

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

ESTUDO DE FILMES DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) OBTIDOS POR FIAÇÃO POR
SOPRO EM SOLUÇÃO REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE
CELULOSE

Delne Domingos da Silva Parize

São Carlos
2016

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

**ESTUDO DE FILMES DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) OBTIDOS POR FIAÇÃO POR
SOPRO EM SOLUÇÃO REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE
CELULOSE**

Delne Domingos da Silva Parize

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTORA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Coorientador: Dr. José Manoel Marconcini

Agência Financiadora: CAPES e CNPq (202445/2014-3)

São Carlos
2016

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Osvaldo e Luiza;

Ao meu marido, Leonardo;

Por todo amor, apoio e compreensão.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UDESC (2011), Engenheira Ambiental pela Univille (2009).

“Se cheguei até aqui foi porque me apoiei no ombro dos gigantes.”

(Isaac Newton)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Delne Domingos da Silva Parize, realizada em 15/07/2016:

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Embrapa

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan
UFSCar

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini
UFSCar

Prof. Dr. Daniel Souza Corrêa
Embrapa

Prof. Dr. Marcos Antônio Piza
UTFPR

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que me permitiu chegar até aqui por seu amor e misericórdia, me capacitando e guiando diariamente. A Ele toda honra, glória e poder!

Ao Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso pela orientação deste trabalho, por me aceitar em seu grupo e acreditar no meu trabalho;

Ao Dr. José Manoel Marconcini pela coorientação deste trabalho, por todo ensinamento, amizade e paciência em todos os momentos;

Ao Dr. Juliano Elvis de Oliveira pela ajuda na escolha do tema deste projeto e por todo apoio durante o seu desenvolvimento;

A Dra. Milene Mitsuyuki Foschini pela especial ajuda com as análises estatísticas;

Ao Dr. Gregory Glenn e Dr. Artur Klamczynski pela supervisão deste trabalho, amizade e apoio durante o período de estágio sanduíche no USDA;

Ao Dr. Roberto Avena pela amizade, conversas e ajuda com as análises de DVS;

A Dra. Delilah Wood e Dra. Tina Williams pela amizade, paciência e pelas análises de MEV e MET;

Ao Dr. Trung Cao, Dra. Colleen McMahan e Dr. Dirk Sikkema pela ajuda com os liofilizadores;

Ao grupo do USDA, em especial ao Dr. William Orts, Dra. Taha McHugh, Lorraine Brown, Dr. Bor-Sen Chiou, Dra. Cristina Bilbao-Sainz, Rachelle Woods, Judee Sharon, Andy Lam e Dra. Leyla Hathwaik por toda ajuda e amizade durante o período de estágio sanduíche;

Aos colegas de laboratório da Embrapa Instrumentação, em especial à Glaucia, Rafaela, Kelcilene, Carol, Adriana Campos, Alfredo, Vitor, Caio e Francys pela amizade e ajuda durante todos esses anos;

Aos colaboradores da Embrapa Instrumentação, em especial Adriana Thomazi, Silviane Hubinger, Alice Raabe, Viviane Soares e Luiz Mathêo pela ajuda com equipamentos, análises e procedimentos experimentais;

Aos colegas do PPG-CEM/UFSCar, em especial à Marcela, Talita, Beatriz, Nice, Lucas, André e Daniel pela amizade e por tornarem esses anos de doutorado mais leves e divertidos;

A minha família, em especial aos meus pais Osvaldo e Luiza, pelo apoio, compreensão e amor. Palavras não descrevem minha imensa gratidão. Infinitamente, obrigada!

Ao meu marido, amor e melhor amigo, Leonardo, que desde o começo desta jornada esteve ao meu lado me apoiando e encorajando, com seu amor, paciência e cuidado. Amo você!

E a todos que de alguma forma me ajudaram e apoiaram durante estes quatro anos de doutorado. Deus os abençoe ricamente!

RESUMO

A técnica de fiação por sopro em solução produz fibras em escala micro e nanométrica, formando filmes com elevada porosidade e área superficial. Modificações químicas ou a incorporação de nanoestruturas nestas fibras podem melhorar o desempenho destes filmes para diversas aplicações, como por exemplo, membranas, engenharia de tecidos e sensores. Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar filmes de poli(ácido láctico) (PLA) obtidos por fiação por sopro em solução reforçados com nanocristais de celulose (CNC). Primeiramente, avaliou-se diferentes solventes a fim de determinar as melhores condições de processamento e a viabilidade de uso do solvente dimetilcarbonato (DMC) na obtenção de filmes de PLA por fiação por sopro em solução. A concentração de polímero mostrou ser o parâmetro mais significativo que afeta o diâmetro das fibras e que o DMC possui vantagens sobre o 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) e o clorofórmio por ser menos tóxico, sendo, portanto, um solvente alternativo com preço acessível, utilizando um processo ambientalmente mais correto. Em seguida, foram extraídos os CNC a partir da polpa branqueada de eucalipto via hidrólise com ácido sulfúrico, os quais foram modificados quimicamente com anidrido maleico (CNC_{MA}). Então, foram obtidos filmes compósitos de PLA/CNC e PLA/CNC_{MA} por fiação por sopro em solução e os resultados indicaram que a adição dos nanocristais não alterou significativamente o diâmetro das fibras, embora observou-se uma tendência de redução nos diâmetros com o aumento da concentração dos nanocristais. Os resultados também indicaram que os nanocristais podem ter aumentado o grau de orientação das cadeias poliméricas do PLA e que os filmes compósitos apresentaram caráter mais hidrofílico quando comparados ao filme de PLA puro. Isto sugere que parte dos nanocristais possam estar na superfície das fibras, indicando que estes filmes compósitos são promissores para aplicação em membranas filtrantes e adsorventes.

Palavras-chave: fiação por sopro em solução; poli(ácido láctico); nanocristais de celulose.

STUDY OF POLY(LACTIC ACID) FILMS OBTAINED BY SOLUTION BLOW SPINNING REINFORCED WITH CELLULOSE NANOCRYSTALS

ABSTRACT

Solution blow spinning is a technique to produce micro- and nano-scale fibers, forming films with high porosity and surface area. Chemical modifications or the incorporation of nanostructures in these fibers can improve the performance of these films for various applications, such as membranes, tissue engineering and sensors. Therefore, the aim of this work was to study poly(lactic acid) (PLA) films obtained by solution blow spinning reinforced with cellulose nanocrystals (CNC). First, different solvents were evaluated in order to determine the best processing conditions and the feasibility of using the solvent dimethyl carbonate (DMC) in the production of PLA films by solution blow spinning. Polymer concentration showed to be the most significant parameter affecting fiber diameter and DMC presented advantages over 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFP) and chloroform due its less toxicity, and therefore, is an alternative solvent with an affordable price, using a more environmentally-friendly process. Subsequently, the CNCs were extracted from bleached eucalyptus kraft pulp by sulfuric acid hydrolysis, which were chemically modified with maleic anhydride (CNC_{MA}). Then, composite films of PLA/CNC and PLA/CNC_{MA} were obtained by solution blow spinning and the results indicated that the addition of nanocrystals did not significantly affected fiber diameters, although the fiber diameters tended to decrease with the increase of the nanocrystals concentration. The results also indicated that the nanocrystals may have increased the degree of PLA polymer chains orientation and that the composite films presented a more hydrophilic behavior when compared to the pure PLA film. It suggests that some of the nanocrystals may be on the surface of the fibers, indicating that these composite films are promising for filter and adsorbents membranes application.

Keywords: solution blow spinning; poly(lactic acid); cellulose nanocrystals.

PUBLICAÇÕES

Artigos em periódicos

PARIZE, D.D.S.; OLIVEIRA, J.E.; FOSCHINI, M.M.; MARCONCINI, J.M.; MATTOSO, L.H.C. Poly(lactic acid) fibers obtained by solution blow spinning: Effect of a greener solvent on the fiber diameter. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, p. 43379, 2016.

PARIZE, D.D.S.; OLIVEIRA, J.E.; FOSCHINI, M.M.; KLAMCZYNSKI, A.P.; GLENN, G.M.; MARCONCINI, J.M.; MATTOSO, L.H.C. Solution blow spinning: parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly(lactic acid)/dimethyl carbonate solutions. *Journal of Materials Science*, v. 51, p. 4627 – 4638, 2016.

Artigo submetido

PARIZE, D.D.S.; OLIVEIRA, J.E.; BUSTILLOS, R.J.A.; WOOD, D.; WILLIAMS, T.; KLAMCZYNSKI, A. P.; GLENN, G.M.; MARCONCINI, J.M.; MATTOSO, L.H.C. Solution blow spun nanocomposites of poly(lactic acid)/cellulose nanocrystals from Eucalyptus kraft pulp.

Trabalhos em congressos

PARIZE, D.D.S.; OLIVEIRA, J.E.; MARCONCINI, J.M.; MATTOSO, L.H.C. Avaliação morfológica de nanofibras de PLA obtidas por fiação por sopro em solução utilizando o solvente dimetilcarbonato. *VIII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio*. Embrapa Gado de Leite, Juiz de Fora/MG, 01 a 05 de setembro de 2014.

PARIZE, D.D.S.; OLIVEIRA, J.E.; FOSCHINI, M.M.; MARCONCINI, J.M.; MATTOSO, L.H.C. Effect of a greener solvent and process parameters on the average diameter of poly(lactic acid) fibers obtained by solution blow spinning. *International Conference and Exhibition on Biopolymers and Bioplastics*. OMICS, San Francisco/CA, 10 a 12 de agosto de 2015.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 Materiais poliméricos.....	5
2.2 Polímeros biodegradáveis.....	5
2.3 Fibras lignocelulósicas.....	9
2.3.1 Nanocristais de celulose.....	11
2.3.2 Eucalipto.....	12
2.3.3 Modificação química dos nanocristais de celulose.....	13
2.4 Nanocompósitos poliméricos.....	13
2.5 Fiação por sopro em solução.....	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1 Materiais.....	25
4.2 Métodos.....	27
4.2.1 Preparação das soluções poliméricas.....	27
4.2.2 Fiação por sopro em solução.....	28
4.2.3 Planejamento fatorial 3 ² : estudo com diferentes solventes.....	28
4.2.4 Planejamento fatorial Box-Behnken: estudo com o solvente DMC.....	29
4.2.5 Filme por evaporação de solvente.....	30
4.2.6 Extração dos nanocristais de celulose.....	30
4.2.7 Modificação química dos nanocristais de celulose.....	31
4.2.8 Técnicas de caracterização.....	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37

5.1	Estudo da obtenção de filmes de PLA utilizando diferentes solventes	37
5.2	Estudo da obtenção de filmes de PLA utilizando o solvente DMC	49
5.3	Estudo comparativo da obtenção de filmes de PLA pelos métodos de fiação por sopro em solução e evaporação de solvente	59
5.4	Obtenção e caracterização dos CNC e CNC _{MA}	64
5.5	Estudo da obtenção de filmes compósitos de PLA/CNC e PLA/CNC _{MA} ..	75
6	CONCLUSÕES	85
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
8	REFERÊNCIAS.....	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Sistemas poliméricos estudados por fiação por sopro em solução. 19	
Tabela 4.1 Características do PLA e dos solventes utilizados. 26	26
Tabela 4.2 Planejamento fatorial 3^2 para obtenção de filmes de PLA por fiação por sopro em solução utilizando diferentes solventes. 29	29
Tabela 4.3 Planejamento fatorial Box-Behnken para obtenção de filmes de PLA por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMC. 30	30
Tabela 5.1 Diâmetro médio (nm) das fibras de PLA obtidas por fiação por sopro em solução utilizando diferentes solventes e condições de processamento. ... 37	37
Tabela 5.2 Tensão superficial dos solventes e soluções poliméricas. 45	45
Tabela 5.3 Resultados do planejamento fatorial Box-Behnken: diâmetro médio, diâmetro mediano e desvio padrão das fibras de PLA obtidas por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMC. 54	54
Tabela 5.4 Dados das curvas do primeiro e segundo aquecimento de DSC dos filmes de PLA obtidos por fiação por sopro em solução (FSS) e por evaporação de solvente (ES), ambos utilizando o solvente DMC. 61	61
Tabela 5.5 Parâmetros cristalinos dos filmes de PLA por fiação por sopro em solução (FSS) e por evaporação de solvente (ES), ambos utilizando o solvente DMC. 63	63
Tabela 5.6 Parâmetros cristalinos da polpa de celulose, CNC e CNC _{MA} 72	72
Tabela 5.7 Dados obtidos das curvas de TGA da polpa de celulose, CNC e CNC _{MA} 74	74
Tabela 5.8 Tensão superficial das soluções de PLA com adição de nanocristais de celulose em diferentes concentrações. 76	76
Tabela 5.9 Diâmetro médio, diâmetro mediano e desvio padrão das fibras de PLA com adição de nanocristais de celulose em diferentes concentrações. 80	80
Tabela 5.10 Propriedades térmicas dos filmes de PLA obtidos por fiação por sopro em solução com diferentes concentrações de nanocristais. 83	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Fluxograma esquemático indicando as principais fontes de obtenção de polímeros biodegradáveis e alguns exemplos (Adaptado de [18]).	6
Figura 2.2 Estrutura química do a) L-ácido láctico e b) D-ácido láctico [24].	8
Figura 2.3 Rotas para a síntese do poli(ácido láctico) [26].	9
Figura 2.4 Estrutura da celobiose, unidade repetitiva da celulose, contendo duas moléculas de glicose unidas por ligações β -1,4-glicosídicas [33].	10
Figura 2.5 Figura esquemática mostrando os bocais utilizados na (a) eletrofiação e (b) fiação por sopro em solução [53].	16
Figura 2.6 Sistema para a fiação por sopro em solução [4].	17
Figura 4.1 Modificação química da celulose por reações de esterificação com anidrido maleico [89].	32
Figura 5.1 Micrografias de MEV dos filmes de PLA obtidos por fiação por sopro em solução utilizando diferentes solventes em diferentes concentrações: (a) 8, (b) 10 e (c) 12 % m/v de PLA. Em todas as micrografias foi utilizado pressão de ar de 0,4 MPa.	38
Figura 5.2 Superfícies de resposta dos diâmetros médios (nm) das fibras de PLA obtidas por fiação por sopro em solução utilizando diferentes condições de processo e solventes: (a) clorofórmio, (b) DMC e (c) HFIP (esquerda). Gráfico de caixas (direita): as linhas horizontais no meio das caixas correspondem aos valores medianos. As margens das caixas correspondem aos quartilhos de 25 % e 75 % e as barras externas correspondem aos valores máximos e mínimos obtidos.	41
Figura 5.3 Micrografias de MEV das fibras porosas obtidas por fiação por sopro em solução utilizando a combinação de 12 % m/v de PLA em clorofórmio e pressão do ar de 0,2 MPa.	43
Figura 5.4 Distribuição normal dos diâmetros das fibras de PLA obtidas por fiação por sopro em solução utilizando diferentes solventes e condições de processo.	44
Figura 5.5 Evaporação dos solventes clorofórmio (■), DMC (●) e HFIP (◆) em função do tempo (min) a 23 °C.	46

Figura 5.6 Viscosidade (η) e tensão de cisalhamento (τ) das soluções contendo 8 % m/v (■), 10 % m/v (●) e 12 % m/v (◆) de PLA em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) a 25 °C utilizando diferentes solventes: (a) clorofórmio, (b) DMC e (c) HFIP.	47
Figura 5.7 Círculo de solubilidade bidimensional para o PLA.....	48
Figura 5.8 Viscosidade (η) em função da concentração de PLA nas soluções em DMC quando submetidas a uma taxa de cisalhamento fixa de 1 s ⁻¹ a 25 °C. Regimes de diluição: (a) diluído (2 - 7 % m/v de PLA); (b) semidiluído (8 - 10 % m/v de PLA) e (c) concentrado (11 - 15 % m/v de PLA).....	50
Figura 5.9 Viscosidade (η) e tensão de cisalhamento (τ) das soluções com 8 % m/v (■), 10 % m/v (●) e 12 % m/v (◆) de PLA em DMC em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) a 25 °C.....	51
Figura 5.10 Micrografias de MEV dos filmes de PLA dos experimentos do planejamento fatorial BBD (ordem padrão) obtidos por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMC. As condições de processamento de cada experimento e os diâmetros estão descritos na Tabela 5.3.	53
Figura 5.11 Gráfico de caixas dos diâmetros das fibras de PLA dos experimentos do planejamento fatorial BBD (ordem padrão) obtidos por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMC: as linhas horizontais no meio de cada caixa mostram os valores medianos. As margens das caixas representam os quartilhos de 25 % e 75 % e as barras externas correspondem aos valores máximos e mínimos obtidos.	55
Figura 5.12 Distribuição normal dos diâmetros das fibras de PLA dos experimentos do planejamento fatorial BBD (ordem padrão) obtidos por fiação por sopro em solução.	56
Figura 5.13 Superfície de resposta do diâmetro mediano das fibras (nm) em função da concentração de PLA (% m/v) e pressão do ar (psi), em diferentes taxas de alimentação: (a) 20 $\mu\text{L min}^{-1}$, (b) 35 $\mu\text{L min}^{-1}$ e (c) 50 $\mu\text{L min}^{-1}$	58
Figura 5.14 Curvas de DSC (primeiro e segundo aquecimento) dos filmes de PLA obtidos por fiação por sopro em solução (FSS) e por evaporação de solvente (ES), ambos utilizando o solvente DMC.	60

Figura 5.15 Curvas de TG dos filmes de PLA obtidos por fiação por sopro em solução (FSS) e por evaporação de solvente (ES), ambos utilizando o solvente DMC. Atmosfera: ar sintético.	62
Figura 5.16 Difractogramas de raios-X dos filmes de PLA obtidos por fiação por sopro em solução (FSS) e por evaporação de solvente (ES), ambos utilizando o solvente DMC.....	63
Figura 5.17 Micrografias obtidas por MET dos nanocristais de celulose (CNC) extraídos da polpa branqueada de eucalipto via hidrólise ácida com ácido sulfúrico em diferentes ampliações.	64
Figura 5.18 Espectros de FTIR da polpa de celulose, CNC e CNC _{MA}	66
Figura 5.19 Resultados da análise de potencial zeta da polpa de celulose, CNC e CNC _{MA}	68
Figura 5.20 Espectros de EDS das amostras de polpa de celulose, CNC e CNC _{MA}	68
Figura 5.21 Isotermas dos ciclos de adsorção (●) e dessorção (□) de vapor de água das amostras de (a) polpa de celulose, (b) CNC e (c) CNC _{MA} , e (d) curvas de histerese (◆) das amostras.....	70
Figura 5.22 Difractogramas de raios-X da polpa de celulose, CNC e CNC _{MA} . ..	71
Figura 5.23 Curvas de TG das amostras de polpa de celulose, CNC e CNC _{MA} : (a) perda de massa e (b) primeira derivada da curva de perda de massa (DTG). Atmosfera: ar sintético.	73
Figura 5.24 Viscosidade (η) e tensão de cisalhamento (τ) das soluções de PLA (●) e com 0,1, 1,0 e 3,0 % m/v de CNC (■) e CNC _{MA} (Δ) em DMC em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) a 25 °C.....	75
Figura 5.25 Curvas de evaporação de solvente das soluções de PLA em DMC contendo 0 % m/v (\blacktriangle), 0,1 % m/v (\blacksquare), 1,0 % m/v (●) e 3,0 % m/v (◆) de CNC e CNC _{MA} em função do tempo (min) a 23 °C.	77
Figura 5.27 Micrografias obtidas por MEV em diferentes ampliações dos filmes de PLA com adição de nanocristais de celulose em diferentes concentrações.	79
Figura 5.28 Gráfico de caixas dos diâmetros das fibras de PLA com adição de nanocristais de celulose: as linhas horizontais no meio de cada caixa mostram	

os valores medianos. As margens das caixas representam os quartilhos de 25 % e 75 % e as barras externas correspondem aos valores máximos e mínimos obtidos.	80
Figura 5.29 Distribuição normal dos diâmetros das fibras dos filmes de PLA, PLA/CNC e PLA/CNC _{MA} obtidos por fiação por sopro em solução.	81
Figura 5.30 Isotermas de adsorção (●) e dessorção (□) de vapor de água (DVS) dos filmes obtidos por fiação por sopro em solução de (a) PLA, (b) PLA/CNC 3,0 % m/v, (c) PLA/CNC _{MA} 3,0 % m/v e (d) curvas de histerese (◆) das amostras.	82

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

AC	acetato de celulose
ANOVA	análise de variância
ARS	<i>Agricultural Research Service</i>
BBD	planejamento fatorial Box-Behnken
BET	Brunauer, Emmett e Teller
C ₄ H ₄ O ₄	ácido maleico
CA	mistura dos solventes clorofórmio e acetona
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	nitrato de cálcio tetra hidratado
CHOS	análise elementar: carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre
CNC	nanocristais de celulose
CNC _{MA}	nanocristais de celulose modificados com anidrido maleico
CO ₂	dióxido de carbono
d	espaço entre os planos cristalinos
D	tamanho do cristalito
DMC	dimetilcarbonato
DMF	dimetilformamida
DRX	difração de raios-X
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DTG	primeira derivada da curva de perda de massa
DVS	sorção dinâmica de vapor
EDS	espectroscopia de energia dispersiva
ES	evaporação de solvente
FSS	fiação por sopro em solução
FTIR	espectroscopia na região do infravermelho
FWHM	largura a meia altura do pico de difração de raios-X
G'	módulo de armazenamento ou elástico
G''	módulo de perda ou viscoso
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
HFIP	1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol
HSP	parâmetros de solubilidade de Hansen

k	constante de Scherrer
L/D	razão de aspecto comprimento/diâmetro
MA	anidrido maleico
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
M_w	massa molecular ponderal média
MWCNT	nanotubos de carbono de parede múltipla
PAA	poli(ácido acrílico)
PAN	poliacrilonitrila
PANI	polianilina
PBAT	poli(adipato-co-tereftalato de butileno)
PC	policarbonato
PCL	poli(ϵ -caprolactona)
PDLA	poli(D-ácido lático)
PDLLA	poli(D,L-ácido lático)
PE	polietileno
PEA	poliesteramidas
PEO	poli(óxido de etileno)
PHA	poli(α -hidroxialcanoato)
PHB	poli(hidroxibutirato)
PHBV	poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)
PLA	poli(ácido lático)
PLGA	poli(L-ácido lático-co-ácido glicólico)
PLLA	poli(L-ácido lático)
PMMA	poli(metacrilato de metila)
PS	poliestireno
PVA	poli(álcool vinílico)
PVC	poli(cloreto de vinila)
ROP	polimerização por abertura de anel
RSM	metodologia de superfície de resposta
T	temperatura
T_c	temperatura de cristalização

TFE	2,2,2-trifluoretanol
T_g	temperatura de transição vítrea
TG	termogravimetria
THF	tetrahidrofurano
T_m	temperatura de fusão
T_{onset}	temperatura de início de perda de massa
T_{peak}	temperatura na qual a taxa de perda de massa é máxima
TPS	amido termoplástico
UR	umidade relativa
USDA	<i>United States Department of Agriculture</i>
VOC	composto orgânico volátil
WRRC	<i>Western Regional Research Center</i>
α	nível de significância
β	FWHM em radianos
$\dot{\gamma}$	taxa de cisalhamento
δ_d	componente de dispersão (HSP)
δ_h	componente de ligação de hidrogênio (HSP)
δ_p	componente de polaridade (HSP)
ΔH_c	entalpia de cristalização
ΔH_m	entalpia de fusão
ΔH_m^0	entalpia de fusão baseada no polímero 100 % cristalino
Δ_m	variação de massa
η	viscosidade
η^*	viscosidade complexa
θ	ângulo de difração
λ	comprimento de onda
τ	tensão de cisalhamento
χ_c	grau de cristalinidade
ω	frequência angular

1 INTRODUÇÃO

A substituição dos polímeros sintéticos tradicionais por polímeros biodegradáveis tem atraído a atenção de pesquisadores por ser uma das alternativas para reduzir problemas ambientais. De modo geral, os polímeros sintéticos são materiais de rápida descartabilidade e de baixas taxas de degradação, e seu acúmulo gera grandes volumes, reduzindo a vida útil de aterros sanitários e também prejudicando sistemas de drenagem pluvial [1]. Dentre os polímeros biodegradáveis, destaca-se o poli(ácido láctico) (PLA), comercializado em nível mundial, podendo ser utilizado em diversas aplicações como embalagens [2], peças para aplicações biomédicas [3], além de poder ser fiado para utilização em suturas e para produção de filmes não tecidos [4–6].

Na busca por novos materiais poliméricos com propriedades diferenciadas para novas aplicações, surgem os nanocompósitos que possuem a vantagem de se obter uma grande alteração das propriedades do material com a adição de apenas pequenas quantidades do nanoreforço, devido a sua elevada área superficial [7]. Vários tipos de reforços vêm sendo utilizados em nanocompósitos de matriz polimérica, dentre estes os nanocristais de celulose (CNC, do inglês *cellulose nanocrystals*). Os CNC são nanopartículas altamente cristalinas e podem ser extraídos a partir de fibras lignocelulósicas de diversas fontes, as quais são constituídas principalmente por celulose, lignina e hemicelulose [8,9]. Além de reforço mecânico em matrizes poliméricas devido ao seu elevado módulo elástico e resistência mecânica [10], os CNC têm sido cada vez mais estudados como reforço em compósitos poliméricos por serem biodegradáveis, biocompatíveis e por sua capacidade de reagir e modificar quimicamente sua superfície, gerando novas funcionalidades [11]. Por estas características de superfície e pela melhoria das propriedades de adsorção decorrentes da incorporação de grupos superficiais específicos, materiais lignocelulósicos vêm sendo também estudados como materiais adsorventes de metais pesados e compostos orgânicos em águas contaminadas [12].

Nanocompósitos poliméricos podem ser obtidos por diversas técnicas de processamento, como por exemplo, injeção, extrusão, evaporação de solvente

e técnicas de fiação para produção de fibras e filmes não tecidos [7]. Dentre as técnicas de fiação, a eletrofiação (*electrospinning*) é uma das mais estudadas atualmente por produzir fibras de menor diâmetro quando comparada a outras técnicas [4]. Entretanto, apesar de ser considerada a técnica com maior potencial para a produção em grande escala, sua maior limitação está na restrição dos solventes, além da necessidade do uso de uma fonte de alta tensão. Sendo assim, a técnica de fiação por sopro em solução (*solution blow spinning*) foi desenvolvida [4,13] com o objetivo de produzir fibras poliméricas sem a necessidade de se utilizar fontes de alta tensão, tornando virtualmente possível utilizar qualquer superfície como coletora, somado ao fato de poder utilizar uma gama maior de solventes. A técnica de fiação por sopro em solução consiste em utilizar um bocal concêntrico no qual a solução polimérica e o ar pressurizado são ejetados simultaneamente em direção a um coletor. Neste trajeto, o ar pressurizado promove um estiramento da solução polimérica e o solvente é evaporado, formando assim fibras poliméricas que se arranjam na forma de um filme não tecido [4]. A fiação por sopro em solução, portanto, configura-se em uma técnica mais simples e de menor custo, além de indicar produzir fibras com maior eficiência, quando comparada à eletrofiação. Dentre as possíveis aplicações para filmes não tecidos, podem-se citar sensores e biossensores, suporte para crescimento celular na engenharia de tecidos, liberação controlada de fármacos, nanocompósitos, membranas filtrantes e adsorventes, entre outras [14].

Os estudos utilizando a técnica de fiação por sopro em solução demonstraram que os diâmetros das fibras obtidos são da mesma ordem de grandeza das fibras obtidas por eletrofiação, variando entre 40 nm e 2 μm [4] com diâmetros médios entre 100 a 500 nm [15]. Filmes de PLA, poliestireno (PS), poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e poli(óxido de etileno) (PEO), por exemplo, já foram obtidos por fiação por sopro em solução utilizando diferentes solventes, porém não há registros na literatura sobre estudos utilizando sistemas de PLA com o solvente dimetilcarbonato (DMC), que é ambientalmente mais amigável. Também não há registro na literatura de filmes de PLA reforçados com CNC

obtidos por fiação por sopro em solução, os quais podem resultar em compósitos com propriedades diferenciadas de interesse industrial e tecnológico.

Neste contexto, este projeto teve como objetivo principal estudar a produção de filmes de PLA obtidos por fiação por sopro em solução reforçados com nanocristais de celulose, com a finalidade de produzir um material compósito capaz de remover/adsorver contaminantes em tratamento de águas residuais, como por exemplo, pesticidas e metais pesados. Para isso, primeiramente filmes de PLA foram produzidos utilizando diferentes solventes, a fim de verificar as melhores condições de processamento e a viabilidade de uso do solvente dimetilcarbonato (DMC). Em seguida, foram extraídos nanocristais de celulose (CNC) a partir da polpa branqueada de eucalipto por hidrólise ácida com ácido sulfúrico, os quais foram modificados quimicamente com anidrido maleico (CNC_{MA}), a fim de incorporar grupos funcionais na superfície dos CNC que possam melhorar a dispersão na matriz polimérica e também atuar como sítios de adsorção. Estes nanocristais (CNC e CNC_{MA}) foram então utilizados para obtenção de filmes compósitos de PLA por fiação por sopro em solução utilizando as condições de processamento determinadas em etapa prévia, a fim de estudar a influência das nanoestruturas no processo de obtenção de filmes de PLA por fiação por sopro em solução e também nas propriedades morfológicas e térmicas dos nanocompósitos. Este projeto foi desenvolvido em parceria com a Embrapa Instrumentação (São Carlos, SP, Brasil) e o grupo de pesquisa do *Western Regional Research Center (WRRC)*, pertencente ao *Agricultural Research Service (ARS)*, órgão de pesquisa do *United States Department of Agriculture (USDA)*, local onde foi realizado estágio de doutorado sanduíche.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Materiais poliméricos

Polímeros são compostos orgânicos quimicamente baseados em carbono, hidrogênio e outros elementos não metálicos como oxigênio, nitrogênio e silício. Além disso, possuem estruturas moleculares grandes, chamadas de macromoléculas, com cadeia principal composta principalmente por átomos de carbono unidos por ligações covalentes. Estas macromoléculas são formadas pela união de várias unidades repetitivas, também conhecidas como meros (originário do grego que significa “parte”), as quais são formadas a partir de monômeros, moléculas que dão origem ao polímero (que no grego significa “muitos meros”) [16]. Para que ocorra a reação de polimerização, os monômeros precisam possuir grupos funcionais reativos ou ligações insaturadas capazes de reagirem e formarem ligações necessárias entre as unidades repetitivas, dando origem ao polímero [17].

As propriedades dos polímeros dependem de diversos fatores como natureza química da unidade repetitiva, massa molar, estrutura molecular (linear, ramificada, retificada ou em rede), cristalinidade (amorfo ou semi-cristalino), entre outros. De modo geral, os polímeros são dúcteis e flexíveis, relativamente inertes quimicamente e possuem baixa condutividade elétrica [16]. Existem diversos tipos de polímeros e dentre estes são exemplos o polietileno (PE), o poli (cloreto de vinila) (PVC), policarbonato (PC) e a borracha de silicone. Neste trabalho, utilizou-se o poli(ácido láctico) (PLA), um poliéster termoplástico alifático, biodegradável, compostável e biocompatível, o qual será apresentado com mais detalhes na próxima seção.

