SUELLEN SIGNER BARTOLOMEI

**ESTUDO DE NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR PLA E NANOPARTÍCULAS
DE CELULOSE**

**São Paulo,
2016.**

SUELLEN SIGNER BARTOLOMEI

**ESTUDO DE NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR PLA E NANOPARTÍCULAS
DE CELULOSE**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção de título de Mestre em
Ciências.

**São Paulo,
2016.**

SUELLEN SIGNER BARTOLOMEI

**ESTUDO DE NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR PLA E NANOPARTÍCULAS
DE CELULOSE**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção de título de Mestre em
Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ticiane Sanches
Valera

**São Paulo,
2016.**

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Bartolomei, Suellen Signer

ESTUDO DE NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR PLA E
NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE / S. S. Bartolomei -- versão corr. -- São
Paulo, 2016.

134 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Nanopartículas 2.Celulose 3.PLA 4.Nanocompósitos I.Universidade de
São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais II.t.

Dedico este trabalho ao meu esposo Marcio, por todo apoio e compreensão durante este período, pelos finais de semana que passamos estudando, pela paciência nas horas de dificuldade e, principalmente, pelo seu amor.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar forças, saúde e capacidade para concluir esta etapa em minha vida. Por me proporcionar estar ao lado de pessoas que me incentivaram, minha família e amigos.

Aos meus pais, Valdir e Daisy, por terem me ensinado os verdadeiros valores da vida, por terem me proporcionado uma educação de qualidade, por apoiarem minhas decisões, sem poupar esforços. A minhas irmãs maravilhosas, Flávia, Mary e Lucy, por me ensinarem a dividir, a ouvir, a se doar e principalmente a não desistir. Obrigada! Amo vocês incondicionalmente! Principalmente por me proporcionarem ter sobrinhos tão especiais! (e arteiros também...)

Ao meu esposo Marcio por todo amor e carinho dedicados ao nosso relacionamento. Este período não foi fácil, muitos momentos estressantes, mas você sempre estava ali, pronto pra me acolher e colocar pra cima, quantas vezes fossem necessárias, e olha que foram muitas! Sem seu apoio eu não conseguiria! Obrigada pela paciência e companheirismo! Obrigada pelos finais de semana pra relaxar, seja em casa ou em nossas viagens, pelos finais de semana que você deixou de curtir pra me acudir! Te amo muito! Você torna meus dias muito mais coloridos!

À Prof.^a Dra. Ticiane Sanches Valera pela orientação durante este trabalho, pelas ótimas dicas e pelos conhecimentos compartilhados. Obrigada pela compreensão e pelo tempo dedicado a mim!

Aos meus amigos do Laboratório de Polímeros. Muito do que aprendi e realizei neste trabalho foi graças a ajuda de vocês, as dicas, aos contatos fornecidos e as sábias palavras. Obrigada Douglas por ter me apresentado a professora Ticiane, me ajudado muito a realizar este projeto e pelas análises de FTIR, foram muito importantes. Obrigada Anita, pelas risadas e pelo companheirismo! Obrigada Carla, por me ajudar no desenvolvimento deste trabalho. Obrigada Nati pelas análises de TG. Obrigada a todos, por me ajudarem a concluir este desafio.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais: Cristina, Vera, Lívio, Patrícia, Seu Rubens, Suellen, Rafael e Gilberto pela disposição, dedicação e apoio. Ao técnico Veríssimo pelas imagens de MEV.

Aos professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelo compartilhamento dos equipamentos. Em especial ao Professor Helinho pela ajuda e suporte!

Ao Prof. Dr. Aparecido Júnior de Menezes, Universidade Federal de São Carlos (*Campus Sorocaba*), por toda ajuda e dicas indispensáveis.

À Prof.^a Dra. Vera R. Leopoldo Constantino, Instituto de Química da USP, pela utilização, sempre disponível, da centrífuga. Ao técnico Armando, por intermediar nosso contato e auxiliar no uso dos equipamentos.

Ao Prof. Dr. Marcio Yee, Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), pela análises de DRX.

Ao técnico Adão, Faculdade de Medicina da USP, pelas imagens de MET e os almoços divertidos. Você é uma figura!

A pesquisadora Danae, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, IPT, pelo auxílio na utilização da mini injetora e pelos almoços divertidos.

À Capes pelo apoio financeiro.

RESUMO

Devido à preocupação com o meio ambiente e o volume crescente de resíduos plástico em aterros sanitários, os polímeros biodegradáveis estão sendo estudados extensivamente. Um deles é o PLA. Apesar de possuir propriedades comparáveis a polímeros commodities e polímeros de engenharia, ainda é necessário melhorar certas características do PLA, como resistência ao impacto. Para isso, a nanocelulose (NC) pode ser usada sem alterações significativas na biodegradação polimérica. Este estudo teve como objetivo obter a nanocelulose, caracteriza-la e incorpora-la ao poli(ácido láctico) (PLA), assim como, estudar as propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas do compósito obtido. A NC foi obtida por hidrólise ácida utilizando ácido fosfórico e posteriormente foi silanizada com três silanos distintos. As nanopartículas foram caracterizadas por Birrefringência, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Termogravimetria (TG), Potencial Zeta, Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raio X (DRX). Com as imagens obtidas pelo MET foi possível medir o tamanho das partículas de NC. E então obter a razão de aspecto de 82 e o limite de percolação de 1,1% em massa, confirmando a morfologia de nanofibra. De acordo as análises TG's, a presença de NC silanizada aumentou o início da degradação térmica. Os compósitos, contendo 3% em massa de NC, foram obtidos por fusão em câmara de mistura e moldados por injeção. Os compósitos foram caracterizados por FTIR, Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), TG, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG), Impacto e Tração. As análises dos compósitos mostraram que a NC atuou como agente de nucleação, facilitando a cristalização do PLA, além de a NC ter atuado como reforço na matriz polimérica melhorando as propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Nanocelulose. Silano. PLA. Propriedades Mecânicas. Propriedades Térmicas. Morfologia. Polímeros Biodegradáveis. Nanocompósito.

ABSTRACT

Due to concern for the environment and the growing volume of plastic waste in landfills, biodegradable polymers are being studied extensively. One of them is the PLA. Despite properties comparable to commodities polymers and engineering polymers, it is still necessary to improve certain characteristics of PLA, such as impact resistance. For this, the nanocelulose (CN) can be used without significant changes on the polymeric biodegradation. This study aimed to obtain nanocelulose, characterizes it and incorporates it to polylactic acid (PLA), even as, studies of thermal, morphological and mechanical properties of the composites processed. The CN was obtained by acid hydrolysis using phosphoric acid and it was, subsequently, silanized with three different silanes. The nanoparticles were characterized by Birefringence, Transmission Electron Microscopy (TEM), Thermogravimetry (TG), Zeta Potential, Spectroscopy Absorption Vibrational Infrared Fourier Transform (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD). By images taken by TEM was possible to measure the size of particles CN. So, obtain the aspect ratio of 82 and the percolation limit of 1.1 wt%, demonstrating morphology of nanofiber. According to TG analysis, the beginning of thermal degradation increased when CN Pure was compared with modified CN. The composite, containing 3 wt% CN, were obtained by melt in mixing chamber and then injection molded. The composites were characterized by FTIR, Gel Permeation Chromatography (GPC), TG, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM), Impact and Tensile Strength. The results showed that the CN acts as a nucleating agent in PLA, facilitating the crystallization and acts as reinforcement in polymer matrix to improve the mechanical properties.

Keywords: Nanocellulose. Silane. PLA. Mechanical Properties. Thermal Properties. Morphology. Biodegradable Polymers. Nanocomposites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Isômeros ópticos do ácido láctico.....	22
Figura 2 - Monômero do Poli (ácido láctico).	23
Figura 3 - Polimerização do PLA de alta massa molar.	23
Figura 4 - Gráfico da densidade de esferulitos presentes no PLA de acordo com a variação de temperatura.	25
Figura 5 - Micrografias ópticas do PLA.....	27
Figura 6 - Resultados obtidos por DSC para o PLA.	28
Figura 7 - Unidade de repetição da Celulose.	34
Figura 8 - Representação da microfibrila de celulose e partículas de NC.....	34
Figura 9 - Morfologia de partículas de celulose. (a)MEV da MCC; (b)MEV da MFC; (c)MET da NFC; (d) e (e) MET da CNC.	36
Figura 10 - Birrefringência de nanocristais de celulose.	41
Figura 11 - Comportamento da NC em suspensão.	41
Figura 12 - Curvas de TGA de fibras naturais.	43
Figura 13 - Curvas de TGA de MCC, CNW, B-CNW e S-CNW.....	44
Figura 14 - Silanização da celulose.....	50
Figura 15 - Reação de silanização de fibras de celulose e interação com o PLA.....	51
Figura 16 - Aminólise do PLA, reforçado com NC modificada, sem quebra de cadeia.	54
Figura 17 - Hidrólise e Aminólise do PLA com quebra de cadeia.	54
Figura 18 - Teste de tração do PLA reforçado com CNC acetilado.	61
Figura 19 - Fórmula estrutural e massa molar dos silanos.	64
Figura 20 - Ilustrações da suspensão após hidrólise ácida do papel filtro, do sobrenadante após as centrifugações e do precipitado de NC.....	66
Figura 21 - Ilustração da diálise realizada com membrana de celofane.	67
Figura 22 - Ensaio de birrefringência da NC.	69
Figura 23 - Suspensão de NC dispersa em álcool, utilizada para processamento. ..	71
Figura 24 - <i>Masterbatch</i> de PLA e NC utilizado durante o processamento dos compósitos.....	72
Figura 25 - Curvas de torque e temperatura x tempo, durante o processamento do PLA puro.....	73
Figura 26 - Curva de torque e temperatura x tempo, durante o processamento do PLA com adição de NC dispersada em álcool.....	74

Figura 27 - Curva de torque e temperatura x tempo, durante o processamento do PLA com adição do <i>Masterbatch</i>	75
Figura 28 - Coloração dos compósitos de PLA/NC. a) PLA Álcool, b) PLA Álcool+NC Pura, c) PLA Álcool+NC Ammo, d) PLA NC Álcool+Ameo, e) PLA Álcool+NC Ameo-T, f) PLA <i>Master</i> , g) PLA+ <i>Master</i> NC Pura, h) PLA+ <i>Master</i> NC Ammo, i) PLA+ <i>Master</i> NC Ameo.	76
Figura 29 - Efeito de birrefringência.	80
Figura 30 - Imagens obtidas por MET: (a) NC Pura; (b) NC Ammo; (c) NC Ameo; (d) NC Ameo-T.....	81
Figura 31 - Desenvolvimento de cargas superficiais, M representa íon metálico.....	82
Figura 32 - Curvas de potencial zeta em função do pH para as amostras de NC.....	83
Figura 33 - Curvas de potencial zeta da NC obtida com ácido sulfúrico e do papel filtro.	84
Figura 34 - Curvas de TG das amostras de NC pura e silanizadas.	85
Figura 35 - Curvas de DTG das amostras de NC pura e silanizadas.	85
Figura 36 - Espectros obtidas por FTIR das amostras de NC modificadas ou não com silanos.....	87
Figura 37 - Curvas de FTIR identificando as bandas característica da celulose.....	89
Figura 38 - Curvas obtida por difração de raio-X.....	91
Figura 39 - Modelo de curvas utilizadas para calcular o I_c	91
Figura 40 - Espectros obtidos por FTIR dos compósitos preparados com solvente.	93
Figura 41 - Espectros obtidos por FTIR dos compósitos preparados com <i>masterbatch</i>	94
Figura 42 - Curvas de TGA das composições sem NC.	99
Figura 43 - Curvas de DTG das composições sem NC.	100
Figura 44 - Curvas de TGA das composições processadas com álcool.	101
Figura 45 - Curvas de DTG das composições processadas com álcool.....	101
Figura 46 - Curvas de TGA das composições processadas com <i>masterbatch</i>	102
Figura 47 - Curvas de DTG das composições processadas com <i>masterbatch</i>	103
Figura 48 - Curvas de DSC - 1º ciclo de aquecimento.	105
Figura 49 - Curvas de DSC das composições sem NC.	107
Figura 50 - Curvas de DSC das composições processadas com álcool.....	108
Figura 51 - Curvas de DSC das composições processadas com <i>masterbatch</i>	109

Figura 52 - Micrografias obtidas por MEV-FEG dos compósitos, a)PLA+ <i>Master</i> NC Pura; b)PLA+ <i>Master</i> NC Ammo, c) PLA+ <i>Master</i> NC Ameo; d) PLA Álcool+NC Pura; e) PLA Álcool+NC Ammo e f) PLA Álcool+NC Ameo.	112
Figura 53 - Micrografias obtidas por MEV-FEG do corpo de prova da composição PLA+ <i>Master</i> NC Ammo cortado transversalmente ao sentido de injeção.....	113
Figura 54 - Micrografia obtida por MEV-FEG com dimensionamento de alguns aglomerados e de algumas partículas de NC.....	114
Figura 55 - Intensidade dos elementos presentes na NC, detectados por EDS-MEV.	115
Figura 56 - Gráfico de resistência à tração na ruptura.....	117
Figura 57 - Gráfico de alongamento na ruptura.....	118
Figura 58 - Gráfico de módulo de elasticidade	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas do PLLA injetado.	31
Tabela 2 - Efeito das condições de processamento nas propriedades mecânicas de copolímeros de PLLA/PDLLA.	32
Tabela 3 - Módulo de elasticidade de nanopartículas de celulose.	46
Tabela 4 - Relação de trabalhos sobre propriedades do compósito de PLA/NC.	55
Tabela 5 - Teste de tração de PLA/CNC tratadas com surfactante.	59
Tabela 6 - Módulo de elasticidade de nanocompósitos de PLA com 5% em massa de NC tratada com diferentes silanos.	60
Tabela 7 - Ensaio de tração de filmes de PLA/MA-CNC.	61
Tabela 8 - Ensaio de tração de PLA/MA-CNC moldado por compressão.	62
Tabela 9 - Principais materiais utilizados neste trabalho.	63
Tabela 10 - Diferentes amostras de nanocelulose.	68
Tabela 11 - Parâmetros de processamento PLA/NC.	75
Tabela 12 - Composição das amostras processadas.	76
Tabela 13 - Cálculo das áreas referentes às bandas atribuídas as ligações envolvendo Si nas amostras de NC.	88
Tabela 14 - Descrição das bandas de absorção obtidas nos ensaios de FTIR das amostras de NC.	90
Tabela 15 - Índice de cristalinidade das amostras de NFC.	92
Tabela 16 - Cálculo da área relativa das amostras.	95
Tabela 17 - Cálculo da área relativa referente à ligação Si-O-Si nas amostras.	96
Tabela 18 - Resumo dos resultados obtidos por FTIR dos compósitos.	97
Tabela 19 - Valores de $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e polidispersão das amostras.	98
Tabela 20 - Temperaturas T_g , T_m e T_c obtidas por DSC.	105
Tabela 21 - Grau de cristalinidade das composições.	109
Tabela 22 - Resultados dos ensaios de resistência à tração das composições.	116
Tabela 23 - Resultados dos ensaios de resistência ao impacto com entalhe das composições.	120

