicação em embalagens e produtos descartáveis [23]. Devido a sua biocompatibilidade [17, 24], é também muito utilizado em aplicações médicas de suturas, implantes e fixações ósseas (como placas e parafusos ortopédicos). No entanto, é susceptível à hidrólise e tem custo de cerca de US\$ 4,00/kg, ainda elevado se comparado aos plásticos convencionais utilizados no ramo de embalagens. A capacidade mundial de produção do PLA gira em torno de 180.000 ton/ano [25].

Embora o PLA tenha módulo e resistência à tração comparáveis aos dos polímeros derivados do petróleo, ele tem resistências térmica e ao impacto menores, além de custo mais elevado e piores propriedades de barreira a gases e a vapor d'água [7]. Para aprimorar as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira do PLA, visando ampliar sua gama de aplicação, reforços podem ser incorporados. Com o intuito de não afetar significativamente a biodegradabilidade do polímero, os nanocristais de celulose surgem como potenciais reforços para modificação das propriedades originais do PLA.

3.2 Matriz biodegradável de PBAT

O poli(butileno adipato-co-tereftalato) é voltado a aplicação de filmes. Sabe-se que os *grades* de PBAT comerciais são modificados, possivelmente, com componentes adicionais a fim de melhorar sua processabilidade em extrusão. O PBAT (Figura 3.4) é um copoliéster estatístico obtido por meio de ácido tereftálico, 1,4-butanodiol e ácido adípico. Desta forma, embora seja biodegradável, é um polímero sintético adquirido a partir de derivados do petróleo. De modo geral, poliésteres alifáticos possuem propriedades mecânicas e térmicas limitadas, enquanto que poliésteres com anéis aromáticos têm propriedades superiores, porém taxa de biodegradabilidade muito inferior [26]. Assim, a estrutura do PBAT permite balancear biodegradabilidade, propriedades mecânicas e processabilidade.

O PBAT é um polímero flexível e de alta tenacidade e, devido às suas características e biodegradabilidade, constitui uma forte alternativa para o mercado de embalagens plásticas descartáveis, podendo ser processado em equipamentos convencionais desenvolvidos para polietileno de baixa densidade. Tem sido também explorado em aplicações biomédicas, como, por exemplo, suporte para crescimento celular [27,28].

Além disso, possui alta resistência à umidade e boa estabilidade térmica, além de ponto de fusão na faixa de 120 °C, favorecendo a incorporação dos nanocristais de celulose sem degradação significativa. No entanto seu custo estimado é de US\$ 4,00/kg, ainda bastante elevado. A capacidade de produção do PBAT é de cerca de 74.000 ton/ano [29].

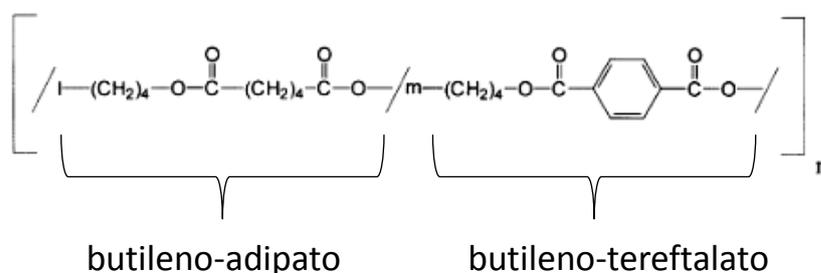


Figura 3.4 Estrutura química do PBAT.

3.3 Fontes primárias utilizadas para extração dos NCC

Segundo Silva *et al.* [30], cada fibra lignocelulósica tem uma estrutura de camadas complexas, constituída por uma parede primária fina, inicialmente depositada durante o crescimento das células, que circunda uma parede secundária, constituída por três camadas (S1, S2 e S3). As propriedades mecânicas da fibra são determinadas pela camada intermediária S2, que consiste em uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra, como mostrado na Figura 3.5. Tais microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas.

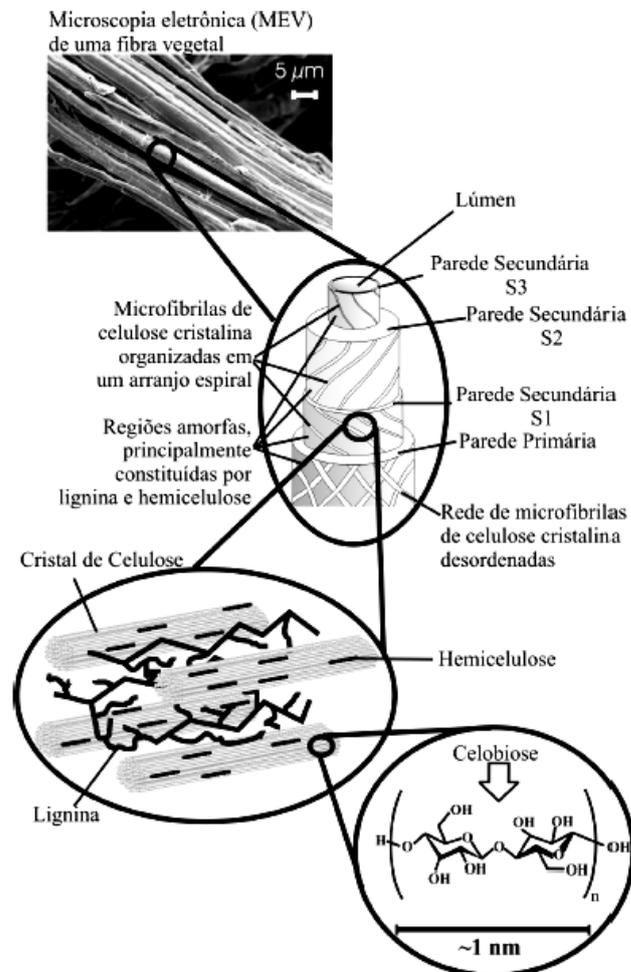


Figura 3.5 Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV refere-se à fibra de Eucalipto [30].

Além das microfibrilas cristalinas de celulose, a fibra é constituída de fases amorfas, predominantemente hemicelulose e lignina, embora haja também celulose amorfa. A hemicelulose é constituída por polissacarídeos que diferem da celulose pela composição de várias unidades de açúcares, por cadeias moleculares muito mais curtas e por ramificações das cadeias. As unidades de açúcares que formam as hemiceluloses podem ser subdivididas em grupos como pentoses (xilose, arabinopiranosose, arabinofuranose), hexoses (glicose, manose, galactose), ácidos urônicos e deoxi-hexoses [31]. A Figura 3.6 mostra alguns desses açúcares. As hemiceluloses estão associadas à celulose nas paredes das células das plantas.

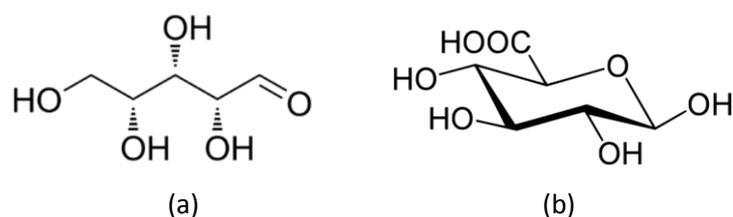


Figura 3.6 Estruturas químicas da xilose (a) e do ácido glucurônico (b).

A lignina, por sua vez, é constituída de moléculas diferentes das dos polissacarídeos, sendo formada por um sistema aromático composto por unidades fenilpropano, que pode ser representado pela Figura 3.7, embora a estrutura química da lignina não tenha sido totalmente elucidada ainda. Durante o desenvolvimento das células das plantas, ela é incorporada como o último componente nas paredes, interpenetrando as fibrilas e assim enrijecendo as paredes das células.

Dessa forma, a fibra vegetal pode ser entendida, por si só, como um material compósito que contém regiões cristalinas (microfibrilas de celulose) embebidas em regiões amorfas (“matriz” de lignina e hemicelulose, principalmente). As fibras vegetais também possuem outros constituintes em menor quantidade, como ceras, resinas, amido, pectinas e substâncias inorgânicas (cálcio, silício, potássio, magnésio) [31].

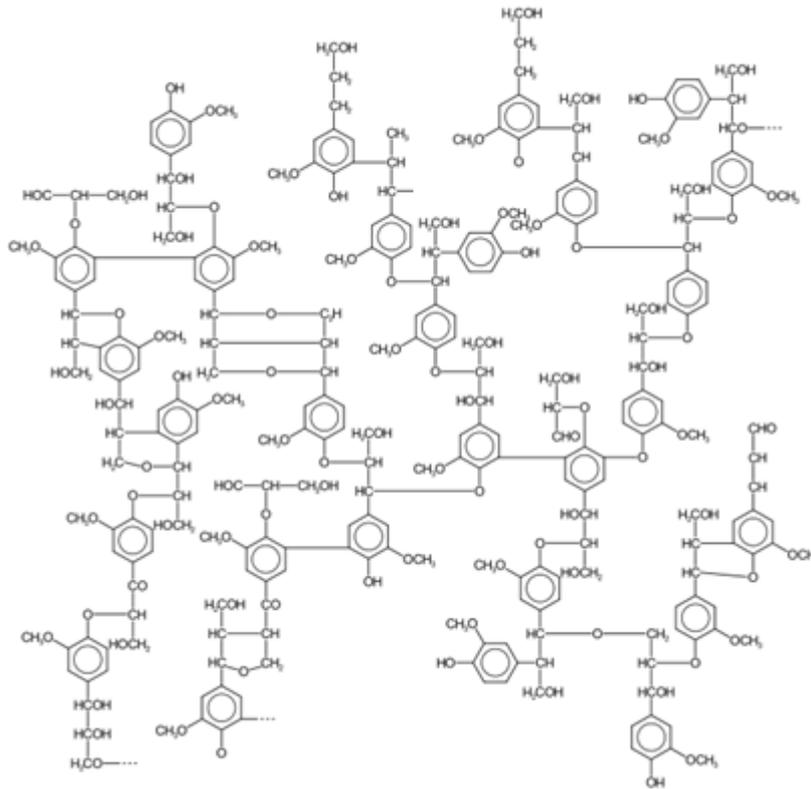


Figura 3.7 Representação de uma estrutura proposta para a lignina.

Para obtenção dos nanocristais de celulose a fibra vegetal é submetida a um forte processo de hidrólise ácida. Nesse processo, as regiões amorfas da fibra agem como defeitos estruturais e são atacadas preferencialmente, sendo responsáveis pela quebra transversal das microfibrilas em pequenos monocristais [32]. O procedimento para preparação dos nanocristais de celulose pode ser encontrado na literatura e será discutido posteriormente.

Nesse trabalho os nanocristais de celulose foram extraídos a partir da madeira balsa e da celulose microcristalina comercial.

3.3.1 Balsa

A madeira balsa (*Ochroma pyramidalis*), mostrada na Figura 3.8, é a mais leve madeira de uso comercial que existe, podendo pesar em média 48 kg.m^{-3} , o que equivale, por exemplo, a um terço do peso da cortiça. É uma madeira leve porque o ar ocupa suas células quando a madeira seca.

A madeira balsa pode ser colhida em ciclos de um ou dois anos, gerando receita em curto prazo para colonos e outros agricultores. Um estudo mostrou que em uma plantação em um pasto degradado perto de Manaus a árvore de balsa cresceu 14 metros em 14 meses [33]. Graças ao seu rápido crescimento e tolerância à luminosidade, a sombra gerada por sua copa fornece condições propícias para o desenvolvimento de outras espécies mais nobres de crescimento demorado, favorecendo o processo de reflorestamento e recuperação de áreas degradadas [34]. Além disso, a balsa possui um teor de celulose interessante para extração dos NCC, de cerca de 52% [31].

A balsa é encontrada do sul do México ao norte da Venezuela e ao longo da costa oeste da América do Sul até a Bolívia, sendo que o maior produtor mundial é a Costa Rica. No Brasil distribui-se pela Amazônia, principalmente no Pará, Amazonas e Acre.



Figura 3.8 Foto de árvores de balsa [35].

Nesse trabalho, visando comparação, também foram extraídos nanocristais de celulose a partir de celulose microcristalina, por ser um item comercial constituído majoritariamente de celulose na forma cristalina e, por isso, a extração dos nanocristais é mais rápida e de maior rendimento.

3.3.2 Celulose microcristalina (CMC)

A celulose é um polímero natural linear cuja unidade repetitiva é formada a partir de duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas (Figura 3.9). Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose,

contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecularmente, como esquematizado na Figura 3.10. Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência da celulose formar cristais que a tornam completamente insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos [33].

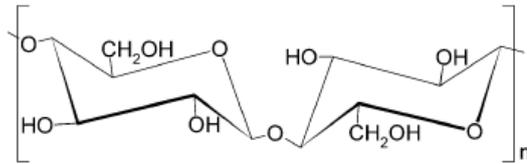


Figura 3.9 Cadeia molecular da celulose [32].

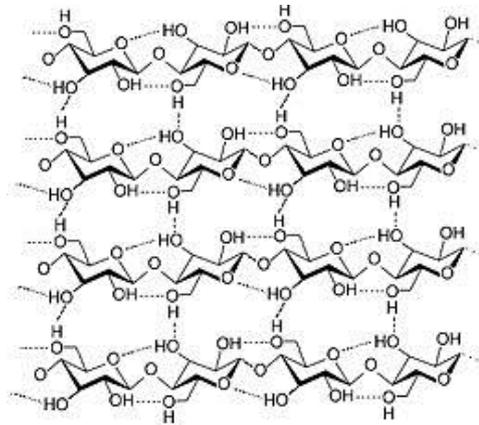


Figura 3.10 Esquema da formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias da celulose, inter e intramolecularmente.

A celulose é constituída de regiões cristalinas, altamente ordenadas, e de regiões amorfas, desordenadas. O grau de cristalinidade da celulose e o seu peso molecular variam de acordo com sua origem e processamento. A celulose é mais resistente quimicamente a bases fortes, mas em ácidos é facilmente hidrolisada em açúcares solúveis em água [36].

A celulose cristalina contém diferentes polimorfos (I, II, III_I, III_{II}, IV_I, IV_{II}), com possibilidade de conversão entre eles. No entanto, a celulose natural é a celulose tipo I, que pode apresentar-se na forma de duas estruturas cristalinas [32,37,38]: uma estrutura triclínica, conhecida como celulose I_α, e uma estrutura monoclínica, conhecida como I_β, representadas nas Figuras 3.11. A predominância da fração I_α ou I_β na celulose nativa depende de sua origem.

Segundo Klemm *et al.* [39] a celulose de bactéria e de alga (*Valonia*) contém larga quantidade da célula unitária I_α , triclinica, enquanto nas celulosas de algodão, rami e madeira predomina a célula unitária I_β , monoclinica.

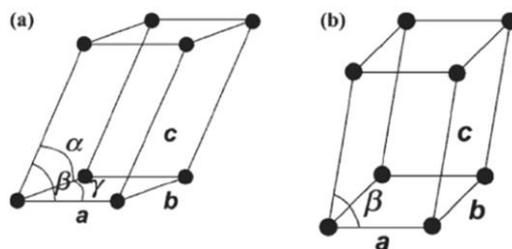


Figura 3.11 Estruturas propostas para a celulose nativa: (a) triclinica I_α ($a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$) e (b) monoclinica I_β ($a \neq b \neq c$ e $\alpha = \beta = \pi/2 \neq \gamma$) [37].

Um processo de hidrólise ácida pode ser aplicado sobre a celulose para digestão de suas regiões amorfas e aquisição da celulose cristalina em dimensões micrométricas. Após esse processo de hidrólise e de purificação da polpa da madeira, é obtida a celulose microcristalina comercial, que foi utilizada também como fonte primária para obtenção dos nanocristais de celulose. A celulose microcristalina (CMC) é muito usada como aditivo em fármacos, alimentos, cosméticos e na indústria em geral. É um componente multifuncional, pois age como controlador de viscosidade, agente de geleificação, modificador de textura, estabilizador de suspensão, etc.

3.4 Nanocristais de celulose

Os nanocristais ou *nanowhiskers* de celulose (NCC) consistem de partículas com alto grau de cristalinidade, com alta área específica e podem ser obtidos a partir de diferentes fontes de fibras naturais como algodão, bambu, sisal, madeira e de alguns animais marinhos, como os tunicados. A cristalinidade e as dimensões destes cristalitos dependem da origem das fibras de celulose assim como do método de obtenção empregado. Para os NCC de algodão, por exemplo, a microscopia eletrônica descreve dimensões em torno de 10 nm em diâmetro e 150 nm em comprimento, enquanto que para os NCC de tunicados os valores obtidos são de 15 nm no diâmetro e comprimento de

até 2 μm [32]. Em geral, NCC extraídos a partir de madeiras têm apresentado comprimento entre 100 e 300 nm e largura na faixa de 3 a 5 nm [40]. Os NCC extraídos a partir da celulose microcristalina [41], por sua vez, apresentam comprimento da ordem de 150 a 200 nm e larguras entre 10 e 20 nm.

Salienta-se que, quanto maior esta relação entre comprimento e espessura das nanopartículas (razão de aspecto) maior é a capacidade de reforço esperada das fibras. Além disso, pode-se destacar que o rendimento na produção dos NCC é bastante distinto em função da fonte utilizada, uma vez que depende da porcentagem de celulose presente no material de partida. A Figura 3.12 apresenta a morfologia dos nanocristais de celulose obtidos a partir de rami.

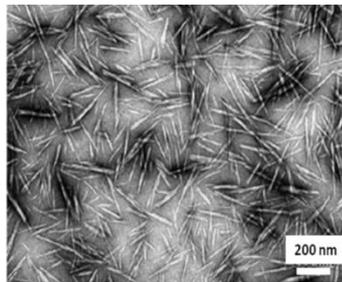


Figura 3.12 Morfologia do NCC obtidos de rami [12].

Entre as vantagens para a utilização de NCC pode-se salientar a sua baixa densidade, seu caráter renovável e sua biodegradabilidade, além das suas boas propriedades mecânicas. Tashiro e Kobayashi [6] encontraram para os NCC o valor de módulo elástico de 167,5 GPa, através do cálculo teórico do módulo ao longo do eixo da cadeia de celulose, enquanto Sturcova *et al.* [5] obtiveram o valor de módulo elástico experimental de 143 GPa para NCC de tunicados, através da espectroscopia Raman. Além disso, estudos de citotoxicidade *in vitro* mostraram que os NCC não são tóxicos à proliferação de célula, apontando boas perspectivas no uso dos NCC como reforços de polímeros em aplicações biomédicas [28]. Os nanocristais de celulose também têm sido cogitados como potenciais reforços para aprimorar as propriedades de barreira de polímeros uma vez que, por serem nanopartículas, tendem a aumentar a tortuosidade na difusão de gases e vapor de água através de polímeros [42]. Porém, essa propriedade também está diretamente relacionada

ao grau de dispersão e distribuição dos nanocristais na matriz polimérica, assim como ao tipo de interação interfacial existente.

Em decorrência da sua forma anisométrica e de sua rigidez, os NCC apresentam um comportamento de cristal líquido nemático quando alinhados em determinadas situações [43]. Devido a fortes interações entre os cristais de NCC, eles possuem um comportamento liotrópico em suspensão e tendem a assumir uma distribuição helicoidal perpendicular ao eixo de seu comprimento, como mostrado na Figura 3.13, formando uma fase quiral nemática ou colestérica. Esse alinhamento dá origem à iridescência dos NCC em suspensão, observada principalmente entre lentes polarizadoras, devido à birrefringência dos domínios individuais. Esse comportamento é, no entanto, afetado por diferentes fatores tais como tamanho, formato, dispersão e concentração dos NCC em suspensão, assim como sua carga superficial. O alinhamento dos NCC em uma estrutura quiral nemática pode ser mantido após a secagem natural dos NCC, levando à formação de um filme contínuo também iridescente. Por esse fator, NCC têm sido cogitados também em aplicações de papéis de segurança (suas propriedades óticas não podem ser reproduzidas por impressão ou fotocópia), materiais decorativos, dentre outras [40].

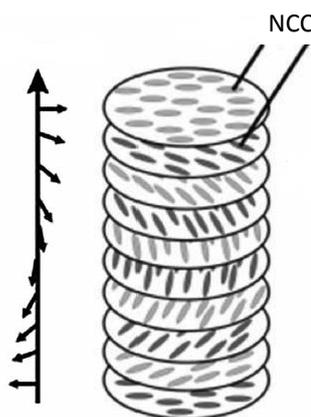


Figura 3.13 Estrutura nemática quiral dos NCC mostrando a distribuição helicoidal ao longo de um eixo colestérico [43].

A extração dos nanocristais de celulose em laboratório é em geral dispendiosa e de baixo rendimento, embora isso dependa da fonte primária de

celulose escolhida. O estudo de Figueirêdo *et al.* [44] mostrou que a produção de 1 g de NCC a partir do algodão (que utiliza apenas um processo de hidrólise ácida, semelhante ao utilizado para extração do NCC a partir da CMC) consome cerca de 1.800 kJ de energia e 3.746 L de água. Por outro lado, para obtenção do NCC a partir do coco, que tem alto teor de lignina e hemicelulose, um processo mais longo de digestão é necessário, mais semelhante ao processo de obtenção do NCC a partir da madeira balsa, que será apresentado. Nesse caso, a produção de 1 g de NCC consome cerca de 15.843 J de energia e 32.800 L de água.

Atualmente a Universidade de Maine, nos Estados Unidos, comercializa pequenas quantidades de NCC ao preço aproximado de US\$ 1.0 por 1 g de NCC seco. No entanto, empresas do ramo de produção de papel e celulose do Canadá estão colocando em funcionamento uma planta para produção industrial desses nanocristais [45], prevista para 1 ton/dia, buscando condições otimizadas para isso. Eles preveem o uso dos NCC em diferentes aplicações, que vão desde tintas e vernizes, para aumentar sua durabilidade, até implantes médicos.

3.5 Extração dos nanocristais de celulose

Como comentado acima, a celulose cristalina está presente naturalmente nas fibras vegetais e para sua extração é necessário digerir os demais componentes presentes, majoritariamente lignina e hemicelulose, através da utilização de bases e ácidos fortes. Como esses componentes constituem a fase amorfa da fibra, eles estão mais susceptíveis à penetração e ataque dos reagentes empregados, que ocasionam hidrólise e conseqüente dissolução das cadeias de baixo peso molecular no meio reacional.

O processo de digestão da lignina e da hemicelulose feito em escala laboratorial passa por etapas muito semelhantes às que a indústria de papel e celulose faz para obtenção das folhas branqueadas comerciais. Inicialmente é feito um processo conhecido como polpação com uma base forte, geralmente o NaOH. Nessa etapa a maior parte da lignina e da hemicelulose são removidas.

Na sequência é feito um processo de branqueamento para retirar principalmente a lignina residual ainda impregnada nas fibras de celulose e deixar o papel com brancura elevada. Os agentes branquejantes podem ser o clorito ou hipoclorito de sódio, o dióxido de cloro, o oxigênio ou o peróxido de hidrogênio. Porém para obtenção dos nanocristais de celulose, além da digestão da lignina e da hemicelulose, a celulose amorfa também deve ser atacada de modo a permitir a liberação da celulose cristalina em dimensões nanométricas, o que é feito através da reação com um ácido forte.

Durante cada uma dessas reações a celulose cristalina também pode ser hidrolisada em glicose. A reação de hidrólise da celulose em meio alcalino é lenta, porém, na presença de ácidos ela é extremamente rápida. Sendo assim, as condições de reação empregadas, tais como temperatura, tempo, tipo e concentração dos reagentes também influenciam fortemente as reações de hidrólise podendo, inclusive, levar à quebra da celulose cristalina e obtenção de nanocristais com menor razão de aspecto. Em adição, as condições iniciais do material a ser hidrolisado, como suas dimensões e sua umidade, também tendem a influenciar a velocidade da reação.

Após o término das reações, os NCC são obtidos em suspensões aquosas estáveis e devem ser submetidos à diálise em água dentro de membranas semi-permeáveis até pH neutro. Depois são submetidos a um tratamento em ultrassom para completa desagregação dos mesmos e filtrados para retenção de eventuais partículas não hidrolisadas. São então guardados em geladeira, ainda na forma de suspensões aquosas.

A estabilidade dessas suspensões aquosas depende da dimensão das partículas suspensas e da sua polidispersividade, assim como da carga superficial presente nas mesmas. Segundo Samir *et al.* [32] e Dufresne *et al.* [46], NCC extraídos através de hidrólise ácida feita com ácido sulfúrico formam suspensões aquosas mais estáveis do que aqueles obtidos a partir de ácido clorídrico, devido à presença de cargas negativas na superfície dos NCC (grupos sulfato), que ocasionam um equilíbrio eletrostático decorrente das forças de repulsão entre elas (Figura 3.14). Porém essa individualização dos NCC é muito difícil de ser mantida após a secagem dos mesmos uma vez que

as fortes pontes de hidrogênio existentes favorecem a aglomeração [7]. A introdução de grupos sulfato tende a comprometer a estabilidade térmica dos NCC pois, sob aquecimento, esses grupos tendem a ser desprender (dessulfatação) e catalisar a degradação dos NCC [43].

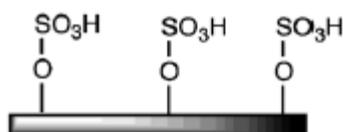


Figura 3.14 Presença de grupos sulfato na superfície dos NCC devido à hidrólise com ácido sulfúrico [43].

Dong e colaboradores [47] estudaram o efeito da temperatura e do tempo de hidrólise ácida sobre as propriedades dos nanocristais de celulose extraídos a partir de papel filtro pulverizado (98% de fibra de algodão). A hidrólise foi feita com uma solução aquosa de ácido sulfúrico com concentração de 64% em massa e razão ácido/papel de $8,75 \text{ ml.g}^{-1}$. Nesse trabalho os autores perceberam que para temperaturas baixas de hidrólise ($26 \text{ }^\circ\text{C}$) tempos muito longos de reação são necessários para obtenção dos NCC. Quando a hidrólise foi interrompida após 1 h, fragmentos grandes de fibra, visíveis em microscópio óptico, ainda podiam ser observados. A $65 \text{ }^\circ\text{C}$ a reação foi de difícil controle pois ocorreu muito rapidamente, de modo que uma coloração amarela apareceu após apenas 10 min de reação e a amostra ficou preta após 1 h. A $45 \text{ }^\circ\text{C}$ a hidrólise ocorreu mais lentamente e resultou em uma suspensão cor marfim após 1 h de reação.

Vale ressaltar que além da observação da mudança de cor da suspensão, os autores registraram no artigo também a mudança da viscosidade, que tende a cair para tempos maiores de reação. O acompanhamento das mudanças desses dois parâmetros (cor e viscosidade) fornece fortes indicativos do tempo ideal de hidrólise para obtenção dos NCC. Cor muito escura aliada à viscosidade muito baixa da suspensão são indicativos de que as condições de hidrólise utilizadas foram excessivas, de modo que parte da celulose cristalina

provavelmente degradou; enquanto que viscosidade muito alta tende a significar que a reação foi insuficiente.

Em uma nova análise mantendo a temperatura de hidrólise constante a 45 °C e variando o tempo de reação, os autores verificaram por espectroscopia de correlação de fótons que o comprimento dos NCC diminuiu com o aumento do tempo de hidrólise, de 10 min a 240 min, conforme curva apresentada na Figura 3.15, com uma queda abrupta do comprimento nos estágios iniciais da reação, seguida por uma diminuição mais lenta. Segundo os autores, a queda abrupta de comprimento ocorre devido à difusão preferencial do ácido entre as cadeias amorfas de celulose, mais acessíveis. Posteriormente, a quebra das ligações glicosídicas tende a continuar mais lentamente, devido à estrutura mais fechada das regiões cristalinas. Dessa forma, as dimensões dos NCC tornaram-se relativamente estáveis após 1 h de reação de hidrólise a 45 °C. A diminuição do comprimento dos NCC assim como da distribuição de comprimentos dos NCC com o aumento do tempo de hidrólise também foi verificada através de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

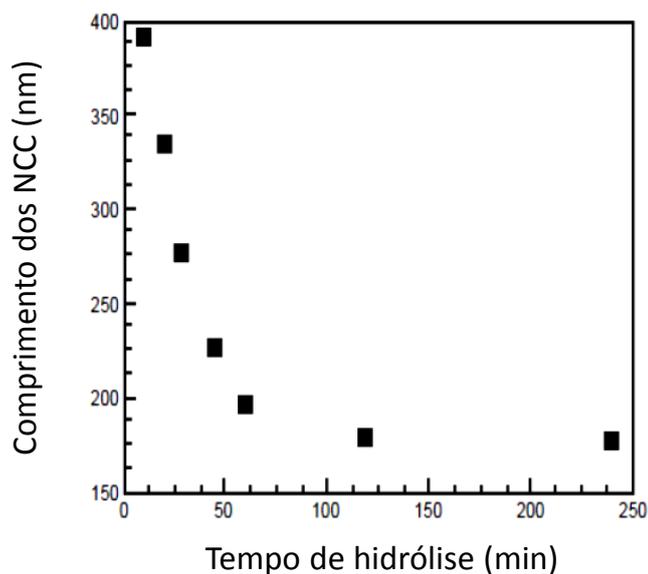


Figura 3.15 Relação entre tamanho dos NCC e tempo de hidrólise com ácido sulfúrico a 45 °C. Os comprimentos dos NCC foram medidos através de espectroscopia de correlação de fótons [47].

Bondeson, Mathew e Oksman [48] também verificaram a influência das condições do processo de extração nas propriedades finais dos NCC, utilizando delineamento de experimentos. Para isso eles usaram como material de partida a celulose microcristalina (CMC) comercial e a submeteram à hidrólise com ácido sulfúrico, com diferentes concentrações (44,1 a 81,0%), em diferentes temperaturas (40 a 80 °C), por diferentes tempos (10 a 150 min) e com diferentes razões CMC/solução ácida (5 a 15 g.100mL⁻¹). O tempo do tratamento de ultrassom também foi variado. Como resposta, foram avaliados o tamanho dos NCC obtidos, por MET e determinação de granulometria a laser, e o rendimento na obtenção dos mesmos (através da razão entre a massa de NCC liofilizados e a massa de CMC original).

Eles observaram que o aumento da concentração de ácido sulfúrico, ou do tempo de hidrólise ou da temperatura de hidrólise leva à diminuição do tamanho de partícula, porém ocasiona um aumento no rendimento da reação. No entanto, se esses parâmetros forem muito altos podem levar a uma diminuição do rendimento devido à degradação da celulose cristalina. E se esses parâmetros forem muito baixos podem levar à ineficiência da extração dos NCC, restando ainda partículas microscópicas, e não nanométricas. O tempo do tratamento de ultrassom não se mostrou como um fator significativo.

Nesse trabalho a condição ótima foi alcançada utilizando concentração de ácido sulfúrico de 63,5% em massa e mantendo a hidrólise por 130 min, a 44 °C, com relação CMC/solução ácida de 10g/100 mL. Nessa condição, o rendimento na obtenção de NCC foi de 30%, tendo sido obtidos nanocristais com comprimento entre 200 e 400 nm e diâmetro menor do que 10 nm. É válido comentar que a CMC comercial utilizada já possui cerca de 96% de celulose e tamanho de partícula de 10 a 50 µm.

Quando a fonte primária escolhida para extração dos NCC possui ainda quantidades de lignina e hemicelulose consideráveis, só o tratamento de hidrólise ácida não é suficiente para liberação dos nanocristais, sendo necessário realizar anteriormente as etapas de polpação (com NaOH) e de branqueamento.

Siqueira, Bras e Dufresne [11] obtiveram NCC a partir de fibras de sisal submetendo-as ao seguinte tratamento: 1) solução aquosa com 4 m% de NaOH por 2 h a 80 °C, sendo esse tratamento repetido por três vezes; 2) tratamento de branqueamento com uma solução constituída por partes iguais de solução tampão de acetato e solução aquosa de clorito de sódio (1,7 m%), por 4 h a 80 °C, sendo esse tratamento repetido por quatro vezes; 3) hidrólise ácida com solução aquosa 65 m% de ácido sulfúrico, por 40 min a 50 °C. Todas as etapas foram feitas sob agitação constante e as fibras foram lavadas com água entre as etapas para remoção dos constituintes já hidrolisados. A razão de fibra/solução para cada uma dessas etapas foi mantida entre 4 e 6% em massa. Com esse procedimento, os autores obtiveram NCC com comprimento médio de 215 nm \pm 67 nm e diâmetro médio de 5,0 nm \pm 1,5 nm.

Em um trabalho posterior [10], o mesmo grupo de pesquisadores utilizou um procedimento semelhante ao descrito acima para extração de NCC a partir do capim dourado (*Syngonanthus nitens*). No entanto, nesse caso, cada um dos três tratamentos de branqueamento feito perdurou por 2 h e a hidrólise ácida foi feita por 60 min. As demais condições foram mantidas iguais às descritas acima. O diâmetro médio dos NCC obtidos foi de 4,5 nm e o comprimento médio de 300 nm, resultando em uma razão de aspecto de 67.

Pandey *et al.* [8], por sua vez, extraíram, NCC da grama submetendo-a a um tratamento com solução aquosa 2% NaOH, seguido por um tratamento de branqueamento também feito com uma mistura de solução tampão de acetato e solução de clorito de sódio, até a obtenção da polpa branqueada. Foram obtidos NCC com diâmetro entre 10–60 nm e comprimento entre 200–700 nm.

3.6 Percolação

Idealmente, a formação de uma rede percolada entre reforços de uma matriz ocorre quando as conexões existentes entre esses reforços deixam de ser locais, passando para um estado de conexão infinita. Ou seja, as cargas deixam de atuar simplesmente como partículas individuais e passam a fazer parte de uma estrutura rígida de sustentação, conectada em forma de rede.

Estudando compósitos de látex reforçados com nanocristais de celulose extraídos de tunicados em 1997, obtidos por *casting*, Favier e colaboradores [49] buscaram aplicar a teoria de percolação para justificar as surpreendentes propriedades mecânicas encontradas a altas temperaturas (Figura 3.16). A proposta do trabalho foi entender como a rigidez elástica do compósito evoluía com o aumento da fração volumétrica dos NCC e sugerir um modelo para essa evolução. Nesse estudo, a percolação foi investigada através de simulações numéricas visando quantificar a fração volumétrica limite de percolação (mínima necessária para formação da rede percolada) e as propriedades mecânicas foram analisadas através da Teoria de Percolação e de um Modelo simples de Voigt. Todos os parâmetros elásticos associados com essa descrição foram determinados através de simulações utilizando o método de elementos finitos.

Um estudo inicial foi feito para determinação da fração volumétrica de NCC necessária para formar uma geometria de rede percolada (fração volumétrica limite de percolação, ϕ_V). Para isso, foi gerado um conjunto tridimensional contendo 5.000 NCC aleatoriamente distribuídos e orientados, de formato cilíndrico, e determinada razão de aspecto L/d entre o comprimento (L) e o diâmetro (d) dos mesmos. A possibilidade de interação entre esses NCC na constituição de uma rede percolada foi então estudada. Foi percebido, conforme mostrado na Figura 3.17, que a fração volumétrica limite de percolação dos NCC, ϕ_V , diminuía drasticamente com o aumento da razão de aspecto dos mesmos, segundo a seguinte equação:

$$\phi_V = \frac{0,7}{L/d} \quad (3.1)$$

sendo L/d significativamente diferente da unidade.

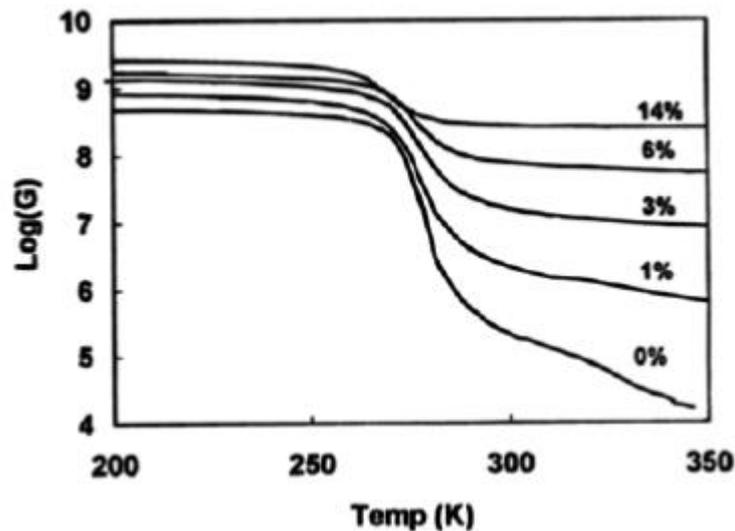


Figura 3.16 Variação do módulo de cisalhamento (G) em função da temperatura de compósitos de látex reforçados com teores de 1 a 14 m% de *nanowhiskers* de tunicado [51].

No entanto, diferentemente do caso da percolação elétrica, na qual a existência de um caminho contínuo entre os elementos condutores distribuídos na matriz isolante é suficiente para fazer todo o sistema conduzir, na percolação mecânica a existência desse caminho contínuo de ligação entre os elementos rígidos não garante a rigidez de todo o sistema, uma vez que ela depende fortemente da natureza das ligações existentes entre os elementos. Ou seja, na prática, além da razão de aspecto, a orientação e o tipo de interação existente entre as partículas rígidas e entre essas e a matriz também influenciam a fração volumétrica limite de percolação [32]. No caso dos nanocristais de celulose, as pontes de hidrogênio tendem a favorecer a formação dessa rede percolada rígida. Vale ressaltar também que, na extração dos nanocristais de celulose, um intervalo de comprimentos e diâmetros das nanopartículas é obtido, resultando, portanto, em um intervalo de razões de aspecto. Sendo assim, o valor encontrado através desse cálculo de fração volumétrica de percolação deve ser utilizado apenas como um valor orientativo na busca de uma estrutura percolada.

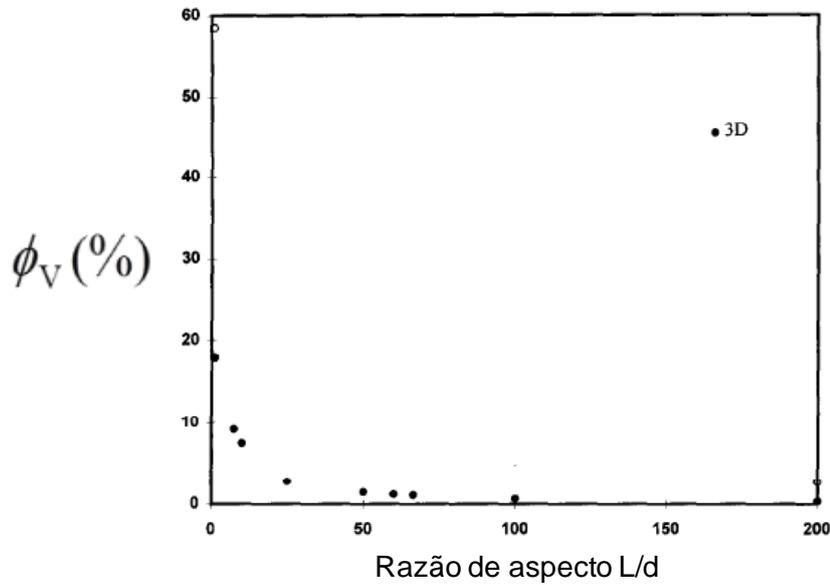


Figura 3.17 Evolução da fração volumétrica limite de percolação com a razão de aspecto de fibras aleatoriamente distribuídas [49].

A rede percolada formada deve ter, por sua vez, um módulo elástico diferente daquele atribuído aos nanocristais de celulose individuais. Esse módulo pode ser estimado medindo-se as propriedades de um filme feito de nanocristais de celulose, mantido coeso devido a forças de hidrogênio. Samir *et al.* [32] determinaram o módulo de filmes preparados com NCC de palha de trigo, feitos a partir de *casting* da suspensão de NCC com a evaporação do solvente, como sendo de 6 GPa.

Ouali *et al.* [50] estenderam o modelo clássico em série de Takayanagi e propuseram um modelo no qual a rede percolada estaria em paralelo com a componente matriz e a componente de carga fora da rede, conforme Figura 3.18. Nesse modelo, o módulo elástico sob tração do compósito é dado pela equação abaixo:

$$E_c = \frac{(1-2\psi+\psi v_R)E_S E_R + (1-v_R)\psi E_R^2}{(1-v_R)E_R + (v_R-\psi)E_S} \quad (3.2)$$

na qual os subscritos S e R referem-se à matriz e ao reforço, respectivamente. A fração volumétrica de percolação é dada pelo parâmetro ψ , e pode ser calculada através da equação abaixo, sendo b o expoente crítico de percolação. Para uma rede tridimensional, b pode ser considerado como sendo igual a 0,4 [49]. v_R e ϕ_V , representam a fração volumétrica dos nanocristais e a fração volumétrica limite de percolação.

- Para $v_R < \phi_V$: $\psi = 0$
- Para $v_R \geq \phi_V$: $\psi = v_R \left(\frac{v_R - \phi_V}{1 - \phi_V} \right)^b$ (3.3)

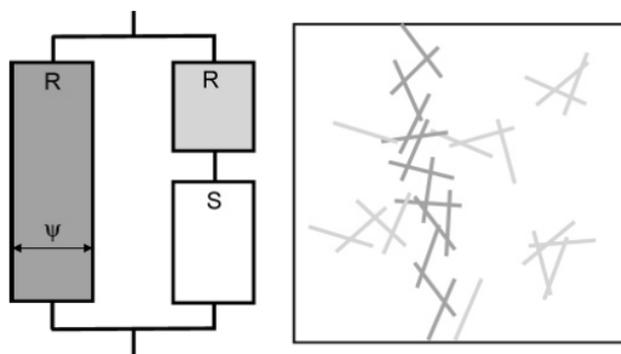


Figura 3.18 Modelo criado por Ouali *et al.* [50] que pode explicar as diferentes contribuições responsáveis pelo reforço mecânico existente em nanocompósitos poliméricos com NCC. Essas contribuições são dadas por: nanocristais de celulose individuais (R), matriz polimérica (S) e pela fração volumétrica da rede percolada formada (ψ).

A formação de uma rede percolada entre reforços em um compósito polimérico pode ser também indicada através de análise reológica dinâmica, pela análise das curvas do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') em função da frequência de oscilação (ω) sob cisalhamento.

A curva típica de variação de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ de um polímero no estado fundido está representada na Figura 3.19 [52,53]. Seu módulo complexo é dado pela equação 3.4. G' está ligado à componente elástica (de armazenamento) e G'' à componente viscosa (de perda) do polímero, que é um

material viscoelástico. Em baixas frequências a resposta viscosa (G'') predomina sobre a resposta elástica (G') do polímero e $G'' > G'$. No entanto, o aumento da frequência leva à maior formação de enrosocos entre as cadeias e consequente ancoramento da movimentação do polímero e, após uma dada frequência de cruzamento (ω_c), um platô elastomérico é alcançado, no qual a recuperação elástica do polímero predomina sobre a deformação viscosa e $G' > G''$, com declividades das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ tendendo a zero. O aumento adicional da frequência tende a levar à liberação parcial dos enrosocos e uma zona de transição é alcançada. Em frequências muito altas, os tempos de resposta para leitura no equipamento de medida são muito curtos, sendo que o polímero não tem tempo de se acomodar à deformação sofrida e acaba se comportando como um material vítreo ($G' > G''$).

$$G^* = G' + iG'' \quad (3.4)$$

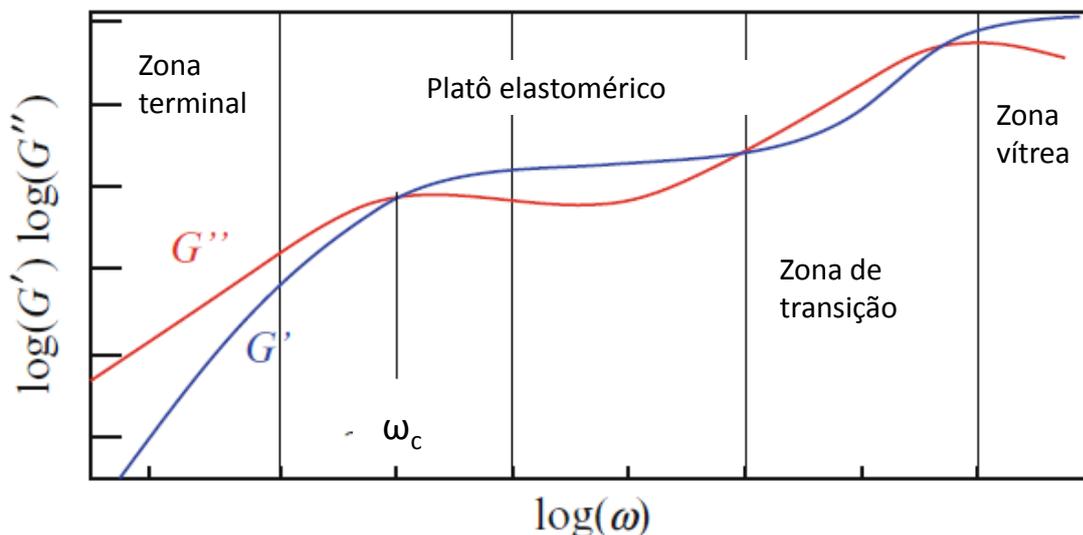


Figura 3.19 Variações típicas de G' e G'' com a frequência para polímeros fundidos [53].

O ancoramento e aumento da rigidez das moléculas poliméricas também pode ser induzido pela presença de reforços, mesmo em baixas frequências, (como as que são geralmente utilizadas em ensaios reológicos dinâmicos em

reômetros de placas paralelas), na região da chamada zona terminal do comportamento viscoelástico.

Baseados em medidas empíricas, Zhao *et al.* [54] criaram um modelo representativo da mudança de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ a baixas frequências em função da quantidade de nanoargilas adicionadas a uma matriz polimérica, considerando a manutenção de uma boa dispersão e a existência de uma boa interação entre reforço e matriz. Esse esquema está apresentado na Figura 3.20. O aumento da adição de partículas bem dispersas aumenta a rigidez do compósito, resultando em G' e G'' maiores e em uma menor inclinação da curva de $G''(\omega)$. Conforme o teor de partícula adicionado aproxima-se do teor mínimo para formação de uma rede percolada (ϕ_V), um comportamento de transição é observado. Até que em teores acima de ϕ_V a movimentação das cadeias poliméricas se torna bastante limitada devido ao ancoramento imposto em sua estrutura pela rede de percolação formada, de modo que o comportamento elástico (G') supera a resposta viscosa (G''). Ou seja, a região do platô elastomérico é antecipada devido ao aumento de rigidez estrutural do polímero fundido ocasionado pela rede de conexão entre os reforços no material compósito.