2.2 Polímeros biodegradáveis

Polímeros biodegradáveis são aqueles cuja degradação ocorre devido à ação de microrganismos, tais como bactérias, fungos e algas. De acordo com a

norma ASTM D6400-12, um polímero para ser classificado como biodegradável deve satisfazer uma taxa de conversão do carbono inicial da biomassa em dióxido de carbono (CO₂) maior ou igual a 90 % quando submetido a condições controladas estabelecidas pela norma, após 180 dias de teste. A Figura 2.1 apresenta um fluxograma indicando as diferentes fontes de obtenção de polímeros biodegradáveis e alguns exemplos. Dentre os polímeros biodegradáveis, existem aqueles obtidos de fontes renováveis (a partir da biomassa, sintetizados por microrganismos e por monômeros obtidos de fontes renováveis), como por exemplo, o amido termoplástico (TPS), os poli(α -hidroxialcanoatos) (PHAs) e o poli(ácido láctico) (PLA); e aqueles obtidos de monômeros de origem petroquímica, como a poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e o poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) [18].

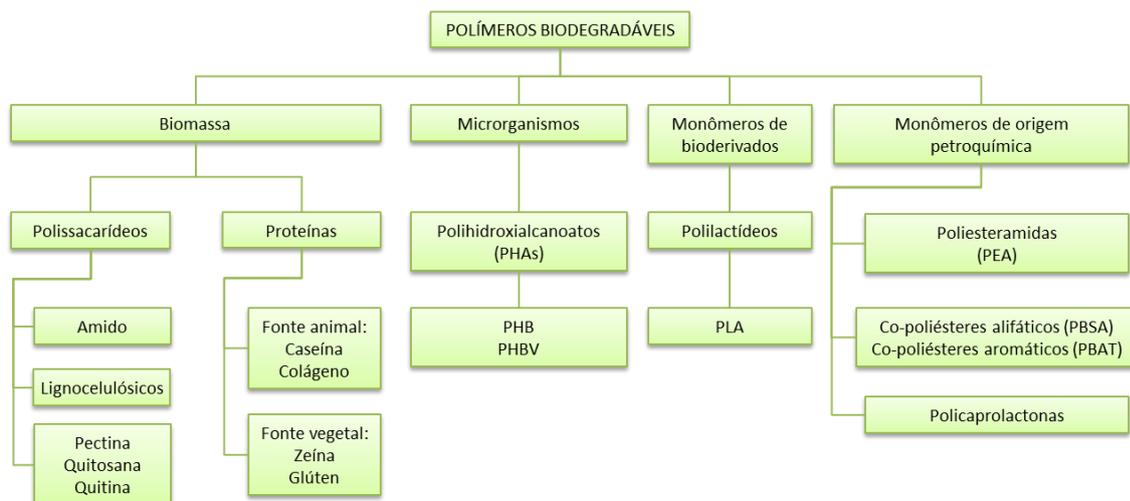


Figura 2.1 Fluxograma esquemático indicando as principais fontes de obtenção de polímeros biodegradáveis e alguns exemplos (Adaptado de [18]).

Alguns polímeros biodegradáveis possuem propriedades comparáveis aos não biodegradáveis e por esta razão, a taxa de crescimento anual de vendas de polímeros biodegradáveis é crescente, aumentando significativamente o mercado para estes produtos. No entanto, algumas das suas propriedades, tais como resistência ao impacto, baixa viscosidade, alta permeabilidade a gás e baixa estabilidade térmica, restringe a utilização destes polímeros em uma gama

de aplicações [19]. Alguns exemplos de aplicações são: embalagens para produtos alimentícios e de higiene, encapsulamento de sementes, liberação controlada de fármacos e defensivos agrícolas, tubetes para produção de mudas, sacolas, cápsulas para medicamentos, próteses e implantes reabsorvíveis, suporte para crescimento celular, entre outras [20].

Para a utilização de polímeros biodegradáveis industrialmente na produção de bens de consumo se faz necessário reunir simultaneamente as características de biodegradabilidade do polímero com uma boa processabilidade, além de se obter um custo competitivo em relação aos polímeros convencionais [21]. Um destes polímeros que vêm sendo utilizado industrialmente é o poli(ácido láctico) (PLA). O PLA é um poliéster termoplástico alifático, biodegradável, compostável e biocompatível, produzido a partir de fontes renováveis, o qual pertence à família dos α -hidroxiácidos e são sintetizados pela polimerização do ácido láctico [5,22,23]. O ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanóico) pode ser produzido tanto por síntese química como por fermentação microbiana, sendo que a maior parte do ácido láctico comercial é realizada por fermentação bacteriana, sendo facilmente obtido pelo cultivo de *Lactobacillus* utilizando matérias-primas de baixo custo, como milho, melão de beterraba, cana de açúcar, batata e outras biomassas [24].

Devido à quiralidade do carbono α do ácido láctico, é possível a síntese química de compostos enantioméricos, levógero (L-) e dextrógero (D-) rotatórios, dando origem a polímeros com propriedades distintas, sendo estes o poli(L-ácido láctico) (PLLA) e o poli(D-ácido láctico) (PDLA), os quais são imagens especulares um do outro e opticamente ativos, bem como o poli(D,L-ácido láctico) (PDLLA), opticamente inativo (Figura 2.2). A síntese química geralmente produz misturas racêmicas (PLLA + PDLA), porém a síntese bioquímica produz o isômero opticamente puro [22]. Devido à distribuição aleatória das unidades L- e D- na cadeia polimérica, o polímero racêmico não possui domínios cristalinos (amorfo) e possui propriedades mecânicas inferiores quando comparado aos polímeros semicristalinos PLLA ou PDLA, os quais possuem propriedades físicas e químicas similares, diferindo apenas pelo seu efeito na luz polarizada [25].

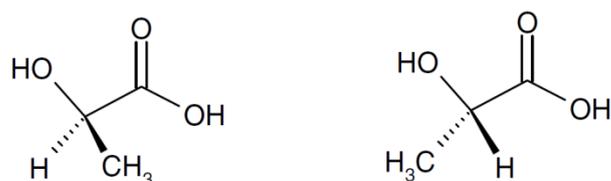


Figura 2.2 Estrutura química do a) L-ácido láctico e b) D-ácido láctico [24].

A Figura 2.3 mostra as possíveis rotas para a síntese do PLA, sendo estas pela policondensação direta do ácido láctico ou do lactídeo (diéster cíclico do ácido láctico) com a formação de água como subproduto; por condensação direta do ácido láctico, que apesar de ser a rota de menor custo, produz um polímero de baixa massa molar, vítreo e frágil, inapropriado para algumas aplicações, tornando necessário o uso de agentes de acoplamento externos para aumentar sua massa molar; pela polimerização por abertura de anel (ROP) do lactídeo, podendo ser realizada no estado fundido ou em solução utilizando um iniciador que permite a obtenção de um polímero com alta massa molar; e por condensação azeotrópica produzindo PLA de alta massa molar [22,26]. O PLA de alta massa molar é um polímero termoplástico com coloração clara, brilhante, duro e com propriedades similares ao poliestireno. O PLA amorfo é solúvel em alguns solventes orgânicos como o tetrahidrofurano (THF), solventes clorados, benzeno, acetonitrila e dioxano. Já o cristalino, é solúvel em solventes clorados e benzeno em altas temperaturas [22].

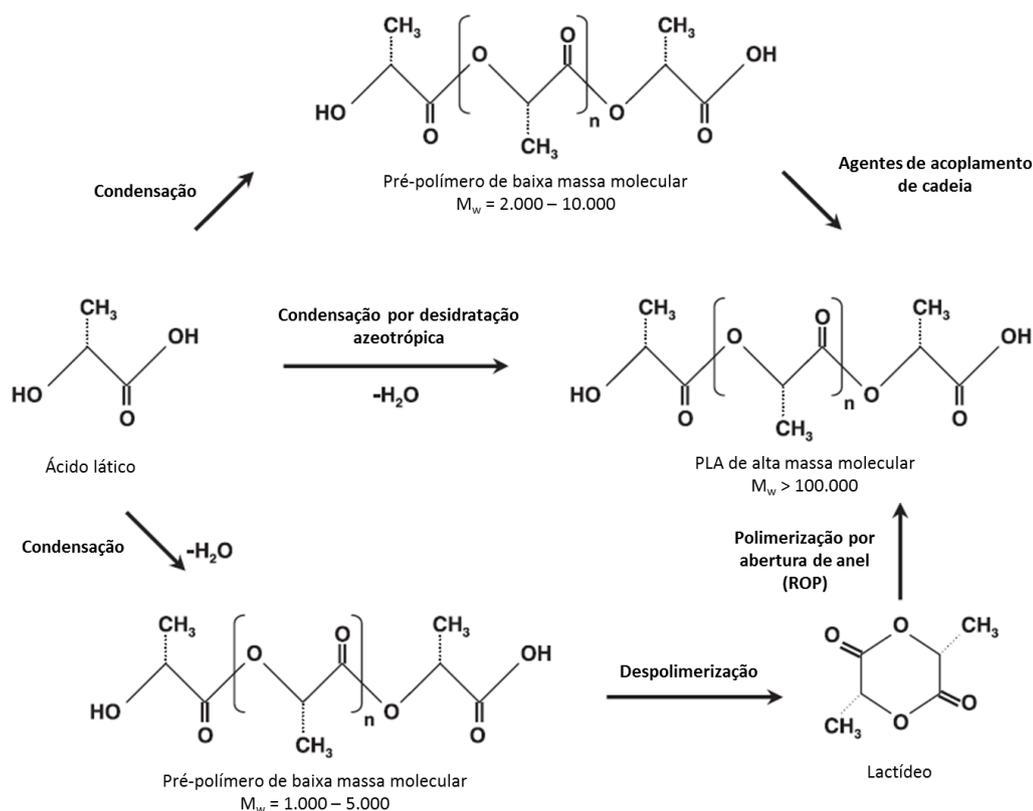


Figura 2.3 Rotas para a síntese do poli(ácido láctico) [26].

O PLA é produzido em escala comercial e pode ser utilizado em diversas aplicações como utensílios domésticos e embalagens [2,27], peças para aplicações biomédicas, como implantes reabsorvíveis e suportes para crescimento celular na engenharia de tecidos [3], microesferas para liberação controlada de fármacos, pesticidas e fertilizantes [24], além de poder ser fiado para utilização em suturas e para produção de filmes não tecidos [4,5,23].

2.3 Fibras lignocelulósicas

Fibras lignocelulósicas são fibras naturais de origem vegetal, formadas basicamente por microfibrilas de celulose conectadas por uma matriz de lignina e hemiceluloses (polioses), contendo também pectina e extrativos (gorduras, proteínas e sais inorgânicos) em menor quantidade, formando assim materiais compósitos naturais complexos [28,29]. Além de aspectos estruturais, as

propriedades destas fibras podem variar significativamente dentro de uma mesma espécie, dependendo do local em que são coletadas (caule, folhas, fruto), da idade da planta, da qualidade do solo e das condições climáticas onde foi cultivada, pois possuem microestrutura heterogênea e sofrem influência do meio. Por serem de origem natural, não é possível obter fibras lignocelulósicas livres de defeitos, porém a quantidade e a distribuição destes defeitos e imperfeições são determinantes nas suas propriedades finais [30].

A celulose é o componente de maior proporção nas fibras lignocelulósicas, responsável pela resistência, rigidez e estabilidade estrutural das fibras, devido a sua elevada cristalinidade e ao seu alto grau de polimerização [31]. A celulose é um biopolímero linear formado por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas, conhecida como celobiose, e contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular (Figura 2.4) [8]. Devido a essas ligações de hidrogênio, há uma forte tendência de formar cristais que tornam a celulose completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos [28,32].

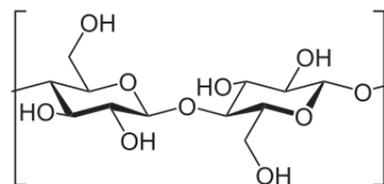


Figura 2.4 Estrutura da celobiose, unidade repetitiva da celulose, contendo duas moléculas de glicose unidas por ligações β -1,4-glicosídicas [33].

A lignina é o segundo maior constituinte em massa das fibras lignocelulósicas. É um material hidrofóbico, amorfo e com elevada massa molar, formado por um sistema altamente reticulado de unidades de fenilpropanóis (monômeros), podendo ser classificada como um polifenol. A lignina atua como um ligante químico entre as microfibrilas de celulose, sendo que esta força de adesão é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e da celulose e hemicelulose [31,32]. As hemiceluloses, ou polioses,

consistem em um grupo de polissacarídeos de cadeia ramificada e são responsáveis pela flexibilidade das plantas, atuando como agente de ligação entre a celulose e a lignina [34]. As hemiceluloses são solúveis em soluções alcalinas e são facilmente hidrolisadas por ácidos [34,35].

2.3.1 Nanocristais de celulose

Os nanocristais de celulose (CNC) são nanopartículas altamente cristalinas e podem ser extraídos a partir de diferentes fontes de fibras lignocelulósicas por diferentes métodos [9]. Os CNC possuem formato acicular (agulha), com comprimento médio variando de 100 nm a alguns micrômetros e diâmetro entre 5 e 15 nm [10,36], dependendo da sua fonte de obtenção e condições do processo de extração. A extração dos CNC baseia-se no fato de que, ao longo das microfibrilas de celulose, existem tanto regiões amorfas (geradas por imperfeições que surgem de deslocamentos na interface dos domínios cristalinos) como regiões cristalinas. Estas imperfeições fazem com que as microfibrilas de celulose fiquem mais susceptíveis a hidrólise ácida, por exemplo, e sejam mais facilmente clivadas em fragmentos menores altamente cristalinos, os CNC [36,37]. Além da hidrólise ácida, os CNC podem ser obtidos através da combinação de cisalhamento mecânico com hidrólise enzimática. Atualmente, a hidrólise ácida é a rota mais utilizada para sua obtenção [37,38].

Nanocristais de celulose extraídos por hidrólise de ácido sulfúrico sofrem modificações químicas superficiais, a qual ocorre pela substituição de parte dos grupos hidroxila presentes na celulose por grupos éster sulfato. Esta modificação favorece a dispersão dos CNC na maioria dos solventes orgânicos devido a presença de cargas superficiais. Entretanto, quando o ácido clorídrico é utilizado para realizar a hidrólise ácida, não ocorre modificações superficiais e nenhuma carga é formada, dificultando sua dispersão e aumentando sua aglomeração devido à forte atração entre eles (ligações de hidrogênio). Outra diferença está na redução da estabilidade térmica dos nanocristais obtidos por hidrólise de ácido sulfúrico quando comparados aos obtidos por hidrólise com ácido

clorídrico, em que as temperaturas de início de degradação termo-oxidativa foram significativamente reduzidas [39–41].

2.3.2 Eucalipto

O eucalipto tem sido extensivamente utilizado em plantios florestais devido as suas características de rápido crescimento, produtividade, ampla diversidade de espécies, grande capacidade de adaptação e por ter diferentes aplicações. O gênero *Eucalyptus* é originário da Austrália e da Indonésia e pertence à família das Mirtáceas, possuindo mais de 600 espécies. No Brasil, a produtividade do eucalipto foi alavancada devido ao melhoramento genético por métodos de clonagem e de produção de híbridos, como por exemplo, o híbrido entre *E. grandis* e *E. urophylla* e também pela grande disponibilidade de terras e condições climáticas que favorecem seu o desenvolvimento [42].

A madeira de eucalipto é a fonte dominante de matéria-prima para a indústria de celulose e papel no Brasil. De acordo com relatório da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ), foram produzidos no Brasil cerca de 17,4 milhões de toneladas de celulose e cerca de 10,4 milhões de toneladas de papel em 2015 [43]. Dentre as polpas produzidas no Brasil, a polpa branqueada de eucalipto é a mais abundante e, em diversos países, vem aumentando sua disponibilidade. De modo geral, a polpa de eucalipto apresenta fibras mais curtas e maior teor de hemiceluloses do que a polpa de *Pinus*, o que facilita sua desintegração e reduz a energia no processo [44]. De acordo com Iwamoto e colaboradores (2008) [45], maiores teores de hemiceluloses facilitam o desfibrilamento durante o tratamento mecânico da polpa. Essas vantagens indicam uma favorável condição de produção de nanofibras e nanocristais de celulose a partir da polpa de celulose de eucalipto [44].

2.3.3 Modificação química dos nanocristais de celulose

Modificações químicas são aquelas em que se utiliza alguma substância química para modificar a superfície dos nanocristais e/ou a matriz polimérica, através da incorporação de grupos funcionais específicos [46]. Em nanocompósitos poliméricos, as modificações químicas são realizadas a fim de melhorar a interação na região de interface polímero/nanocristais e proporcionar melhor transferência de carga. Os nanocristais de celulose possuem grupos hidroxila na superfície, o que os tornam polares e incompatíveis com diversas matrizes olefinicas apolares, como o polietileno e o polipropileno, por exemplo. Outra vantagem em promover modificações químicas é minimizar o carácter hidrofílico dos nanocristais de celulose e reduzir à absorção de umidade [47].

Vários tipos de modificação química em fibras lignocelulósicas já foram estudados, os quais se destacam a mercerização, o tratamento com ácidos, com grupos silano, acetil, isocianato, permanganato, peróxido e anidrido maleico [48]. Os nanocristais de celulose possuem elevada área superficial, o que os tornam bastante reativos e passivos de serem funcionalizados. A escolha do tipo de modificação química a ser realizada depende da aplicação a que se destina, uma vez que a incorporação de grupos funcionais na superfície modifica significativamente as propriedades e o modo como os nanocristais interagem com o meio [37].

2.4 Nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos poliméricos são materiais obtidos pela mistura racional de uma matriz polimérica com um nanopartícula, sendo estes insolúveis entre si formando fases distintas e uma interface bem definida. Entende-se por nanoreforço aquele que possui pelo menos uma das dimensões com até 100 nm. Grande parte das propriedades finais dos nanocompósitos está diretamente relacionada com a interação entre a matriz e a nanopartícula, pois é nesta região de interface que ocorre a transferência de propriedades [49]. Outro fator

determinante é a dispersão da nanopartícula na matriz polimérica, pois a formação de aglomerados pode atuar como pontos de concentração de tensão, reduzindo a resistência mecânica do material compósito. A grande vantagem em se utilizar partículas em escala nanométrica é obter uma grande alteração nas propriedades do material com a adição de pequenas quantidades da nanopartícula, devido à sua elevada área superficial. Porém, esta elevada área superficial também favorece a formação de aglomerados, fazendo com que sua dispersão se torne um desafio [50].

Os nanocristais de celulose (CNC) se destacam como reforço em nanocompósitos poliméricos, pois além de possuírem elevada resistência mecânica e módulo de elasticidade, são obtidos de fontes renováveis, biodegradáveis e biocompatíveis, além de serem passíveis de modificação química através da substituição dos grupos hidroxila superficiais por grupos funcionais específicos [11]. Como citado anteriormente, estas modificações podem melhorar a interação com a matriz polimérica [10]. Por serem de natureza hidrofílica, os CNC são difíceis de dispersar em matrizes poliméricas hidrofóbicas e também em solventes apolares [7]. Uma das estratégias para dispersar os nanocristais é utilizar solventes orgânicos para a formação de uma suspensão e então posterior dispersão no polímero que se deseja [37]. Outro motivo pelo qual os CNC têm sido utilizados na produção de nanocompósitos poliméricos se dá pelo fato de que as modificações químicas podem melhorar as propriedades de adsorção dos CNC, uma vez que os grupos funcionais podem atuar como sítios específicos de adsorção de metais pesados e compostos orgânicos em águas contaminadas, por exemplo [12].

2.5 Fiação por sopro em solução

Filmes poliméricos podem ser obtidos a partir de várias técnicas, como por exemplo, fusão, evaporação de solvente e técnicas de fiação, os quais podem ser porosos ou densos. Dependendo das características desejadas e da aplicação a que se destina, pode-se escolher a melhor técnica e o material mais

adequado para sua obtenção. As técnicas de fiação existentes são a fiação por fusão (*melt spinning*), fiação por solução (*solution spinning*), fiação por sopro de ar quente (*melt blowing*), eletrofiação (*electrospinning*) e a fiação por sopro em solução (*solution blow spinning*), recentemente desenvolvida [4,13].

Dentre estas técnicas, a eletrofiação é atualmente a mais estudada devido a sua capacidade de produzir fibras poliméricas de pequenos diâmetros (escala micro e nanométrica) e com baixa variabilidade de diâmetros (baixo desvio padrão) [15]. No processo de eletrofiação, uma elevada tensão elétrica é aplicada a um polímero no estado fluido (fundido ou em solução), induzindo a formação de cargas nas partículas deste fluido, criando assim uma força repulsiva. A uma determinada voltagem crítica, esta força repulsiva supera a tensão superficial do fluido polimérico e um jato é formado a partir da gota de fluido na ponta do bocal, formando primeiramente o cone de Taylor. Este jato carregado é então conduzido para uma região de menor potencial, que na maioria dos casos é um coletor aterrado (Figura 2.5a) [51,52]. A elevada razão superfície/volume do jato favorece a rápida evaporação do solvente durante a aceleração do jato em direção a região de menor potencial e emaranhamento das cadeias poliméricas impedem que o jato se rompa, formando fibras de pequenos diâmetros que podem ser coletadas na forma de fibras e filmes não tecido [15,52].

Apesar da eletrofiação ser considerada a técnica com maior potencial para produção de nanofibras em escala comercial, a baixa eficiência de produção de fibras e a restrição do uso de alguns solventes devido as suas constantes dielétricas são consideradas suas maiores limitações. Neste contexto, a técnica de fiação por sopro em solução foi desenvolvida como um método alternativo à eletrofiação para produzir fibras de diâmetros na escala micro e nanométrica, sem a utilização de fontes de alta tensão [4,14]. A técnica uniu elementos da eletrofiação e da fiação por sopro de ar quente e consiste em utilizar um bocal concêntrico em que a solução polimérica é bombeada pelo bocal interno e o ar pressurizado pelo bocal externo simultaneamente (Figura 2.5b). Quando a força da tensão superficial da solução polimérica é superada pelas forças aerodinâmicas provenientes do ar pressurizado, fluxos de arraste

são gerados e forma-se um cone de solução, semelhante ao cone de Taylor observado na eletrofiação. Em seguida, a solução polimérica é lançada em direção a um coletor (que pode ser qualquer superfície) e durante este trajeto, o solvente é evaporado, formando fibras que se arranjam na forma de um filme não tecido [4].

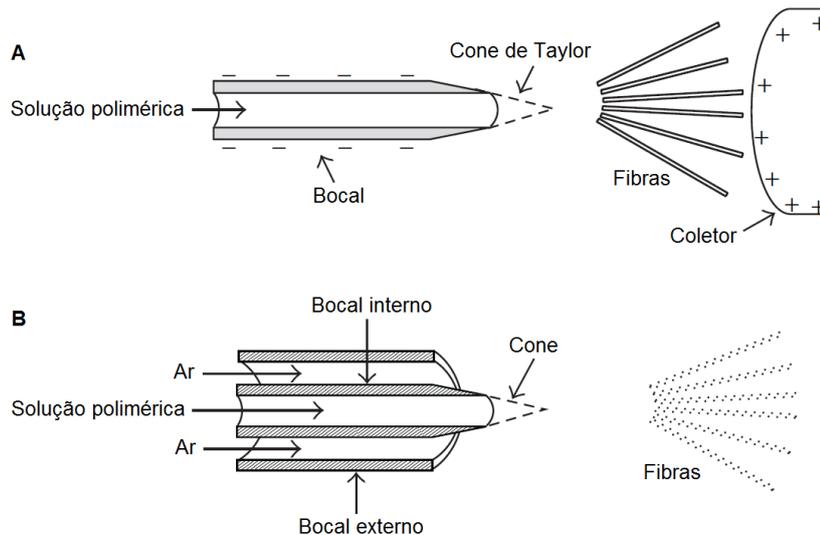


Figura 2.5 Figura esquemática mostrando os bocais utilizados na (a) eletrofiação e (b) fiação por sopro em solução [53].

O sistema operacional da fiação por sopro em solução está demonstrado na Figura 2.6, no qual a solução polimérica é transferida para uma seringa acoplada a uma bomba de seringa, a fim de controlar a taxa de alimentação do sistema. O ar comprimido pode ser fornecido ao sistema tanto por um cilindro de ar comprimido (ou de algum gás inerte, como nitrogênio e argônio) como por compressores de ar, sendo que um medidor de pressão é utilizado para controlar a pressão do ar utilizada. Tanto a seringa contendo a solução polimérica como o ar comprimido são conectados ao bocal concêntrico e a distância de projeção do bocal interno pode também ser ajustada. O coletor pode ser mantido estático ou rotacional e a distância entre o bocal e o coletor é chamada de distância de trabalho, que pode ser ajustada de acordo com a necessidade do sistema polímero/solvente utilizado, sendo que esta distância necessita ser suficiente para que ocorra a total evaporação do solvente, a fim de não formar fibras

interconectadas ou filmes contínuos [14]. Sendo assim, os parâmetros controláveis do processo de fiação por sopro em solução são a concentração do polímero (que afeta diretamente a viscosidade e a tensão superficial da solução), a pressão do ar, a taxa de alimentação, a distância de projeção do bocal interno, a distância de trabalho e a rotação do coletor [4].

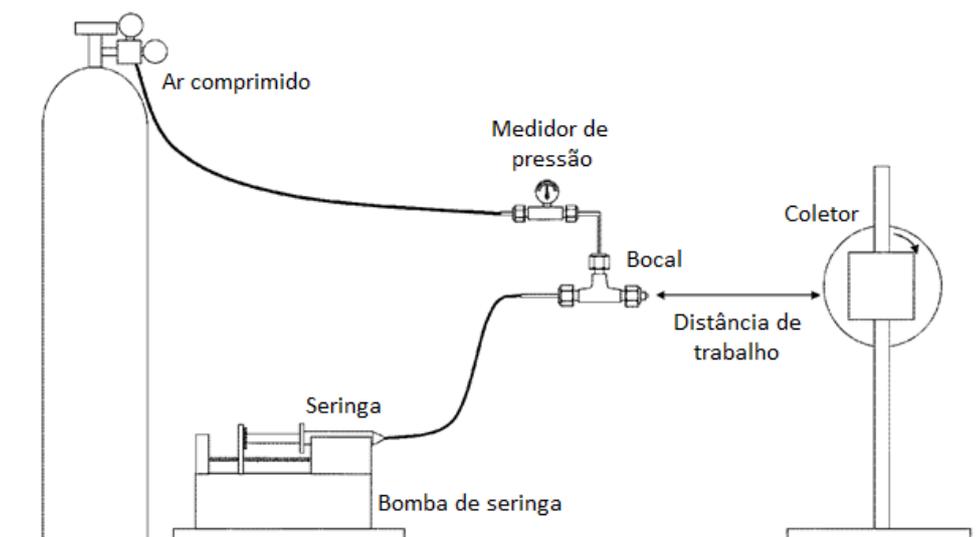


Figura 2.6 Sistema para a fiação por sopro em solução [4].

Embora ainda existam poucos trabalhos na literatura avaliando suas potencialidades, a técnica de fiação por sopro em solução tem se mostrado bastante promissora para produção em escala comercial, pois produz fibras com maior eficiência e com diâmetros na escala micro e nanométrica, similar à eletrofiação. Possui ainda vantagens adicionais como ser uma técnica de menor custo, poder utilizar qualquer tipo de solvente (inclusive água) e não necessita utilizar fontes de tensão elétrica [14], tornando possível utilizar qualquer superfície como coletora, até mesmo a pele humana, ampliando as possibilidades de aplicações [4]. Um grande diferencial da técnica é poder utilizá-la em sistemas portáteis, como aerógrafos [54,55], facilitando sua aplicação em diferentes superfícies [56]. Dentre as aplicações, podem-se citar sensores e biosensores, suporte para crescimento celular, liberação controlada de fármacos, membranas filtrantes e adsorventes, entre outros [14,57].

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Conforme citato anteriormente, a técnica de fiação por sopro em solução foi desenvolvida por Medeiros, Mattoso e demais colaboradores (2009) e ainda existem poucos trabalhos na literatura utilizando a técnica para obtenção de fibras poliméricas. Alguns dos sistemas poliméricos já estudados estão descritos na Tabela 3.1 e pode-se observar que não há registros sobre estudos utilizando o sistema PLA com o solvente dimetilcarbonato (DMC) e nem o PLA puro com o solvente HFIP ou PLA com clorofórmio puro.

Tabela 3.1 Sistemas poliméricos estudados por fiação por sopro em solução.

Polímero	Solvente	Diâmetro médio (nm)	Distribuição de diâmetros (nm)	Referência
PLA	TFE	-	80 - 260	
PLA/PANI	HFIP	-	140 - 590	[4]
PS	Tolueno	-	220 - 4400	
PMMA	Clorofórmio	-	100 - 7800	
PAN	DMF	-	100 - 800	[58]
PEO	DMF	-	260 - 1900	[59]
PVC	THF	-	217 - 2500	[60]
PDLLA	CA 3:1	-	125 - 609	[14]
PLGA	Acetona	377	-	[54]
PLA	CA 3:1	289 ± 93	-	
PEO	Diclorometano	317 ± 281	-	[53]
PCL	Diclorometano	267 ± 131	-	
PLA	CA 4:1	293 ± 173	-	[61]
	TFE	197 ± 103	-	
	Clorofórmio	150 - 362	-	
PLA	Diclorometano	103 - 567	-	[62]
	Dicloroetano	151 - 311	-	

Legenda: PLA - poli(ácido lático); PANI – polianilina; PS - poliestireno; PMMA - poli(metacrilato de metila); PAN - poli(acrilonitrila); PEO - poli(óxido de etileno); PVC - poli(cloreto de vinila); PDLLA - poli(D, L-ácido lático); PLGA - poli(L-ácido lático-co-ácido glicólico); PCL - poli(ε-caprolactona); TFE - 2,2,2-trifluoretanol; HFIP - 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol; DMF - dimetilformamida; THF - tetrahidrofurano; CA – mistura de clorofórmio:acetona.

Observou-se que os diâmetros das fibras obtidas por fiação por sopro em solução estão na mesma ordem de grandeza das fibras obtidas por eletrofiação (escala micro e nanométrica) e que os diâmetros e a variabilidade de diâmetros são principalmente afetados pela concentração do polímero (viscosidade), pressão do ar e taxa de alimentação. Portanto, o ajuste dos parâmetros de processo de fiação é fundamental para que se obtenha um maior controle dos diâmetros das fibras. Neste sentido, a utilização de ferramentas estatísticas, como a metodologia de superfície de resposta (RSM, do inglês *response surface methodology*) obtida por planejamentos fatoriais, podem ser uma alternativa para avaliar a influência de vários fatores de processo simultaneamente sobre uma determinada variável resposta (neste caso, o diâmetro das fibras) com elevada confiabilidade de resultados. A grande vantagem está em utilizar um número reduzido de experimentos, reduzindo assim tempo e custos para sua realização [14,63,64].