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	18
3. ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO	19
4. REVISÃO DA LITERATURA.....	20
4.1. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E BIOPOLÍMEROS.....	20
4.2. POLI (ÁCIDO LÁCTICO) - PLA.....	20
4.2.1. Cinética de Cristalização e Algumas Propriedades.....	24
4.2.2. Processamento.....	31
4.3. CELULOSE.....	33
4.3.1. Nanopartícula de Celulose (NC)	35
4.3.2. Métodos de Obtenção das Nanopartículas de Celulose	37
4.3.3. Propriedades das Nanopartículas de Celulose	40
4.4. COMPÓSITO E NANOCOMPÓSITO	47
4.5. NANOCOMPÓSITO PLA/NANOCELULOSE	48
4.5.1. Dispersão das Nanopartículas de Celulose	48
4.5.2. Processamento do Nanocompósito PLA / Nanopartícula de Celulose ..	52
4.5.3. Propriedades do Nanocompósito PLA / Nanopartícula de Celulose.....	55
5. Materiais e Métodos.....	63
5.1. MATERIAIS UTILIZADOS.....	63
5.2. MÉTODO DE OBTENÇÃO DA NANOPARTÍCULA DE CELULOSE	64
5.2.1. Hidrólise Ácida.....	65
5.2.2. Centrifugação	65
5.2.3. Diálise.....	66
5.2.4. Cálculo da Concentração e do Rendimento de NC.....	67
5.3. MÉTODO DE SILANIZAÇÃO DA NANOPARTÍCULA DE CELULOSE	68
5.4. CARACTERIZAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE	68

5.4.1.	Birrefringência	69
5.4.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	69
5.4.3.	Potencial Zeta.....	70
5.4.4.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	70
5.4.5.	Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	70
5.4.6.	Difração de Raio-X (DRX).....	70
5.5.	MÉTODO DE PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO	71
5.5.1.	Misturado Interno.....	73
5.5.2.	Moinho de Facas	77
5.5.3.	Injeção.....	77
5.6.	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS E DO PLA	78
5.6.1.	Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	78
5.6.2.	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	78
5.6.3.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	78
5.6.4.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	79
5.6.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG).....	79
5.6.6.	Resistência à Tração	79
5.6.7.	Resistência ao Impacto	79
6.	Resultados e Discussões	80
6.1.	CARACTERIZAÇÃO DA NANOPARTÍCULA DE CELULOSE	80
6.1.1.	Birrefringência de Fluxo	80
6.1.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	80
6.1.3.	Potencial Zeta.....	81
6.1.4.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	84
6.1.5.	Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	86

6.1.6. Difração de Raio-X (DRX).....	90
6.2. CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PLA/NFC	93
6.2.1. Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	93
6.2.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	98
6.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	99
6.2.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	104
6.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG).....	111
6.2.6. Resistência à Tração	115
6.2.7. Resistência ao Impacto	120
7. Conclusões	122
BIBLIOGRAFIA	123

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas os materiais poliméricos aparecem como um dos principais produtos utilizados pelo homem, substituindo produtos metálicos e cerâmicos, em diversas aplicações. No Brasil, a produção de resinas termoplásticas cresceu de aproximadamente 3,9 milhões de toneladas, em 2000, para aproximadamente 6,5 milhões de toneladas em 2015.[1] Para atender a diversos setores da indústria, os materiais sintéticos poliméricos vêm sendo constantemente aprimorados, visando facilitar sua capacidade de processamento, atender a grande variedade de itens de baixo custo, aumentar sua durabilidade e propriedades mecânicas, além de sua resistência a diferentes formas de degradação, como sua resistência à ataques químicos e biológicos. As características acima citadas, que fazem dos polímeros materiais tão úteis, também contribuem para gerar impacto ambiental negativo, pois os materiais poliméricos se acumulam nos aterros, levando mais de centenas de anos para se decompor.[2–4]

A preocupação com o impacto ambiental que o descarte pode causar já é uma preocupação do governo brasileiro. No ano de 2010 foi aprovada, e agora está sendo implementada, a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a qual incentiva o retorno de produtos pós-consumo para os fabricantes e distribuidores, que deverão encontrar meios de tratar e dispor estes produtos de uma maneira ambientalmente correta. Dentre as soluções propostas para o gerenciamento dos problemas causados pelos materiais poliméricos encontra-se a reciclagem e o uso de polímeros biodegradáveis.[5] Destaca-se que atualmente o uso de polímeros biodegradáveis vem se tornando uma alternativa bastante interessante, atraindo tanto o interesse da comunidade científica, verificado pelos inúmeros artigos publicados neste tema, quanto da indústria, verificado pelo crescimento do mercado, de 20 a 30% por ano.[6, 7]

Polímeros biodegradáveis podem ser definidos como materiais que podem se decompor rapidamente pela ação de microorganismos, tais como bactérias e fungos, ao passo que os polímeros ditos não biodegradáveis levam centenas de anos para serem bioassimilados. Dentre os polímeros biodegradáveis podemos destacar o amido termoplástico, a poli(ϵ -caprolactona) e o poli(ácido láctico).[3, 4, 8, 9]

Em relação ao poli(ácido láctico), deve-se destacar que é um dos biopolímeros (polímeros obtidos por organismos vivos) mais promissores, objecto de muitos estudos, com vários artigos científicos e capítulos de livros publicados sobre este tema durante a última década. O PLA é um poliéster, biodegradável. Sua degradação ocorre principalmente por cisão da cadeia principal, induzida por ativação térmica, hidrólise, atividade biológica (enzimas), oxidação ou fotólise. Pode ser processado por um grande número de técnicas e está comercialmente e amplamente disponível (com produção em grande escala). Caracteriza-se como potencial substituto de polímeros derivados do petróleo, como polietileno de alta e de baixa densidade, polipropileno, poliestireno e (poli (tereftalato de etileno)), os quais são comumente utilizados em nosso cotidiano, em aplicações de curta vida útil, como itens descartáveis.[10]

Apesar das perspectivas promissoras, algumas propriedades do PLA limitam o aumento de sua aplicabilidade, tais como: baixa barreira à umidade e a gases, baixa estabilidade térmica (HDT), sofre considerável degradação no estado fundido e preço elevado. Assim como o poliestireno, o PLA é um polímero frágil, com baixo alongamento na ruptura e baixos valores de resistência ao impacto. [10]. Outra característica que limita sua implementação em diferentes aplicações, tais como as voltadas a produtos duráveis, para a indústria automobilística e eletrônica, é seu baixo grau de cristalinidade e sua dificuldade em cristalizar. A solução utilizada para melhorar suas propriedades, principalmente térmicas, é por adição de reforços em escala nanométrica, formando os denominados nanocompósitos [10, 11]

Dentre as cargas nanométricas já utilizadas em nanocompósitos de PLA podemos citar argilas (principalmente montmorillonita, sepiolita e haloisita), nanotubos de carbono, grafeno e óxido de grafeno, nanopartículas de prata, de zinco, de dióxido de titânio, de sílica, e nanopartículas de celulose. Geralmente, as principais vantagens obtidas com a incorporação destas nanocargas são melhorias em propriedades mecânicas; densidade do compósito próxima a do polímero matriz; aumento em estabilidade térmica; redução na permeabilidade a gases e retardância de chama. [3, 4, 8, 10, 12–14]

Neste contexto, o presente trabalho se propôs a estudar compósitos de PLA e nanopartículas de celulose. Objetivou-se inicialmente obter-se nanopartículas de celulose, com e sem modificação superficial com silanos. Posteriormente, estudou-se o método de mistura das nanopartículas com o PLA e a caracterização dos compósitos obtidos, com o objetivo de avaliar-se o efeito da modificação das nanopartículas e do método de mistura nas propriedades mecânicas e térmicas do PLA, assim como na sua morfologia.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi modificar as propriedades do PLA, em particular, as propriedades mecânicas e térmicas, por adição de nanopartículas de celulose ao polímero no estado fundido, obtendo-se um nanocompósito.

Os objetivos específicos podem ser assim divididos:

- Obtenção das nanopartículas de celulose (NCs) por hidrólise ácida;
- Modificação das NCs utilizando três silanos: Dynasylan Ammo, Ameo e Ameo-T;
- Preparo dos compósitos PLA/NCs. Os compósitos foram preparados em misturador interno, com adição das NCs no polímero em estado fundido, por dois métodos: adição das NCs dispersas em solvente e adição das NCs previamente misturadas com a fase matriz (*masterbatch* de PLA e NCs obtido por mistura dos componentes em solvente, com posterior evaporação do solvente) no polímero no estado fundido;
- Caracterização dos materiais obtidos (PLA/fibra) utilizando análises mecânicas e térmicas, e análises morfológicas.

3. ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO

A sequência deste documento foi dividida em 5 partes. O capítulo 4 apresenta a revisão da literatura relevante. A revisão bibliográfica descreve aspectos estruturais, físicos e químicos do PLA, assim como dos nanocompósitos envolvendo PLA e NCs. No capítulo 5 estão descritos os materiais e a metodologia utilizados para a obtenção e modificação das NCs e para o preparo dos compósitos, e as técnicas de caracterização empregadas para avaliar os materiais estudados. Resultados e discussões foram descritos no capítulo 6. Por fim, o capítulo 7 apresenta as conclusões deste estudo.

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1. POLÍMEROS BIODegradáveis E BIOPOLÍMEROS

Polímeros biodegradáveis são aqueles que sofrem degradação por meio da ação de micro-organismos vivos como bactérias, fungos e enzimas sem deixar resíduos no meio ambiente.[3] Na realidade, todos os polímeros são biodegradáveis, só que em escalas de tempos diferentes. Os polímeros hoje chamados de biodegradáveis são aqueles que conseguem se decompor rapidamente (o tempo pode variar de poucos meses até dois anos em média), enquanto a grande maioria dos polímeros (os ditos não biodegradáveis) leva centenas de anos para ser bioassimilado. Porém, a biodegradação rápida ocorrerá apenas sob certas condições de temperatura, luz, oxigenação e na presença de nutrientes orgânicos e minerais.[3, 6–8, 15–22]

Esses polímeros podem ser, também, classificados como biopolímeros se polimerizados a partir de fontes naturais. Dentre os biopolímeros biodegradáveis existentes pode-se destacar o poli(ácido láctico) - PLA, a família dos Poli(hidroxicarboxilatos) (PHAs), como o homopolímero Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e o amido termoplástico. Como o PLA é objeto de estudo do presente trabalho, a sequência deste texto apresenta uma breve revisão sobre suas propriedades.[3, 4, 8]

4.2. POLI (ÁCIDO LÁCTICO) - PLA

O PLA é um polímero biodegradável que possui módulo de elasticidade e resistência à tração comparáveis aos plásticos de engenharia como o Poli(tereftalato de etileno) (PET) e as Poliamidas alifáticas, e a alguns polímeros *commodities* como o polipropileno (PP), poliestireno (PS) e o polietileno (PE). É um biopolímero, compostável, reciclável, biocompatível e absorvível pelo organismo humano.[10, 17, 23, 24] Devido a estas propriedades o PLA pode ser utilizado em um vastas área de aplicações:

- Na área médica, para encapsulamento de drogas e implantes absorvíveis pelo organismo humano.[25–28] O trabalho de revisão de Middleton e Tipton [28] mostra que em mais de 90% dos casos de implantes utilizando não há nenhum tipo

de complicação.[28] Gutwald; Schön e Gellrich [21] estudaram a absorção do PLA amorfo e semicristalino na musculatura de ratos. Após 16 semanas foi constatado o início da degradação do PLA amorfo, na 116ª semana o corpo havia absorvido totalmente o material. Já no PLA semicristalino, a degradação da parte amorfa começou na 32ª semana, entrando em colapso somente após a 116ª semana. Porém, o material não foi absorvida pela musculatura durante este período.[21]

- Nas aplicações de engenharia, além de ser empregado como polímero estrutural, o PLA também está presente na área automotiva e de embalagens.[9, 24, 29] Bodros et al. [9], compararam a resistência à tração e o módulo de Young dos compósitos de PLA/fibras de linho e PP/fibras de linho. A concentração de fibra utilizada foi de 30% em massa. Os valores obtidos para o módulo de Young foram de 9.519MPa para o compósito de PLA e 5.681MPa para o compósito de PP. A tensão de ruptura foi de 99MPa e 74MPa, respectivamente. Esta diferença entre as propriedades de tração dos compósitos obtidos é devido as propriedades das matrizes poliméricas. Assim, o PLA pode ser usado como um polímero estrutural.[9] Arrieta et al. [30], obtiveram uma blenda de Limoenol e PLA. Os resultados mostraram que houve melhora no índice de permeabilidade à água, com redução nos valores de permeabilidade ao oxigênio. De acordo com as propriedades obtidas a blenda pode ser utilizada para fabricação de embalagem alimentícias.[30]
- Estudos recentes avaliaram a condutividade elétrica do PLA, quando misturado a nanotubos de carbono ou óxido de grafeno.[31–33]. Shen et al. [31] obtiveram um compósito, a partir da prensagem de PLA com 1,25% em volume de óxido de Grafeno, que apresentou alto ganho na condutividade. O PLA puro é eletricamente isolante com baixa condutividade, 10^{-15} S/m (S/m=Siemens/metro). Já o compósito obtido apresentou condutividade de 2,2 S/m.[31]

O PLA é sintetizado a partir do ácido láctico, que pode ser obtido de fontes renováveis. O ácido láctico possui duas configurações ópticas ativas chamadas estereoisômeros L(+) e D(-), relativos à rotação da luz polarizada.[17, 34, 35] Estas estruturas estão apresentadas na Figura 1. O isomerismo óptico ocorre sempre que a molécula tiver pelo menos um carbono assimétrico, ou seja, um carbono que possua 4 ligantes diferentes. Os isômeros D e L são enantiômeros não superponíveis. Quando estas moléculas são expostas à luz polarizada, o isômero D

rotaciona a luz no sentido horário, sentido dextrógiro. Enquanto o isômero L rotaciona a luz no sentido anti-horário, sentido levógiro.[36]

Figura 1 - Isômeros ópticos do ácido láctico.

Fonte: (Autoria Própria)

A síntese do ácido láctico produzirá os homopolímeros, PLLA e PDLA, de acordo com os estereoisômeros utilizados, respectivamente, L e D ácido láctico. Uma mistura racêmica dos dois enantiômeros, L e D ácido láctico, é utilizada para formar um copolímero conhecido por PDLLA. Comercialmente, a composição mais utilizada do PLA resulta em um polímero de alta massa molecular, compostos por 5% de PLLA e 95% de PDLA e vice e versa.[17] O polímero obtido a partir desta mistura pode ser classificado como um poliéster termoplástico alifático. A molécula do PLA é formada pelo grupo éster (R'-COOR"), sem anéis aromáticos, e apresenta estrutura linear sem ramificações. Na Figura 2 encontra-se a representação do monômero do PLA.[17, 22]

Figura 2 - Monômero do Poli (ácido láctico).

Fonte: (RUDNIK, 2008)

O PLA de alta massa molar pode ser polimerizado por 3 rotas distintas, numeradas na Figura 3 como polimerização direta por condensação (1), desidratação azeotrópica (2) e abertura de anel (3). A rota mais utilizada industrialmente para obter o PLA é por abertura de anel, rota sem uso de solventes, e patenteada pela empresa Cargill Dow.

Figura 3 - Polimerização do PLA de alta massa molar.