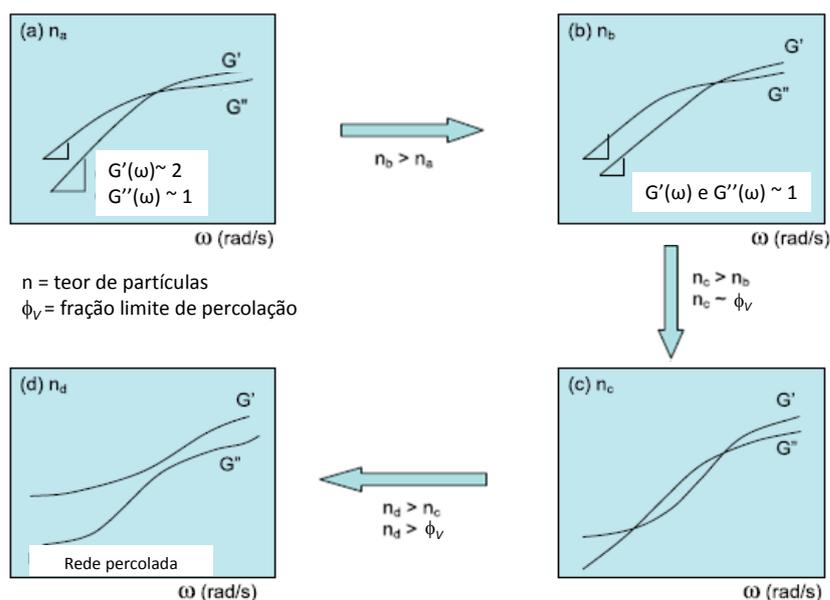


Figura 3.20 Esquema da resposta reológica de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ em função do teor de reforço na matriz.

Esse tipo de análise foi empregado para verificação da formação de uma rede percolada nos compósitos com nanocristais de celulose, e por isso foi aqui contextualizado.

3.7 Tratamentos químicos

Como já comentado, devido às hidroxilas presentes nos nanocristais de celulose (NCC), eles possuem uma forte tendência à aglomeração por pontes de hidrogênio. Modificações químicas nas hidroxilas dos NCC têm o intuito de diminuir a interação entre eles, propiciando também uma maior interação com a matriz, o que propiciaria a transferência de tensão adequada nos nanocompósitos poliméricos. No entanto, essa modificação química deve ser superficial, de modo a não afetar a morfologia e a estrutura cristalina dos NCC, uma vez que essas características são responsáveis pelo elevado potencial de reforço mecânico que os NCC possuem. Além disso, mesmo após a modificação química, é interessante manter ainda a presença de pontes de hidrogênio entre algumas hidroxilas não modificadas, uma vez que são essas pontes também que devem favorecer a formação de uma rede percolada, de alta capacidade de reforço.

Para a modificação química superficial dos NCC foram escolhidas quatro rotas de tratamento, que serão comentadas na sequência:

- 1) Modificação química com dois tipos de isocianatos, sendo um de cadeia alifática (octadecil isocianato) e outro de cadeia aromática (fenilbutil isocianato);
- 2) Enxertia do poli(butileno glutarato) através da técnica de polimerização *in situ*;
- 3) Tratamento de silanização com γ -metacriloxi-propil-trimetoxi-silano;
- 4) Enxertia de poli(ácido acrílico) através da técnica de *click chemistry*.

3.7.1 Modificação química com isocianatos

A utilização de diferentes tipos de isocianatos na modificação química de microfibrilas ou nanocristais de celulose tem sido explorada pelo grupo de pesquisa da Universidade de Grenoble e tem se mostrado um método relativamente simples e eficiente de reduzir a hidrofiliabilidade das nanopartículas. Um esquema da formação da ligação uretana, resultante da interação entre a função isocianato do agente modificador e a hidroxila da celulose, está apresentado na Figura 3.21.

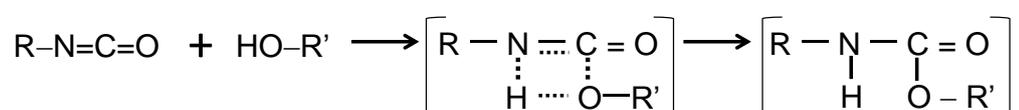


Figura 3.21 Formação da ligação uretana resultante da interação entre a função isocianato e o grupo hidroxila.

Siqueira, Bras e Dufresne [55] modificaram nanocristais e microfibrilas de celulose (MFC) extraídas do sisal com octadecil isocianato ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NCO}$) através de uma reação em tolueno a 110 °C por 30 min. Para isso, foi feita uma troca de solvente da suspensão aquosa de nanopartículas para acetona e depois para tolueno. No entanto, as MFC não dispersaram bem em tolueno e foi proposto um procedimento de troca de solvente *in situ* durante a reação. Comparado aos NCC, um maior grau de enxertia com isocianatos foi necessário para conseguir formar suspensões estáveis de MFC em solventes não polares (análise feita em diclorometano).

Missoum, Bras e Belgacem [56] também estudaram a modificação química de microfibrilas de celulose com octadecil isocianato. Porém, nesse caso, foram avaliados diferentes graus de modificação química, usando a proporção de 1, 10 e 30 eq de isocianato em relação à quantidade molar de hidroxilas superficiais presentes na MFC (considerada como sendo de 4%). Eles observaram através de medidas dinâmicas de ângulo de contato feitas com água que a menor hidrofiliabilidade foi alcançada com a reação de MFC com 1 eq e 30 eq de isocianato de longa cadeia alifática. O ângulo de contato da

amostra tratada com 10 eq de isocianato foi menor do que os encontrados para as amostras tratadas com 1 eq e 30 eq de isocianato, indicando maior hidrofiliicidade. Diante desses resultados, eles propuseram três modelos de distribuição das cadeias de isocianatos enxertadas nas microfibrilas, expostas na Figura 3.22. Segundo eles, provavelmente existe uma maior quantidade de áreas acessíveis à água na amostra enxertada com 10 eq de isocianato, devido à distribuição de suas cadeias na superfície dos NCC.

No entanto, essa maior quantidade de áreas acessíveis pode ser uma vantagem para melhor interação da superfície das nanopartículas com cadeias poliméricas ou mesmo entre elas, favorecendo a formação de uma rede rígida de percolação.

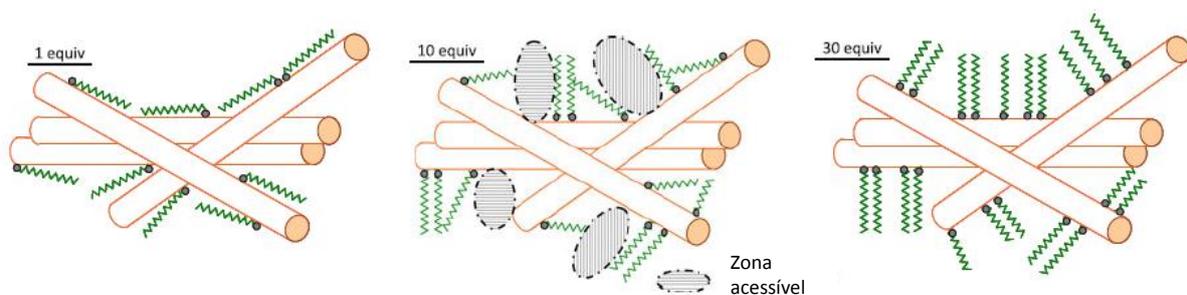


Figura 3.22 Representação esquemática da distribuição das longas cadeias alifáticas de octadecil isocianato na superfície das microfibrilas de celulose.

No presente trabalho de doutorado nanocristais de celulose foram modificados com o octadecil isocianato para adição na matriz de PBAT. Como o PBAT é um co-polímero que tem em sua unidade repetitiva uma cadeia aromática, além da sua parte alifática, foi também selecionado um isocianato com terminação fenil, o fenilbutil-isocianato, para modificação dos NCC.

3.7.2 Enxertia de polímero

Existem duas formas de enxertar um polímero em cadeias de celulose. A primeira delas consiste em enxertar o polímero já pronto, na superfície do

nanocristal de celulose através de um agente de acoplamento, em um procedimento conhecido como *grafting onto*. A segunda forma é através da reação do monômero com as hidroxilas da celulose, seguida da polimerização desse monômero, induzida por um catalisador, em um procedimento conhecido como *grafting from*. Esse último procedimento também pode ser chamado de polimerização *in situ*. Esses dois procedimentos estão esquematizados na Figura 3.23.

A principal vantagem do procedimento conhecido como *grafting onto* é a possibilidade de se caracterizar o polímero a ser enxertado antes da reação. Porém, o rendimento dessa reação de enxertia é prejudicado devido ao impedimento estérico das cadeias longas poliméricas e à alta viscosidade do meio. No caso do procedimento de *grafting from*, o polímero que cresce na cadeia de celulose não pode ser caracterizado, uma vez que mesmo os homopolímeros eventualmente formados durante a reação vão ter propriedades e características diferentes. No entanto, o rendimento da reação de enxertia é favorecido devido à baixa viscosidade do meio e a alta mobilidade do monômero. A evolução da reação de enxertia e seu rendimento final dependem principalmente das condições de reação empregadas e do tipo e da concentração do iniciador e do catalisador utilizados [46].

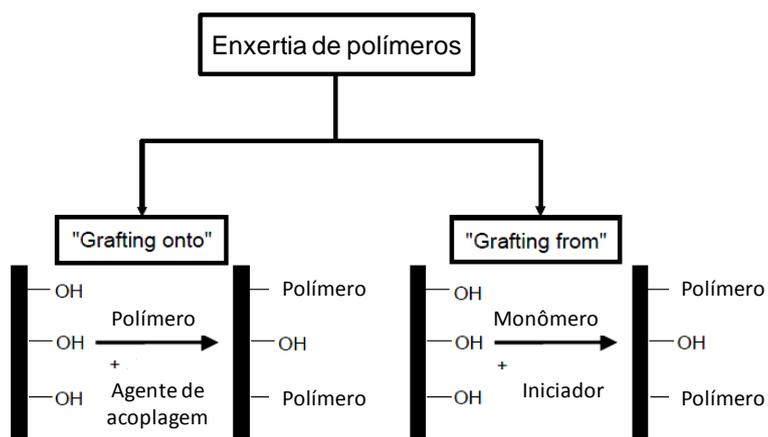


Figura 3.23 Representação esquemática dos procedimentos de *grafting onto* e *grafting from*, para enxertia de polímeros em cadeias de celulose. Figura adaptada da referência [46].

A seguir serão apresentados alguns trabalhos de enxertia de cadeias poliméricas em fibras ou nanofibras celulósicas.

No trabalho de Lönnberg *et al.* [57] eles usaram o procedimento de *grafting from* e enxertaram os monômeros ϵ -caprolactona (ϵ -CL) ou L,L-lactídeo (L-LA) na superfície de papel de filtro, induzindo posteriormente a polimerização desses monômeros por abertura de anel para formação da poli(caprolactona), PCL, ou do poli(ácido láctico), respectivamente. Nesse estudo eles usaram álcool benzílico como iniciador e 2-etil-hexanoato de estanho II ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) como catalisador das reações de polimerização. As reações foram feitas em tolueno, a $95\text{ }^\circ\text{C}$, por 18 a 20 h, em atmosfera de argônio. Um esquema das reações ocorridas está na Figura 3.24.

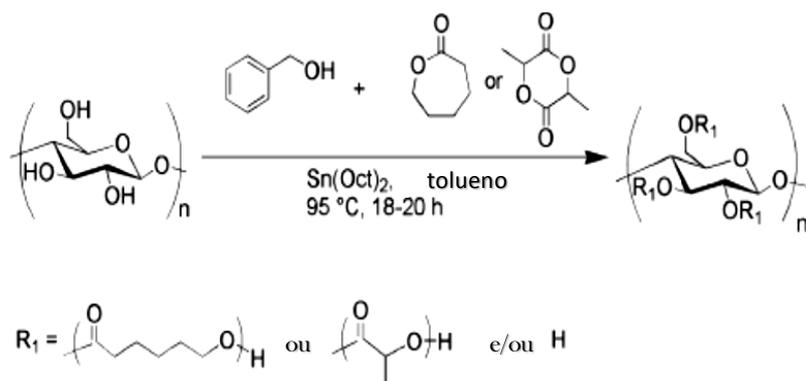


Figura 3.24 Enxertia e polimerização por abertura de anel dos monômeros ϵ -CL ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$) ou L-LA ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$) nas cadeias de celulose [57].

No estudo de Habibi, Dufresne e demais colaboradores [12] foi feito o enxerto do monômero ϵ -caprolactona no nanocristal de celulose seguido de polimerização por abertura de anel para formação do PCL (procedimento de *grafting from*). O nanocristal de celulose utilizado foi extraído a partir do rami. A reação de enxertia foi feita em tolueno, a $95\text{ }^\circ\text{C}$, por 24h, em atmosfera de nitrogênio, utilizando-se o catalisador 2-etilhexanoato de estanho II, na proporção de 2% em massa com relação ao monômero adicionado. As próprias hidroxilas presentes na superfície dos nanocristais serviram como iniciadores da reação. Após a reação, os NCC tratados foram inicialmente submetidos à

extração em Soxhlet com tolueno para retirada de eventuais homopolímeros formados. Posteriormente, foram filtrados e secos em estufa a vácuo a 40 °C.

Em trabalho recente Rueda *et al.* [58] utilizaram o procedimento de polimerização *in situ* para enxertar cadeias de poliuretano nos nanocristais de celulose extraídos da celulose microcristalina. Para isso, eles adicionaram 1,6-hexametileno diisocianato à suspensão de NCC em dimetilformamida e a reação ocorreu por 6h a 100 °C. Na sequência o 1,4-butanodiol foi adicionado como extensor de cadeia e a reação foi mantida por mais 2 h na mesma temperatura. Ensaio de citotoxicidade *in vitro* forneceram um bom indicativo do uso do material em aplicações biomédicas, uma vez que ele favoreceu a adesão e proliferação de células do tecido conjuntivo (fibroblastos).

3.7.3 Tratamento de silanização

Estudos mostraram [59,60] que para que o silano seja capaz de interagir com as hidroxilas presentes na celulose, é necessário inicialmente hidrolisá-lo, substituindo seus radicais alquila por hidroxilas, conforme esquematizado na Figura 3.25.

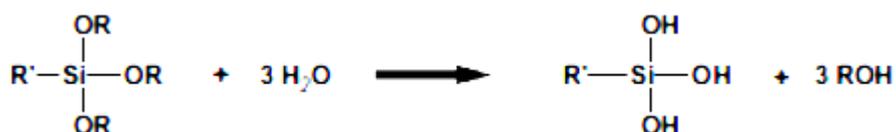


Figura 3.25 Hidrólise do silano. R' representa uma cadeia carbônica genérica [61].

A água ocasiona a hidrólise gradual do silano para o correspondente silanol, o que promove a adsorção do mesmo na superfície da celulose por pontes de hidrogênio. No entanto, conforme mostrado por Castellano *et al.* [59], apenas um tratamento térmico acima de 100 °C leva à condensação entre os grupos hidroxila dos silanos hidrolisados e aqueles presentes na superfície da celulose, formando uma ligação covalente. Após a adsorção dos silanóis à superfície das nanofibras, o grupo alquila do silanol tende a interagir com a matriz termoplástica, fazendo a compatibilização entre essa e a nanocarga [62-64]. No entanto, os silanóis formados também podem sofrer reações de

condensação entre eles formando polisiloxanos, conforme apresentando na Figura 3.26.

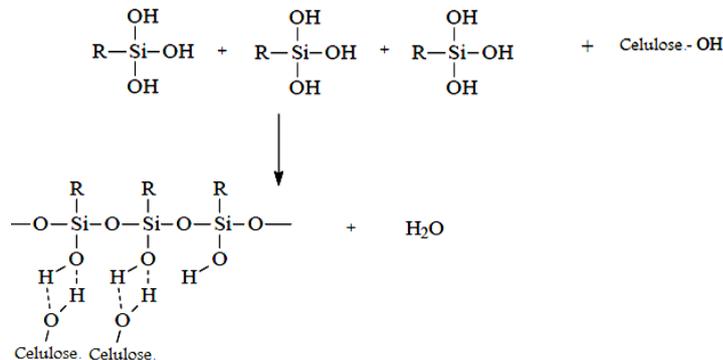


Figura 3.26 Esquema da reação dos polisiloxanos com a celulose [63].

A hidrólise do silano e as reações de condensação entre os silanóis formando siloxanos são afetadas pela estrutura da parte orgânica do silano e pelas condições do meio de reação (temperatura, pH, concentração, quantidades de água e catalisador) [60]. As extensões das reações de hidrólise do silano e do seu grau de oligomerização exercem uma grande influência na adsorção de silano e na sua configuração na superfície da fibra submetida ao tratamento de silanização [60-64]. A reação de autocondensação deve ser minimizada, visto que desta forma um maior número de hidroxilas dos silanóis fica livre para reagir com as hidroxilas das superfícies das fibras [60, 61]. Em adição, quanto maior for a taxa de condensação entre silanos e formação de siloxanos, menor é a mobilidade dos mesmos para interação com as hidroxilas das fibras [62].

Para realizar o tratamento de silanização dos nanocristais de celulose foi utilizado como agente de acoplamento silano, o γ -metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (MPS) e na sequência serão apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura com esse agente silano.

O trabalho de Salon *et al.* [60] demonstrou que a taxa de hidrólise do MPS é extremamente lenta, sendo que, mesmo após 24 h de agitação de 10% em massa do silano em uma solução 80/20 m/m de etanol/água, apenas 17% dos grupos alquila haviam sido substituídos por hidroxilas. Eles atribuíram esse

comportamento à hidrofobicidade do MPS e verificaram que o aumento do teor de água no meio reacional para 30% ocasionou uma separação de fases.

Sabendo que trabalhos anteriores [61, 65, 66] constataram que os meios ácidos podem funcionar como catalisadores do processo de hidrólise e também tendem a estabilizar as espécies hidrolisadas formadas, evitando sua condensação excessiva, em um novo trabalho Salon *et al.* [67] realizaram experimentos cinéticos de hidrólise do MPS na presença de ácido acético. Para isso, 5% em massa de ácido acético em relação ao silano foram adicionados a uma solução 80/20 m/m de etanol/água contendo 10% de agente silano. Eles demonstraram, através de análises de ressonância magnética nuclear de próton (^1H), de carbono (^{13}C) e de silício (^{29}Si), que a hidrólise ácida do MPS permitiu a formação e preservação de grandes quantidades de grupos silanóis em tempos relativamente curtos, reduzindo sua autocondensação.

Diante das observações eles optaram por fazer a hidrólise do MPS nas condições descritas acima por 1 h e após esse período, acrescentaram 2% em massa de celulose microcristalina comercial à solução, que permaneceu em agitação por mais 2 horas, à temperatura ambiente, para permitir a interação dos silanóis formados com as hidroxilas da celulose. Na sequência, a celulose foi recuperada por filtração e submetida a um tratamento térmico a 110-120 °C sob vácuo por 2 horas a fim de vinculá-la covalentemente ao silano.

Pantoja *et al.* [68] também conseguiram acelerar a taxa de hidrólise do MPS e reduzir a sua autocondensação através da adição de ácido acético até pH=4. Nesse trabalho, diferentes tempos de hidrólise em pH 4 foram estudados através de FTIR em solução aquosa com 1 m% de MPS, a fim de se estabelecerem as condições ideais. Segundo os autores, tempos de hidrólise entre 45 e 60 min seriam adequados nas condições aplicadas.

As condições do processo de enxertia do agente silano previamente hidrolisado na superfície dos nanocristais de celulose também são de fundamental importância. De acordo com Goussé *et al.* [69] condições de silanização muito agressivas, pela adição excessiva de reagente ou por tempos

prolongados de reação, podem proporcionar uma destruição total da morfologia do NCC.

Embora o silano seja largamente estudado como agente compatibilizante entre matrizes poliméricas e fibras em geral, muito pouco foi explorado sobre seu uso em nanocristais de celulose. Foram encontrados alguns trabalhos sobre o tema [69-74] sendo que apenas um recente trabalho foi encontrado sobre a silanização de nanocristais de celulose com MPS, publicado por Raquez *et al.* [74]. Eles adicionaram o MPS diretamente à suspensão aquosa de NCC extraído do rami e deixaram reagir por 2 h à temperatura ambiente, em pH=5,4 ajustado com solução tampão de ácido cítrico. O NCC modificado foi recuperado por centrifugação, lavado com água e depois liofilizado. Em seguida, foi submetido a um tratamento térmico por 8h a 110 °C.

Pelo que foi observado um tratamento de silanização da celulose eficaz com MPS é geralmente alcançado através da utilização de uma solução hidro-alcoólica de silano em uma faixa de concentração do silano de 1 a 3% em massa com relação à quantidade de substrato adicionada e em pH ácido. Além disso, a realização de um tratamento térmico acima de 100 °C é de fundamental importância para formação de ligações covalentes entre as hidroxilas do silanol e da celulose.

3.7.4 Click chemistry

O termo *click chemistry* foi proposto por Sharpless e colaboradores [75] para descrever reações que sejam modulares, estereoespecíficas, de grande alcance, que proporcionem rendimentos elevados e que gerem apenas subprodutos que possam ser facilmente removidos ou que sejam inofensivos. Além disso, as condições de reação e de purificação devem ser simples. Uma reação clássica que segue o modelo de *click chemistry* é a reação de ciclo-adição entre azidas e alquinos catalisada por cobre, resultando em uma ligação 1,2,3-triazole 1,4-disubstituída, conforme esquematizado na Figura 3.27. Essa reação é regioseletiva, formando apenas produtos 1,4-substituídos e pode ser realizada à temperatura ambiente [76].

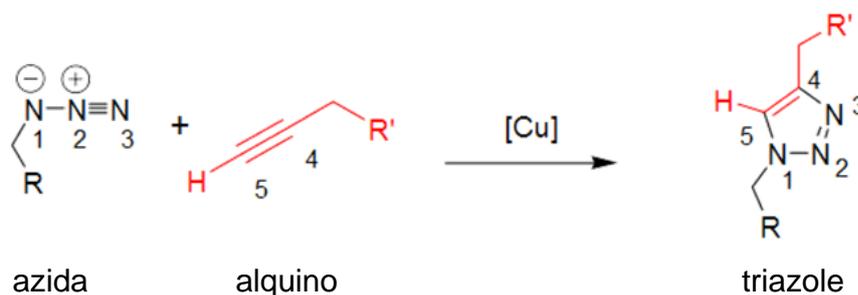


Figura 3.27 Ciclo-adição entre azidas e alquinos catalisada por cobre. R e R' representam cadeias carbônicas [77].

Essa reação é catalisada comumente pelo Cu(I) que, por sua vez, é usualmente gerado pela utilização de sais de Cu(II) com ascorbato de sódio, que atua como um agente redutor. Um sal muito usado como catalisador conjuntamente com o ascorbato de sódio é o sulfato de cobre (II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). O agente redutor também tende a compensar a presença de oxigênio no sistema, que leva à oxidação do Cu(I) em Cu(II) levando a baixos rendimentos da reação de ciclo-adição.

É válido ressaltar que, originalmente, estes critérios eram apenas aplicados para o acoplamento de compostos de baixo peso molecular. No entanto, a definição de Sharpless e colaboradores tem sido recentemente adaptada para a sua utilização na química de polímeros [78].

Em 2008, Krouit, Bras e Belgacem [79] utilizaram a técnica de *click chemistry* para enxertar policaprolactona (PCL) em celulose microcristalina (CMC). O radical alquino foi adicionado à CMC através de uma reação de esterificação com o ácido 10-undecínico em tolueno e dimetilacetamida. A modificação da policaprolactona com a terminação azida, por sua vez, foi feita através de uma reação em duas etapas, sendo a primeira em tetrahydrofurano e a segunda em dimetilformamida. O composto azida utilizado foi o azido de sódio (NaN_3). A reação de *click chemistry* foi realizada à temperatura ambiente por 48 h com o sulfato de cobre pentahidratado como catalisador.

No presente trabalho de doutorado buscou-se uma rota mais “verde” de modificação via *click chemistry*, com a utilização de menor quantidade de solventes orgânicos, feita em grande parte em meio aquoso. Para que isso fosse possível optou-se pela enxertia de um polímero solúvel em água: o poli(ácido acrílico), PA. O PA foi escolhido devido ao fato de sua hidrofiliidade ser variável com o pH do meio, de forma que em pH básico ele é hidrofílico e em pH ácido ele tem sua hidrofiliidade extremamente reduzida. Os polímeros sensíveis ao pH são polieletrólitos que carregam em sua estrutura grupos ácidos ou básicos fracos capazes de aceitar ou liberar prótons em resposta a mudanças no pH do meio [80]. Polímeros sensíveis à variação de pH têm sido utilizados em aplicações biomédicas, como na liberação controlada de drogas ou genes, ou em sensores de glicose. A enxertia do PA no NCC intencionou transferir aos nanocristais, em algum grau, essa sensibilidade ao pH e, dessa forma, a possibilidade de alterar sua polaridade dependendo da aplicação prevista.

Dois trabalhos serviram como base em busca de uma rota de reação mais “verde”, citados a seguir.

Para a modificação da celulose com a função alquino foi seguido o trabalho de Hafrén *et al.* [81]. Eles utilizaram um filtro de papel como fonte de celulose e a terminação alquino foi introduzida através da reação por 6 h a 110 °C com o 5-ácido hexinóico, na presença do catalisador ácido tartárico. O ácido 5-hexinóico foi utilizado como composto reativo e também como meio reacional.

A modificação do poli(ácido acrílico) com a terminação azida foi feita com base no trabalho de Filpponen *et al.*[82]. Porém, nesse trabalho, essa modificação foi feita em carboximetil celulose, que também é solúvel em água. Eles reagiram a celulose com o composto 11-azido-3,6,9-trioxaundecan-1-amina em solução aquosa tampão de acetato de sódio por 36 h à temperatura ambiente.

3.8 Compósitos poliméricos com NCC

Assim como acontece para todos os materiais compósitos, as propriedades dos compósitos poliméricos com nanocristais de celulose dependem das propriedades individuais de cada componente (matriz e reforço), da composição (fração volumétrica dos constituintes), da morfologia de cada fase (arranjo espacial, dimensões, cristalinidade) e das propriedades da interface. Samir *et al.* [32] enfatizam a importância de três parâmetros na definição das propriedades mecânicas de compósitos com NCC:

i) A razão de aspecto (L/d) dos nanocristais, que, como comentado acima, está relacionada ao material de origem e ao método de extração dos NCC. Quanto maior essa razão, maior é o efeito de reforço esperado.

ii) O método de preparação dos nanocompósitos. Nanocompósitos preparados através de *casting* a partir de solventes polares (como a água) seguido de evaporação do solvente têm resultado em NCC bem dispersos e distribuídos na matriz, o que favorece a obtenção de boas propriedades mecânicas. No entanto, esse método é de difícil utilização na escala industrial.

iii) As interações entre matriz/carga e carga/carga. Em compósitos convencionais, a priorização do primeiro tipo de interação citado é feita na busca de melhores propriedades mecânicas. No entanto, no caso dos NCC, a perspectiva da formação de uma rede percolada está relacionada à capacidade de interação entre eles através de fortes pontes de hidrogênio.

Na sequência, está apresentada a revisão bibliográfica de alguns trabalhos feitos com matrizes poliméricas reforçadas com nanocristais de celulose.

Pandey e colaboradores [8] estudaram filmes produzidos por *casting* em clorofórmio de PLA com 0, 5, 7 e 10% em massa de NCC extraídos a partir de grama e modificados com anidrido maleico (MA). Foram também adicionados 5% em massa de polietileno glicol (PEG), embora os autores não esclareçam de que forma isso foi feito. O tratamento dos NCC com MA não conseguiu fornecer boa adesão entre os NCC e o PLA e favorecer a dispersão dos NCC na matriz. Eles concluíram que o tratamento também não influenciou de forma

significativa as propriedades mecânicas sob tração. Apenas para as amostras com 10% em massa de NCC houve uma melhora do módulo elástico (de cerca de 35%), porém associada à queda na resistência à tração (de cerca de 30%) e na deformação de ruptura (de cerca de 50%) da matriz, sendo eles modificados ou não (diferença desprezível). A resistência térmica diminuiu com a adição de NCC, mesmo modificados.

Lin, Dufresne e demais colaboradores [83] estudaram filmes obtidos por *casting* de PLA com 0, 1, 4, 8 e 12% em massa de NCC extraídos de línter. Antes da mistura com o PLA, os NCC foram enxertados com PCL, a partir do processo *grafting from*, visando melhora da interface. Porém, a adição dos NCC enxertados com PCL diminuiu o módulo elástico e aumentou a deformação de ruptura do PLA. Quanto à resistência à tração, essa só aumentou em relação à matriz para a composição com 8% de NCC enxertado com PCL (aumento de 85%). Para essa formulação a deformação de ruptura apresentou o maior aumento, sendo 10,7 vezes superior à deformação de ruptura do PLA puro. Segundo os autores, o aumento da resistência à tração dessa amostra pode ser atribuído ao fato das partículas de NCC resistirem a altas tensões, enquanto que a transferência dessas tensões foi devidamente assegurada pelo tratamento de enxerto realizado com PCL. Segundo os pesquisadores, o aumento da deformação de ruptura e diminuição do módulo elástico do PLA deveu-se à adição das cadeias de PCL “borrachoso” enxertadas nos NCC.

Liu e colaboradores [7] investigaram as propriedades mecânicas de filmes de PLA obtidos por *casting* em clorofórmio com reforço de 0, 2,5 e 5% em massa de NCC extraído a partir do linho. Esses NCC tiveram diâmetro e comprimento médios de 20 e 200 nm, respectivamente. Nos nanocompósitos com 2,5 e 5% de NCC a resistência à tração aumentou 25 e 59% e o módulo elástico aumentou 42 e 47%, respectivamente, comparado ao filme de PLA puro. Entretanto, a deformação de ruptura diminuiu de 194% para o PLA puro para 70 e 40% para os compósitos com 2,5 e 5% de NCC, respectivamente.

Habibi e Dufresne [62] enxertaram cadeias de PCL em nanocristais de celulose extraídos do rami (*grafting onto*). Na sequência, NCC enxertados

foram misturados na proporção de 10, 20, 30, 40 e 50% em massa à matriz de PCL e foram produzidos filmes por *casting* a partir do diclorometano. A enxertia dos NCC com PCL aumentou o módulo elástico com relação à matriz, até para maiores teores de NCC adicionados (até 50%). O aumento no módulo foi de 9% para o compósito com 10% de NCC modificado e de 60% para o compósito com 50% de nanocristais. Com NCC sem modificação, o módulo elástico do filme aumenta menos e, a partir de 30% de adição de NCC, já se aproxima do valor da matriz. A tensão e a deformação de ruptura caíram (foram menores do que as da matriz). No entanto, essas quedas foram menores no caso da adição dos NCC modificados do que com a adição do NCC sem modificação.

No trabalho de Sanchez-Garcia e Lagaron [84] compósitos de PLA com 1 a 5% em massa de nanocristais de celulose extraídos de CMC foram preparados por *casting*. Foi registrada uma grande redução na permeabilidade a vapor de água e a oxigênio com a adição dos NCC. O aumento de cristalinidade induzido no PLA semi-cristalino pela presença dos nanocristais de celulose pode ter influenciado esse resultado. Não foi observado aumento no módulo ou na resistência à tração do PLA com a adição de NCC.

No entanto, no trabalho de Espino-Pérez *et al.* [85] em compósitos obtidos por *casting*, a adição de 2,5, 7,5 ou 15 m% de NCC levou a um aumento na permeabilidade a vapor de água do PLA, mesmo tendo induzido um aumento na cristalinidade da matriz. Essa permeabilidade só foi reduzida após tratamento superficial dos NCC com octadecil isocianato e consequente redução de sua hidrofiliabilidade e melhora da interface. A modificação química também fez com que os nanocompósitos apresentassem um sutil aumento na resistência à tração e no módulo de armazenamento medido acima da Tg do PLA (60 °C), em comparação ao PLA puro.

Já o trabalho de Fortunati *et al.* [86] mostrou que a permeabilidade a vapor de água do PLA foi reduzida apenas para compósitos obtidos por *casting* com 1 m% de NCC extraído de CMC tratado com um surfactante. No compósito com 5 m% de NCC a permeabilidade já foi maior devido ao maior número de aglomerados presentes.

Todos os estudos de nanocompósitos apresentados acima foram feitos em filmes preparados a partir de *casting*, embora resultados diferentes tenham sido obtidos, mostrando que, mesmo para essa técnica, o processo de obtenção de filmes poliméricos ideais com NCC ainda não foi alcançado, principalmente em se tratando de filmes com matrizes menos polares que os NCC, como o PLA e o PCL. O processo de mistura por *casting* foi utilizado em grande parte dos trabalhos encontrados na literatura para a obtenção de nanocompósitos poliméricos com nanocristais de celulose, pois é mais fácil manter os nanocristais de celulose individualizados em suspensão, uma vez que o processo de secagem dos mesmos tende a induzir a sua aglomeração por pontes de hidrogênio. Abaixo serão apresentados alguns trabalhos que buscaram utilizar técnicas de extrusão e injeção para obtenção dos NCC.

Jiang e colaboradores [87] obtiveram por *casting* compósitos de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) reforçado com 0, 2 e 5% em massa de NCC extraído a partir de CMC comercial e compararam os mesmos a nanocompósitos com mesma matriz e mesmos teores de NCC processados em extrusora dupla-rosca co-rotacional seguida de injeção. Os NCC foram alimentados na extrusora na forma de pós secos. Antes da secagem para extrusão ou da mistura em solvente para o processo de *casting*, eles adicionaram teores de 0, 1,2 e 3% de polietileno glicol (PEG) à suspensão aquosa de NCC visando evitar a reaglomeração dos NCC após o processamento através do encapsulamento dos nanocristais pelo PEG. Nesse estudo obtiveram conclusões bem diferentes nas amostras obtidas por *casting* em comparação às amostras extrudadas e injetadas:

1. Casting: Houve boa dispersão dos NCC, comprovada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A adição de NCC aumentou a resistência à tração (aumento de 10% e de 85% para as amostras com 2% e 5% de NCC, respectivamente) e o módulo elástico (aumento de 34% e de 114% para as amostras com 2% e 5% de NCC, respectivamente) e diminuiu a deformação de ruptura (diminuição em torno de 40% para ambas as amostras). Houve aumento também do módulo de armazenamento sob tração E' (curva $E' \times$

temperatura) devido à restrição da movimentação molecular do PHBV imposta pela presença de NCC.

2. Extrusão e injeção: Não houve boa dispersão dos NCC, comprovando que o PEG não conseguiu evitar a reaglomeração dos mesmos. A adição dos NCC diminuiu a resistência à tração e a deformação e praticamente não houve alteração no módulo elástico.

O trabalho descrito acima confirmou a importância do método de preparação do nanocompósito nas propriedades finais do mesmo, uma vez que um nanocompósito de mesma composição preparado por duas técnicas diferentes (*casting* e extrusão/injeção) gerou diferentes mudanças quando comparado às propriedades da matriz pura, preparada pelo mesmo processo.

Em dois estudos Oksman *et al.* [88,89] processaram por extrusão dupla-rosca co-rotacional PLA e NCC extraídos a partir de celulose microcristalina (CMC). Para isso PLA foi tratado com anidrido maleico (2,2% em massa) e o polietileno glicol (PEG) foi usado como auxiliar de processamento, esperando-se também que o mesmo pudesse agir como agente de acoplagem ou plastificante do PLA. CMC foi tratado com N,N-dimetilacetamida e cloreto de lítio (DMAc/LiCl) para extração dos NCC e essa suspensão com NCC foi então alimentada na quarta zona de extrusão, através de uma bomba de líquidos, visando teor final de 5% em massa dos NCC. PLA puro com 10% em massa de PLA tratado com anidrido maleico (PLA-MA) e 15% em massa de PEG foi alimentado na primeira zona de extrusão. O escape da fase líquida vaporizada da suspensão de NCC ocorreu através de: i) degasagem atmosférica na sétima e na oitava zonas, e ii) degasagem a vácuo na décima zona. No entanto, 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 do mesmo. Para análise dessas propriedades mecânicas, o material extrudado foi moldado por compressão. Micrografias de MET mostraram a dispersão ruim dos NCC nos compósitos obtidos. 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 esse tratamento para a incorporação de NCC, uma vez que mesmo com o

acréscimo dos mesmos 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 PA-MA (elevação de mais de 800%). Os autores ponderam que esse aumento pode ter sido devido à interação do PEG com os NCC e cobertura dos 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, que foi o que ocorreu.

Em outro estudo, Bondenson e Oksman [90] estudaram mais uma vez as propriedades de compósitos de PLA reforçados com 5% de NCC obtido a partir de CMC comercial preparados em extrusora dupla rosca. Inicialmente, PEG foi adicionado a uma suspensão aquosa contendo 21% em massa de NCC, formando uma espécie de gel. A esse “gel” foi então adicionada a solução aquosa contendo 27% em massa de poli(vinil álcool) (PVA), resultando em uma suspensão com relação de 6:1 entre as massas de PVA e NCC. Metade dessa suspensão foi adicionada na terceira zona de extrusão, através de alimentação lateral via bomba de líquido. 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 PVA e 5% em massa de NCC. O PVA 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 PVA parcialmente hidrolisado pudessem interagir com as hidroxilas dos NCC. O extrudado foi depois submetido à compressão e retiradas amostras para análise mecânica. As conclusões foram:

1. PLA e PVA formam duas fases imiscíveis, sendo o PLA a fase contínua e o PVA a descontínua, o que foi percebido através de microscopia eletrônica de varredura.

2. As micrografias de MET mostraram que os NCC estavam bem dispersos no nanocompósito (mais bem dispersos quando a alimentação

líquida da suspensão de NCC foi utilizada na extrusora), porém tenderam a se localizar na fase de PVA e não na fase de PLA;

3. Portanto, não houve melhora das propriedades mecânicas nem térmicas com relação ao PLA puro.

Em estudo mais recente, Goffin, Dufresne e colaboradores [91] estudaram compósitos de PLA reforçado com 2, 4 e 8% em massa de nanocristais de celulose contendo cadeias de PLA enxertadas pelo procedimento de *grafting from*. Os nanocompósitos foram obtidos por extrusão em mini-extrusora Haake e placas foram moldadas em uma injetora para análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMA). Por essa técnica, eles avaliaram a variação do módulo de armazenamento (E') e do módulo de perda (E'') com a temperatura e notaram que, acima da temperatura de transição vítrea do PLA ($T_g = 60\text{ }^\circ\text{C}$) o E' se mantém maior para as amostras com 2 e 4% de NCC enxertado com 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 tratado, o módulo E' foi menor do que o da matriz, abaixo e acima da T_g . Eles não compararam esses resultados com as amostras de PLA com NCC não tratados, pois comentaram que essas amostras degradaram muito durante o processo de extrusão. Segundo os autores, o fato do módulo elástico de armazenamento dos nanocompósitos tratados não ter sido superior ao da matriz à temperatura ambiente poderia estar relacionado ao efeito plastificante que as curtas cadeias de PLA enxertadas nos NCC podem fazer na matriz de PLA. Ensaio de tração não foram realizados.

No estudo ainda mais recente de Fortunati *et al.* [92], filmes de PLA com NCC extraído de CMC sem e com modificação química com surfactante foram obtidos a partir de uma mistura feita em extrusão. Foi verificado um aumento de cerca de 20% no módulo elástico do PLA com a adição de 5 m% de NCC, sendo que esse aumento foi ainda maior (cerca de 80%) no caso do compósito com NCC tratado. Esse aumento pode estar ligado, em grande parte, ao

aumento de cristalinidade do PLA ocasionado pela adição de NCC, que chegou a ser de até 100% no caso do NCC modificado com surfactante.

Pelo apresentado acima é possível perceber que os NCC têm potencial como reforço mecânico em matrizes poliméricas. No entanto, para se atingir esse objetivo e usufruir de aprimoramento mecânico significativo fornecido pelos NCC é preciso garantir a dispersão e distribuição ideal dos mesmos na matriz, de preferência sem comprometer a formação de uma rede percolada forte, que se dá através da interação entre as hidroxilas dos nanocristais.

O estudo de NCC em matrizes poliméricas é ainda um tanto quanto recente, tendo se expandido a partir do ano 2000, aproximadamente. No entanto, grande parte dos estudos está focada na averiguação de propriedades de filmes obtidos por *casting*. É pequena ainda a quantidade de estudos que utilizaram processos industriais, como extrusão e injeção em suas análises, sendo que boa parte desses estudos não conseguiu resultados animadores, muitas vezes devido à má dispersão e distribuição dos NCC nas matrizes estudadas. Vale comentar que a revisão bibliográfica apresentada deu ênfase a estudos feitos com matrizes ou processos similares aos que foram utilizados no estudo de Doutorado (PLA, extrusão, injeção). Estudos de NCC adicionados a outras matrizes como amido termoplástico e matrizes solúveis em água, como PVA, hidróxi-propil celulose, dentre outros, e avaliados unicamente por *casting*, não foram apresentados. Não foi encontrado nenhum trabalho de matriz de PBAT com NCC.

No presente trabalho pretende-se testar diferentes rotas de tratamentos químicos dos nanocristais de celulose e avaliar o potencial de aplicação dos NCC como reforço nas matrizes poliméricas biodegradáveis de poli(butileno adipato-co-tereftalato), PBAT, e de poli(ácido láctico), PLA, em aplicações de filmes ou em peças moldadas por injeção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas do trabalho desenvolvido no presente doutorado estão esquematizadas no fluxograma da Figura 4.1.

Foram selecionadas duas fontes para extração dos nanocristais de celulose (NCC). A primeira delas foi a celulose microcristalina (CMC), por ser um item comercial constituído majoritariamente de celulose cristalina e, por isso, a extração dos nanocristais foi mais rápida e resultou em maior rendimento, como será mostrado. A outra fonte escolhida foi a madeira balsa, por ser uma fonte natural, de crescimento rápido e fácil, encontrada facilmente no Brasil e que, dentre as madeiras, contém um teor relativamente elevado de celulose, entre 50% e 60%.

Os nanocristais de celulose extraídos da celulose microcristalina (NCC_CMC) foram submetidos a diferentes tratamentos químicos, listados a seguir:

- enxertia com dois tipos de isocianatos, sendo um alifático e um aromático: octadecil isocianato (NCC_oct) e fenil-butil isocianato (NCC_fb);
- enxertia com poli(butileno glutarato) através da técnica de polimerização *in situ* (NCC_PBG);
- enxertia com poli(ácido acrílico) através da técnica de *click chemistry* (NCC_PA).

Os nanocristais de celulose extraídos a partir da madeira balsa (NCC_balsa), de menor rendimento, foram submetidos apenas a um tratamento químico de silanização com o γ -metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (NCC_MPS).

NCC modificados e não modificados foram processados com dois tipos de polímeros biodegradáveis: poli(butileno adipato-co-tereftalato), PBAT, e poli(ácido láctico), PLA. Para isso, dois principais processos de mistura foram utilizados: *casting* a partir de solução ou extrusão a partir do fundido. O

processo de *casting* tem a vantagem de usar quantidades extremamente pequenas de materiais e possibilitar a utilização de NCC nunca secos, uma vez que foi feita troca de solvente, para minimizar ao máximo a agregação de NCC por pontes de hidrogênio. Por sua vez, o processo de extrusão é mais aplicado e reprodutível em escala industrial e não necessita da utilização de solventes. Porém, no processo de extrusão, temperaturas relativamente altas são utilizadas para fundir o polímero, o que pode levar à degradação dos NCC. Um processo de mistura no estado fundido também foi feito em um homogeneizador do tipo Drais para um dos sistemas estudados, como será discutido posteriormente. Nesse homogeneizador a fusão do polímero ocorre unicamente por aquecimento viscoso decorrente da alta velocidade de rotação do rotor do homogeneizador, sem qualquer fornecimento de temperatura externa por meio de resistências elétricas.

Os nanocompósitos foram caracterizados na forma de filmes ou peças injetadas. Os filmes foram obtidos através de *casting*, por termoprensagem, ou pelo processo direto de extrusão de filme plano, dependendo do caso em questão e das quantidades disponíveis de cada material. Por sua vez, a injeção dos corpos de prova foi precedida pela mistura dos compósitos por extrusão.

Diferentes técnicas foram utilizadas para caracterização dos nanocristais de celulose e dos nanocompósitos poliméricos. Essas técnicas e o detalhamento de cada uma das etapas desenvolvidas serão apresentados a seguir. Vale lembrar que parte do trabalho foi desenvolvida no laboratório LGP2 do Instituto Politécnico de Grenoble, na França e parte foi desenvolvida no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, no Brasil. Por isso, em alguns casos, equipamentos ou processos ligeiramente diferentes foram usados e serão especificados, quando cabível.

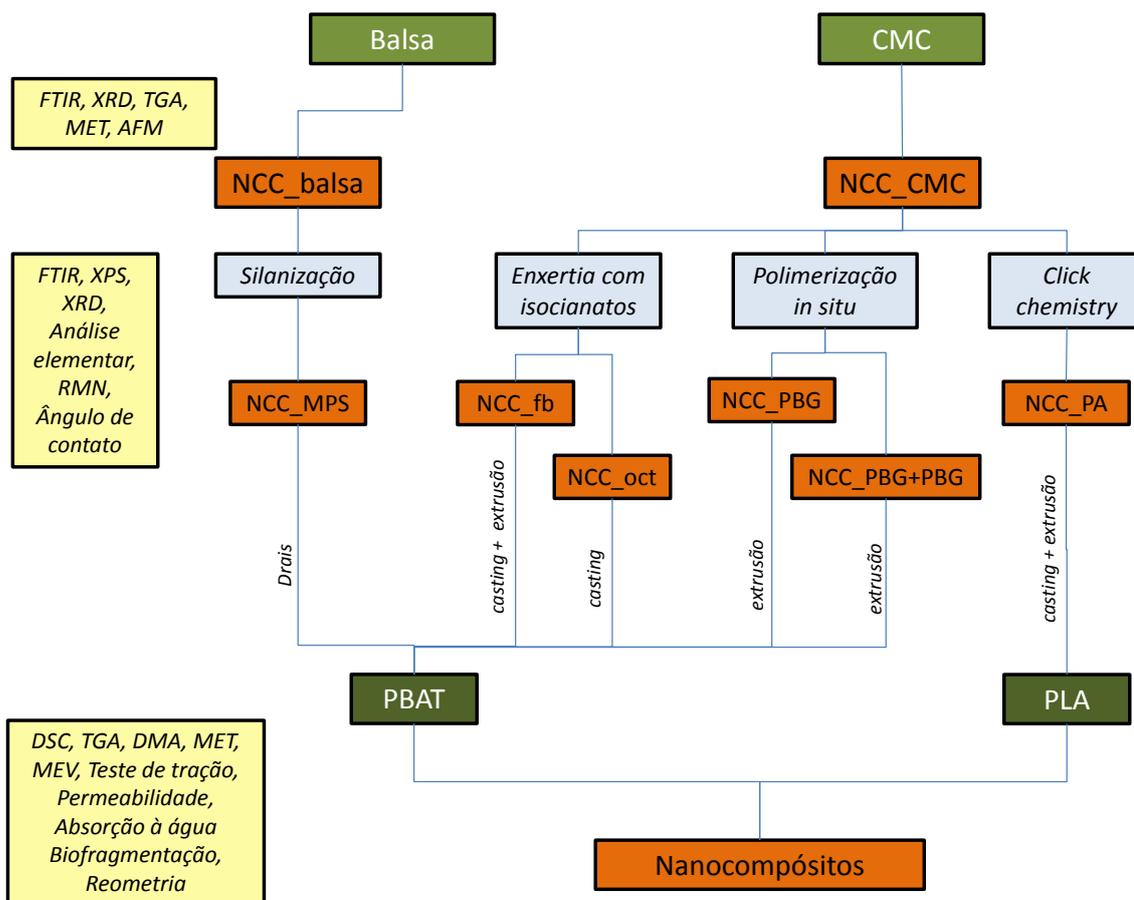


Figura 4.1 Fluxograma representando a metodologia seguida no trabalho de doutorado.