Atualmente a técnica de eletrofiação é a mais utilizada para a obtenção de fibras poliméricas e estudos reportaram o uso de diversos solventes na obtenção de fibras de PLA, dentre eles o clorofórmio, HFIP [65,66], diclorometano [67] e dimetilformamida [68], porém também não há registro na literatura sobre o uso do solvente dimetilcarbonato (DMC) para obtenção de fibras de PLA pela técnica de eletrofiação. A escolha do solvente é um dos fatores mais importantes no processo de obtenção de fibras por solução (como na fiação por sopro em solução ou eletrofiação) e a maioria destes possuem elevado nível de toxicidade e estão inclusos na lista de compostos orgânicos voláteis (VOC, do inglês *Volatile Organic Compound*). A grande vantagem do DMC é não estar incluso na lista dos VOC e possuir baixa reatividade com compostos da atmosfera, o que o torna um solvente ambientalmente mais amigável. Desta maneira, um dos objetivos deste trabalho foi avaliar o uso do solvente DMC na produção de filmes de PLA por fiação por sopro em solução e comparar com outros solventes (clorofórmio e HFIP), os quais possuem elevada toxicidade e estão inclusos na lista dos VOC. Além disso, apesar do solvente HFIP indicar produzir fibras de pequenos diâmetros com maior facilidade, seu alto custo pode limitar seu uso. O clorofórmio, apesar de ser o solvente de menor

custo, ainda é altamente tóxico. Sendo assim, o DMC se torna um solvente alternativo com custo intermediário para obtenção de fibras e filmes de PLA por fiação por sopro em solução.

A produção de nanocompósitos de poli(ácido láctico) (PLA) reforçados com nanocristais de celulose (CNC) já foi estudada por eletrofiação [11,69], entretanto, não há registros na literatura de obtenção de nanocompósitos PLA/CNC por fiação por sopro em solução. Liu e colaboradores (2012) [11] estudaram a obtenção de compósitos PLA/CNC por eletrofiação. Os CNC foram obtidos de celulose bacteriana e foram primeiramente dispersados em DMF e em seguida, foram adicionados o THF e o PLA nas concentrações desejadas. Os resultados revelaram que o diâmetro médio das fibras foi de aproximadamente 300 nm e que os CNC não estavam na superfície externa das fibras de PLA e que a incorporação de CNC não alterou a morfologia nem as dimensões das fibras. Outro fator relevante foi a diminuição da temperatura de início de cristalização a frio, indicando que os CNC induziram a nucleação do PLA agindo como sítios heterogêneos de nucleação. Os autores ainda sugerem que com a incorporação dos CNC as propriedades mecânicas das fibras sejam melhoradas e que modificações químicas nos CNC podem trazer novas funcionalidades às fibras eletrofiadas.

Outras matrizes poliméricas já foram utilizadas para produção de nanocompósitos com nanocristais de celulose por eletrofiação, como por exemplo, poliestireno (PS) [70], poli(ácido acrílico) (PAA) [71], poli(ϵ -caprolactona) (PCL) [72], poli(óxido de etileno) (PEO) [73], acetato de celulose (AC) [74] e poli(álcool vinílico) (PVA) [75,76].

Rojas e colaboradores (2009) [70] estudaram nanocompósitos de matriz de poliestireno (PS) e CNC obtidos por hidrólise ácida de filtros de papel de celulose por eletrofiação. Primeiramente os CNC foram dispersos em THF e sonificados. Em seguida, o PS foi adicionado à suspensão conforme concentração desejada até completa homogeneização e então processado por eletrofiação. Monoestearato de sorbitano foi adicionado em quantidades iguais as dos CNC com o objetivo de melhorar a dispersão e a compatibilidade entre a matriz e os nanocristais. A análise morfológica mostrou que o surfactante

colaborou para diminuição de grânulos (*beads*) nas fibras e observou-se também que com o aumento da concentração de CNC o tamanho médio das fibras diminuiu, passando de uma faixa de 1,6 a 5,4 μm (6 % m/m de CNC) para 0,5 a 2 μm (9 % m/m de CNC). Os autores explicaram este fato pela melhoria da interação entre as cadeias do PS e os CNC na presença do surfactante, que também colaborou com a redução da tensão superficial.

Herrera e colaboradores (2011) [74] estudaram a produção de nanocompósitos de acetato de celulose (AC) reforçados com CNC obtidos por hidrólise ácida de celulose microcristalina por eletrofiação. Para isto, os CNC foram dispersos em uma mistura de ácido acético e acetona (1:1) e posteriormente o AC foi solubilizado nesta suspensão conforme concentrações desejadas, o qual foi mantido sob agitação à temperatura ambiente até completa solubilização. Os resultados indicaram que as fibras obtidas apresentaram um alto grau de cristalinidade. Os diâmetros das fibras variaram entre 200 e 3300 nm e ocorreu uma diminuição do diâmetro com o aumento da concentração de CNC na matriz de AC. Os autores também reportaram um aumento na viscosidade da solução com o aumento do teor de CNC, indicando que ocorreu maior interação entre a matriz de AC e os CNC.

Lee e Deng (2012) [75] estudaram a produção de nanocompósitos de poli(álcool vinílico) (PVA) reforçados com CNC obtidos por hidrólise ácida de filtros de papel de celulose por eletrofiação e observaram que os diâmetros médios das fibras obtidas diminuíram significativamente quando o coletor foi mantido sob rotação (1200 rpm). Com o coletor, estático as fibras apresentaram diâmetro médio de 292 ± 7 nm e com o coletor sob rotação os diâmetros médios variaram de 146 a 166 nm.

O único registro na literatura de produção de nanocompósitos por fiação por sopro em solução é o trabalho de Oliveira e colaboradores (2012) [77]. Eles estudaram a produção de nanocompósitos de PLA reforçados com nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) para aplicação em biossensores na detecção de peróxido de hidrogênio. Para isto, o PLA e os MWCNTs foram suspensos em uma mistura de clorofórmio e acetona (3:1) e após completa

solubilização do PLA, foram processados por fiação por sopro em solução e o diâmetro médio das fibras de PLA/MWCNT obtidas foi de 247 ± 120 nm.

Diversas fontes de obtenção de nanocristais de celulose vêm sendo estudadas, dentre estas estão os tunicados [73], algodão [78,79], sisal [80], bambu [81], curauá [82], coco [83,84] e também o eucalipto [44,85], porém o potencial de madeiras de fibras curtas, como o eucalipto, para a produção de nanocristais e micro/nanofibrilas necessita de melhor investigação [44].

Desta forma, conforme foi observado na literatura, a técnica de fiação por sopro em solução é bastante promissora para a preparação de fibras poliméricas com diâmetros na ordem de nanômetros. Além disso, a incorporação de nanocristais de celulose em fibras de PLA é uma alternativa interessante para obtenção de novos materiais nanoestruturados de fonte renovável. Não existem relatos na literatura de nanocompósitos de PLA/CNC produzidos por fiação por sopro em solução e também não existem relatos utilizando o sistema PLA com o solvente DMC, uma alternativa mais ambientalmente amigável. Estes novos materiais apresentam potencial para aplicação em sistemas de tratamentos de águas contaminadas por pesticidas ou metais pesados através de processos de adsorção ou filtração.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

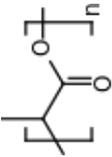
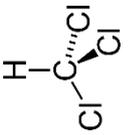
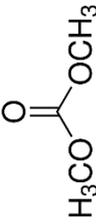
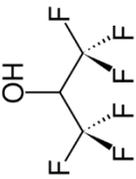
A parte experimental deste trabalho foi desenvolvida parcialmente no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) da Embrapa Instrumentação (São Carlos, SP) em parceria com o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) (São Carlos, SP), bem como no *Western Regional Research Center* (WRRC) localizado em Albany, CA, pertencente ao *Agricultural Research Service* (ARS), órgão de pesquisa do *United States Department of Agriculture* (USDA), local onde foi realizado estágio sanduíche.

4.1 Materiais

Na primeira etapa do projeto, em que foi realizado o estudo da obtenção de filmes de poli(ácido láctico) (PLA) por fiação por sopro em solução utilizando diferentes solventes, o PLA utilizado foi o Solanyl[®] da Rodenburg (Holanda) ($M_w = 125.000 \text{ g mol}^{-1}$) fornecido pela Biomater (São Carlos, SP). Nas outras etapas do projeto, o PLA Ingeo[™] 2003D da NatureWorks[®] LLC (EUA) foi utilizado ($M_w = 200.000 \text{ g mol}^{-1}$). Esta mudança ocorreu devido a maior disponibilidade e facilidade de obtenção do PLA Ingeo[™] 2003D para a continuação da parte experimental deste trabalho. Para a preparação das soluções poliméricas, três tipos de solventes foram utilizados, sendo estes o clorofórmio (Synth), o dimetilcarbonato (DMC) e o 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP), ambos obtidos da Sigma-Aldrich (D152927 e 105228, respectivamente). Algumas propriedades do PLA e dos solventes estão descritas na Tabela 4.1.

Para extração dos nanocristais de celulose, utilizou-se a polpa de celulose de eucalipto já branqueada, gentilmente cedidos pela empresa Suzano Papel e Celulose, ácido sulfúrico da Fisher Scientific (MFCD00064589), além de membranas de celulose para diálise, adquiridas da Sigma-Aldrich (D9402). Para a modificação química dos nanocristais de celulose, foi utilizado o anidrido maleico da Sigma-Aldrich (M625).

Tabela 4.1 Características do PLA e dos solventes utilizados.

Estrutura química	Massa molar (g mol ⁻¹)	HSP (MPa ^{1/2})			T _{ebulição} (°C)	P _{vapor} * (mmHg)	VOC**	Cotação*** (R\$)
		δ _d	δ _p	δ _h				
 PLA	125.000 (Solanyl) 200.000 (Ingeo)	18,5	9,7	6	21,7	-	-	20 (1 kg)
 Clorofórmio	119,38	17,8	3,1	5,7	18,9	213	Sim	67 (1 L)
 DMC	90,08	15,5	3,9	9,7	18,7	24	Não	184 (500 g)
 HFIP	168,04	17,2	4,5	14,7	23,1	160	Sim	2.532 (100 g)

Legenda: Parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP): componente de dispersão (δ_d), de polaridade (δ_p) e de ligação de hidrogênio (δ_h) [86,87].

* Pressão de vapor a 21 °C; ** Composto Orgânico Volátil (sigla em inglês, VOC) nos EUA; *** Cotação realizada em maio de 2016.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação das soluções poliméricas

Para a obtenção dos filmes de PLA por fiação por sopro em solução, as soluções de PLA foram preparadas em frascos tipo Falcon utilizando o solvente (clorofórmio, DMC e HFIP) e a concentração de polímero (8, 10 e 12 % m/v) desejada, os quais foram mantidos sob agitação constante até completa solubilização (~ 2 h). Quando o solvente DMC foi utilizado, os frascos foram mantidos a 50 °C para auxiliar no processo de solubilização. Após solubilização, as soluções foram transferidas para uma seringa de vidro de 10 mL (B-D Yale, Becton-Dickinson & Co, EUA), a qual foi conectada ao sistema de fiação por sopro em solução. As soluções foram caracterizadas com relação a suas propriedades reológicas, tensão superficial e taxa de evaporação de solvente

Para produção dos filmes compósitos de PLA com nanocristais de celulose (PLA/CNC) e nanocristais de celulose modificados com anidrido maleirco (PLA/CNC_{MA}), os nanocristais foram previamente secos em estufa a vácuo durante a noite a 60 °C e pesados de acordo com a concentração desejada (0,1, 1,0, e 3,0 % m/v). Em seguida, foram adicionados ao solvente DMC e ultrassonificados por imersão de ponteira por 5 min a 70 % de amplitude (Sonifier[®] 450, BRANSON). A suspensão foi então transferida para um frasco com tampa tipo Falcon e adicionou-se o PLA, os quais foram mantidos sob agitação constante a 50 °C até completa solubilização. Após solubilização, as soluções foram transferidas para uma seringa de vidro de 10 mL (B-D Yale, Becton-Dickinson & Co, USA), a qual foi conectada ao sistema de fiação por sopro em solução. As soluções foram caracterizadas com relação a suas propriedades reológicas e tensão superficial.

4.2.2 Fiação por sopro em solução

O sistema de fiação por sopro em solução (Figura 2.6) consistiu em um bocal concêntrico no qual a solução polimérica foi alimentada pelo bocal interno (0,5 mm) e o ar foi alimentado pelo bocal externo (1,5 mm). A distância de projeção do bocal interno foi mantida em 2 mm, com distância entre o bocal interno e externo de 0,5 mm. O controle da taxa de alimentação da solução polimérica foi realizado por uma bomba de seringa (KD Scientific, Holliston, EUA), na qual uma seringa de vidro de 10 mL (B-D Yale, Becton-Dickinson & Co, EUA) contendo a solução polimérica foi acoplada e conectada ao bocal interno. A pressão do ar foi controlada por um regulador de pressão conectado ao bocal externo. As distâncias utilizadas entre o bocal concêntrico e o coletor (distância de trabalho) foram de 10 e 40 cm, de acordo com o experimento, e o coletor foi utilizado tanto em modo rotacional quanto fixo, também de acordo com o experimento.

4.2.3 Planejamento fatorial 3²: estudo com diferentes solventes

Filmes de PLA foram obtidos por fiação por sopro em solução utilizando três diferentes solventes (clorofórmio, DMC e HFIP). Para cada solvente, um planejamento fatorial 3² foi delineado utilizando dois fatores em três níveis (Tabela 4.2), totalizando nove experimentos para cada planejamento. Os níveis de cada fator foram determinados a partir de estudos prévios para verificação dos limites operacionais do sistema utilizado. Este estudo foi realizado a fim de avaliar a influência destes parâmetros de processo no diâmetro das fibras (variável resposta) dos filmes de PLA e também para avaliar a viabilidade do uso do solvente DMC na produção de nanofibras de PLA, nunca reportado anteriormente. Os outros parâmetros de processo foram mantidos fixos em todos os experimentos: distância de trabalho de 10 cm, distância de projeção do bocal interno de 2 mm, taxa de alimentação de 30 $\mu\text{L min}^{-1}$ e coletor rotacional a 300

rpm. Os filmes de PLA obtidos nesta etapa foram caracterizados morfologicamente.

Tabela 4.2 Planejamento fatorial 3^2 para obtenção de filmes de PLA por fiação por sopro em solução utilizando diferentes solventes.

Fatores			Níveis		
			-1	0	+1
X ₁	Concentração de PLA	% m/v	8	10	12
X ₂	Pressão do ar	MPa	0,2	0,4	0,6

4.2.4 Planejamento fatorial Box-Behnken: estudo com o solvente DMC

Resultados promissores na obtenção de filmes de PLA por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMC foram obtidos e, portanto, realizou-se uma investigação mais completa sobre o efeito do uso do DMC na obtenção de filmes de PLA. Vale ressaltar que a partir desta etapa, foi utilizado o PLA Ingeo™ 2003D da NatureWorks®. Estudos anteriores indicam que a morfologia das fibras poliméricas obtidas por fiação por sopro em solução é afetada principalmente pela concentração de polímero, pressão do ar, taxa de alimentação, viscosidade, tensão superficial e taxa de evaporação de solvente [4,14]. Portanto, um planejamento fatorial Box-Behnken (BBD) foi delineado a fim de otimizar os parâmetros de processo, utilizando três fatores em três níveis, totalizando 15 experimentos, tendo como variável resposta o diâmetro das fibras. O delineamento do planejamento fatorial BBD está na Tabela 4.3. Os outros parâmetros de processo foram mantidos fixos em todos os experimentos: distância de trabalho de 10 cm, distância de projeção do bocal interno de 2 mm e coletor rotacional a 300 rpm. As melhores condições de processamento obtidas nesta etapa foram utilizadas para dar continuidade ao projeto. Os filmes de PLA obtidos nesta etapa foram caracterizados quanto a sua morfologia, propriedades térmicas e cristalinidade.

Tabela 4.3 Planejamento fatorial Box-Behnken para obtenção de filmes de PLA por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMC.

Fatores			Níveis		
			-1	0	+1
X ₁	Concentração de PLA	% m/v	8	10	12
X ₂	Pressão do ar	psi (MPa)	40 (0,3)	60 (0,4)	80 (0,5)
X ₃	Taxa de alimentação	μL min ⁻¹	20	35	50

4.2.5 Filme por evaporação de solvente

Em adição ao planejamento fatorial BBD, foi realizado um estudo comparativo entre o filme obtido por fiação por sopro em solução do ponto central do planejamento (concentração de PLA de 10 % m/v, pressão do ar de 60 psi e taxa de alimentação de 35 μL min⁻¹) e o filme obtido por evaporação de solvente, a fim de verificar a influência dos processos nas propriedades térmicas e cristalinidade do PLA. Para isso, o filme por evaporação de solvente foi obtido utilizando aproximadamente 10 mL de uma solução de PLA em DMC (10 % m/v), a qual foi transferida para uma placa de petri e mantida em uma câmara fechada a vácuo por aproximadamente 48 horas à temperatura ambiente até a secagem completa do filme. O filme de PLA foi caracterizado quanto as suas propriedades térmicas e cristalinidade.

4.2.6 Extração dos nanocristais de celulose

A extração dos nanocristais de celulose (CNC) baseou-se em Tonoli e colaboradores (2012), a qual foi realizada via hidrólise ácida. Para isso, 5 g de polpa branqueada de eucalipto foram adicionadas a 100 mL de solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 60 % m/m sob agitação vigorosa e constante por 60 min em banho de óleo de silicone a 45 °C. Em seguida, 500 mL de água deionizada gelada foi adicionada à suspensão a fim de interromper a reação e a suspensão

resultante foi centrifugada (10 min a 4.000 rpm). O sobrenadante ácido foi segregado para posterior neutralização e descarte e o material retido foi ressuspenso em 500 mL de água deionizada e dialisado com auxílio de membranas de celulose em fluxo de água corrente (aproximadamente 48 horas) para a remoção do excesso de ácido até atingir aproximadamente pH 6. Após diálise, a suspensão foi ultrassonificada por imersão de ponteira (Sonifier® 450, BRANSON) por 3 minutos a 50 % de amplitude, congelada e liofilizada (FreeZone 4.5 Liter Console, LABCONCO). Os CNC foram caracterizados quanto a sua morfologia, composição química, estabilidade térmica e cristalinidade.

4.2.7 Modificação química dos nanocristais de celulose

A modificação química dos CNC foi realizada através de reações de esterificação com anidrido maleico (MA), com o objetivo de obter insaturações na superfície da celulose, conforme trabalho anterior realizado no grupo [88]. A Figura 4.1 mostra algumas possíveis configurações da celulose quando modificada com anidrido maleico. Para isso, 3,0 g de CNC foram adicionados à 20 g de anidrido maleico fundido (60 °C), os quais foram mantidos por 10 minutos em ultrassom por imersão de ponteira (Sonifier® 450, BRANSON), operando a 20 % da amplitude máxima. A mistura reacional foi centrifugada (2500 rpm por 5 minutos) com sucessivas lavagens com água deionizada quente (60 °C) até próximo a neutralidade (pH ~ 6) e em seguida, a suspensão aquosa contendo os nanocristais de celulose modificados com anidrido maleico (CNC_{MA}) foi congelada e liofilizada (FreeZone 4.5 Liter Console, LABCONCO).

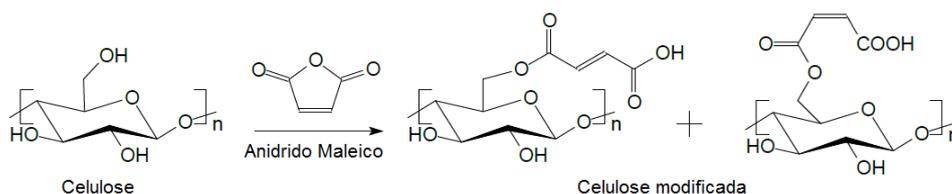


Figura 4.1 Modificação química da celulose por reações de esterificação com anidrido maleico [89].

4.2.8 Técnicas de caracterização

Propriedades reológicas

As propriedades reológicas das soluções poliméricas de PLA foram obtidas utilizando um reômetro (TA Instruments, modelo AR2000) com geometria de cilindros coaxiais (28 e 30 mm de diâmetro e 42 mm de altura). Já para as soluções de PLA/CNC e PLA/CNC_{MA}, as propriedades reológicas foram obtidas em um reômetro Paar Physica MCR, com geometria de cilindros concêntricos (23,8 e 27,6 mm de diâmetro e 40 mm de altura). As medidas foram realizadas a 25 °C variando a taxa de cisalhamento entre 1 e 100 s⁻¹ e a frequência angular entre 0,5 a 500 rad s⁻¹.

Tensão superficial

A tensão superficial das soluções poliméricas foi obtida utilizando um tensiômetro K100 (Krüss, Hamburgo, Alemanha). A profundidade de imersão da placa de platina na solução foi programada para 2 mm e as medidas foram realizadas com velocidade de detecção de 10 mm min⁻¹ e sensibilidade de 0,005 g. Para cada amostra, 50 medidas foram realizadas em um tempo total de 120 s e os valores de tensão superficial foram determinados pela média das últimas 30 medidas.

Taxa de evaporação do solvente

A taxa de evaporação do solvente foi obtida através do monitoramento da variação de massa dos solventes e das soluções de PLA. Para isso, frascos

contendo 3 mL de solvente ou de solução foram pesados em uma balança analítica de precisão a cada 10 minutos durante um período de 90 minutos.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos filmes produzidos foi investigada em um microscópio eletrônico de varredura Hitachi Field Emission S-4700 (Hitachi, Japan) à 5 kV. Para isso, as amostras coletadas foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro-paládio (Denton Desk II Sputter Coating Unit, Denton Vacuum, Moorestown, EUA). O diâmetro das nanofibras foram mensurados com o auxílio do *software* ImageJ (National Institutes of Health, USA) e pelo menos 100 medidas de cada amostra foram utilizadas para determinação do diâmetro médio e mediano.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Os CNC foram analisados morfologicamente por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para verificar a obtenção da nanoestrutura. Para isso, uma suspensão diluída dos CNC foi preparada e uma gota desta suspensão (~ 5 µL) foi colocada sobre suportes ultrafinos (*grids*) de cobre (400 mesh, Ted Pella, nº 01822) até secar à temperatura ambiente. Após 24 horas, as amostras foram coradas com solução de acetato de uranila (2 %), por imersão dos *grids* durante 2 min nesta solução de contraste. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão FEI Tecnai 12 (FEI, Hillsboro, OR). O *software* ImageJ (National Institutes of Health, USA) foi utilizado para determinação do diâmetro e comprimento médios dos CNC e pelo menos 100 medidas foram utilizadas.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As propriedades térmicas dos filmes de PLA foram analisadas em um equipamento PerkinElmer DSC 8000 (Waltham, MA). As amostras foram previamente acondicionadas em uma câmara com umidade relativa de 50 % e 23 °C por 48 horas antes dos testes. A câmara foi mantida nessas condições utilizando uma solução saturada de nitrato de cálcio tetra hidratado

(Ca(NO₃)₂·4H₂O) em água deionizada. As amostras (~ 4 mg) foram colocadas em painéis herméticos de aço inoxidável, as quais foram aquecidas de 0 a 200 °C a uma taxa de 5 °C min⁻¹ (primeiro aquecimento) e mantidas a esta temperatura por 2 min. Em seguida, as amostras foram resfriadas até -10 °C a uma taxa de 20 °C min⁻¹ e mantidas a esta temperatura por 2 min. Após o resfriamento, as amostras foram reaquecidas até 200 °C a uma taxa de 5 °C min⁻¹ (segundo aquecimento). As análises de DSC foram realizadas em triplicata. O grau de cristalinidade (χ_c) de cada amostra foi calculado segundo a Equação 4.1, onde ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra, ΔH_c é a entalpia de cristalização e ΔH_m^0 é a entalpia de fusão baseada no PLA 100 % cristalino (93,6 J g⁻¹) [90].

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (4.1)$$

Termogravimetria (TG)

As análises de termogravimetria das amostras do estudo comparativo dos filmes obtidos por fiação por sopro em solução e por evaporação de solvente foram realizadas em um equipamento PerkinElmer Pyris 1 TGA (Norwalk, CT). As amostras foram previamente acondicionadas em uma câmara com umidade relativa de 50 % e 23 °C por 48 horas antes dos testes. A câmara foi mantida nessas condições utilizando uma solução saturada de nitrato de cálcio tetrahidratado (Ca(NO₃)₂·4H₂O) em água deionizada. As amostras (~ 4 mg) foram aquecidas da temperatura ambiente até 600 °C a uma taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de ar sintético a uma taxa de fluxo de 20 mL min⁻¹. As análises de termogravimetria da polpa de celulose, CNC e CNC_{MA} foram realizadas em um equipamento TGA Q500 (TA Instruments). As amostras (~ 10 mg) foram previamente secas em estufa a 60 °C durante a noite e foram aquecidas da temperatura ambiente até 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de ar sintético a uma taxa de fluxo de 40 mL min⁻¹.

Difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um equipamento Philips X'Pert Diffractometer utilizando varreduras de 5° a 30° (2 θ) a uma taxa

de 2° min^{-1} com radiação de $\text{CuK}\alpha$ a 45 kV e 10 mA. As amostras dos filmes por fiação por sopro em solução foram produzidas diretamente sobre o suporte de amostra do equipamento e o filme por evaporação de solvente foi depositado sobre o suporte. Para análise da polpa de celulose, dos CNC e dos CNC_{MA} , utilizou-se suporte específico para amostras em pó. A largura a meia altura (FWHM) dos picos de difração foi calculada utilizando os dados de difração de raios-X com a função Gaussiana-Lorentziana (Origin 7.5, Origin Lab, USA). O espaço entre os planos (d) para um dado ângulo 2θ foi calculado aplicando a equação de Bragg (Equação 4.2), onde λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$).

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4.2)$$

O tamanho do cristalito (D) foi estimado a partir do alargamento dos picos de difração de acordo com a equação de Scherrer (Equação 4.3), onde k é a constante de Scherrer que depende da forma do cristalito e β é a largura a meia altura do pico de difração de raios-X (FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*) dada em radianos. Neste estudo, o valor de k para o PLA foi de 0,9.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.3)$$

Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas em um equipamento Thermo Scientific Nicolet IS10 utilizando acessório de reflectância total atenuada (ATR). As amostras foram previamente secas em estufa a vácuo durante a noite a 60°C para a realização das análises. As medidas foram coletadas em modo de absorbância no intervalo de frequência de 4000 a 650 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Para cada amostra, 64 varreduras foram realizadas.

Potencial zeta

A presença de cargas superficiais nas amostras de polpa de celulose, CNC e CNC_{MA} foi estimada via análise do potencial zeta a partir de alíquotas de suspensões aquosas (0,01 % m/v), previamente sonificadas por 5 min a 50% de amplitude (Sonifier® 450, BRANSON). Para isto, foi utilizado um equipamento Malvern 3000 Zetasizer NanoZS, (Malverne Instruments, Reino Unido) e para cada amostra três medidas foram obtidas a temperatura de 25 °C.

Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A análise de espectroscopia de energia dispersiva foi realizada nas amostras de polpa de celulose, CNC e CNC_{MA} com o intuito de verificar a presença dos principais elementos químicos, principalmente o enxofre proveniente de grupos éster sulfato incorporados à superfície da celulose após extração via hidrólise ácida. As amostras foram primeiramente recobertas com uma camada de carbono e as medidas foram realizadas em um equipamento Thermo Scientific (modelo 6742A) a 15 kV.

Sorção dinâmica de vapor (DVS)

A análise de sorção dinâmica de vapor foi realizada em um equipamento DVS-1 Surface Measurement Systems (Allentown, PA, EUA), a fim de obter isotermas de adsorção/dessorção de vapor de água das amostras. Para isso, cerca de 5 mg das amostras foram submetidas a diferentes atmosferas de umidade relativa (UR) controlada (etapa de adsorção de água de 0 a 98 % UR) até atingir o equilíbrio e posteriormente submetidas ao processo inverso (etapa de dessorção de água de 98 a 0 % UR). Durante este processo, a massa das amostras foi monitorada, obtendo-se as isotermas de adsorção e dessorção. Os ensaios foram realizados à temperatura de 25 °C e a duração de cada ensaio foi de aproximadamente 72 horas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo da obtenção de filmes de PLA utilizando diferentes solventes

Filmes de PLA foram obtidos por fiação por sopro em solução utilizando três diferentes solventes (clorofórmio, DMC e HFIP), de acordo com o planejamento fatorial 3^2 delineado para cada solvente (Tabela 4.2). A concentração de polímero e a pressão do ar foram os fatores avaliados nesta etapa do projeto, pois indicam ser um dos fatores de maior influência sobre o diâmetro das fibras. Os filmes foram caracterizados por MEV (Figura 5.1) e os diâmetros médios das fibras foram obtidos (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 Diâmetro médio (nm) das fibras de PLA obtidas por fiação por sopro em solução utilizando diferentes solventes e condições de processamento.

Concentração de PLA (% m/v)	Pressão do ar (MPa)	Diâmetro médio (nm)		
		Clorofórmio	DMC	HFIP
8	0,2	345 ± 164	255 ± 67	320 ± 131
	0,4	326 ± 161	308 ± 105	311 ± 138
	0,6	263 ± 116	214 ± 81	219 ± 95
10	0,2	396 ± 207	531 ± 170	348 ± 108
	0,4	462 ± 215	240 ± 93	341 ± 148
	0,6	278 ± 165	470 ± 193	335 ± 156
12	0,2	967 ± 507	366 ± 170	474 ± 181
	0,4	490 ± 225	574 ± 203	439 ± 168
	0,6	545 ± 265	647 ± 288	373 ± 94

Com base nestes resultados, foi realizada uma análise estatística para cada planejamento fatorial utilizando um nível de significância de 5 % ($\alpha = 0,05$), testando os modelos de regressão com termos lineares e quadráticos, bem como a interação entre os fatores. As suposições sobre os erros nas regressões foram checadas e uma transformação nos dados foi necessária para estabilizar a variância para o clorofórmio.