Fonte: Adaptado de (AURAS; HARTE; SELKE, 2004)

De acordo com a Figura 3, a polimerização por abertura de anel inicia-se pela pré-polimerização do ácido láctico por fermentação, obtendo-se um polímero intermediário de baixa massa molar. Então, a baixa pressão e com uso de um

catalisador, o polímero intermediário é despolimerizado convertendo-se em anéis formados por estereoisômeros do ácido láctico. Este anel é chamado de lactídeo. Finalmente, ocorre a abertura do anel do lactídeo e o PLA de alta massa molecular é obtido. [22, 23, 34, 37–39]

A polimerização direta por condensação (rota1, descrita na Figura 3) é realizada a partir do ácido láctico, e com o uso de agentes de ligação, para que as moléculas de baixa massa molecular possam interagir e resultar em um polímero de alta massa molar. Outro método é a desidratação azeotrópica a baixa pressão de uma solução de ácido láctico utilizando éster difenílico como solvente.[22, 23, 34, 37–39]

4.2.1. Cinética de Cristalização e Algumas Propriedades

O estudo da cinética de cristalização é importante pois o índice de cristalinidade dos polímeros influencia diretamente em suas propriedades. No caso do PLA, as porcentagens dos isômeros D e L alteram sua cristalinidade, a qual altera as propriedades térmicas, mecânicas, estruturais e de barreira do polímero.

O PLLA e o PDLA são polímeros de alta cristalinidade, devido à alta estereorregularidade da cadeia polimérica, enquanto o PDLLA é completamente amorfo. Concentrações do isômero L ou D acima de 93% resultam em um PLA parcialmente cristalino. Isto ocorre devido a cinética de cristalização, copolímeros de PLLA/PDLA podem cristalizar, mas possuem uma cinética de cristalização lenta que aumenta o tamanho dos esferulitos e o tempo de cristalização.[10, 23, 28, 40]

Uma das formas de analisar a cinética de cristalização é pela nucleação inicial de cristais e pelo crescimento destes cristais. A microscopia óptica em filmes poliméricos finos é usada para determinar a densidade de nucleação e a taxa de crescimento dos esferulitos. O tamanho e a quantidade de esferulitos podem ser monitorados ao longo do tempo e conforme a variação de temperatura. Saiedlou et al. [41], avaliaram a influência da temperatura de cristalização na densidade de esferulitos presentes no PLA (numero de esferulitos/área de amostra analisada), conforme gráfico apresentado na Figura 4.[41] A partir destes dados a cinética pode ser estudada por diversas teorias, em especial a teoria de Hoffman-Lauritzen.

Figura 4 - Gráfico da densidade de esferulitos presentes no PLA de acordo com a variação de temperatura.

Fonte: Adaptado de (SAEIDLOU, et. al, 2012)

A teoria de Hoffman-Lauritzen explica a cinética de crescimento dos cristais, por três regimes de cristalização, baseados na razão entre velocidade de nucleação de uma superfície e a velocidade de deposição de cadeias na superfície do cristal. No regime I, que acontece quando o resfriamento do polímero após fusão é pequeno, a nucleação na superfície é lenta, dificultando a formação de núcleos estáveis, enquanto a mobilidade da cadeia é alta facilitando o crescimento. Ao diminuir ainda mais a temperatura muda-se para regime II, a nucleação se torna mais efetiva e a movimentação das cadeias é reduzida, resultando em maior taxa de crescimento dos cristais. Quando o resfriamento aumenta, passa-se para o regime III, que ao contrário do regime I, devido ao super-resfriamento a nucleação é máxima e a movimentação das cadeias é o fator limitante do crescimento dos cristais.[41] De acordo com esta teoria, a taxa de crescimento de cristais para homopolímeros é obtida através da Equação 1: [23, 41, 42]

$$G = G_0 e^{U^*/(R(T_c - T_\infty))} e^{-K_g/(T_c \Delta T f)} \quad (1)$$

Onde:

G_0 é uma constante pré-exponencial.

U^* é a energia de ativação para o movimento local das cadeias.

R é a constante dos gases.

T_C é a temperatura de cristalização.

T^∞ é a temperatura em que cessa o fluxo.

ΔT é a temperatura de arrefecimento ($T_m^0 - T_C$).

f é um fator para compensar a mudança no calor de fusão com a temperatura.

K_g conhecido como a constante de nucleação é calculado pela Equação 2:

$$K_g = \frac{ab\sigma\sigma_e T_m^0}{k\Delta H_f} \quad (2)$$

Onde:

α é uma constante que depende do regime de cristalização (equivale a 2 para o regime de cristalização II e 4 para regime de cristalização I e III).

b representa a espessura da superfície do núcleo.

σ representa a energia livre de superfície lateral

σ_e representa a energia livre de superfície da dobra da cadeia.

T_m^0 é a temperatura de fusão em equilíbrio.

ΔH_f é o calor de fusão para 100% de cristalinidade.

k é a constante de Boltzmann.

Para ilustrar a teoria Hoffman-Lauritzen a Figura 5 apresenta as micrografias ópticas do PLA. O polímero foi cristalizado a partir do estado fundido (temperatura de 220°C).

Figura 5 - Micrografias ópticas do PLA.

Fonte: (ABE; KIKKAWA; INOUE; DOI, 2001)

No quadro A da Figura 5 o polímero foi resfriado a 140°C, e mantido nesta temperatura por 5 minutos, a cristalização ocorreu com a formação de pequenos e poucos esferulitos, este regime de cristalização pode ser classificado como I. No quadro B a temperatura foi aumentada de 140° para 145°C e mantida por 7 minutos, observa-se aumento no tamanho dos esferulitos e a mudança da forma circular para a forma hexagonal, esta mudança no formato dos esferulitos é descrita na transição do regime I para o regime II.[42] No quadro C da Figura 5, a cristalização ocorreu quando o PLA foi resfriando a temperatura de 150°C, e mantido nesta temperatura por 10 minutos. No quadro D a temperatura foi elevada até 160°C e mantida por 20 minutos, o que resultou na formação de cristais hexagonais. Novamente a transição do regime de cristalização I para o regime II pode ser observada. O tamanho médio dos esferulitos aumentou com o aumento na temperatura de cristalização, devido a redução na velocidade de nucleação e ao aumento da mobilidade da cadeia polimérica.[42]

Outro importante método para analisar a cinética de cristalização e as temperaturas de transição dos polímeros é o ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

O ensaio possibilita o registro do fluxo de calor na amostra e associa as transições de fases à temperatura de ensaio.[43]

A Figura 6 apresenta as curvas obtidas por DSC para uma amostra de PLA inicialmente amorfo, submetido a duas velocidades de resfriamento e aquecimento.[44]

Figura 6 - Resultados obtidos por DSC para o PLA.

Amostra 1 PLA Virgem; Amostra 2 PLA Injetado, Amostra 3 PLA Extrudado.

Fonte: (PANTANI; DE SANTIS; SORRENTINO; DE MAIO; TITOMANLIO, 2010)

Para a taxa de 1°C/min, a curva do material virgem não apresenta nenhum pico de cristalização durante o resfriamento, pois a cinética não é rápida o suficiente para permitir a cristalização, mas durante o aquecimento, um pequeno pico de fusão pode ser observado à 149°C. A curva do material extrudado apresenta um pico de cristalização claro a 113°C, durante o aquecimento a 1°C/min e dois picos de fusão separados, em 148°C e 154°C. No material injetado há um pico de cristalização em 98°C e dois picos de fusão estão presentes nas temperaturas de 145°C e 154°C, na curva de aquecimento a 1°C/min.[44] Para a taxa de aquecimento de 10°C/min somente o material injetado é capaz de se cristalizar, um pico está presente à 124°C e um único pico de fusão foi detectado à 151°C, mostrando que a cinética de cristalização do material injetado é muito mais rápida em relação aos outros dois materiais. A presença de um duplo pico de fusão encontrado em análises de PLA são atribuídos ao processo de recristalização. As temperaturas de transição vítrea (T_g) de todas as amostras ficaram entre 55 e 57°C.[44]

A recristalização ocorre devido ao pequeno tamanho e as imperfeições dos primeiros cristais a se formarem durante a cristalização. Quando a cristalização estiver completa estes cristais estarão em contato com cristais maiores e mais estáveis. Então, assim que a temperatura atingir valores suficientemente altos para dar mobilidade a estes pequenos cristais, aparecerá o primeiro pico de fusão. Porém, os cristais menos estáveis tendem a migrar para dentro dos cristais mais estáveis, ocorrendo recristalização e crescimento dos outros esferulitos existentes. Este crescimento faz com que a energia necessária para que as cadeias possam estar livres para movimentação aumente. Logo, a temperatura deverá ser aumentada até atingir valores energeticamente suficientes para que as cadeias tenham mobilidade e possam fundir, aparecendo, assim, o segundo pico de fusão do ensaio.[44]

Sabe-se que o índice de cristalinidade influencia diretamente a degradação do PLA.[28, 35, 41, 42] Assim o tempo de degradação do PLA no meio ambiente pode variar entre 6 meses à 2 anos, dependendo da estrutura cristalina presente, enquanto polímeros *commodities*, como o PS e o PE, levam de 500 à 100centenas de anos para se decomporem.[28, 37] O PLA parcialmente cristalino tem uma durabilidade maior do que o PLA amorfo quando ambos são submetidos a mesmas aplicações, o que pode resultar em desgaste do material.

No PLA, a fase cristalina formada pelos esferulitos pode assumir 3 diferente formas, sendo α e β estruturas ortorrômbicas e γ estrutura pseudo-hexagonal. A forma α é a mais estável e é gerada na cristalização por aquecimento ou por resfriamento, a forma β é formada por estiramento mecânico e a forma γ é desenvolvida apenas por cristalização em presença de hexametilbenzeno e possui alta ordenação pois, duas cadeias antiparalelas são ordenadas em apenas uma célula cristalina.[35, 41, 42] A formação destas estruturas nos cristais dependerá das condições de fusão e de cristalização do PLA. Estudos mostram que os cristais obtidos entre 100 e 120°C possuem um maior módulo de elasticidade, porém menor alongamento na ruptura e melhores propriedades de barreira do que os cristais obtidos abaixo de 100°C.[41, 45–48]

Além de cristalinidade, a massa molar também influencia diretamente as propriedades mecânicas dos polímeros, tais como dureza, módulo de elasticidade, resistência à tração e rigidez.[21, 28, 35] Assim, por exemplo, o PLA semicristalino tem um módulo de elasticidade aproximadamente 25% mais alto do que o PLA amorfo.[21, 28]

Perego, Cella e Bastioli [49] estudaram as propriedades de PLLA com diferentes massas moleculares. O polímero foi moldado por injeção e as propriedades foram analisadas. Os autores relatam que o PLLA injetado é amorfo devido a lentidão da cinética de cristalização. Então, eles sugeriram um tratamento térmico do material para induzir a cristalização. Este recozimento foi realizado a temperatura de 105°C, por 90 minutos, em atmosfera de nitrogênio. A Tabela 1 resume os resultados encontrados para as propriedades mecânicas de acordo com a variação na massa molar do PLLA.[49] Pode-se dizer que maiores valores de massas molares e índice de cristalinidade enrijecem o PLA, ao mesmo tempo que aumentam os valores de resistência ao impacto. Isto acontece pois a fase cristalina do PLA atua como reforço nas cadeias poliméricas e maiores massas moleculares fazem com que as cadeias poliméricas estejam mais entrelaçadas, dificultando o escorregamento durante a deformação plástica.[18, 49–51]

Tabela 1 - Propriedades mecânicas do PLLA injetado.

AMOSTRA	PLLA II Amorfo	PLLA IV Amorfo	PLLA II Recozido	PLLA IV Recozido
M_w	31.000	67.000	33.500	71.000
TRAÇÃO				
Resistência à Tração (MPa)	55	59	54	76
Alongamento na Ruptura(%)	5,5	7,0	3,3	4,0
Módulo de Elasticidade (MPa)	3550	3750	4100	4150
FLEXÃO				
Resistência à Flexão (MPa)	97	106	83	119
Flexão Máxima (%)	4,2	4,7	2,3	4,6
Módulo de Elasticidade (MPa)	3600	3650	4000	4150
IMPACTO				
Com Entalhe (J/m)	22	26	55	66
Sem Entalhe (J/m)	175	195	350	350
RESIST. AO CALOR				
Temp. Deflexão, HDT (°C)	55	55	60	61
Amolecimento Vicat (°C)	59	59	159	165
DUREZA				
Rockwell (HR)	84	88	82	88

Fonte: Adaptado de (PEREGO; CELLA; BASTIOLI, 1996).

Outras características do PLA podem ser citadas, como a transparência ou coloração esbranquiçada (dependendo da cristalinidade), baixa toxicidade, alto módulo de elasticidade, elevada resistência à tração e baixo alongamento, se comparado a outros termoplásticos comerciais.[18, 35, 37, 49, 52]

4.2.2. Processamento

Industrialmente, os processos mais utilizados para moldar o PLA são a extrusão, injeção, moldagem por sopro, laminação de filmes e extrusão de filmes em balão. Estes processos são caracterizados por aquecer o polímero até a faixa de temperatura de fusão ou amolecimento, moldá-lo da maneira desejada e resfriá-lo mantendo suas dimensões.[53]

Como já citado, o processamento de materiais poliméricos altera o índice de cristalinidade, o qual influencia diretamente em suas propriedades. De acordo com a aplicação algumas propriedades precisam ser obtidas e o processamento deve garantir que estas não sejam alteradas.[41, 45–48]

Bigg [54] estudou o efeito das condições de processamento, da cristalinidade e da massa molar nas propriedades mecânicas de copolímeros de PLLA/PDLLA. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2. De acordo com as composições estudadas (variação na concentração de PLLA e PDLLA nas amostras) os autores observaram variação na cristalinidade dos copolímeros e indução de cristalização por estiramento.[54]

Tabela 2 - Efeito das condições de processamento nas propriedades mecânicas de copolímeros de PLLA/PDLLA.

Composição (L/D,L)-PLA	Condições de Processamento	Resist.Tração (MPa)	Mod. de Elast. (GPa)	Along. (%)	M_w
100/0 – Cristalino	Injeção	64,8	4,00	-	800.000
90/10 – Amorfo	Injeção	53,4	1,03	4,61	-
90/10 – Cristalino	Injeção	58,6	1,29	5,1	-
90/10 – Cristalizado por Estiramento	Extrudado	80,9	3,41	41,2	145.000
90/10 – Cristalizado por Estiramento	Extrudado Endurecido à quente	70,1	2,76	20,7	145.000
95/5 – Cristalizado por Estiramento	Extrudado	68,6	1,88	56,7	120.000
95/5 – Cristalizado por Estiramento	Extrudado Endurecido à quente	60,7	1,63	63,8	120.000
80/20 – Amorfo	Injetado	51,7	2,10	5,7	268.000
80/20 – Cristalizado por Estiramento	Extrudado	84,1	2,94	18,2	268.000
80/20 – Cristalizado por Estiramento	Extrudado Endurecido à quente	80,1	2,54	32,3	268.000

Fonte: Adaptado de (BIGG, 1996)

Durante a extrusão do PLA, para garantir que toda a fase cristalina esteja fundida e com viscosidade ideal para o processamento, a temperatura de ajuste do sistema de aquecimento é definida, geralmente, entre 200 e 210°C, valores entre 40 e 50°C acima da temperatura de fusão (T_m). A injeção é uma das formas mais utilizadas para moldar polímeros, principalmente se a peça final tiver um formato complexo ou se requerer exatidão dimensional. Industrialmente o processo de extrusão é seguido pelo processo de injeção do produto. Um dos cuidados que devem ser tomados durante a injeção do PLA é a temperatura do molde, esta deverá ser mantida constante para que a cristalização das peças não sofra variações, geralmente a temperatura do molde deve estar entre 25 e 30°C.[39, 53]

Como o outro objeto de estudo deste trabalho são as nanopartículas de celulose, que foram utilizadas como reforço para o PLA, a sequência deste texto apresenta uma revisão sobre celulose e nanopartículas de celulose, seguida por uma revisão sobre compósitos e nanocompósitos.