4.1 Obtenção dos nanocristais de celulose (NCC)

4.1.1 Obtenção de NCC a partir de celulose microcristalina (CMC)

O processo para obtenção de NCC a partir de CMC está esquematizado na Figura 4.2. A celulose microcristalina AVICEL[®] PH-101 e o ácido sulfúrico utilizados foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O tamanho de partícula médio da CMC, indicado pelo fornecedor, é de 50 μm .

NCC foi obtido a partir da celulose microcristalina (CMC) seguindo procedimento adaptado de Bondenson *et al.* [48]. Nesse procedimento, 100 g de CMC foram submetidas à hidrólise ácida em 1.000 mL de solução aquosa de ácido sulfúrico (62,4 m%) por 130 min a 44 °C em banho-maria. Ao final da hidrólise, a suspensão foi submetida a ciclos de centrifugação a 4 °C e 10.000

rpm (16.211 xg) em centrífuga Sigma EK15, remoção do sobrenadante ácido, adição de água e redispersão com homogeneizador de alta rotação (Ultra Turrax, a 12.000 rpm), até o sobrenadante tornar-se turvo, indicando a presença de nanocristais de celulose não precipitados. A suspensão de NCC foi então levada à diálise em água destilada até pH neutro. Em seguida, a suspensão passou por tratamento com ultrassom de ponteira por 2 min (Branson 250 Sonifier), pulsando a 40% de amplitude, e foi filtrada em toalha de Nylon com 31 μm de porosidade, para retirada de eventuais aglomerados. Um banho de água gelada foi usado durante o tratamento de ultrassom para evitar o sobreaquecimento do NCC, o que pode causar liberação dos grupos sulfato em sua superfície e degradação do NCC [47]. Para obtenção dos NCC secos, quando necessário, a suspensão aquosa de NCC foi congelada e liofilizada em equipamento Alpha 2-4LD Plus da Bio Block Scientific até que o NCC estivesse completamente seco (cerca de 48 h).

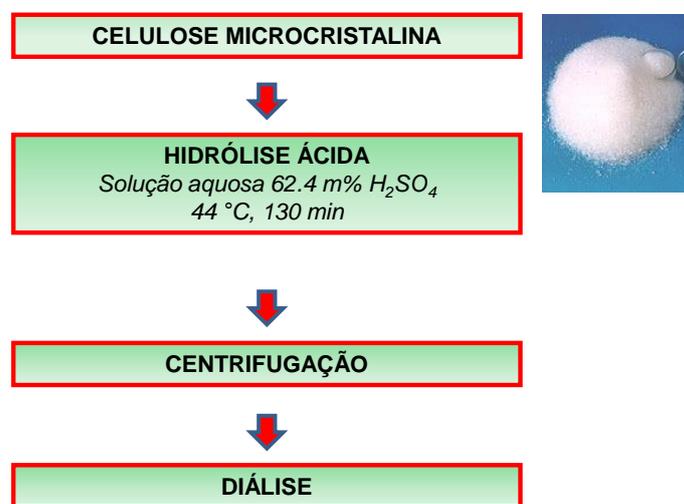


Figura 4.2 Etapas do processo de obtenção de NCC a partir de CMC (foto à direita).

4.1.2 Obtenção de NCC a partir de madeira balsa

O processo para obtenção de NCC a partir da balsa está esquematizado na Figura 4.3. A madeira balsa foi doada gentilmente pela empresa Orion

Madeira Balsa. Os reagentes hidróxido de sódio (NaOH), clorito de sódio, ácido acético e ácido sulfúrico foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

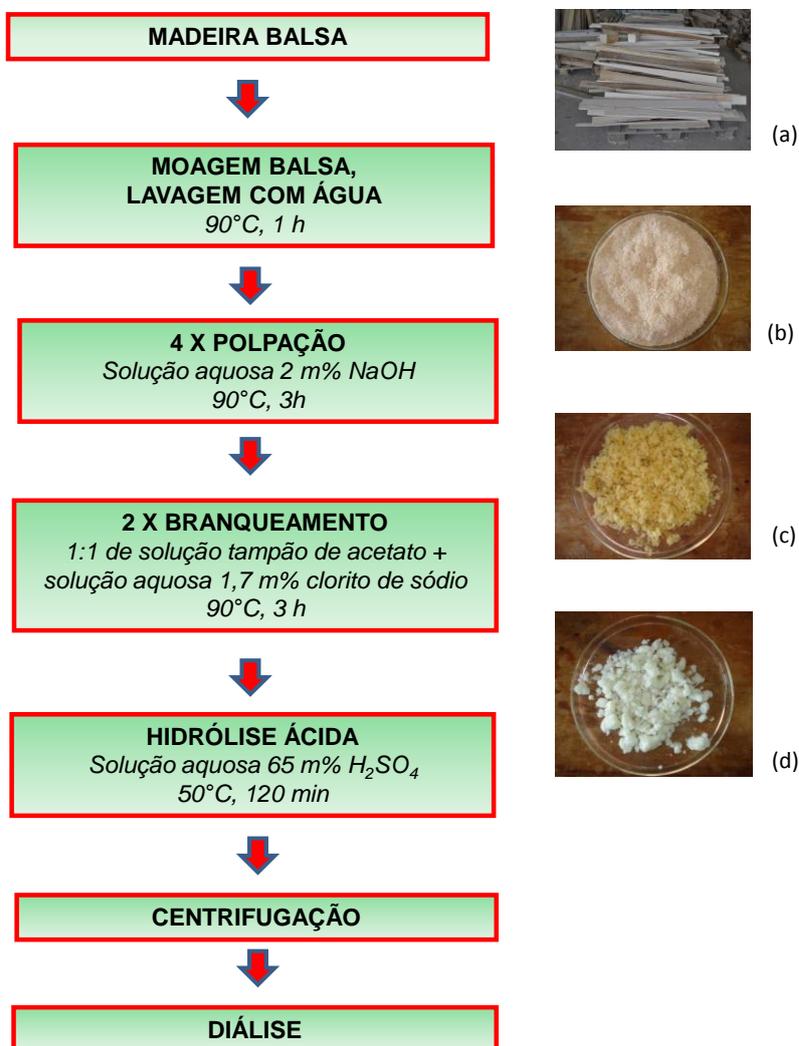


Figura 4.3 Etapas do processo de obtenção de NCC a partir da madeira balsa. As fotos representam as ripas de madeira balsa (a); e o estado da balsa após a moagem (b); após as quatro etapas de polpação (c) e após as duas etapas de branqueamento (d).

Inicialmente as ripas de madeira balsa foram moídas em um moinho de martelo marca Cremasco, modelo DPC-4, até obtenção de pó, que foi submetido ao processo de extração dos NCC, devido à maior área superficial do mesmo para ação dos reagentes. As fibras de balsa foram então lavadas por 1 h em água a 90 °C, para retirada de extrativos solúveis em água. Após a filtração elas foram submetidas ao processo de polpação.

Na etapa de polpação, as fibras foram tratadas com solução aquosa com 2 m% de NaOH na temperatura de 90 °C. As fibras moídas na proporção de 60 g de fibra para 2.000 mL de solução alcalina foram deixadas sob agitação mecânica por 4 h. Esse procedimento foi realizado por quatro vezes para a fibra de balsa, visando purificar a celulose através da remoção de outros constituintes presentes na fibra, majoritariamente lignina e hemicelulose. Em seguida, as fibras foram filtradas e lavadas com água em abundância e transferidas para a etapa de branqueamento, para retirada principalmente da lignina residual. Nessa etapa as fibras foram tratadas com uma solução constituída por partes iguais de solução tampão de acetato e solução aquosa de clorito de sódio (1,7 m%). A solução tampão de acetato foi preparada adicionando-se à água 2,7 m% de NaOH e 7,5 v% de ácido acético glacial. A mesma proporção de fibra/solução de 3 m% foi mantida. O processo de branqueamento foi feito por 3 h a 90 °C, sob agitação constante, e realizado por duas vezes para a fibra de balsa.

Para a obtenção dos NCC foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico (65 m%), mantendo a relação de 8 mL de solução ácida para cada 1 g de fibra. A hidrólise ácida foi feita em banho-maria a 50 °C, para remoção das partes amorfas ainda presentes na celulose. As fibras de balsa foram mantidas sob agitação por 120 min. Após esse período as suspensões aquosas obtidas foram centrifugadas a 12.000 rpm (16.743 xg) por 10 min em uma centrífuga Heraeus Multifuge X1 da ThermoScientific e o sobrenadante foi descartado até começar a ficar turvo, indicando a presença dos NCC em suspensão. A suspensão foi então levada para diálise em água até pH neutro. Após a neutralização pela diálise, a suspensão passou por tratamento com ultrassom de ponteira Sonics Vibrocell por 2 min, em banho de água gelada, pulsando a 40% de amplitude e foi filtrada em filtro de placa sinterizada n° 2 (porosidade de 40 a 100 µm) para retirada de eventuais aglomerados. Para obtenção dos NCC secos, quando necessário, a suspensão aquosa de NCC foi congelada com N₂ líquido e liofilizada em equipamento L101 da Liotop até que o NCC estivesse completamente seco (cerca de 48 h).

4.2 Modificações químicas

4.2.1 **Enxertia de isocianatos**

Essa modificação química foi feita nos nanocristais de celulose extraídos a partir da celulose microcristalina (NCC_CMC), seguindo o procedimento feito por Siqueira *et al.* [55] Para isso, foram utilizados dois tipos de isocianatos: octadecil isocianato, de longa cadeia alifática ($295,50 \text{ g.mol}^{-1}$) e fenilbutil isocianato, que possui um anel aromático ($175,23 \text{ g.mol}^{-1}$). Os dois isocianatos, acetona, tolueno, diclorometano e o catalisador dilaurato de dibutil estanho foram adquiridos junto à Sigma-Aldrich. Clorofórmio e etanol foram adquiridos da Chemie-Plus.

Troca de solvente foi realizada a partir da suspensão de NCC em água para tolueno, através de ciclos sucessivos de centrifugação e redispersão. Para isso, acetona e diclorometano foram utilizados como solventes intermediários. Pelo menos três centrifugações e substituições de sobrenadante foram feitas para cada solvente. Após este processo, 3 g de NCC em 200 mL de tolueno anidro foram transferidos para um balão de três bocas (Figura 4.4) e 2 mL do catalisador dilaurato de dibutil estanho foram adicionados ao meio reacional, sob atmosfera de nitrogênio. Após o aquecimento a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ em banho de óleo, 0,055 mol do respectivo isocianato (16,41 g do octadecil isocianato ou 9,72 g do fenilbutil isocianato) foi adicionado lentamente ao sistema (gota a gota). A quantidade de isocianato adicionada correspondeu a 10 eq da quantidade estimada de grupos hidroxila disponíveis para reação na superfície do NCC (assumida como sendo 10% do total de grupos hidroxila do NCC [55]). A temperatura foi então elevada para $110 \text{ }^\circ\text{C}$ e a reação foi mantida durante 30 min. Após resfriamento, foi feita troca de solvente do tolueno (meio reacional) para clorofórmio, com a utilização de diclorometano e etanol como solventes intermediários. Foram feitas pelo menos três lavagens com cada um dos solventes.

Um esquema da reação completa é mostrado na Figura 4.5. O texto que se segue irá referenciar as seguintes abreviaturas para a discussão e apresentação dos resultados: NCCref (NCC não modificado), NCCoct (NCC

ácido clorídrico, diclorometano, acetona e tolueno anidro. Clorofórmio, etanol e hexano foram adquiridos da Chemie-Plus.

Inicialmente foi feita a troca de solvente da suspensão de NCC de água para tolueno, através de ciclos de centrifugação e redispersão, utilizando acetona e diclorometano como solventes intermediários. A suspensão final de NCC em tolueno (312,5 g de NCC em 300 mL de tolueno) foi transferida para um balão de três bocas ligado a um aparato de *Dean Stark*, conectado a uma coluna condensadora, conforme esquema da Figura 4.6. A vantagem da utilização do *Dean Stark* é que ele permite separar por diferença de densidade a água ($\rho = 1,00 \text{ g.cm}^{-3}$) formada durante as reações de esterificação do tolueno ($\rho = 0,87 \text{ g.cm}^{-3}$), que pode retornar ao meio reacional.

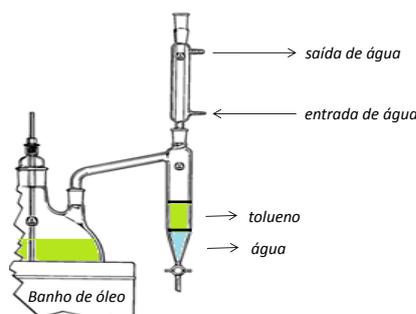


Figura 4.6 Esquema do sistema utilizado para a reação de enxertia do NCC via polimerização *in situ*, mostrando como ficou o posicionamento da água e do tolueno na coluna do *Dean Stark*.

10,60 g de anidrido glutárico (0,09 mol) foram adicionados ao meio reacional e o pH foi ajustado até 2 com ácido clorídrico, a fim de acelerar a reação. A quantidade de anidrido glutárico adicionada correspondeu a 10 eq da quantidade esperada de grupos hidroxila disponíveis para reação na superfície do NCC (assumida como sendo 10% do total de grupos hidroxila [55]). O sistema foi mantido durante 4 horas a 110 °C em banho de óleo, sob agitação mecânica vigorosa. Após este tempo, 9,17 g de 1,4-butanodiol (0,10 mol) e 0,21 g do catalisador de trióxido de antimônio (2 m% do teor de anidrido) foram adicionados para iniciar a polimerização do poli(butileno glutarato), PBG. A quantidade de butanodiol adicionada seguiu a equação 4.1, na qual [OH]

corresponde ao número de moles de grupos hidroxila disponíveis para reação na superfície do NCC ou no butanodiol, e $[An]$ é o número de moles de funções carboxílicas do anidrido glutárico disponíveis para a esterificação (1 COOH por anidrido enxertado na superfície do NCC) .

$$\frac{[OH]}{[An]} = \frac{[OH]_{NCC} + [OH]_{butanodiol}}{[An]} = 1,2 \quad (4.1)$$

A reação foi mantida por mais 4 horas após a adição do butanodiol. O NCC final foi isolado do meio reacional através de centrifugação e lavado uma vez com tolueno, três vezes com acetona e três vezes com água através de ciclos de centrifugação e redispersão. Posteriormente, NCC modificado foi seco em estufa por 48 h a 45 °C. O mesmo procedimento foi realizado com uma alíquota de NCC retirada do meio de reação antes da adição do butanodiol, para caracterização.

Com o objetivo de recuperar o NCC com o PBG livre formado durante a reação, o mesmo procedimento foi repetido com outra amostra de NCC e todo o produto final (após 8 horas totais de reação) foi precipitado em hexano e seco durante 48 h a 45 °C. Pouco antes da precipitação do produto total, uma alíquota do meio líquido sem NCC foi retirada e precipitada em hexano para caracterizar o PBG livre formado. Um esquema da reação completa é mostrado abaixo. O texto que se segue irá referenciar as seguintes abreviaturas para a discussão e apresentação dos resultados: NCCref (NCC não modificado), NCC_AG (NCC enxertado com anidrido glutárico) , NCC_PBG (NCC enxertado com poli(butileno glutarato)), NCC_PBG + PBG (NCC enxertado com PBG e recuperado com o PBG livre a partir do meio reacional, após a precipitação em hexano).

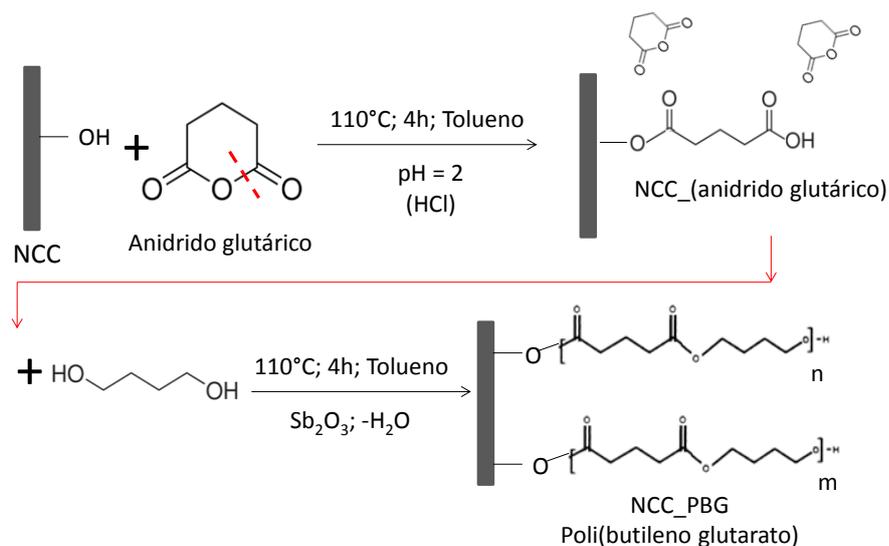


Figura 4.7 Esquema da reação enxertia de NCC com PBG por polimerização *in situ*.

4.2.3 Silanização

O tratamento de silanização foi feito nos nanocristais de celulose extraídos da madeira balsa (NCC_balsa). Para isso, foi utilizado o agente silano γ -metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (MPS), A174, da Sigma-Aldrich (Figura 4.8). O etanol e o ácido acético utilizados também foram fornecidos pela Sigma-Aldrich.

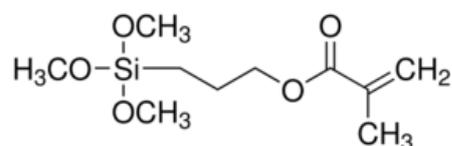


Figura 4.8 Estrutura química do γ -metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (MPS).

Um esquema das reações envolvidas no processo de silanização do NCC está apresentado na Figura 4.9. Inicialmente foi feita a hidrólise do MPS, buscando substituir seus grupos alquila por hidroxilas (etapa (a) da Figura 4.9), para posterior interação dessas com as hidroxilas dos NCC. Durante essa reação, também ocorre a condensação dos silanos entre si, formando

siloxanos, conforme representado na etapa (b) da Figura 4.9. Para a hidrólise do MPS foi preparada inicialmente uma solução de etanol:água na proporção volumétrica percentual de 80:20, que teve seu pH ajustado até 4 com ácido acético glacial visando catalisar a reação e minimizar a quantidade de siloxanos formados por auto-condensação. Posteriormente, 10% em volume de MPS foi acrescentado. Essa solução foi mantida à temperatura ambiente durante 3 horas sob agitação constante.

Paralelamente foi preparada uma suspensão aquosa contendo 2 m% de nanocristais de celulose liofilizados e deixada sob agitação à temperatura ambiente por 2 h, sendo depois submetida a ultrassom de banho por 9 min em Ultrassom 1450 USC da Unique, de potência máxima de 100 W.

Na sequência, a solução de silano hidrolisado foi gotejada na suspensão aquosa de NCC, mantendo a relação de 2 m% de silano em relação à massa de nanocristal. Essa mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 2 horas a fim de possibilitar a interação entre as hidroxilas dos silanóis e da celulose.

Com o intuito de induzir a formação da ligação covalente entre o silano e o NCC, foi feito um tratamento térmico a 110 °C, por 2 h.

Após o tratamento térmico, o meio reacional foi disposto em tubos de centrifugação que foram submersos em um banho de água com gelo para desacelerar a reação. Em seguida realizou-se a centrifugação a 12.000 rpm (16.743 xg) por 10 min e temperatura ambiente em centrífuga Heraeus Multifuge X1 da ThermoScientific. O sobrenadante foi descartado, o volume dos frascos foi completado com etanol e o precipitado foi redisperso para nova centrifugação, para retirada dos silanos não reagidos. Esse processo de centrifugação e redispersão foi realizado duas vezes com etanol e depois duas vezes com água. A suspensão aquosa de NCC_balsa foi então congelada com N₂ líquido e liofilizada em liofilizador L101 da Liotop até que o NCC estivesse completamente seco (cerca de 48 h).

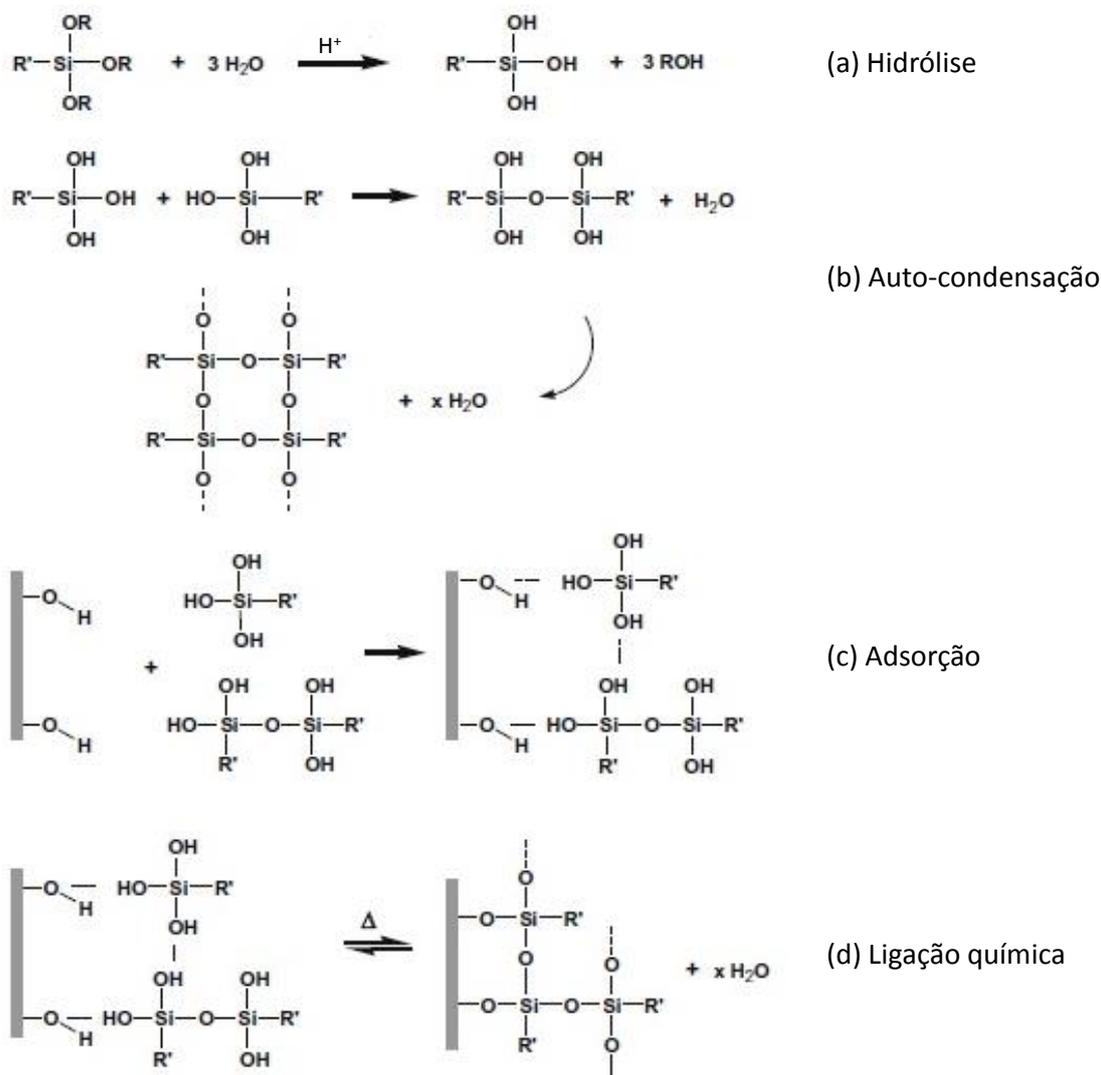


Figura 4.9 Esquemas das reações ocorridas durante o processo de silanização do NCC. Figura adaptada de Xie *et al.* [61]

4.2.4 Click chemistry

A reação de enxertia do poli(ácido acrílico), PA, nos nanocristais de celulose pelo processo de *click chemistry* foi composta de 3 etapas (Figura 4.10). Em uma etapa, a celulose (a) foi colocada em reação com o ácido 5-hexinóico (b) para enxertar terminações alquino nos NCC (c). Paralelamente, o poli(ácido acrílico) (d) foi colocado para reagir com o composto 1-azido-3,6,9-trioxaundecano-1-amina (e), com o intuito de enxertar terminações azida no PA (f). Os produtos obtidos dessas duas reações (alquino-NCC e azida-PA) foram

então misturados para ocorrência da reação entre eles por *click chemistry*, que se dá através da reação entre alquinos e azidas, catalisada por cobre, formando o heterociclo 1,4-triazole.

Nessa modificação química foram utilizados os seguintes materiais, adquiridos da Sigma-Aldrich: ácido 5-hexinóico, ácido L-tartárico, poli(ácido acrílico) (1.800 g.mol^{-1}), 1-azido-3,6,9-trioxaundecano-1-amina, ácido acético, acetato de sódio, N-(3-dimethylaminopropil)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride – (EDC-HCl), N-hidroxisuccinimida - (NHS), etalonamina, HCl, sulfato de cobre (II) penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e ascorbato de sódio.

Etapa 1: Modificação do NCC com radical alquino

Essa modificação foi feita através de uma reação de esterificação das hidroxilas da celulose com o ácido hexinóico. Para isso, o ácido hexinóico foi usado como reagente e como meio reacional. O ácido tartárico foi utilizado como catalisador, seguindo os passos de Háfren *et al.* [81], que realizou essa reação com amostras de papel seco.

Com o intuito de se evitar a secagem completa dos nanocristais, o que favoreceria sua agregação por pontes de hidrogênio, foi feita uma troca de solvente *in situ* da água da suspensão dos NCC para o ácido hexinóico. Para tanto, 500 mL de suspensão aquosa contendo 10 g de NCC (concentração de 2 m%) foram colocados sob agitação mecânica a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ em um balão de três bocas aberto para evaporação da maior parte da água presente. Após a redução de cerca de $\frac{1}{4}$ do volume inicial, foram adicionados 145 mL (1,31 mol) de ácido hexinóico e 15 g de ácido tartárico (0,10 mol), formando um sistema homogêneo, uma vez que ambos são solúveis em água. O sistema foi mantido sob agitação a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ e conectado a uma coluna do tipo *Dean Stark* ligada a um condensador, visando o monitoramento do volume de saída da água ainda presente no sistema. A retirada de água foi fundamental para deslocar o rendimento da reação no sentido da formação do éster.

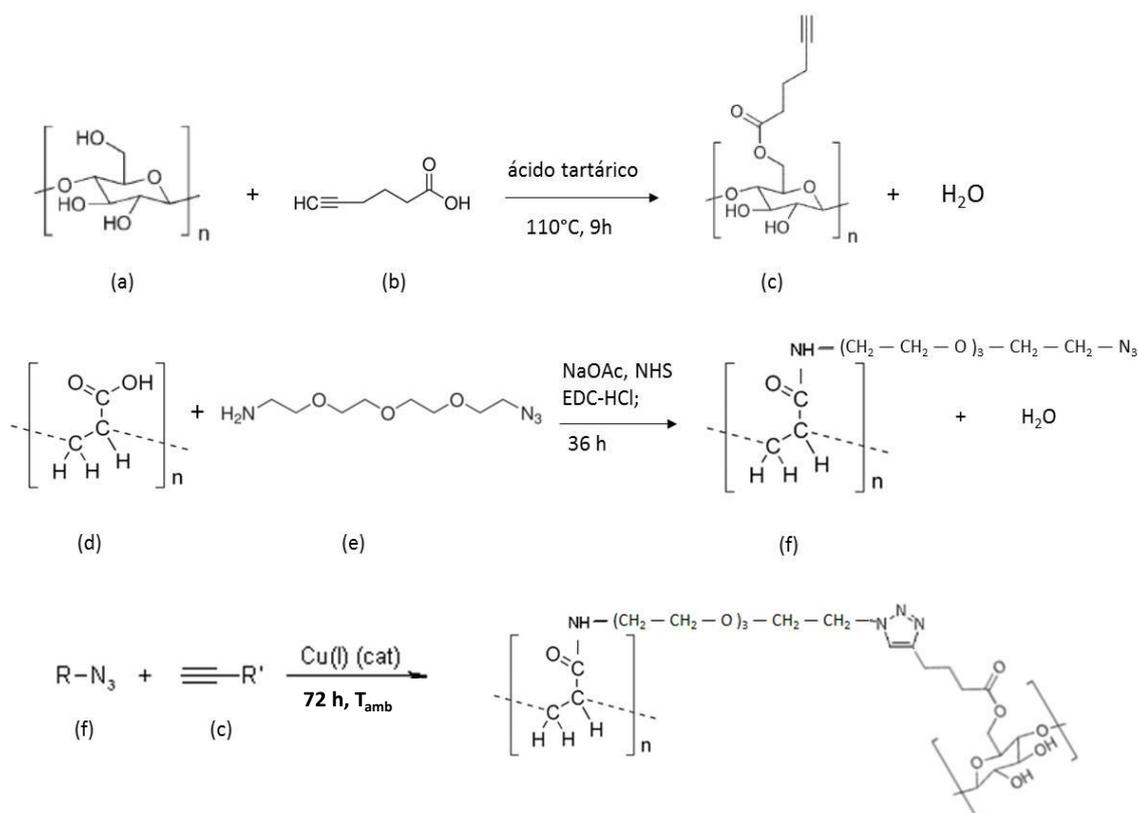


Figura 4.10 Esquema da reação em três etapas de modificação química do NCC por *click chemistry*.

Provavelmente a perda de ácido hexinóico nesse processo foi mínima, uma vez que sua temperatura de ebulição é de 225 °C. Em adição, foi utilizado um grande excesso de ácido hexinóico, cerca de 7 vezes superior ao número de moles de hidroxilas presentes nos 10 g de celulose utilizados, de modo que pequenas perdas de reagente não comprometeriam o andamento da reação. Esse grande excesso foi utilizado para se manter uma boa agitação dos nanocristais de celulose no ácido hexinóico, uma vez que esse era o meio reacional. Com relação ao ácido tartárico, a quantidade adicionada seguiu a proporção utilizada por Háfren *et al.* [81]. Ele é sólido à temperatura ambiente e sua temperatura de fusão é 170 °C.

Após verificação da saída do ¼ restante de água na coluna do *Dean Stark*, o que ocorreu depois de cerca de 8 h, manteve-se ainda a reação a 110 °C sob agitação. Aliquotas de NCC foram retiradas do meio e lavadas quatro

vezes com água através de ciclos de centrifugação e redispersão para análise por FTIR e verificação da ocorrência da reação de esterificação. Essa análise permitiu verificar que NCC modificados com ligação éster estavam presentes tanto no sobrenadante da centrifugação, quanto no precipitado. Dessa forma, decidiu-se interromper a reação após mais 9 h e foi feita apenas uma centrifugação para retirar a maior parte do ácido hexinóico presente. Em seguida, visando não perder NCC modificado não precipitado pelo processo de centrifugação, foi adicionado um grande volume de água destilada ao NCC precipitado, que foi redisperso e submetido à diálise com água destilada por uma semana. A água de diálise foi trocada de duas a três vezes por dia. Após uma semana, a suspensão aquosa de NCC modificado com radical alquino foi retirada da diálise e utilizada na reação de *click chemistry*.

Etapa 2: Modificação do PA com radical azida

Essa modificação ocorreu pela formação de uma ligação amida a partir da reação do ácido carboxílico do poli(ácido acrílico) com o grupo amina do composto 1-azido-3,6,9-trioxaundecano-1-amina, seguindo o procedimento de Filpponen *et al.* [82].

Para isso, inicialmente 2,66 g (1,48 mmol) do PA foram dissolvidos em 175 mL de uma solução tampão de acetato (NaOAc) com pH 5, preparada a partir da mistura de ácido acético e acetato de sódio em água. Na sequência foram adicionados os seguintes componentes, nessa ordem: i) 0,572 g (2,98 mmol) de (N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimide hidrocloreto), EDC-HCl, previamente dissolvido em 5 mL de solução tampão de acetato; ii) 0,366 g (3,18 mmol) de (N-hidroxisuccinimida), NHS, também previamente dissolvido em 5 mL de solução tampão, e 1,62 g (7,39 mmol) de 11-azido-3,6,9-trioxaundecano-1-amina. EDC-HCl e NHS são agentes ativadores da função carboxila para sua reação com aminas, formando amidas. A quantidade de composto azido adicionada foi 5 vezes o número de moles do PA.

A reação foi mantida à temperatura ambiente sob agitação magnética por 24 h, quando 0,4 mL de etalonamina dissolvidos em 5 mL de água (pH

ajustado para 8,5 com solução 0,1M de HCl) foram adicionados para remover o excesso dos agentes de acoplamento, conforme procedimento de Filpponen *et al.* [82]. A reação foi mantida por mais 12 h sob agitação e depois interrompida, após a verificação do aparecimento do pico referente à função amida por FTIR.

Ao final dessa reação e antes de submeter o produto à etapa de *click chemistry* buscou-se remover o composto azido não reagido do meio. Isso foi feito em um funil de separação utilizando-se o diclorometano como solvente seletivo do composto azido e não solvente do PA. O diclorometano e a água do meio reacional (solução tampão) formam duas fases imiscíveis no funil de separação, sendo que o diclorometano, de maior densidade ($1,325 \text{ g.cm}^{-3}$), fica na parte inferior do funil, próximo à mangueira, conforme mostrado na Figura 4.11. Logo, o processo de retirada do composto azido deu-se através da mistura do meio reacional com o diclorometano no funil de separação, seguida de agitação vigorosa do funil e retirada da parte do diclorometano acumulada no fundo do mesmo. Uma nova alíquota do diclorometano era então adicionada e mais um processo de intensa agitação era realizado, buscando solubilizar o composto azido no diclorometano e acumulá-lo na parte inferior do funil. Esse ciclo de separação com remoção do diclorometano e colocação de nova alíquota foi realizado repetidas vezes. A presença do composto azido no diclorometano foi confirmada através de FTIR.

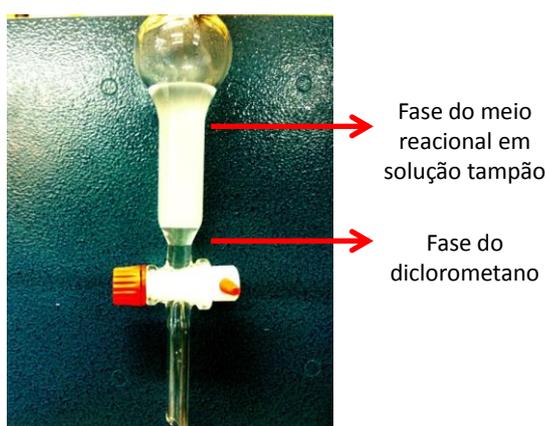


Figura 4.11 Foto do funil de separação utilizado para retirada do composto azido não reagido da solução tampão com NCC antes da reação de *click chemistry*.

Etapa 3: Click chemistry

Nessa etapa, a solução aquosa contendo PA-azido foi colocada para reagir com a suspensão aquosa dialisada de NCC-alquino em um balão de três bocas sob agitação mecânica, à temperatura ambiente. Foi também adicionada uma solução aquosa contendo 0,86 mL de sulfato de cobre (II) penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e 1,25 mL de ascorbato de sódio, conforme quantidades utilizadas por Krouit *et al.* [79]. O ascorbato de sódio é um agente redutor do Cu(II) para Cu(I), que, por sua vez, catalisa a reação de *click chemistry*. O balão reacional foi coberto com papel alumínio, para evitar a fotodegradação do ascorbato de sódio e a reação foi mantida por 72 h. Ao final desse tempo, foi feita centrifugação para precipitação do NCC e retirada do meio reacional sobrenadante. Em seguida, novo volume de água foi adicionado ao precipitado, que foi redisperso e centrifugado. Foram feitos quatro ciclos de centrifugação e redispersão do precipitado em água, para retirada dos constituintes não reagidos. A suspensão final em água foi armazenada em geladeira.

A Tabela 4.1 resume as siglas dos NCC presentes na tese, conforme o tipo de modificação química realizado.

Tabela 4.1 Siglas dos NCC conforme o tipo de modificação realizada.

Sigla	Tipo de modificação química
NCCref	nenhuma
NCCoct	reação com octadecil isocianato
NCCfb	reação com fenilbutil isocianato
NCC_PBG	enxertia de poli(butileno glutarato) por polimerização <i>in situ</i>
NCC_PBG+PBG	enxertia com PBG e precipitação com PBG livre no meio
NCC_PA	enxertia de poli(ácido acrílico) por <i>click chemistry</i>
NCC_MPS	silanização com γ -metracriloxi-propil-trimetoxi-silano

4.3 Preparação dos nanocompósitos

4.3.1 Nanocompósitos com matriz de PBAT

Diferentes processos foram utilizados para obtenção dos nanocompósitos com poli(butileno adipato-co-tereftalato), PBAT, conforme esquematizado na Figura 4.12. Foi utilizado o PBAT fornecido pela NaturePlast, da França, sob nome comercial de PBE006. As siglas presentes nesse esquema fazem referência à Tabela 4.1 acima. Os números que antecedem cada sigla indicam a quantidade em massa do NCC adicionado, ou seja: 2,5 m%; 3,6 m%; 5 m% ou 10 m%.

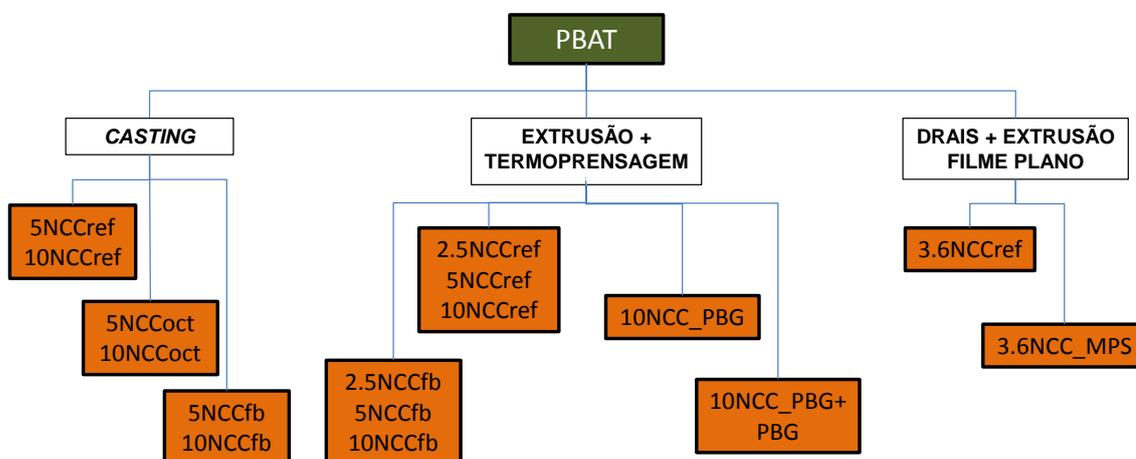


Figura 4.12 Processos utilizados e compósitos resultantes da adição do NCC com diferentes tipos de tratamentos químicos à matriz de PBAT.

O processo de *casting* foi utilizado para comparação de dois tipos diferentes de isocianatos, sendo um de cadeia alifática (octadecil isocianato) e outro de cadeia aromática (fenilbutil isocianato). Esse processo é interessante para um estudo inicial, uma vez que, como comentado anteriormente, permite o uso de quantidades extremamente pequenas de materiais e possibilita a utilização de NCC não secos, minimizando o efeito da agregação entre eles por pontes de hidrogênio durante o processo de secagem, uma vez que o procedimento de troca de solventes foi aplicado nesse caso.

Após a seleção de um dos tipos de isocianato, novos compósitos tratados e não tratados com o isocianato selecionado foram preparados por mistura do fundido utilizando uma micro-extrusora, com capacidade de volume de mistura

de 15 cm³. Para avaliação das propriedades dos filmes de PBAT, os compósitos extrudados foram termoprensados.

No caso de NCC modificados com poli(butileno glutarato) foi feito unicamente o estudo dos compósitos extrudados e termoprensados.

Um estudo paralelo foi feito com NCC extraídos da madeira balsa, que foram submetidos a um tratamento de silanização com MPS. Foi preparada uma quantidade maior desses NCC tratados para utilização de um método de mistura diferenciado, através de homogeneizador de alta rotação do tipo Drais, capaz de fazer uma mistura eficiente em uma massa mínima de 100 g. A maior quantidade de material obtido permitiu a utilização de uma extrusora de filme plano para processamento de 100 g de material e obtenção e caracterização dos filmes de PBAT.

As condições empregadas em cada um dos processos utilizados estão detalhadas abaixo. Todos os processos de obtenção dos nanocompósitos com NCC modificados foram também reproduzidos com os nanocristais “referência” (NCCref), sem qualquer modificação, respeitando-se a mesma fração mássica utilizada, para comparação.

4.3.1.1. Casting

Como o clorofórmio é um bom solvente para o PBAT, esse solvente foi utilizado como veículo líquido para o processo de *casting*.

Inicialmente a suspensão de NCCref passou por um procedimento de troca de solvente de água para clorofórmio, através de repetidos ciclos de centrifugação e redispersão, usando etanol como solvente intermediário. Foram feitas pelo menos quatro lavagens com cada um dos solventes adicionados (etanol e clorofórmio). No caso dos NCC modificados com isocianatos, a troca de solvente do meio reacional de tolueno para clorofórmio foi realizada no final da reação, como descrito anteriormente.

Paralelamente, o PBAT foi completamente solubilizado em clorofórmio, sob agitação magnética durante 2 horas à temperatura ambiente.

As suspensões de NCC em clorofórmio (com e sem modificação química) foram submetidas por duas vezes a tratamento de ultrassom de ponteira (Branson Sonifier 250) durante 10 minutos, com uma sonda pulsante a 20% de amplitude, em um banho de água gelada. A solução de PBAT e a suspensão de NCC, ambas em clorofórmio, foram misturadas nas proporções desejadas para obtenção dos teores finais almejados de NCC em PBAT e submetidas mais duas vezes ao tratamento de ultrassom usando as mesmas condições descritas acima. A mistura (30 mL, com 7 m% de PBAT em clorofórmio) foi então vertida em moldes de PTFE (diâmetro = 10 cm) para a produção dos filmes de nanocompósitos, obtidos após evaporação do solvente por dois dias à temperatura ambiente. Foram obtidos filmes com espessura de aproximadamente 200 μm .

4.3.1.2. Extrusão e termoprensagem

Para extrusão, NCC com e sem modificação química foram obtidos em forma de pós após completa evaporação do clorofórmio das respectivas suspensões resultantes das trocas de solvente de água ou tolueno para clorofórmio. Compósitos de PBAT com a quantidade desejada em peso do pó de NCC foram misturados por extrusão em um micro-extrusora dupla-rosca cônica co-rotacional da DSM Xplore de 15 mL. Para isso, foi utilizada temperatura de 150 °C, velocidade de rosca de 100 rpm e tempo de residência de 5 min. O PBAT foi seco em vácuo durante 2 h a 75 °C antes da extrusão, conforme recomendação do fornecedor.

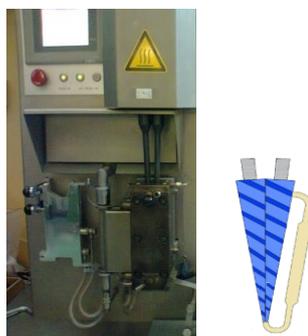


Figura 4.13 Foto da micro-extrusora vertical DSM e detalhe da dupla-rosca cônica com sistema de recirculação.

Os compostos extrudados foram novamente secos sob as mesmas condições para obtenção de filmes por termoprensagem.

A termoprensagem dos filmes de PBAT com NCC modificado com PBG e sua referência foi feita no Brasil, a 150 °C, em uma prensa Luxor LPB-35-15. Utilizou-se um perfil de pressão de 2 ton até 8 ton em 3,5 min. O resfriamento foi feito à temperatura ambiente.

A termoprensagem dos compósitos extrudados de PBAT com NCC modificado com fenilbutil isocianato e sua referência foi feita na França, a 170 °C, com pressão de 10 ton aplicada por 4 min. O resfriamento foi feito à temperatura ambiente.

4.3.1.3. Drais e extrusão filme plano

Os grânulos secos de PBAT foram misturados manualmente aos pós secos de NCC_balsa liofilizado na concentração desejada em massa e colocados no homogeneizador de alta rotação do tipo Drais (Figura 4.14), marca MH Equipamentos Ltda. A mistura foi feita a 3.000 rpm por 3 segundos. Nesse tempo, devido à alta rotação do Drais, ocorreu a completa fusão do PBAT por aquecimento viscoso.



Figura 4.14 Foto mostrando o detalhe do rotor do misturador de alta rotação do tipo Drais.

Do misturador foi obtida uma massa disforme do material. Visando possibilitar sua utilização na extrusora de filme plano, esse material foi moído

para obtenção de pó. Para isso, inicialmente foi preciso prensá-lo para obtenção de uma placa, o que foi feito em uma Prensa Hidráulica da marca Luxor, modelo LPB-35-15, a 150 °C, com pressão de 10 ton por 10 segundos. As placas prensadas foram então cortadas em pequenos pedaços e colocadas em um moinho criogênico, modelo IKA Werke M20 da Merse, com N₂ líquido visando moagem para obtenção de pó.

Os pós resultantes foram secos a 75 °C sob vácuo contínuo por 1 h e processados por extrusão em uma mini-extrusora monorosca de condução AX16 da AX Plásticos para obtenção de filmes planos com cerca de 10 cm de largura e 0.2 mm de espessura. A extrusão foi feita utilizando-se temperatura das três zonas de aquecimento de 165 °C, rotação da rosca de 62 rpm e velocidade de puxamento de 1 rpm.