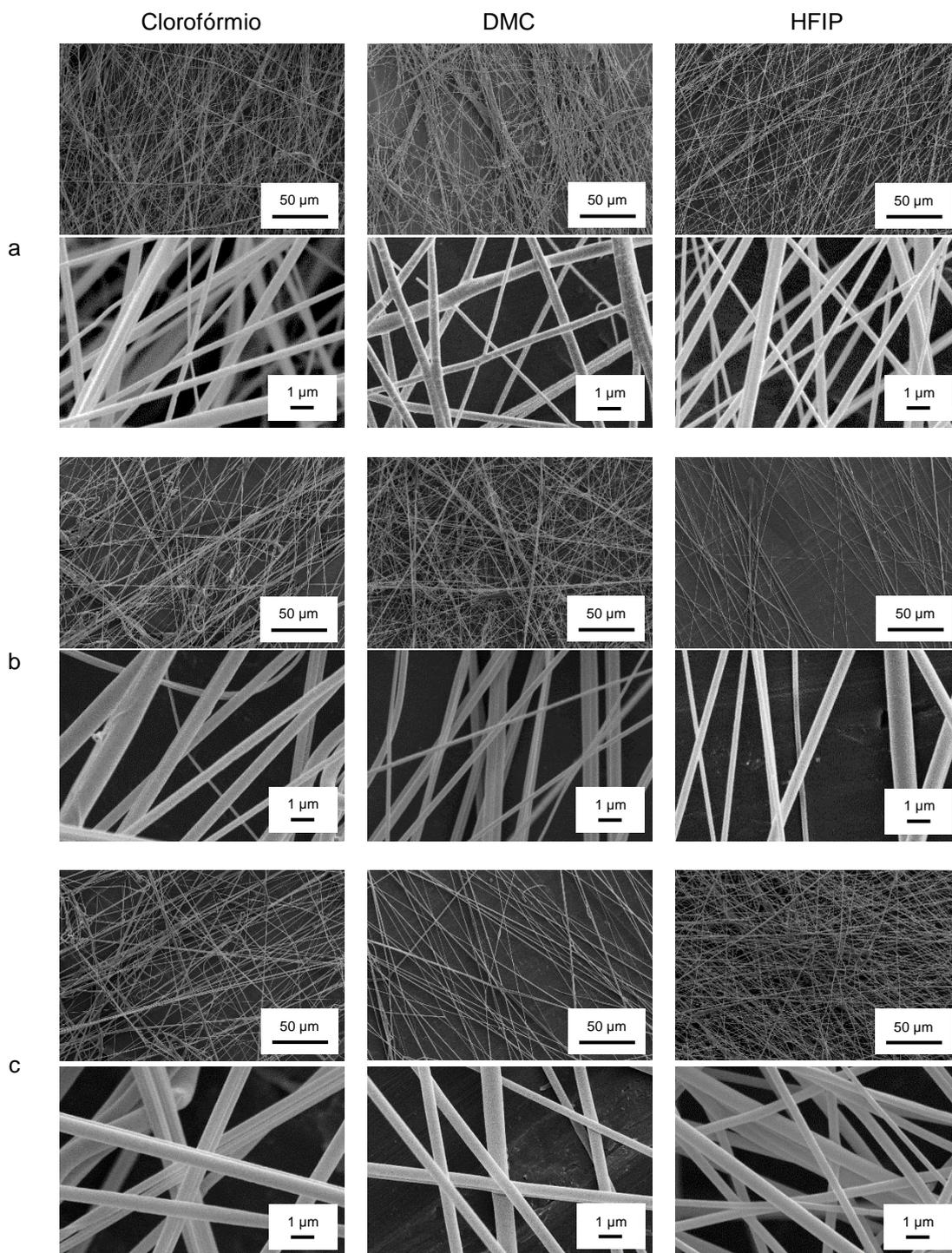


Figura 5.1 Micrografias de MEV dos filmes de PLA obtidos por fiação por sopro em solução utilizando diferentes solventes em diferentes concentrações: (a) 8, (b) 10 e (c) 12 % m/v de PLA. Em todas as micrografias foi utilizado pressão de ar de 0,4 MPa.

A análise estatística revelou que para todos os solventes a concentração de PLA foi significativa no diâmetro da fibra e quando o HFIP e clorofórmio foram utilizados, a pressão do ar também se mostrou significativa. Os modelos dos solventes clorofórmio, DMC e HFIP estão descritos nas equações reduzidas 5.1, 5.2 e 5.3, respectivamente, considerando somente os coeficientes significativos, onde X_1 e X_2 foram codificados representando a concentração de PLA na solução e a pressão do ar, respectivamente. O ajuste de modelo foi expresso pelo coeficiente de determinação (R^2), o qual mostra a porcentagem da variabilidade de resposta que pode ser explicada pelo modelo. Os modelos dos solventes clorofórmio, DMC e HFIP apresentaram respectivamente R^2 de 78, 53 e 90 % e, portanto, o HFIP apresentou ser o modelo com o melhor ajuste dos dados. O baixo ajuste de modelo para o DMC pode ter ocorrido devido a elevada variabilidade de diâmetros e desvios padrões obtidos, não seguindo tendências expressivas de aumento/redução de diâmetros influenciado por alguma das variáveis. O controle da variabilidade de diâmetros e do desvio padrão são um dos desafios da técnica de fiação por sopro em solução.

$$\hat{y}_{(Clorofórmio)} = (0,005379 - 0,000379 \times [X_1] + 0,002316 \times [X_2])^{-1} \quad (5.1)$$

$$\hat{y}_{(DMC)} = -273,841 + 67,45 \times [X_1] \quad (5.2)$$

$$\hat{y}_{(HFIP)} = 57,19 + 36,55 \times [X_1] - 179,05 \times [X_2] \quad (5.3)$$

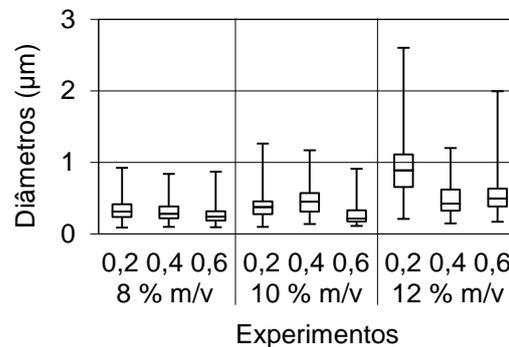
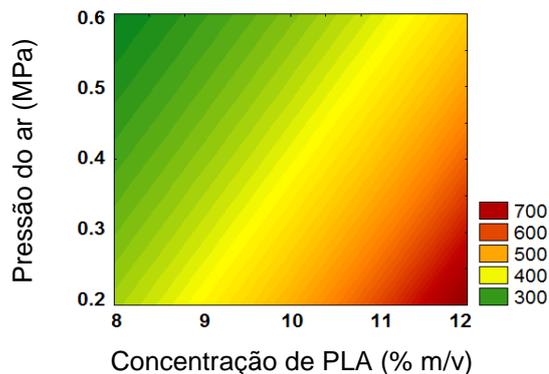
Além da análise estatística, algumas variações e tendências foram observadas nos diâmetros médios das fibras dos filmes de PLA utilizando diferentes solventes (clorofórmio: 260 – 970 nm; DMC: 240 – 650 nm; HFIP: 220 – 470 nm). As imagens revelaram na maioria dos experimentos fibras homogêneas sem a presença de poros ou grânulos (*beads*) e com diâmetro virtualmente constante ao longo do comprimento da fibra, exceto para o experimento utilizando clorofórmio, 12 % m/v de PLA e 0,2 MPa, o qual será discutido em seguida. Morfologias homogêneas foram reportadas anteriormente [14,91]. Oliveira e colaboradores (2011) [14] estudaram a obtenção de fibras de

PLA por fiação por sopro em solução em diferentes concentrações (4 a 8 % m/m) utilizando uma mistura dos solventes clorofórmio e acetona na proporção 3:1 (m/m) e observaram que baixas concentrações de polímero tendem a formar uma estrutura com grânulos. Oliveira e colaboradores (2013) [91] também estudaram a obtenção de fibras de blendas de PLA e poli(óxido de etileno) (PEO) por fiação por sopro em solução utilizando o solvente clorofórmio. Os resultados apresentaram fibras homogêneas para os polímeros puros, porém, com o aumento da porcentagem de PEO, partículas de PEO se formaram na superfície das fibras de PLA.

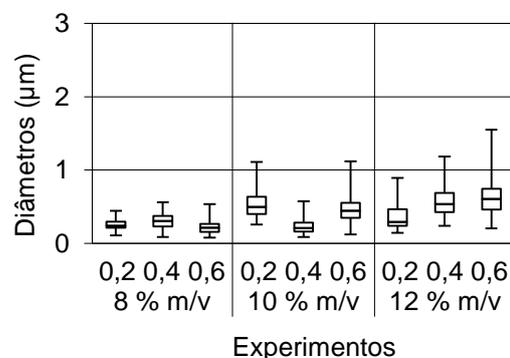
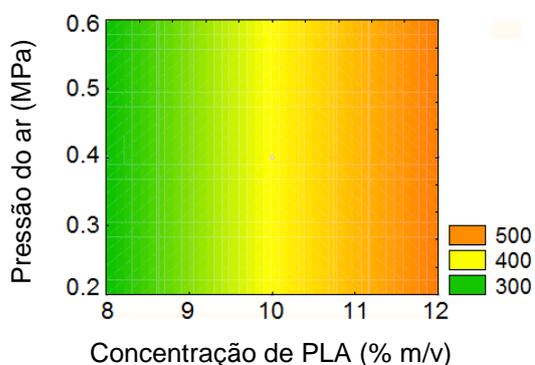
As imagens dos filmes com menor ampliação (Figura 5.1) mostraram feixes de fibras alinhadas e empacotadas aleatoriamente, o que é frequentemente observado em filmes obtidos por fiação por sopro em solução [55,92,93]. Tutak e colaboradores (2013) [55] encontraram a mesma morfologia em filmes obtidos por aerógrafos, porém, quando foi utilizada a eletrofiação, foram encontradas fibras isoladas bastante empacotadas e emaranhadas. Bolbasov e colaboradores (2014) [93] também observaram morfologia similar em filmes obtidos por fiação por sopro em solução e a descreveu como uma estrutura complexa multi nível formada por fibras com três níveis dimensionais: macro, micro e nano, o que em geral não é desejado.

A Figura 5.2 mostra os gráficos de contorno com as superfícies de resposta do diâmetro médio das fibras de PLA utilizando diferentes solventes e condições de processo, obtidos a partir dos modelos decritos para cada solvente. Analisando os gráficos, observou-se que o aumento da concentração de PLA gerou um aumento do diâmetro médio das fibras, independentemente da pressão de ar utilizada, para todos os solventes. A pressão do ar exerceu influência nos sistemas utilizando clorofórmio e HFIP, porém não se mostrou significativa para o DMC, como já indicado nas equações reduzidas dos modelos.

(a) Clorofórmio



(b) DMC



(c) HFIP

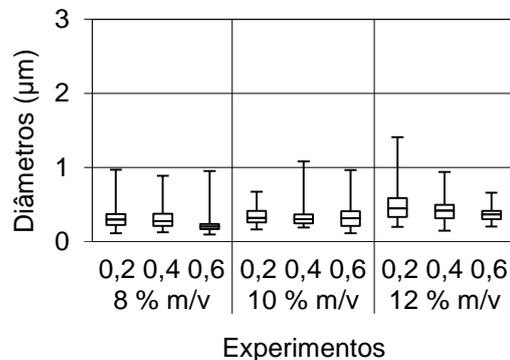
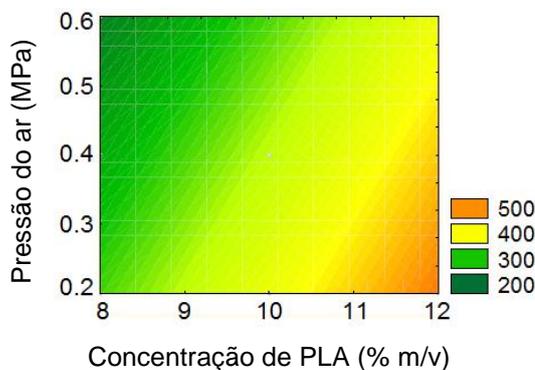


Figura 5.2 Superfícies de resposta dos diâmetros médios (nm) das fibras de PLA obtidas por fiação por sopro em solução utilizando diferentes condições de processo e solventes: (a) clorofórmio, (b) DMC e (c) HFIP (esquerda). Gráfico de caixas (direita): as linhas horizontais no meio das caixas correspondem aos valores medianos. As margens das caixas correspondem aos quartilhos de 25 % e 75 % e as barras externas correspondem aos valores máximos e mínimos obtidos.

No estudo de Oliveira e colaboradores (2011) [14], os autores reportaram que a concentração de polímero é um dos fatores mais importantes que afetam o diâmetro das fibras, sendo que o diâmetro das fibras tende a aumentar com o aumento da concentração de polímero e reduzir com o aumento da pressão do ar. Isto ocorre devido ao aumento da viscosidade da solução polimérica com o aumento da concentração, causando um maior emaranhamento das cadeias poliméricas, o que dificulta a formação do cone de solução e estiramento durante o processamento, gerando fibras mais espessas. Quando uma maior pressão do ar é utilizada, forças de arrastes maiores são geradas, facilitando o estiramento da solução e consequentemente gerando fibras de menor diâmetro. Lou e colaboradores (2013) [64] estudaram a obtenção de filmes de PEO utilizando como solvente água destilada e reportaram que com o aumento da concentração do polímero, a viscosidade da solução aumentou devido ao maior emaranhamento das cadeias poliméricas, bem como a tensão superficial. Estas alterações nas propriedades viscosas das soluções interferiram nas propriedades de estiramento e cisalhamento durante o processo de fiação por sopro em solução, produzindo fibras mais espessas.

A Figura 5.2 também mostra os gráficos de caixas de cada experimento e foi possível observar que algumas combinações apresentaram grande variação nos diâmetros, o que pode ser relacionado com um elevado desvio padrão. Brennan e colaboradores (2015) [94] também observaram uma larga faixa de diâmetros em fibras de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) obtidas por fiação por sopro em solução utilizando o solvente clorofórmio quando comparado às fibras obtidas por eletrofiação. O filme obtido com a combinação de concentração de PLA em clorofórmio de 12 % m/v e pressão de ar de 0,2 MPa resultou em fibras com o maior diâmetro médio e maior desvio padrão (Figura 5.2a). Esta combinação também produziu fibras com superfície porosa (Figura 5.3), provavelmente devido a força de arraste gerada pela pressão do ar não ter sido suficiente para superar a tensão superficial e a viscosidade da solução, formando um jato não contínuo. Este jato não contínuo produziu fibras mais espessas, dificultando o processo de evaporação do solvente gerando poros na superfície da fibra. Estudos anteriores utilizando a técnica de eletrofiação observaram que

outros parâmetros como umidade relativa do ambiente também podem afetar a porosidade das fibras [95].

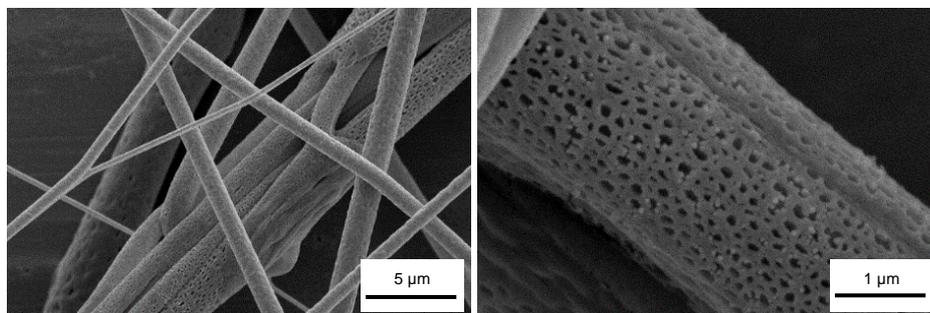
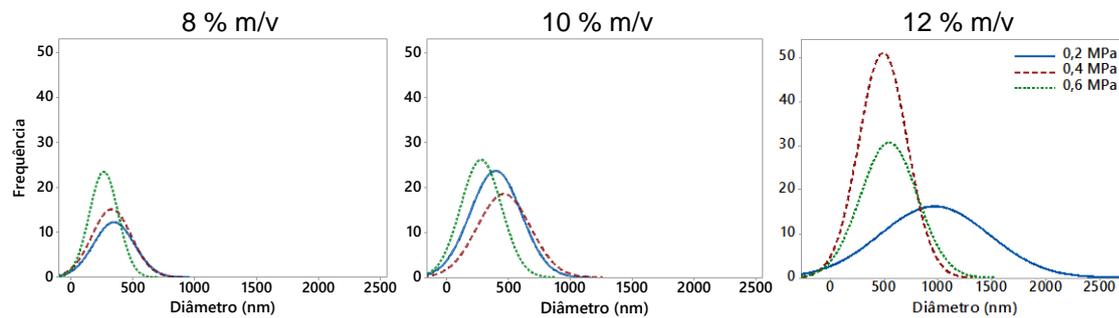


Figura 5.3 Micrografias de MEV das fibras porosas obtidas por fiação por sopro em solução utilizando a combinação de 12 % m/v de PLA em clorofórmio e pressão do ar de 0,2 MPa.

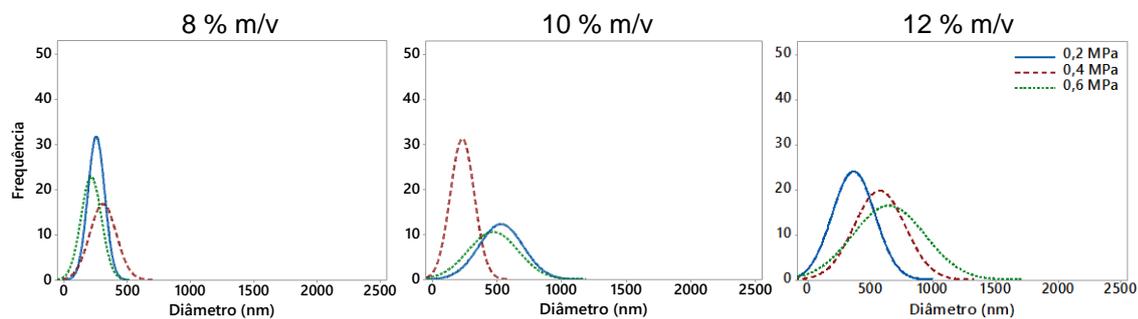
O uso do clorofórmio (Figura 5.2a) e do HFIP (Figura 5.2c) indicaram uma tendência de redução no diâmetro das fibras quando a pressão do ar foi aumentada. Entretanto, este comportamento não foi observado quando o DMC foi utilizado (Figura 5.2b), pois o diâmetro médio das fibras mostrou não ser afetado pela pressão do ar. Medeiros e colaboradores (2009) [4] também reportaram uma diminuição no diâmetro de fibras de poli(metil metacrilato) (PMMA) quando a pressão do ar foi aumentada e os menores diâmetros foram obtidos quando a maior pressão foi utilizada (0,5 MPa). Pressões de ar menores que 0,2 MPa geralmente não são capazes de gerar força de arraste suficiente para superar a tensão superficial e viscosidade das soluções poliméricas, dificultando a formação dos jatos de solução. Também foi observado que os filmes produzidos com a combinação de 8 % m/v de PLA em DMC obteve o menor desvio padrão em todas as pressões utilizadas, quando comparado aos outros solventes e condições de processo.

A Figura 5.4 mostra os histogramas da distribuição normal dos diâmetros das fibras dos filmes de PLA obtidos com diferentes solventes e condições de processo, complementando os gráficos de caixas da Figura 5.2.

(a) Clorofórmio



(b) DMC



(c) HFIP

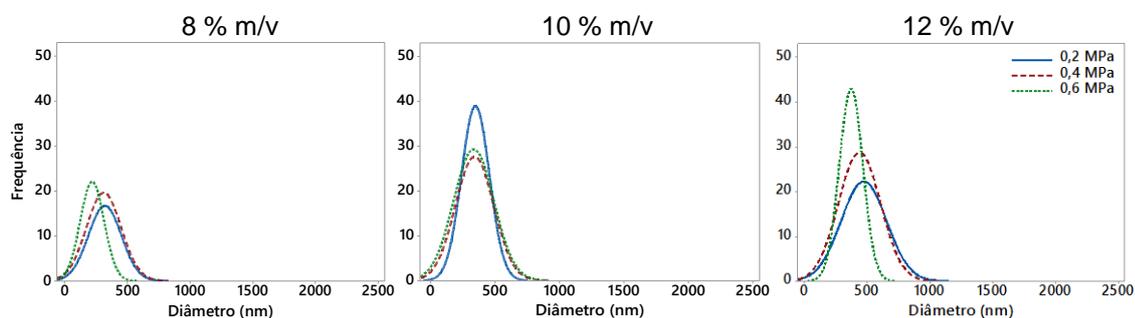


Figura 5.4 Distribuição normal dos diâmetros das fibras de PLA obtidas por fiação por sopro em solução utilizando diferentes solventes e condições de processo.

Curvas mais estreitas com maiores picos de frequência indicam menores desvios padrões. Portanto, com base nestes gráficos é possível observar que o filme utilizando 8 % m/v de PLA em clorofórmio e pressão de ar de 0,6 MPa resultou no menor desvio padrão. O filme utilizando 12 % m/v de PLA em clorofórmio e pressão de ar de 0,2 MPa resultou no maior desvio padrão. Portanto, o desvio padrão indica ser mais afetado pela concentração do polímero do que pela pressão do ar, uma vez que os maiores valores foram obtidos

utilizando 12 % m/v de PLA para todos os solventes. Oliveira e colaboradores (2011) [14] também concluíram que menores concentrações geram menores desvios padrões, independente da pressão do ar ou taxa de alimentação utilizadas. O elevado desvio padrão é um dos maiores desafios no processo de fiação por sopro em solução. Vários esforços têm sido realizados nesta área, buscando a redução e controle da variabilidade dos diâmetros das fibras.

Como citado anteriormente, a tensão superficial, a taxa de evaporação de solvente e a viscosidade são importantes parâmetros que afetam o processo de formação e a morfologia das fibras. Sendo assim, estes parâmetros foram avaliados e a tensão superficial dos solventes e das soluções de PLA estão na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Tensão superficial dos solventes e soluções poliméricas.

Solventes	Concentração de PLA (% m/v)	Tensão superficial (mN m ⁻¹)
Clorofórmio	0	26,4
	8	26,9
	10	27,0
	12	27,3
DMC	0	28,4
	8	28,5
	10	28,8
	12	29,0
HFIP	0	16,0
	8	17,4
	10	17,6
	12	17,8

Todos os desvios padrões dos ensaios de tensão superficial foram menores que 0,1 m Nm⁻¹ (variando entre 0,01 e 0,07 mN m⁻¹) e, portanto, não foram indicados na tabela. O HFIP apresentou a menor tensão superficial, indicando que menores tensões superficiais podem reduzir o diâmetro das fibras. Para todos os solventes, o aumento da concentração de PLA gerou uma pequena tendência de aumento na tensão superficial das soluções, apesar deste aumento não ser muito expressivo. Estudos anteriores mostraram que menores

tensões superficiais podem reduzir a formação de grânulos e também evitar a produção de fibras interconectadas ou filmes contínuos [14].

Para avaliar a taxa de evaporação dos solventes clorofórmio, DMC e HFIP, frascos contendo os solventes foram acondicionados nas mesmas condições de armazenamento e as massas foram monitoradas por 60 minutos (Figura 5.5). O ensaio foi conduzido à temperatura de 23 °C e umidade relativa de 80 %. As taxas de evaporação calculadas estão indicadas na legenda do gráfico.

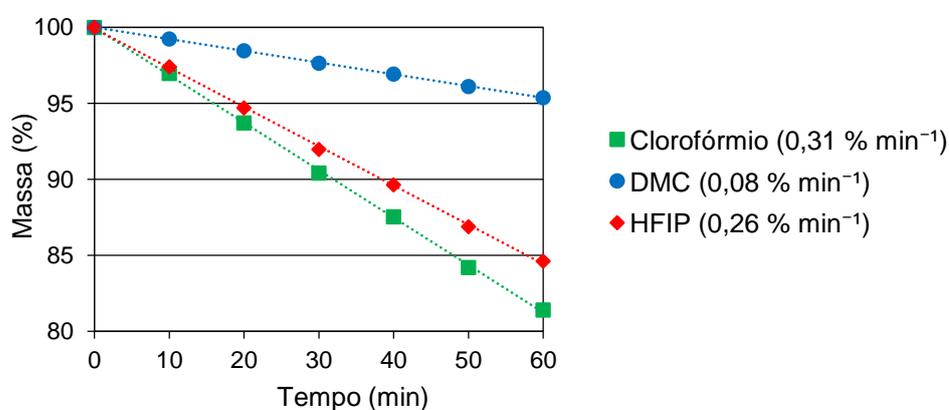
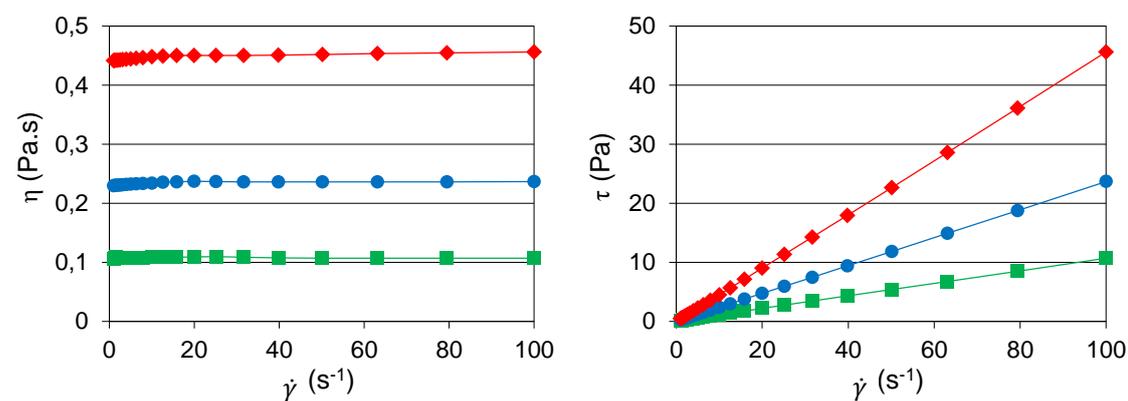


Figura 5.5 Evaporação dos solventes clorofórmio (■), DMC (●) e HFIP (◆) em função do tempo (min) a 23 °C.

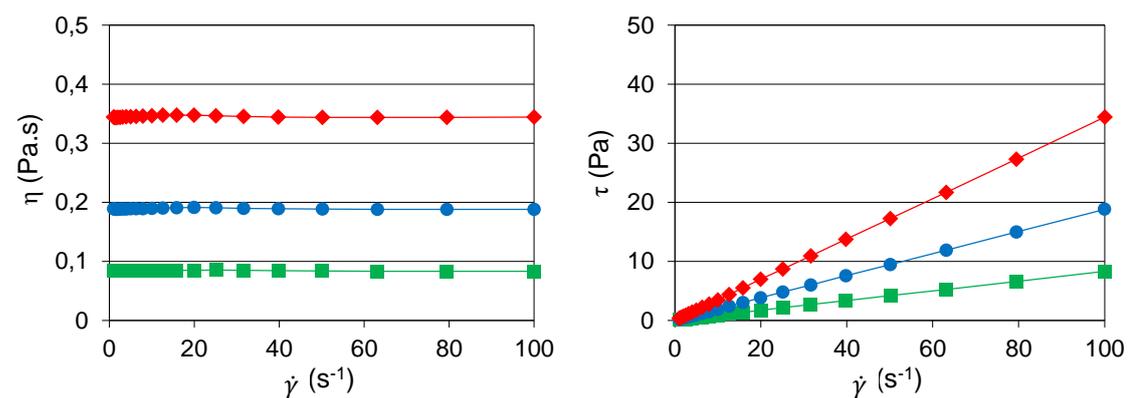
O solvente DMC apresentou a menor taxa de evaporação, seguido dos solventes HFIP e clorofórmio. As taxas de evaporação calculadas estão em concordância com os valores de pressão de vapor dos solventes fornecidos pelos fabricantes, que são de 213, 160 e 24 mmHg ($T = 21$ °C) (Tabela 4.1) para o clorofórmio, HFIP e DMC, respectivamente. Baixas taxas de evaporação de solvente podem prejudicar o processo de fiação por sopro em solução, uma vez que o solvente pode não ter tempo suficiente para evaporar durante o trajeto do jato de solução até o coletor formando fibras interconectadas ou filmes contínuos. Entretanto, além do solvente DMC apresentar baixa taxa de evaporação de solvente e maior tensão superficial, foi possível obter fibras de PLA com diâmetros intermediários aos outros solventes.

A Figura 5.6 mostra a viscosidade e a tensão de cisalhamento das soluções de PLA em diferentes concentrações e solventes em função da taxa de cisalhamento aplicada.

(a) Clorofórmio



(b) DMC



(c) HFIP

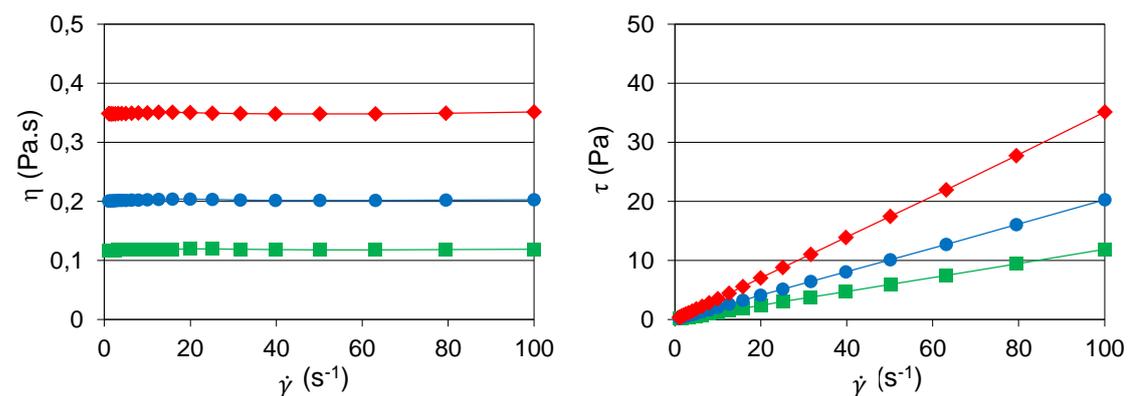


Figura 5.6 Viscosidade (η) e tensão de cisalhamento (τ) das soluções contendo 8 % m/v (■), 10 % m/v (●) e 12 % m/v (◆) de PLA em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) a 25 °C utilizando diferentes solventes: (a) clorofórmio, (b) DMC e (c) HFIP.

Observou-se que todas as soluções apresentaram comportamento de fluido newtoniano, uma vez que a viscosidade das soluções se manteve constante com a variação da taxa de cisalhamento aplicada (1 a 100 s^{-1}). Entretanto, maiores viscosidades foram obtidas com o aumento da concentração de PLA, devido ao maior nível de emaranhamento de cadeias poliméricas. Foi observado também um aumento linear e constante da tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de cisalhamento para todas as soluções, porém uma maior inclinação foi observada quando a concentração de PLA foi aumentada.

Os resultados de viscosidade foram comparados ao círculo de solubilidade bidimensional do PLA (Figura 5.7), o qual correlaciona os componentes de polaridade (δ_p) e de ligação de hidrogênio (δ_h) dos parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP) do PLA [87] e dos solventes [86].

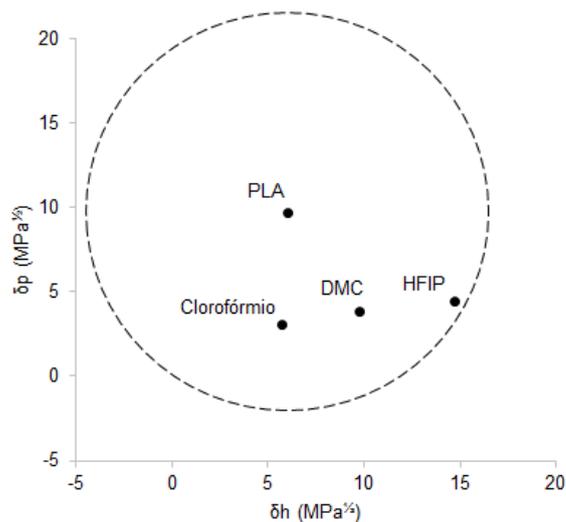


Figura 5.7 Círculo de solubilidade bidimensional para o PLA.