4.3. CELULOSE

A celulose, o polímero mais abundante na Terra, é o principal componente de fibras naturais vegetais. Pode ser sintetizada por diversos organismos vivos como plantas, animais marinhos, amebas, fungos e bactérias.[15, 55–58]

A produção nacional de celulose em 2015 foi de 17,4 milhões de toneladas enquanto a produção de polímeros transformados foi de 6,1 milhões de toneladas. O Brasil é um dos principais produtores de celulose do mundo, juntamente com Estados Unidos, Canadá, Suécia e Finlândia.[59–61]

A unidade de repetição da celulose é constituída por dois anéis de D-glucose ($C_6H_{10}O_5$) ligados entre si através de um oxigênio e ligados covalentemente ao carbono 1 e ao carbono 4 da molécula adjacente (ligação 1-4). Esta ligação é chamada de ligação glicosídica β 1–4. As forças de van der Waals e as ligações de hidrogênio, que ocorrem entre os grupos hidroxila e os oxigênios das moléculas adjacentes, estabilizam as cadeias da celulose resultando em uma configuração linear e cristalina, fortemente empacotada. Estas fibrilas se agregam formando

microfibrilas de celulose com diâmetro entre 5 e 50 nm.[55, 56, 62] A Figura 7 representa uma unidade de repetição da celulose, mostrando a direcionalidade da ligação 1-4 e as ligações de hidrogênio. A Figura 8 ilustra uma possível configuração das microfibrilas de celulose, mostrando as regiões cristalinas e amorfas, bem como, a possíveis nanopartículas de celulose obtidas após a região desordenada ser dissolvida.[62]

Figura 7 - Unidade de repetição da Celulose.

Fonte: (Moon; et. al, 2011)

Figura 8 - Representação da microfibrila de celulose e partículas de NC.

Fonte: (Moon; et. al, 2011)

A celulose possui 6 polimorfos, denominados de Celulose Ia, Ib, II, III_I, III_{II}, e IV.[55, 62]

- Celulose I é a forma cristalina da celulose nativa. A celulose nativa é composta por uma mistura de dois polimorfos, a celulose Ia e a celulose Ib. A forma Ia possui célula unitária triclinica e um mero por célula unitária, enquanto a forma Ib possui célula unitária monoclinica, com dois meros por célula unitária. O polimorfo Ia é encontrado em celulose produzida por organismos primitivos, tais como algas e

bactérias, e a forma I β é encontrada em celulose obtida por plantas vasculares, como algodão, madeira e rami, e em animais. O polimorfo I α pode ser convertido, embora não completamente, na forma mais estável I β , por recozimento a temperaturas entre 260 e 280°C, em meios com solvente orgânicos, por exemplo. Destaca-se que a presença de ambos os polimorfos na celulose nativa pode afetar sua reatividade uma vez que a forma I α é metaestável e, portanto, mais reativa do que I β . [55, 56, 63]

- Celulose I pode ser convertida no polimorfo mais estável termodinamicamente, celulose II, através de processos irreversíveis de mercerização e regeneração. Com a mercerização, tratamento da celulose em meio alcalino, se obtém o inchamento da celulose, que induz sua mudança estrutural. Na regeneração a celulose I é solubilizada, com posterior formação de fibras de celulose regeneradas.[55, 56, 63]
- Celulose III pode ser obtida através de um tratamento reversível com amônia líquida ou aminas orgânicas, a partir da celulose I e II, gerando a celulose III_I e celulose III_{II}, respectivamente. Sua estrutura cristalina é hexagonal e a polaridade das cadeias celulósicas é semelhante à da celulose de partida.[56, 63]
- A celulose III pode ser transformada em Celulose IV por meio de um tratamento à alta temperatura na presença de glicerol, obtendo-se a celulose IV_I e IV_{II}. No entanto, esta transformação nunca é completa. A celulose estrutura IV_I é geralmente tratada como uma forma desordenada da celulose I.[56, 63]

O uso destes materiais como reforço em compósitos de matriz polimérica tem aumentado devido a sua capacidade de reciclagem e a biodegradabilidade, assim como, pela relação resistência mecânica por unidade de massa de material. Porém, melhorias significativas nas propriedades mecânicas da fase matriz utilizando baixa concentração da fase dispersa são obtidas ao se utilizar as nanopartículas de celulose.[57]

4.3.1. Nanopartícula de Celulose (NC)

A NC é formada, principalmente, pela parte cristalina da celulose e possui pelo menos uma dimensão na escala nanométrica. Esta partícula vem sendo muito utilizada em compósitos poliméricos. Estudos comprovam que utilizando apenas 3%

em massa de NC em matriz de PLA, há um aumento significativo na resistência ao impacto sem grandes alterações na flexibilidade. Também nota-se uma melhora na estabilidade térmica e uma possível redução no valor da T_g da fase matriz.[3, 4, 8, 62]

A origem da celulose e o processo de extração das partículas resultam em uma variedade de formas das NCs. Devido a esta diferença em seu formato, as partículas podem ser classificadas como microfibras de celulose (MFC), microcristais de celulose (MCC), nanofibras de celulose (NFC) e nanocristais de celulose (CNC).[3, 4, 8, 62, 64] Estas partículas podem ser observadas na Figura 9 através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Figura 9 - Morfologia de partículas de celulose. (a)MEV da MCC; (b)MEV da MFC; (c)MET da NFC; (d) e (e) MET da CNC.

Fonte: (MOON et al., 2011)[62]

As MFC são produzidas por refino mecânico a partir da polpa de fibras de plantas ou de fibras de madeira altamente purificadas. São utilizadas como um agente espessante na indústria de alimentos e de cosméticos. O diâmetro destas partículas varia entre 10 a 100 nm e o comprimento de 0,5 a 10 µm, são compostas totalmente por celulose e possuem regiões amorfa e cristalina.[62, 64]

O MCC é um material comercialmente usado na indústria farmacêutica alimentícia e, geralmente, é obtido por hidrólise ácida. As partículas resultantes são porosas e possuem diâmetro entre 10 e 50 μm , possuem um elevado teor de celulose, alto índice de cristalinidade e são compostas por agregados de microfibras de celulose fortemente ligadas uma as outras pela ligação de hidrogênio.[62, 64]

As NFC são produzidas, principalmente, por refino mecânico com técnicas específicas para facilitar a fibrilação das fibras naturais. NFCs possuem diâmetro entre 4 a 20 nm e comprimento entre 500 a 2000 nm. São compostas totalmente por celulose com alta cristalinidade.[62, 64]

CNC são conhecidos também como *whiskers* (CNW) devido ao formato das partículas, tipo bastonetes. São obtidos por meio de hidrólise ácida a partir de fibras de madeira, plantas e das partículas de celulose citadas anteriormente (MCC, MFC ou NFC). Os CNC possuem diâmetro entre 3 a 5nm e comprimento entre 50 a 500nm. São formados basicamente por 100% de celulose e o índice de cristalinidade varia de 54 a 88%.[62, 64]

4.3.2. Métodos de Obtenção das Nanopartículas de Celulose

As nanopartículas de celulose podem ser obtidas por diferentes processos, os mais conhecidos são: o método biológico por tratamento enzimático, o método mecânico através do desfibrilamento da celulose e, o mais utilizado, o método químico, por meio da hidrólise ácida.[3, 4, 8]

Antes de qualquer um destes métodos de obtenção é necessário mercerizar e branquear as fibras naturais, processos que eliminam os outros componentes das fibras, conservando a celulose.[55, 62, 65]

Primeiramente, as fibras picotadas são submetidas a mercerização, tratamento alcalino com NaOH ou KOH. Em seguida são branqueadas. Estes tratamentos são realizados com agitação mecânica à temperatura, geralmente, de 80°C. Após cada um destes procedimentos, as fibras são lavadas com água destilada.[55, 62, 65]

Agora as fibras podem ser submetidas à hidrólise ácida ou desintegração mecânica ou hidrólise enzimática, que retiraram grande parte da fase amorfa da celulose obtendo assim uma partícula menor e com maior índice de cristalinidade.[55, 62, 65] Na desintegração mecânica a estrutura da fibra original é quebrada e microfibras com diâmetro entre 10 e 100 nm são obtidas.[66] Baheti et al. [67] extraíram nanofibras a partir da fibra branqueada de juta, utilizando um moinho de bolas de alta energia, marca Fritsch modelo Pulverisette 7.[67] Solana et al. [68], utilizaram a polpa de bétulas branqueada, para obter a nanofibra por meio de uma máquina Masuko MKZA 10-15J.[68]

A retirada dos componentes que não sejam celulose pelo processo enzimático pode ocorrer com três grupos de enzimas, endoglucanases, exoglucanases e celobiohidrolases. Uma solução contendo estas enzima é utilizada na hidrólise e é chamada de celulase. Neste processo as enzimas atuam apenas na parte amorfa da celulose, deixando a estrutura cristalina mais conservada do que na hidrólise ácida. Logo, este processo pode apresentar melhor rendimento do que hidrólise ácida.[65, 66] Zhu; Sabo e Luo [69] utilizaram este processo para obter nanofibras de celulose a partir da polpa do eucalipto Kraft.[69] Niu et al. [70] também utilizaram o tratamento enzimático para obter NC a partir da casca do arroz.[70]

4.3.2.1. Hidrólise Ácida

A hidrólise ácida é o processo mais utilizado para a obtenção das nanopartículas de celulose por ser, relativamente, mais barata e mais rápida que os demais. Os ácidos mais utilizados neste processo são o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido clorídrico (HCl). Há também estudos realizando o tratamento com ácido fosfórico (H_3PO_4). Estes ácidos atacam a parte amorfa da celulose, quebrando as ligações glicosídicas e, com o devido controle de parâmetros, preservam grande parte da região cristalina, resultando na individualização dos cristais.[55, 65, 71, 72]

Uma solução de ácido, com concentração conhecida, é preparada. As fibras mercerizadas e branqueadas são adicionadas à solução e, sob agitação, a temperatura e o tempo são controlados até que a solução apresente aspecto uniforme e coloração amarelecida.[65, 71]

A morfologia, as dimensões e as propriedades da NC são fortemente dependentes das condições reacionais como o tempo, temperatura, concentração e tipo de ácido. De acordo com a literatura a concentração de ácido sulfúrico utilizada durante a hidrólise varia entre 60 e 70% em massa. A temperatura da hidrólise com ácido sulfúrico pode variar desde temperatura ambiente até 70°C, fazendo com que o tempo varie de 15 minutos até 24 horas. Para o ácido clorídrico a concentração varia entre 2,5 e 4M e a temperatura utilizada fica em torno de 100°C.[55, 65, 71, 73, 74]

Espinosa et al. [75] otimizaram os parâmetros de hidrólise utilizando o ácido fosfórico. As concentrações testadas foram de 6,2; 7,8; 9,0 e 10,7M, utilizando as temperaturas de 50 e 100°C. A temperatura de 50°C não foi suficiente para iniciar a hidrólise em nenhuma das concentrações. De acordo com imagens de MET e AFM, as concentrações abaixo de 10,7M resultaram em nanopartículas não homogêneas e com grande variação de tamanho. Para otimizar o tempo de reação, a concentração de 10,7M foi mantida a 100°C por 30 minutos, mas a morfologia das fibras ainda era pouco uniforme. Então, o tempo foi aumentado para 90 minutos e, assim, foram produzidos cristais menores e com morfologia mais homogênea. Logo, os parâmetros ideais de hidrólise com ácido fosfórico foram definidos como: concentração de 10,7M, temperatura de 100°C e tempo de 90 minutos.[75]

A solução resultante da hidrólise ácida deve ser resfriada até a temperatura ambiente, acrescentando-se água gelada ou gelo. Esta solução é submetida a várias centrifugações, a cada centrifugação o sobrenadante é retirado e água destilada é adicionada. O excesso de ácido e fragmentos solúveis em água são removidos durante esta etapa. A seguir, faz-se a dialise realizada com água destilada, até que o pH da suspensão esteja próximo a neutralidade. Então, a solução é ultrassonificada para que haja dispersão das partículas aglomeradas. A dispersão aquosa é levada ao refrigerador, com algumas gotas de clorofórmio para prevenir o crescimento bacteriano. Após congelamento, a substância é seca por liofilização, obtendo-se as nanopartículas de celulose.[65, 71, 74]

Após a obtenção das nanopartículas, as mesmas podem ser submetidas a modificações químicas de superfície, como a silanização, que pode aumentar a

afinidade físico-química entre as fases e a dispersão do reforço na fase matriz e, consequentemente, melhor as propriedades do compósito.[62, 76]

4.3.3. Propriedades das Nanopartículas de Celulose

Esta seção apresentará as principais propriedades ópticas, térmicas e mecânicas das NCs.

4.3.3.1. Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas da NC se diferem de outros materiais de celulose pois a partícula possui dimensões nanométricas, apresenta o fenômeno de birrefringência e, dependendo da morfologia e da concentração, se comportam como líquidos cristalinos.

O efeito de birrefringência pode ser observado quando uma suspensão de NC é submetida à luz polarizada, a suspensão é posicionada entre dois polarizadores lineares cruzados à 90°. Esta técnica indica se a preparação da NC foi bem sucedida pois o efeito de birrefringência ocorre, apenas, em cristais transparentes de alta cristalinidade, que possuam estruturas anisotrópicas e dois índices de refração.[62, 65] A Figura 10 mostra este efeito para nanocristais de celulose de sisal, obtidos por hidrólise ácida e concentração de suspensão de 1% em massa.[77]

Figura 10 - Birrefringência de nanocristais de celulose.

Fonte: (SIQUEIRA et al., 2010)

A estabilidade desta suspensão depende das dimensões e da dispersão das partículas na solução utilizada. Quando as suspensões estão com uma concentração ideal, o fenômeno da birrefringência é observado juntamente com a fase isotrópica. Porém, a medida que a concentração aumenta, as nanopartículas coalescem criando uma fase anisotrópica. Esta fase caracteriza-se pela orientação das partículas na direção de um vetor direcional, resultando num alinhamento líquido cristalino nemático quiral ou colestérico, ilustrado na Figura 11.[62, 78–80]

Figura 11 - Comportamento da NC em suspensão.

Fonte: (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010)

Esta ordem pode ser mantida após a evaporação total da água formando um filme. A cor refletida por este filme pode ser controlada alterando a força iônica ou por aplicação de um campo elétrico. Esse fenômeno já foi observado em outros sistemas biológicos, como no colesterol, em fragmentos de DNA, no colágeno e na quitina. Devido a estas propriedades ópticas, os nanopartículas de celulose são muito utilizados em filmes poliméricos para alterar sua coloração.[62, 79, 80]

Além disso, os filmes feitos a partir de nanopartículas de celulose podem ser opticamente transparentes. Para isto as nanopartículas devem estar suficientemente compactadas e os interstícios entre os cristais devem ser suficientemente pequenos para evitar a dispersão da luz. A perda da transparência pode ser atribuída, principalmente, à dispersão da luz causada por porosidade.[62]

A presença da NC em compósitos poliméricos também pode alterar a transparência do produto final. Em matrizes amorfas, se as partículas não tiverem uma dispersão homogênea e fina, a transparência poderá ser reduzida. Para que a dispersão seja eficiente a área de secção transversal das partículas deve ser controlada, pois partículas menores têm maior tendência à aglomeração.[81]

4.3.3.2. Propriedades Térmicas

A estabilidade térmica da NC é um fator importante para avaliar sua aplicabilidade em compósitos poliméricos obtidos por adição do reforço no polímero no estado fundido. A temperatura de degradação da celulose deverá ser maior do que a temperatura de processamento. Tipicamente, o início da degradação térmica da NC ocorre entre 200 e 300°C, dependendo da velocidade de aquecimento, do tipo de nanopartícula e da modificação química de superfície. Por isso, é importante verificar o efeito das condições de preparo e potenciais alterações de superfície na temperatura de início de degradação térmica das nanopartículas.[43, 62] Para isto é utilizado a análise termogravimétrica (TGA).