4.3.2 Nanocompósitos com matriz de PLA

Foi utilizado o *grade* 4060D de PLA amorfo da NatureWorks. Para adição dos NCC ao poli(ácido láctico) foi feito apenas um tipo de modificação química, através da técnica de *click chemistry*. Porém, visando avaliar a influência da adição do NCC nas propriedades mecânicas de filmes ou peças plásticas de PLA, dois processos foram utilizados para obtenção dos nanocompósitos: *casting* ou o processo de mistura por extrusão seguido de moldagem por injeção, conforme representado na Figura 4.15.

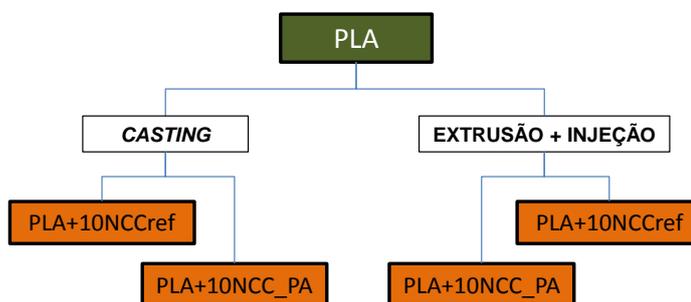


Figura 4.15 Processos utilizados e compósitos resultantes da adição do NCC com ou sem modificação química à matriz de PLA.

O processo de *casting* dos filmes com PLA também usou o clorofórmio como solvente e seguiu as mesmas condições utilizadas para o *casting* dos

filmes com PBAT, descritas anteriormente. O processo de extrusão seguido por injeção será descrito na sequência.

4.3.2.1. Extrusão e moldagem por injeção

A extrusão dos compósitos de PLA com NCC também foi feita em micro-extrusora dupla-rosca cônica co-rotacional da DSM Xplore de 15 mL. Para isso, foi utilizada a temperatura de 180 °C, velocidade de rosca de 100 rpm e tempo de residência de 2 min. O PLA amorfo foi seco sob vácuo durante 4 h a 45 °C antes da extrusão, conforme recomendação do fornecedor.

A moldagem por injeção em corpos de prova para ensaio de tração (ASTM D1708) foi feita em uma micro-injetora de 12 mL da DSM Xplore do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Para isso foi utilizada temperatura de injeção de 180 °C, pressão de injeção de 5,5 bar por 5 s, pressão de empacotamento de 5,5 bar por 5 s e temperatura do molde de 40 °C. O transporte da massa extrudada até a injetora é feito através de um reservatório com controle de temperatura. Como mostrado na Figura 4.16, esse reservatório é posicionado na injetora entre o pistão de injeção e o molde, que fica dentro de uma camisa com controle de temperatura.

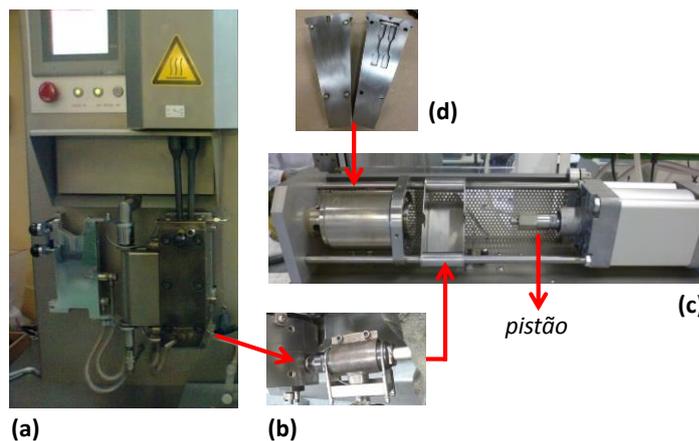


Figura 4.16 Fotos mostrando a extrusora (a); o reservatório utilizado para transporte da massa extrudada até a injetora (b); a injetora (c) e o molde (d).

4.4 Caracterizações

4.4.1 Caracterização da fibra de balsa

O percentual de cinzas (matéria não orgânica) da fibra de balsa foi determinado através da relação entre a massa inicial de uma amostra da fibra seca e a massa da amostra após ser submetida a 525 °C por 3 h em mufla. A umidade média da balsa foi determinada através da relação entre sua massa inicial e a massa obtida após a secagem a 105 °C em estufa até peso constante, o que ocorreu após cerca de 3 h.

A determinação do teor de holocelulose (celulose + hemicelulose) da fibra de balsa foi feita conforme a norma NF B51-014. Para tanto, 2 g do pó seco de madeira balsa (m_{balsa}) foram colocados em um balão com 160 mL de água destilada. Foram adicionados 20 mL de solução aquosa com pH=4,9 contendo 6,9 m% de NaOH e 20,1 m% de ácido acético. Na sequência foram adicionados também 20 mL de solução aquosa com 2,6% de clorito de sódio. A mistura foi colocada em banho-maria a 70 °C por 90 min, sendo agitada de tempos em tempos. Posteriormente a massa final foi recuperada através de filtração com filtro de placa sinterizada n° 4 (porosidade de 10 a 16 μ m), lavada abundantemente com água destilada até pH neutro, seca em estufa a 60 °C por 2 h e pesada (m_{holo}). O teor de holocelulose da balsa foi calculado pela equação 4.2. Foi retirada a média de quatro análises.

$$\% \text{ holocelulose} = \frac{m_{holo}}{m_{balsa}} * 100 \quad (4.2)$$

A determinação do teor de lignina Klason da fibra de balsa foi feita conforme a norma TAPPI T222. Para tanto, 2 g do pó seco de madeira balsa (m_{balsa}) foram colocados em um balão com 40 mL de solução aquosa com 72 m% de ácido sulfúrico e deixados por 4 h sob agitação magnética (pré-hidrólise). Em seguida foram adicionados 1.500 mL de água destilada e o balão foi aquecido a 100 °C por 4 h, estando conectado a um sistema de condensação para manter o nível da solução aquosa constante. A massa final

foi recuperada através de filtração com filtro de placa sinterizada n° 4 (porosidade de 10 a 16 μm), lavada abundantemente com água destilada até pH neutro, seca em estufa a 60 °C por 2 h e pesada (m_{lignina}). O teor de lignina da balsa foi calculado pela equação 4.3. Foi retirada a média de três análises.

$$\% \text{ lignina} = \frac{m_{\text{lignina}}}{m_{\text{balsa}}} * 100 \quad (4.3)$$

A determinação do teor da hemicelulose pentosana da fibra de balsa foi feita conforme a norma TAPPI T223. Para tanto, 0,2 g do pó seco de madeira balsa (m_{balsa}) foram colocados em um balão com 20 g de NaCl e 100 mL de solução aquosa com 13,15 m% de ácido clorídrico. Algumas pedras cerâmicas foram adicionadas para evitar fervura excessiva do sistema, que foi colocado em um sistema de destilação, exposto na Figura 4.17. O aquecimento do sistema foi feito com bico de Bunsen. Nesse tempo, o nível de solução do balão foi mantido constante, de modo que a cada 10 min, aproximadamente, 25 mL de solução 13,15 m% de HCl foram adicionados pela bureta posicionada acima do balão. Prosseguiu-se com a destilação até obtenção de cerca de 225 mL de destilado, o que ocorreu após cerca de 90 min.



Figura 4.17 Sistema de destilação usado para determinação do teor de pentosana presente na balsa.

Após resfriamento do sistema até a temperatura ambiente, 250 mL da solução de HCl foram adicionados ao balão e o sistema foi homogeneizado. Uma alíquota de 5 mL foi retirada do balão e misturada com 25 mL de uma

solução a base de orcinol ($C_7H_8O_2$), à temperatura ambiente, em um béquer de 50 mL. Essa solução foi preparada adicionando-se 0,4 g de orcinol e 0,5 g de cloreto de ferro em 1.000 mL de solução aquosa 11 N de ácido clorídrico. Após 60 min adicionou-se etanol até a marca de 50 mL e a mistura foi homogeneizada por mais 60 min. A solução foi transferida para uma cubeta de quartzo e teve sua absorvância medida em espectrômetro no comprimento de onda de 630 nm. Uma amostra da solução de HCl 11 N foi utilizada como referência do sistema. O teor de pentosana presente no sistema foi calculado através da equação 4.4. Foi retirada a média de duas análises.

$$\% \text{ pentosana} = \frac{x}{m_{\text{balsa}}} * 100, \quad \text{sendo } x = \frac{A-0,007}{0,0053} * 100 \quad (4.4)$$

Análise de microscopia eletrônica de varredura foi feita em uma amostra da madeira balsa em microscópio Zeiss EVO MA10 com voltagem de aceleração de 7.05 kV.

4.4.2 Caracterização dos nanocristais de celulose

As dimensões dos NCC foram determinadas usando software *Image-Pro Plus* em fotografias feitas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando microscópio Philips CM-120 com voltagem de 120 kV. Para isso, uma gota da suspensão aquosa diluída de NCC (10^{-3} m%) foi depositada sobre a grade recoberta com filme de carbono e corada por 2 min com uma gota da solução aquosa com 2 m% de acetato de uranila. Foram feitas pelo menos 40 medidas por amostra.

Microscopia de força atômica também foi feita nos nanocristais de celulose extraídos da CMC em um microscópio Veeco Bruker. Para isso, uma gota de suspensão de NCC diluída (10^{-3} m%) foi depositada sobre um porta amostra de mica, que foi analisado após completa secagem.

Espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi feita em espectrofotômetro PerkinElmer 65 em uma faixa de comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras por amostra e resolução de 4 cm^{-1} .

Difração de raios-X de alto ângulo (WAXD) foi realizada em um difratômetro Siemens D5005, operando a 45 kV e 40 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$, com varreduras entre 5° e 45° e taxa de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$. Os índices de cristalinidade (I_c) do NCC modificado e não modificado foram calculados conforme o método de Segal [93] (equação 4.5), considerando a razão entre a máxima altura referente à banda amorfa, em torno de 18° (I_2), e a altura do pico cristalino mais intenso da celulose, a 22.5° (I_1).

$$I_c = 1 - \frac{I_2}{I_1} \quad (4.5)$$

Análise termogravimétrica foi feita em um equipamento Q50 da TA Instruments, com varredura de temperatura de 25°C a 800°C , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ e atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$).

4.4.3 Verificação da ocorrência das modificações químicas nos NCC

Diferentes técnicas foram utilizadas para comprovação da ocorrência das modificações químicas efetuadas.

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi realizada nas condições já descritas acima, em espectrofotômetro PerkinElmer modelo 65. Vale ressaltar que foram utilizadas diferentes formas das amostras empregadas nessa análise, dependendo do tipo da amostra que se tinha e do que se queria observar. Para acompanhamento das reações de modificação química feitas em solventes orgânicos, por exemplo, foram gotejadas amostras do meio reacional (com ou sem NCC) sobre pastilhas de KBr, que foram avaliadas em FTIR após completa secagem. Para acompanhamento das diferentes etapas da reação de *click chemistry* feitas em água (solvente do KBr), foram gotejadas amostras do meio reacional (com ou sem NCC) sobre lâminas transparentes de CaF_2 , que foram avaliadas em FTIR após completa secagem. Para avaliação dos produtos secos foi realizada espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada (ATR-FTIR) em suporte adequado ou mistura do pó da amostra com KBr (1 m% de amostra para o total de KBr utilizado) e

prensagem em forma de pastilha para medida por transmitância. Essa análise também foi feita em espectrofotômetro PerkinElmer modelo 65, em uma faixa de comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras por amostra e resolução de 4 cm^{-1} . Em todos os casos foi sempre feita a medida do “branco” do equipamento com a referência adequada.

Para avaliação da mudança da hidrofiliabilidade dos nanocristais antes e após as modificações químicas realizadas, foram feitas medidas dinâmicas do ângulo de contato de uma gota de água sobre a superfície de pastilhas formadas a partir da prensagem dos pós dos nanocristais. Esses ensaios foram realizadas em triplicata com água destilada em um instrumento DataPhysics (Anton Paar), equipado com uma câmera CCD (dispositivo de carga acoplada), com captura de 8 imagens por segundo.

Análise elementar foi realizada pelo Serviço Central de Análise do Centro Nacional de Pesquisa Científica (CNRS) da França. Nessa análise, os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio foram medidos em amostras de NCC antes e após as modificações químicas. Os valores obtidos possibilitaram a determinação do grau de substituição (GS), que corresponde ao número de grupos hidroxila enxertados por unidade de anidroglicose (AGLI), de acordo com a equação 4.6:

$$GS = \frac{6 \times M_C - \%C \times M_{AGLI}}{M_{enxerto} \times \%C - M_{C_enxerto}} \quad (4.6)$$

onde %C é o teor de carbono presente na amostra e M_C , M_{AGLI} , $M_{enxerto}$ e $M_{C_enxerto}$ correspondem respectivamente à massa molecular de carbono da unidade de anidroglicose, à massa molecular total da unidade de anidroglicose, à massa da molécula enxertada e à massa de carbono das moléculas enxertadas.

Espectroscopia Raman foi feita em um espectrômetro In-Via da Renishaw equipado com uma grade de 2400 $\text{gr}.\text{mm}^{-1}$. As medidas foram realizadas a 514 nm, à temperatura ambiente e o feixe de raio *laser* foi focalizado na amostra através de uma lente objetiva ULWD de aumento de 50x.

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi realizada nas amostras de NCC silanizado em um analisador esférico VSW HA-100, equipado com radiação $AlK\alpha$ não monocromatizada ($h\nu=1486,6$ eV), do Departamento de Física Aplicada da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Os espectros de alta resolução foram medidos com passos de energias de 44 eV. Curvas Gaussianas foram utilizadas para fazer o ajuste dos picos, e a linha de base de Shirley foi subtraída dos dados. Efeitos de carga da superfície foram corrigidos através do deslocamento da linha C1s para a energia de ligação de 284,6 eV. O ensaio foi realizado sob condições de ultra-alto vácuo (10^{-8} mbar). A composição química da superfície foi determinada a partir das razões pico/área corrigidas pelos valores experimentais apropriados de sensibilidade.

Análise de XPS também foi feita no laboratório de caracterização de superfícies de materiais em Ecully, na França, para caracterização dos NCC submetidos ao tratamento de *click chemistry*. As análises foram realizadas em um equipamento PH1 Quantera SXM. O ajuste dos picos também foi feito por curvas Gaussianas, seguindo um tratamento semelhante ao comentado acima.

Ressonância magnética nuclear no estado sólido empregando a análise dos núcleos de carbono 13 (RMN ^{13}C) foi realizada em um espectrômetro Bruker AVANCE 400 espectrômetro. Todos os espectros foram registrados usando uma combinação de polarização cruzada (CP), desacoplamento de prótons de alta potência e rotação em torno do ângulo mágico (CP / MAS). Espectros de ^{13}C foram adquiridos a 298 K, com uma sonda de 4 milímetros operando em 100,13 MHz. A frequência de rotação (MAS) foi de 12 kHz, com tempos de contato CP de 2 ms e repetição de tempo de 1 s. Os valores dos desvios químicos foram medidos em relação a TMS através de glicina como uma referência secundária, com o sinal da carbonila ajustado para 176,03 ppm.

4.4.4 Caracterização dos nanocompósitos

Os filmes de materiais compósitos de PBAT com 10 m% de NCC_PBG e PBG livre (amostra 10NCC_PBG+PBG) foram embutidos em resina epóxi e

criofraturados para observação de sua estrutura em microscópio eletrônico Magellan 400L, operando a 10kV em modo de varredura (MEV). Os filmes de PBAT com NCC_MPS e sua referência foram criofraturados em espessuras de 40 nm e observados no mesmo microscópio em modo de transmissão (MET), após tingimento com solução aquosa 2% de acetato de uranila, conforme feito para a caracterização dos nanocristais de celulose.

Calorimetria diferencial de varredura das amostras foi feita em um equipamento Q2000 da TA Instruments, seguindo um ciclo de aquecimento, resfriamento e aquecimento de -70 °C a 200 °C no caso dos compósitos de PBAT e de 0 °C a 190 °C no caso dos compósitos de PLA. Em ambos os casos as taxas de aquecimento e de resfriamento foram de 10 °C.min⁻¹. Pelo menos duas corridas foram feitas por amostra. Foi utilizado um *grade* de PLA amorfo, que não cristalizou, como será mostrado. No caso dos compósitos com PBAT, a cristalinidade do polímero (X_c) foi estimada através da equação 4.7, pela relação entre o fluxo de calor do pico de fusão das amostras sob análise (ΔH_m) e o fluxo de calor teórico da fusão do PBAT 100% cristalino ($\Delta H_{100\%}$), considerados como sendo 114 J.g⁻¹ [94]. Os valores dos compósitos foram normalizados, considerando-se a fração real de polímero presente (sem NCC).

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%}} * 100 \quad (4.7)$$

Análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos foi feita nas mesmas condições já descritas acima, em um equipamento Q50 da TA Instruments, com varredura de temperatura de 25 °C a 800 °C, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio.

Devido à pequena quantidade de material disponível, os ensaios de tração das amostras de PBAT com NCC modificados com isocianatos e das suas referências foram feitos em amostras pequenas, com dimensões de 20 x 5 x 0.2 mm³, estampadas a partir dos filmes obtidos por *casting* ou extrudados e termoprensados. Os ensaios foram feitos em uma máquina RSA3 na TA Instruments, com velocidade de 4 mm.min⁻¹ e espaço entre garras de 10 mm. Pelo menos 4 amostras foram analisadas para cada composição.

Já os ensaios de tração dos filmes extrudados e termoprensados de PBAT com PBG e suas referências foram realizados em uma máquina universal Instron, com base na norma ASTM D882. Para isso foi utilizada velocidade de $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ até 2% de deformação e velocidade de $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, até o final. As amostras de 100 mm de comprimento e 5 mm de largura foram cortadas dos filmes termoprensados com um bisturi. Foi utilizada célula de carga de 500 N, separação entre garras de 50 mm, e foi aplicada uma pré-força de 0,5 N para garantir que o filme estivesse estirado antes do ensaio. Foram analisadas pelo menos 10 amostras de cada composição, com espessura em torno de 0.2 mm. O módulo de elasticidade foi calculado através da declividade na zona elástica, entre 0,05 % e 0,5% de deformação.

No caso dos filmes de PBAT obtidos por extrusão de filme plano foram cortados corpos de prova retangulares com 25 mm de largura e 190 mm de comprimento com o auxílio de um cortador de corpos de prova de filmes da Frank Prufgerate GMBH. O ensaio de tração de pelo menos 10 amostras por composição foi feito em uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron, modelo 5569, baseado na norma ASTM D882. Para isso, utilizou-se célula de carga de 500 N e distância inicial entre as garras de 125 mm. O módulo elástico foi calculado no intervalo de 0,05 a 0,5% de deformação. Como o PBAT é um polímero extremamente dúctil e não rompe até o limite de alongação da Instron, foi utilizada uma velocidade de teste de $12.5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ nos primeiros 2% de deformação para obtenção do módulo e, em seguida, a velocidade foi aumentada para $500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ até o final do ensaio.

O ensaio de tração dos filmes de PLA com NCC obtidos por *casting* foi feito na máquina Instron, com célula de carga de 500 N, distância entre garras de 50 mm e velocidade de puxamento de $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Para tanto, foram utilizados corpos de prova de 100 mm de comprimento e 5 mm de largura, cortados com bisturi. Foram analisadas pelo menos 6 amostras por composição.

No caso dos corpos de prova de PLA com NCC moldados por injeção, com 3,2 mm de espessura, o ensaio de tração em máquina Instron foi feito com

célula de carga de 50 kN, velocidade de puxamento de 1 mm.min⁻¹ e distância entre garras de 22 mm, conforme norma ASTM D1708.

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi feita em uma máquina Q800 (TA Instruments) com as amostras de 30 X 5 X 0,2 mm³, que foram cortadas com um bisturi a partir dos filmes. Para cada compósito foram analisadas pelo menos duas amostras. No caso da matriz de PBAT, a análise foi feita de -70 a 125 °C. Em se tratando de compósitos com matriz de PLA, o ensaio foi feito de 0 a 165 °C. Em ambos os casos foi utilizada uma taxa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹ e uma deformação de 0,05 %. Os filmes de PLA com aproximadamente 0,2 mm de espessura foram obtidos a partir da prensagem dos corpos de prova injetados a 180 °C, feita com perfil de variação de pressão de 2 a 12 ton em 1,3 min.

Os módulos de armazenamento G' e de perda G'' sob cisalhamento dos compósitos de PBAT com NCC modificados com isocianatos foram medidos em função da frequência angular ω (entre 0,01 e 100 rad.s⁻¹) em um Reômetro Physica MCR 301, a 190 °C, usando placas paralelas de 25 mm de diâmetro, uma distância entre placas de 0,63 mm e amplitude de deformação de 2% (dentro do regime de viscoelasticidade linear). Esse ensaio foi feito na França.

No caso dos filmes de materiais compósitos com matriz de PLA o ensaio de G' e G'' em função da frequência angular ω (0,01 a 100 rad.s⁻¹) foi feito no Brasil em um Reômetro de deformação controlada ARES da Rheometric Scientific, a 200 °C, usando placas paralelas de 25 mm de diâmetro, uma distância entre placas de 0,58 mm, amplitude de deformação de 2% (dentro do regime de viscoelasticidade linear) e atmosfera inerte de nitrogênio.

Os ensaios de permeabilidade a vapor de água foram realizados segundo a norma ASTM E96/E96M-05. Nesse ensaio, 2 mL de água destilada foram colocados em copos de vidro de 32 mm de diâmetro, de modo a cobrir totalmente o fundo do copo, como requisitado pela norma. Em seguida amostras dos filmes compósitos cortados em forma de quadrados com 20 mm de lado foram coladas em papel alumínio com abertura central em forma de círculo de 14 mm de diâmetro. Esse círculo corresponde à área da amostra

susceptível à passagem do vapor de água. Esse papel alumínio foi fixado no copo de vidro com resina epóxi de cura rápida, impermeável, usada para vedação. Durante a fixação, um elástico foi colocado em volta do papel alumínio abraçando o copo de vidro para exercer pressão e favorecer a correta colagem do mesmo com resina epóxi, conforme mostrado na Figura 4.18.

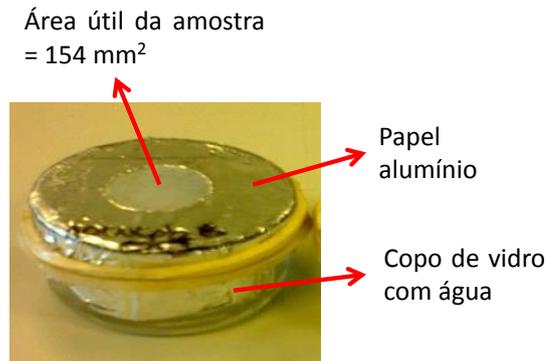


Figura 4.18 Foto da preparação da amostra utilizada no ensaio de permeabilidade a vapor de água.

Após a secagem da resina, os recipientes foram pesados e deixados em dessecador repleto de sílica gel, sob temperatura ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) e umidade (22%) controladas. O acompanhamento gravimétrico foi realizado periodicamente, durante um período de 25 dias. O coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (PWV) de cada amostra foi obtido através das equações 4.8 e 4.9:

$$P_{wv} = \frac{WVT \cdot e}{S(R_1 - R_2)} \quad (4.8)$$

$$WVT = \frac{G}{t \cdot A_p} \quad (4.9)$$

onde **WVT** é a taxa de transmissão de vapor de água ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}$), **e** é a espessura do filme (m), **S** é a pressão de saturação do vapor de água na temperatura do ensaio (Pa), **R1** (= 1) e **R2** (= 0,22) são as umidades relativas do ar em cada uma das faces da amostra, **G** é a variação de massa em relação à massa inicial (g), **t** é o tempo (s) e **A_p** é a área útil de permeação (m^2). A

pressão de saturação da água a 20 °C (temperatura do ensaio) foi estimada pela equação 4.10, como sendo de 2,3 kPa. T é a temperatura em °C.

$$S = 0,6108 * 10^{\left(\frac{7,5*T}{237,3+T}\right)} \quad (4.10)$$

Esse ensaio foi feito para os filmes de PBAT extrudados e termoprensados e para os filmes de PLA obtidos a partir da termoprensagem dos corpos de prova injetados. Os filmes de PLA com aproximadamente 0.2 mm de espessura foram obtidos a partir da prensagem dos corpos de prova injetados, como descrito acima. Foram analisadas três amostras por composição.

O ensaio de absorção de água foi realizado seguindo a norma ASTM D570 durante 5 semanas, para analisar a susceptibilidade dos materiais ao contato direto com a água. Para isso, as amostras em forma de disco com diâmetro de 14 mm e espessura de cerca de 0.2 mm foram estampadas a partir dos filmes. Essas amostras foram completamente secas até pesos estáveis e imersas em banhos de água à temperatura ambiente. Em intervalos de tempo definidos, as amostras foram retiradas da água, tiveram a água de suas superfícies removidas com um papel seco e foram pesadas. O aumento da massa (AM) foi determinado através da equação 4.11, considerando a massa inicial seca (M_i) e a massa da amostra em um determinado momento (M_t). O ensaio foi feito em réplica para cada amostra. Esse ensaio também foi feito para os filmes de PBAT extrudados e termoprensados e para os filmes de PLA obtidos a partir da termoprensagem dos corpos de prova injetados.

$$AM(\%) = \frac{M_t - M_i}{M_i} * 100 \quad (4.11)$$

O ensaio de “desintegração sob condições de compostagem controladas”, também chamado de ensaio de biofragmentação na presente tese, foi realizado no Laboratório de Polímeros Biodegradáveis da UFSCar baseado nas normas EN 14045 e ISO 14855. Foi montado um sistema onde as amostras foram enterradas dentro de um composto orgânico, de composição conhecida, com umidade controlada. O composto orgânico utilizado foi fornecido pela Provaso Indústria e Comércio de Fertilizantes Orgânicos S.A, sendo constituído de

fosfato natural, bagaço de cana de açúcar, torta de filtro de usina de açúcar, carvão vegetal, calcário e esterco de aves. Segundo o fornecedor, possui relação C:N de 18:1, 1% de nitrogênio e pH entre 6 e 7. Os filmes (discos de 14 mm de diâmetro e 0,2 mm de espessura) ou peças injetadas (corpos de prova ASTM D1708) tiveram suas massas iniciais determinadas após completa secagem e foram enterrados no composto orgânico descrito acima. A Figura 4.19 mostra a colocação das amostras injetadas para serem enterradas. A cada 30 dias as amostras foram desenterradas, lavadas com água para retirar o excesso de terra em sua superfície, secas e pesadas para verificação da perda de massa no decorrer do tempo. Foram enterradas duas amostras de cada uma das composições analisadas. O acompanhamento da perda de massa foi feito por 6 meses para as amostras com matriz de PBAT e por 4 meses para as amostras com matriz de PLA. Duas amostras de folha de celulose microcristalina na forma de discos de 14 mm de diâmetro e 1,3 mm de espessura também foram enterradas no mesmo sistema, para controle.



Figura 4.19 Sistema utilizado para ensaio de biofragmentação das amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da madeira balsa

A umidade e os teores de lignina, holocelulose, pentosana e de cinzas da balsa estão expostos na Tabela 5.1. Através da diferença entre os teores de holocelulose (hemicelulose + celulose) e pentosana encontrados, foi possível estimar o teor de celulose presente na balsa como sendo de 57,5%. Os teores encontrados experimentalmente estão coerentes com os valores presentes na literatura [31], que indicam para a balsa teores de 25% de lignina; 19% de hemicelulose e de 52% de celulose.

A diferença entre o valor da literatura e o teor de celulose encontrado experimentalmente deve-se principalmente à existência de outros tipos de componentes da hemicelulose (como ácidos urônicos e hexosanas – $C_6H_{10}O_5$) presentes na balsa, além das pentosanas ($C_5H_8O_4$). Quanto à lignina, a pequena diferença deve-se ao fato de uma pequena parte da lignina da balsa ser solúvel no ácido sulfúrico, e apenas a massa recuperada por filtração (não solúvel) foi pesada e considerada no cálculo. Além disso, sabe-se que a composição de uma planta depende também de sua idade e das condições do solo e meio ambiente nas quais se desenvolve. O teor de cinzas de cerca de 1% é devido à presença de Si e outros componentes inorgânicos comumente encontrados em madeiras [31], tais como Mg, K, Ca.

A balsa é classificada como folhosa e na micrografia feita em MEV (Figura 5.1) é possível ver a distribuição de suas fibras, que têm função estrutural, e possuem largura da ordem de 14 a 40 μm e espessura da parede de cerca de 3 a 5 μm . É possível também identificar a presença de vasos, que têm função de transporte de água, com largura da ordem de 50 a 150 μm e comprimento de cerca de 200 a 600 μm .

Tabela 5.1 Determinação de alguns constituintes da madeira balsa.

	Teores (%)
Umidade	9,0 (\pm 4,0)
Lignina	22,0 (\pm 1,0)
Holocelulose	74,3 (\pm 3,0)
Pentosanas	16,8 (\pm 0,1)
Celulose	57,5
Cinzas	0,9 (\pm 0,2)

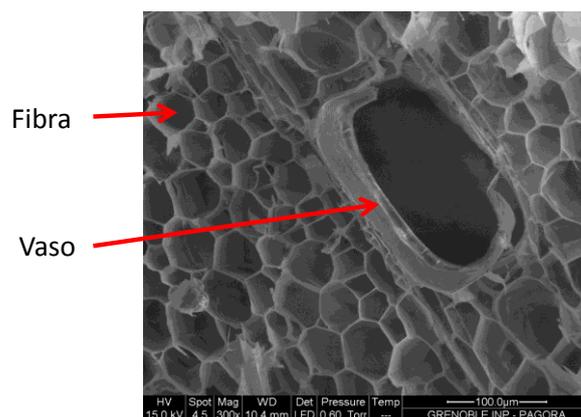


Figura 5.1 Fotografia feita em MEV da estrutura da madeira balsa.

5.2 Caracterização dos nanocristais de celulose e de suas fontes primárias

A caracterização dos nanocristais de celulose obtidos a partir da celulose microcristalina e a partir da madeira balsa será apresentada na sequência. Para diferenciação, quando necessário, serão utilizadas as siglas NCC_CMC e NCC_balsa para os nanocristais obtidos de cada uma das fontes utilizadas.

Os nanocristais de celulose de ambas as fontes obtidos por hidrólise com ácido sulfúrico formaram uma suspensão aquosa estável, devido à repulsão

eletrostática existente entre os grupos sulfato presentes em suas superfícies [95]. Quando observada entre lentes polarizadoras após suave agitação, a suspensão aquosa de NCC apresentou cores iridescentes, como mostrado na Figura 5.2. Isso é devido ao fato dos NCC serem estruturas cristalinas orientadas em forma de bastões que induzem birrefringência da luz, embora esse fenômeno seja dependente das dimensões dos NCC e da sua concentração na suspensão aquosa [43, 95], como discutido nos fundamentos teóricos. Esse efeito é mais perceptível quando a suspensão é agitada, devido à orientação preferencial dos NCC na direção do fluxo. Após a secagem da suspensão aquosa de NCC à temperatura ambiente, uma película homogênea contínua foi formada, resultante da forte interação entre os grupos hidroxila das cadeias de celulose e da elevada área específica dos NCC. Este filme também apresentou birrefringência sob luz polarizada (Figura 5.2).



Figura 5.2 Fotografias da suspensão aquosa de NCC_CMC (a) e do filme de NCC (b) observados entre lentes polarizadoras.

As dimensões dos NCC foram determinadas através do software *ImageJ* aplicado às micrografia feitas em microscópio eletrônico de transmissão (MET), apresentadas na Figura 5.3. Foi encontrado um comprimento médio (L) de 143 ± 71 nm e uma largura média (d) de $11,0 \pm 4,0$ nm para os NCC_CMC, como mostrado nos histogramas da Figura 5.4. Este último resultado foi consistente com a espessura média de 12 nm medida por microscopia de força atômica (AFM), confirmando o formato em bastões dos NCC. Com relação aos NCC_balsa, foi encontrado um comprimento médio (L) de 176 ± 68 nm e uma largura média (d) de $7,5 \pm 2,5$ nm, conforme histogramas da Figura 5.5.

Dessa forma, a razão de aspecto média (L/d) obtida para os NCC_CMC foi de 13, enquanto que a razão de aspecto média dos NCC_balsa foi de 25.

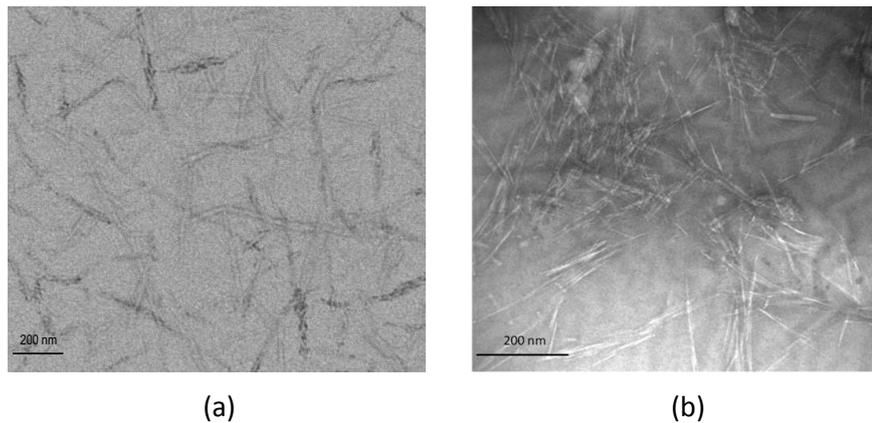


Figura 5.3 Fotografias de MET dos NCC_CMC (a) e dos NCC_balsa (b).

A fração volumétrica mínima de NCC necessária para formação de uma rede percolada dentro da matriz polimérica é dada pelo limite teórico de percolação (ϕ_v) conforme equação 3.1 já apresentada na revisão bibliográfica. Aplicando os valores de razão de aspecto (L/d) dos NCC obtidos nessa equação encontra-se um limite de percolação de 5,4 v% para o NCC_CMC e de 2,8 v% para o NCC_balsa. Considerando as densidades do NCC de $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$ [96] e do PBAT e do PLA como sendo de $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$, foram obtidas as frações mássicas mínimas teóricas para percolação de 6,9 m% para o NCC_CMC e de 3,6 m% para o NCC_balsa.

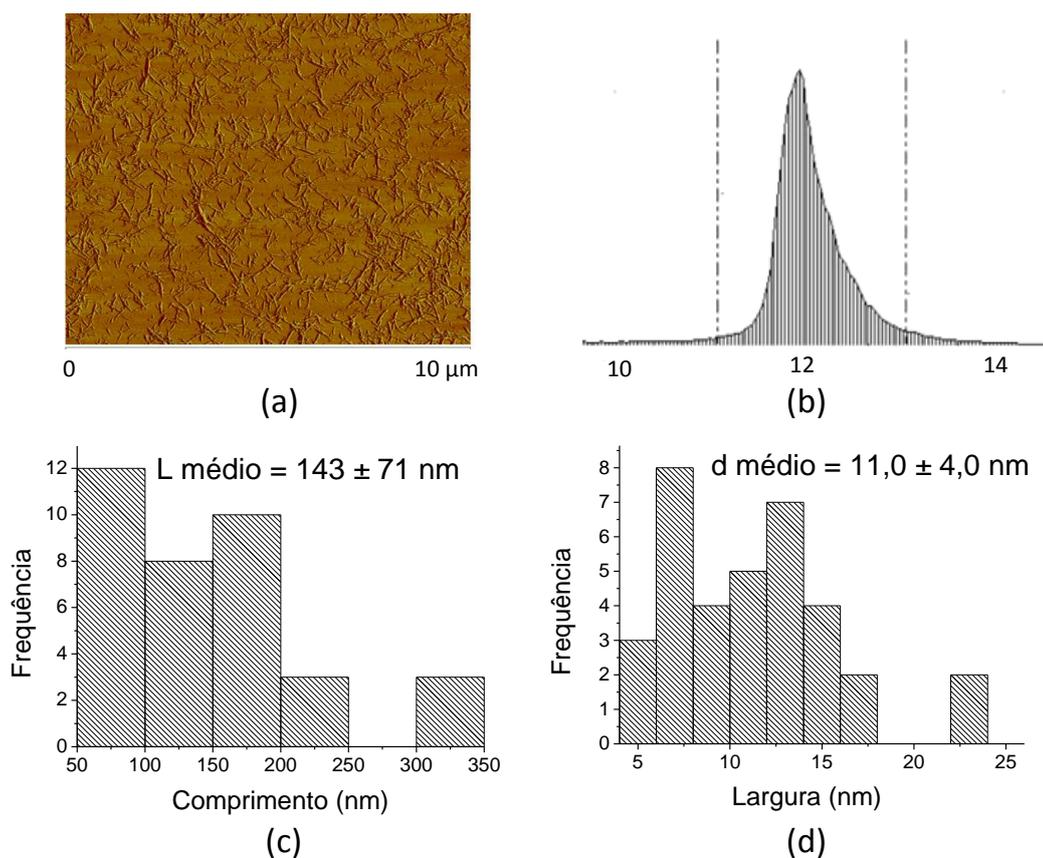


Figura 5.4 Micrografia (a) e distribuição de espessura (b), obtidas por AFM; distribuição de comprimentos (c) e de larguras (d) dos NCC_CMC, obtidas a partir de análise em fotografias de MET.

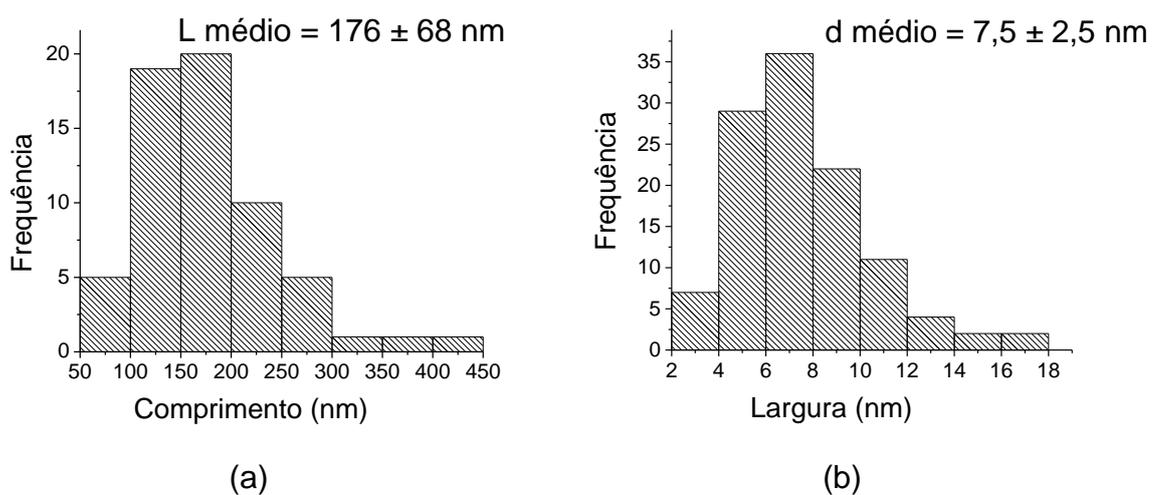


Figura 5.5 Distribuição de comprimentos (a) e de larguras (b) dos NCC_balsa, obtidas a partir de análise em fotografias de MET.

Na análise de difratometria de raios-X (Figura 5.6), os nanocristais de celulose obtidos a partir das duas fontes apresentaram os picos referentes à estrutura cristalina da celulose tipo I, a $15,0^\circ$ (101), $16,0^\circ$ ($10\bar{1}$), $22,5^\circ$ (002) e $34,4^\circ$ (040) [38,97].

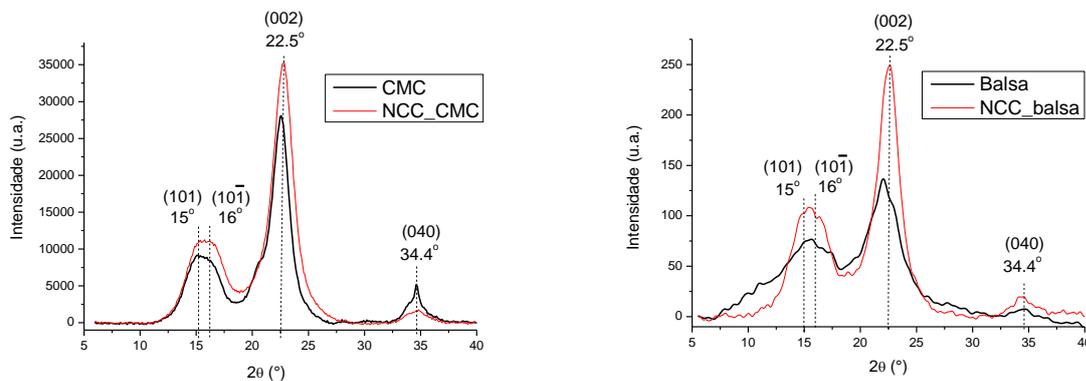


Figura 5.6 Difratogramas de raios-X dos NCC e de suas respectivas fontes primárias, com indicação dos picos cristalinos e seus planos cristalográficos (índices de Miller).

Para determinar a cristalinidade das amostras através da área sob os picos cristalinos é preciso conhecer a área referente à banda amorfa da celulose, o que poderia ser conseguido através da análise de uma amostra de celulose 100% amorfa, segundo Park *et al.* [38]. Isso não foi feito no presente trabalho e se optou por avaliar mudanças na cristalinidade das amostras comparativamente, através de uma relação entre intensidade de picos conforme o método de Segal (equação 4.5), como explicado na metodologia e amplamente empregado para a análise da cristalinidade dos nanocristais de celulose. Sendo assim, os índices de cristalinidade (I_c) do NCC modificado e não modificado foram calculados considerando a razão entre a altura do pico cristalino mais intenso da celulose (002), a $22,5^\circ$ (I_1), e a altura do mínimo entre os picos (002) e (101), relacionada à banda amorfa, em torno de 18° (I_2).

Praticamente não houve diferença entre os índices de cristalinidade da celulose microcristalina e do NCC extraído a partir dela, que foram de 86% e 84% respectivamente, sendo que essa pequena diferença está dentro do erro

associado à análise, em torno de 2%. A semelhança entre os I_c da CMC e dos NCC_CMC era de se esperar, uma vez que a CMC já é constituída majoritariamente de celulose cristalina. Logo, o principal objetivo da hidrólise ácida foi o de redução de partículas da escala micrométrica (partículas da CMC em torno de 50 μm) para a escala nanométrica, o que foi comprovado pela análise de MET apresentada acima. Pequenas diferenças na cristalinidade avaliada por raios-X também podem ser causadas por efeitos de superfície, dependendo da forma geométrica das amostras.

Em se tratando da madeira balsa, a fração de componentes amorfos é muito maior (lignina e hemicelulose). Dessa forma, o nanocristal de celulose extraído a partir da balsa, após todas as etapas do tratamento químico, apresentou um I_c de 84%, muito superior ao I_c original da balsa, de 66%.

A remoção da lignina e da hemicelulose da balsa foi confirmada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), apresentada na Figura 5.7. A Tabela 5.2 mostra os comprimentos de onda dos picos associados às principais bandas de vibração presentes. A presença de lignina pode ser identificada principalmente pela presença dos picos referentes à ligação C=C do anel aromático, que aparecem na faixa entre 1460 e 1600 cm^{-1} . A presença de hemicelulose pode ser identificada através do pico correspondente à ligação C=O, que ocorre por volta de 1730 cm^{-1} . No espectro de infravermelho do NCC_balsa, esses picos não são observados, o que também comprova a adequação do procedimento químico utilizado para digestão da lignina e da hemicelulose da balsa.

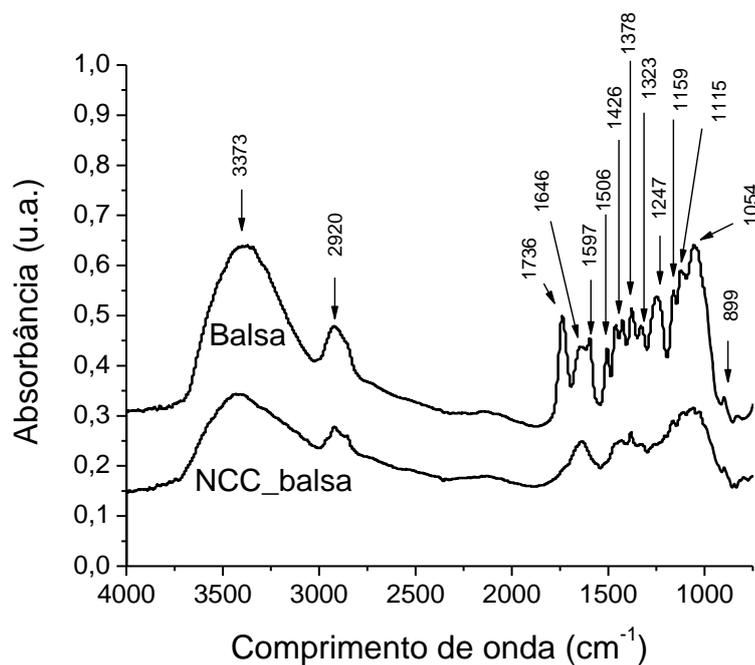


Figura 5.7 Espectros de FTIR da balsa e do nanocristal de celulose adquirido a partir dela (NCC_balsa).

Tabela 5.2 Bandas e atribuições dos espectros de infravermelho [98-100].

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração	Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração
3373	O-H (estiramento)	1378	C-H (balanço)
2920	C-H (estiramento)	1323	C-H (balanço)
1736	C=O (estiramento)	1247	C-O (estiramento), do fenol
1646	H-O-H (balanço), da água	1159	C-O (estiramento), do álcool
1597	C=C aromático (estiramento)	1115	C-O (estiramento), do álcool
1506	C=C aromático (estiramento)	1054	C-O (estiramento), do álcool
1462	C=C aromático (estiramento)	899	C-H (balanço)
1426	C-H (balanço)		

O espectro de FTIR do NCC_CMC foi idêntico ao do NCC_balsa e ao da celulose microcristalina, que já não possui hemicelulose ou lignina em sua estrutura.

Curvas obtidas da análise termogravimétrica (TGA) dos nanocristais e de seus materiais de partida estão apresentadas na Figura 5.8. As temperaturas de início ($T_{\text{início}}$) e de máxima taxa de degradação térmica (T_{max} , dada pelo pico mais intenso da curva da derivada de perda de massa) estão expostas na Tabela 5.3.