Observou-se que o HFIP é o solvente com maior distância do centro do círculo e por possuir menor interação com o PLA, quando comparado aos outros solventes, foi o solvente que apresentou menor viscosidade juntamente com o DMC, o qual apresentou distância intermediária do centro do círculo. A viscosidade das soluções de PLA com clorofórmio apresentaram os maiores valores, sendo este o solvente mais próximo ao centro do círculo. Com relação a taxa de evaporação de solvente, o mesmo comportamento foi observado para o clorofórmio e o DMC, os quais apresentaram distâncias do centro bastante

próximas entre si, embora a taxa de evaporação do DMC ser significativamente menor que a do clorofórmio.

Com base nos resultados obtidos nesta etapa do projeto referente ao estudo de obtenção de filmes de PLA por fiação por sopro em solução utilizando diferentes solventes, tanto o diâmetro das fibras quanto o desvio padrão podem ser afetados pelo tipo de solvente, concentração de polímero e pressão do ar. A tensão superficial e viscosidade das soluções também mostraram ser fatores importantes no processo de formação das fibras. É importante ressaltar que para se obter um determinado diâmetro de fibra, é necessário analisar as condições de processo juntas e não de forma isolada. O HFIP mostrou ser um bom solvente na obtenção de fibras de diâmetros pequenos, porém seu elevado preço e elevada toxicidade podem limitar seu uso. O clorofórmio é um solvente amplamente utilizado em diversas aplicações, incluindo processos de fiação, devido ao seu baixo custo e pela capacidade de solubilizar uma larga gama de polímeros. Porém, também possui elevada toxicidade e está incluso na lista de compostos orgânicos voláteis (VOC). Em contrapartida, o DMC é um solvente menos tóxico, não está incluso na lista dos VOC e apresentou resultados promissores na produção de filmes de PLA por fiação por sopro em solução, indicando ser um solvente alternativo, com um preço acessível, tornando o processo mais ambientalmente correto.

5.2 Estudo da obtenção de filmes de PLA utilizando o solvente DMC

Resultados promissores na obtenção de filmes de PLA por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMC foram alcançados e, portanto, o objetivo deste estudo foi realizar uma investigação mais completa da obtenção de filmes de PLA utilizando o solvente DMC, sendo que a partir desta etapa, o PLA utilizado foi o Ingeo™ 2003D da NatureWorks®.

Primeiramente, soluções com diferentes concentrações de PLA foram preparadas utilizando DMC como solvente e as viscosidades foram medidas utilizando uma taxa de cisalhamento fixa de 1 s^{-1} a 25 °C (Figura 5.8). Analisando

o gráfico, foi possível observar três diferentes regimes de diluição, os quais foram determinados pela diferença de inclinação da curva de tendência (coeficiente angular da equação da reta). Os regimes observados foram: diluído ($a = 0,0138$), semidiluído ($b = 0,0983$) e concentrado ($c = 0,3104$). A transição do regime diluído para o semidiluído ocorreu em torno de 7 % m/v de PLA na solução e representa o início do emaranhamento das cadeias poliméricas (concentração crítica). Já a transição do regime semidiluído para o concentrado ocorreu em aproximadamente 10 % m/v de PLA na solução e indica o início de um elevado grau de emaranhamento das cadeias poliméricas, no qual pequenos aumentos na concentração de PLA aumentam significativamente a viscosidade das soluções [14,96].

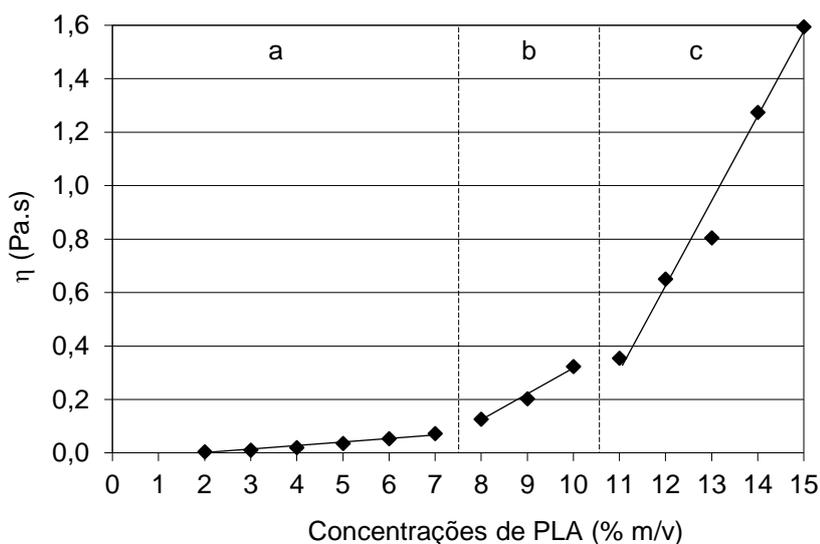


Figura 5.8 Viscosidade (η) em função da concentração de PLA nas soluções em DMC quando submetidas a uma taxa de cisalhamento fixa de 1 s^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Regimes de diluição: (a) diluído (2 - 7 % m/v de PLA); (b) semidiluído (8 - 10 % m/v de PLA) e (c) concentrado (11 - 15 % m/v de PLA).

Em seguida, foi analisado o comportamento reológico das soluções contendo 8, 10 e 12 % m/v de PLA em DMC, de acordo com o planejamento fatorial Box-Behnken (BBD), quando submetidas a diferentes taxas de cisalhamento (1 a 100 s^{-1}) (Figura 5.9). A viscosidade das soluções mostrou

novamente ser independente da taxa de cisalhamento aplicada, característico de fluidos newtonianos, e maiores viscosidades foram observadas com o aumento da concentração de polímero nas soluções. Também se observou um aumento constante e linear da tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de cisalhamento e um maior ângulo de inclinação da curva com o aumento da concentração da solução. Comparando estes resultados com os obtidos na primeira etapa deste trabalho em que foi utilizado o PLA Solanyl® da Rodenburg ($M_w = 125.000 \text{ g mol}^{-1}$) (Figura 5.6), observou-se que o PLA Ingeo™ 2003D da NatureWorks® apresentou maiores viscosidades devido sua maior massa molar ($M_w = 200.000 \text{ g mol}^{-1}$). Os valores de massa molar foram fornecidos pelos fabricantes.

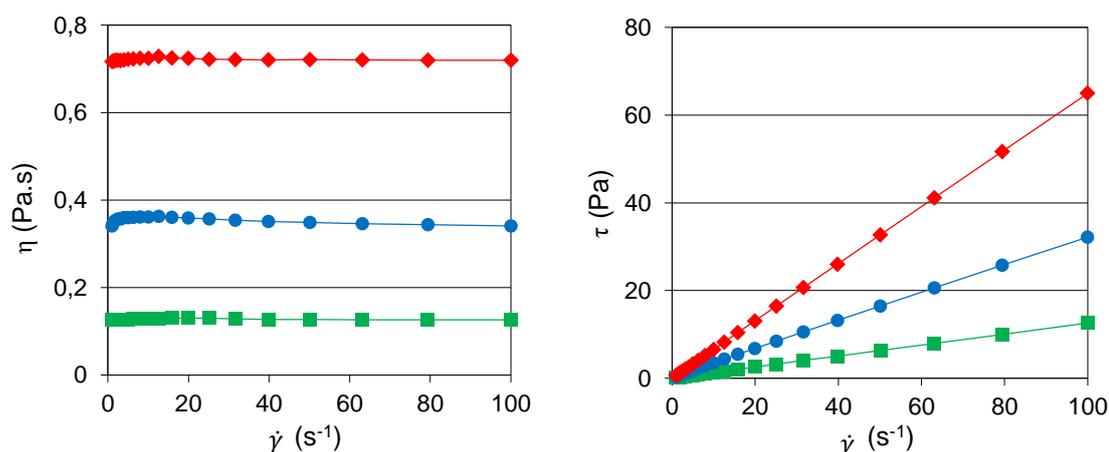


Figura 5.9 Viscosidade (η) e tensão de cisalhamento (τ) das soluções com 8 % m/v (■), 10 % m/v (●) e 12 % m/v (◆) de PLA em DMC em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) a 25 °C.

A tensão superficial do solvente DMC obtida foi de $28,4 \text{ mN m}^{-1}$ e com o aumento da concentração de PLA observou-se um aumento da tensão superficial das soluções. Os valores obtidos para as soluções com 8, 10 e 12 % m/v de PLA em DMC foram de $28,9$, $29,1$ e $29,2 \text{ mN m}^{-1}$, respectivamente. Todos os desvios padrões foram menores de $0,03 \text{ mN m}^{-1}$. Embora a diferença entre as soluções não seja muito expressiva, a tensão superficial apresentou a mesma tendência observada para a viscosidade, indicando que maiores valores de tensão superficial geram fibras com maiores diâmetros. Tanto na fiação por

sopro em solução quanto na eletrofiação, uma menor tensão superficial pode também reduzir a formação de grânulos nas fibras e facilitar que os jatos de solução polimérica alcancem o coletor no estado sólido, evitando a produção de fibras interconectadas ou filmes contínuos [14].

Após a obtenção dos filmes de PLA por fiação por sopro em solução de acordo com os experimentos do planejamento fatorial BBD, amostras foram preparadas para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 5.10). As micrografias confirmam a obtenção de fibras em todos os experimentos com pouca ou nenhuma formação de grânulos. As fibras apresentaram superfície homogênea, sem a presença de poros, e não foi observada a formação de filmes contínuos. Poucas fibras se interconectaram, indicando que a distância de trabalho utilizada foi suficiente para permitir a evaporação do solvente durante o trajeto do jato da solução até o coletor.

A partir das micrografias, os diâmetros das fibras foram medidos (Tabela 5.3). Analisando os resultados, notou-se diferentes faixas de diâmetros médios entre os experimentos utilizando diferentes concentrações de PLA. A faixa de diâmetro médio nos experimentos com concentração de 8 % m/v de PLA foi de 110 a 179 nm, na concentração de 10 % m/v foi de 174 a 220 nm e na concentração de 12 % m/v foi de 273 a 334 nm. Estes resultados indicam que a concentração de PLA é um fator importante na determinação do diâmetro das fibras.

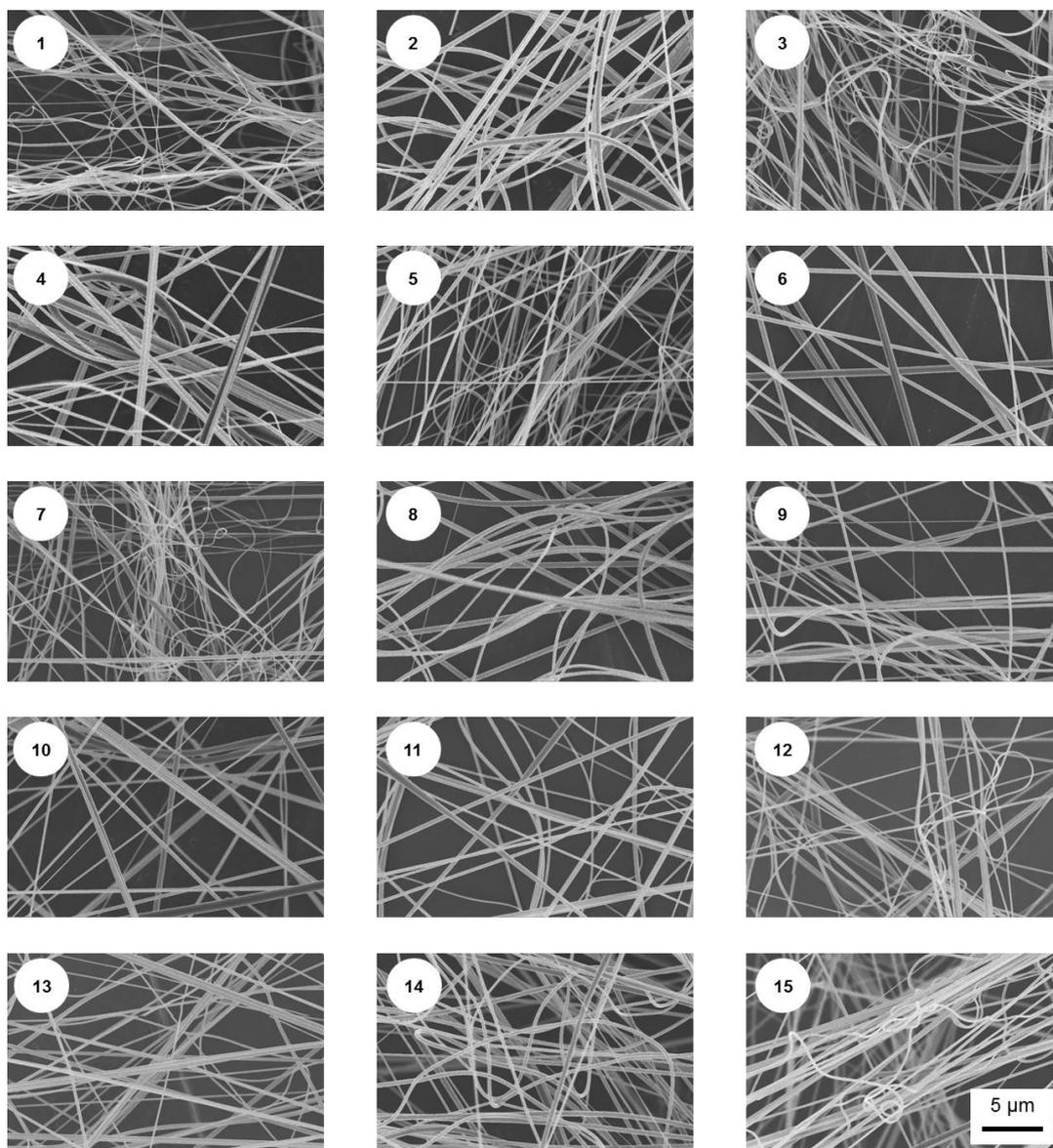


Figura 5.10 Micrografias de MEV dos filmes de PLA dos experimentos do planejamento fatorial BBD (ordem padrão) obtidos por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMC. As condições de processamento de cada experimento e os diâmetros estão descritos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Resultados do planejamento fatorial Box-Behnken: diâmetro médio, diâmetro mediano e desvio padrão das fibras de PLA obtidas por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMC.

Ordem dos experimentos		Conc. de PLA (% m/v)	Pressão do ar (psi)	Taxa de alimentação ($\mu\text{L min}^{-1}$)	Diâmetro médio (nm)	Diâmetro mediano (nm)	Desvio padrão (nm)
Padrão	Aleatório						
1	12	8	40	35	110	105	32
2	2	12	40	35	329	303	110
3	9	8	80	35	139	125	47
4	3	12	80	35	273	263	101
5	11	8	60	20	179	159	81
6	8	12	60	20	334	294	185
7	15	8	60	50	136	127	47
8	10	12	60	50	325	299	150
9	13	10	40	20	174	163	71
10	1	10	80	20	216	203	81
11	7	10	40	50	198	192	73
12	4	10	80	50	193	170	73
13	14	10	60	35	220	202	88
14	5	10	60	35	216	208	81
15	6	10	60	35	214	203	64

A Figura 5.11 mostra o gráfico de caixas de cada experimento do planejamento fatorial BBD e é possível observar que os menores diâmetros foram obtidos nos experimentos 1, 3, 5 e 7, os quais correspondem aos experimentos utilizando as soluções poliméricas de 8 % m/v de PLA. Em contrapartida, os experimentos utilizando 12 % m/v de PLA resultaram em fibras com maiores diâmetros (2, 4, 6 e 10). As soluções utilizando 10 % m/v apresentaram diâmetros intermediários (9 a 15). Sendo assim, os resultados indicaram que menores concentrações de PLA nas soluções poliméricas produzem fibras de menor diâmetro. Resultados similares foram reportados anteriormente [14].

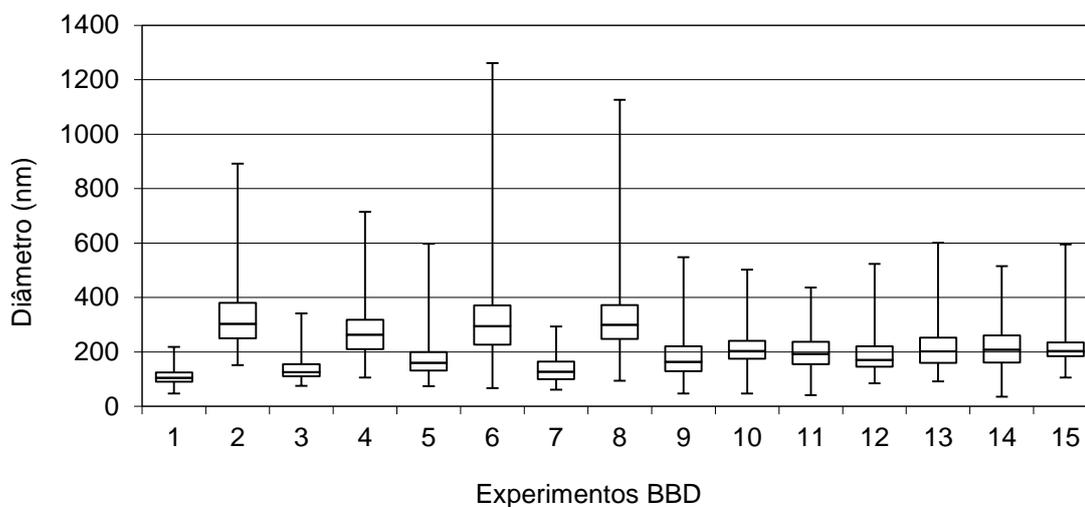


Figura 5.11 Gráfico de caixas dos diâmetros das fibras de PLA dos experimentos do planejamento fatorial BBD (ordem padrão) obtidos por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMC: as linhas horizontais no meio de cada caixa mostram os valores medianos. As margens das caixas representam os quartis de 25 % e 75 % e as barras externas correspondem aos valores máximos e mínimos obtidos.

A Figura 5.12 mostra as curvas de distribuição normal dos diâmetros das fibras obtidas em diferentes condições de processamento e complementa o gráfico de caixas. Os experimentos com menores concentrações poliméricas geraram curvas de distribuição com maior amplitude e mais estreita quando comparadas às curvas com os de maiores concentrações. Curvas estreitas com maior amplitude indicam menores desvio padrão, os quais foram observados nas curvas utilizando 8 % m/v de PLA. As curvas dos experimentos com 12 % m/v de PLA apresentaram picos mais largos, indicando maior desvio padrão, principalmente quando combinado com pressão do ar de 60 psi e taxa de alimentação de $20 \mu\text{L min}^{-1}$. As curvas dos experimentos utilizando 10 % m/v de PLA apresentaram comportamento intermediário. Sendo assim, os resultados indicaram que o desvio padrão foi mais afetado pela concentração do PLA do que pelas duas outras variáveis.

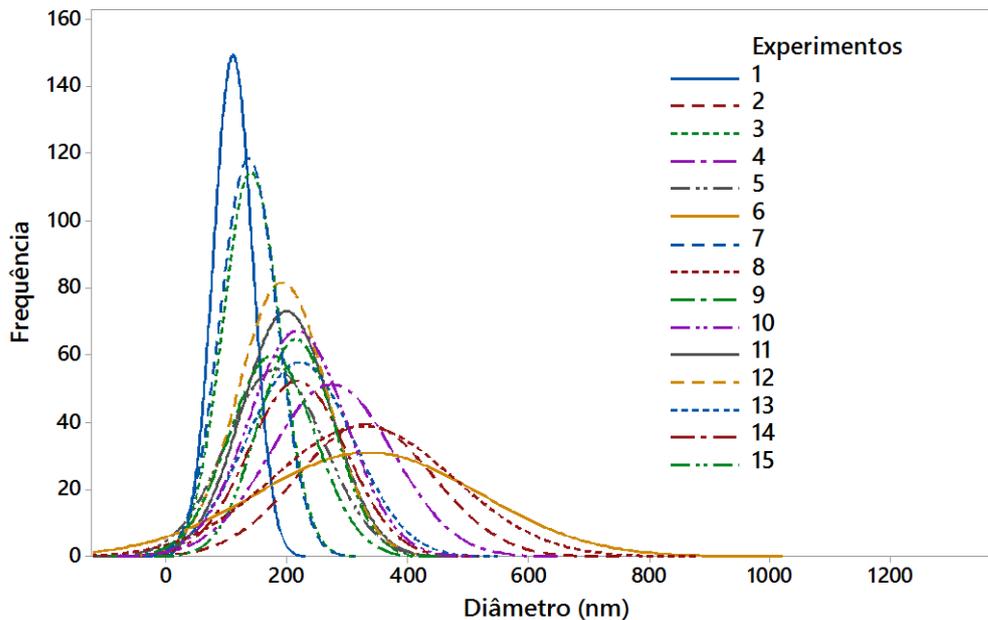


Figura 5.12 Distribuição normal dos diâmetros das fibras de PLA dos experimentos do planejamento fatorial BBD (ordem padrão) obtidos por fiação por sopro em solução.

Para analisar a influência da concentração de PLA, da pressão do ar e taxa de alimentação no processo de obtenção de filmes de PLA por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMC, uma análise estatística foi realizada a fim de determinar os fatores e interações significantes no processo. A análise estatística foi realizada utilizando os dados da Tabela 5.3. O modelo quadrático (Equação 5.4) foi avaliado por análise de variância (ANOVA) e somente os efeitos significativos foram utilizados no modelo [97]. Para um melhor ajuste da superfície de resposta dos diâmetros das fibras, ao invés da média, os valores da mediana foram utilizados por ser uma medida mais robusta que não é afetada por valores extremos. O nível de significância utilizado foi de 5 % ($\alpha = 0,05$).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5.4)$$

onde y é a variável resposta, β são os coeficientes de regressão do modelo, x são as variáveis independentes e ε é a componente de erro aleatório. Assumiu-

se os erros do modelo como sendo uma variável aleatória normalmente e independentemente distribuídos, com média zero e variância constante σ^2 .

A ANOVA mostrou que o coeficiente linear e quadrático da concentração de polímero, o coeficiente quadrático da pressão do ar e todas as interações lineares foram significantes ($p = 0,05$) no diâmetro das fibras de PLA obtidas por fiação por sopro em solução. O modelo foi descrito em uma equação reduzida considerando somente os coeficientes significativos, na qual a concentração de PLA, pressão do ar e taxa de alimentação foram codificadas por X_1 , X_2 e X_3 , respectivamente (Equação 5.5). A análise residual foi realizada para verificar a adequação do modelo e o teste de falta de ajuste não foi significativo ($p = 0,129$). O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,9933, indicando que mais de 99 % dos resultados podem ser explicados pelo modelo.

$$\hat{y} = 286,162 - 57,756[X_1] + 4,398[X_1]^2 + 0,003[X_2]^2 + 0,065[X_1] * [X_2] + 0,173[X_1] * [X_3] - 0,033[X_2] * [X_3] \quad (5.5)$$

A concentração de PLA exibiu uma relação diretamente proporcional com o diâmetro das fibras, ou seja, o aumento da concentração de PLA na solução causou o aumento do diâmetro da fibra. Os resultados também sugeriram que a concentração de polímero teve o efeito mais significativo na determinação dos diâmetros. Resultados similares também foram encontrados em outros estudos de obtenção de fibras de PLA, tanto pela técnica de fiação por sopro em solução utilizando uma mistura dos solventes clorofórmio e acetona [14] quanto pela técnica de eletrofiação utilizando o solvente diclorometano [67]. A Figura 5.13 mostra os gráficos de superfície de resposta dos diâmetros medianos das fibras de PLA em função da concentração de polímero e da pressão do ar utilizando diferentes taxas de alimentação. Nos gráficos é também possível observar que a concentração de PLA foi o parâmetro mais significativo no processo. Desta maneira, o modelo indica que utilizando a combinação de 8 % m/v de PLA, pressão do ar de 80 psi e taxa de alimentação de 50 $\mu\text{L min}^{-1}$ é possível produzir fibras de PLA com menores diâmetros (valor predito do diâmetro mediano de 104 nm).

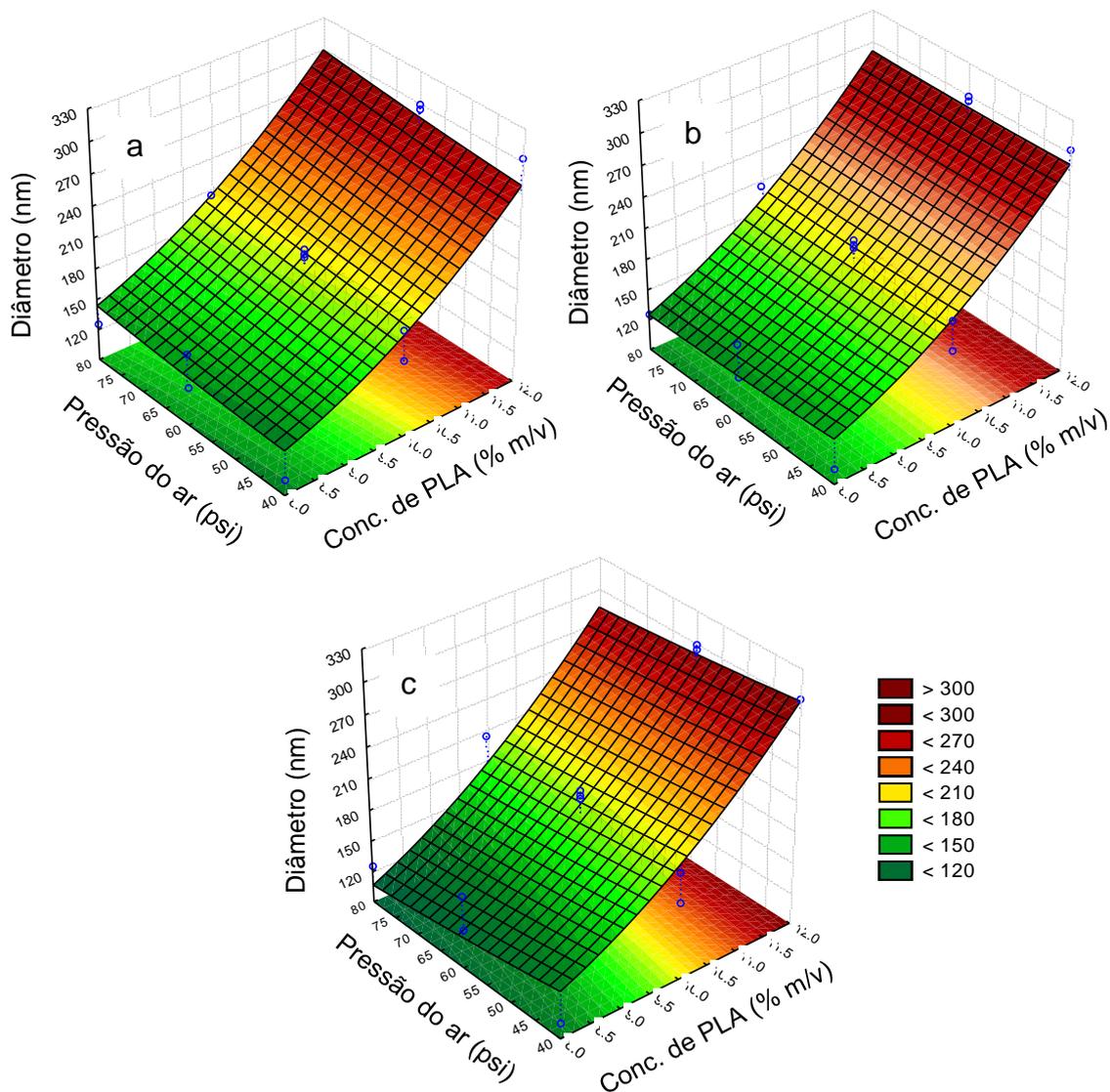


Figura 5.13 Superfície de resposta do diâmetro mediano das fibras (nm) em função da concentração de PLA (% m/v) e pressão do ar (psi), em diferentes taxas de alimentação: (a) $20 \mu\text{L min}^{-1}$, (b) $35 \mu\text{L min}^{-1}$ e (c) $50 \mu\text{L min}^{-1}$.

Com base nos resultados obtidos nesta etapa do projeto referente ao estudo de obtenção de filmes de PLA por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMC, o planejamento fatorial BBD mostrou ser uma ferramenta adequada e eficiente na otimização do processo, uma vez que necessita de um número reduzido de experimentos quando comparado a outros tipos de planejamentos fatoriais, gerando resultados suficientes para analisar várias

variáveis de processo simultaneamente. O planejamento fatorial BBD fornece também tamanho suficiente para estimar o erro puro e não utiliza graus de liberdade desnecessários [98]. Como citado anteriormente, o processo de fiação por sopro em solução frequentemente gera elevado desvio padrão e um grande número de valores extremos, o que pode afetar a análise estatística. Portanto, a utilização da mediana como variável resposta mostrou ser uma alternativa para se alcançar um melhor ajuste de modelo, pois a mediana não é afetada por valores extremos.

5.3 Estudo comparativo da obtenção de filmes de PLA pelos métodos de fiação por sopro em solução e evaporação de solvente

Em adição à análise estatística, foi realizado um estudo comparativo entre filmes de PLA obtidos por dois diferentes métodos: fiação por sopro em solução (FSS) e evaporação de solvente (ES). Este estudo foi realizado com o objetivo de verificar a influência destes processos nas propriedades térmicas e cristalinidade do PLA. A escolha do filme por FSS para este estudo foi realizada selecionando o ponto central do planejamento fatorial BBD do estudo anterior, no qual foi utilizado as condições de processamento de 10 % m/v de PLA em DMC, 60 psi e 35 $\mu\text{L min}^{-1}$.

As curvas do primeiro e segundo aquecimento da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) estão na Figura 5.14 e os dados obtidos estão na Tabela 5.4. Comparando as curvas dos primeiros aquecimentos, somente no filme obtido por FSS foi detectada temperatura de transição vítrea (T_g) em 58 °C. Os resultados do grau de cristalinidade (χ_c), calculados pela Equação 4.1, indicou maior cristalinidade no filme obtido por ES (39 %) do que no obtido por FSS (17 %). O filme por FSS apresentou temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) em 97 °C, o qual não foi detectado no filme por ES, indicando que o processo de ES promoveu a formação de cristais estáveis. Outra diferença entre as curvas dos primeiros aquecimentos foi observada na temperatura de fusão (T_m). O filme por FSS apresentou dois picos de fusão cristalina em 145 e 154 °C, enquanto o filme

por ES apresentou apenas um em 154 °C. Estes dois picos podem estar relacionados com a formação de dois diferentes tipos de cristais, conhecidos como cristal α e cristal α' . Os cristais α' possuem uma estrutura menos ordenada e com menor estabilidade térmica, reduzindo a temperatura de fusão dos cristais. Já os cristais α possuem uma estrutura mais ordenada e conseqüentemente com maior estabilidade térmica [99–102]. Os cristais α podem ser observados nas curvas dos dois filmes ($T_{m(2)} = 154$ °C) e os cristais α' somente no filme obtido por FSS. A presença do cristal α' pode ser explicada devido a elevada taxa de cisalhamento aplicada no processo de FSS, a qual induz a orientação e o alinhamento das cadeias poliméricas promovendo a formação de cristais α' .