A TGA é tipicamente realizada por aquecimento da amostra desde a temperatura ambiente até 600°C ou mais, a uma taxa de aquecimento, tipicamente de 10°Cmin⁻¹, com atmosfera de ar ou de gás inerte, e a perda de massa é obtida em função de

temperatura. Curvas de TGA para a celulose mostram, geralmente, uma pequena perda de massa inicial entre 50°C e 150°C, que corresponde à eliminação de água ou umidade residual contida na amostra.[43, 58, 62, 64, 65]

Moriana et al. [58] compararam as temperaturas de início de degradação térmica (T_d) de fibras naturais de juta, linho, algodão, cânhamo e kenaf. A Figura 12 mostra as curvas de TGA. Os valores de T_d foram 96,7; 88,1; 80,3; 63,4 e 77,3°C respectivamente para as fibras de algodão, linho, cânhamo, kenaf e juta.[58]

Figura 12 - Curvas de TGA de fibras naturais.

Fonte: Adaptado de (MORIANA et al., 2014)

Petersson, Kvien e Oksman [82] obtiveram nanocristais de celulose (CNW) por hidrólise com ácido sulfúrico a partir da MCC. Os CNW foram tratados com butanol (B-CNW) e com surfactante (S-CNW) e em seguida foram realizadas análises de TGA. De acordo com a Figura 13 todos os materiais são termicamente estáveis até temperatura de 220°C. Porém as amostras de CNW e B-CNW iniciam a degradação

antes das amostras de MCC e S-CNW. A massa residual de S-CNW maior do que as demais é devido aos componentes do surfactante.[82]

Figura 13 - Curvas de TGA de MCC, CNW, B-CNW e S-CNW.

Fonte: Adaptado de (PETERSSON; KVIEN; OKSMAN, 2007)

Além da temperatura de início de degradação, as temperaturas de fusão, de transição vítrea e de cristalização também são muito importantes no momento de processar a celulose. Estudos mostram que, a degradação da NC obtida por hidrólise com ácido sulfúrico ocorre em torno de 220°C, mas há uma alteração em sua coloração à 180°C, torna-se amarelada devido a baixa estabilidade química e térmica. Devido as fortes ligações de hidrogênio intermoleculares, a faixa de temperatura de transição vítrea (T_g) da celulose ocorre a temperaturas mais elevadas, em torno de 220 à 250°C. Entretanto, dependendo das condições reacionais da hidrólise, como o tempo, a temperatura e a concentração de ácido, estas temperaturas podem ser modificadas pois ocorrerá uma variação na estabilidade química das partículas. Esta variação pode ocorrer devido aos diferentes grupos que são introduzidos na superfície da partícula, em função do ácido utilizado.[62, 83]

Outra importante propriedade térmica dos materiais é o coeficiente de dilatação térmica. Para as partículas de NC este valor é de, aproximadamente, 2,5 ppm K⁻¹.

Este baixo coeficiente ajuda a reduzir a dilatação térmica da fase matriz, quando a NC é aplicada como reforço em compósitos poliméricos. O aumento do índice de cristalinidade da partícula torna o coeficiente de dilatação térmica cada vez menor. Isso ocorre pois, quando os cristais de celulose são submetidos ao calor ocorre uma expansão térmica perpendicular à cadeia de celulose, que varia de acordo com as ligações de hidrogênio intermoleculares, que restringem o movimento molecular e reduzem a expansão térmica. Como o número de ligações de hidrogênio intermoleculares é diretamente proporcional ao o índice de cristalinidade, conforme a cristalinidade aumente, o coeficiente de dilatação tende a diminuir.[43, 62, 84]

4.3.3.3. Propriedades Mecânicas

Diversos estudos mostram sinergismo das propriedades mecânicas ao introduzir a NC na matriz polimérica. Assim, estas partículas vêm possibilitando o desenvolvimento de materiais com características adequadas as necessidades atuais e ainda conta com o benefício de ser biodegradável. Dentre as propriedades mecânicas, o módulo de elasticidade é utilizado para avaliar o efeito da NC em compósitos poliméricos. [56, 73]

Dentre outras formas de dimensionar valores para o módulo de elasticidade da NC, pode-se utilizar o método de elementos finitos. Este método utiliza uma imagem, obtida por Microscopia de Força Atômica (AFM), de uma partícula individual de NC, com o auxílio de um software 3D o módulo de elasticidade da partículas é calculado pelo método de elementos finitos. Utilizando esta técnica, os valores dos módulos de elasticidade de NC, obtidas a partir dos diferentes tipos de celulose, são retratados na Tabela 3. O método de obtenção das nanopartículas varia entre os estudos reportados.[56]

Tabela 3 - Módulo de elasticidade de nanopartículas de celulose.

Material	E (GPa)	Referência
Celulose I	70 – 220	[83, 85–93]
Celulose I α	127 – 155	[94, 95]
Celulose I β	115 – 156	[94–99]
Celulose II	70 – 166	[88, 90–93, 95, 100, 101]
Celulose III _I	87	[92]
Celulose III _{II}	58	[92]
Celulose IV _I	75	[92]

Fonte: Adaptado de (DUFRESNE, 2012)

Outro método para determinar o módulo de elasticidade é a partir de ensaios de tração, realizados em filmes preparados por evaporação de água de uma suspensão de NC. Valores muito variados são apresentados na literatura, podendo variar entre 2 e 15 GPa. Estudos justificam que esta diferença pode ser atribuída à variação do tamanho das nanopartículas, o qual influencia significativamente a interação entre elas, assim como a orientação, a morfologia, o teor de umidade, a fração volumétrica e a densidade da carga no filme ensaiado.[62, 65]

Bras et al. [102] compararam resultados de testes de tração em filmes preparados por evaporação da água de suspensões de CNW com diferentes morfologias. O módulo de elasticidade aumentou conforme a razão de aspecto das nanopartículas aumentou. Assim, uma razão de aspecto (comprimento/diâmetro ou L/d) elevada das nanopartículas resulta em uma redução no limite de percolação, permitindo uma redução na **quantidade de carga** utilizada nos compósitos, sem alterar o nível de reforço e a rigidez da rede. No entanto, esta conclusão deve ser cuidadosamente analisada, pois outros parâmetros influenciam as propriedades mecânicas dos filmes de NC, tais como a porosidade, densidade, a orientação e a organização das nanopartículas.[102]

Neste trabalho serão estudados compósitos poliméricos formado por PLA e NC, assim, discutiremos algumas propriedades e conceitos importantes de compósitos e nanocompósito.

4.4. COMPÓSITO E NANOCOMPÓSITO

Compósito é um material formado por pelo menos duas fases distintas, cujas propriedades sejam uma combinação benéfica (sinérgica) das propriedades das duas ou mais fases que o constituem. Estas fases são nomeadas de fase contínua ou matriz e fase dispersa ou carga. A fase dispersa deve estar uniformemente distribuída na fase matriz para que o sinergismo seja atingido. As propriedades finais serão definidas pela combinação das propriedades de cada fase, de acordo com as quantidades relativas e a morfologia do sistema.[76, 103]

De acordo com a fase predominante, os compósitos podem ser classificados como: metálicos, cerâmicos ou poliméricos. Eles também podem ser classificados de acordo com as dimensões da fase dispersa. Se as dimensões estiverem na escala dos micrômetros, o compósito será nominado de microcompósito e se ao menos uma dimensão da carga estiver na escala nanométrica, o material será denominado de nanocompósito. Agora, se a carga tiver dimensões maiores do que as citadas, o material é nomeado apenas de compósito.[76, 103]

Uma das vantagens em se utilizar os nanocompósitos de matriz polimérica é a redução em densidade do produto final, quando comparado ao compósito tradicional, pois com uma quantidade de carga menor do que a empregada em compósitos tradicionais obtêm-se propriedades semelhantes ou superiores.[104] Outras vantagens são o significativo aumento das propriedades de barreira a gases e líquidos e resistência térmica, e retardância à chama, quando comparados aos polímeros puros e aos compósitos convencionais.[16, 105]

No presente trabalho o nancompósito estudado foi de matriz de PLA e fase dispersa de nanopartículas de celulose. Assim, relata-se a seguir algumas características e propriedades destes materiais.

4.5. NANOCOMPÓSITO PLA/NANOCELULOSE

Uma das vantagens na utilização da NC como fase dispersa em nanocompósitos de PLA é a melhoria de propriedades como resistência à tração, módulo de elasticidade e permeabilidade à água e gases, sem mudanças significativas no processo de biodegradação.[106, 107] Para que haja este sinergismo de propriedades as cargas nanométricas devem estar homogeneamente dispersas na fase matriz. Porém, cargas nanométricas têm tendência à aglomeração pois partículas com dimensão nanométrica possuem alta energia de superfície.

4.5.1. Dispersão das Nanopartículas de Celulose

A dispersão da NC é dificultada pois há uma forte interação entre as partículas pelos grupos hidroxilas da superfície. Devido a este fator pode ocorrer atração entre as partículas de NC durante a preparação do nanocompósito, gerando grandes aglomerados que podem induzir a perda da nanoescala e limitar o potencial de reforço mecânico. Este fenômeno de aglomeração é amplificado com o aumento da área superficial, ou seja, quanto menor o tamanho da partícula maior a atração entre elas.[106–109]

Mas se a quantidade e a morfologia das partículas forem controladas, a dispersão será fina e homogênea e ocorrerá a formação de uma rede rígida entre as partículas de NC, esta rede é descrita pelo mecanismo de percolação. Os parâmetros mais importantes deste mecanismo são a razão de aspecto (L/d), a orientação e a interação entre as NCs. A rigidez desta rede é atribuída as ligações de hidrogênio entre as superfícies das partículas de NC, tornando o módulo da rede maior do que o módulo das cargas individuais. A fração volumétrica crítica para a formação desta rede é definida como o limite de percolação e pode ser calculada de acordo com a Equação 3:[106, 108]

$$V_{RA} = 0,7/(L/d) \quad (3)$$

Onde:

L é o comprimento da nanopartícula.

d é o diâmetro da nanopartícula.

Em matrizes hidrofóbicas forças de repulsão levam à agregação das nanopartículas e ao aumento da tensão interfacial. Estudos relatam que modificações químicas de superfície, que controlem o caráter hidrofílico da NC, pode superar esta limitação, como por exemplo o uso de surfactantes e silanos.[80, 108–110]

O agentes ativos utilizados para modificação da NC são compostos que reduzem a tensão superficial de um líquido, a tensão interfacial entre dois líquidos, ou entre um líquido e um sólido. Estruturalmente, são compostos anfifílicos, ou seja, são compostos por grupos hidrofóbicos (cauda) e grupos hidrofílicos (cabeça). Assim, estes agentes ajudam na dispersão das partículas de celulose em líquidos orgânicos de baixa polaridade. Estes aditivos reagem com os grupos de hidroxila da superfície da NC, mas o processo de enxertia química deve ser suave, pois esta modificação química tem um duplo efeito sobre as propriedades mecânicas do nanocompósito. A modificação restringe a possibilidade de interações entre as partículas e, por consequência, restringe o estabelecimento de uma rede de percolação. Porém, durante o processamento, a dispersão da carga será melhor, o que pode aumentar o desempenho mecânico do compósito, quando comparado ao estado agregado.[80, 107–109]

Diversos tipos de modificação química podem ser empregados na superfície das nanopartículas de celulose como esterificação, acetilação, acilação, cationização, silanização e oxidação.[109, 111] De acordo com a literatura estudada um dos tratamentos mais utilizados quando a matriz polimérica é o PLA é a silanização da NC.[14, 112–114]

A sililação introduz grupos silil, R_3Si , na superfície da NC. A fórmula geral de um organossilano, $RR'R''SiX$, mostra as duas classes funcionais onde o grupo X é envolvido na reação com a celulose e é um grupo hidrolisável. A reação genérica de substituição da ligação, entre X e o átomo de silício, pela ligação entre a celulose e o átomo de silício, está ilustrada na Figura 14.[109] Estes grupos são distribuídos aleatoriamente na superfície da NC e o sua composição dependente do grau de substituição na superfície. Com baixo grau de substituição as NCs mantêm sua morfologia e suas características hidrofílicas, no entanto, a presença de grupos silil

(R₃Si) na superfície permite a dispersão em solventes orgânicos de baixa polaridade, tais como acetona ou tetrahidrofurano (THF).[80]

Figura 14 - Silanização da celulose.

Fonte: Adaptado de (DUFRESNE, 2012)

A dupla natureza reativa dos silanos funcionais permite que eles se liguem quimicamente a materiais inorgânicos, como vidros e metais, e a polímeros orgânicos como termofixos, termoplásticos e elastômeros. Funcionando assim, como promotor de adesão, modificador de superfície e agente reticulante.

Gonzales et al. [114] silanizou fibras naturais de Kraft e Sisal, para melhorar a interface com a matriz de PLA, e utilizou o 3-Aminopropiltrietoxissilano e alguns outros silanos. As fibras foram adicionadas a solução de 90% em massa de acetona e 10% de água, contendo 10% em massa de silano para 90% de fibra. Esta solução foi mantida a temperatura ambiente, sob agitação, por 24 horas. A reação de silanização da fibra e posterior interação com o PLA pode ser representada de acordo com o mecanismo proposto na Figura 15.[114]

Figura 15 - Reação de silanização de fibras de celulose e interação com o PLA.