A primeira perda de massa das curvas de TGA, entre 30 e 100 °C é referente à evaporação de água. Como é possível perceber, o processo de hidrólise com ácido sulfúrico da CMC para obtenção dos NCC_CMC levou à diminuição da temperatura de início de degradação térmica de 283 °C para 198 °C devido à presença de grupos sulfato na superfície dos NCC, que catalisam sua degradação [43, 101]. Essa degradação aconteceu em diferentes temperaturas, dadas pelos picos nas curvas da derivada de perda de massa. Segundo Roman e Winter [101], regiões amorfas com maior quantidade de grupos sulfato degradam em menores temperaturas, enquanto que regiões cristalinas sem grupos sulfato degradam a temperaturas mais elevadas. Esses grupos sulfato permanecem nas cinzas restantes após a análise, o que justifica o elevado resíduo do NCC_CMC a 800 °C em torno de 20%, enquanto que no caso do CMC ele foi de apenas 8%.

As curvas de degradação térmica da balsa e do NCC_balsa foram muito semelhantes e as temperaturas de início de degradação térmica de ambos foram próximas a 200 °C. No entanto, o NCC_balsa começou a degradar em uma temperatura (226 °C) ligeiramente superior à temperatura de início de degradação da madeira balsa (215 °C). Isso pode ser decorrente da ausência de hemicelulose no NCC_balsa, uma vez que esse é o componente de menor resistência térmica da fibra, com degradação em torno de 200 a 260 °C [102]. Entretanto, a temperatura de máxima taxa de degradação térmica (pico mais intenso da curva da derivada da perda de massa - DTG) da balsa foi de 357 °C, ligeiramente superior à respectiva temperatura obtida para o NCC_balsa, de 337 °C, o que pode ser claramente percebido através das curvas de DTG

da Figura 5.8. Isso é provavelmente consequência da presença de uma quantidade considerável de lignina na madeira balsa, que é o componente de maior estabilidade térmica, que vai de 300 até 500 °C [102]. O resíduo a 800 °C da madeira balsa foi de 19%, provavelmente devido à presença de compostos inorgânicos na madeira, como Ca, K e Si. No caso dos NCC_balsa esse resíduo foi de 30% pois a quantidade desses compostos inorgânicos é percentualmente maior no NCC do que na balsa, uma vez que a grande parte dos componentes orgânicos da balsa já foi digerida no processo de obtenção do NCC. Em adição, a presença de alguns grupos sulfato no NCC_balsa tende a aumentar o resíduo obtido.

A diferença na quantidade de grupos sulfato presentes na superfície dos NCC, decorrente de seus diferentes processos de extração, é, possivelmente, a responsável pelas diferenças entre as temperaturas de degradação térmica do NCC_balsa e do NCC_CMC. A quantidade de grupos sulfato aumenta com a relação ácido/celulose, a concentração da solução ácida e com o tempo de hidrólise empregado no processo de extração.

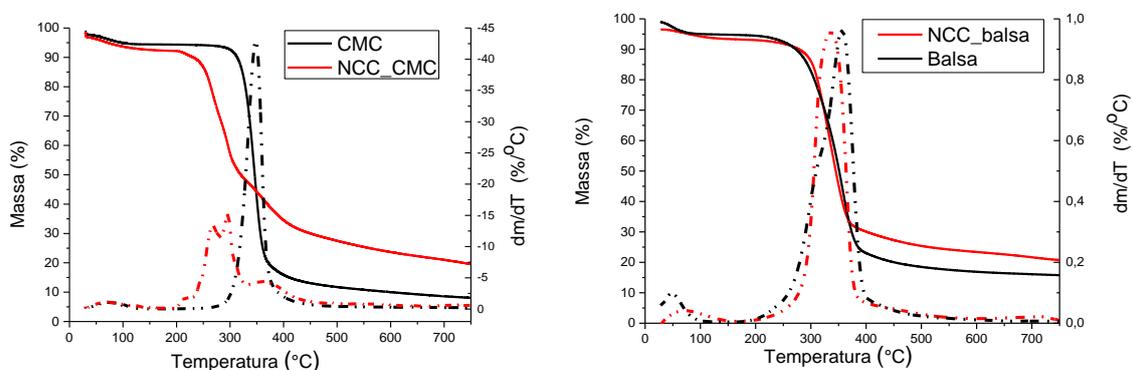


Figura 5.8 Curvas de perda de massa (curvas contínuas) e da derivada da perda de massa (curvas tracejadas) dos nanocristais de celulose e de suas fontes primárias.

Na sequência, serão apresentados os resultados para cada um dos sistemas trabalhados: 1) PBAT + NCC_CMC modificado com isocianato; 2) PBAT + NCC_CMC enxertado com PBG; 3) PBAT + NCC_balsa silanizado; 4)

PLA + NCC_CMC modificado por *click chemistry*. As caracterizações dos respectivos compósitos feitos com os NCC não modificados serão também apresentadas em cada caso, para comparação.

Tabela 5.3 Temperaturas de início ($T_{\text{início}}$) e de máxima taxa de degradação térmica (T_{max}) dos nanocristais e de suas respectivas fontes primárias obtidas por TGA.

	$T_{\text{início}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{max}} (^{\circ}\text{C})$
CMC	283	347
NCC_CMC	198	297
Balsa	215	357
NCC_balsa	226	337

É válido ressaltar que a maior parte dos tratamentos químicos foi feita com nanocristais de celulose extraídos a partir da celulose microcristalina, devido ao maior rendimento (avaliado como sendo de 38% em relação à massa de CMC inicial) e ao menor tempo de processo de obtenção (apenas hidrólise ácida), em comparação ao NCC extraído da madeira balsa (rendimento de cerca de 9% em relação à massa de madeira inicial e longo processo para obtenção, que inclui etapas de polpação, branqueamento e hidrólise). Isso é devido ao fato da CMC comercial ser constituída basicamente de celulose, enquanto que a madeira balsa possui quantidades consideráveis de lignina e hemicelulose, que precisam ser removidas para obtenção dos NCC, como comentado anteriormente. Durante o forte processo de hidrólise ácida para obtenção dos nanocristais, parte da celulose cristalina é hidrolisada em açúcares que dissolvem no meio aquoso, o que leva ao rendimento de apenas cerca de 40% mesmo para o caso dos NCC extraídos da CMC.

5.2.1 Conclusões sobre os NCC extraídos de diferentes fontes

Diferentes fatores motivaram a escolha da madeira balsa para a extração dos nanocristais de celulose (NCC), citados a seguir. A árvore de balsa, *Ochroma pyramidalis*, é encontrada facilmente no Brasil e em outras regiões da América do Sul. Graças ao seu rápido crescimento e tolerância à luminosidade, a sombra gerada por sua copa fornece condições propícias para o desenvolvimento de outras espécies mais nobres de crescimento demorado, favorecendo o processo de reflorestamento e recuperação de áreas degradadas. Além disso, a balsa possui um teor de celulose interessante para extração dos NCC, entre 50 e 60%. No entanto, por possuir teores de lignina e hemicelulose ainda consideráveis (cerca de 25% e 19%, respectivamente), a balsa precisa ser submetida a um tratamento relativamente longo, constituído de diferentes etapas (polpação, branqueamento e hidrólise), para digestão de seus componentes amorfos e obtenção da celulose cristalina nanométrica. Isso acaba levando a um baixo rendimento na obtenção dos NCC_balsa (em torno de 9%).

Por outro lado, a celulose microcristalina (CMC) precisa ser submetida unicamente à hidrólise ácida para obtenção dos NCC_CMC e possui um rendimento de extração muito superior, da ordem de 38%. Por isso a CMC foi escolhida como principal fonte de extração dos NCC e a obtenção em maior quantidade dos NCC_CMC possibilitou o estudo de diferentes tipos de tratamentos químicos, como será discutido.

Entretanto, sabe-se que a fonte primária selecionada assim como as condições de processo utilizadas para obtenção dos NCC influenciam diretamente a dimensão e estrutura dos nanocristais obtidos e essas características podem impactar na capacidade de reforço dos mesmos em matrizes poliméricas. Os NCC_balsa apresentaram uma razão de aspecto média (L/d) de 25, decorrente de seu comprimento (L) de 176 ± 68 nm e de sua largura (d) de $7,5 \pm 2,5$ nm. Os NCC_CMC, por sua vez, apresentaram uma razão de aspecto média inferior, de 13, decorrente de seu comprimento de 143 ± 71 nm e de sua largura de $11,0 \pm 4,0$ nm. Essa diferença na razão de aspecto dos NCC obtidos levou a uma diferença no teor mínimo teórico

necessário para formação de uma rede percolada, que foi de 6,9 m% para o NCC_CMC e de apenas 3,6 m% para o NCC_balsa. Os NCC extraídos de ambas as fontes apresentaram estruturas cristalinas típicas da celulose tipo I e índices de cristalinidade semelhantes, em torno de 84%. A temperatura de início de degradação térmica do NCC_balsa (226 °C) foi superior à temperatura obtida para o NCC_CMC (198 °C). Isso foi devido provavelmente à diferença no teor de grupos sulfato presentes em suas superfícies, advinda dos diferentes processos de hidrólise com ácido sulfúrico.

5.3 PBAT + NCC CMC modificado com isocianato

Inicialmente foram escolhidos dois tipos de isocianatos para modificação química do NCC, sendo um de cadeia alifática (octadecil isocianato) e outro de cadeia aromática (fenilbutil isocianato). Em um primeiro momento, os compósitos com PBAT foram preparados por *casting*. O tratamento com isocianato que resultou nas melhores propriedades foi repetido para obtenção dos compósitos com PBAT por extrusão.

5.3.1 Caracterização dos NCC modificados com isocianatos e de suas referências

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) do NCC puro e modificado confirmou a modificação química com os dois tipos de isocianato principalmente através do aparecimento da banda de uretano a 1704 cm^{-1} , como mostrado na Figura 5.9. Além disso, no caso do NCC modificado com o isocianato alifático de cadeia longa (18 carbonos), as bandas relacionadas com grupos alquila em 2922 e 2855 cm^{-1} tornaram-se mais evidentes. O pico a 2260 cm^{-1} referente à função isocianato não foi observado, confirmando que os passos de lavagem por meio de repetidos ciclos de centrifugação após o tratamento foram eficientes para a remoção dos produtos não reagidos.

Os resultados da análise elementar estão expostos na Tabela 5.4. O NCCref apresentou uma proporção em peso de oxigênio:carbono de 1,3, maior

do que o valor teórico previsto de 1,1. Isto pode ser devido à presença de algumas impurezas de hidrocarbonetos na amostra e à presença de grupos sulfato remanescentes resultantes do processo de hidrólise ácida [11]. Dessa forma, os resultados da análise elementar dos NCC tratados foram corrigidos com um fator obtido a partir da relação entre os valores teóricos e experimentais do NCC não-tratado (Tabela 5.4). A modificação química com isocianatos foi confirmada pela presença de nitrogênio e também pela redução da relação entre o oxigênio e os teores de carbono em comparação com a amostra referência.

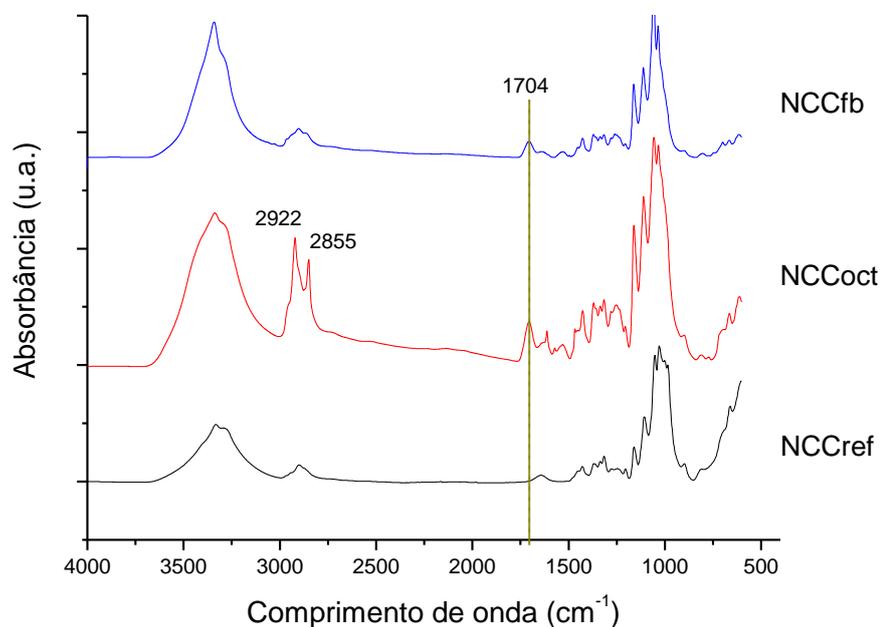


Figura 5.9 FTIR dos nanocristais de celulose antes (NCCref) e após a modificação química com fenilbutil isocianato (NCCfb) e octadecil isocianato (NCCoct).

Medidas dinâmicas de ângulos de contato de uma gota de água sobre a superfície do NCC indicaram uma diminuição significativa da hidrofiliabilidade após a modificação com isocianatos, como mostrado na Figura 5.10 e Tabela 5.5. Os ângulos de contato (CA) dos NCC modificados foram consideravelmente maiores do que o valor do NCCref, indicando a redução da molhabilidade da água. Isso também foi confirmado por uma redução de 40%

do trabalho de adesão das amostras tratadas, em comparação com NCCref. O trabalho de adesão (W_A) foi calculado através da equação de Young-Dupré (equação 5.1), onde θ é o ângulo de contato e $\gamma_{\text{água}}$ é a tensão superficial da água, a 20 °C (72.8 mN.m⁻¹). A alta hidrofiliabilidade do NCCref causou inclusive a absorção de água, o que foi confirmado pela diminuição do volume da gota de água ao longo da análise. Nenhuma diferença significativa foi observada entre as amostras tratadas com os diferentes tipos de isocianatos (diferenças dentro do desvio padrão da análise).

$$W_A = \gamma_{\text{água}} (1 + \cos\theta) \quad (5.1)$$

Tabela 5.4 Resultados da análise elementar, do grau de substituição (GS), do ângulo de contato (CA), do trabalho de adesão (W_A), e dos índices de cristalinidade (I_c) dos NCC tratados e não tratados.

	Valores experimentais				Valores corrigidos		%O / %C	GS	CA (°)	W_A (mN.m ⁻¹)	I_c (%)
	%C	%O	%H	%N	%C	%O					
NCCref	39,1	49,5	6,2	<0,3	44,4	49,3	1,1		59	110	84
NCCoct	47,5	37,7	7,4	0,8	54,0	37,6	0,7	0,23	94	68	80
NCCfb	45,0	43,0	6,5	0,8	51,1	42,9	0,8	0,25	92	70	83

*Precisão da análise elementar é de aproximadamente 0,2% **Desvio padrão da medida de ângulo de contato e de índice de cristalinidade é de aproximadamente 2.

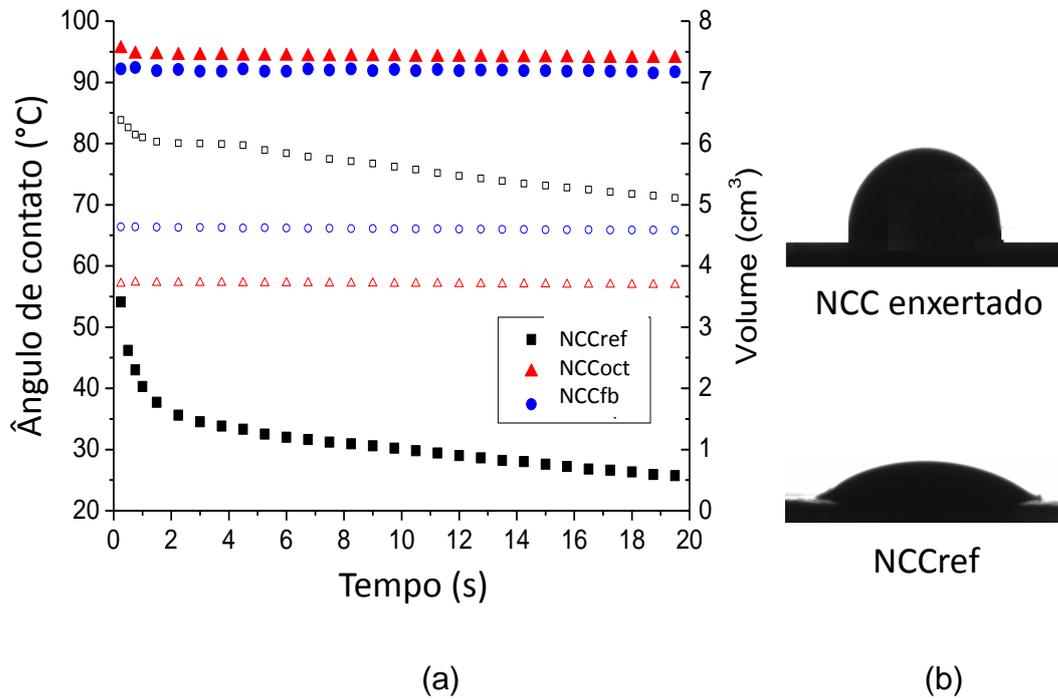


Figura 5.10 (a) Evolução dos ângulos de contato (pontos preenchidos) e dos volumes da gota de água (pontos não preenchidos) em função do tempo; (b) Fotografias da gota de água na superfície dos NCC após 20 s de análise.

Analisando os padrões de difração de raios-X dos NCC modificados (Figura 5.11), foi possível ver os picos relacionados com o tipo de estrutura cristalina da celulose tipo I em $15,0^\circ$ (101), $16,0^\circ$ ($10\bar{1}$), $22,5^\circ$ (002) e $34,4^\circ$ (040) [38,97], os mesmos apresentados pelo NCCref. Além disso, os índices de cristalinidade (I_c) não foram alterados em comparação com o NCCref (Tabela 5.4). Estes resultados mostraram que a modificação química com isocianatos manteve-se na superfície e não afetou a estrutura cristalina do NCC.

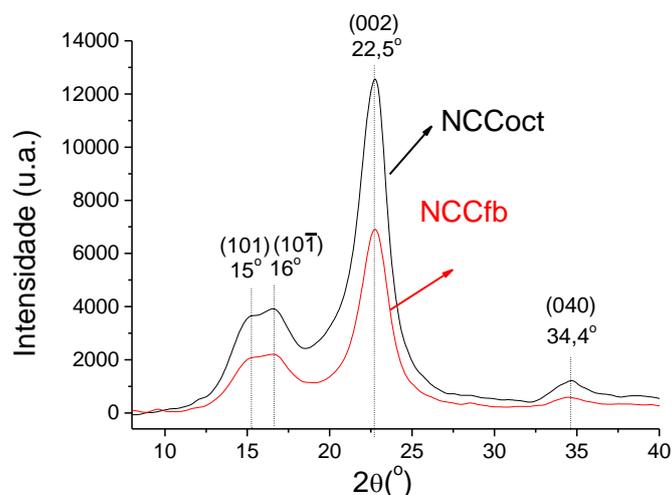


Figura 5.11 Difractogramas de raios-X dos NCC tratados com isocianatos, com indicação dos índices de Miller dos respectivos planos cristalográficos.

5.3.2 Caracterização dos filmes de nanocompósitos obtidos por *casting*

Uma vez que a fração limite de percolação calculada para o NCC_CMC adicionado à matriz de PBAT foi de 6,9 m%, decidiu-se preparar os compósitos com frações mássicas abaixo desse limite (5 m%) e acima desse limite (10 m%), para comparação. Os resultados dos compósitos de PBAT preparados por *casting* com NCC modificado com octadecil isocianato (NCCCoct) e com fenilbutil isocianato (NCCfb) estão apresentados na sequência.

Propriedades térmicas

Os resultados da análise das curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) obtidas no primeiro aquecimento podem ser correlacionados com as propriedades mecânicas, óticas e de barreira dos compósitos, que são fortemente afetadas pela sua cristalinidade. A Tabela 5.5 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) e da temperatura de fusão (T_m) obtidas a partir da primeira curva de aquecimento, assim como os valores de

crystalinidade das amostras resultante do processo de *casting* (X_c). Pode-se observar que nem a adição crescente de NCC nem o seu tratamento superficial mudou a T_g dos nanocompósitos, o que significa que o NCC (tratado e não tratado) não interferiu na relaxação da fase amorfa do PBAT. No entanto, houve um pequeno aumento na T_m com a adição de NCC, provavelmente devido ao fato da cristalização do processo de *casting* ter sido muito lenta e ter ocorrido na presença de um solvente, o que pode ter levado à formação de cristais mais perfeitos. No entanto, a cristalinidade total X_c não foi alterada significativamente com a adição de NCC, com ou sem modificação química.

A temperatura de início ($T_{c_início}$) e de máximo (T_{c_max}) do pico de cristalização das amostras a partir do estado fundido foi obtida na curva de resfriamento de DSC, após a remoção da história térmica anterior em solvente. Observou-se que a T_c de nanocompósitos aumentou com o aumento do teor de NCC tratado e não tratado; indicando que as superfícies de NCC atuam como sítios de nucleação para a cristalização do PBAT sob condições quiescentes.

Tabela 5.5 Resultados de DSC das amostras obtidas por *casting*.

	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{c_início}$ (°C)	T_{c_max} (°C)	X_c (%)
PBAT	$-35,0 \pm 1,4$	$125,5 \pm 3,5$	$82,1 \pm 1,0$	$67,0 \pm 1,4$	$7,6 \pm 0,1$
5NCCref	$-35,5 \pm 2,1$	$128,0 \pm 1,4$	$97,5 \pm 2,1$	$88,0 \pm 4,2$	$9,2 \pm 1,9$
5NCCoct	$-36,0 \pm 2,8$	$127,5 \pm 2,1$	$97,7 \pm 1,4$	$85,5 \pm 4,9$	$8,9 \pm 1,7$
5NCCfb	$-36,0 \pm 1,4$	$128,0 \pm 1,4$	$97,5 \pm 1,3$	$88,0 \pm 4,2$	$7,4 \pm 1,0$
10NCCref	$-36,0 \pm 0,0$	$128,5 \pm 0,7$	$98,9 \pm 1,2$	$90,5 \pm 2,1$	$7,2 \pm 0,2$
10NCCoct	$-36,0 \pm 1,4$	$126,5 \pm 2,1$	$99,8 \pm 2,0$	$88,5 \pm 2,1$	$8,0 \pm 0,5$
10NCCfb	$-37,0 \pm 0,0$	$126,5 \pm 0,7$	$100,0 \pm 1,7$	$92,0 \pm 1,4$	$7,4 \pm 0,7$

Propriedades reológicas dinâmicas

Curvas do módulo de armazenamento G' e do módulo de perda G'' sob cisalhamento em função da frequência angular ω estão apresentadas na Figura 5.12 para todas as amostras.

As inclinações das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ nas zonas terminais podem fornecer informações sobre a formação de uma rede percolada nos nanocompósitos [52-54,103,104]; como apresentado nos fundamentos teóricos. Um polímero fundido tem geralmente $G'' > G'$ e as inclinações nas zonas terminais das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ correspondem a 2 ($G' \sim \omega^2$) e 1 ($G'' \sim \omega$), respectivamente. No entanto, uma rede percolada comporta-se como um material sólido (ou pseudo-sólido); isto é, $G' \gg G''$, $G' \sim \omega^0$, $G'' \sim \omega^0$. Isso ocorre devido ao fato da rede percolada ancorar a movimentação das cadeias poliméricas, fazendo com que a componente de armazenamento elástico (G') supere a componente de perda viscosa (G'') e que ambos os valores de módulo aumentem significativamente.

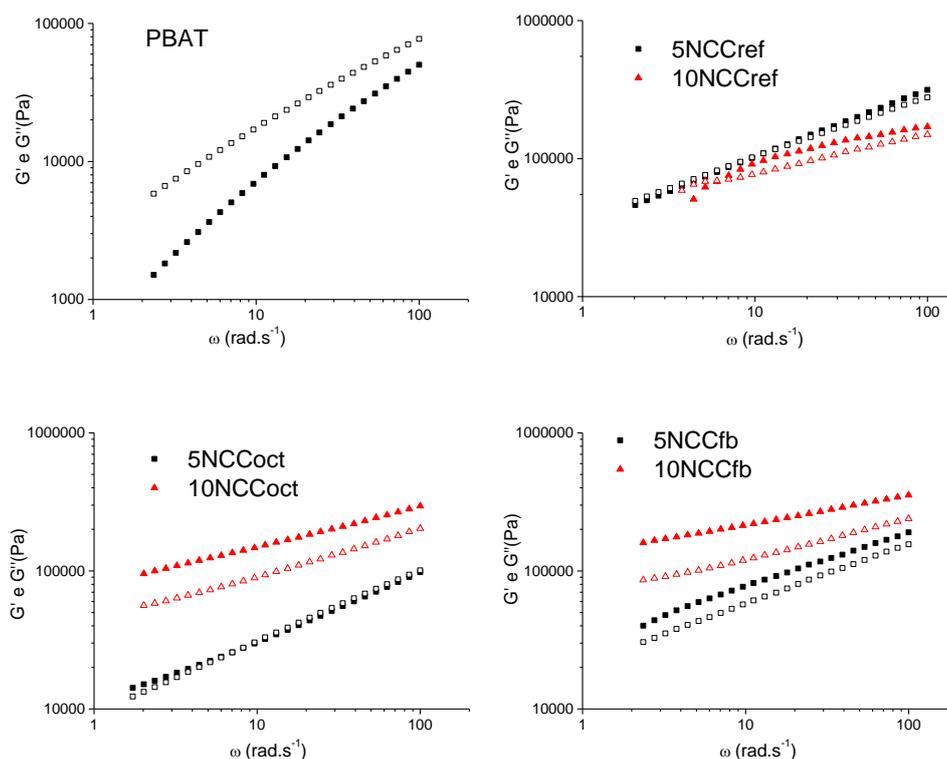


Figura 5.12 Módulo de armazenamento (G' ; pontos preenchidos) e módulo de perda (G'' ; pontos não preenchidos) em função da frequência angular (ω).

O PBAT puro exibiu um comportamento viscoso, com G'' sempre maior do que G' e uma elevada frequência de cruzamento ω_c (na qual $G' = G''$), não visualizada na faixa de análise. As inclinações das curvas na zona terminal

foram próximas às inclinações esperadas para um polímero fundido padrão, como mostra a Tabela 5.6.

No entanto, a adição de NCC no PBAT aumentou ambos os módulos e diminuiu as inclinações na zona terminal. Pode-se observar na Tabela 5.6 que a adição de 5 m% de NCC fez com que as inclinações de ambos os módulos caíssem para cerca de 0,40-0,50, o que ocorreu tanto para os NCC modificados com isocianato como para os NCCref. No entanto, quando foram adicionados 10 m% de NCC ao PBAT, o tratamento com isocianato influenciou os valores dos módulos e as inclinações das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ dos nanocompósitos resultantes. Os NCC tratados com os dois tipos de isocianato exibiram inclinações muito pequenas, entre 0,28 e 0,19, com $G' > G''$ em toda a faixa de análise. A inclinação da amostra 10NCCfb foi a menor e seu módulo médio de armazenamento G' foi o mais alto de todas as amostras. Este é um comportamento típico de um material pseudo-sólido e indica a formação de uma estrutura de rede percolada, como também demonstrado por Zhao *et al.* [81].

Tabela 5.6 Inclinações das curvas de G' e G'' versus ω .

	Inclinação $G'(\omega)$	Inclinação $G''(\omega)$
PBAT	1,12	0,78
5NCCref	0,50	0,46
10NCCref	0,62	0,48
5NCCoct	0,40	0,52
10NCCoct	0,28	0,29
5NCCfb	0,50	0,46
10NCCfb	0,19	0,21

O teor de 10 m% está acima do valor teórico limite de percolação para o NCC extraído da celulose microcristalina (7 m%), como demonstrado acima. No entanto, na ausência do tratamento químico com isocianato, a dispersão e distribuição dos NCC foram prejudicadas, de modo que uma estrutura percolada não foi obtida, mesmo para o compósito 10NCCref. O tratamento químico com isocianatos levou à melhor dispersão e distribuição dos NCC na

matriz de PBAT. No entanto, a formação de uma estrutura percolada mais rígida foi favorecida para o compósito 10NCCfb ao invés do compósito 10NCCoct provavelmente por dois motivos: i) a modificação química com fenilbutil isocianato induziu uma melhor dispersão e distribuição dos NCC na matriz de PBAT; ii) a rigidez da estrutura foi favorecida por prováveis interações do tipo π - π entre os anéis fenil enxertados nos NCCfb e os anéis aromáticos presentes no PBAT. Essa interação do tipo π - π entre anéis aromáticos está presente nas moléculas de lignina e explica a forte interação entre elas [105,106]. A existência de interações do tipo π - π foi investigada por espectroscopia Raman, como será apresentado na sequência.

O esquema apresentado na Figura 5.13 representa a estrutura molecular proposta para os compostos de PBAT com NCCfb, com possíveis interações entre orbitais π do anel aromático do PBAT e o anel fenil do NCCfb.

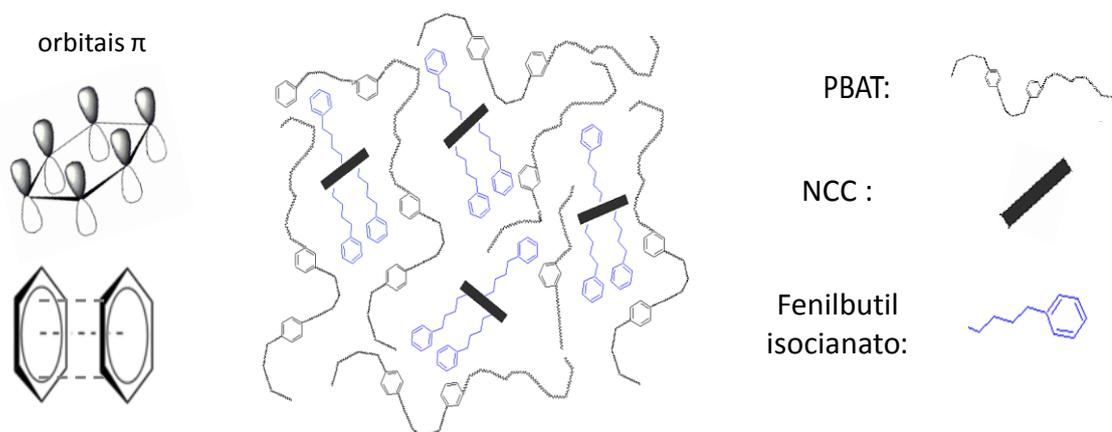


Figura 5.13 Esquema da estrutura molecular dos compostos de PBAT com NCCfb.

Espectroscopia Raman

Os resultados de espectroscopia Raman indicaram a ocorrência da interação do tipo π - π entre os anéis aromáticos do PBAT e os anéis fenil do NCCfb (Figura 5.14). Ao comparar os espectros de Raman do NCCfb puro e do NCCfb presente no nanocompósito (amostra 10NCCfb) foi observado um deslocamento de 1,11 pontos na posição da banda referente ao anel aromático. Essa banda passou de $1002,65 \text{ cm}^{-1}$ (amostra NCCfb) para $1003,76$

cm^{-1} (amostra 10NCCfb), provavelmente devido à interferência eletroquímica causada pela interação entre orbitais π advinda da presença do polímero [107-109].

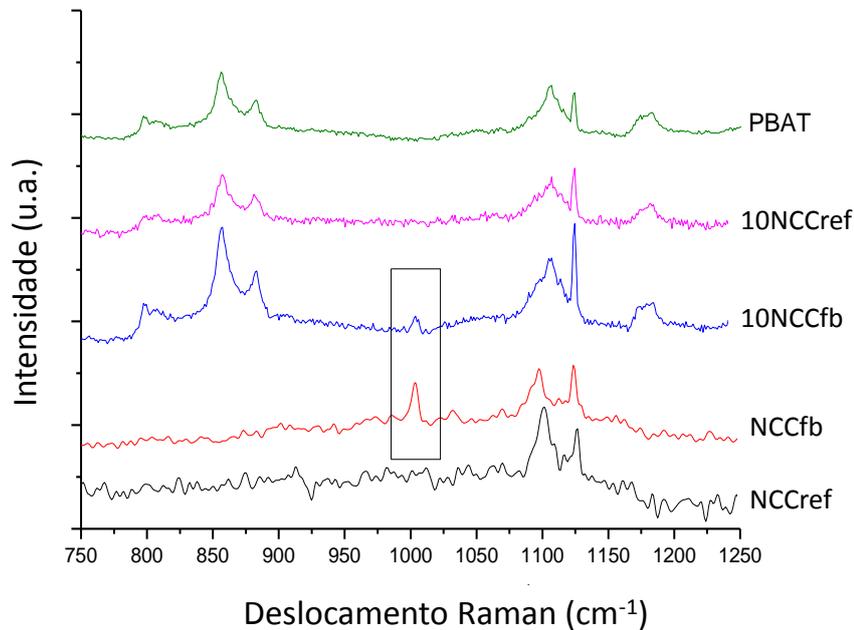


Figura 5.14 Espectros Raman das amostras destacando a banda aromática em torno de 1000 cm^{-1} presente nas amostras com NCCfb.

Propriedades mecânicas

O módulo elástico e a resistência à tração do PBAT aumentou com a adição de NCC para todas as composições estudadas, com ou sem tratamento com isocianato, como mostrado na Figura 5.15.

Estes resultados indicam que através do processo de *casting* foi possível obter compósitos com boa dispersão e distribuição de NCC e também com boa interação interfacial entre o NCC e o PBAT. Os maiores aumentos no módulo e na resistência à tração foram alcançados com a modificação do NCC com o fenilbutil isocianato. O módulo de elasticidade e a tensão de escoamento da amostra com 10 m% de NCCfb (amostra 10NCCfb) aumentaram respectivamente 121% e 40% com relação aos valores obtidos para o PBAT puro. Estes resultados foram significativamente melhores do que os resultados obtidos com a modificação química feita com o isocianato alifático, mesmo

aplicando graus de substituição semelhantes, como mostrado anteriormente. Isto sugere que as cadeias de polímero estão mais ancoradas no caso dos compósitos com fenilbutil isocianato e têm mais resistência à aplicação de pequenas solicitações (correlacionadas com a resposta do módulo) e de grandes solicitações (correlacionada com a tensão de escoamento). O comportamento superior dos compósitos com NCCfb é favorecido pela interação π - π existente entre os anéis fenil pendurados na superfície dos NCC e os anéis aromáticos presentes nas cadeias do PBAT, como já discutido.

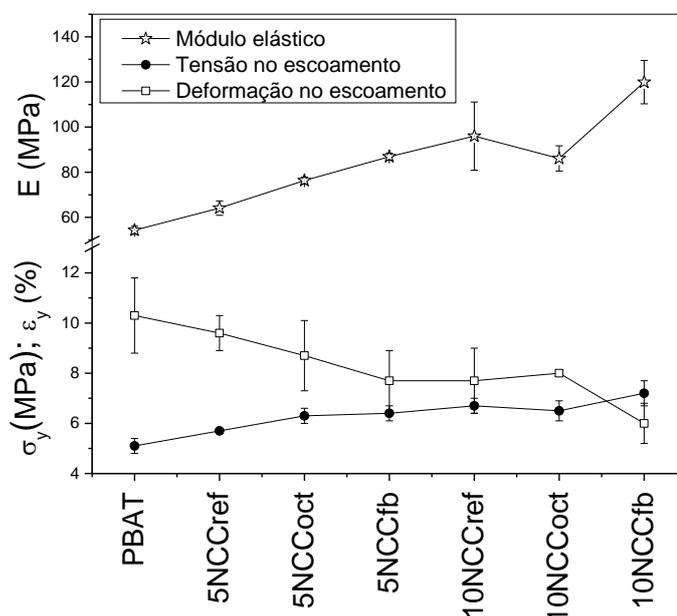


Figura 5.15 Módulo elástico (E), tensão no escoamento (σ_y) e deformação no escoamento (ϵ_y) dos filmes obtidos por *casting*.

A deformação no escoamento do PBAT diminuiu com a adição de NCC, mas ele não se tornou um polímero frágil. Todas as amostras foram até o fim de curso da máquina de tração sem romper (deformação superior a 250%).

5.3.3 Caracterização dos filmes de nanocompósitos obtidos por extrusão e termoprensagem

Considerando os melhores resultados apresentados acima, a modificação química do NCC com fenilbutil isocianato foi escolhida para ser repetida em

maior escala para o processamento por extrusão dos nanocristais modificados com a matriz de PBAT. Nesse caso, foram feitos compósitos com três teores de NCC modificados e não modificados, para comparação: 2,5 m%; 5,0 m% e 10,0 m%. Os compósitos extrudados foram termoprensados para obtenção e caracterização de filmes.

A modificação química com fenilbutil isocianato levou à melhor dispersão e distribuição do NCC na matriz de PBAT, o que pode ser percebido nitidamente através das fotos na Figura 5.16.

A diferença entre a dispersão dos NCC nos compósitos com NCCref e com NCCfb foi mais perceptível a olho nu nos compósitos obtidos por extrusão do que nos compósitos obtidos por *casting*. Isso ocorreu pois o processo de extrusão utilizou NCC secos e a secagem favoreceu sua agregação através de pontes de hidrogênio, dificilmente interrompidas durante a mistura com o polímero fundido, de alta viscosidade. No caso dos compósitos com NCCref obtidos por *casting*, essa agregação entre os NCC foi minimizada pelo fato deles terem sido utilizados sem serem completamente secos, apenas passando por uma troca de solvente. Em se tratando dos NCC modificados, a tendência à agregação dos nanocristais durante a secagem diminuiu devido à substituição de parte das hidroxilas dos NCC pelo fenilbutil isocianato, facilitando a penetração das cadeias de polímero fundido no processo de extrusão e, conseqüentemente, a melhor dispersão e distribuição dos mesmos na matriz de PBAT.

Em adição, a modificação química com isocianato melhorou a estabilidade térmica dos NCC como será mostrado adiante. NCC não modificados degradaram durante o processo de extrusão, o que pode ser verificado pelos pontos escuros presentes nas amostras na Figura 5.16.

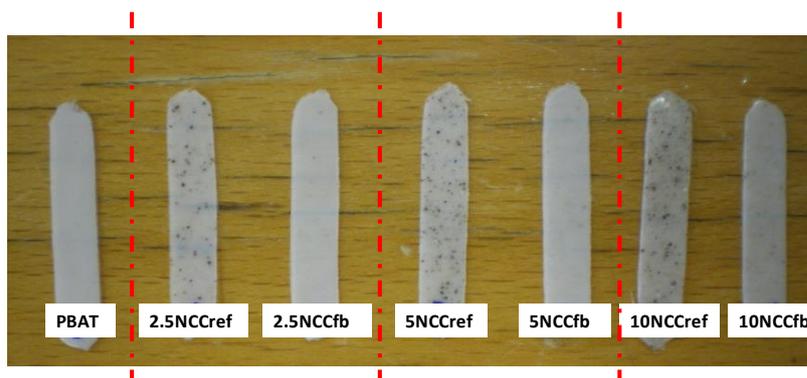


Figura 5.16 Fotografias das amostras extrudadas e prensadas utilizadas no ensaio de tração.

Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas dos compósitos extrudados obtidas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) estão apresentadas na Tabela 5.7. O valor de cristalinidade (X_c) foi calculado a partir do pico de fusão de cada material na curva de DSC do primeiro aquecimento, para correlação com as propriedades mecânicas obtidas.

Tabela 5.7 Resultados de DSC das amostras obtidas por extrusão e termoprensagem.

	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{c_início}$ (°C)	T_{c_max} (°C)	X_c (%)
PBAT	$-35,0 \pm 1,8$	$120,0 \pm 1,3$	$90,5 \pm 0,4$	$75,0 \pm 1,4$	$19,0 \pm 2,5$
2.5NCCref	$-35,2 \pm 2,7$	$120,2 \pm 2,0$	$94,0 \pm 2,8$	$77,2 \pm 4,2$	$19,0 \pm 3,7$
2.5NCCfb	$-34,4 \pm 1,3$	$120,1 \pm 1,5$	$95,2 \pm 3,3$	$76,3 \pm 4,9$	$20,6 \pm 1,2$
5NCCref	$-35,1 \pm 1,0$	$117,3 \pm 0,9$	$95,6 \pm 1,4$	$76,4 \pm 4,2$	$24,4 \pm 1,4$
5NCCfb	$-36,0 \pm 0,5$	$120,0 \pm 1,0$	$97,9 \pm 0,7$	$78,0 \pm 2,1$	$20,0 \pm 1,7$
10NCCref	$-36,0 \pm 1,3$	$117,4 \pm 1,9$	$97,3 \pm 0,0$	$77,0 \pm 2,1$	$26,8 \pm 2,1$
10NCCfb	$-35,0 \pm 1,4$	$120,1 \pm 0,9$	$98,4 \pm 0,1$	$81,0 \pm 1,4$	$22,5 \pm 0,6$

Como já verificado nos compósitos obtidos por *casting*, as superfícies dos NCC atuam como sítios para a nucleação dos cristais de PBAT, comprovado pelo leve aumento da T_c dos compósitos extrudados em relação ao PBAT puro

($T_{c_início}$ e T_{c_max}). No entanto, para haver um aumento na cristalinidade total dos nanocompósitos é preciso que as cadeias de PBAT migrem para a superfície dos núcleos formados para constituir e expandir as estruturas cristalinas. Nas condições utilizadas para a termoprensagem dos filmes, a adição de 5 e 10 m% de NCC sem qualquer modificação química aumentou significativamente a cristalinidade do PBAT (compósitos 5NCCref e 10NCCref). No caso dos compósitos com NCCfb, esse aumento não ocorreu (amostras 2.5NCCfb e 5NCCfb) ou foi menor (amostra 10NCCfb). Isso ocorreu possivelmente porque nos compósitos com NCCfb a movimentação das cadeias de PBAT rumo à organização em estruturas cristalinas foi dificultada por dois motivos: i) pela melhor interação entre os NCC e a matriz de PBAT, favorecida principalmente pela interação do tipo π - π já comentada, e ii) pela indução da formação de uma rede rígida entre os nanocristais, resultante principalmente da melhor dispersão e distribuição dos NCC na matriz de PBAT. O maior ancoramento do PBAT nos compósitos com NCCfb foi comprovado pelas análises reológicas feitas nos compósitos fundidos demonstradas acima. A relação entre uma melhor dispersão e interação dos NCC com as cadeias poliméricas e a restrição da mobilidade molecular do polímero dificultando a difusão necessária para gerar o aumento da cristalinidade global foi também apontada no trabalho de Roohani *et al.* [9]. No caso dos NCCref, sua pior interação com a matriz de PBAT facilitou a difusão das cadeias do polímero e sua organização em estruturas cristalinas nas condições utilizadas da termoprensagem, resultando em uma cristalinidade superior.

Essa diferença nas cristalinidades dos compósitos com NCC tratado e não tratado não foi percebida nos compósitos obtidos por *casting* provavelmente porque, nesse caso, o tempo de cristalização foi muito mais longo e ocorreu na presença de um solvente, o que facilitou a movimentação molecular levando à formação de estruturas cristalinas semelhantes. Além disso, a dispersão dos NCCref em solvente (processo de *casting*) é melhor do que a dispersão deles no polímero fundido após completa secagem (processo de extrusão).

No caso dos compósitos obtidos por extrusão, a adição de NCC não alterou a temperatura de transição vítrea (T_g) nem a temperatura de fusão (T_m) do PBAT.

Como foi notada diferença na cor dos NCC com e sem tratamento após o processo de extrusão (NCCref ficaram mais escuros), foi feita também análise termogravimétrica (TGA) para avaliar a resistência térmica dos NCC. Os resultados estão expostos na Tabela 5.8. A primeira perda de massa do compósito ($T_{início}$) refere-se à degradação do NCC, que ocorre próximo a 200 °C. É possível perceber pelos dados da Tabela 5.6 que nos compósitos a modificação química do NCC elevou em cerca de 20 °C sua temperatura de início de degradação. A temperatura de máxima taxa de degradação (dada pelo pico máximo da curva da derivada da perda de massa) dos compósitos refere-se à degradação da matriz de PBAT.

Tabela 5.8 Resultados de temperaturas de degradação das amostras extrudadas e termoprensadas obtidos por TGA.

	$T_{início}$ (°C)	T_{max} (°C)
PBAT	388	411
2.5NCCref	238	411
2.5NCCfb	262	417
5NCCref	222	413
5NCCfb	255	416
10NCCref	223	407
10NCCfb	244	414

Propriedades mecânicas sob tração

Os resultados do ensaio mecânico de tração dos compósitos extrudados e termoprensados estão expostos na Figura 5.17. A adição de NCC, com ou sem modificação química, levou a um aumento do módulo elástico do PBAT, sem decaimento de sua tensão de escoamento. Ou seja, apesar da presença de agregados nos compósitos com NCCref, foi possível alcançar um aumento de até 55% no módulo elástico, no compósito com 10 m% de nanocristais. Com apenas 2,5 m% de NCCref, o aumento do módulo elástico correspondeu a 27% em relação à matriz pura.

Os compósitos com NCCfb também apresentaram módulo elástico significativamente superior ao valor da matriz pura de PBAT, sendo que maiores teores de NCC levaram a uma maior rigidez. No entanto, os valores de módulo dos compósitos NCCfb foram ligeiramente menores dos que os encontrados para os compósitos com NCCref. Isso foi provavelmente consequência da maior cristalinidade observada para os compósitos com NCCref, como comentado anteriormente. Maiores cristalinidades levam à maior rigidez do material.

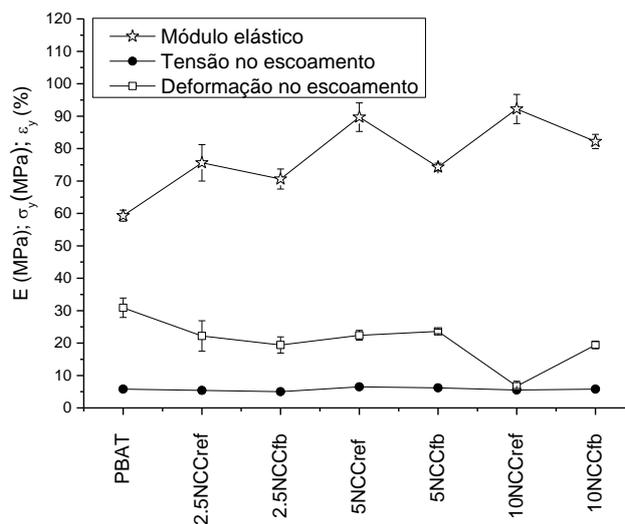


Figura 5.17 Módulo elástico (E), tensão no escoamento (σ_y) e deformação no escoamento (ϵ_y) dos filmes obtidos por extrusão e termoprensagem.

No entanto é válido observar que a modificação química com fenilbutil isocianato permitiu a adição de teores mais elevados de NCC sem perda considerável na deformação no escoamento dos compósitos (compósito 10NCCfb X 10NCCref), o que é uma propriedade importante para a aplicação de filmes.

Diferenças nas propriedades mecânicas entre compósitos de mesma composição preparados por *casting* ou por extrusão foram também verificadas por Jiang *et al.* [87], como comentado na seção de fundamentos teóricos e revisão bibliográfica.