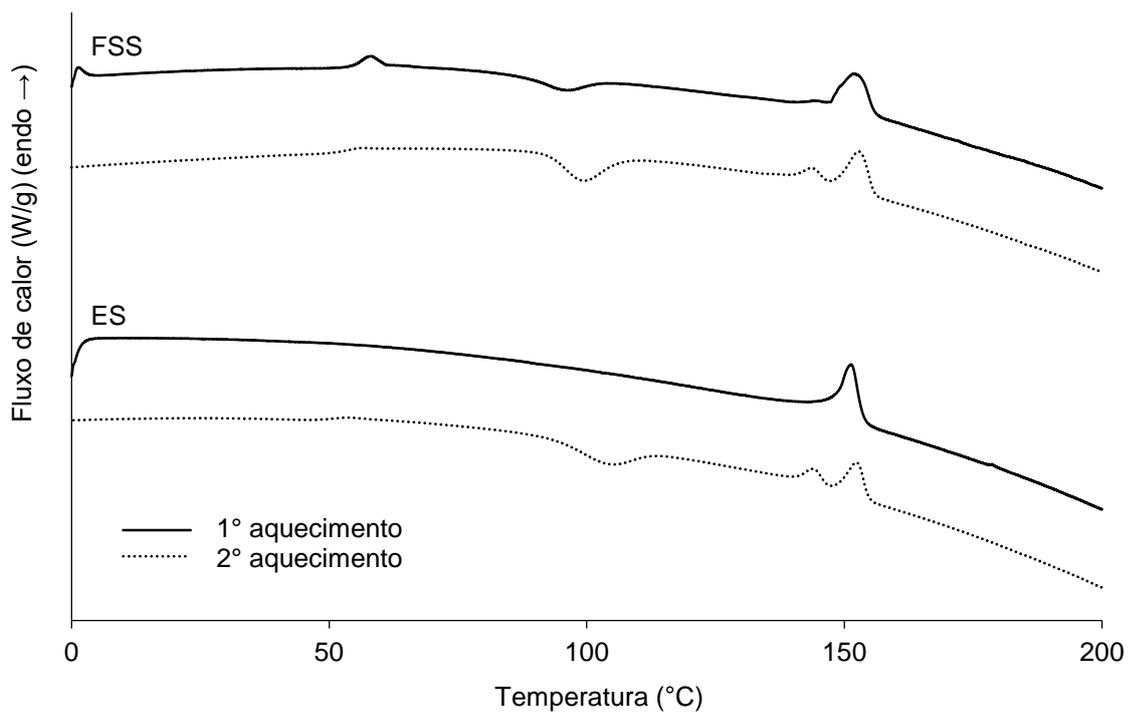


Figura 5.14 Curvas de DSC (primeiro e segundo aquecimento) dos filmes de PLA obtidos por fiação por sopro em solução (FSS) e por evaporação de solvente (ES), ambos utilizando o solvente DMC.

Tabela 5.4 Dados das curvas do primeiro e segundo aquecimento de DSC dos filmes de PLA obtidos por fiação por sopro em solução (FSS) e por evaporação de solvente (ES), ambos utilizando o solvente DMC.

Filmes de PLA		T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	$T_{m(1)}$ (°C)	$T_{m(2)}$ (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	χ_c (%)
FSS	1° aquec.	58 ± 1	97	9 ± 1	145	154	25 ± 1	17 ± 1
	2° aquec.	55 ± 1	100 ± 1	21	145	154	28 ± 2	7 ± 2
ES	1° aquec.	-	-	-	-	154 ± 1	36 ± 4	39 ± 4
	2° aquec.	54 ± 3	107 ± 3	21 ± 1	147 ± 2	154 ± 1	18 ± 12	4 ± 1

*As análises de DSC foram realizadas em triplicata e desvios padrões menores que 1 foram omitidos da tabela.

Comparando as transições térmicas, entalpias e grau de cristalinidade das curvas dos segundos aquecimentos, não foram observadas diferenças significativas entre as amostras, uma vez que após a fusão completa dos cristais eliminou-se a história térmica dos processos anteriores, sendo em seguida submetidas aos mesmos ciclos térmicos de resfriamento e aquecimento. Entretanto, comparando as curvas do primeiro e segundo aquecimento de cada amostra, observou-se que o grau de cristalinidade diminuiu no segundo aquecimento para ambas as amostras, indicando que os dois processos aumentam a cristalinidade do PLA. No filme por FSS, a diferença entre as temperaturas de transições térmicas do primeiro e segundo aquecimento não foram significativas e dois picos de fusão foram detectados ($T_{m(1)} = 145$ °C e $T_{m(2)} = 154$ °C). Alguns autores relacionaram as modificações nos cristais de PLA com a temperatura de cristalização e somente quando a temperatura de cristalização se encontrava entre 100 e 120 °C, dois picos de fusão eram observados [101,102]. Estes dois picos de fusão no filme por FSS podem também estar relacionados ao processo de fusão/recristalização. Isto ocorre porque a uma taxa de aquecimento lenta, cristais menos ordenados possuem tempo suficiente para fundir e se reorganizar em cristais mais ordenados e então fundem novamente a uma temperatura maior [103,104]. O mesmo comportamento foi também observado na curva do segundo aquecimento do filme por ES ($T_{m(1)} = 147$ °C e $T_{m(2)} = 154$ °C). Observou-se neste caso uma temperatura de transição vítrea ($T_g = 54$ °C) e uma temperatura de cristalização

($T_c = 107\text{ }^\circ\text{C}$) que não foram observadas na curva do primeiro aquecimento, indicando a presença de uma fase amorfa e concordando com os resultados calculados de redução do grau de cristalinidade.

As curvas de TG dos filmes obtidos por FSS e por ES estão na Figura 5.15. A temperatura de início de perda de massa (T_{onset}) foi determinada pela extrapolação da curva de perda de massa. A temperatura na qual a taxa de perda de massa é máxima (T_{peak}) foi determinada pelo pico da curva da primeira derivada da curva de perda de massa (DTG). Os dois filmes apresentaram apenas um estágio de perda de massa, porém o filme por ES mostrou valores maiores de T_{onset} e T_{peak} (346 e 372 $^\circ\text{C}$, respectivamente), indicando maior estabilidade térmica quando comparado com o filme por FSS ($T_{\text{onset}} = 322\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{peak}} = 362\text{ }^\circ\text{C}$). A maior estabilidade térmica pode ser explicada pelo maior grau de cristalinidade do filme obtido por ES, resultado que corrobora com a análise de DSC. Outro fator que pode justificar a menor estabilidade térmica do filme por FSS é sua elevada área superficial (poroso) quando comparado ao filme por ES (denso), a qual pode acelerar o processo de perda de massa, reduzindo a temperatura de início de degradação.

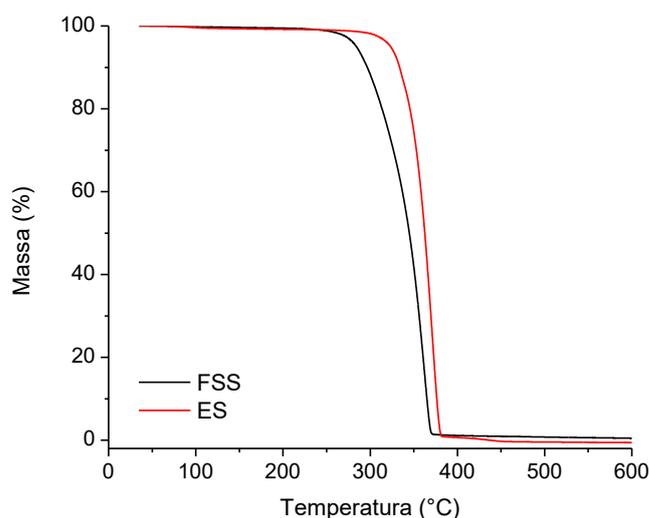


Figura 5.15 Curvas de TG dos filmes de PLA obtidos por fiação por sopro em solução (FSS) e por evaporação de solvente (ES), ambos utilizando o solvente DMC. Atmosfera: ar sintético.

Os difratogramas de raios-X dos filmes de PLA obtidos por FSS e ES estão na Figura 5.16 e os parâmetros cristalinos estão na Tabela 5.5. O filme por FSS mostrou um pequeno pico cristalino em $16,6^\circ$ e o filme por ES mostrou dois picos em $16,8^\circ$ e $19,1^\circ$, ambos atribuídos à cristais α [99,100]. A cristalinidade calculada foi de 6 % e 27 % para os filmes por FSS e ES, respectivamente. Além de mais cristalino, o filme por ES apresentou cristalititos mais largos (D), indicando que o processo por evaporação de solvente fornece condições termodinâmicas mais favoráveis ao alinhamento e organização das cadeias poliméricas na formação dos cristais.

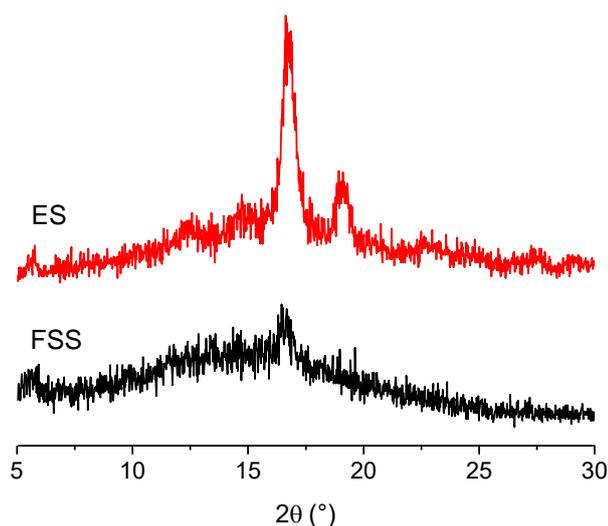


Figura 5.16 Difratogramas de raios-X dos filmes de PLA obtidos por fiação por sopro em solução (FSS) e por evaporação de solvente (ES), ambos utilizando o solvente DMC.

Tabela 5.5 Parâmetros cristalinos dos filmes de PLA por fiação por sopro em solução (FSS) e por evaporação de solvente (ES), ambos utilizando o solvente DMC.

Filmes de PLA	2θ ($^\circ$)	Espaçamento d (Å)	D (Å)	Cristalinidade (%)
FSS	16,6	5	88	6
ES	16,8	5	100	27
	19,1	5	108	

Com base nos resultados obtidos nesta etapa do projeto referente ao estudo comparativo de obtenção de filmes de PLA utilizando diferentes processos, observou-se que ambos os processos aumentaram a cristalinidade do PLA, e podem gerar diferentes morfologias de cristais, afetando as propriedades térmicas do material. O filme por ES apresentou maior cristalinidade e maior estabilidade térmica comparado ao filme por FSS, uma vez que os cristais formados indicam possuir maior ordem estrutural. A menor estabilidade térmica do filme por FSS também pode ser devido à elevada área superficial do filme, que pode acelerar o processo de perda massa e reduzir a temperatura de início de degradação térmica.

5.4 Obtenção e caracterização dos CNC e CNC_{MA}

Os CNC foram extraídos a partir da polpa branqueada de celulose de eucalipto via hidrólise ácida com ácido sulfúrico [44]. Para investigar a morfologia e o tamanho dos CNC, foi realizada análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 5.17).

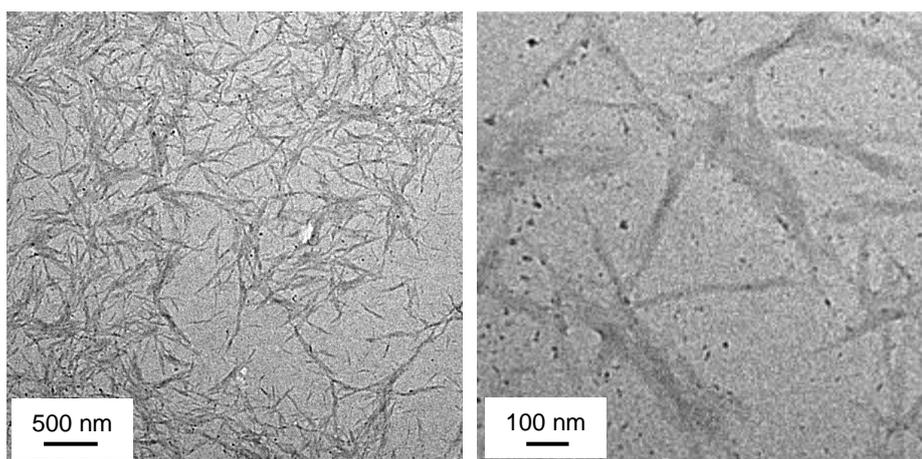


Figura 5.17 Micrografias obtidas por MET dos nanocristais de celulose (CNC) extraídos da polpa branqueada de eucalipto via hidrólise ácida com ácido sulfúrico em diferentes ampliações.

Observando as micrografias, comprovou-se a obtenção dos CNC, os quais apresentaram formato acicular característico [8], indicando que as condições reacionais foram capazes de remover constituintes não celulósicos e individualizar as nanoestruturas. Notou-se também que os CNC possuem uma grande tendência de se aglomerarem, devido à sua elevada área superficial, o que dificulta a preparação das amostras e a análise morfológica, além de dificultar sua dispersão em matrizes poliméricas.

A partir das micrografias, as dimensões dos CNC foram medidas cuidadosamente e a faixa de comprimentos (L) obtida foi de 63 – 280 nm, com valor médio de 142 ± 45 nm, e a faixa de diâmetros (D) foi de 5 – 13 nm, com valor médio de 9 ± 2 nm. Sendo assim, a razão de aspecto (L/D) calculada foi de 16. Resultados similares foram obtidos por Tonoli e colaboradores (2012) [44] em que o comprimento e o diâmetro médio obtidos dos CNC extraídos da polpa branqueada de eucalipto, nas mesmas condições reacionais, foram de 142 ± 49 nm e 11 ± 4 nm, respectivamente, com L/D ~ 14. Em comparação, outros estudos utilizando diferentes fontes de celulose também apresentaram resultados próximos, como por exemplo o algodão com L/D ~ 10 [78] e o curauá com L/D ~ 15 [82]. Por outro lado, outros trabalhos da literatura também apresentaram valores bastante distintos, como por exemplo CNC extraídos do bagaço de cana de açúcar com L/D ~ 64 [41], coco com L/D ~ 60 [83] e sisal com L/D ~ 43 [80].

Após a extração e a confirmação da sua obtenção, modificações químicas superficiais nos CNC foram realizadas com anidrido maleico (CNC_{MA}), os quais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), potencial zeta, sorção dinâmica de vapor (DVS), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG). Na tentativa de verificar a ocorrência da modificação química nos CNC com anidrido maleico, realizou-se análise por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da polpa de celulose, CNC e CNC_{MA} (Figura 5.18).

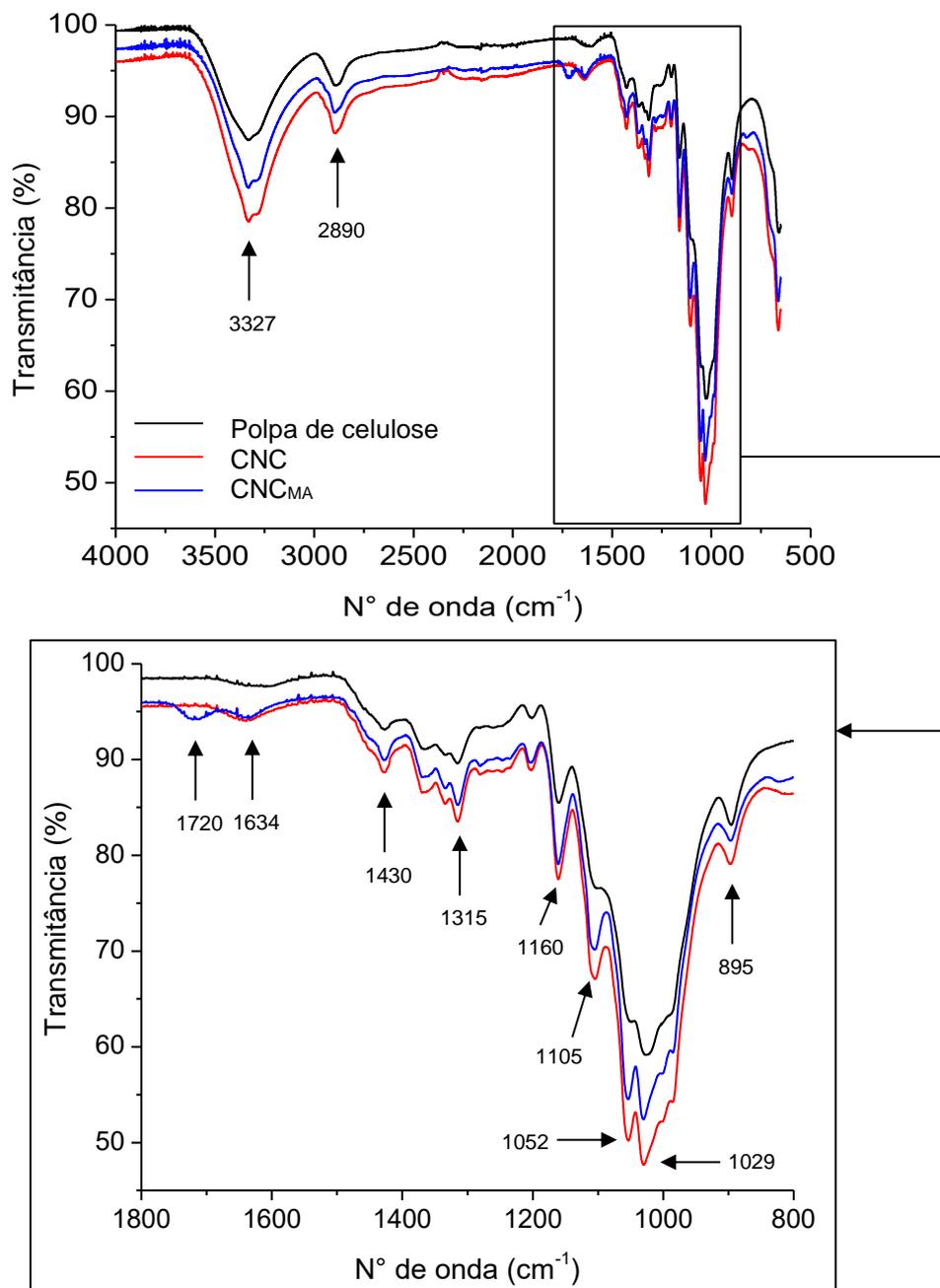


Figura 5.18 Espectros de FTIR da polpa de celulose, CNC e CNC_{MA}.

Todas as amostras apresentaram espectros similares típicos da celulose, porém no espectro dos CNC_{MA} observou-se uma banda em aproximadamente 1720 cm^{-1} a qual foi atribuída a deformação axial de grupos éster e grupos carboxílicos, indicando a ocorrência da funcionalização dos CNC por anidrido maleico. A ausência de bandas entre 1850 e 1780 cm^{-1} sugere a ausência de anidrido maleico livre, indicando que o processo de purificação (lavagem) da

amostra foi satisfatório [105,106]. As bandas em 3327 e 2890 cm^{-1} foram atribuídas à deformação axial de grupos OH e de ligações C–H, respectivamente. A banda em 1634 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial de ligações C–O e C=C. A banda em 1430 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular simétrica no plano de grupos CH_2 . A banda em 1315 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular simétrica fora do plano de grupos CH_2 . A banda em 1160 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular de ligações C–O de ésteres. As bandas na região entre 1052 e 1029 cm^{-1} foram atribuídas à vibrações de ligações C–O. A banda em 893 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial de ligações C–O–C de ligações β -glicosídicas presente entre as unidades de glicose da celulose [105–108].

A estabilidade de dispersões coloidais pode ser avaliada por potencial zeta. Partículas com cargas eletrostáticas, negativas ou positivas, tendem a se repelir impedindo sua aglomeração e estabilizando a suspensão, enquanto partículas com baixas cargas eletrostáticas tendem a se aglomerar e decantar. Portanto, para verificar a presença de cargas nas amostras de polpa de celulose CNC e CNC_{MA} foi realizada análise do potencial zeta, na qual maiores valores (em módulo) indicam maior capacidade de dispersão das partículas em água e consequentemente maior estabilidade da suspensão aquosa [44,108]. Analisando os resultados obtidos (Figura 5.19), observou-se que a polpa de celulose apresentou o menor valor em módulo de potencial zeta (-23,9 mV) como esperado. Isto ocorre uma vez que a incorporação de grupos sulfato na superfície da celulose são os maiores responsáveis pela estabilidade das suspensões [78]. Sendo assim, as amostras de CNC e CNC_{MA} obtiveram os maiores valores em módulo de potencial zeta (-26,4 e -29,2 mV, respectivamente), indicando a incorporação dos grupos éster sulfato provenientes da extração via hidrólise ácida com ácido sulfúrico. Os CNC_{MA} apresentaram os maiores valores de potencial zeta, sugerindo a ocorrência da substituição de grupos hidroxila e/ou éster sulfato por grupos provenientes da modificação química com anidrido maleico, os quais possuem grupos carbonila e insaturações elevando a carga superficial da amostra [88]. Os resultados estão em concordância com a análise elementar e FTIR.

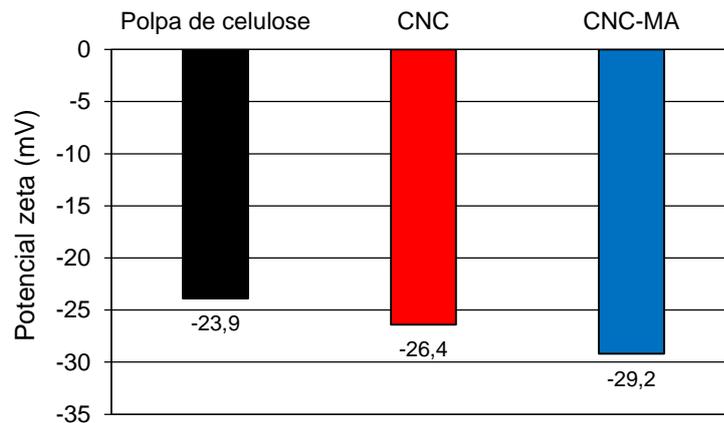


Figura 5.19 Resultados da análise de potencial zeta da polpa de celulose, CNC e CNC_{MA}.

A análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada com intuito de verificar a presença de elementos químicos nas amostras, principalmente o enxofre proveniente de grupos éster sulfato incorporados à superfície da celulose após extração via hidrólise ácida. A Figura 5.20 mostra os espectros das amostras de polpa de celulose, CNC e CNC_{MA} sobrepostos, sendo possível observar algumas diferenças.

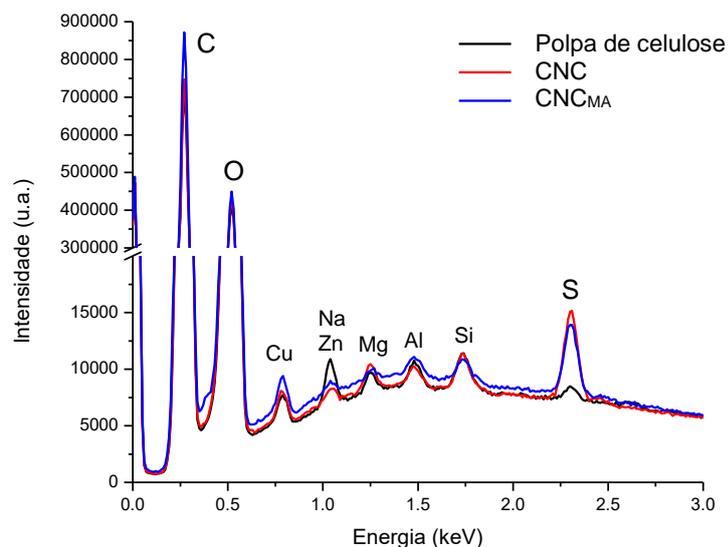


Figura 5.20 Espectros de EDS das amostras de polpa de celulose, CNC e CNC_{MA}.

O pico em 2,3 keV foi atribuído à presença de átomos de enxofre e a amostra de polpa de celulose foi a que apresentou o menor valor. Como esperado, a amostra de CNC apresentou o maior valor de enxofre, indicando que ocorreu a incorporação de grupos éster sulfato na superfície da celulose. Embora a diferença não seja muito expressiva, a amostra de CNC_{MA} apresentou um pico intermediário, pouco menor que da amostra de CNC, indicando que parte dos grupos éster sulfato podem ter sido substituídos por grupos provenientes da modificação química com anidrido maleico. Outra evidência da modificação química foi observada comparando as proporções dos picos de carbono (0,27 keV) e oxigênio (0,52 keV). A intensidade dos picos de oxigênio foi muito próxima para todas as amostras (~ 430000 u.a.), porém a intensidade dos picos de carbono apresentou diferenças significativas, sendo a amostra de CNC_{MA} a de maior valor (~ 870000), seguido das amostras de CNC (~ 750000) e de polpa de celulose (~ 720000). Essa diferença indica a presença de grupos mais ricos em carbono na amostra de CNC_{MA}, provenientes do anidrido maleico. Outros picos de menor intensidade foram observados em todas as amostras, os quais foram atribuídos a presença de outros elementos químicos, como por exemplo cobre, sódio, zinco, magnésio, alumínio e silício, que podem ser atribuídos a impurezas das amostras.

A análise de sorção dinâmica de vapor (DVS) foi realizada nas amostras de polpa de celulose, CNC e CNC_{MA} (Figura 5.21) a fim de avaliar o caráter higroscópico das amostras. Comparando as isotermas dos ciclos de adsorção, a polpa de celulose foi a amostra que obteve a maior variação de massa a 98 % de umidade relativa (9,73 %). Isto indica que uma maior quantidade de moléculas de água foi adsorvida por esta amostra. Analisando a natureza das interações físicas entre o adsorvente (amostra) e o adsorbato (água), a polpa de celulose é a amostra que possui o maior número de hidroxilas na superfície, favorecendo a formação de ligações de hidrogênio e, portanto, possui maior afinidade com as moléculas de água. A amostra de CNC apresentou comportamento intermediário (9,11 %), com adsorção de água pouco menor do que a polpa de celulose e maior do que o CNC_{MA} (8,02 %). As modificações devido as reações na celulose, tanto com os grupos éster sulfato quanto os grupos provenientes do anidrido maleico,

como carbonilas e ácidos carboxílicos, levaram a uma menor interação dos derivados de celulose com as moléculas de água.

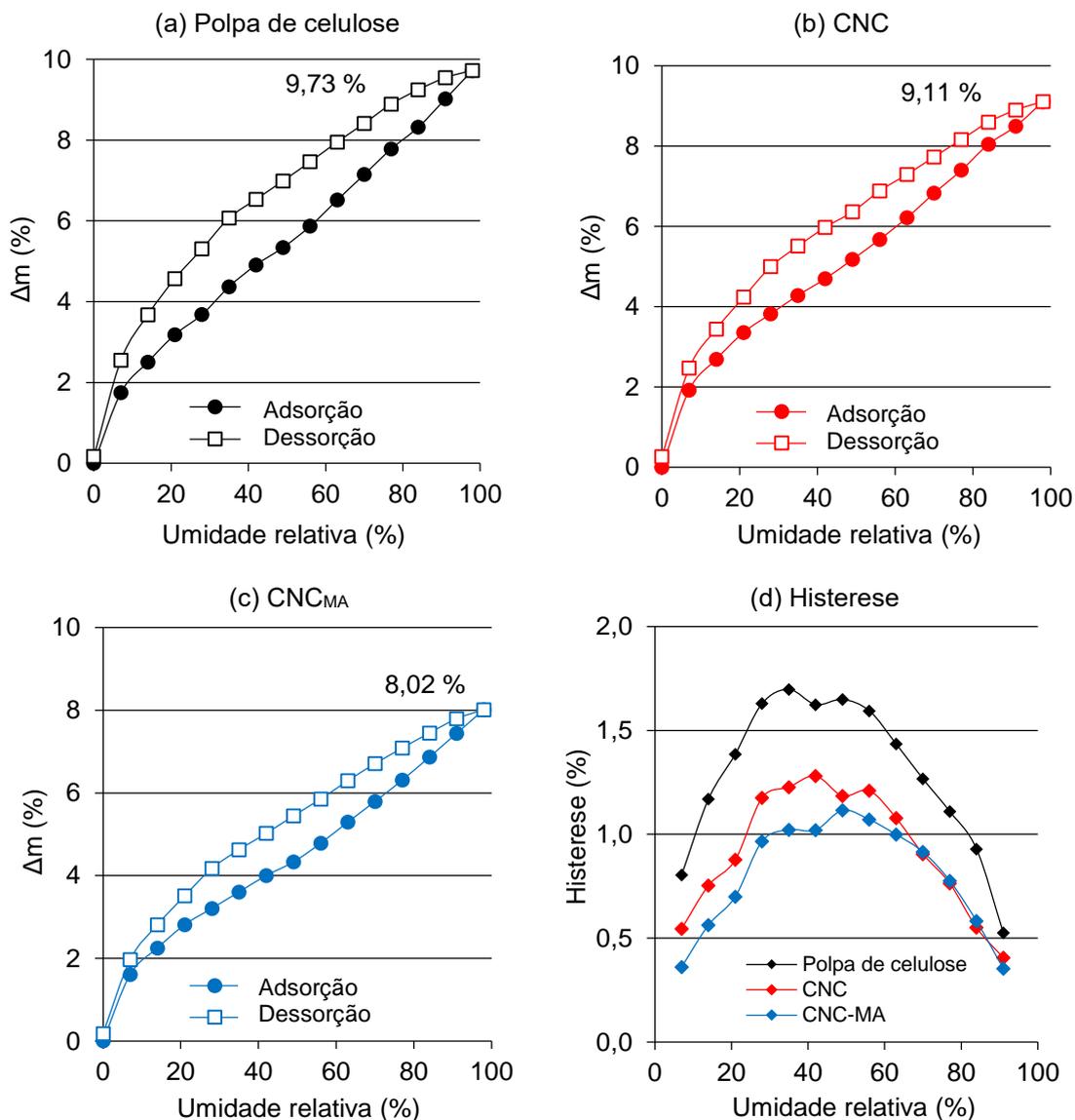


Figura 5.21 Isothermas dos ciclos de adsorção (●) e dessorção (□) de vapor de água das amostras de (a) polpa de celulose, (b) CNC e (c) CNC_{MA}, e (d) curvas de histerese (◆) das amostras.

Observando as isothermas dos ciclos de dessorção, notou-se que todas as amostras apresentaram afinidade com as moléculas de água, uma vez que, para as mesmas umidades relativas, a massa das amostras no ciclo de dessorção foi maior do que no ciclo de adsorção. Esta diferença fica mais evidente quando

analisada pelas curvas de histerese das amostras, obtida pela diferença de massa entre os ciclos de adsorção e dessorção. Notou-se que a porcentagem foi sempre positiva, indicando que todas as amostras possuem bastante afinidade com as moléculas de água, sendo as maiores porcentagens obtidas na amostra de polpa de celulose.

Os difratogramas de raios-X da polpa de celulose, CNC e CNC_{MA} estão na Figura 5.22 e os parâmetros cristalinos das amostras estão na Tabela 5.7. Foram observados picos nos ângulos de difração 2θ de 16° , 22° e 35° para todas as amostras, os quais correspondem aos planos cristalográficos (101), (002) e (040), respectivamente, indicando que a estrutura da celulose do tipo I foi mantida [8].