Fonte: Adaptado de (http://www.shinetsusilicone-global.com/catalog/pdf/SilaneCouplingAgents_e.pdf
Acesso em: 15 Fev. 2016)

Após a reação de silanização os ensaios por absorção atômica e a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS) comprovaram que o silano mais eficaz na modificação de superfície foi o 3-Aminopropiltietoxissilano. Os resultados mostram que 911,8 mg de silício estavam presentes a cada kg de amostra de fibra e 0,11% da composição na superfície da fibra era composta pela ligação Silício-Oxigênio (Si-O). O uso destas fibras em PLA aumentou o módulo de elasticidade e a resistência ao impacto do polímero, sem alterar sua T_g e T_m , embora tenha aumentado sua cristalinidade.[114]

Além de ajudar na dispersão da partículas, a silanização também aumenta a estabilidade térmica da NC. Raquez et al. [14] modificaram nanocristais de celulose com silano e, por meio de análises térmicas, foi constatado que a estabilidade térmica dos CNC tratados era maior que a estabilidade do CNC não tratados. A falta de estabilidade térmica pode fazer com que os CNCs sofram degradação durante o processamento, tornando o compósito amarelecido.[14]

4.5.2. Processamento do Nanocompósito PLA / Nanopartícula de Celulose

Além das modificações de superfície, o método de processamento também pode auxiliar na dispersão de cargas na fase matriz. Industrialmente, os métodos de processamento, para polímeros termoplásticos, mais utilizados são a extrusão e injeção, pois são considerados processos "verdes" (livre de solvente) e são economicamente e energeticamente viáveis.[106]

Oksman et al. [115] processaram CNC e PLA em extrusora obtendo um nanocompósito biodegradável. Os CNCs foram obtidos a partir da MCC, que foi tratada com N,N-dimetil acetamida (DMAc) contendo 5% em massa de cloreto de lítio (LiCl). Esta suspensão de NC foi adicionada ao polímero fundido durante o processo de extrusão. PLA foi modificado com 2,2% de Anidrido Maleico (MA) para auxiliar o processamento e agir como agente de acoplamento. O polietileno glicol (PEG1500) foi usado para auxiliar o processamento diminuindo a viscosidade do sistema. Uma extrusora dupla rosca, com um sistema de alimentação gravimétrico para materiais secos, foi utilizada, a uma rotação de 150rpm e temperatura variando de 170 à 200°C. Os resultados de microscopia eletrônica indicaram dispersão fina dos nanocristais no PLA modificado, enquanto que, no PLA sem modificação foram observados grandes aglomerados.[115]

Goffin et al. [116], obtiveram um compósito de PLA com CNC inserindo as partículas no polímero durante a polimerização por abertura de anel. Dois tipos de PLA com, grau de cristalinidade diferentes, foram utilizados. O PLA mais cristalino foi nomeado de PLAU e o outro PLANW. O processamento foi realizado em uma mini extrusora, na temperatura de fusão dos polímeros, 180 e 165°C, a rotação foi de 80 e 100rpm e o tempo foi de 2 e 5 minutos, respectivamente para o PLAU e o PLANW. Também foram injetados corpos de prova à 200 e 185°C, respectivamente. A adição das nanopartículas não modificou significativamente as propriedades mecânicas do polímero abaixo de T_g , devido ao efeito de plastificação das cadeias. Acima da T_g , a presença das nanopartículas aumentou o módulo de elasticidade do material. Os CNC também atuaram como agente de nucleação, aumentaram o grau de cristalinidade e reduziram o tempo de cristalização do PLA.[116]

Raquez et al. [14] realizaram a silanização dos CNCs, processaram o nanocompósito de matriz PLA em uma mini extrusora e injetaram corpos de prova para análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). A modificação de superfície foi realizada em suspensão contendo 100ml de água a cada 5g de CNC, o pH foi alterado para 5,4 utilizando solução tampão de ácido cítrico. Então, foi adicionado 100mM de silano, e a suspensão foi agitada por 2 horas à temperatura ambiente. A carga seca em liofilizador foi diretamente misturada ao PLA na extrusora. Os parâmetros utilizados para extrusão do material foram 165°C, 100 rpm e 5 minutos. Corpos de prova para análise de DTMA foram moldados por injeção a 190°C e a temperatura do molde foi de 50°C. As amostras contendo 3% em massa de CNC foram recozidas à 110°C, durante 90 minutos, antes do teste de DMTA. As análises mostraram que os CNCs atuaram como agente de reforço no PLA, aumentando o grau de cristalinidade e as propriedades termomecânicas.[14]

Fortunati et al. [13] estabilizaram os nanocristais de celulose com surfactante e ácido fosfato de etoxilato de nonilfenol em solução contendo 1:1 em massa de NC e surfactante. A NC, previamente seca em liofilizador, foi misturada ao PLA em uma micro extrusora dupla rosca, a temperatura de 185°C, rotação de 150rpm, por 3 minutos. Os resultados obtidos por análises térmicas mostraram que a NC atuou como agentes de nucleação o que aumentou significativamente a velocidade de cristalização e o grau de cristalinidade do PLA.[13]

4.5.2.1. Aminólise

Segundo Raquez et al. [14] e Lechner et al. [117], o processamento pode ocasionar o amarelecimento das amostras devido a aminólise, reação que ocorre entre ésteres e o grupo amina.[14, 117] Segundo a literatura, podem ocorrer duas reações de aminólise no PLA, com quebra de cadeia e sem quebra de cadeia.[34, 118–123] A Figura 16 mostra a provável equação reacional de aminólise do PLA sem quebra de cadeia, assim como a interação do silano com a NC.[124, 125]

Figura 16 - Aminólise do PLA, reforçado com NC modificada, sem quebra de cadeia.

Fonte: Adaptado de (LAGARÓN et al., 2016; http://www.shinetsusilicone-global.com/catalog/pdf/SilaneCouplingAgents_e.pdf Acesso em: 15 Fev. 2016)

Segundo Croll et al. [118], se a reação de aminólise do PLA estiver ocorrendo com quebra de cadeia, na presença de grupos hidroxilas, paralelamente ocorrerá a hidrólise do PLA, conforme ilustrado na Figura 17. Este processo aumenta a quantidade dos grupos Carbonilas através da cisão dos grupos Ésteres.[118]

Figura 17 - Hidrólise e Aminólise do PLA com quebra de cadeia.

Fonte: adaptado de (CROLL et al., 2004)

No processo apresentado por Croll et al. [118] o meio reacional é álcool e a velocidade da reação será diretamente proporcional à temperatura e ao tempo.

Nesta reação a hidrólise ocorrerá quando o oxigênio da carbonila for atacado pelo hidrogênio da hidroxila. Já a aminólise ocorrerá quando a hidroxila atacar o carbono da carbonila, tornando-o positivamente carregado. Em meios básicos o carbono carregado positivamente e os grupos NH_2 serão desprotonados, resultando em COO^- e -NH (grupo amida) e reagirão formando a ligação entre a NC e a cadeia polimérica em uma das extremidades. A outra extremidade da cadeia reagirá com hidrogênio. Os hidrogênios eliminados do grupo amina (NH_2) e da carbonila reagem resultando em água, devido a presença de oxigênio presente no meio reacional.[118] Segundo Hong et al. [120] a reação de aminólise é linearmente dependente do tempo e nos primeiros minutos da reação não há perda de massa molecular na cadeia polimérica. Neste estudo os ensaios comprovaram que após 10 minutos de reação houve uma perda de massa de apenas 5%, porém a presença de -NH triplicou, indicando que nos primeiros minutos de reação a aminólise ocorre sem quebra de cadeia.[120]

4.5.3. Propriedades do Nanocompósito PLA / Nanopartícula de Celulose

Neste item as propriedades de alguns nanocompósitos de PLA reforçado com nanocelulose serão discutidas. Em todos os estudos a CN foi obtida por hidrólise ácida, método utilizado também no presente trabalho. Comparações entre diferentes modificações de superfície da carga e diferentes métodos de processamento do nanocompósito serão apresentadas. A Tabela 4 apresenta a relação de artigos científicos que serão descritos no texto subsequente, destacando as modificações superficiais realizadas na NC e estudos que não trataram quimicamente a partícula.

Tabela 4 - Relação de trabalhos sobre propriedades do compósito de PLA/NC.

Modificação da NC	Referência
Sem modificação	[106, 126–128]
Surfactante	[13, 129, 130]
Silanização	[10, 14, 112–114, 131]
Anidrido Maleico (MA)	[115, 132]
Acetilação	[133]

Fonte: (Autoria Própria)

4.5.3.1. Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas do nanocompósito PLA/NC são importantes para algumas aplicações, por exemplo, em embalagens. O PLA puro pode ser transparente, porém a presença de NC pode tornar o material esbranquiçado e não transparente.[14] Este fenômeno foi observado por Lee, Park e Kim [127] em filmes de PLA puro e PLA/CNC.[127] Entretanto, filmes de PLA reforçado com CNC, com superfície modificada quimicamente apresentam maior transparência quando comparados aos filmes de PLA com CNC não modificado. Isto acontece devido a melhor dispersão da carga na matriz polimérica.[13]

Outro fator que interfere na transparência do nanocompósito é o tamanho da partícula. Quanto menor o diâmetro da NC, maior a razão de aspecto (L/d), mais facilmente as partículas poderão formar uma rede contínua pelo efeito de percolação. Esta rede influencia negativamente a transparência, devido a dispersão de luz.[106]

A transparência também sofre influência da concentração de NC no compósito. Quanto maior a concentração de partículas na matriz polimérica maior a perda na transparência. A NC pode atuar, também, como agente nucleante, aumentando a cinética de cristalização, o que altera a cristalinidade e a transparência.[126]

4.5.3.2. Propriedades Térmicas e Cristalização

De acordo com a literatura, as propriedades térmicas do nanocompósito de PLA reforçado com nanopartículas de celulose podem ser alteradas se a superfície da carga for modificada. Para analisar termicamente os nanocompósitos e estimar a T_g , T_m e T_c , o ensaio de DSC é muito utilizado.[43]

Estudos comparando o PLA puro e o nanocompósito com NC, não modificada e modificada com surfactante, mostram que a estabilidade térmica das partículas é suficiente para ser processada. Para isto, filmes de PLA reforçados com NC tratada com surfactante e não tratada, foram submetidos a análises térmicas, por DSC. De acordo com os resultados houve um aumento na temperatura de degradação em

torno de 60°C. Logo, os nanocompósito não degradam na temperatura de processamento do PLA. Ao adicionar as nanopartículas no PLA os valores de T_g diminuem cerca de 5°C, mas não há diferenças significativas entre os materiais com adição de NC não modificada e modificada com surfactante. Além disso, houve uma redução na temperatura de cristalização a frio do PLA, da ordem de 10°C.[13, 126, 127, 129]

Outros autores modificaram nanocristais e nanofibras de celulose com silanos e prepararam nanocompósitos formados com PLA. As análises de DSC mostraram que, novamente, não houve modificação significativa na T_g e na T_m do polímero. Porém, comparando-se os picos de cristalização das amostras de PLA puro com as amostras de PLA/NC, observou-se que o pico é mais nítido e deslocado para valores mais elevados, com aumento no grau de cristalinidade, para amostras com NC. Este comportamento confirma as observações anteriores, indicando que a NC atua como agente de nucleação. Agora, quando são comparados apenas os nanocompósitos de PLA, obtidos com a NC modificada e com a NC sem modificação, o compósito com as partículas silanizadas apresenta um menor índice de cristalinidade. A redução no grau de cristalinidade ocorre quando há redução na mobilidade da cadeia polimérica devido à forte adesão entre a carga e a matriz, reduzindo a taxa de cristalização e aumentando a temperatura de cristalização a frio.[14, 113, 114, 126, 127, 131]

Os CNCs podem ser modificados por tratamentos de superfície, como por exemplo, a acetilação. Lin et al. [133] realizaram acetilação dos nanocristais de celulose, inseriram no PLA e prepararam filmes finos, variando a concentração de CNC entre 1 e 10% em massa. Novamente, a T_g e a T_m não foram significativamente modificadas, mas o grau de cristalinidade aumentou de 20,1% no PLA puro, para 26,2% no compósito com 1% de NC, até 32,5% no compósito com 10% de NC, indicando que, quando maior a concentração da carga mais intensa é a ação de nucleação.[133]

4.5.3.3. Propriedades Mecânicas

Apesar das propriedades mecânicas do PLA serem comparadas às dos polímeros *commodities* e dos polímeros de engenharia, dependendo da aplicação final estas propriedades precisam ser ainda melhores, o que pode ser obtido por, por exemplo, adição de um reforço. Em polímeros, a adição de reforço com módulo de elasticidade elevado, geralmente torna o módulo de elasticidade e a resistência mecânica do compósito maiores, enquanto a ductilidade e a resistência ao impacto são diminuídos. Porém, quando nanopartículas são inseridas com dispersão homogênea na matriz, o módulo de elasticidade, a resistência mecânica e a resistência ao impacto podem ser melhorados, sem qualquer mudança significativa na ductilidade, uma vez que pontos de concentração de tensão não são formados, devido à dimensão nanométrica da carga. Um dos reforços de grande interesse para uso no PLA são as nanopartículas de celulose.[106, 108]

Com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos poliméricos os ensaios de análise dinâmico-mecânica (DMTA), teste de tração, ensaios de compressão e dureza são alguns dos mais utilizados.[108]

Bondeson e Oksman [130] trataram a CN com surfactante Beycostat A B09 e utilizaram corpos de prova moldados por compressão para realizar ensaios de tração, e determinar as propriedades de módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento na ruptura. O ensaio de tração mostrou que o compósito sem modificação (PLA/CNC) da carga não apresentou melhora no módulo de elasticidade em comparação ao PLA puro. Além disso, a resistência à tração e alongamento na ruptura diminuíram. Tratando as partículas com 5% em massa de surfactante (PLA-CNC-S5) a dispersão foi significativamente melhorada, aumentando o módulo de elasticidade, a resistência à tração e o alongamento na ruptura, quando comparado com o PLA com 5% de surfactante (PLA-S5). Quando o teor de surfactante foi aumentado para 10% em massa, o módulo de elasticidade para o compósito (PLA-CNC-S10) foi reduzido e equivalente ao do PLA-S10, PLA com 10% de surfactante. Entretanto, este aumento na quantidade de surfactante melhorou o alongamento na ruptura. O PLA tratado com 20% em massa de surfactante (PLA-S20) mostrou comportamento frágil. Por outro lado, o PLA

reforçado com CNC tratado com 20% de surfactante (PLA-CNW-S20) apresentou alongamento na ruptura maior do que 100%, com redução no módulo de elasticidade e resistência à tração. A Tabela 5 apresenta os valores reportados pelos autores.[130]

Tabela 5 - Teste de tração de PLA/CNC tratadas com surfactante.

Material	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PLA	2,65	62,8	19,5
PLA-CNC	2,69	55,5	9,7
PLA-S5	2,60	35,1	1,8
PLA-CNC-S5	3,10	52,4	3,1
PLA-S10	2,34	25,5	1,4
PLA-CNC-S10	2,36	45,7	20,5
PLA-S20	-	-	-
PLA-CNC-S20	1,15	23,5	>100

Fonte: Adaptado de (BONDESON E OKSMAN, 2007)

Os autores Fortunati et al. [13] realizaram ensaios de tração em filmes de nanocompósito de PLA contendo 5% em massa de NC tratada com surfactante. O material obtido apresentou módulo de elasticidade de 4400 MPa, valor maior que o módulo do PLA puro, 2400MPa, e maior que o nanocompósito reforçado com 5% de CNC não tratado, 2930MPa. Houve uma significativa variação no alongamento até a ruptura, partindo de 2,2% para o PLA puro, 2,3% para o nanocompósito não tratado e 1,2% para o nanocompósito tratado. Estes resultados reportam o efeito de reforço exercida pelo CNC modificado e a eficiência do agente surfactante na dispersão da carga.[13]

Como citado anteriormente neste trabalho, Raquez et al. [14] utilizaram diversos silanos para tratar os CNCs e avaliaram as propriedades de misturas formadas por adição destas cargas em PLA, por ensaio de DMTA. O nanocompósito foi injetado com 3% em massa de CNC silanizado, e os valores para o módulo de elasticidade estão na Tabela 6. Entre os silanos utilizados, o que apresentou maior melhoria nas propriedades mecânicas do PLA foi o metacriloxipropiltrimetoxisilano. [14]

Tabela 6 - Módulo de elasticidade de nanocompósitos de PLA com 5% em massa de NC tratada com diferentes silanos.