Permeabilidade a vapor de água

A adição de NCC reduziu a permeabilidade a vapor de água do PBAT, sendo que essa diminuição foi maior para maiores teores de NCC e para os compósitos com NCC modificado quimicamente (Tabela 5.9).

A exceção foi o composto com 10 m% de NCC não modificado (amostra 10NCCref), que apresentou uma permeabilidade muito mais elevada do que a do polímero puro. Esse resultado foi consequência dos vazios interfaciais presentes neste filme, que também levaram à queda da deformação de escoamento, comentada acima. Esses vazios provocaram uma redução drástica nas propriedades de barreira do filme, uma vez que pequenas moléculas como vapor de água ou de gás podem passar livremente através deles. A modificação do NCC com o fenilbutil isocianato diminuiu em até 63% a permeabilidade a vapor de água dos filmes de PBAT devido à melhor dispersão e distribuição do NCC e por causa da melhor interação interfacial entre NCC e PBAT.

Tabela 5.9 Resultados de permeabilidade a vapor de água dos compósitos, apresentados na unidade recomendada pela norma ASTM E96.

	P_{wv} (10⁻¹⁰ g. Pa⁻¹.s⁻¹.m⁻¹)	Redução (%)
PBAT	2,52 ± 0,46	
2.5NCCref	2,11 ± 0,87	15
2.5NCCfb	0,91 ± 0,21	63
5NCCref	1,51 ± 0,24	39
5NCCfb	1,11 ± 0,36	54
10NCCref	12,00 ± 6,00	-
10NCCfb	0,91 ± 0,24	63

Biofragmentação

O ensaio de biofragmentação (ou desintegração sob condições de compostagem controladas) foi feito durante 6 meses com amostras de filmes extrudados e termoprensados de PBAT puro, do compósito 5NCCref e do compósito 5NCCfb. Fotografias das amostras ao longo do ensaio estão apresentadas na Figura 5.18.

A degradação do PBAT foi possivelmente iniciada por hidrólise [16], devido à umidade do composto orgânico no qual as amostras foram enterradas (em torno de 40%). A hidrólise reduz o tamanho das cadeias poliméricas até que elas se tornem digeríveis por microorganismos, levando, dessa forma, ao início da biodegradação propriamente dita, conforme discutido anteriormente.

É possível perceber a partir da Tabela 5.10 que não houve diferença significativa entre a perda de massa das amostras nos primeiros 3 meses de ensaio, considerando o desvio padrão dos resultados como sendo de 0.40. Provavelmente esse foi o tempo médio para que ocorresse a degradação por hidrólise da película mais externa de PBAT, que recobre os filmes, expondo sua estrutura interna à penetração da água e ao ataque de microorganismos. A partir do quarto mês de ensaio já foi possível notar uma maior perda de massa para os compósitos com NCCref, que passaram a apresentar superfície rugosa e aspecto visual nitidamente deteriorado. Isso é possivelmente devido à

exposição das partículas de celulose ao ataque de microorganismos. O ligeiro aumento na cristalinidade do compósito 5NCCref (24,4%) em relação ao PBAT puro (17,3%) não foi suficiente para dificultar a exposição da celulose aos microorganismos ou à água.

A celulose é naturalmente biodegradável por ser digerida por enzimas produzidas muitas vezes pelos próprios microorganismos. Isso foi comprovado através da completa degradação após 30 dias de ensaio das amostras de folha de celulose microcristalina enterradas conjuntamente com as amostras poliméricas, conforme descrito na metodologia. Isso comprova também que o solo utilizado estava em condições favoráveis à biodegradação.

Tabela 5.10 Perda de massa das amostras de filmes enterradas para ensaio de biofragmentação. O desvio-padrão dos resultados é de 0,40.

	Perda de massa (%)		
	PBAT	5NCCref	5NCCfb
30 dias	1,37	1,61	0,45
60 dias	2,23	2,69	2,80
90 dias	2,18	2,92	2,64
120 dias	2,43	4,50	3,17
150 dias	2,50	7,42	3,17
180 dias	2,23	8,89	2,57

No caso das amostras com NCCfb, o tratamento químico realizado diminuiu a hidrofiliabilidade dos nanocristais e levou à maior compatibilização dos mesmos com a matriz de PBAT, constituindo uma melhor interface entre eles. Esses fatores fizeram com que a perda de massa das amostras 5NCCfb fosse significativamente menor do que a observada para os compósitos com NCCref após o quarto mês de ensaio.

Em algumas situações, notou-se que a perda de massa de uma dada amostra se mostrou inalterada de um mês para outro ou até apresentou uma leve diminuição em relação ao mês anterior. Isso ocorreu porque o início da degradação gera buracos superficiais nas amostras que passam a acumular terra dentro deles, de difícil remoção. Logo, se a perda de massa do material

foi muito pequena no período de um mês, o valor final de perda de massa calculado sempre com relação à massa inicial das amostras pode ser igual ou um pouco inferior do que o valor obtido no mês anterior.

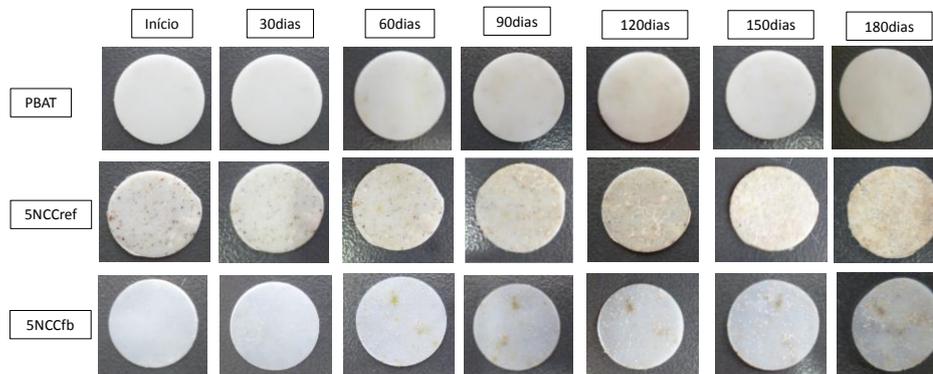


Figura 5.18 Fotos dos filmes ao longo do ensaio de biofragmentação.

Segundo as normas EN 13432 e ASTM 6400, um material biodegradável deve perder pelo menos 90% de sua massa durante 3 meses de ensaio sob condições de compostagem definidas. No entanto, sabe-se que a biodegradabilidade de um material é fortemente dependente do meio no qual se encontra (condições de temperatura, umidade, quantidade de microorganismos, presença de oxigênio, etc) e da forma do material (maior ou menor área superficial, rugosidades, etc). Sendo assim, esse teste teve o intuito de averiguar o efeito da adição de NCC, com ou sem modificação química, na biodegradabilidade do PBAT e seus resultados devem ser analisados apenas comparativamente.

É válido comentar que o PBAT já possui os selos de material biodegradável e compostável fornecidos pela *European Bioplastics*, pelo cumprimento à norma EN13432, e pelo *Biodegradable Polymers Institute (BPI)*, pelo atendimento à norma ASTM D6400.

5.3.4 Conclusões sobre o sistema PBAT + NCC_CMC modificado com isocianatos

NCC extraídos da celulose microcristalina foram modificados quimicamente com dois tipos de isocianatos, sendo um de cadeia alifática (octadecil isocianato) e outro de cadeia aromática (fenilbutil isocianato). Essas

modificações foram confirmadas principalmente através: i) do aparecimento do pico a 1704 cm^{-1} referente à ligação uretana; ii) presença de 0,8 % de nitrogênio nos NCC modificados, identificada por análise elementar; iii) diminuição significativa da hidrofobicidade dos NCC, dada pelo aumento do ângulo de contato da água em suas superfícies de 59° para mais de 90° após as modificações. Difractometria de raios-X dos NCC modificados indicou a preservação da estrutura cristalina da celulose tipo I e de seu índice de cristalinidade em torno de 80%, comprovando que a modificação química ocorreu na superfície dos NCC, sem afetar sua estrutura interna.

Compósitos de NCC sem modificação química e modificados com os dois tipos de isocianatos foram preparados com matriz de PBAT pelo processo de *casting*. A adição de NCC mesmo sem modificação química aumentou o módulo e a tensão de escoamento do PBAT, porém os maiores aumentos foram obtidos com a adição de NCC modificado com fenilbutil isocianato (NCCfb), que resultou em um aumento do módulo de até 120% e da tensão de escoamento de até 40%, em relação ao PBAT puro. Esse grande aumento em comparação com os resultados obtidos para o NCC modificado com o octadecil isocianato (NCCoct) foi consequência da melhor dispersão dos NCC e de uma melhor interação e compatibilização do NCCfb com a matriz de PBAT, devido à interação π - π existente entre os anéis aromáticos do polímero e os anéis fenil enxertados no NCC. A existência dessa interação do tipo π - π foi apontada pela análise de espectroscopia Raman dos materiais. A melhor dispersão e interação dos NCCfb na matriz de PBAT levou à formação de uma rede rígida de percolação, o que foi comprovado pela análise reológica dinâmica dos compósitos.

Diante dos melhores resultados obtidos para o compósito com NCCfb, o tratamento químico do NCC com o fenilbutil isocianato foi repetido em maior escala para processamento com o PBAT em uma micro-extrusora. Após a preparação dos compósitos por extrusão, os filmes foram obtidos por termoprensagem. A adição de NCC novamente aumentou o módulo do PBAT processado por extrusão, embora esse aumento tenha sido menor do que o observado no caso dos filmes obtidos por *casting*. Isso foi devido

provavelmente à pior dispersão dos NCC processados por extrusão, uma vez que, para serem utilizados nesse processo, eles foram completamente secos, o que favoreceu sua agregação por fortes pontes de hidrogênio, dificilmente vencidas pelo polímero fundido de alta viscosidade. No caso dos compósitos preparados por *casting* a dispersão dos NCC foi melhor, uma vez que, nesse caso, os NCC foram submetidos apenas a uma troca de solventes e não à completa secagem. No entanto, a modificação química com o fenilbutil isocianato melhorou a olho nu a dispersão dos NCC no PBAT pelo processo de extrusão e melhorou a interface nanofibra/matriz, o que levou a uma diminuição de cerca de 63% na permeabilidade a vapor de água do PBAT. A modificação química também aumentou a estabilidade térmica dos NCC, averiguada por análise termogravimétrica, ampliando sua possibilidade de processamento por extrusão. Em condições favoráveis à biodegradação (ensaios de biofragmentação), os compósitos com NCC mesmo após a modificação química não comprometeram a biodegradabilidade do PBAT, uma vez que a perda de massa apresentada foi igual à do PBAT até o terceiro mês de ensaio. A partir do quarto mês, a biodegradação do compósito com NCCref foi maior, enquanto que o compósito com NCC modificado manteve os mesmos níveis de degradação do PBAT puro, que já é certificado como um material biodegradável.

Dessa forma, o estudo comparativo de dois processos de preparação desse sistema mostrou que também foi possível aprimorar as propriedades mecânicas e de barreira do PBAT através da incorporação de nanocristais de celulose pelo processo de extrusão, que é mais voltado à escala industrial, em comparação ao processo de *casting*.

5.4 PBAT + NCC CMC enxertado com PBG

Nanocristais de celulose extraídos da celulose microcristalina foram enxertados com poli(butileno glutarato), PBG, através da técnica de polimerização *in situ*, descrita na metodologia. Compósitos de PBAT com NCC antes e após essa modificação química foram preparados por extrusão. Os

compósitos extrudados foram termoprensados para obtenção e caracterização de filmes.

5.4.1 Caracterização dos NCC enxertados com PBG e de suas referências

A enxertia do NCC com o PBG foi composta de duas etapas, descritas na metodologia: i) enxertia do anidrido glutárico, resultando na amostra NCC_AG; ii) adição do butanodiol para polimerização *in situ* do PBG enxertado no NCC, resultando na amostra NCC_PBG. A caracterização da amostra sem qualquer modificação química (NCCref) será apresentada conjuntamente, para comparação. Também foi preparada uma amostra de NCC_PBG com o PBG precipitado do meio reacional e seus resultados estão apresentados com a sigla NCC_PBG + PBG.

O poli(butileno glutarato), PBG, foi escolhido para enxertia no NCC devido a sua grande semelhança com a parte alifática do PBAT, que é o poli(butileno adipato), PBA. O PBG possui apenas um CH_2 a menos do que o PBA e o anidrido glutárico (material de partida para formação do PBG) tem um preço muito inferior ao preço do anidrido adípico (material de partida para formação do PBA).

Análise de FTIR do NCC enxertado com anidrido glutárico confirmou a ocorrência da reação de esterificação do anidrido com a função hidroxila do nanocristal de celulose após 4 h de reação através do aparecimento do pico a 1724 cm^{-1} , conforme mostrado na Figura 5.19. O espectro de FTIR do NCC final, após adição do butanodiol e mais 4 h de reação a $110\text{ }^\circ\text{C}$, não apresentou diferença em relação ao espectro do produto enxertado apenas com anidrido. Esse resultado não indica que a reação do butanodiol com o anidrido enxertado no NCC não ocorreu, uma vez que essa reação também ocorre através da formação de uma ligação éster. Um diferencial nos espectros poderia ocorrer se o tamanho do polímero enxertado fosse significativo a ponto de causar uma diferenciação do pico a 2889 cm^{-1} referente a radicais alquila (CH_2 e CH_3),

como ocorreu no caso da enxertia do NCC com o octadecil isocianato (cadeia longa com 18 carbonos) apresentado acima.

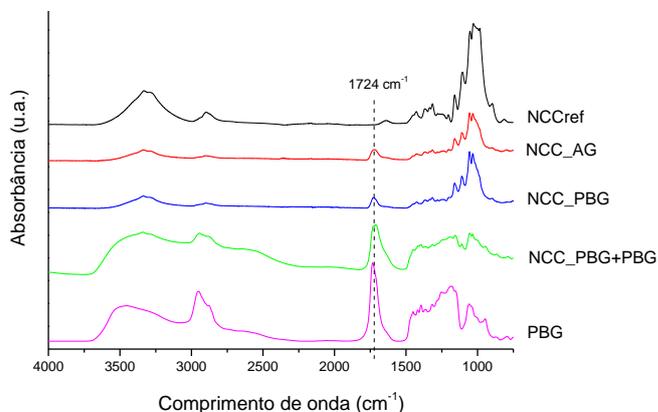
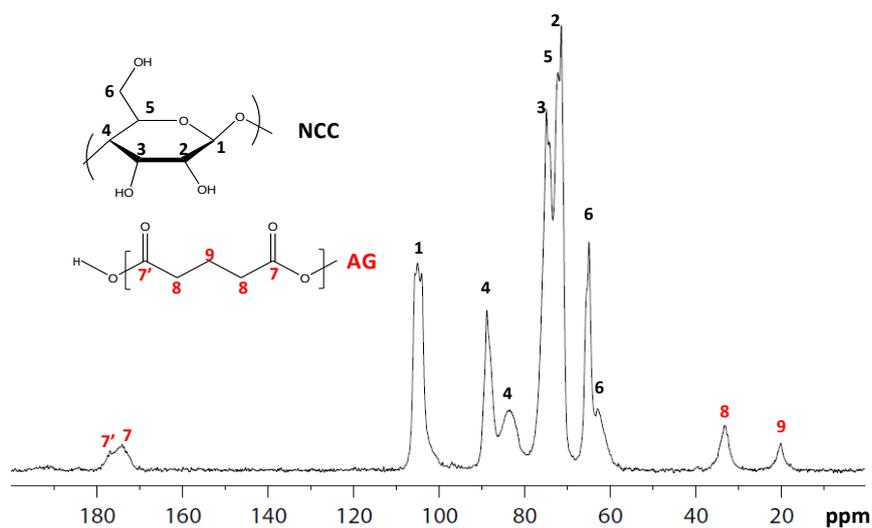


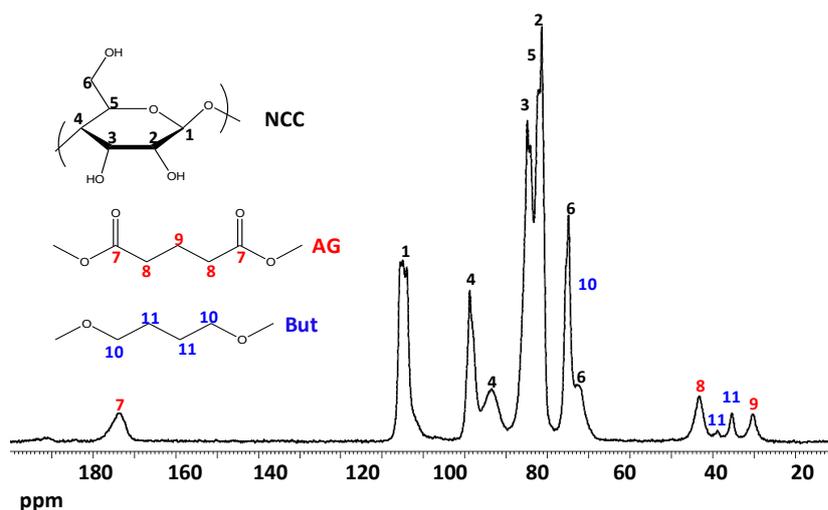
Figura 5.19 FTIR dos nanocristais de celulose não modificados (NCCref); enxertados com PBG (NCC_PBG); enxertados e precipitados com PBG livre (NCC_PBG+PBG) e do PBG livre isolado do meio reacional.

Diante desses resultados, ressonância magnética nuclear no estado sólido empregando a análise dos núcleos de carbono 13 (RMN ^{13}C) foi feita para averiguar a ocorrência da reação de polimerização, como será apresentado em seguida.

A presença de butanodiol foi identificada principalmente pelo aparecimento dos picos entre 30 e 40 ppm (Figura 5.20 b), relativos aos grupos CH_2 presentes em sua molécula. A análise da área dos picos de RMN permitiu estimar a quantidade de moléculas de butanodiol e anidrido glutárico presentes em relação às moléculas de celulose. O resultado encontrado (1 unidade de butanodiol e 2 unidades de anidrido glutárico para cada 13 unidades de anidroglicose) indica a formação de um oligômero. O baixo peso molecular é muito provavelmente consequência do curto período de reação após a adição do butanodiol, de apenas 4 h. Isso explica também o fato de não ter sido possível a diferenciação por FTIR da amostra NCC_AG da amostra NCC_PBG.



(a)



(b)

Figura 5.20 RMN ^{13}C do (a) NCC grafitezado com o anidrido glutárico (NCC_AG); e do (b) NCC grafitezado com o poli(butileno glutarato) (NCC_PBG), com indicação dos respectivos picos.

Difratogramas de raios-x dos NCC antes e após a enxertia com o PBG (Figura 5.21) apresentaram os mesmos picos cristalinos referentes à celulose tipo I a $15,0^\circ$ (101), $16,0^\circ$ ($10\bar{1}$), $22,5^\circ$ (002) e $34,4^\circ$ (040) [74,75]. Em adição, os índices de cristalinidade calculados pelo método de Segal (equação 4.5) foram muito semelhantes, em torno de 84%. Esses resultados comprovam que

a modificação química ocorreu na superfície dos NCC, sem afetar seu núcleo cristalino.

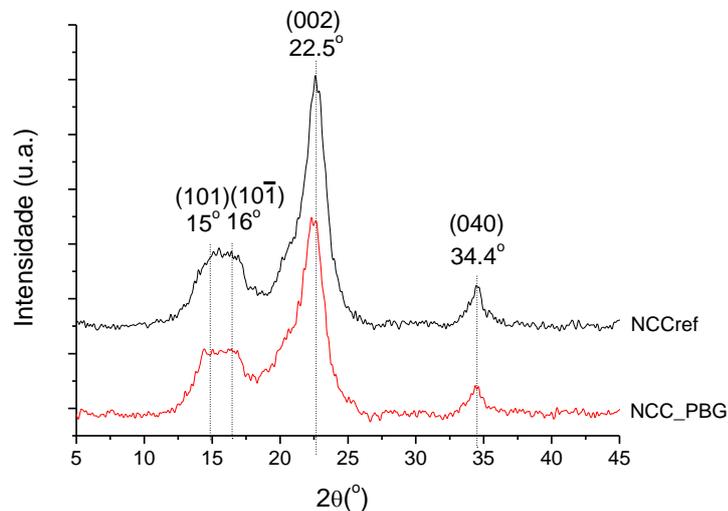


Figura 5.21 Difratoograma de raios-X do NCC antes e após a enxertia de PBG.

A amostra NCC_PBG seca foi obtida na forma de um pó branco, ao passo que a amostra NCC_PBG + PBG apresentou um aspecto pastoso, devido à presença do PBG livre de baixo peso molecular. Para avaliar o quanto de PBG livre foi precipitado com o NCC_PBG + PBG, uma amostra de massa conhecida do produto final (NCC_PBG + PBG) foi colocada em acetona sob agitação por 4 horas à temperatura ambiente visando a completa dissolução do PBG não-enxertado e do anidrido glutárico e butanodiol não reagidos. O NCC foi precipitado por meio de centrifugação a 10.000 rpm (16.211 xg), à temperatura ambiente, durante 10 min, e o sobrenadante foi descartado. Acetona foi adicionada ao tubo de centrifugação, o precipitado foi redisperso e o sistema foi centrifugado novamente. A lavagem com acetona através de ciclos de centrifugação e redispersão foi repetida por quatro vezes, para remover os componentes solubilizados em acetona. O NCC recuperado após este processo foi completamente seco (aspecto final de um pó) e a massa final foi determinada (NCC_seco). O teor de NCC na amostra NCC_PBG + PBG foi então determinado pela equação 5.2 como sendo de 21 m%. A quantidade de NCC_PBG + PBG adicionado ao PBAT por extrusão para a obtenção do compósito com 10 m% de NCC considerou a verdadeira proporção de NCC

presente no NCC_PBG + PBG. Isso significa que a amostra 10NCC_PBG + PBG tem 10 m% de NCC e também em torno de 37.5 m% de PBG livre na matriz PBAT, o que caracteriza uma blenda de polímeros.

$$\%NCC = \frac{M_{NCC_seco}}{M_{NCC_PBG+PBG}} * 100 \quad (5.2)$$

5.4.2 Caracterização dos filmes de nanocompósitos obtidos por extrusão e termoprensagem

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi feita no compósito 10NCC_PBG+PBG para verificar a interação entre o PBG livre e a matriz de PBAT. O compósito 10NCC_PBG+PBG, como já comentado, é na realidade uma blenda de PBAT com cerca de 37,5 m% de PBG e 10 m% de NCC. Sabendo-se que o PBG é solúvel em acetona, uma amostra do compósito 10NCC_PBG+PBG foi colocada em acetona sob agitação a 40 °C por 4 dias e em seguida foi seca e analisada em MEV. A micrografia resultante está apresentada na Figura 5.22(b), em comparação à referência sem tratamento com acetona na Figura 5.22(a). Como foi possível observar, após o tratamento com acetona existem vazios bem distribuídos por toda a amostra, em forma de caminhos contínuos, onde provavelmente estaria o PBG. Isso indica que houve coalescência das partículas de PBG na matriz de PBAT e mostra a boa distribuição do PBG por toda a amostra, resultante da afinidade química com a matriz de PBAT. Os domínios esféricos presentes nos vazios podem ser domínios não solúveis em acetona de nanocristais de celulose enxertados com PBG e ancorados no PBAT. No entanto, maiores estudos não foram feitos para essa confirmação.

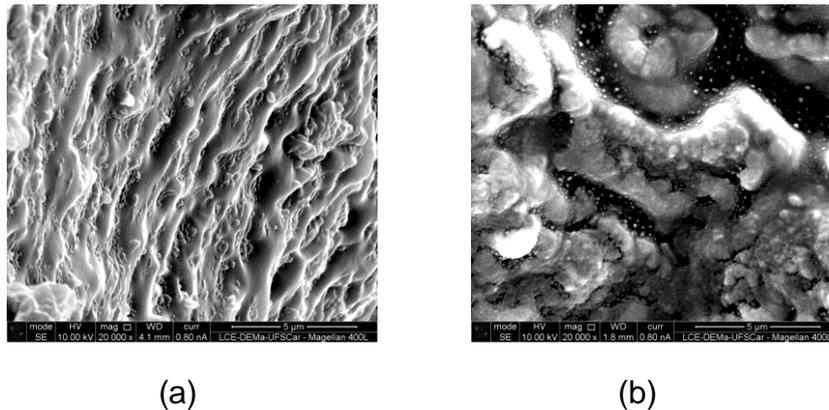


Figura 5.22 Imagens de MEV do compósito 10NCC_PBG+PBG antes (a) e após (b) o tratamento com acetona.

Propriedades térmicas

Como já apresentado anteriormente, os NCC apresentaram um efeito nucleante sobre a cristalização do PBAT, o que foi comprovado novamente pelo aumento na sua temperatura de início ($T_{c_início}$) e de máximo (T_{c_max}) do pico de cristalização, apresentadas na Tabela 5.11. No entanto, as condições utilizadas para a prensagem dos filmes nesse caso não levaram a uma diferença na cristalinidade (X_c) dos compósitos com relação à cristalinidade do PBAT puro. Portanto, a diferença nas propriedades mecânicas encontradas foi dependente unicamente da adição dos NCC.

Tabela 5.11 Resultados de DSC: temperatura de transição vítrea (T_g); temperatura de fusão (T_m); temperatura de início ($T_{c_início}$) e de máximo do pico de cristalização (T_{c_max}); cristalinidade obtida a partir do pico de fusão do primeiro aquecimento (X_c).

	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{c_início}$ (°C)	T_{c_max} (°C)	X_c (%)
PBAT	$-33,0 \pm 1,2$	$123,9 \pm 0,5$	$94,0 \pm 1,5$	$74,9 \pm 1,7$	$14,9 \pm 1,4$
10NCCref	$-33,7 \pm 0,6$	$123,6 \pm 0,3$	$97,9 \pm 1,5$	$77,7 \pm 0,9$	$14,3 \pm 2,4$
10NCC_PBG	$-33,4 \pm 0,5$	$124,7 \pm 0,9$	$98,5 \pm 0,1$	$82,2 \pm 0,3$	$12,3 \pm 2,4$

Análise termogravimétrica dos compósitos mostrou que o tratamento de enxertia elevou em cerca de 20 °C o início da degradação térmica do NCC ($T_{\text{início}}$) e em quase 50 °C a temperatura de máxima degradação (T_{max}) dada pelo pico mais intenso da derivada da curva de perda de massa com a temperatura, conforme exposto na Tabela 5.12 (NCCref X NCC_PBG). Esse resultado representa por si só um ganho considerável, uma vez que amplia as possibilidades de aplicação dos NCC, permitindo que sejam processados por extrusão com polímeros de maior temperatura de fusão. Após o processamento por extrusão e termoprensagem, o compósito formado com o NCC enxertado (10NCC_PBG) ainda apresentou resistência térmica cerca de 20 °C superior à do compósito feito com NCC não modificado (10NCCref).

Na Tabela 5.12 também estão apresentadas as temperaturas de início e de máximo do pico de degradação do PBG livre formado no meio reacional, que foi precipitado junto com o NCC ao final da reação de enxertia, para obtenção da amostra NCC_PBG+PBG. Devido à menor estabilidade térmica do oligômero PBG, as amostras com PBG livre começaram a degradar em temperaturas menores.

Tabela 5.12 Temperaturas de início e de máxima taxa de degradação térmica obtidas por TGA.

	$T_{\text{início}}$ (°C)	T_{max} (°C)
NCCref	198	297
NCC_PBG	226	344
NCC_PBG+PBG	116	408
PBG livre	167	410
PBAT	388	411
10NCCref	227	409
10NCC_PBG	248	410
10NCC_PBG+PBG	99	396

Propriedades mecânicas

Os resultados do ensaio mecânico sob tração estão apresentados na Figura 5.23. O PBAT é um polímero de alta ductilidade e a incorporação das partículas rígidas de NCC não o tornou frágil, uma vez que a deformação na ruptura de todos os compósitos foi superior a 300%. A exceção foi o compósito 10NCC_PBG+PBG, cuja ruptura ocorreu em torno de 25% praticamente sem nenhuma deformação plástica (tensão no escoamento igual à tensão na ruptura). Essa mudança de comportamento deveu-se à presença de PBG livre na composição, de baixo peso molecular, capaz de resistir apenas a baixas tensões. No entanto, a presença de PBG fez com que a deformação no escoamento do compósito fosse 36% superior à deformação do PBAT puro.

A adição de NCC elevou o módulo elástico do material cerca de 50%, o que demonstra que o nível de dispersão e distribuição dos nanocristais conseguido no compósito foi suficiente para garantir a maior rigidez da estrutura, mesmo no caso do NCC não modificado. Não houve queda na tensão no escoamento com o acréscimo de NCC mesmo sem modificação química, indicando que a interface entre PBAT e NCC não é ruim e pode estar sendo favorecida pela formação de pontes de hidrogênio entre as carbonilas do PBAT e as hidroxilas do NCC, em algum grau. Não foi possível observar diferença entre os nanocristais com ou sem enxertia de PBG, provavelmente devido ao pequeno tamanho de cadeia do PBG enxertado, que mantém uma hidroxila em seu final de cadeia (seja ele um butanodiol ou um anidrido glutárico). Dessa forma, o tamanho de cadeia enxertado provavelmente não foi suficiente para alterar significativamente o nível de dispersão dos NCC na matriz ou permitir a formação de enroscos entre o PBG e as cadeias do PBAT e uma maior interação entre os grupos alquila dos polímeros.

Análise dinâmico-mecânica (DMA) do PBAT puro e dos compósitos forneceu curvas como a apresentada na Figura 5.24, com duas regiões de transição antes da fusão do material. A primeira delas, em torno de -30 °C está relacionada à movimentação das unidades de butileno adipato e a segunda, em torno de 40 °C, está relacionada à movimentação das unidades de butileno tereftalato do PBAT, conforme exposto por Mohanty *et al.* [110]

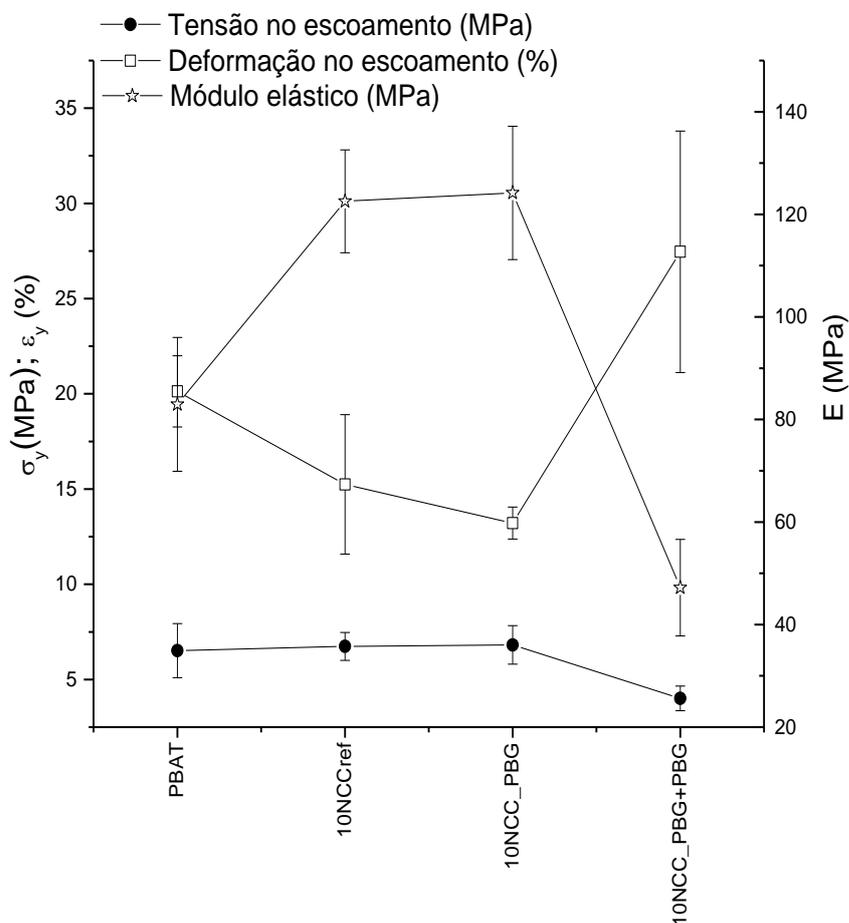


Figura 5.23 Módulo elástico (E), tensão no escoamento (σ_y) e deformação no escoamento (ϵ_y) dos filmes obtidos por extrusão e termoprensagem.

A adição das partículas rígidas de nanocristais de celulose não alterou as temperaturas de transição do PBAT, porém aumentou significativamente a rigidez do material, especialmente acima da sua temperatura de transição vítrea, dada pelo primeiro pico de $\tan \delta$, aproximadamente a -30°C , como mostrado na Figura 5.24. Os módulos de armazenamento à temperatura ambiente (25°C) e a 60°C chegaram a apresentar um aumento de 200% em relação aos valores obtidos para o PBAT puro, conforme apresentado na Tabela 5.13.

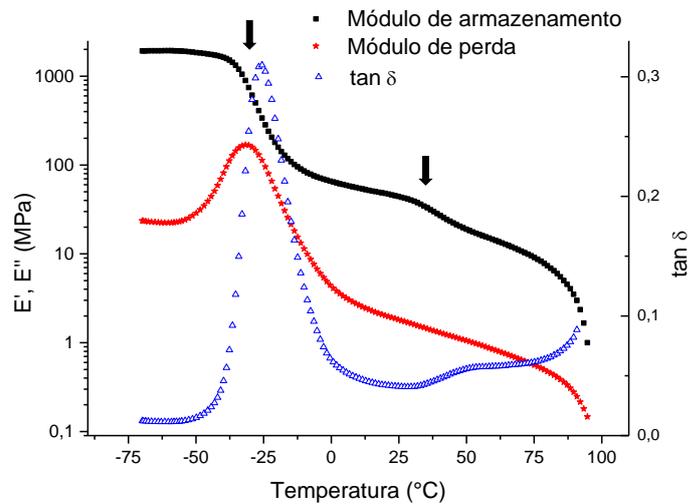


Figura 5.24 Curvas do módulo de armazenamento (E'), do módulo de perda (E'') e de $\tan \delta$ em função da temperatura, para o PBAT extrudado puro. As setas indicam as transições térmicas discutidas.

Por outro lado, a presença de PBG livre plastificou a matriz de PBAT, diminuindo a sua temperatura de transição vítrea (pico de $\tan \delta$) e reduzindo seu módulo de elasticidade, conforme mostrado na Figura 5.25 e na Tabela 5.13. Esse comportamento deve-se certamente ao baixo peso molecular do PBG resultante do curto tempo de reação de polimerização (4 h), como comentado anteriormente.

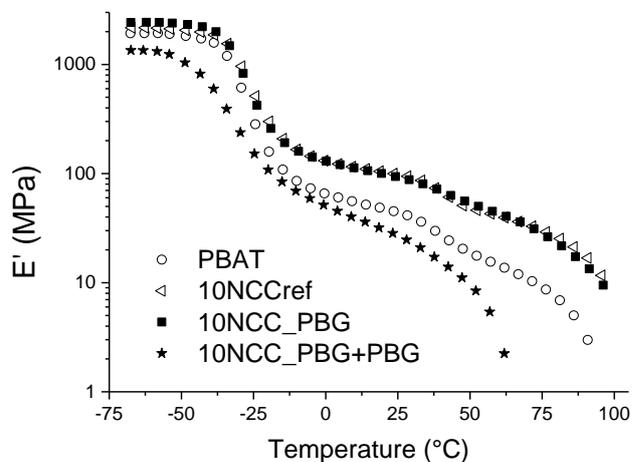


Figura 5.25 Curvas do módulo de armazenamento *versus* temperatura.

Tabela 5.13 Módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$ das amostras. Os resultados entre parêntesis indicam o aumento (+) ou a diminuição (-) do E' em relação ao PBAT puro.

	E' (MPa)			$\tan \delta$ (°C)
	-60°C	25°C	60°C	
PBAT	1867	36	14	-25,7 ± 1,4
10NCCref	2167 (+ 16%)	99 (+ 178%)	41 (+ 184%)	-23,3 ± 1,6
10NCC_PBG	2434 (+ 30%)	93 (+ 161%)	43 (+ 198%)	-25,5 ± 0,3
10NCC_PBG+PBG	1327 (- 30%)	27 (- 23%)	3 (- 76%)	-30,0 ± 0,2

Ensaio de absorção de água

A Figura 5.26 apresenta o resultado do aumento da massa das amostras em função da raiz quadrada do tempo de imersão em água. Segundo a norma ASTM D570, a inclinação dessa curva é proporcional à constante de difusão da água no compósito e a região de platô, com pouca ou nenhuma alteração em massa, representa o teor de água de saturação do compósito. Como mostrado na Tabela 5.14, a presença das partículas hidrofílicas de NCC aumentou a difusão (inclinação da curva) e o teor de água de saturação do PBAT. No entanto, o enxerto de NCC com poli(butileno glutarato) levou a uma diminuição do teor de água de saturação.

Tabela 5.14 Resultados obtidos do ensaio de absorção de água. O desvio padrão médio é de 0,1.

	Inclinação	Teor de água de saturação (%)
PBAT	0,2	0,2
10NCCref	1,1	2,8
10NCC_PBG	1,1	1,9

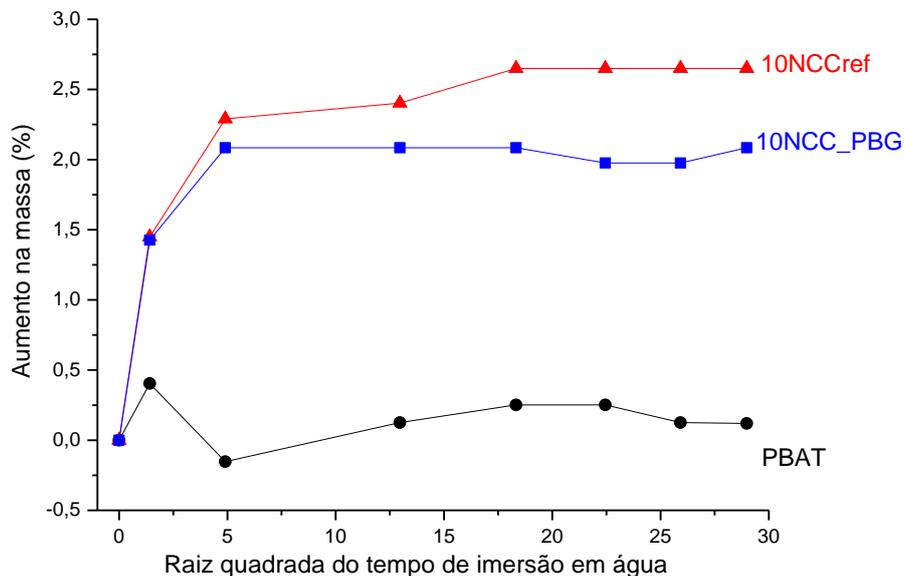


Figura 5.26 Aumento do peso devido à absorção de água ao longo de 5 semanas de imersão.

5.4.3 Conclusões sobre o sistema PBAT + NCC_CMC modificado com PBG por polimerização *in situ*

NCC extraídos da celulose microcristalina foram submetidos à reação de polimerização *in situ* para enxertia do poli(butileno glutarato). Ressonância magnética nuclear no estado sólido empregando a análise dos núcleos de carbono 13 (RMN ^{13}C) confirmou a enxertia de um oligômero, de baixo peso molecular, devido ao curto tempo de reação de polimerização utilizado. A enxertia aumentou em 50 °C a temperatura de máxima degradação do NCC e diminuiu sua hidrofiliicidade, confirmada através do ensaio de absorção de água. Os índices de cristalinidade e as estruturas cristalinas da celulose tipo I foram preservadas após a enxertia.

Filmes dos compósitos de NCC antes e após a reação de enxertia foram preparados com matriz de PBAT pelo processo de extrusão e termoprensagem. À temperatura ambiente, a adição de 10 m% de NCC aumentou cerca de 50% o módulo de elasticidade do PBAT medido por ensaio

de tração e aumentou em quase 200% o seu módulo de armazenamento avaliado por DMA, mesmo a 60 °C. Uma mistura de PBAT com PBG livre formado no meio reacional e de 10% em massa de NCC enxertado foi também preparada. Porém, os resultados indicaram que a matriz de PBAT foi plastificada pelo PBG de baixo peso molecular. Um novo estudo com maior tempo de reação de polimerização *in situ* seria interessante para avaliar os efeitos do PBG de maior peso molecular enxertado no NCC (amostra NCC_PBG) e no estado livre, misturado ao PBAT (amostra NCC_PBG+PBG).

5.5 PBAT + NCC balsa silanizado

A maior razão de aspecto do NCC_balsa em comparação ao NCC_CMC resultou em uma menor fração teórica limite de percolação, que foi calculada como sendo 3,6 m%, conforme mostrado anteriormente. Considerando esse valor, foram preparados compósitos de PBAT com os seguintes teores de NCC_balsa: 2,0 m%; 3,6 m% e 5,0 m%. Em um primeiro momento, pequenas quantidades desses compósitos foram preparadas em micro-extrusora com os NCC secos e sem nenhuma modificação química, que foram depois termoprensados para caracterização das propriedades mecânicas sob tração dos filmes obtidos. Isso foi feito visando a escolha de apenas um teor de NCC_balsa a ser submetido ao tratamento de silanização e acrescentado na matriz de PBAT, uma vez que o processo de obtenção do NCC_balsa é de baixo rendimento e que se buscava utilizar processos em maior escala, que necessitavam de maiores quantidades de materiais (mistura em homogeneizador tipo Drais e extrusão de filme plano).

Após a escolha de um teor de NCC a ser adicionado ao PBAT, o NCC foi silanizado com o γ -metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (MPS). A mistura do NCC_MPS com a matriz de PBAT foi então feita através de homogeneizador de alta rotação do tipo Drais e a obtenção dos filmes deu-se através de uma extrusora de filme plano, conforme exposto na metodologia.

5.5.1 Pré-testes de PBAT com NCC_balsa feitos por micro-extrusão

Após micro-extrusão e termoprensagem, os filmes de nanocompósitos com diferentes concentrações de NCC (2,0, 3,6 e 5,0 m%) tiveram suas propriedades mecânicas avaliadas através de ensaios mecânicos de tração, cujos resultados estão apresentados na Figura 5.27.

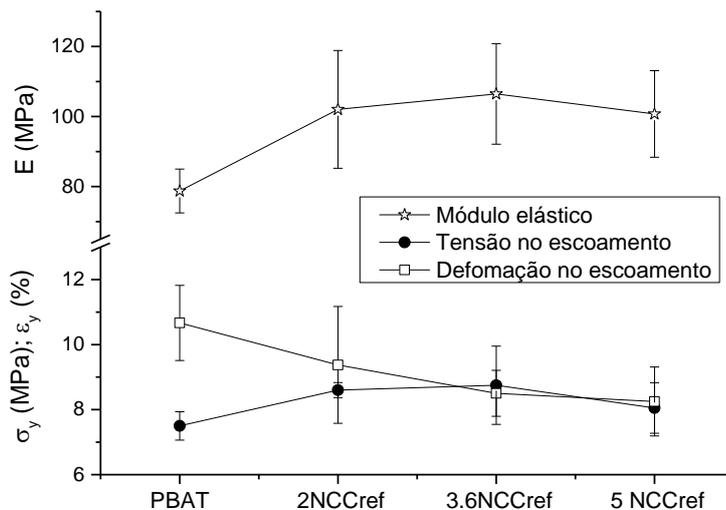


Figura 5.27 Módulo elástico (E), tensão no escoamento (σ_y) e deformação no escoamento (ϵ_y) dos filmes obtidos no pré-teste por extrusão e termoprensagem.

Como é possível perceber, a adição de NCC_balsa aumentou cerca de 30% o módulo elástico e cerca de 13% a tensão no escoamento do PBAT. Em compensação, diminuiu cerca de 18% sua deformação no escoamento. Os resultados dos compósitos com 2, 3,6 ou 5 m% de NCC foram muito semelhantes.

Diante desses resultados e considerando o baixo rendimento do processo de extração dos NCC_balsa (em torno de 9%) optou-se por utilizar o teor de 3,6 m% de NCC com e sem modificação química no processo em maior escala feito em Drais e extrusora de filme plano. Procedeu-se então com o tratamento de silanização do NCC_balsa com o δ -metacriloxi-propil-trimetoxi-silano.

5.5.2 Caracterização do NCC_MPS e de sua referência

Através de espectroscopia de infravermelho não foi possível distinguir a presença de bandas que confirmassem a ocorrência da reação de silanização do NCC ou mesmo a presença do MPS não reagido na amostra, como as bandas referentes às ligações Si-O-C, Si-C ou C=CH₂. O espectro de FTIR do NCC silanizado foi igual ao do NCCref.

Sendo assim, foi feita espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) para análise do NCC silanizado, por ser essa uma técnica mais sensível à detecção de modificações superficiais. Por meio dessa análise foi possível obter as composições químicas da superfície do NCC_MPS e do NCCref, apresentadas na Tabela 5.15.

As amostras apresentaram três picos: do Carbono 1s, centrado a 285 eV; do Oxigênio 1s, a 531 eV e do Silício 2p, a 102 eV. A amostra NCCref apresentou uma pequena quantidade de silício devido à existência do mesmo na madeira balsa. No entanto, a amostra submetida ao tratamento de silanização apresentou um teor de silício três vezes superior ao da amostra referência (Tabela 5.15).

Tabela 5.15 Porcentagem atômica de cada elemento encontrada nas superfícies das respectivas amostras.

	NCCref	NCC_MPS
Si	0,6	1,8
O	37,1	38,6
C	62,3	59,6

Todavia, não foi possível verificar e quantificar de que forma esse silício estaria ligado à amostra. No tratamento de silanização realizado, embora tenham sido utilizadas condições para o favorecimento da enxertia do silano nos NCC, é possível encontrar o silano na amostra final principalmente de três formas, como discutido na revisão bibliográfica: i) apenas adsorvido à

superfície do NCC, através de pontes de hidrogênio entre as hidroxilas do silano hidrolisado e as hidroxilas do NCC; ii) ligado covalentemente ao NCC (ligação Si-O-C) devido ao tratamento térmico acima de 100 °C realizado; iii) formando siloxanos resultantes das reações entre silanóis (autocondensação), sendo que esses siloxanos podem estar ligados covalentemente ou por forças de atração secundárias ao NCC.

5.5.3 Caracterização dos filmes de nanocompósitos feitos através de mistura em Drais e extrusão de filme plano

Os filmes obtidos pelo processo de extrusão de filme plano apresentaram espessura de 0.2 mm. Os filmes feitos com NCCref e NCC_MPS apresentaram aspecto visual muito semelhante, com distribuição e dispersão dos NCC na matriz de PBAT relativamente boas (Figura 5.28), embora a presença de agregados ainda pudesse ser notada.