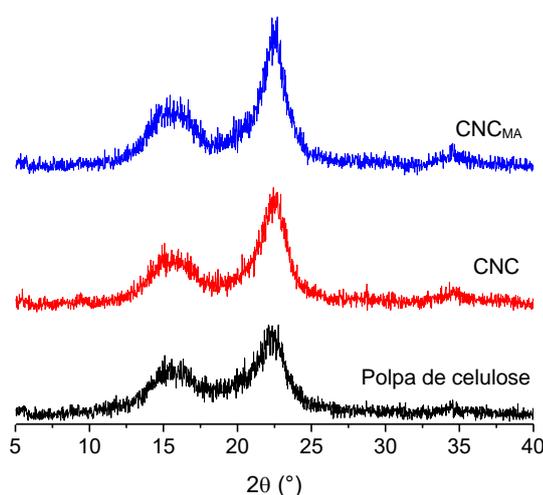


Figura 5.22 Difratogramas de raios-X da polpa de celulose, CNC e CNC_{MA}.

O grau de cristalinidade do CNC e CNC_{MA} foi levemente maior do que o da polpa de celulose, porém não significativo. Este resultado era esperado uma vez que o pré-tratamento da polpa de celulose removeu outros componentes, como lignina e extrativos, elevando o teor de celulose e a cristalinidade do material. Sendo assim, é esperado que, após a hidrólise ácida, o grau de cristalinidade não se altere significativamente. Notou-se também que os espaçamentos d dos planos cristalinos se mantiveram constantes mesmo após a hidrólise ácida e a modificação química, indicando que a estrutura dos cristais se manteve inalterada. Porém, os CNC e CNC_{MA} apresentaram tamanhos de

cristalitos (D) maiores do que na polpa de celulose, indicando que parte dos cristalitos de menor diâmetros também foram removidos pela hidrólise ácida.

Tabela 5.6 Parâmetros cristalinos da polpa de celulose, CNC e CNC_{MA}.

Amostras	2θ (°)	Espaçamento d (Å)	D (Å)	Cristalinidade (%)
Polpa de celulose	15,8	6	19	61
	22,2	4	33	
CNC	15,7	6	22	64
	22,4	4	38	
	34,8	3	22	
CNC _{MA}	15,6	6	22	63
	22,4	4	40	
	34,7	3	31	

A Figura 5.23 mostra as curvas de TG da polpa de celulose, CNC e CNC_{MA}. A temperatura de início de perda de massa (T_{onset}) foi determinada pela extrapolação da curva de perda de massa (Figura 5.23a). A temperatura na qual a taxa de perda de massa é máxima (T_{peak}) foi determinada pelo pico da curva da primeira derivada da curva de perda de massa (DTG) (Figura 5.23b). Os valores obtidos estão na Tabela 5.8. Estudos termogravimétricos relatam a complexidade da termodegradação de nanocristais de celulose, por envolver várias reações paralelas e consecutivas, como reações de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas [88]. Analisando as curvas de perda de massa, o CNC e CNC_{MA} apresentaram menores valores de T_{onset} (245 e 189 °C, respectivamente) quando comparados a amostra de polpa de celulose ($T_{\text{onset}} = 272$ °C). Estes resultados indicam que os grupos incorporados na superfície da celulose provenientes da extração dos nanocristais via hidrólise ácida com ácido sulfúrico e da modificação química com anidrido maleico promoveram a redução da estabilidade térmica da celulose.

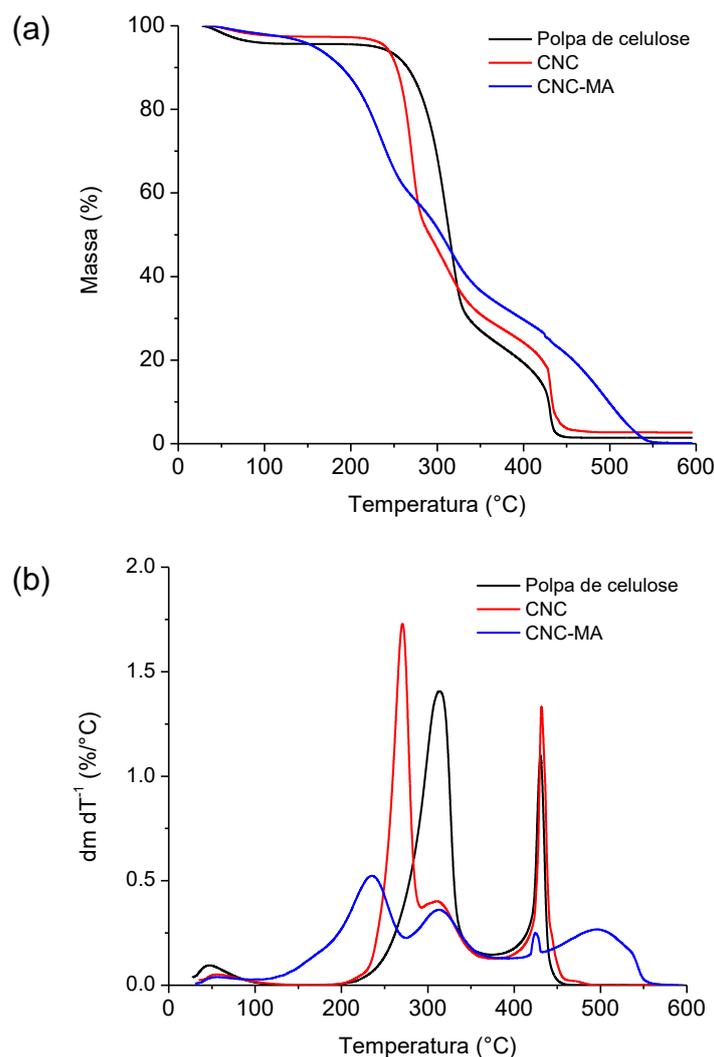


Figura 5.23 Curvas de TG das amostras de polpa de celulose, CNC e CNC_{MA}: (a) perda de massa e (b) primeira derivada da curva de perda de massa (DTG). Atmosfera: ar sintético.

A amostra de polpa de celulose apresentou dois estágios de perda de massa, com T_{peak} em 314 e 430 °C. A amostra de CNC apresentou perfil semelhante ao da polpa de celulose, com três estágios de perda de massa (T_{peak} em 270, 310 e 432 °C). Embora o perfil de perda de massa dos CNC ter sido similar ao da polpa de celulose, a literatura relata que grupos sulfato incorporados à superfície da celulose exercem efeito catalítico sobre as reações de degradação termooxidativa da celulose, sendo que regiões com maior nível de sulfatação degradam-se mais rapidamente [39]. A amostra de CNC_{MA}

apresentou um perfil de termodegradação mais complexo, bastante diferente das outras amostras e foi possível observar quatro estágios de perda de massa principais (T_{peak} em 235, 313, 424 e 496 °C). Estes resultados indicam que o efeito da modificação química com anidrido foi mais determinante na estabilidade térmica da celulose do que a incorporação de grupos éster sulfato. O maior teor de umidade a 100 °C foi obtido na amostra de polpa de celulose. Isto ocorre devido a maior presença de hidroxilas na amostra e faz com que mesmo com a secagem prévia, a remoção total de moléculas de água das amostras é dificultada.

Tabela 5.7 Dados obtidos das curvas de TGA da polpa de celulose, CNC e CNC_{MA} .

Amostras	% Umidade (100 °C)	T_{onset} (°C)	$T_{\text{peak (1)}}$ (°C)	$T_{\text{peak (2)}}$ (°C)	$T_{\text{peak (3)}}$ (°C)	$T_{\text{peak (4)}}$ (°C)
Polpa de celulose	4,1	272	314	430	-	-
CNC	2,3	245	270	310	432	-
CNC_{MA}	2,0	189	235	313	424	496

Com base nos resultados obtidos nesta etapa do projeto de obtenção e caracterização dos CNC e CNC_{MA} , observou-se que as condições reacionais empregadas na extração dos CNC via hidrólise ácida com ácido sulfúrico foram capazes de remover constituintes não celulósicos e individualizar as nanoestruturas, o que ocasionou um aumento na cristalinidade. O processo de extração também proporcionou a incorporação de grupos éster sulfato na superfície da celulose o que ocasionou maior estabilidade das partículas em suspensões aquosas. A metodologia empregada para a modificação química dos CNC com anidrido maleico também se mostrou satisfatória, uma vez que diferenças nas cargas superficiais foram observadas. Os CNC e CNC_{MA} apresentaram menor estabilidade térmica quando comparados a polpa de celulose, uma vez que os grupos incorporados na superfície da celulose agem como catalisadores no processo de degradação termo oxidativa.

5.5 Estudo da obtenção de filmes compósitos de PLA/CNC e PLA/CNC_{MA}

Após a obtenção e caracterização dos CNC e dos CNC_{MA}, filmes compósitos de PLA/CNC e PLA/CNC_{MA} foram produzidos por fiação por sopro em solução utilizando as condições determinadas pelo planejamento fatorial BBD para se obter os menores diâmetros de fibras, as quais foram 8 % m/v de PLA em solução de DMC, pressão do ar de 80 psi e taxa de alimentação de 50 $\mu\text{L min}^{-1}$. Primeiramente, foi analisado o comportamento reológico da solução de PLA e das suspensões de PLA/CNC e PLA/CNC_{MA} contendo 0,1, 1,0 e 3,0 % m/v do nanocristal em regime permanente (Figura 5.24).

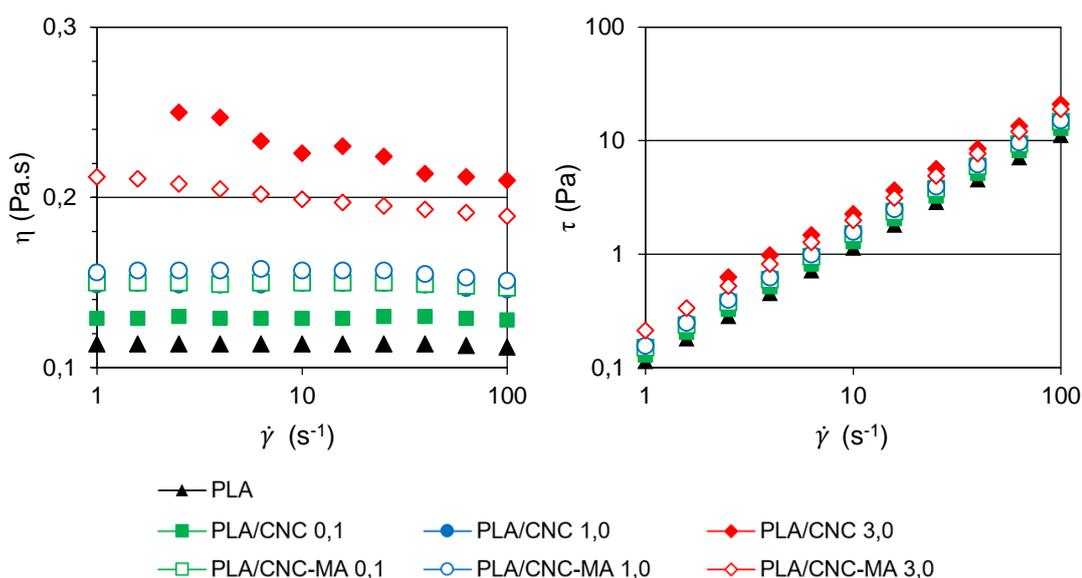


Figura 5.24 Viscosidade (η) e tensão de cisalhamento (τ) das soluções de PLA (●) e com 0,1, 1,0 e 3,0 % m/v de CNC (■) e CNC_{MA} (Δ) em DMC em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) a 25 °C.

Os gráficos indicaram que a adição dos nanocristais aumentou a viscosidade e a tensão de cisalhamento das suspensões de PLA, sendo que as maiores viscosidades foram obtidas nas suspensões contendo 3,0 % m/v de nanocristais. A maioria das soluções apresentou comportamento típico de fluido newtoniano, uma vez que a viscosidade se manteve constante e a tensão de cisalhamento apresentou aumento constante e linear, na faixa de taxas de

cisalhamento estudadas. As suspensões contendo 3,0 % m/v de nanocristais apresentaram uma tendência de comportamento pseudoplástico em baixas taxas de cisalhamento, ou seja, redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento [109]. Isto indica que a adição de nanocristais pode alterar a viscosidade das suspensões de PLA. Neste caso, a viscosidade pode ter sido reduzida com o aumento da taxa de cisalhamento devido a orientação dos nanocristais no sentido do fluxo e também à desagregação de nanocristais aglomerados.

A tensão superficial das soluções de PLA com adição de CNC e CNC_{MA} foi medida e os resultados estão na Tabela 5.9. Não foram observadas variações significativas na tensão superficial das soluções com a adição dos nanocristais. Por outro lado, é importante que não tenha havido aumento significativo, uma vez que o diâmetro das fibras e a formação de grânulos tende a aumentar com o aumento da tensão superficial da solução polimérica [4,110–112].

Tabela 5.8 Tensão superficial das soluções de PLA com adição de nanocristais de celulose em diferentes concentrações.

Amostras	Concentração do nanocristal (% m/v)	Tensão superficial (mN m ⁻¹)
PLA	0	28,91
	0,1	28,72
	1,0	28,74
PLA/CNC	3,0	28,77
	0,1	28,75
PLA/CNC _{MA}	1,0	28,77
	3,0	28,78

Yu e colaboradores (2006) [111] estudaram a técnica de eletrofiação e relataram que a instabilidade de Rayleigh em fluidos newtonianos, que é influenciada pela tensão superficial, é um dos motivos de formação de fibras com grânulos, podendo ser evitado com o aumento da viscoelasticidade da solução. Comparando a formação do cone de Taylor na eletrofiação com o cone de solução formado na fiação por sopro em solução [91], o jato de solução polimérica também está sujeito à instabilidade de Rayleigh, a qual descreve a

instabilidade da interface entre dois fluidos de diferentes densidades quando o fluido menos denso empurra o fluido mais denso. Sendo assim, com base neste comparativo entre as duas técnicas, a tensão superficial também indica ser um fator importante no processo de formação de fibras por fiação por sopro em solução.

Ao iniciar a produção dos filmes de PLA com CNC e CNC_{MA}, foi necessário realizar alterações no processo de fiação, pois a distância de trabalho de 10 cm não foi suficiente para promover a evaporação do solvente durante o trajeto do jato da solução do bico até o coletor, formando filmes contínuos, além do fato de que pouco material se fixou ao coletor. Portanto, para que uma quantidade maior de fibras fossem coletadas e para garantir a evaporação do solvente, os filmes desta etapa do projeto foram coletados a uma distância de trabalho maior (40 cm) e o coletor foi mantido estático. Uma vez que a distância de trabalho anteriormente utilizada não foi suficiente para evaporar o solvente das soluções contendo os nanocristais, analisou-se a taxa de evaporação de solvente das soluções (Figura 5.26), porém os resultados indicaram que a adição dos nanocristais não afetou a taxa de evaporação, pois todas as amostras apresentaram os mesmos valores ($0,08 \text{ \% min}^{-1}$).

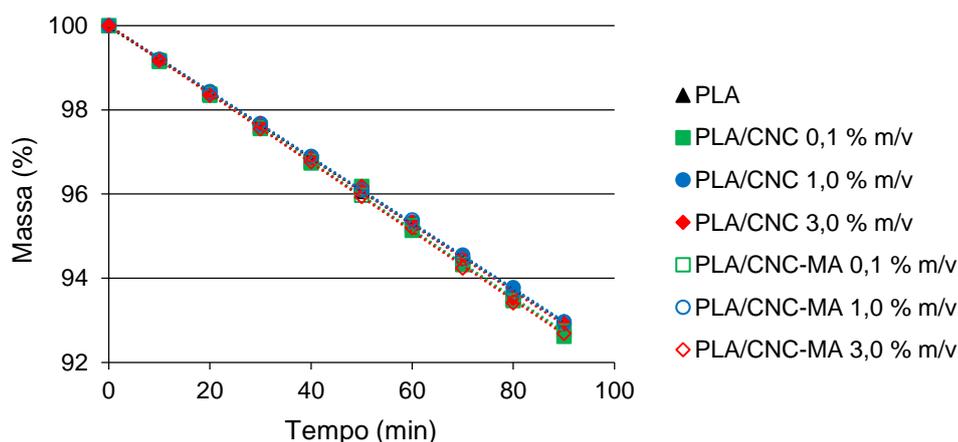


Figura 5.25 Curvas de evaporação de solvente das soluções de PLA em DMC contendo 0 % m/v (▲), 0,1 % m/v (■), 1,0 % m/v (●) e 3,0 % m/v (◆) de CNC e CNC_{MA} em função do tempo (min) a 23 °C.

Os filmes de PLA foram preparados para análise morfológica por MEV (Figura 5.27). As imagens revelaram filmes formados por uma estrutura complexa composta por camadas de feixes de fibras de diferentes diâmetros com certa orientação preferencial em alguns casos. Os filmes com adição de nanocristais apresentaram fibras com certa rugosidade na superfície e o filme de PLA apresentou fibras com superfície mais homogênea. Esta diferença na morfologia de superfície das fibras pode ter sido causada devido a alterações nas propriedades reológicas das soluções causadas pela presença dos nanocristais explicadas anteriormente e também possivelmente pelo fato dos nanocristais estarem presentes na superfície das fibras. Este aumento na rugosidade das fibras sugere um aumento da área superficial dos filmes, o que pode ser favorável para aplicações de adsorção, por exemplo. Não foi possível observar a presença dos nanocristais nas fibras de PLA por MEV, porém acredita-se que os CNC estão presentes tanto internamente das fibras, totalmente encapsulados pela matriz de PLA, quanto na sua superfície.

Os diâmetros médios e medianos das fibras, bem como o desvio padrão estão na Tabela 5.10, complementado pelo gráfico de caixas da Figura 5.28. Não foi observado variação significativa nos diâmetros das fibras de PLA após a incorporação de CNC e CNC_{MA}, apesar de que a adição de maiores quantidades dos nanocristais apresentou uma tendência de redução dos diâmetros das fibras, sendo que as fibras contendo CNC_{MA} indicaram possuir diâmetros menores quando comparados às fibras contendo CNC. Como relatado anteriormente, a viscosidade das soluções poliméricas são um dos principais fatores que afetam o diâmetro das fibras, sendo que maiores viscosidades tendem a produzir fibras com maiores diâmetros. Sendo assim, outros fatores podem ter influenciado o processamento das fibras de PLA, como alterações nas propriedades viscoelásticas das suspensões [110].

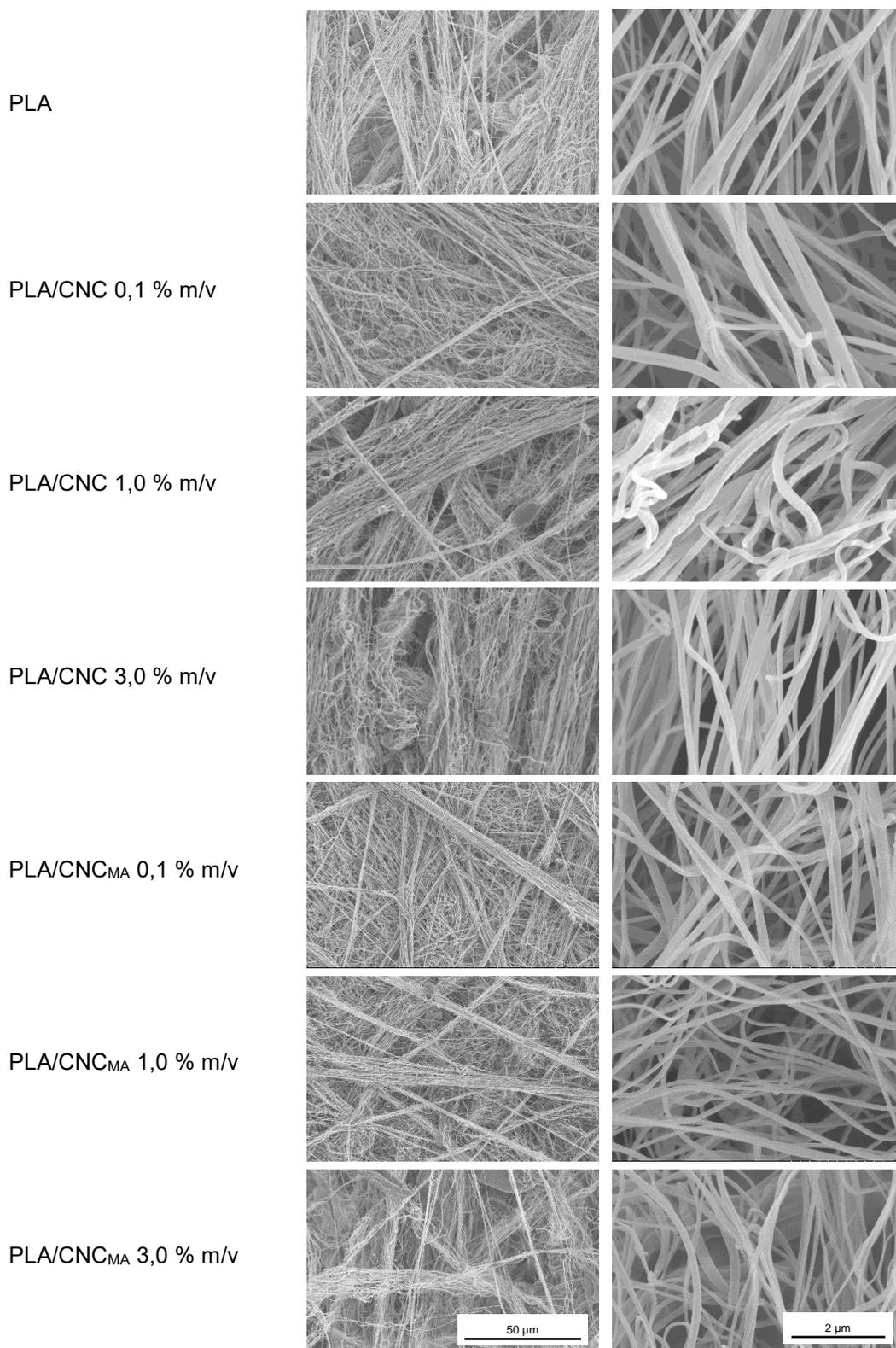


Figura 5.26 Micrografias obtidas por MEV em diferentes ampliações dos filmes de PLA com adição de nanocristais de celulose em diferentes concentrações.

Tabela 5.9 Diâmetro médio, diâmetro mediano e desvio padrão das fibras de PLA com adição de nanocristais de celulose em diferentes concentrações.

Filmes de PLA (% m/v de nanocristal)	Diâmetro médio (nm)	Diâmetro mediano (nm)	Desvio padrão (nm)	
PLA	0	133	127	42
PLA/CNC	0,1	142	130	47
	1,0	140	133	40
	3,0	122	121	24
PLA/CNC _{MA}	0,1	120	112	43
	1,0	106	98	34
	3,0	89	86	27

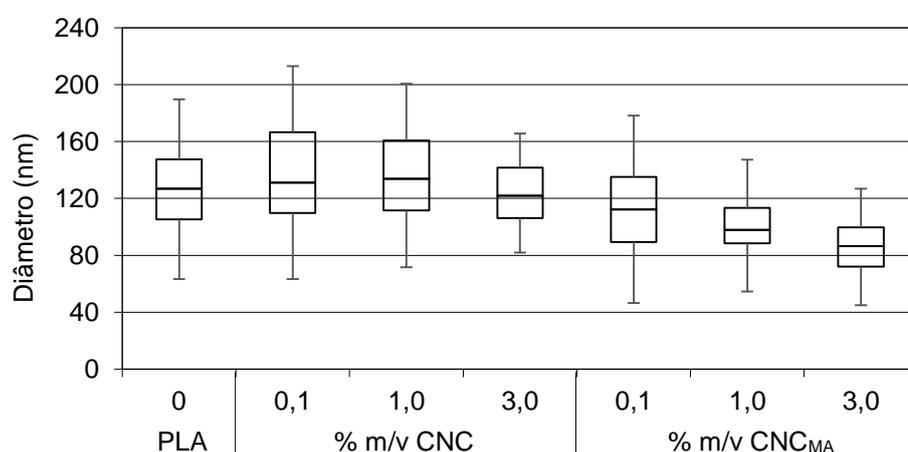


Figura 5.27 Gráfico de caixas dos diâmetros das fibras de PLA com adição de nanocristais de celulose: as linhas horizontais no meio de cada caixa mostram os valores medianos. As margens das caixas representam os quartilhos de 25 % e 75 % e as barras externas correspondem aos valores máximos e mínimos obtidos.

Analisando o gráfico de distribuição normal dos diâmetros das fibras dos filmes de PLA, PLA/CNC e PLA/CNC_{MA} (Figura 5.29), observou-se que as distribuições mais estreitas e com maior pico de frequência, ou seja, os menores desvios padrões, foram obtidos nos filmes de PLA contendo 3,0 % m/v de CNC e CNC_{MA}. Em seguida, os filmes contendo 1,0 % m/v dos nanocristais e o filme de PLA sem adição de nanocristais. As distribuições mais largas e com menor pico de frequência foram obtidas nos filmes contendo 0,1 % m/v dos nanocristais.

Sendo assim, os resultados indicam que quanto maior a concentração de nanocristais, menor será o desvio padrão dos diâmetros das fibras.

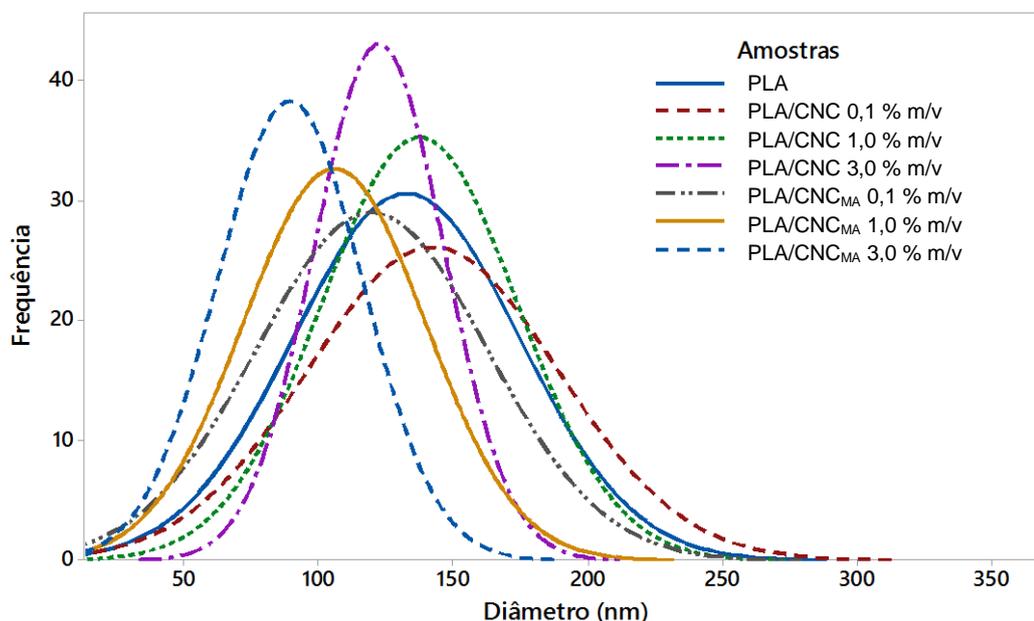


Figura 5.28 Distribuição normal dos diâmetros das fibras dos filmes de PLA, PLA/CNC e PLA/CNC_{MA} obtidos por fiação por sopro em solução.

As isotermas de adsorção e dessorção de vapor de água das amostras dos filmes obtidos por fiação por sopro em solução de PLA, PLA/CNC 3,0 % m/v e PLA/CNC_{MA} 3,0 % m/v estão na Figura 5.30. Observando as isotermas dos ciclos de adsorção, o filme de PLA sem adição dos nanocristais apresentou a menor variação de massa com o aumento da umidade relativa (0,83 %). O filme contendo 3,0 % m/v de CNC foi o que obteve maior variação de massa (2,69 %), seguido do filme contendo 3,0 % m/v de CNC_{MA} (2,11 %). Comparando os valores a 98 % de UR, a amostra contendo CNC obteve um acréscimo em massa de aproximadamente 220 % e a amostra contendo CNC_{MA} de cerca de 160 %. Estes resultados reforçam os dados de DVS dos nanocristais puros, em que os CNC apresentaram ser mais hidrofílicos do que os CNC_{MA}, transferindo estas características higroscópicas aos filmes compósitos.

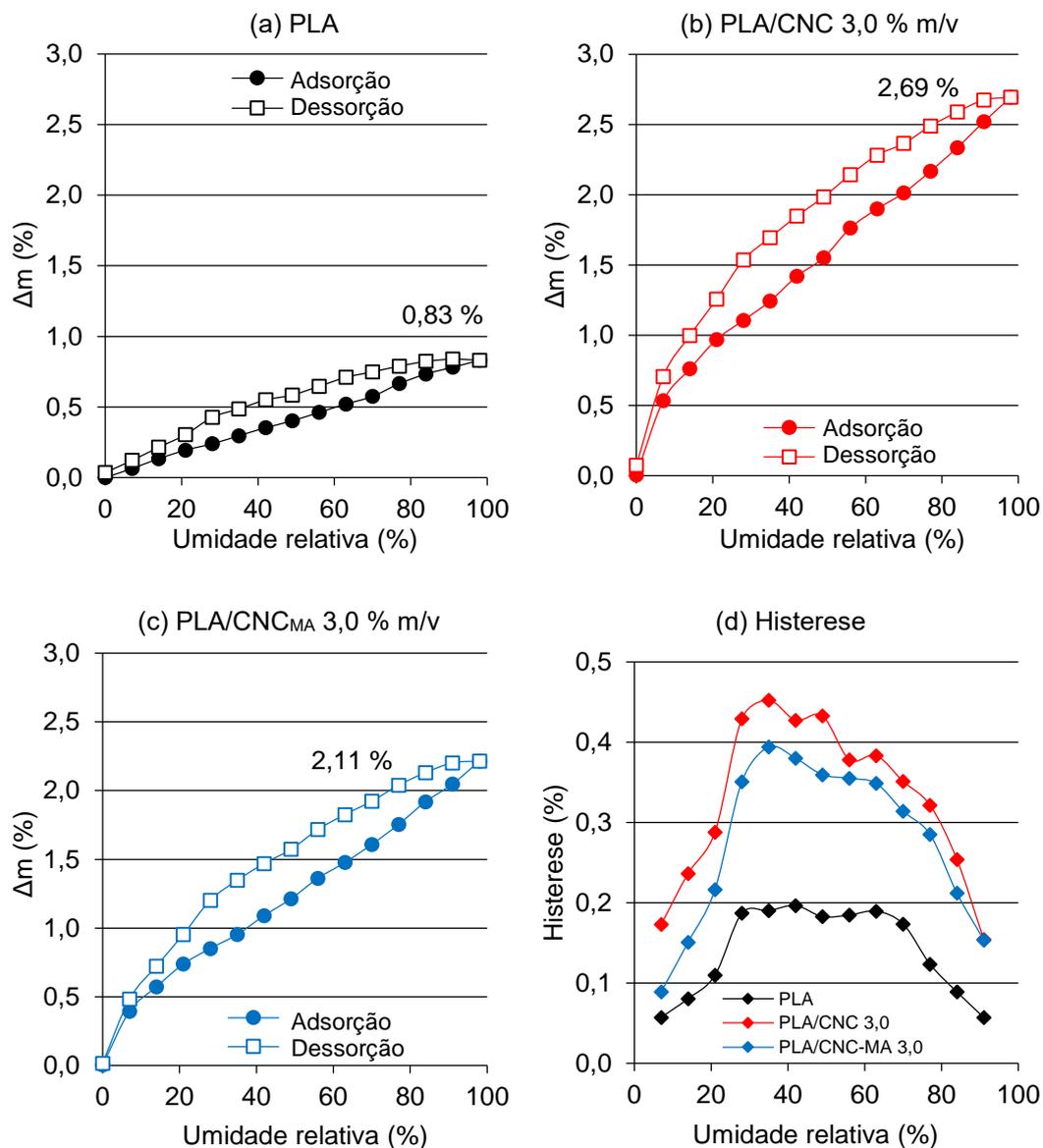


Figura 5.29 Isothermas de adsorção (●) e dessorção (□) de vapor de água (DVS) dos filmes obtidos por fiação por sopro em solução de (a) PLA, (b) PLA/CNC 3,0 % m/v, (c) PLA/CNC_{MA} 3,0 % m/v e (d) curvas de histerese (◆) das amostras.