Compósito	Tipo de Silano	Módulo de Elasticidade (MPa)
PLA + 3%NC	Aminopropiltriethoxisilano	3740
PLA + 3%NC	N-propiltrimetoxisilano	4250
PLA + 3%NC	Metacriloxipropiltrimetoxisilano	4360
PLA + 3%NC	Acriloxipropiltrimetoxisilano	4130
PLA	-	1300

Fonte: Adaptado de (RAQUEZ et al., 2012)

Lin et al. [133] realizaram ensaios de tração em amostras de nanocompósito de PLA com NC acetilada. As concentrações dos compósitos foram 1, 2, 4, 6, 8 e 10% em massa. A Figura 18 ilustra os efeitos da carga tratada nas propriedades mecânicas do nanocompósito, incluindo resistência à tração (σ_b), alongamento na ruptura (ϵ_b), e módulo de Young (E). A resistência à tração aumentou gradualmente com o aumento do teor de nanocristais de celulose, até concentração de 6% em massa. Com a adição de uma quantidade apropriada de nanopartículas, até 6%, a acetilação da superfície dos nanocristais inibiu a auto-agregação e promoveu a dispersão da carga. A fase reforço atuou como distribuidor de tensões na matriz PLA, aumentando os valores de resistência a tração e módulo de elasticidade, conforme reportado na figura 18. Quando houve um excesso de nanopartículas no PLA, concentrações de 8 e 10%, uma rede rígida foi formada entre as NCs, tornando o material muito frágil.[133]

Figura 18 - Teste de tração do PLA reforçado com CNC acetilado.

Fonte: Adaptado de (LIN et al., 2011)

Pandey et al. [132] realizaram testes de tração em nanocompósitos de PLA com CNC tratados com anidrido maleico (MA). As propriedades dos filmes de PLA reforçados com 5, 7 e 10% em massa de CNC tratados estão apresentadas na Tabela 7.[132] Os nanocompósitos apresentaram aumento no módulo de elasticidade e redução na resistência à tração e no alongamento na ruptura. Oksman et al. [115] também realizaram testes de tração em nanocompósitos de PLA, modificado com MA, contendo 5% em massa de CNC. Os corpos de prova foram moldados por compressão. Os resultados estão reportados na Tabela 8.[115] Quando a carga sem tratamento foi adicionada ao PLA modificado com MA, todas as propriedades tiveram um aumento significativo.

Tabela 7 - Ensaio de tração de filmes de PLA/MA-CNC.

Propriedades	PLA	MA/CNC(5%)	MA/CNC(7%)	MA/CNC(10%)
Módulo de Elasticidade(GPa)	4,5	4,8	4,9	6,2
Resistencia à Tração (MPa)	50,9	51,7	40,2	37,6
Alongamento na Ruptura (%)	2,3	2,1	1,4	1,2

Fonte: Adaptado de (PANDEY et al., 2009) (OKSMAN et al., 2006)

Tabela 8 - Ensaio de tração de PLA/MA-CNC moldado por compressão.

Propriedades	PLA	MA/CNC (5%)
Módulo de Elasticidade (GPa)	2,9	3,9
Resistência à Tração (MPa)	40,9	77,9
Alongamento na Ruptura (%)	1,9	2,7

Fonte: Adaptado de (PANDEY et al., 2009)

Frone et al. [112] obtiveram compósitos de PLA com 2,5% em massa de NC silanizada com o 3-aminopropiltietoxisilano. Corpos de prova de DTMA foram moldados por compressão. Em seguida, parte das amostras foram recozidas à 80°C por 60 minutos permitindo a conclusão da cristalização da matriz. Assim, dois tipos de amostras foram obtidas, amorfas e cristalinas. Os módulos de armazenamento encontrados para o estado amorfo foram de 2900MPa para o PLA puro, 3900MPa com NC não tratadas e 3500MPa com MC silanizada. Após o tratamento térmico os valores foram 3400, 3800 e 3900MPa, respectivamente. O módulo de armazenamento depende da cristalinidade da fase matriz, da razão de aspecto da fase dispersa e da interação entre as duas fases. No caso destes compósitos, a interação entre as duas fases não foi suficiente para obter uma melhoria significativa em módulo.[112] No entanto, conforme visto neste capítulo, outros trabalhos mostraram que a adição de NC pode melhorar o módulo de elasticidade da fase matriz, assim como a resistência ao impacto e à tração.

5. Materiais e Métodos

5.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados para obtenção dos nanocompósitos estão listados na Tabela 9, dos quais, o PLA é o polímero matriz e os demais materiais foram utilizados para a obtenção e tratamento químico de superfície das nanopartículas de nanocelulose.

Tabela 9 - Principais materiais utilizados neste trabalho.

Materiais	Características
Polímero PLA	Nature Works – Ingeo
Papel Filtro Qualitativo	Faixa Azul – 3 micras – 5% de cinzas
Ácido Fosfórico	Concentração 85%
Álcool Etilico ABS	Concentração 99,5%
Dynasylan® Ammo	3-Aminopropiltrimetoxissilano
Dynasylan® Ameo	3-Aminopropiltriethoxissilano
Dynasylan® Ameo-T	Blenda com 90% de 3-Aminopropiltriethoxissilano

O polímero utilizado como matriz neste trabalho é nomeado comercialmente como *Ingeo™ Biopolymer 3251D*, fabricado pela *Nature Works LLC*. De acordo com o fabricante ele possui densidade de 1,24g/cm³, T_g entre 55 e 60°C e T_m entre 155 e 170°C. Sua massa molar varia entre 90.000 e 120.000 g/mol e em sua composição, o isômero D representa 4% em massa do material, ou seja, é um polímero de alta cristalinidade.

Dynasylan® Ameo-T, Dynasylan® Ameo e Dynasylan® Ammo são nomes comerciais de silanos organofuncionais que foram utilizados para modificação química de superfície da NC. As fórmulas estruturais dos silanos e as massas molares estão apresentadas na Figura 19.[134]

Figura 19 - Fórmula estrutural e massa molar dos silanos.

FONTE: Adaptado de (<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/AdvancedSearchPage.do> Acesso em: 28 Jul. 2015)

De acordo com o fabricante, o Dynasylan® Ameo-T é uma blenda de aminossilanos primários e secundários que contém mais de 90% em massa de 3-aminopropiltriethoxissilano, é um líquido amarelado, com odor semelhante ao da amina. É solúvel em álcool, assim como em hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos. Sua densidade é 0,95g/cm³.

Dynasylan® Ameo é um silano bifuncional que possui uma amina primária reativa e grupos hidrolisáveis etoxissilílicos. É um líquido de baixa viscosidade, ligeiramente amarelado, com odor semelhante ao da amina. É solúvel em alcoóis e hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos. Além disso, Dynasylan® Ameo é completamente solúvel em água. Sua densidade é de 0,95g/cm³.

Dynasylan® Ammo é um organossilano bifuncional que possui uma amina primária reativa e grupos hidrolisáveis metoxissilílicos inorgânicos. É um líquido incolor com odor semelhante ao da amina, solúvel em alcoóis e hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Sua densidade é de 1,02 g/cm³.

5.2. MÉTODO DE OBTENÇÃO DA NANOPARTÍCULA DE CELULOSE

As nanopartículas de nanocelulose (NC) foram obtidas por hidrólise utilizando ácido fosfórico.

5.2.1. Hidrólise Ácida

Primeiramente foram pesados e cortados, em tiras, 40g de papel filtro quantitativo, esta quantidade foi umedecida com 223,5 ml de água deionizada e moída em misturador manual, de uso doméstico. A quantidade de água foi calculada para que a concentração final do ácido fosse mantida em 10,5mol/L. Em seguida foram adicionados 576,5 ml de ácido fosfórico, com concentração de 85%. Esta mistura foi agitada por 50 minutos em banho de glicerina à 100°C. Ao final da reação a solução apresentou coloração amarelecida e textura uniforme. Transcorrido o tempo de reação, alguns cubos de gelo de água deionizada foram adicionados, afim de parar a reação de hidrólise, diminuindo rapidamente a temperatura. Ao final deste procedimento, 900ml de suspensão foram obtidos.

5.2.2. Centrifugação

Os 900 ml de suspensão, ilustrados na Figura 20 como “Suspensão após Hidrólise”, foram submetidos a 4 ciclos de centrifugação, afim de retirar o excesso de ácido. O tempo da primeira centrifugação foi de 10 minutos e as demais levaram 5 minutos, todos os ciclos foram realizados à 17.000 rpm e 4°C. Após cada centrifugação o sobrenadante foi descartado e o precipitado foi dispersado em água deionizada. O sobrenadante apresentou coloração amarelecida e o precipitado coloração branca opaca. Por último foi adicionado água deionizada para que o volume final fosse de 1 litro, resultando em uma suspensão com alguns aglomerados e totalmente branca. Este processo está ilustrado na Figura 20.

Figura 20 - Ilustrações da suspensão após hidrólise ácida do papel filtro, do sobrenadante após as centrifugações e do precipitado de NC.

Fonte: (Autoria Própria)

5.2.3. Diálise

Em seguida, a suspensão foi submetida à diálise, até que neutralidade fosse atingido. O pH da solução foi medido utilizando fitas de papel com indicadores de pH. A suspensão foi colocada em uma bolsa feita com membrana de celofane, então esta bolsa foi colocada em contato com água deionizada com vazão de 3 litros por hora. A diálise teve duração de 14 horas, até que o pH necessário fosse atingido. Este processo está ilustrado na Figura 21.

Figura 21 - Ilustração da diálise realizada com membrana de celofane.

Fonte: (Autoria Própria)

A suspensão obtida foi homogeneizada em dispersor IKA Works modelo T25 Basic por 5 minutos, à 13.500 rpm, e ultrassonificada em um equipamento Sonic modelo VCX750, com 80% da potência total de 750 watts, por 5 minutos. Resultando em uma suspensão homogênea, espessa, branca e com alta concentração de NC.

5.2.4. Cálculo da Concentração e do Rendimento de NC

Para estimar a concentração de NC, na suspensão obtida após a hidrólise e a neutralização, 3 alíquotas de 2 ml cada, foram desumidificadas em estufa à vácuo, por 4 horas, a temperatura de 50°C. Estas alíquotas foram pesadas e em média continham 0,028 g/ml. Portanto, 1 litro de suspensão continha 28 gramas de NC. Assim, foi possível estimar o rendimento de obtenção de NC em 70%, considerando perdas durante a centrifugação e diálise. Espinosa et al. [75] alcançaram um rendimento de 76 à 80% utilizando a mesma fonte de celulose e o mesmo tipo de ácido.

5.3. MÉTODO DE SILANIZAÇÃO DA NANOPARTÍCULA DE CELULOSE

Para realizar a silanização com os 3 diferentes silanos, Dynasylan Ammo, Ameo e Ameo-T, e obter uma fração de NC sem modificação de superfície (NC Pura), a suspensão de 1litro foi dividida em 4 partes iguais.

Para realizar a silanização das partículas, a suspensão inicial, 250ml, foi filtrada para retirar o excesso de água, em papel filtro quantitativo. A pasta obtida foi dispersada em 800ml de álcool etílico absoluto e 200ml de água deionizada. Em seguida, 50mM de silano foi adicionado à solução, esta concentração foi calculada de acordo com a massa molar e densidade de cada silano. A suspensão foi mantida sob agitação, a temperatura ambiente, por duas horas, tempo necessário para ocorrer a silanização das partículas de NC. Então, a suspensão foi filtrada e lavada por duas vezes com álcool etílico absoluto. A pasta obtida foi dispersada em álcool etílico absoluto. O álcool foi adicionado para que a concentração final da suspensão fosse mantida em 1,67g de NC a cada 50ml de álcool etílico absoluto. Este procedimento foi repetido para cada um dos 3 tipos de silano. Assim, 4 tipos de amostras foram obtidas e nomeadas conforme a Tabela 10.

Tabela 10 - Diferentes amostras de nanocelulose.

Amostras	Composição
NC Pura	NC sem tratamento
NC Ammo	NC tratada com Dynasylan® Ammo
NC Ameo	NC tratada com Dynasylan® Ameo
NC Ameo-T	NC tratada com Dynasylan® Ameo-T

5.4. CARACTERIZAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE

Para realizar as caracterizações das nanopartículas, uma parte das suspensões obtidas foi seca em estufa à vácuo, por 4 horas, à 50°C. O filme obtido foi moído manualmente até que um pó fino e homogêneo fosse obtido. Este pó foi utilizado como amostra nos ensaios de Potencial Zeta, TGA, FTIR e DRX. Nos ensaios de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e de Birrefringência, a suspensão original foi utilizada como amostra.

5.4.1. Birrefringência

Para visualização do efeito de birrefringência, 4 suspensões de 50ml contendo 50% álcool etílico, 50% água e 0,02g de NC foram preparadas. Os componentes foram homogeneizados em equipamento de ultrassom Sonic modelo VCX 750, com 80% da potência total de 750 watts, por 10 minutos. As suspensões foram colocadas em recipientes de vidro, entre duas lentes polarizadas cruzadas, com incidência de luz branca polarizada em um dos lados. Uma fotografia do ensaio é apresentada na Figura 22.

Figura 22 - Ensaio de birrefringência da NC.

Fonte: (Autoria Própria)

5.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As mesmas soluções utilizadas para observar o efeito de birrefringência foram utilizadas para observação no microscópio eletrônico de transmissão Jeol-1010. Sendo que, uma gota de cada suspensão original foi dispersada em 15 ml de água destilada e submetida ao ultrassom de banho por 10 minutos. A suspensão foi gotejada em tela de cobre recoberta com filme suporte de carbono. As telas ficaram em repouso à temperatura ambiente, até que toda a parte líquida evaporasse. Em seguida, foi gotejado uma solução de acetato de uranila, a 2%, para aumentar o contraste das micrografias. Durante a análise, a tensão de aceleração dos elétrons foi de 80kV, com aumentos de até 60000 vezes.

5.4.3. Potencial Zeta

O ensaio de Potencial Zeta foi realizado em um equipamento ESA 9800, utilizando uma suspensão com 1% em volume de NC. Para obter esta suspensão foram pesados 3,45 gramas de cada amostra de NC, em pó, e 225 gramas de água. Para homogeneização, a suspensão foi submetida a agitação por 30 minutos.

5.4.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétrica foram realizadas com cerca de 10 mg de cada amostra de NC em pó, em equipamento da marca Netzsch, modelo STA449 F1 Jupiter. O ensaio foi realizado em cadinho de alumina, desde a temperatura ambiente até 1000°C, a uma taxa de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 ml/min.

5.4.5. Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR de cada amostra de NC em pó foram realizadas em modo de absorbância, com pastilhas prensadas com Brometo de Potássio (KBr), contendo 0,02g de amostra e 0,18g de KBr. Foi utilizado equipamento da marca Nicolet, modelo 6700.

5.4.6. Difração de Raio-X (DRX)

Os ensaios de DRX foram realizados pelo método do pó, ou seja, em amostras de NC previamente secas e dispersas no suporte para DRX sem orientação preferencial. Foi utilizado um difratômetro marca Rigaku modelo Miniflex, com radiação $K\alpha$ de Cobre (Cu), de comprimento de onda de 1,54 Å, gerada com tensão de 30KV e corrente de 10mA. O ângulo de varredura, 2θ , variou entre 2 a 90°, com passo de 0,02°/min.

5.5. MÉTODO DE PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO

O método de processamento escolhido para obter o nanocompósito de PLA e NC foi a adição da carga no polímero no estado fundido, utilizando misturador interno (mixer) acoplado ao reômetro de torque Thermo Haake (PolyLab900 / Rheomix 600p). Para definir a maneira mais eficiente de adicionar as partículas de NC no PLA, três tipos de processamento foram previamente realizados:

- Amostra sem solvente: primeiramente a NC, desumidificada e moída em forma de pó fino, foi diretamente adicionada ao PLA fundido na câmara de mistura, mantendo a concentração de 3% em massa.
- Amostra com solvente: outra tentativa foi a adição das partículas utilizando álcool etílico como solvente. Para isto a NC desumidificada e moída foi dispersada em 50ml de álcool. Então, foi adicionada ao PLA fundido na câmara de mistura, mantendo a concentração de 3% em massa. Ao término deste processamento, as amostras que continham silano apresentaram coloração amarelecida e todas as amostras possuíam grandes aglomerados. Então uma nova tentativa foi realizada, a NC foi obtida e antes de ser desumidificada foi dissolvida em álcool e, então, adicionada ao PLA em câmara de mistura. A coloração dos compósitos com silano continuou amarelecida porém, a quantidade de aglomerados diminuiu, mas ainda estavam presentes. A Figura 23 mostra uma fotografia desta suspensão.