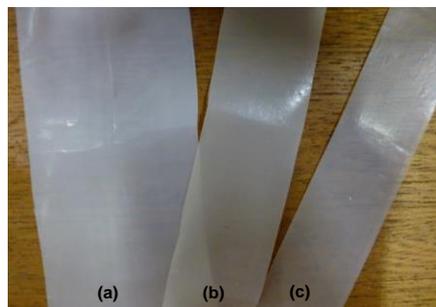


Figura 5.28 Amostras de filmes de PBAT puro (a); com 3.6 m% NCCref (b) e com 3.6 NCC_MPS (c), obtidos por extrusão de filme plano.

Micrografias obtidas por MET dos compósitos estão apresentadas na Figura 5.29.

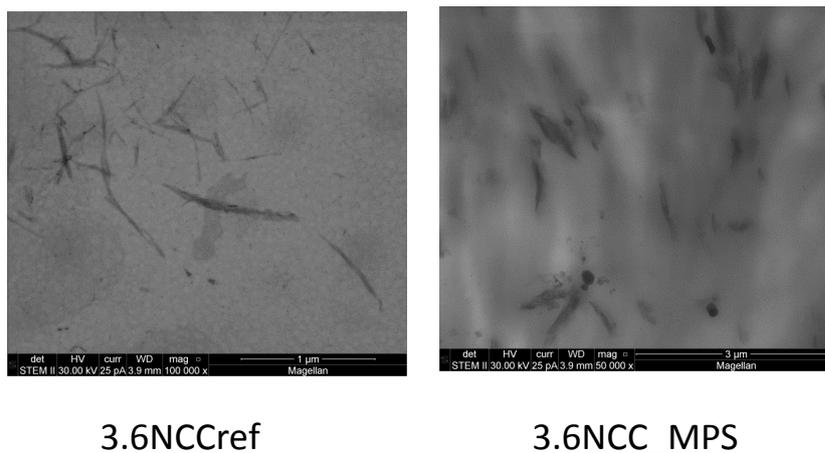


Figura 5.29 Imagens de MET do compósito de PBAT com 3,6 m% de NCC antes e após o tratamento de silanização.

No compósito de PBAT com NCC sem modificação é possível visualizar agregados de NCC, com comprimento de até 300 nm e largura de até 25 nm. No compósito com NCC silanizado, a largura dos agregados de NCC é ainda maior. Isso foi também observado em trabalho recente de Raquez *et al.* [74] sobre NCC silanizado com MPS. Segundo esses autores, esse aumento na largura do NCC após o tratamento de silanização está ligado à camada de polisiloxano formada.

Propriedades térmicas

Os resultados obtidos por calorimetria diferencial de varredura (DSC) estão apresentados na Tabela 5.16. Como foi notado nos sistemas anteriores, a adição de NCC tem efeito nucleante na cristalização do PBAT, de modo que houve um aumento na temperatura de cristalização dos materiais compósitos com relação ao polímero puro. Esse aumento foi maior para o NCC sem qualquer tratamento químico. No entanto, a adição dos NCC também não influenciou significativamente a cristalinidade final dos compósitos obtidos por extrusão de filme plano, uma vez que as diferenças encontradas estão dentro dos desvios-padrão das análises.

Tabela 5.16 Resultados de DSC: temperatura de transição vítrea (T_g); temperatura de fusão (T_m); temperatura de início ($T_{c_início}$) e de máximo do pico de cristalização (T_{c_max}); cristalinidade obtida a partir do pico de fusão do primeiro aquecimento (X_c).

	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{c_início}$ (°C)	T_{c_max} (°C)	X_c (%)
PBAT	-39,7 ± 1,6	123,7 ± 1,0	68,5 ± 1,0	78,2 ± 1,7	16,5 ± 1,8
3.6NCCref	-40,4 ± 1,0	123,7 ± 0,8	77,9 ± 1,5	86,3 ± 0,9	14,6 ± 2,4
3.6NCC_MPS	-38,0 ± 2,0	121,0 ± 1,9	72,1 ± 0,9	80,1 ± 1,0	14,5 ± 2,4

Na Tabela 5.17 estão expostos os resultados obtidos na análise termogravimétrica (TGA). O compósito com NCC tem uma temperatura de início de degradação térmica menor do que a do polímero puro, devido à menor resistência térmica dos nanocristais de celulose. O tratamento de silanização aumentou sutilmente essa temperatura, em cerca de 10 °C.

Tabela 5.17 Temperaturas de início de degradação térmica ($T_{início}$) e de máxima taxa de degradação (T_{max}) dos filmes medidas por TGA.

	$T_{início}$ (°C)	T_{max} (°C)
PBAT	329	420
3.6NCCref	243	421
3.6NCC_MPS	254	419

Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas sob tração dos filmes obtidos por extrusão de filme plano estão apresentadas na Figura 5.30. Vale comentar que todas as amostras foram até o limite máximo de alongamento da máquina de ensaio de tração sem sofrer ruptura e, por isso, apenas as variáveis no ponto de escoamento estão apresentadas.

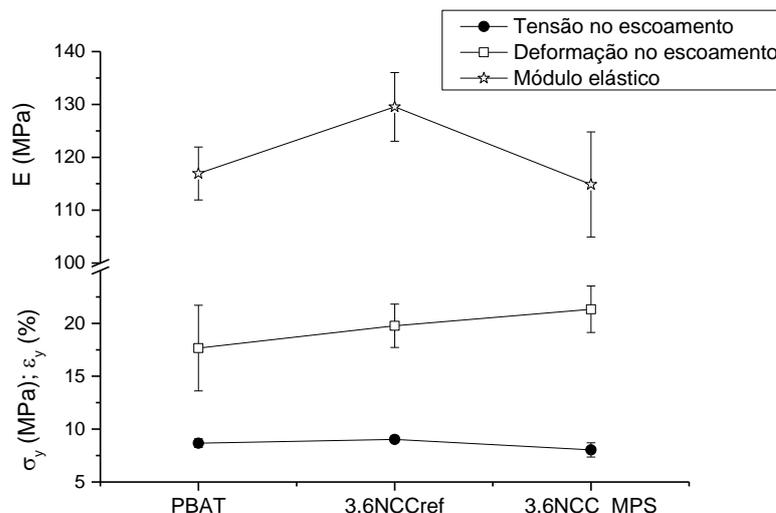


Figura 5.30 Módulo elástico (E), tensão no escoamento (σ_y) e deformação no escoamento (ϵ_y) dos filmes obtidos por extrusão de filme plano após mistura feita em Drais.

Embora os desvios-padrão dos resultados do compósito com 3.6NCC_MPS tenham sido grandes, é possível notar pelas médias uma queda no módulo elástico e um aumento na deformação no escoamento desse material em relação ao PBAT puro e à amostra 3.6NCCref. Esses resultados indicam que o tratamento de silanização pode ter levado a uma plastificação da matriz de PBAT, o que pode ter ocorrido devido à presença de polisiloxanos formados pela reação preferencial dos silanóis entre si ao invés da reação deles com as hidroxilas do NCC.

Uma possível justificativa para isso é a existência de poucas hidroxilas nas superfícies dos NCC disponíveis para a reação, de forma que as moléculas de água e de etanol presentes, por serem menores em comparação às do silanol, atingiram essas hidroxilas primeiro e formaram interações por pontes de hidrogênio. Assim, grande parte das moléculas de silanóis não conseguiu reagir com as hidroxilas da celulose e acabaram se auto-condensando, originando polisiloxanos. Quanto maior o tamanho da cadeia de siloxano formado, maior a dificuldade da reação dela (de menor mobilidade molecular) com a hidroxila do NCC.

Isso também foi provavelmente favorecido pelo excesso de água e etanol ainda presentes nos NCC no momento do seu tratamento térmico acima de 100 °C. Esse excesso só foi retirado após a liofilização, feita depois do tratamento térmico. Em um primeiro tratamento, os NCC foram recuperados por centrifugação e seu tratamento térmico foi feito em estufa a 110 °C. No entanto, esse procedimento levou à obtenção de um material extremamente rígido e compactado, de difícil dispersão no polímero por extrusão. Sendo assim, o tratamento químico foi repetido sem remover a maior parte do meio reacional, com os NCC sob agitação mecânica. Esse procedimento, por sua vez, provavelmente favoreceu a formação dos siloxanos e não a enxertia dos silanóis nos NCC, que ainda estavam “blindados” de certa forma pelas moléculas de água e álcool presentes. Um modo de minimizar esse efeito foi apontado por Raquez *et al.* em estudo recente [74]. Eles centrifugaram e liofilizaram os NCC silanizados para só depois submetê-los ao tratamento térmico acima de 100 °C, visando minimizar a agregação dos NCC, para posterior adição à matriz de PLA por extrusão.

Visando confirmar a diminuição da rigidez da amostra NCC_MPS na matriz de PBAT foi feita a medição do módulo de armazenamento das amostras (E') sob estímulos dinâmicos unidirecionais (tração e compressão) com variação da frequência de 0,1 a 10,0 Hz. Como é possível perceber através da Figura 5.31, E' manteve-se praticamente constante durante toda a varredura de frequência para todas as amostras, sendo que a amostra 3.6NCCref apresentou um módulo cerca de 19% superior ao do PBAT puro e a amostra 3.6NCC_MPS apresentou um módulo cerca de 11% inferior ao da matriz. Essa análise comprova que a adição de NCC_balsa, mesmo sem qualquer tratamento químico, aumenta a rigidez do PBAT. Entretanto, após o tratamento de silanização, o efeito do possível aumento da rigidez advindo da adição dos NCC foi suplantado possivelmente por dois fatores: i) o efeito plastificante causado pelas cadeias dos polisiloxanos e ii) a maior dificuldade em dispersar no polímero os agregados de nanocristais envolvidos pela camada de polisiloxano formada.

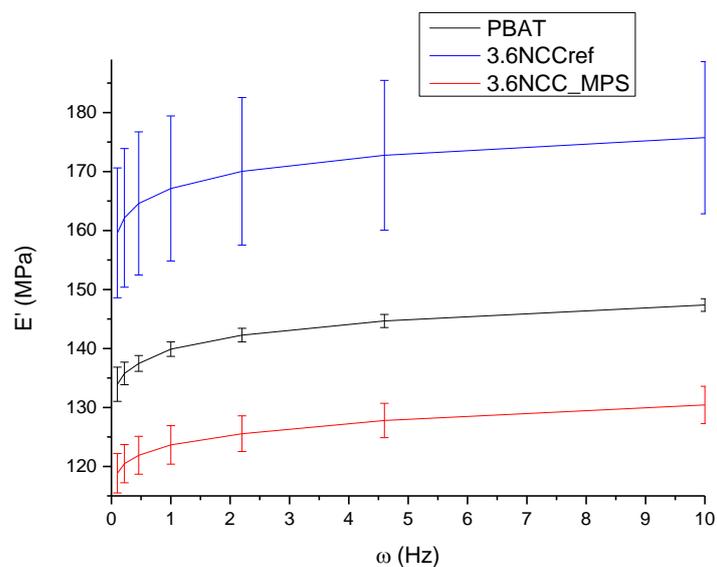


Figura 5.31 Curvas E' x ω para as três distintas amostras, com os desvios padrão correspondentes.

Propriedades reológicas

Na Figura 5.32 estão apresentadas as curvas de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento obtidas para os filmes de PBAT puro, de PBAT com 3,6 m% de NCCref e de PBAT com 3,6 m% de NCC_MPS. A adição de NCC elevou a viscosidade do platô newtoniano do PBAT de 15.000 Pa.s para 47.000 Pa.s. A adição do NCC silanizado reduziu essa viscosidade do platô newtoniano para 29.800 Pa.s. Isso é mais uma indicação da possível existência de oligômeros de siloxanos formados no processo de silanização.

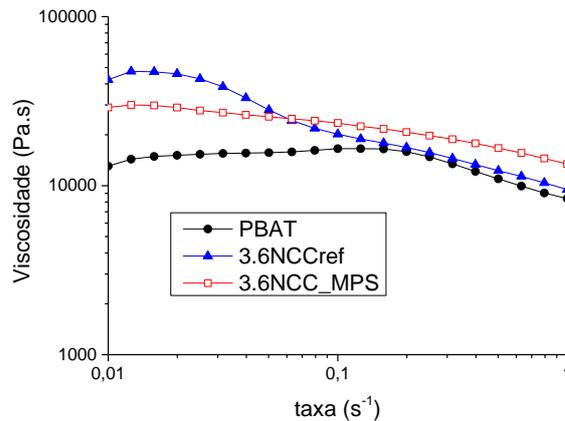


Figura 5.32 Curvas $\eta \times \dot{\gamma}$ para as três distintas amostras.

5.6 Conclusões sobre o sistema PBAT + NCC balsa silanizado

NCC obtidos a partir da madeira balsa foram submetidos à reação de silanização com o γ -metacrilóxi-propil-trimetoxi-silano (MPS). Esse silano foi escolhido por possuir uma função éster em sua cadeia alifática, que poderia compatibilizá-lo melhor com a matriz de PBAT. A presença de silano no NCC modificado (NCC_MPS) foi identificada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). No entanto, não foi possível verificar de que forma esse silano estaria ligado à celulose, pois o espectro de infravermelho do NCC_MPS foi igual ao da sua referência sem modificação (NCCref).

Para preparação dos filmes dos compósitos de NCC antes e após a silanização com matriz de PBAT foram utilizados processos em maior escala. A mistura dos compósitos foi feita através de homogeneizador de alta rotação do tipo Drais e a obtenção dos filmes se deu pelo processo de extrusão de filme plano.

Ensaio mecânicos de tração das amostras desses filmes mostraram que a adição de 3,6 m% de NCCref ao PBAT levou a um aumento de 11% no módulo elástico, sem diminuição de sua tensão e sua deformação de escoamento. Vale comentar que todas as amostras foram até o limite máximo de alongamento da máquina de ensaio de tração sem sofrer ruptura e, por

isso, apenas as variáveis no ponto de escoamento foram avaliadas. No caso do compósito com 3,6 m% de NCC silanizado, um comportamento inverso foi observado, com uma sutil diminuição nos valores de módulo elástico e aumento na sua deformação de escoamento em relação ao PBAT puro. A diminuição da rigidez do PBAT com a adição do NCC_MPS foi comprovada por análise dinâmico-mecânica, na qual o módulo de armazenamento (E') apresentou uma queda média de cerca de 11%, ao longo de uma faixa de frequência de oscilação de 0 a 10 Hz. A adição do NCCref, por sua vez, elevou o E' do PBAT em cerca de 19%. Análise de reometria de placas paralelas dos materiais indicou aumento da viscosidade do PBAT com adição de 3,6 m% de NCCref, e um valor menor dessa viscosidade para a amostra com 3,6 m% de NCC_MPS.

Esses resultados indicaram que a matriz de PBAT foi plastificada em algum grau com a adição do NCC_MPS. Esse comportamento pode ser consequência da presença de oligômeros (siloxanos) formados pela predominância da reação dos silanóis entre si (auto-condensação), ao invés da reação deles com as hidroxilas dos nanocristais de celulose. Uma possível justificativa para isso é a existência de poucas hidroxilas nas superfícies dos NCC disponíveis para a reação, de forma que as moléculas de água e de etanol presentes, por serem menores em comparação às do silanol, atingiram essas hidroxilas primeiro. Assim, as moléculas de silanóis não chegaram a tempo de reagirem e acabaram se auto-condensando, originando siloxanos. Esses siloxanos formados em torno dos nanocristais também dificultaram sua boa dispersão na matriz polimérica, favorecendo a formação de aglomerados, o que pode ter contribuído para o menor valor do módulo do compósito.

5.7 PLA + NCC CMC modificado através de *click chemistry*

O nanocristal de celulose extraído da celulose microcristalina foi modificado quimicamente através da técnica de *click chemistry* para enxertia de poli(ácido acrílico), PA. Esse polímero foi escolhido por dois motivos: i)

permitiu a utilização de uma rota mais “verde” de reação química, uma vez que as reações puderam ser realizadas em meio aquoso, devido à solubilidade dos reagentes e do PA em água; ii) a hidrofiliabilidade do PA é sensível à variação de pH do meio, de forma que em pH básico é hidrofílico e em pH ácido sua hidrofiliabilidade é consideravelmente reduzida.

Para avaliar a influência dos NCC em filmes ou em peças injetadas de PLA foram utilizados dois processos de mistura diferentes: i) a partir do polímero em solução, no processo de *casting*; e ii) a partir do polímero fundido, no processo de extrusão. O processo de *casting* levou à obtenção de filmes de cerca de 0,2 mm de espessura. As peças injetadas com 3,2 mm de espessura foram obtidas a partir da moldagem por injeção dos compósitos extrudados.

5.7.1 Caracterização dos NCC modificados por *click chemistry* e de suas referências

Nessa seção serão apresentados e discutidos os resultados referentes a: i) modificação química dos nanocristais de celulose (NCC) com o poli(ácido acrílico), PA, através de *click chemistry*; ii) sua adição à matriz de poli(ácido láctico) pelo processo de *casting* e pelo processo de extrusão; iii) caracterização dos materiais compósitos obtidos.

A reação de *click chemistry* foi realizada em três etapas, conforme apresentado na metodologia.

Na primeira etapa, NCC foram enxertados com terminações alquino ($\text{-C}\equiv\text{C}$) através da reação das hidroxilas do NCC com o ácido carboxílico do ácido hexinóico, formando uma ligação éster. A confirmação dessa reação ocorreu por espectroscopia de infravermelho (FTIR) através do aparecimento do pico em 1736 cm^{-1} referente à ligação éster, como mostrado na Figura 5.33(a). No entanto, não foi possível visualizar o pico referente à ligação alquino ($\text{-C}\equiv\text{CH}$), que deveria aparecer a 3300 cm^{-1} como visto no FTIR do ácido hexinóico, pois essa é a região do pico mais intenso da celulose, referente a suas hidroxilas.

Na segunda etapa, PA foi modificado com radicais azida ($-N_3$) através da reação dos ácidos carboxílicos do PA com a amina do composto 1-azido-3,6,9-trioxaundecano-1-amina, formando uma ligação amida. Essa reação foi confirmada por FTIR através do aparecimento no PA modificado do pico referente à azida em 2109 cm^{-1} e dos picos referentes à amida em 3300 , 1713 , 1640 e 1565 cm^{-1} conforme exposto na Figura 5.33(b).

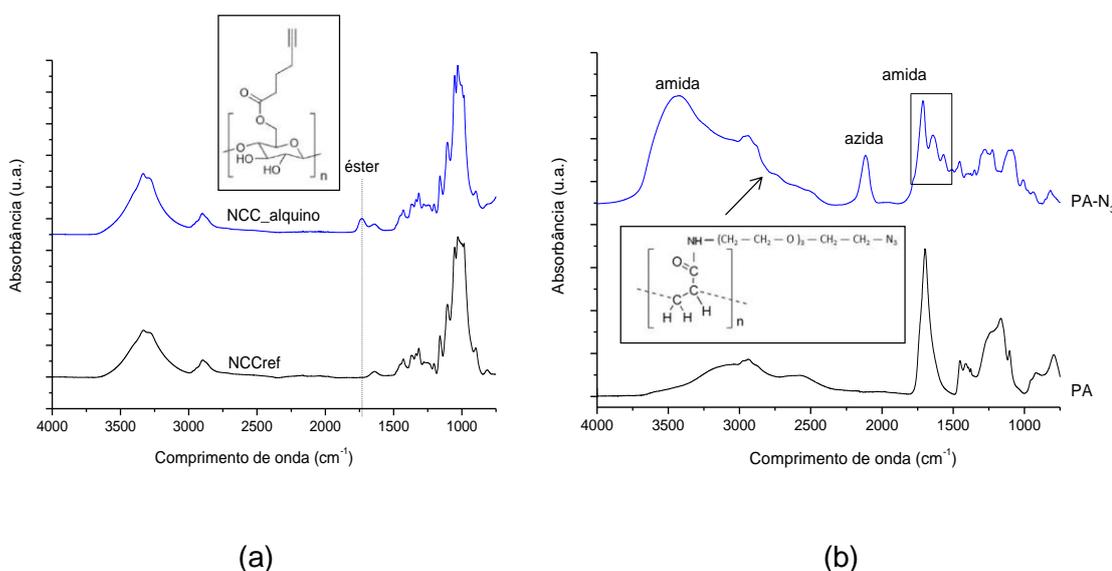


Figura 5.33 Espectros de FTIR do (a) NCC modificado com radical alquino (NCC_alquino) e do (b) PA modificado com radical azida (PA- N_3), em relação a seus respectivos materiais de partida.

Após a reação de *click chemistry* e lavagem do produto final com água, como detalhado na metodologia, foi feita nova análise por FTIR. Nesse caso o espectro do NCC_PA saiu igual ao espectro do NCC_alquino, conforme exposto na Figura 5.34. A confirmação da formação do heterociclo triazole não foi possível, uma vez que o pico referente a esse composto apareceria a 1353 cm^{-1} , na mesma região de picos da celulose. Assim, buscando averiguar a ocorrência da reação de *click chemistry*, foi feita espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e ressonância magnética nuclear no estado sólido empregando a análise dos núcleos de carbono 13 (RMN ^{13}C), conforme apresentado na sequência.

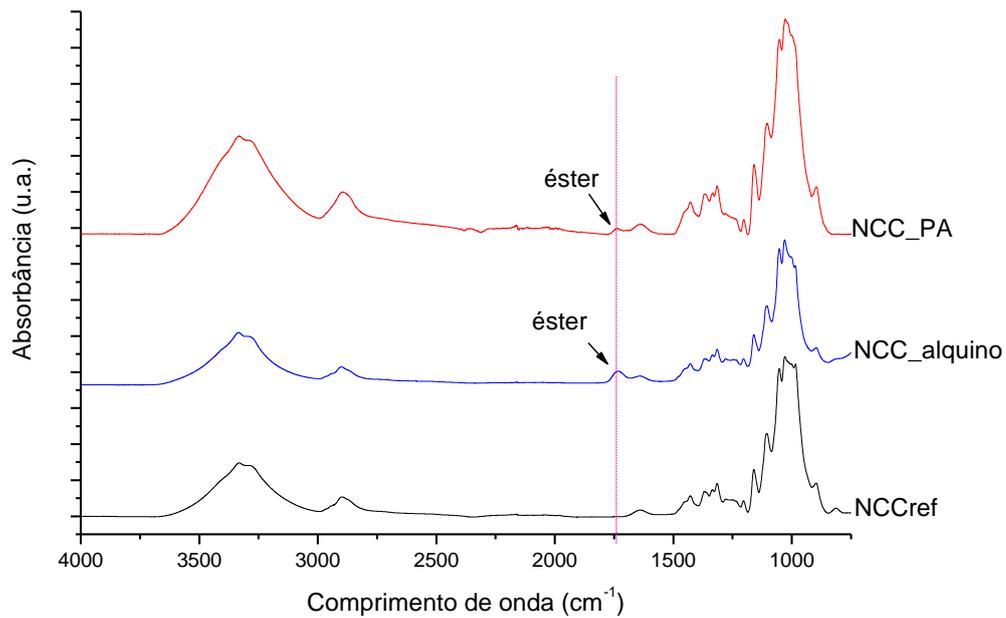


Figura 5.34 Espectros de FTIR do NCC de partida (NCCref), do NCC modificado com radical alquino (NCC_alquino) e após a reação de *click chemistry* (NCC_PA).

Análise de XPS das amostras NCCref e NCC_PA identificou o pico referente ao carbono 1s centrado a 285 eV e o pico do oxigênio 1s a 532,8 eV. A amostra NCC_PA ainda apresentou um pico de pequena intensidade a 400 eV referente ao nitrogênio 1s, como mostrado em detalhe na Figura 5.35.

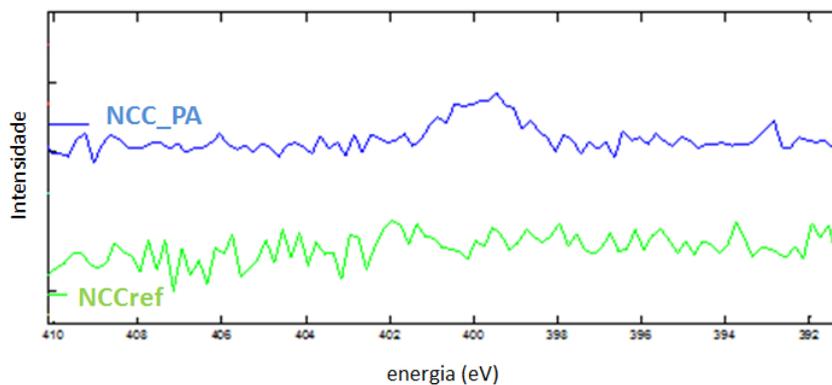


Figura 5.35 Detalhe das curvas de XPS na região do pico de nitrogênio.

Deconvolução do pico de carbono das duas amostras levou à identificação de quatro tipos de ligação (Figura 5.36): C-C/C-H (pico C1, 284,8 eV), C-O (C2, 286,5 eV), C=O/O-C-O (C3, 287,8 eV) e O-C=O (C4, 289,2 eV). O último pico (C4) não era esperado na amostra NCCref, porém acaba sendo comumente encontrado na caracterização de NCC, com fraca intensidade, devido a alguma contaminação presente. A área de cada um dos picos encontrados está exposta na Tabela 5.18.

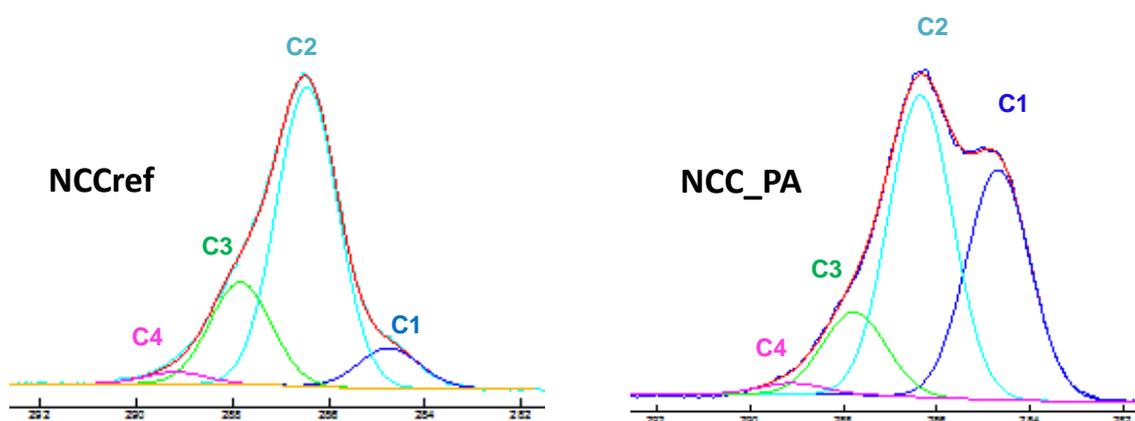


Figura 5.36 Deconvolução dos picos do carbono 1s para as amostras NCCref e NCC_PA.

Tabela 5.18 Proporções encontradas de oxigênio e de carbono, em suas diferentes formas químicas, nas amostras analisadas por XPS. As porcentagens atômicas correspondentes estão entre parêntesis.

			C1	C2	C3	C4		
			(284,8 eV)	(286,5 eV)	(287,8 eV)	(289,2 eV)		
	O	C	C-C/C-H	C-O	O-C-O/C=O	O-C=O	O/C	
NCCref	42,2	51,2	9,0 (4,5)	64,5 (33,0)	22,5 (11,5)	4,0 (2,1)	0,8	
NCC_PA	34,6	63,0	32,5 (20,5)	52,0 (32,7)	13,5 (8,5)	2,0 (1,3)	0,5	

Como é possível perceber, a magnitude do pico C1 (C-C/CH) aumentou consideravelmente na amostra tratada quimicamente, de 9,0% para 32,5%,

confirmando a enxertia de cadeias alifáticas nos NCC. Isso também foi confirmado pela diminuição da relação O/C de 0,8 do NCCref para 0,5 no caso do NCC_PA. No entanto, a magnitude dos demais picos do carbono não foi alterada, e ainda restaram dúvidas quanto ao sucesso da reação de *click chemistry* propriamente dita. O aumento do pico C1 poderia ser decorrente apenas da enxertia do NCC com a cadeia alifática de terminação alquino (ácido hexinóico), e não necessariamente comprova a enxertia com o poli(ácido acrílico). A presença de nitrogênio, por sua vez, pode ser decorrente da formação da ligação triazole (o que confirmaria o sucesso da reação de *click chemistry*), porém pode ser apenas resultante da presença de PA-N₃ no meio, adsorvido à superfície do NCC. Para verificar essas questões foi feita ressonância magnética nuclear (RMN ¹³C).

A curva de RMN da amostra NCC_PA está apresentada na Figura 5.37. A molécula esperada da reação de *click chemistry* final está representada na Figura 5.38, para recapitulação. Os picos de maior intensidade entre 60 e 110 ppm correspondem à estrutura da celulose. Porém, ampliando as demais regiões do espectro foi possível identificar diferentes picos presentes na amostra NCC_PA (em azul e vermelho na Figura 5.37).

O pico a 175,8 ppm (aumento em azul na Figura 5.37) confirma a existência da ligação éster O-C=O formada entre o ácido hexinóico e o nanocristal de celulose. A presença do ácido hexinóico na amostra NCC_PA também foi confirmada pela identificação dos três radicais -CH₂- presentes a 31,3; 23,9 e 17,8 ppm (indicados no aumento em vermelho na Figura 5.37). Esse último (em 17,8 ppm) corresponde ao CH₂ vizinho da terminação alquino (-C≡CH). Portanto, a enxertia do ácido hexinóico no NCC foi confirmada.

No entanto, não foi identificada a presença da ligação triazole, resultante da reação do radical alquino -C≡CH com a terminação azida (N₃), que deveria aparecer a 53, a 135 e a 143 ppm. Por outro lado, foi identificada a 177,2 ppm a presença da carbonila da ligação amida entre o poli(ácido acrílico) e o composto 1-azido-3,6,9-trioxaundecano-1-amina. A presença dos grupos CH₂

do poli(ácido acrílico) também foi identificada a 31,3 e 33,9 ppm. Sendo assim, foi confirmada a presença do PA-N3 na amostra NCC_PA.

Diante desses resultados e dos resultados da análise em XPS foi possível confirmar apenas a modificação química do NCC com o ácido hexinóico e a existência de PA adsorvido ao NCC. Portanto, provavelmente a reação de *click chemistry* não ocorreu, uma vez que não foi detectável pelas análises feitas.

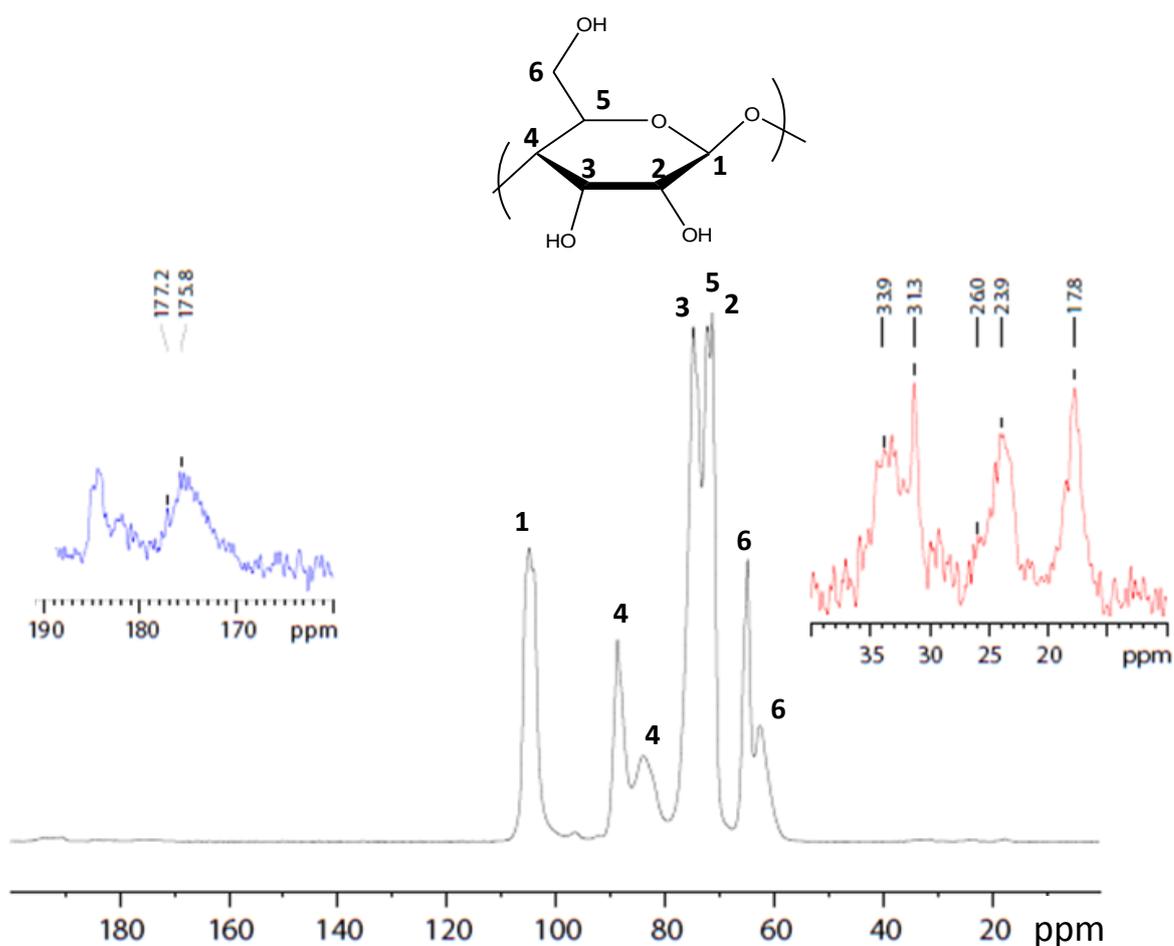


Figura 5.37 RMN ^{13}C da amostra NCC_PA.

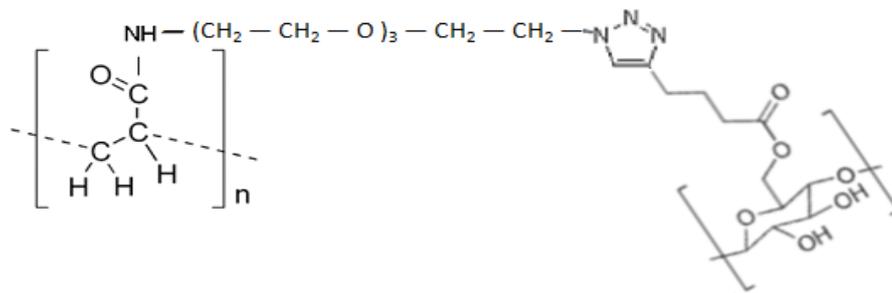


Figura 5.38 Esquema da molécula resultante da reação de *click chemistry* entre o NCC-C≡C e o PA-N₃.

Foram levantadas algumas considerações que poderiam explicar o baixo rendimento ou a não ocorrência da reação de *click chemistry*. Por ser um sistema heterogêneo, é possível que a cinética de reação seja muito lenta e o rendimento seja pequeno à temperatura ambiente, mesmo após 72 h. A presença de oxigênio pode ter afetado negativamente o rendimento da reação, devido à diminuição da quantidade de catalisador Cu(I) presente no meio, por sua oxidação em Cu(II). Uma reação em atmosfera inerte de N₂ seria recomendada em uma nova tentativa. Além disso, pode ser que haja repulsão em algum grau entre o PA e o NCC, ambos negativamente carregados. Uma outra possibilidade levantada é a eventual organização do PA-N₃ em uma conformação do tipo pele-núcleo (*core-shell*), com a parte hidrofóbica (terminação azida) voltada para dentro e a parte hidrofílica (COOH não reagido) voltada para fora, dificultando a reação de *click*.

5.7.2 Caracterização dos materiais compósitos de PLA + NCC

Inicialmente os nanocristais de celulose com e sem modificação foram incorporados à matriz de poli(ácido láctico) pelo processo de *casting* a partir de solução. Esse processo foi feito em um primeiro momento por ser de fácil realização e permitir a utilização de quantidades extremamente pequenas de material. No entanto, um dos objetivos desse trabalho era o de realizar processos mais voltados à escala industrial, como o processo de extrusão, o que também foi feito. O processo de *casting* permitiu a obtenção e

caracterização de filmes de PLA e forneceu bons indícios da interação entre o PLA e os nanocristais de celulose através de análises dinâmicas, como será mostrado. Entretanto, o PLA é muito empregado na fabricação de peças plásticas injetadas, em aplicações que se estendem desde embalagens até placas e parafusos ortopédicos para implantes. Dessa forma, a influência da adição dos NCC no PLA também foi avaliada através da caracterização de corpos de prova injetados a partir dos compósitos extrudados. Os resultados dos compósitos obtidos por *casting* ou extrusão estão apresentados na sequência. O sufixo “ext” fará referência aos compósitos misturados por extrusão. Quando não houver sufixo, os compósitos foram obtidos por *casting*.

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Nesse trabalho foi utilizado um *grade* amorfo de PLA, não cristalizável, que apresentou temperatura de transição vítrea (T_g) próxima a 60 °C, como verificado pela análise de DSC. Esse *grade* amorfo foi escolhido justamente para evitar o aumento da cristalinidade do PLA induzido pela adição de NCC, como mostrado no trabalho de Espino-Perez *et al.* [85], e, dessa forma, poder avaliar unicamente o efeito da presença da nanopartícula na matriz de PLA, sem mudança em sua estrutura cristalina.

A adição de NCC não alterou a T_g do PLA e nem o comportamento da curva de DSC, independente do processo utilizado (*casting* ou extrusão/injeção). A Figura 5.39 apresenta a curva típica de DSC para todas as amostras, com ciclo de aquecimento, resfriamento e aquecimento de 0 a 180 °C, feitos com taxa de aquecimento ou resfriamento de 10 °C.min⁻¹.

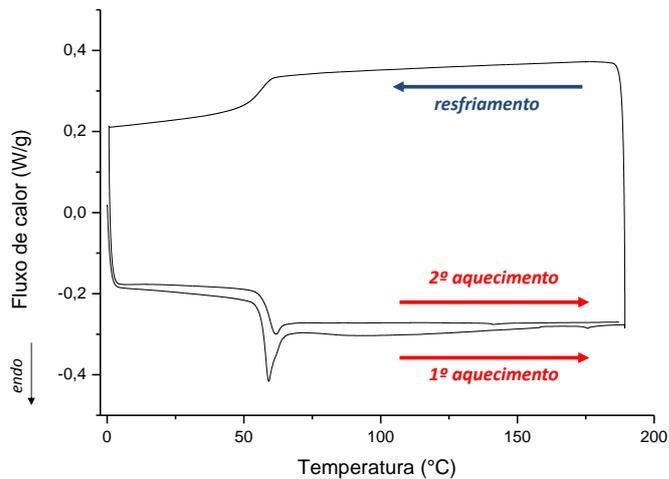


Figura 5.39 Curva do compósito 10NCCref_ext representando o comportamento típico em DSC de todas as amostras de PLA, com ou sem NCC.

Aspecto visual

Fotos dos filmes obtidos por *casting* estão apresentadas na Figura 5.40(a). Como é possível notar, o filme de PLA puro é transparente, enquanto que os filmes com adição de NCC são translúcidos, o que indica uma dispersão relativamente boa dos NCC na matriz de PLA, uma vez que ambos os filmes são amorfos, como discutido acima. No entanto, é possível notar a presença de aglomerados nos filmes. O mesmo ocorreu com os corpos de prova injetados, como mostrado na Figura 5.40(b). Porém, no caso das peças injetadas, é possível perceber uma nítida diferença entre os corpos de prova feitos com NCC com ou sem modificação química. NCC não modificados degradaram devido às altas temperaturas envolvidas nos processos de extrusão e injeção. Isso fica evidente através da observação dos aglomerados pretos da amostra 10NCCref_ext e da cor mais escura desse corpo de prova, como um todo. A maior resistência térmica dos NCC modificados foi comprovada por análise termogravimétrica, como será mostrado na sequência.

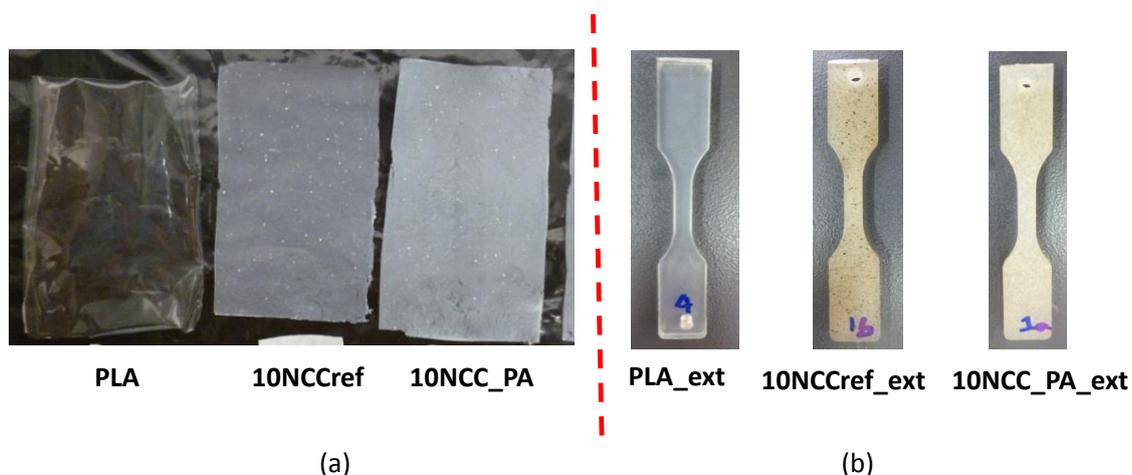


Figura 5.40 Filmes obtidos por *casting* (a); e corpos de prova injetados obtidos a partir da mistura feita por extrusão (b).

Análise termogravimétrica (TGA)

A modificação química do NCC elevou sua resistência térmica significativamente, conforme dados apresentados na Tabela 5.19. A temperatura de início de degradação do NCC modificado, medida pelo começo da queda da curva da perda de massa com a temperatura, foi cerca de 40 °C superior à temperatura de degradação do NCC sem qualquer modificação. Por sua vez, a temperatura do pico de máxima degradação, medida pela curva da derivada da perda de massa com a temperatura, foi cerca de 50 °C superior após a modificação química.

Tabela 5.19 Temperaturas de início de degradação térmica ($T_{\text{início}}$) e de máxima taxa de degradação (T_{max}) dos corpos de prova injetados.

	$T_{\text{início}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{max}} (^{\circ}\text{C})$
NCCref	198	297
NCC_PA	241	351
PLAext	347	364
10NCCref_ext	246	367
10NCC_PA_ext	335	351

Após a adição dos NCC na matriz de PLA e os processos de extrusão e injeção, a primeira queda de massa do compósito com NCC modificado foi acontecer apenas cerca de 90 °C acima da primeira degradação da curva do compósito com NCC não modificado, conforme exposto na Figura 5.41. Essa primeira queda de massa é referente justamente à degradação do NCC. No caso do pico de máxima degradação térmica, a diferença entre os compósitos com NCC com ou sem modificação não foi significativa pois ela é referente principalmente à degradação da matriz de PLA, que é o componente em maior quantidade nos compósitos.

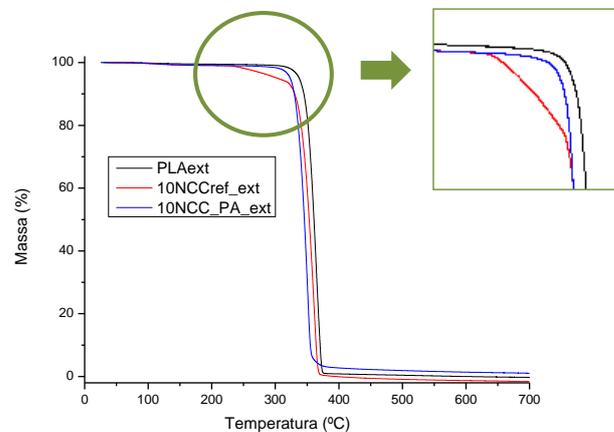


Figura 5.41 Curva de perda de massa com a temperatura dos corpos de prova injetados, evidenciando a menor estabilidade térmica do compósito com NCC não modificado (10NCCref_ext).

Ensaio mecânico de tração

A Figura 5.42 apresenta os resultados do ensaio de tração feito nos filmes obtidos por *casting* (a) e nos corpos de prova injetados (b). Apesar de haver diferenças nos valores absolutos encontrados comparando-se filmes (espessura média de 0,2 mm) com peças injetadas (espessura média de 3,2 mm) de PLA, o efeito da adição do NCC foi muito parecido nos dois casos. Houve uma queda de cerca de 10 a 20% nas tensões de escoamento e ruptura do PLA com a adição do NCC. O mesmo ocorreu com as deformações de escoamento e ruptura. No entanto, no caso dos filmes obtidos por *casting* a

queda nas deformações foi muito maior devido provavelmente ao maior impacto dos aglomerados das partículas de NCC nos filmes de espessura fina. As quedas da deformação de escoamento e da deformação de ruptura do filme de PLA com a adição de NCC foram de 30% e 70% respectivamente, ambas duas vezes superiores às quedas observadas nos corpos de prova injetados.

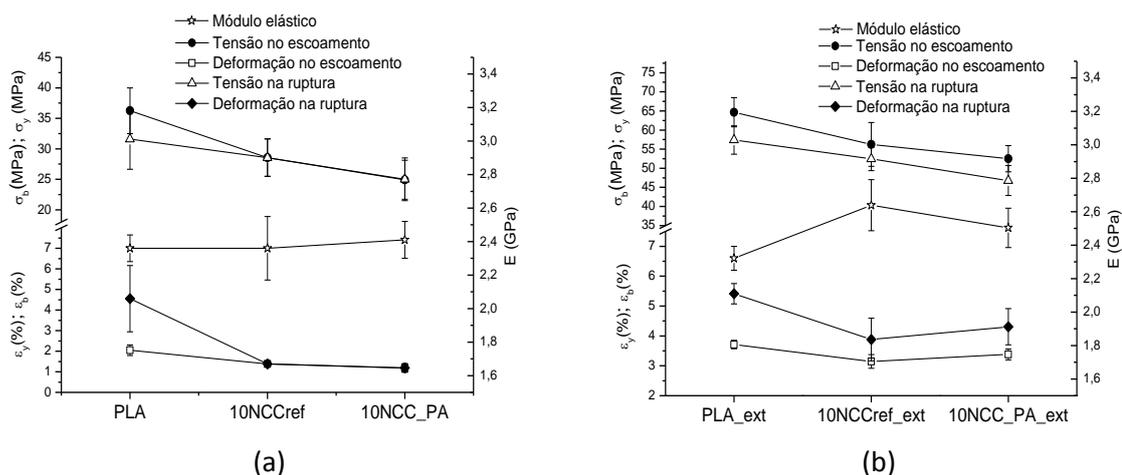


Figura 5.42 Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração dos filmes preparados por *casting* (a) e dos corpos de prova injetados a partir dos compósitos extrudados (b).