Estas alterações sugerem que os nanocristais estão presentes na superfície das fibras, pois se estivessem totalmente encapsulados pela matriz de PLA, pouca ou nenhuma mudança poderia ser observada. Liu e colaboradores (2012) [11] também constataram que os nanocristais estavam na superfície das fibras de PLA obtidas por eletrofiação. Observando as isothermas dos ciclos de dessorção, notou-se que todas as amostras apresentaram afinidade com as

moléculas de água, pois a massa das amostras no ciclo de dessorção foi maior do que no ciclo de adsorção. Analisando as curvas de histerese ficam mais evidentes estas diferenças, pois as porcentagens foram sempre positivas.

As propriedades térmicas dos filmes de PLA, PLA/CNC e PLA/CNC_{MA} foram avaliadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e os resultados estão na Tabela 5.12.

Tabela 5.10 Propriedades térmicas dos filmes de PLA obtidos por fiação por sopro em solução com diferentes concentrações de nanocristais.

Filmes de PLA (% m/v de nanocristal)		T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J g ⁻¹)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _m (J g ⁻¹)	χ _c (%)
PLA	0	56	-	-	156 ± 6	160 ± 3	25 ± 3	27 ± 3
PLA/CNC	0.1	55	98 ± 1	4 ± 1	-	160	25 ± 3	23 ± 3
	1.0	52 ± 2	98 ± 1	23 ± 2	145 ± 1	156	25 ± 2	2 ± 1
	3.0	54 ± 1	95	3 ± 1	-	157	21 ± 2	19 ± 1
PLA/CNC _{MA}	0.1	55 ± 1	99	1	151	160	27	28 ± 2
	1.0	54 ± 1	95 ± 2	3	-	157	23 ± 3	21 ± 3
	3.0	55	95 ± 2	2 ± 1	-	156 ± 1	22 ± 5	21 ± 4

* As análises de DSC foram realizadas em triplicata e os desvios padrões menores que 1 foram omitidos da tabela.

Analisando os resultados, não foram observadas diferenças significativas entre as temperaturas de transição vítrea (T_g) com a adição de nanocristais. Isto indica que os nanocristais não afetaram os movimentos de translação e rotação das cadeias poliméricas de PLA e que também não alteraram o volume livre das regiões amorfas, conforme observado por Almasi e colaboradores (2015) [113]. Todos os filmes compósitos apresentaram picos exotérmicos atribuídos à cristalização durante o ciclo de aquecimento, com exceção do filme de PLA puro. Os filmes contendo 3,0 % m/v de CNC e 1,0 e 3,0 % m/v de CNC_{MA} apresentaram temperaturas de cristalização (T_{cc}) menores em comparação com os filmes contendo 0,1 % m/v de nanocristais. Isto indica que, durante o rápido voo do jato de solução até o coletor (momento em que ocorre a evaporação do solvente, solidificação e a cristalização do PLA), os nanocristais de celulose podem estar

atuando como inibidores de crescimento dos cristais de PLA e reduzindo a cristalinidade do PLA nos filmes compósitos.

Foram observados dois picos de fusão ($T_m(1)$ e $T_m(2)$) no filme de PLA puro, o que pode indicar a presença de dois tipos diferentes de morfologia de cristais (α' e α , respectivamente), sendo que o cristal α' possui estrutura menos organizada e com menor estabilidade térmica quando comparado ao cristal α , como explicado anteriormente. Com exceção dos filmes contendo 1,0 % m/v de CNC e 0,1 % de CNC_{MA}, todos filmes compósitos apresentaram apenas uma T_m , indicando a presença de apenas um tipo de morfologia de cristal (α). Isto pode ser atribuído ao fato dos nanocristais terem aumentado o grau de orientação das cadeias do PLA e conseqüentemente cristais mais ordenados e estáveis foram formados [113]. Comparando com os resultados do PLA puro, observou-se que a adição de 0,1 % m/v de CNC e CNC_{MA} não alterou significativamente a cristalinidade do PLA (χ_c). Nas concentrações de 1,0 e 3,0 % m/v de CNC e CNC_{MA} observou-se redução da cristalinidade do PLA nos filmes.

Com base nos resultados obtidos nesta etapa do projeto de obtenção de filmes compósitos de PLA/CNC e PLA/CNC_{MA}, observou-se que a adição dos nanocristais aumentou a viscosidade das suspensões de PLA em DMC na faixa de taxa de cisalhamento estudada. Os resultados também indicaram que parte dos nanocristais estão presentes na superfície das fibras de PLA, pois o caráter hidrofílico dos filmes compósitos aumentou significativamente, sugerindo que estes filmes compósitos possuem potencial para aplicação em membranas filtrantes ou adsorventes. A análise de DSC indicou que os nanocristais de celulose podem estar agindo tanto como pontos nucleantes quanto como inibidores de crescimento dos cristais de PLA, uma vez que a cristalização ocorreu apenas nos filmes compósitos. De modo geral, os resultados indicaram que a adição de nanocristais favorece a formação de apenas um tipo de morfologia de cristal de PLA de maior estabilidade, possivelmente pelo aumento do grau de orientação das cadeias poliméricas.

6 CONCLUSÕES

Os estudos realizados neste trabalho mostraram a possibilidade de se obter com sucesso nanofibras de poli(ácido láctico) (PLA) com nanocristais de celulose obtidos da polpa de celulose de eucalipto. Os resultados indicam que o diâmetro das nanofibras dos filmes de PLA obtidos por fiação por sopro em solução, bem como o desvio padrão, podem ser afetados por fatores como tipo de solvente, concentração de polímero e pressão do ar utilizados. A tensão superficial e a viscosidade das soluções também indicaram ser importantes fatores no processo de formação das fibras. O estudo com diferentes solventes indicou que o solvente dimetilcarbonato (DMC) apresenta vantagens sobre o 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) e o clorofórmio por ser menos tóxico, não está incluso na lista dos VOC e apresentou resultados promissores na produção de filmes de PLA por fiação por sopro em solução, indicando ser um solvente alternativo com um preço acessível, possibilitando assim um processo ambientalmente mais correto. O uso da metodologia de superfície de resposta (RSM) utilizando o planejamento fatorial Box-Behnken (BBD) se mostrou adequada na otimização do processo de fiação por sopro em solução, uma vez que necessita de um número reduzido de experimentos para determinação das condições ótimas de processamento. Os resultados do BBD mostraram que a concentração de PLA foi o parâmetro mais significativo que afeta o diâmetro das fibras. O estudo comparativo entre os filmes obtidos por fiação por sopro em solução e por evaporação de solvente mostrou que diferentes métodos de processamento geram diferentes morfologias de cristais e afetam o grau de cristalinidade do PLA, bem como suas propriedades térmicas. No processo de fiação por sopro em solução, devido à elevada taxa de cisalhamento aplicada durante o voo da solução polimérica até o coletor e à rápida evaporação do solvente, as cadeias poliméricas do PLA se orientam e se alinham em um curto espaço de tempo, promovendo a formação de cristais menos ordenados e de menor estabilidade térmica e tamanhos, quando comparados aos cristais formados pelo processo de evaporação de solvente. Com relação aos nanocristais de celulose (CNC), as condições reacionais aplicadas no processo

de extração via hidrólise ácida com ácido sulfúrico foram capazes de remover os constituintes não celulósicos e individualizar as nanoestruturas a partir da polpa branqueada de celulose de eucalipto, as quais apresentaram morfologia acicular característica. O processo de extração proporcionou a substituição das hidroxilas presentes na superfície da celulose por grupos éster sulfato, resultando em uma maior estabilidade dos nanocristais em suspensões aquosas. Os CNC e CNC_{MA} apresentaram menor estabilidade térmica quando comparado à polpa de celulose, uma vez que os grupos incorporados na superfície da celulose agem como catalisadores no processo de degradação termo oxidativa. A metodologia empregada para a modificação química dos CNC com anidrido maleico (CNC_{MA}) foi satisfatória e a incorporação tanto de CNC quanto CNC_{MA} aumentou a viscosidade das soluções de PLA em DMC na faixa de tensão de cisalhamento estudada. A adição de maiores quantidades de nanocristais de celulose apresentou uma tendência na redução dos diâmetros das fibras, sendo mais evidente nas fibras contendo CNC_{MA}. Os resultados também indicaram que os nanocristais de celulose podem ter atuado como pontos nucleantes e como inibidores de crescimento dos cristais de PLA, além de indicaram a formação de apenas um tipo de morfologia de cristal mais estável, possivelmente pelo aumento do grau de orientação das cadeias poliméricas. Os filmes compósitos de PLA/CNC e PLA/CNC_{MA} apresentaram ser mais hidrofílicos do que o filme de PLA puro, indicando que parte dos nanocristais podem estar presentes na superfície das fibras, sugerindo aplicação potencial em membranas filtrantes ou adsorventes.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a aplicação de filmes de PLA/CNC e PLA/CNC_{MA} obtidos por fiação por sopro em solução em membranas para processos de adsorção de pesticidas e outros contaminantes em tratamento de águas;
- Estudar a degradação dos filmes de PLA/CNC e PLA/CNC_{MA} após a sua utilização em sistemas de adsorção;
- Estudar o processo de deposição das fibras de PLA obtidas por fiação por sopro em solução no coletor;
- Estudar o comportamento térmico e mecânico dos filmes de PLA/CNC e PLA/CNC_{MA};
- Estudar a obtenção de filmes de PLA por fiação por sopro em solução utilizando nanocristais extraídos de diferentes fontes e com diferentes modificações químicas.

8 REFERÊNCIAS

- [1] CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; MASPOCH, M. L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polym Degrad Stab.* 2010; **95**(2): 116–25.
- [2] RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications. *Prog Polym Sci.* 2010; **35**(3): 338–56.
- [3] LASPRILLA, A. J. R.; MARTINEZ, G. A. R.; LUNELLI, B. H.; JARDINI, A. L.; FILHO, R. M. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. *Biotechnol Adv.* 2012; **30**(1): 321–8.
- [4] MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Solution Blow Spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. *J Appl Polym Sci.* 2009; **113**: 2322–30.
- [5] GUPTA, B.; REVAGADE, N.; HILBORN, J. Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Prog Polym Sci.* 2007; **32**(4): 455–82.
- [6] LOPES, M. S.; JARDINI, A. L.; FILHO, R. M. Poly(lactic acid) production for tissue engineering applications. *Procedia Eng.* 2012; **42**: 1402–13.
- [7] RAQUEZ, J.-M.; HABIBI, Y.; MURARIU, M.; DUBOIS, P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Prog Polym Sci.* 2013; **38**(10–11): 1504–42.
- [8] KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew Chemie - Int Ed.* 2005; **44**(22): 3358–93.
- [9] DUFRESNE, A.; BELGACEM, M. N. Cellulose-reinforced composites: From micro-to nanoscale. *Polímeros.* 2013; **23**(3): 277–86.
- [10] RAQUEZ, J. M.; MURENA, Y.; GOFFIN, A. L.; HABIBI, Y.; RUELLE, B.; DEBUYL, F.; et al. Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: A sustainably-integrated approach. *Compos Sci Technol.* 2012; **72**(5): 544–9.
- [11] LIU, D.; YUAN, X.; BHATTACHARYYA, D. The effects of cellulose nanowhiskers on electrospun poly(lactic acid) nanofibres. *J Mater Sci.*

- 2012; **47**(7): 3159–65.
- [12] ALILA, S.; BOUFI, S. Removal of organic pollutants from water by modified cellulose fibres. *Ind Crops Prod.* 2009; **30**(1): 93–104.
- [13] MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Solution Blow Spinning. Patente US 8.641.960, 2014.
- [14] OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E. A.; COSTA, R. G. F.; AFONSO, A. S.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; et al. Nano and submicrometric fibers of poly(D,L-lactide) obtained by solution blow spinning: process and solution variables. *J Appl Polym Sci.* 2011; **122**: 3396–405.
- [15] SUBBIAH, T.; BHAT, G. S.; TOCK, R. W.; PARAMESWARAN, S.; RAMKUMAR, S. S. Electrospinning of nanofibers. *J Appl Polym Sci.* 2005; **96**(2): 557–69.
- [16] CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering - An Introduction*. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 2007.
- [17] KUMAR, A.; GUPTA, R. K. Introduction. In: *Fundamentals of Polymer Engineering*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc.; 2003. p. 1–44.
- [18] AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A Review. *J Macromol Sci Part C Polym Rev.* 2004; **44**(3): 231–74.
- [19] OJJO, V.; SINHA RAY, S. Processing strategies in bionanocomposites. *Prog Polym Sci.* 2013; **38**(10–11): 1543–89.
- [20] LUCKACHAN, G. E.; PILLAI, C. K. S. Biodegradable Polymers- A Review on recent trends and emerging perspectives. *J Polym Environ.* 2011; **19**(3): 637–76.
- [21] DE PAOLI, M.-A. *Degradação e estabilização de polímeros*. 2nd ed. Andrade JC de, editor. Chemkeys; 2008.
- [22] GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *J Polym Environ.* 2002; **9**(2): 63–84.
- [23] LIM, L.-T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog Polym Sci.* 2008; **33**(8): 820–52.
- [24] GUPTA, A. P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *Eur Polym J.* 2007; **43**(10): 4053–74.

- [25] JEM, K. J.; POL, J. F. VAN DER; VOS, S. DE. Industrial Production of PHA. In: Chen G-Q, editor. *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*. Heidelberg: Springer; 2010. p. 323–46.
- [26] LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polym Degrad Stab*. 1998; **59**(1–3): 145–52.
- [27] AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol Biosci*. 2004; **4**(9): 835–64.
- [28] BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog Polym Sci*. 1999; **24**(2): 221–74.
- [29] FOWLER, P. A.; HUGHES, J. M.; ELIAS, R. M. Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. *J Sci Food Agric*. 2006; **86**: 1781–9.
- [30] EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; et al. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J Mater Sci*. 2010; **45**(1): 1–33.
- [31] CLEMONS, C. M. Wood Flour. In: Xanthos M, editor. *Functional Fillers for Plastics*. 2nd ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co; 2010. p. 213–23.
- [32] SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Quim Nova*. 2009; **32**(3): 661–71.
- [33] SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. *Polymers*. 2010; **2**(4): 728–65.
- [34] HANSEN, N. M. L.; PLACKETT, D. Sustainable films and coatings from hemicelluloses: A review. *Biomacromolecules*. 2008; **9**(6): 1493–505.
- [35] PETTERSEN, R. The chemical composition of wood. *Chem solid wood*. 1984; 1–9.
- [36] PÉREZ, S.; SAMAIN, D. Structure and engineering of celluloses. *Adv Carbohydr Chem Biochem*. 2010; **64**: 25–116.
- [37] EICHHORN, S. J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for

- advanced applications. *Soft Matter*. 2011; **7**(2): 303.
- [38] FIGUEIRÊDO, M. C. B. DE; ROSA, M. DE F.; UGAYA, C. M. L.; FILHO, M. D. S. M. DE S.; BRAID, A. C. C. DA S.; MELO, L. F. L. DE. Life cycle assessment of cellulose nanowhiskers. *J Clean Prod*. 2012; **35**: 130–9.
- [39] ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*. 2004; **5**(5): 1671–7.
- [40] TEODORO, K. B. R.; TEIXEIRA, E. DE M.; CORRÊA, A. C.; CAMPOS, A. DE; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. *Polímeros*. 2011; **21**(4): 280–5.
- [41] TEIXEIRA, E. DE M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. *Ind Crops Prod*. 2011; **33**(1): 63–6.
- [42] MORA, A. L.; GARCIA, C. H. A cultura do eucalipto no Brasil. São Paulo: Sociedade Brasileira de Silvicultura; 2000. 114 p.
- [43] IBÁ. Cenários IBÁ. *Estatística da Indústria Bras Árvores*. 2016; **Novembro**(2016): 1–8.
- [44] TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; et al. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. *Carbohydr Polym*. 2012; **89**(1): 80–8.
- [45] IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. *Biomacromolecules*. 2008; **9**(3): 1022–6.
- [46] ALBINANTE, S. R.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y.; VISCONTE, Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. *Quim Nova*. 2013; **36**(1): 114–22.
- [47] GANDINI, A. Polymers from renewable resources: A challenge for the future of macromolecular materials. *Macromolecules*. 2008; **41**(24): 9491–504.

- [48] BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Surface modification of cellulose fibres. *Monomers, Polym Compos from Renew Resour.* 2008; 385–400.
- [49] PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer.* 2008; **49**(15): 3187–204.
- [50] JORDAN, J.; JACOB, K. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocomposites - A review. *Mater Sci Eng A.* 2005; **393**(1–2): 1–11.
- [51] RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W.-E.; LIM, T.-C.; MA, Z. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. Singapore: World Scientific Publishing; 2005. 1-396 p.
- [52] RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W. E.; YONG, T.; MA, Z.; RAMASESHAN, R. Electrospun nanofibers: Solving global issues. *Mater Today.* 2006; **9**(3): 40–50.
- [53] OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S. Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: A comparative study. *Adv Mater Sci Eng.* 2013; **2013**: 1–14.
- [54] BEHRENS, A. M.; CASEY, B. J.; SIKORSKI, M. J.; WU, K. L.; TUTAK, W.; SANDLER, A. D.; et al. In situ deposition of PLGA nanofibers via solution blow spinning. *ACS Macro Lett.* 2014; **3**(3): 249–54.
- [55] TUTAK, W.; SARKAR, S.; LIN-GIBSON, S.; FAROOQUE, T. M.; JYOTSNENDU, G.; WANG, D.; et al. The support of bone marrow stromal cell differentiation by airbrushed nanofiber scaffolds. *Biomaterials.* 2013; **34**(10): 2389–98.
- [56] MATTOSO, L. H. C.; MEDEIROS, E. S. Method and apparatus to produce micro and/or nanofiber webs from polymers, uses thereof and coating method. Patente US 0240369, 2012. p. 7.
- [57] OLIVEIRA, J. E.; GRASSI, V.; SCAGION, V. P.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G. M.; MEDEIROS, E. S. Sensor array for water analysis based on interdigitated electrodes modified with fiber films of poly(lactic acid)/multiwalled carbon nanotubes. *IEEE Sens J.* 2013; **13**(2): 759–66.
- [58] ZHUANG, X.; JIA, K.; CHENG, B.; GUAN, K.; KANG, W.; REN, Y.

- Preparation of Polyacrylonitrile Nanofibers by Solution Blowing Process. *J Eng Fiber Fabr.* 2013; **8**(1): 88–93.
- [59] ZHUANG, X.; YANG, X.; SHI, L.; CHENG, B.; GUAN, K.; KANG, W. Solution blowing of submicron-scale cellulose fibers. *Carbohydr Polym.* 2012; **90**(2): 982–7.
- [60] SILVA, T. H. S.; OLIVEIRA, J. E.; MEDEIROS, E. S. Produção e caracterização de micro e nanofibras de PVC obtidas pela técnica de fiação por sopro em solução. In: VII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. São Carlos; 2013.
- [61] BILBAO-SAINZ, C.; CHIOU, B. SEN; VALENZUELA-MEDINA, D.; DU, W. X.; GREGORSKI, K. S.; WILLIAMS, T. G.; et al. Solution blow spun poly(lactic acid)/hydroxypropyl methylcellulose nanofibers with antimicrobial properties. *Eur Polym J.* 2014; **54**(1): 1–10.
- [62] OLIVEIRA, J.; BRICHI, G. S.; MARCONCINI, J. M. Effect of solvent on the physical and morphological properties of poly(lactic acid) nanofibers obtained by solution blow spinning. 2014; **9**(4).
- [63] FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; et al. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Anal Chim Acta.* 2007; **597**(2): 179–86.
- [64] LOU, H.; LI, W.; LI, C.; WANG, X. Systematic investigation on parameters of solution blown micro/nanofibers using response surface methodology based on box-Behnken design. *J Appl Polym Sci.* 2013; **130**(2): 1383–91.
- [65] TELEMECO, T. A.; AYRES, C.; BOWLIN, G. L.; WNEK, G. E.; BOLAND, E. D.; COHEN, N.; et al. Regulation of cellular infiltration into tissue engineering scaffolds composed of submicron diameter fibrils produced by electrospinning. *Acta Biomater.* 2005; **1**(4): 377–85.
- [66] HE, J.; QIN, Y.; CUI, S.; GAO, Y.; WANG, S. Structure and properties of novel electrospun tussah silk fibroin/poly(lactic acid) composite nanofibers. *J Mater Sci.* 2011; **46**(9): 2938–46.
- [67] JUN, Z.; HOU, H.; SCHAPER, A.; WENDORFF, J. H.; GREINER, A. Poly-L-lactide nanofibers by electrospinning – Influence of solution viscosity and

- electrical conductivity on fiber diameter and fiber morphology. *e-Polymers*. 2003;(9): 1–9.
- [68] YANG, F.; MURUGAN, R.; WANG, S.; RAMAKRISHNA, S. Electrospinning of nano/micro scale poly(L-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering. *Biomaterials*. 2005; **26**(15): 2603–10.
- [69] PIRANI, S.; ABUSHAMMALA, H. M. N.; HASHAIKEH, R. Preparation and characterization of electrospun PLA/nanocrystalline cellulose-based composites. *J Appl Polym Sci*. 2013; **130**(5): 3345–54.
- [70] ROJAS, O. J.; MONTERO, G. A.; HABIBI, Y. Electrospun nanocomposites from polystyrene loaded with cellulose nanowhiskers. *J Appl Polym Sci*. 2009; **113**: 927–35.
- [71] LU, P.; HSIEH, Y.-L. Cellulose nanocrystal-filled poly(acrylic acid) nanocomposite fibrous membranes. *Nanotechnology*. 2009; **20**(41): 415604.
- [72] ZOPPE, J. O.; PERESIN, M. S.; HABIBI, Y.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J. Reinforcing poly(ϵ -caprolactone) nanofibers with cellulose nanocrystals. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2009; **1**(9): 1996–2004.
- [73] CHANGSARN, S.; MENDEZ, J. D.; SHANMUGANATHAN, K.; FOSTER, E. J.; WEDER, C.; SUPAPHOL, P. Biologically inspired hierarchical design of nanocomposites based on poly(ethylene oxide) and cellulose nanofibers: biologically inspired hierarchical design of nanocomposites *Macromol Rapid Commun*. 2011; **32**(17): 1367–72.
- [74] HERRERA, N. V.; MATHEW, A P.; WANG, L. Y.; OKSMAN, K. Randomly oriented and aligned cellulose fibres reinforced with cellulose nanowhiskers, prepared by electrospinning. *Plast Rubber Compos*. 2011; **40**(2): 57–64.
- [75] LEE, J.; DENG, Y. Increased mechanical properties of aligned and isotropic electrospun PVA nanofiber webs by cellulose nanowhisker reinforcement. *Macromol Res*. 2012; **20**(1): 76–83.
- [76] MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C.; ITO, E. N.; Gregorski, K. S.; Robertson, G. H.; Offeman, R. D.; et al. Electrospun nanofibers of poly(vinyl alcohol) reinforced with cellulose nanofibrils. *J Biobased Mater Bioenergy*.

- 2008; **2**(3): 231–42.
- [77] OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; MEDEIROS, E. S.; ZUCOLOTTO, V. Poly(lactic acid)/carbon nanotube fibers as novel platforms for glucose biosensors. *Biosensors*. 2012; **2**(1): 70–82.
- [78] TEIXEIRA, E. DE M.; CORRÊA, A. C.; MANZOLI, A.; LEITE, F. DE L.; OLIVEIRA, C. DE R.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. *Cellulose*. 2010; **17**(3): 595–606.
- [79] SATYAMURTHY, P.; JAIN, P.; BALASUBRAMANYA, R. H.; VIGNESHWARAN, N. Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis. *Carbohydr Polym*. 2011; **83**(1): 122–9.
- [80] 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*. 2009; **10**(2): 425–32.
- [81] CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; HAI, Y.; ZHANG, M.; CHEN, P. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*. 2011; **18**(2): 433–42.
- [82] CORRÊA, A. C.; DE TEIXEIRA, E. M.; PESSAN, L. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from curaua fibers. *Cellulose*. 2010; **17**(6): 1183–92.
- [83] ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydr Polym*. 2010; **81**(1): 83–92.
- [84] MAHESWARI, C. U.; REDDY, K. O.; MUZENDA, E.; GUDURI, B. R.; RAJULU, A. V. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue - *Cocos nucifera* L. *Biomass and Bioenergy*. 2012; **46**: 555–63.
- [85] MESQUITA, J. P. DE; DONNICI, C. L.; PEREIRA, F. V. Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan. *Biomacromolecules*. 2010; **11**(2): 473–80.

- [86] HANSEN, C. M. The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient. Their Importance in Surface Coating Formulation. *J Paint Technol.* 1967; 104.
- [87] AGRAWAL, A.; SARAN, A. D.; RATH, S. S.; KHANNA, A. Constrained nonlinear optimization for solubility parameters of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid)—validation and comparison. *Polymer.* 2004; **45**(25): 8603–12.
- [88] TEODORO, K. B. R. Estudo de incorporação de whiskers de celulose em polietileno de baixa densidade (PEBD). Universidade Federal de São Carlos; 2014.
- [89] MELO, J. C. P. de. Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos - adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos. Universidade Estadual de Campinas; 2007.
- [90] AURAS, R.; LIM, L.; SELKE, S. E. M.; TSUJI, H. Poly(lactic acid): Synthesis, structures, properties, processing and application. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.; 2010.
- [91] OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E. A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G. M.; MEDEIROS, E. S. Properties of poly(lactic acid) and poly(ethylene oxide) solvent polymer mixtures and nanofibers made by solution blow spinning. *J Appl Polym Sci.* 2013; **129**(6): 3672–81.
- [92] WOJASINSKI, M.; PILAREK, M.; CIACH, T. Comparative studies of electrospinning and solution blow spinning processes for the production of nanofibrous poly(L-lactic acid) materials for biomedical engineering. *Polish J Chem Technol.* 2014; **16**(2): 43–50.
- [93] BOLBASOV, E. N.; ANISSIMOV, Y. G.; PUSTOVOYTOV, A. V.; KHLUSOV, I. A.; ZAITSEV, A. A.; ZAITSEV, K. V.; et al. Ferroelectric polymer scaffolds based on a copolymer of tetrafluoroethylene with vinylidene fluoride: Fabrication and properties. *Mater Sci Eng C.* 2014; **40**: 32–41.
- [94] BRENNAN, M. A.; RENAUD, A.; GAMBLIN, A.; D'ARROS, C.; NEDELLEC, S.; TRICHET, V.; et al. 3D cell culture and osteogenic differentiation of

- human bone marrow stromal cells plated onto jet-sprayed or electrospun micro-fiber scaffolds. *Biomed Mater.* 2015; **10**(4): 1–13.
- [95] MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C.; OFFEMAN, R. D.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J. Effect of relative humidity on the morphology of electrospun polymer fibers. *Can J Chem.* 2008; **86**(6): 590–9.
- [96] NEO, Y. P.; RAY, S.; EASTEAL, A. J.; NIKOLAIDIS, M. G.; QUEK, S. Y. Influence of solution and processing parameters towards the fabrication of electrospun zein fibers with sub-micron diameter. *J Food Eng.* 2012; **109**(4): 645–51.
- [97] MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.; 1984.
- [98] MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc.; 2009.
- [99] HOOGSTEEEN, W.; POSTEMA, A. R.; PENNING, A. J.; BRINKE, G.; ZUGENMAIER, P. Crystal structure, conformation, and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers. *Macromolecules.* 1990; **23**(2): 634–42.
- [100] ZHOU, H.; GREEN, T. B.; JOO, Y. L. The thermal effects on electrospinning of polylactic acid melts. *Polymer.* 2006; **47**(21): 7497–505.
- [101] ZHANG, J.; TASHIRO, K.; TSUJI, H.; DOMB, A. J. Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly(L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules.* 2008; **41**(4): 1352–7.
- [102] BURGOS, N.; MARTINO, V. P.; JIMÉNEZ, A. Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. *Polym Degrad Stab.* 2013; **98**(2): 651–8.
- [103] ARRUDA, L. C.; MAGATON, M.; BRETAS, R. E. S.; UEKI, M. M. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. *Polym Test.* 2015; **43**: 27–37.
- [104] MA, P. M.; WANG, R. Y.; WANG, S. F.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. X.; HRISTOVA, D. Effects of fumed silica on the crystallization behavior and thermal properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate). *J Appl*

- Polym Sci.* 2008; **108**: 1770–7.
- [105] MELO, J. C. P. DE; FILHO, E. C. DA S.; SANTANA, S. A. A.; AIROLDI, C. Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamics of cation-exchange process at the solid/liquid interface. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2009; **346**: 138–45.
- [106] LIU, C. F.; SUN, R. C.; QIN, M. H.; ZHANG, A. P.; REN, J. L.; XU, F.; et al. Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride. *Ind Crops Prod.* 2007; **26**(2): 212–9.
- [107] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: LTC; 2000.
- [108] TIAN, C.; YI, J.; WU, Y.; WU, Q.; QING, Y.; WANG, L. Preparation of highly charged cellulose nanofibrils using high-pressure homogenization coupled with strong acid hydrolysis pretreatments. *Carbohydr Polym.* 2016; **136**: 485–92.
- [109] BRETAS, R. E. S.; ÁVILA, M. A. Reologia de polímeros fundidos. 2nd ed. São Carlos: EdUFSCar; 2005.
- [110] JARUSUWANNAPOOM, T.; HONGROJJANAWIWAT, W.; JITJAICHAM, S.; WANNATONG, L.; NITHITANAKUL, M.; PATTAMAPROM, C.; et al. Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. *Eur Polym J.* 2005; **41**(3): 409–21.
- [111] YU, J. H.; FRIDRIKH, S. V.; RUTLEDGE, G. C. The role of elasticity in the formation of electrospun fibers. *Polymer.* 2006; **47**(13): 4789–97.
- [112] HUAN, S.; LIU, G.; HAN, G.; CHENG, W.; FU, Z.; WU, Q.; et al. Effect of experimental parameters on morphological, mechanical and hydrophobic properties of electrospun polystyrene fibers. *Materials.* 2015; **8**(5): 2718–34.
- [113] ALMASI, H.; GHANBARZADEH, B.; DEHGHANNYA, J.; ENTEZAMI, A. A.; ASL, A. K. Novel nanocomposites based on fatty acid modified cellulose nanofibers/poly(lactic acid): Morphological and physical properties. *Food Packag Shelf Life.* 2015; **5**: 21–31.