No caso do módulo elástico, observou-se uma diferença de comportamento entre os filmes obtidos por *casting* e as amostras advindas do processo de extrusão e injeção. Enquanto não houve mudança no módulo elástico dos filmes de PLA, foi observado um aumento de 14% no valor dessa propriedade com a adição de NCC nas peças injetadas após mistura por extrusão. Esse aumento é significativo, uma vez que o PLA é um polímero de elevado módulo elástico (da ordem de 2 GPa) e comprova que as partículas rígidas de nanocristal de celulose podem alterar o módulo elástico mesmo de polímeros rígidos, se houver dispersão e distribuição aceitáveis. Esse resultado é positivo também por indicar aumento de rigidez de um compósito preparado por extrusão, a partir de partículas secas de NCC, mesmo sem nenhuma modificação química.

No entanto, a modificação química dos NCC não inculuiu diferenças nos resultados de propriedades mecânicas à temperatura ambiente. Provavelmente o grau de modificação química aplicado e/ou o tamanho pequeno da cadeia enxertada no NCC não foi suficiente para causar mudanças perceptíveis nas propriedades mecânicas do PLA. Diante desses resultados acredita-se que uma modificação química mais eficiente dos NCC pode levar a uma melhor dispersão e distribuição dos mesmos na matriz de PLA e promover melhoras mais significativas nas propriedades mecânicas desse polímero.

Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As curvas da variação do módulo de armazenamento (E') com a temperatura estão expostas na Figura 5.43, para os filmes obtidos por *casting*. Os valores de E' em diferentes temperaturas ao longo da curva e o valor do primeiro pico de $\tan \delta$ estão expostos na Tabela 5.20. A primeira queda da curva de $E' \times T$ refere-se à transição vítrea do PLA, próxima a 60 °C, conforme dado pelo valor do pico máximo de $\tan \delta$. A partir desse ponto o material encontra-se no estado elastomérico, e a curva de $E' \times T$ apresenta um platô, até a segunda queda, que corresponde ao completo amolecimento do PLA amorfo e perda de resistência. Como é possível perceber da Figura 5.43, a adição de NCC prolongou significativamente o platô elastomérico do PLA, por mais 60 °C. Ou seja, os compósitos de PLA com NCC apresentaram módulos significativos mesmo acima de sua T_g , com E' muito superiores aos encontrados para o PLA puro (Tabela 5.20), aumentando a possibilidade de aplicação desse material.

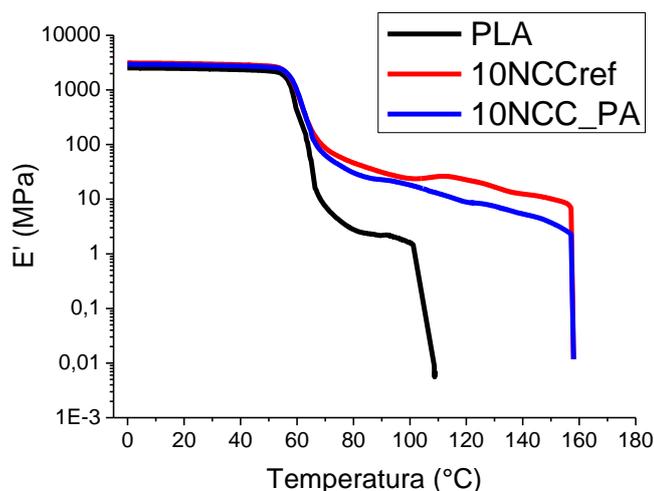


Figura 5.43 Curvas da variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, obtidas na análise em DMA.

À temperatura ambiente, o aumento no módulo elástico do PLA decorrente da adição de NCC é mediano ou inexistente, como já verificado nos ensaios de tração apresentados anteriormente. Isso se deve ao fato do PLA já ser um polímero de elevada rigidez. No entanto, quando o PLA está em seu estado borrachoso, acima de sua T_g , a presença das partículas rígidas de NCC causou um grande impacto, ancorando a movimentação das cadeias de PLA e sustentando uma rigidez considerável mesmo em temperaturas elevadas. Isso indica que apesar da presença de agregados de NCC, houve a formação de uma rede rígida de percolação entre eles, como argumentado por Favier *et al.* [49,51]. Esse comportamento foi comprovado também na análise de reometria de placas paralelas, apresentada a seguir.

Tabela 5.20 Módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$ das amostras. Os resultados entre parêntesis indicam o aumento (+) do E' em relação ao PLA puro.

	E' (MPa)			$\tan \delta$ (°C)
	30°C	60°C	80°C	
PLA	2413 ± 242	376 ± 155	3 ± 1	65 ± 1
10NCCref	2684 ± 341	682 ± 226 (+81%)	38 ± 8 (+1167%)	63 ± 1
10NCC_PA	2817 ± 415	991 ± 277 (+163%)	31 ± 9 (+933%)	64 ± 1

Reometria de placas paralelas

Curvas da variação do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') sob cisalhamento em função da frequência (ω) estão apresentadas na Figura 5.44. Como é possível verificar, o PLA puro apresenta o comportamento típico de um polímero amolecido, com a contribuição viscosa (G'') superior à contribuição elástica (G') no decorrer de toda a varredura de frequência de 0,01 a 100 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$, e com a curva de $G'(\omega)$ proporcional a ω^2 e a curva de $G''(\omega)$ proporcional a ω^1 . A adição dos nanocristais de celulose ancora as cadeias de PLA, dificultando sua movimentação, o que é refletido no aumento significativo dos valores de G' e G'' . O ancoramento molecular resultante da presença dos NCC e da interação entre eles e o PLA foi tão significativo que o material passou a apresentar um comportamento semelhante ao de um material sólido, no qual a contribuição elástica (G') é maior do que a contribuição viscosa. Como o material está no estado borrachoso, ele é denominado de pseudo-sólido. Esse comportamento é típico da formação de uma rede percolada, ou seja, de uma rede constituída por infinitas conexões entre os NCC, que enrijece e ancora a matriz polimérica na qual se insere [52,54]. Outra característica dessa formação é a diminuição das inclinações das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, que tendem a zero. Os valores das inclinações das curvas para todas as amostras estão na Tabela 5.21.

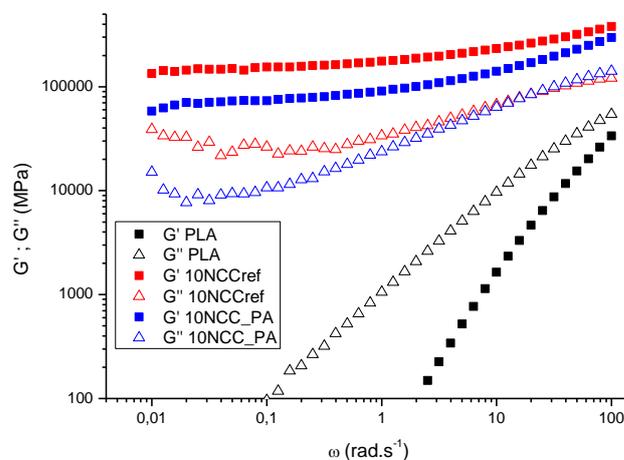


Figura 5.44 Módulo de armazenamento (G' ; pontos preenchidos) e módulo de perda (G'' ; pontos não preenchidos) em função da frequência.

O comportamento das composições no estado borrachoso verificado no ensaio de reometria reitera o comportamento observado na análise de DMA, na qual valores significativamente mais elevados de módulo elástico acima da T_g foram observados para os compósitos com adição de NCC.

Tabela 5.21 Inclinações das curvas de G' e G'' versus ω .

	Inclinação $G'(\omega)$	Inclinação $G''(\omega)$
PLA	2,30	1,00
10NCCref	0,05	0,14
10NCC_PA	0,04	0,15

Biofragmentação

Corpos de prova de PLA com e sem NCC, modificados ou não, foram enterrados em adubo orgânico especificado, com temperatura e umidade controladas, para ensaio de biofragmentação. Foram enterrados dois corpos de prova para cada composição.

A perda média de massa no decorrer do tempo está apresentada na Tabela 5.22. Como é possível perceber, a perda de massa foi pequena, mesmo após 120 dias de ensaio. Porém sabe-se que a taxa de biodegradação de um dado material depende enormemente das condições às quais ele está exposto (tipo de solo, temperatura, umidade, concentração de oxigênio, etc) e do formato ou dimensões do mesmo, como já discutido acima. Sendo assim, os resultados podem e devem ser usados apenas comparativamente, para avaliar o comportamento de diferentes composições de um material. Vale ressaltar que duas amostras de folhas de celulose microcristalina em forma de discos com 14 mm de diâmetro e 1.3 mm de espessura foram enterradas no mesmo solo para comprovar a presença de microorganismos e favorecimento do solo à biodegradação. Essas amostras desapareceram completamente após 30 dias, como comentado anteriormente.

Tabela 5.22 Perda de massa das amostras de filmes enterrados para ensaio de biofragmentação. O desvio-padrão dos resultados é de 0,40.

	Perda de massa (%)		
	PLA	10NCCref	10NCC_PA
30 dias	0.27	0.17	0.23
60 dias	0.43	0.58	0.63
90 dias	0.44	0.78	0.84
120 dias	0.45	1.16	1.27

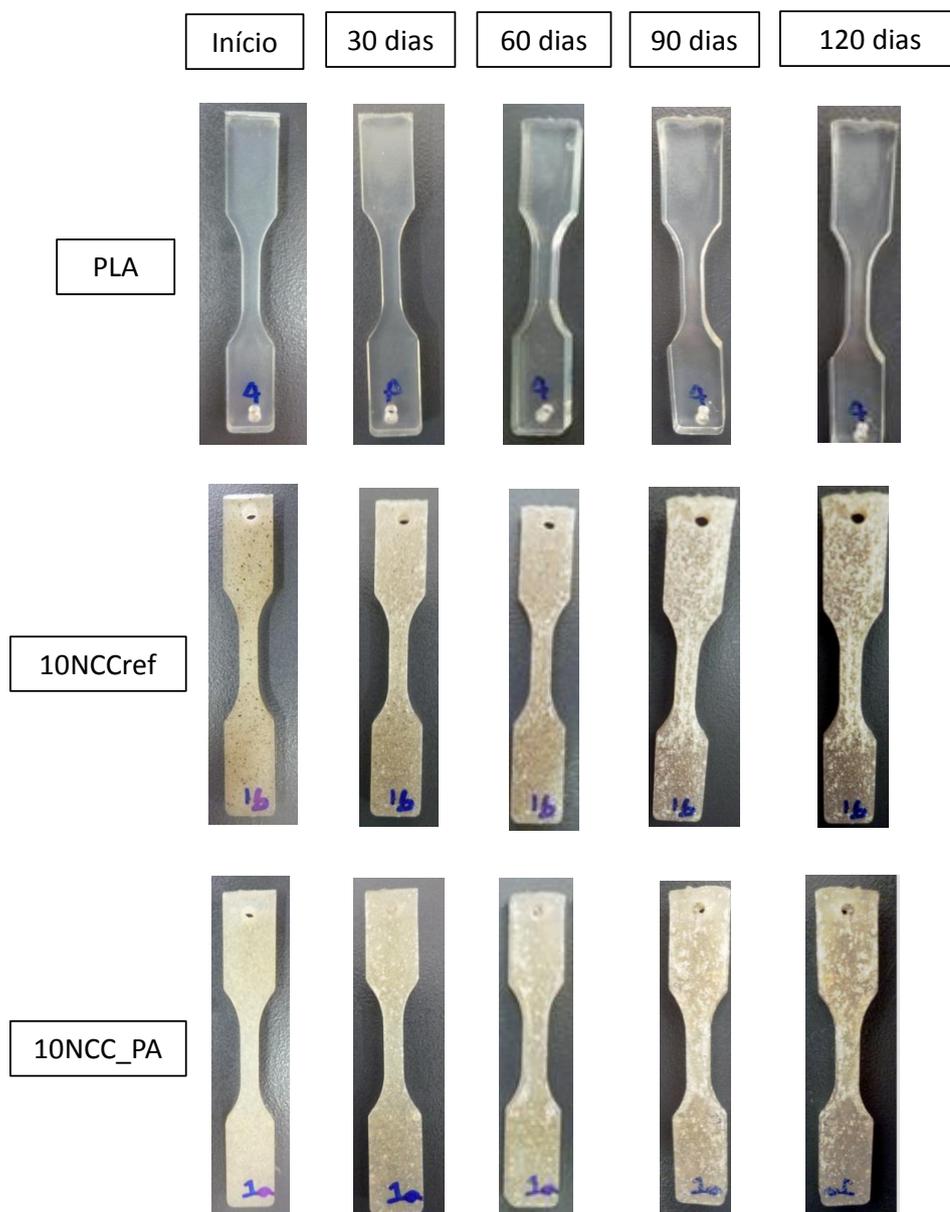


Figura 5.45 Fotos das amostras ao longo do ensaio de biofragmentação.

A adição de NCC elevou a perda de massa das amostras no decorrer do ensaio, devido à adição de 10% em massa de um material mais biodegradável (celulose). Essa diferença na perda de massa foi notada a partir de 60 dias de ensaio, quando o aspecto visual das amostras com NCC também começou a se deteriorar (Figura 5.45), com o aparecimento de buracos superficiais. Ou seja, provavelmente nos 30 dias iniciais de ensaio a camada externa de PLA protegeu todos os corpos de prova do ataque de microorganismos, igualando sua perda de massa. No entanto, com o ataque das cadeias de PLA dessa camada externa, que foi possivelmente favorecida por hidrólise devido à umidade em torno de 40% da terra [16], microorganismos conseguiram alcançar camadas internas das amostras, contendo NCC, que foi mais facilmente degradado, aumentando a perda de massa e a deterioração do aspecto visual das amostras. Após 120 dias de ensaio, a perda de massa das amostras com NCC foi 180% superior à observada para o PLA puro.

Pode-se concluir que o aumento da biodegradabilidade do PLA com a adição de NCC é positivo, uma vez que ele só acontece em condições propícias à degradação do material, em ambientes favoráveis à presença e proliferação de microorganismos. Ou seja, apenas após o desgaste apropriado do material, e não em condições normais de uso.

Permeabilidade a vapor d'água e absorção de água

O PLA pode ser usado em embalagens ou produtos que precisem ser impermeáveis ao vapor d'água ou que estejam em contato direto com a água. Por isso os ensaios de permeabilidade a vapor d'água e de absorção de água foram realizados e seus resultados estão apresentados na Tabela 5.23. Os ensaios foram feitos em filmes prensados dos corpos de prova injetados, o que permitiu verificar propriedades relacionadas à incorporação de NCC ao PLA por extrusão.

Como é possível verificar, a presença de NCC não alterou a permeabilidade a vapor d'água do PLA. Isso é mais um indício de que não existem defeitos na interface entre NCC e PLA.

Já no ensaio de absorção de água, no qual as amostras são submersas na água, a maior hidrofiliabilidade dos NCC levou a: i) uma maior taxa de difusão de água nas amostras, dada pela inclinação da curva de aumento de massa com a raiz quadrada do tempo de imersão; e ii) um maior teor de água de saturação, dado pelo valor do platô da mesma curva, conforme Figura 5.46.

Tabela 5.23 Resultados obtidos do ensaio de absorção de água. O desvio padrão médio é de 0,1.

	Permeabilidade a vapor d'água	Absorção de água	
	P _{wv} (10 ⁻¹¹ g. Pa ⁻¹ .s ⁻¹ .m ⁻¹)	Inclinação	Teor de água de saturação (%)
PLA_ext	4,96 ± 2,63	0,1	0,1
10NCCref_ext	4,65 ± 4,24	0,8	2,9
10NCC_PA_ext	5,51 ± 1,15	0,4	1,4

A modificação química das hidroxilas dos NCC diminuiu sua hidrofiliabilidade, de forma que a taxa de difusão da água dentro do compósito com NCC modificado foi menor, assim como o seu teor de água de saturação, Isso leva à conclusão de que pequenos graus de modificação química dos NCC já podem ocasionar mudanças na hidrofiliabilidade dos mesmos, impactando significativamente seu comportamento no contato direto com a água.

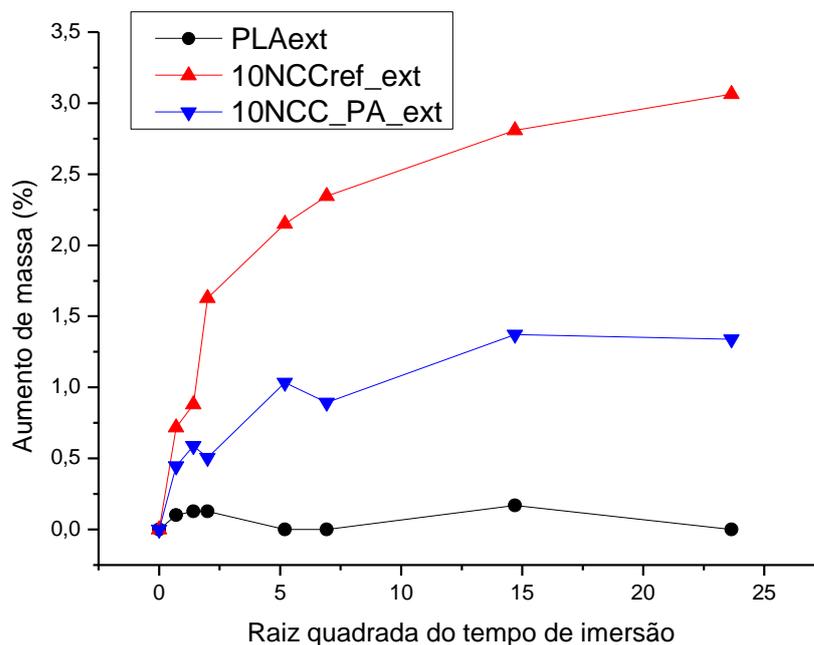


Figura 5.46 Evolução do aumento de massa dos compósitos causado pela absorção de água em função do tempo de imersão (5 semanas).

5.7.3 Conclusões sobre o sistema PLA + NCC_CMC submetido à modificação com PA por click chemistry

Um procedimento químico de 3 etapas foi realizado visando a enxertia dos NCC extraídos da celulose microcristalina com o poli(ácido acrílico), PA, através de *click chemistry*. Esse polímero foi escolhido por dois motivos: i) permitiu a utilização de uma rota mais “verde” de reação química, uma vez que as modificações químicas foram realizadas em meio aquoso, devido à solubilidade dos reagentes e do PA em água; ii) a hidrofiliidade do PA é sensível à variação de pH do meio, de forma que em pH básico ele é hidrofílico e em pH ácido sua hidrofiliidade é fortemente reduzida.

Entretanto, ressonância magnética nuclear no estado sólido empregando a análise dos núcleos de carbono 13 (RMN ^{13}C) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) comprovaram apenas a enxertia do NCC com a molécula de ácido hexinóico e indicaram a presença de PA apenas adsorvido à

superfície, não justificando que testes de mudanças de hidrofiliicidade do NCC com variação de pH fossem feitos. Mesmo assim, a modificação química do NCC levou a um aumento de mais de 40 °C em sua temperatura de degradação térmica e diminuiu consideravelmente sua hidrofiliicidade, o que foi mostrado pelo ensaio de absorção de água feito nos compósitos.

Compósitos de PLA amorfo e NCC com e sem modificação química foram preparados através de *casting* e pelo processo de extrusão seguido por moldagem por injeção. Esses processos permitiram a avaliação da influência da adição de NCC no PLA na forma de filmes de cerca de 0,2 mm de espessura, obtidos por *casting*, e na forma de peças injetadas, com espessura de 3,2 mm, obtidos por injeção. A influência da adição do NCC nas propriedades mecânicas de filmes ou peças injetadas de PLA foi muito similar. Houve uma queda de cerca de 10 a 20% nas tensões de escoamento e ruptura do PLA com a adição do NCC, provavelmente devido à interação não ideal entre reforço e matriz. O mesmo ocorreu com as deformações de escoamento e ruptura. No entanto, no caso dos filmes obtidos por *casting* a queda nessas deformações foi muito maior devido provavelmente ao maior impacto dos aglomerados de NCC nos filmes de espessura fina. Em relação ao módulo elástico, observou-se um aumento de 14% com a adição de NCC apenas nas peças injetadas, enquanto que não houve alteração nos valores dos filmes obtidos por *casting*. Esse aumento é significativo, uma vez que o PLA é um polímero de alta rigidez, com módulo de cerca de 2 GPa, e comprova que as partículas rígidas de nanocristal de celulose podem alterar o módulo elástico mesmo de polímeros rígidos, se houver dispersão e distribuição aceitáveis que, nesse caso, foram conseguidas através do processo de extrusão.

Quando o PLA está em seu estado borrachoso, acima de sua T_g (60 °C), a presença das partículas rígidas de NCC causa um impacto muito maior, ancorando a movimentação das cadeias de PLA e sustentando uma rigidez considerável mesmo em temperaturas elevadas. A adição de 10 m% de NCC prolongou por mais 60 °C o platô elastomérico do PLA. A boa interação entre os NCC e o PLA no estado borrachoso (acima de sua T_g) foi comprovada

também sob cisalhamento, por análise da variação de G' e G'' com a frequência, feita em reômetro de placas paralelas.

No entanto, a modificação química do NCC não incutiu diferenças nos resultados de propriedades mecânicas dos compósitos. Isso foi devido ao pequeno grau de modificação química aplicado, que não foi suficiente para causar mudanças perceptíveis nas propriedades mecânicas. Diante desses resultados acredita-se que uma modificação química mais eficiente dos NCC pode levar a uma melhor dispersão e distribuição dos mesmos na matriz de PLA e promover melhoras significativas nas propriedades mecânicas desse polímero.

Em condições favoráveis à biodegradação (ensaios de biofragmentação), os compósitos com NCC mesmo após a modificação química não comprometeram a biodegradabilidade do PLA, uma vez que a perda de massa apresentada foi igual (até 30 dias) ou superior à observada para o polímero, que possui certificação de polímero biodegradável. O aumento da biodegradabilidade do PLA com a adição de NCC é positivo, uma vez que ele só acontece em condições propícias à degradação do material, em ambientes favoráveis à presença e proliferação de microorganismos. Ou seja, apenas após o desgaste apropriado do material e não em condições normais de uso.

6. CONCLUSÃO

Diante dos resultados apresentados é possível concluir que os nanocristais de celulose podem e devem ser explorados como reforços de matrizes poliméricas. De modo geral, o presente trabalho de doutorado mostrou que os NCC foram capazes de melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e/ou de barreira do PBAT e do PLA, que são dois polímeros biodegradáveis largamente empregados em aplicações de filmes ou peças plásticas. No entanto, essas propriedades são fortemente dependentes do grau de dispersão e distribuição dos nanocristais na matriz polimérica e do tipo de interação existente entre os nanocristais (favorecendo a formação de uma estrutura percolada) e entre eles e a matriz. Em adição, os resultados mostraram que é possível modificar a polaridade dos NCC através de modificações químicas superficiais a fim de evitar sua agregação por pontes de hidrogênio e compatibilizá-los com diferentes matrizes poliméricas. Essas modificações químicas também tendem a elevar a resistência térmica dos NCC. Dessa forma, processos em escala industrial como extrusão e injeção podem ser utilizados e fornecem bons resultados, como os apresentados nesse estudo.

Dentre os melhores resultados encontrados, é possível citar:

- ✓ Aumento no módulo elástico do PBAT com a adição de NCC em até 120% em compósitos obtidos por *casting* (10NCCfb) e em até 55% em compósitos obtidos por extrusão (10NCCref e 10NCC_PBG).
- ✓ Diminuição em até 63% na permeabilidade a vapor d'água do PBAT com a adição de NCC em compósitos obtidos por extrusão (2.5NCCfb e 10NCCfb).
- ✓ Aumento de até 90°C na temperatura de início de degradação de NCC após modificações químicas, em compósitos extrudados (PLA+10NCC_PA, 10NCCfb, 10NCC_PBG).
- ✓ Redução significativa na hidrofobicidade de NCC após modificações químicas, avaliadas por medidas de ângulo de contato e ensaio de absorção de água.

✓ Com a adição do NCC, aumento de cerca de 200% do módulo de armazenamento do PBAT à temperatura ambiente e a 60 °C, em compósitos extrudados (10NCCref e 10NCC_PBG).

✓ Com a adição do NCC, prolongamento por mais 60°C (de 100°C para 160°C) da resistência do PLA avaliada através do módulo de armazenamento, sendo que o módulo dos compósitos com NCC chegou a ser até 1000% superior ao valor da matriz pura a 80°C (PLA+10NCCref e PLA+10NCC_PA).

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como dito anteriormente, o fim dessa tese de doutorado foi dado pelo tempo e não pelo esgotamento do assunto. Sendo assim, são muitas as possibilidades para trabalhos futuros, e aqui gostaríamos de deixar as seguintes sugestões:

- Utilizar a técnica de polimerização *in situ* aqui descrita para enxertar um polímero de maior peso molecular (PBG ou algum outro poliéster) nos nanocristais de celulose. Preparar por termoprensagem e caracterizar o compósito formado apenas pelos produtos dessa polimerização *in situ*: o polímero de maior peso molecular sintetizado no meio reacional e os nanocristais de celulose enxertados.
- Otimizar as condições da reação de *click chemistry* para efetivamente enxertar o poli(ácido acrílico) nos nanocristais de celulose e estudar a mudança da polaridade desses nanocristais com o pH do meio.
- Estudar a técnica de encapsulamento dos nanocristais no processo descrito acima, através da recuperação dos NCC enxertados com o PA livre presente no meio reacional por precipitação desse meio em um não solvente do polímero.
- Testar a enxertia por *click chemistry* de outros polímeros na superfície dos nanocristais de celulose, como o poli(ácido láctico) e a policaprolactona.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMASS, W.; AMASS, A.; TOGHE, B. A Review of Biodegradable Polymers: Uses. Current Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters. Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies. *Polymer International*, v. 47, p. 89 – 144, 1998.
2. KHARE, A.; DESHMUKH, S. Studies Toward Producing Eco-Friendly Plastics. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, v. 22, p. 193-211, 2006.
3. SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers — An overview. *Progress in Polymer Science*, v. 34, p. 982–1021, 2009.
4. YANG, K.K; WANG, X.L; WANG, Y.Z. Progress in Nanocomposite of Biodegradable Polymer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 13, n. 4, p. 485-500, 2007.
5. STURCOVA, A.; DAVIES, G.R.; EICHHORN, S. Elastic Modulus and Stress-Transfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers. *Biomacromolecules*, v. 6, p. 1055-1061, 2005.
6. TASHIRO, K.; KOBAYASHI, M. Three-dimensional elastic constants of cellulose. *Polymer*, v. 32, n. 8, p. 1516-1626, 1991.
7. LIU, D.Y.; YUAN, X.W.; BHATTACHARYYA, D.; EASTEAL, A.J. Characterisation of solution cast cellulose nanofibre – reinforced poly(lactic acid). *EXPRESS Polymer Letters*, v. 4, n. 1, p. 26–31, 2010.
8. PANDEY, J.K.; LEE, C.S.; AHN, S.H. Preparation and Properties of Bio-Nanoreinforced Composites from Biodegradable Polymer Matrix and Cellulose Whiskers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 115, p. 2493–2501, 2010.
9. ROOHANI, M.; HABIBI, Y.;BELGACEM, N.M.; EBRAHIM, G.; KARIMI, A.N.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European Polymer Journal*, v. 44, p. 2489–2498, 2008.

10. SIQUEIRA, G.; ABDILLAH, H.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (CapimDourado). *Cellulose*, v. 17, p. 289–298, 2010.
11. SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. *Biomacromolecules*, v. 10, p. 425–432, 2009.
12. HABIBI, Y.; GOFFIN, A.L.; SCHILTZ, N.; DUQUESNE, E.; DUBOIS, P.; DUFRESNE, A. Bionanocomposites based on poly(3-caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, p. 5002–5010, 2008.
13. ANDRADE, C.T.; COUTINHO, F.M.B.; DIAS, M.L.; LUCAS, E.F.; OLIVEIRA, C.M.F.; TABAK, D. *Dicionário de Polímeros*. Editora Interciência, Rio de Janeiro, p. 29, 2001.
14. SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation. Properties and Applications. *Polymers*, v. 2, p. 728–765, 2010.
15. AVÉROUS, L. Polylactic Acid: Synthesis. Properties and Applications. In: Belgacem. M.N.; Gandini. A. (Org.) *Monomers. Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, p. 433 – 448, 2008.
16. DE PAOLI, M.A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. Editora Artiber, 2009
17. CHIELHI, E.; SOLARO, R. Biodegradable Polymeric Materials. *Advanced Materials*, v. 8, n. 4, 1996.
18. MEI, L.H.I.; MARIANI, P.D.S.C. *Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PADs*, 2005.
19. PRADELLA, J. G. C. *Biopolímeros e Intermediários Químicos*. Relatório Técnico nº 84 396-205. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. Laboratório de Biotecnologia Industrial- LBI/CTPP, São Paulo, 2006.
20. MOONEY, B.P. The second green revolution? Production of plant-based biodegradable Plastics. *Biochemical Journal*, v. 418, p. 219–232, 2009.

21. SHAH, B.L.; SELKE, S.E.; WALTERS, M.B.; HEIDEN, P.A. Effects of Wood Flour and Chitosan on Mechanical, Chemical and Thermal Properties of Polylactide. *Polymer Composites*, p. 655 – 663, 2008.
22. GUPTA, A.P.; KUMAR, V. New Emerging Trends in Synthetic Biodegradable Polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*, v. 43, p. 4053-4074, 2007.
23. LIMA, L.T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, v. 33, p. 820–852, 2008.
24. GOSWAMI, J.; BHATNAGAR, N.; MOHANTY, S.; GHOSH, A.K. Processing and characterization of poly(lactic acid) based bioactive composites for biomedical scaffold application. *EXPRESS Polymer Letters*, v. 7, n.7, p. 767–777, 2013.
25. Notícia de 21/08/2012 disponível na Internet via WWW.URL: <http://http://www.foodproductiondaily.com/Packaging/PLA-bioplastics-production-could-hit-1m-tonnes-by-2020-nova-Institut>. Arquivo capturado em 03/02/2014.
26. HERRERA, R.; FRANCO, L.; RODRIGUEZ-GALAN, A.; PUIGGALI, J. Characterization and Degradation Behavior of Poly(butylene-adipate-co-terephthalate). *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 40, p. 4141–4157, 2002.
27. FUKUSHIMA. K.; WU. M.H.; BOCCHINI. S.; RASYIDA. A.; YANG. M.C. *Materials Science and Engineering C.*, v. 32, p. 1331–1351, 2012.
28. BELLANI, C.F.; MORELLI, C.L.; FERRAND, A.; BENKIRANE-JESSEL, N.; BRETAS, R.E.S.; BRANCIFORTI, M.C. Osteoblast growth in PBAT and PCL films reinforced with cellulose nanocrystals. *Submitted to International Journal of Biological Macromolecules*, 2014.
29. Notícia de 24/07/2013 disponível na Internet via WWW.URL:http://www.bio-based.eu/market_study/media/files/13-07-24PRMarketStudynova.pdf. Arquivo capturado em 03/02/2014.
30. SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

31. FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: Chemistry. Ultrastructure. reactions. Walter de Gruyter: Berlim, 1984.
32. SAMIR, A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers. Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*, v. 6, p. 612-626, 2005.
33. BARBOSA, A. Relatório da Coordenação de pesquisas em silvicultura tropical. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, 2004.
34. BRANCIFORTI, M. C; MARINELLI, A.L.; KOBAYASHI, M.; AMBROSIO, J.D.; MONTEIRO, M.R.; NOBRE. A.D. *Sustainability*, v. 1, p. 1431, 2009.
35. Notícia disponível na Internet via WWW.URL:<http://www.sementescaicara.com.br/Sementes/PauDeBalsa/materia.pdf>. Arquivo capturado em 30/12/2011.
36. JOHN, M.J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, p. 343–364, 2008.
37. SILVA, D.J.; D'ALMEIDA, M.L.O. Nanocristais de cellulose. *O papel*, v. 70, n. 7, p. 34 – 52, 2009.
38. PARK, S.; BAKER, J.O.; HIMMEL, M.E.; PARILLA, P.A.; JOHNSON, D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for Biofuels*, v. 3, n.10, p. 1–10, 2010.
39. KLEMM, D.; SCHMAUDER, H.P.; HEINZE, T.H. Cellulose. In: Steinbüchel. A.; Hofrichter. M. (Org.) *Biopolymers: Biology, Chemistry, Biotechnology*. Walter de Gruyter GmbH: Berlin, 2002.
40. HABIBI, Y.; LUCIA, L.A. ROJA, O.J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry. Self-Assembly and Applications. *Chem. Rev.*, v. 110, p. 3479–3500, 2010.
41. IOELOVICH, M. Specific Conditions for Isolation Nano-Crystalline Cellulose Particles. *Anais Tappi International Conference, Canadá*, 2012.
42. DUFRESNE, A. In *Nano-Cellulose: From nature to high performance tailored materials*. Walter de Gruyter GmbH: Berlin/Boston, 2012.
43. MOON, R.J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure. properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, v. 40, p. 3941–3994, 2011.

44. FIGUEIRÊDO, M.C.B.; ROSA, M.F.; UGAYA, C.M.L.; SOUZA FILHO, M.S.M.; BRAID, A.C.C.S.; MELO, L.F.L. Life cycle assessment of cellulose nanowhiskers. *Journal of Cleaner Production*, v. 35, p. 130-139, 2012.
45. Notícia disponível na Internet via WWW.URL: <http://www.arboranano.ca/>. Arquivo capturado em 03/01/2012.
46. DUFRESNE, A. Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals. *Molecules*, v. 15, p. 4111-4128, 2010.
47. DONG, X.M.; REVOL, J.F.; GRAY, D. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, v. 5, p. 19-32, 1998.
48. BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, v. 13, p.171–180, 2006.
49. FAVIER, V.; DENDIEVEL, R.; CANOVA, G.; CAVAILLE, J.Y.; GILORMINI, P. Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers. *ActaMaterialia*, v. 45, n. 4, p. 1557-1565, 1997.
50. OUALI, N.; CAVAILLE, J.Y.; PEREZ, J. Elastic. viscoelastic and plastic behavior of multiphase polymer blends. *Plastics. Rubber and Composites Processing and Applications*, v. 16, p. 55-60, 1991.
51. FAVIER, V. CHANZY, H. CAVAILLE, J.Y. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, v. 28, n. 18, p. 6365 – 6367, 1995.
52. BRETAS, R.E.S.; D'ÁVILA, M.A. *Reologia de Polímeros Fundidos*. EdUFSCar: São Carlos, 2010.
53. DESHPANDE, A.; KRISHNAN, J.M.; KUMAR, P.B.; *Rheology of Complex Fluids*. Springer: India, 2010.
54. ZHAO, J.; MORGAN, A.B.; HARRIS, J.D. Rheological characterization of polystyrene–clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. *Polymer*, v. 46, p. 8641–8660, 2005.

55. SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate. *Langmuir*, v. 26, n. 1, p. 402–411, 2010.
56. MISSOUM, K.; BRAS, J.; BELGACEM, M.N. Organization of aliphatic chains grafted on nanofibrillated cellulose and influence on final properties. *Cellulose*, v. 19, p. 1957-1973, 2012.
57. LÖNNBERG, H.; ZHOU, Q.; BRUMER, H.; TEERI, T.T.; MALMSTRÖM, E.; HULT, A. Grafting of Cellulose Fibers with Poly(E-caprolactone) and Poly(L-lactic acid) via Ring-Opening Polymerization. *Biomacromolecules*, v. 7, p. 2178-2185, 2006.
58. RUEDA, L.; SARALEGI, A.; FERNANDEZ-D'ARLAS, B.; ZHOU, Q.; ALONSO-VARONA, A.; BERGLUND, L.A.; MONDRAGON, I.; CORCUERA, M.A.; ECEIZA, A. In situ polymerization and characterization of elastomeric polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites. Cell response evaluation. *Cellulose*, v. 20, p. 1819-1828, 2013.
59. CASTELLANO, M.; GANDINI, A.; FABBRI, P.; BELGACEM, M.N. Modification of cellulose fibres with organosilanes: Under what conditions does coupling occur? *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 273, p. 505–511, 2004.
60. SALON, B.; ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 289, p. 249–261, 2005.
61. XIE, Y.; HILL, C.A.S; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites: Part A*, v. 41, p. 806–819, 2010.
62. ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; SALAH, A.; BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. Interaction of Silane Coupling Agents with Cellulose. *Langmuir*, v. 18, p. 3203-3208, 2002.
63. RENNECKAR, S. H. Modification of Wood Fiber with Thermoplastics by Reactive Steam-Explosion Processing. *Dissertação (ciência da Madeira e*

- produtos da floresta) - Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg, 2004.
64. GEORGE, J.; SREEKALA, M.S.; THOMAS, S. A Review on Interface Modification and Characterization of Natural Fiber Reinforced Plastic Composites. *Polymer Engineering and Science*, v. 41, n. 9, 2001.
 65. PLUEDDEMAN, EP. *Silane Coupling Agents*. Plenum Press: New York, 1991.
 66. ROCHOW, EG. *The Chemistry of Silicon*. In: *Comprehensive Inorganic Chemistry*, v. 9, Pergamon press: New York, 1973.
 67. SALON, B.; GERBAUD, G.; ABDELMOULEH, M.; BRUZZESE, C.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N. Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR. *Magnetic Resonance Chemistry*, v. 45, p. 473–483, 2007.
 68. PANTOJA, M.; DIAZ-BENITO, B.; VELASCO, F.; ABENOJAR, J.; DEL REAL, J.C. Analysis of hydrolysis process of γ -methacryloxypropyltrimetoxysilane and its influence on the formation of silane coatings on 6063 aluminum alloy. *Applied Surface Science*, v. 255, p. 6386-6390, 2009.
 69. GOUSSÉ, C.; CHANZY, H.; EXCOFFIER, G.; SOUBEYRAND, L.; FLEURY, E. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. *Polymer*, v. 43, p. 2645-2651, 2002.
 70. TAIPINA, M.O.; FERRAREZI, M.M.F.; YOSHIDA, I.V.P.; GONÇALVES, M.C. Surface modification of cotton nanocrystals with a silane agent. *Cellulose*, v. 20, p. 217-226, 2013.
 71. PEI, A.; ZHOUA, Q.; BERGLUNDA, L.A. Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agentes in poly(L-lactide) (PLLA) – Crystallization and mechanical property effects. *Composites Science and Technology*, v. 70, p. 815–818, 2010.
 72. YANG, Q.; PAN, X. A Facile Approach for Fabricating Fluorescent Cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 117, p. 3639–3644, 2010.
 73. GRUNERT, M.; WINTER, W.T. Cellulose nanocrystal reinforced acetate butyrate nanocomposites. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, v. 86, p. 367-268, 2002.

74. RAQUEZ, J.M.; MURENA, Y.; GOFFIN, A.L.; HABIBI, Y.; RUELLE, B.; DEBUYL, F.; DUBOIS, P. Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: a sustainably-integrated approach. *Composites Science and Technology*, v. 72, p. 544-549, 2012.
75. KOLB, H.C.; FINN, M.G.; SHARPLESS, K.B. Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions. *Angew. Chem. Int.*, v. 40., p. 2004-2021, 2001.
76. LAHANN, J. Click Chemistry: A Universal Ligation Strategy for Biotechnology and Materials Science. In: Lahann. J. (Org) *Click Chemistry for Biotechnology and Materials Science*, John Wiley & Sons, 2009.
77. MOLENGRAFT, A. Click chemistry, a new approach to familiar reactions. 2005. Disponível na Internet via WWW.URL: http://www2.chemistry.msu.edu/courses/cem958/FS04_SS05%5Cmolengraft.pdf.
78. BARNER-KOWOLLIK, C.; DU PREZ, F. E.; ESPEEL, P.; HAWKER, C. J.; JUNKERS, T.; SCHLAAD, H.; VAN CAMP, W. Clicking" Polymers or Just Efficient Linking: What Is the Difference? *Angew. Chem. Int.*, v. 50, p. 60-62, 2011.
79. KROUIT, M.; BRAS, J.; BELGACEM, M. N. Cellulose Surface Grafting with Polycaprolactone by Heterogeneous Click-Chemistry. *European Polymer Journal*, v. 44, p. 4074–4081, 2008.
80. AGUILAR, M.R.; ELVIRA, C.; GALLARDO, A.; VÁZQUEZ, B.; ROMÁN, J.S. Smart Polymers and Their Applications as Biomaterials. In Ashammakhi. N.; Reis. R.; Chiellini. E. (Org.) *Tissue Engineering*, v. 3, 2007.
81. HAFRÉN, J.; ZOU, W.; CORDOVA, A. Heterogeneous 'Organoclick' Derivatization of Polysaccharides. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 27, p. 1362-1366, 2006.
82. FILPPONEN, I.; KONTURI, E.; NUMMELIN, S.; ROSILO, H.; KOLEHMAINEN, E. Generic method for modular surface modification of cellulosic materials in aqueous medium by sequential "click" reaction and adsorption. *Biomacromolecules*, v. 13, p. 736-742, 2012.

83. LIN, N.; CHEN, G.; HUANG, J.; DUFRESNE, A. CHANG, P.R. 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*, v. 113, p. 3417–3425, 2009.
84. SANCHEZ-GARCIA, M.D.; LAGARON, J.M. On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid. *Cellulose*, v. 17, p. 987–1004, 2010.
85. ESPINO-PÉREZ, E.; BRAS, J.; DUCRUET, V.; GUINAULT, A.; DUFRESNE, A.; DOMENEK, S. Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites. *European Polymer Journal*, Article in press, 2013.
86. FORTUNATI, E.; PELTZER, M.; ARMENTANO, I.; TORRE, L.; JIMÉNEZ, A.; KENNY, J.M. Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, v. 90, p. 948–956, 2012.
87. JIANG, L.; MORELIUS, E.; ZHANG, J.; WOLCOTT, M. Study of the Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/ Cellulose Nanowhisiker Composites Prepared by Solution Casting and Melt Processing. *Journal of Composite Materials*, v. 42, n. 24, 2008.
88. OKSMAN, K.; MATHEW, A.P.; BONDESON, D.; KVIEN, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 66, p. 2776–2784, 2006.
89. OKSMAN, K.; MATHEW, A.P.; SAIN, M. Novel bionanocomposites: processing, properties and potential applications. *Plastics, Rubber and Composites*, v. 38, n. 9/1, 2009.
90. BONDESON, D.; OKSMAN, K. Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol. *Composites: Part A*, v. 38, p. 2486–2492, 2007.
91. GOFFIN, A.N.; RAQUEZ, J.M.; DUQUESNE, E.; SIQUEIRA, G.; HABIBI, Y.; DUFRESNE, A.; DUBOIS, P. From Interfacial Ring-Opening

- Polymerization to Melt Processing of Cellulose Nanowhiskер-Filled Polylactide-Based Nanocomposites. *Biomacromolecules*, v. 12, p. 2456–2465, 2011.
92. FORTUNATI, E.; ARMENTANO, I.; ZHOUC, Q.; IANNONI, A.; SAINO, E.; VISAI, L.; BERGLUND, L.A.; KENNY, J.M. Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid). cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, p. 1596–1605, 2012.
 93. SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E. JR; CONRAD, C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Tex Res J.*, v. 29, p. 786-794, 1972.
 94. CHIVRAC, F.; KADLECOVA, Z.; POLLET, E.; AVEROUS, L. Aromatic Copolyester-Based Nano-Biocomposites: Elaboration, Structural Characterization and Properties". *Journal of Polymers and the Environment*, v. 14, p. 393–401, 2006.
 95. BECK, S.; BOUCHARD, J.; BERRY, R. Controlling the reflection wavelength of iridescent solid films of nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules*, v. 12, p. 167–172, 2011.
 96. ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 142, p. 75-92, 1998.
 97. GARVEY, C.J.; PARKER, I.H.; SIMON, G.P. On the interpretation of paper x-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 206, p. 1568–1575, 2005.
 98. POUCHERT, C. J. *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 1975.
 99. ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, p. 83-92, 2010.

100. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. Introduction to Spectroscopy. Saunders College Publishing, 1996.
101. ROMAN, M.; WINTER, W.T. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. *Biomacromolecules*, v. 5., p. 1671-1677, 2004.
102. TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. *Composites: Part A*, v. 38, p. 2227-2236, 2007.
103. BEATRICE, C.A.G.; BRANCIFORTI, M.C.; ALVES, R.M.V.; BRETAS, R.E.S. Rheological, mechanical, optical and transport properties of blown films of polyamide 6/residual monomer/montmorillonite nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 116, p. 3581–3592, 2010.
104. MARINI, J.; BRETAS, R.E.S. Influence of shape and surface modification of nanoparticle on the rheological and dynamic-mechanical properties of polyamide 6 nanocomposites. *Polym.Eng.Sci.*, v. 53, p. 1512–1528, 2013.
105. DENG, Y.; FENG, X.; ZHOU, M.; QIAN, Y.; YU, H.; QIU, X. Investigation of aggregation and assembly of alkali lignin using iodine as a probe. *Biomacromolecules*, v. 12, p. 1116–1125, 2011.
106. SARKANEN, S.; TELLER, D.C.; STEVENS, C.R.; MCCARTHY, J.L. Associative interactions between kraft lignin components. *Macromolecules*, v. 17 (12), p. 2588-2597, 1984.
107. DUCHOWSKI, J.K.; BOCIAN, D.F. J. Am. Chem. Soc. Spectroscopic Characterization of Lanthanide Octaethylporphyrin Sandwich Complexes. Effects of Strong π - π Interaction. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 112, n. 9, p. 3312-3318, 1990.
108. PERNG, J.H.; DUCHOWSKI, J.K.; BOCIAN, D.F. J. Absorption and Resonance Raman Spectra of $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{porphyrin})_2^+$ Complexes. Oxidation-

- Induced Enhancement of Porphyrin-Porphyrin π - π Interaction. *Phys. Chem.*, v. 95, p. 1319-1323, 1991.
109. BRENNAN, T.D.; SCHEIDT, W.R.; SHELNUTT, J.A. New Crystalline Phase of (Octaethylporphinato)nickel(II). Effects of π - π Interactions on Molecular Structure and Resonance Raman Spectra. *J. Am. Chem. Soc.*, p. 110, n. 12, p. 3919-3924, 1988.
110. MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Biodegradable Nanocomposites of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and Organically Modified Layered Silicates. *J. Polym. Environ.*, v. 20, p. 195–207, 2012.