Figura 23 - Suspensão de NC dispersa em álcool, utilizada para processamento.

Fonte: (Autoria Própria)

- Amostra *Masterbatch*: afim de melhorar a dispersão das partículas na matriz polimérica e minimizar a coloração amarelecida do compósito, a NC foi dispersada

em acetona e adicionada a PLA dissolvido em clorofórmio. Esta mistura foi deixada em repouso, a temperatura ambiente, até que todo o solvente fosse evaporado, formando o *Masterbatch*, na forma de filme. A Figura 24 mostra uma fotografia de um dos filmes utilizados como *Masterbatch*, para o processamento dos compósitos. Este filme foi picotado e adicionado ao PLA fundido em câmara de mistura, mantendo a concentração em 3% em massa de NC. Após este processo não foi possível visualizar aglomerados de partículas na matriz, mas os compósitos com silano continuaram apresentando coloração amarelada.

Figura 24 - *Masterbatch* de PLA e NC utilizado durante o processamento dos compósitos.

Fonte: (Autoria Própria)

Para visualizar a dispersão da NC, as amostras foram moídas e prensadas em discos com 25mm de diâmetro e 1,2mm de espessura. Pode-se notar que a dispersão da carga é mais efetiva com o uso do solvente e do *Masterbatch*. Assim ficou definido que estes dois métodos seriam estudados no presente trabalho.

A concentração de 3% em massa foi escolhida de acordo com as caracterizações da NC, que indicou que o limite de percolação era de 1,1% em massa de NC, apresentado posteriormente. Assim, a quantidade, em gramas, de NC foi calculada de acordo com a capacidade da câmara de mistura, 54g de polímero. Para a amostra com solvente, a concentração foi mantida em 3% em massa de NC, dispersando 1,67g de NC a cada 50ml de álcool etílico absoluto. Quando esta dispersão foi adicionada aos 54g de PLA fundido a concentração desejada foi mantida. Para a amostra obtida por *Masterbatch*, 1,67g de NC foram dispersadas em 50ml de acetona, e adicionado a 125ml de clorofórmio com 16,7g de PLA,

formando um filme com 10% em massa de NC. Então, este filme foi adicionado a 37,3g de PLA fundido, mantendo a concentração de 3% em massa de NC, considerando 54g de PLA como 97% em massa do compósito.

5.5.1. Misturado Interno

Para obter os compósitos de PLA/NC a carga, em solvente, foi adicionada ao PLA fundido em uma câmara de mistura, com volume interno de 69 cm³. Para obter os parâmetros de processamento, 54 g de PLA desumidificado em estufa à vácuo, à 50°C por 24 horas, foi inserido na câmara de mistura, aquecida à 185°C e com velocidade dos rotores de 120 rpm. Após 1 minuto e 30 segundos o PLA estava fundido. A Figura 25 confirma o estado fundido do polímero, pois o torque permaneceu, praticamente, constante após este tempo e a temperatura estava acima da T_m do PLA. Assim, este tempo foi utilizado como o tempo para adição da NC na câmara de mistura. O pico que aparece antes do primeiro minuto de processamento é referente ao carregamento da câmara de mistura com os pellets de PLA.

Figura 25 - Curvas de torque e temperatura x tempo, durante o processamento do PLA puro.

Para processar as amostras contendo NC em solvente, 1,67g de celulose dispersas em 50 ml de álcool foi inserido na câmara de mistura, após o tempo necessário para o PLA fundir, 1,5min. O tempo para inserir a suspensão de NC e evaporar o solvente foi de 1 minuto. Então, a câmara foi fechada e ao final de 6 minutos a curva de torque estava novamente constante e a temperatura estava acima da T_m do PLA, e o compósito foi retirado do mixer. A Figura 26 mostra a curva de torque do processamento de PLA com NC dispersa em solvente. O primeiro pico da curva de torque é referente ao carregamento do PLA e fechamento da câmara de mistura. O segundo é referente à inserção da NC com a câmara aberta e o terceiro é referente ao fechamento da câmara.

Figura 26 - Curva de torque e temperatura x tempo, durante o processamento do PLA com adição de NC dispersada em álcool.

Para processar as amostras obtidas por *Masterbatch*, os parâmetros foram os mesmos, garantindo que o processamento não influenciará na possível diferença de propriedades entre os compósitos. Inicialmente foram inseridos 37,3g de PLA, após a fusão deste material foi adicionado o *Masterbatch* picotado. Na Figura 27 estão apresentadas as curvas de torque e de temperatura durante o processamento da amostra de PLA *Masterbatch* de NC. O primeiro pico da curva de torque é referente ao carregamento do PLA e fechamento da câmara de mistura. E o segundo, é referente à inserção da NC com a câmara aberta e ao fechamento da câmara.

Figura 27 - Curva de torque e temperatura x tempo, durante o processamento do PLA com adição do *masterbatch*.

A Tabela 11 resume os parâmetros de processamento utilizados para a obter as composições estudadas.

Tabela 11 - Parâmetros de processamento PLA/NC.

Temperatura	185°C
velocidade dos rotores	120 RPM
Tempo de processamento para fundir o PLA	1,5 min
Tempo necessário para inserir a carga	1 min
Tempo Total de Processamento	6 min

Estes procedimentos foram realizados para todos os compósitos. Devido aos resultados insatisfatórios durante a caracterização da NC AMEO-T, esta amostra não foi utilizada para obter compósito por *Masterbatch*. Assim, 10 tipos de amostras foram obtidas conforme Tabela 12.

Tabela 12 - Composição das amostras processadas.

Amostras	Composição (Concentração de 3% em massa de NC)
PLA Puro	PLA processado no mixer por 6 min.
PLA Álcool	PLA + 50ml de álcool etílico
PLA Álcool+NC Pura	PLA + 50ml de álcool e NC sem modificação
PLA Álcool+NC Ammo	PLA + 50ml de álcool e NC Ammo
PLA Álcool+NC Ameo	PLA + 50ml de álcool e NC Ameo
PLA Álcool+NC Ameo-T	PLA + 50ml de álcool e NC Ameo-T
PLA <i>Master</i>	PLA + <i>Masterbatch</i> de PLA Puro
PLA <i>Master</i> +NC Pura	PLA + <i>Masterbatch</i> com NC sem modificação
PLA <i>Master</i> +NC Ammo	PLA + <i>Masterbatch</i> com NC Ammo
PLA <i>Master</i> +NC Ameo	PLA + <i>Masterbatch</i> com NC Ameo

A amostra PLA Puro é referente ao pellet de PLA, como fornecido pelo fabricante, processado no mixer por 6 minutos. A amostra PLA álcool é composta por 54g de pellets de PLA e 50ml de álcool, processados em câmara de mistura. A composição PLA *Master* resulta do processamento, no mixer, de 16,7 de filme de PLA obtido por *casting* com 37,3g de pellets de PLA. Estas composições foram obtidas para avaliar possíveis alterações relativas ao processamento e à presença de solvente.

Como citado anteriormente, após o processamento no mixer, os compósitos obtidos com NC modificada com silano apresentaram uma coloração amarelecida, enquanto as demais amostras apresentaram coloração esbranquiçada. A Figura 28 mostra esta diferença.

Figura 28 - Coloração dos compósitos de PLA/NC. a) PLA Álcool, b) PLA Álcool+NC Pura, c) PLA Álcool+NC Ammo, d) PLA NC Álcool+Ameo, e) PLA Álcool+NC Ameo-T, f) PLA *Master*, g) PLA+*Master* NC Pura, h) PLA+*Master* NC Ammo, i) PLA+*Master* NC Ameo.

Fonte: (Autoria Própria)

Conforme citado anteriormente, Raquez et al. e Lechner et al. Sugerem que o amarelecido das amostras é devido a aminólise, reação que ocorre entre ésteres e o grupo amina.[14, 117] No presente trabalho ocorreu a aminólise do PLA devido a três fatores principais, a presença do grupo amina na cadeia do silano, a temperatura de processamento e a presença do grupo hidroxila no processamento (principalmente com álcool etílico e silano). Algumas análises foram realizadas para estimar qual tipo de aminólise está ocorrendo, com quebra de cadeia ou sem quebra de cadeia.

5.5.2. Moinho de Facas

Todas as composições foram moídas em moinho de facas. Para isto, o polímero resultante do processamento no misturador foi resfriado utilizando nitrogênio líquido. Os pedaços maiores foram previamente quebrados, manualmente, com auxílio de um pilão. Em seguida, todo o conteúdo foi moído.

5.5.3. Injeção

Os compósitos foram injetados no formado de corpos de prova para realização dos ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto Izod. Os corpos de prova foram moldados de acordo com as normas ASTM D638, utilizando o corpo de prova tipo 1 e ASTM D256, respectivamente para tração e impacto.[135, 136] A pressão de injeção foi de 70Psi, à temperatura de 185°C, e a temperatura do molde foi de 30°C. Durante a injeção dos corpos de prova dos compósitos processados com álcool, observou-se a presença de bolhas e aglomerados de NC. As bolhas provavelmente são resultantes da rápida evaporação do álcool durante o processamento no misturador. As demais composições não apresentaram estas características.

5.6. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS E DO PLA

5.6.1. Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para a realização do FTIR dos compósitos obtidos e do PLA foram preparados filmes das amostras. Cerca de 0,002g de cada amostra foi diluído em 10ml de clorofórmio, sob agitação, em temperatura ambiente, por 4 horas. A solução resultante foi colocada em béquer de politetrafluoretileno e conservada em repouso por 12 horas à temperatura ambiente, para a formação de um filme fino. Em seguida, os filmes foram armazenados em estufa à vácuo por 24 horas, a uma temperatura de 45°C. Os filmes das composições contendo álcool foram analisados no modo de absorbância, em um equipamento da marca Nicolet, modelo 6700. Os filmes das composições por *Masterbatch* foram analisados em modo de absorbância, em um equipamento da marca Nicolet, modelo ID5 ATR.

5.6.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises de GPC foram realizadas em equipamento HT-GPC-module 350A, marca Viscotek-Malven, com colunas GPC HT-806M da marca Shodex. Para realizar o ensaio as amostras foram solubilizadas em Tetrahidrofurano (THF) a 40°C. O Poliestireno (PS) foi utilizado para calibrar o equipamento.

5.6.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas com cerca de 10 mg de cada amostra de polímero em pó, em equipamento da marca Netzsch, modelo STA449 F1 Jupiter. O ensaio foi realizado em cadinho de alumina, desde a temperatura ambiente até 1000°C, a um fluxo de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 ml/min. Mesmos parâmetros utilizados durante a análise das NCs.

5.6.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento da marca Netzsch, modelo Maia 200. Cerca de 10mg de cada amostra dos compósitos e do PLA puro foram seladas em cadinhos de alumínio. O ensaio foi realizado em 4 etapas, primeiramente as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 180°C. Em seguida, as amostras foram resfriadas até 30°C e, por fim, aquecidas até 200°C. Durante todo o ensaio a velocidade de aquecimento e resfriamento foi de 10°C/min. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, a um fluxo de 20 ml/min.

5.6.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

O ensaio de MEV-FEG foi realizado nos corpos de prova dos compósitos obtidos por injeção. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e a região da fratura foi recoberta com Platina. As imagens foram obtidas em equipamento da marca Phillips, modelo XL-30 MEV-FEG.

5.6.6. Resistência à Tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em máquina universal da marca Emic, modelo DL10000, seguindo a norma ASTM D638.[135] A velocidade do ensaio foi de 1 mm/min e a deformação foi medida com o auxílio de extensômetro. Os ensaios foram realizados em sala climatizada à 22 °C, com umidade relativa de 45%. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada composição.

5.6.7. Resistência ao Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados em equipamento da marca Instron, modelo Ceast 9050, de acordo com a norma ASTM D256, método A. Os corpos de prova foram entalhados à 45 ° e foi utilizado um pêndulo de 1 J. Os ensaios foram realizados em sala climatizada à 22 °C, com umidade relativa de 45%. Foram utilizados 6 corpos de prova para cada composição.

6. Resultados e Discussões

6.1. CARACTERIZAÇÃO DA NANOPARTÍCULA DE CELULOSE

6.1.1. Birrefringência de Fluxo

A Figura 29 apresenta fotografias de suspensões de NC colocadas entre duas lentes polarizadas cruzadas. Estas imagens foram obtidas para comprovar a ordenação das partículas de NC em meio líquido. Pode-se notar que o efeito é mais intenso nas partículas com modificação de superfície.

Figura 29 - Efeito de birrefringência.

Fonte: (Autoria Própria)

As imagens birrefringentes apresentadas nas suspensões são o primeiro estágio da organização das nanopartículas de celulose em um arranjo anisotrópico líquido-cristalino nemático quiral. O arranjo é formado devido à presença de cargas na superfície das NCs, que criam uma tensão na estrutura gerando um centro quiral responsável pela organização das partículas.[62, 78–80]

6.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens obtidas por MET tem como objetivo quantificar as dimensões das partículas e observar sua morfologia. A Figura 30 apresenta as micrografias das NCs com e sem tratamento com silano. Pode-se observar que as partículas possuem o formato de agulhas. Durante a execução das imagens, foram encontradas mais facilmente cargas dispersas durante as análises das amostras modificadas com silano.

Figura 30 - Imagens obtidas por MET: (a) NC Pura; (b) NC Ammo; (c) NC Ameo; (d) NC Ameo-T.

Fonte: (Autoria Própria)

Com auxílio do programa Image J, as dimensões das partículas puderam ser calculadas. Ao total, 14 imagens foram utilizadas para realizar o cálculo quantitativo das dimensões das partículas. O comprimento médio foi de 610 nm e o diâmetro médio foi de 8 nm. Também foi calculada a razão de aspecto, de 82, e o limite de percolação, 1,1% em massa. Com estas dimensões a carga obtida neste trabalho se enquadra na nomenclatura de nanofibra de celulose (NFC).[62]

6.1.3. Potencial Zeta

Este ensaio foi realizado para determinar a diferença no potencial elétrico superficial da NC com diferentes modificações de superfície.

De acordo com a literatura, quando o pH de uma solução aquosa é alterado para pH básico, a carga total das partículas será negativa e quando o pH é alterado para ácido, a carga será positiva.[137] Durante o ensaio, as cargas elétricas superficiais são geradas pela variação do pH, criando-se assim um potencial elétrico de

superfície chamado de Potencial Zeta.[137] A Figura 31 representa o desenvolvimento de cargas superficiais com a variação do pH, onde M representa um íon metálico.

Figura 31 - Desenvolvimento de cargas superficiais, M representa íon metálico.

Fonte: Adaptado de (PANDOLFELLI; PILEGGI; STUDART; OLIVEIRA, 2000)

As curvas mostradas na Figura 32 são referentes ao ensaio de Potencial Zeta das amostras de NC, variando o pH inicial para ácido e depois para básico. O pH inicial das soluções com 1% em volume de NC variou entre 8 e 9. Para diminuir o pH da solução inicial foi adicionado ácido nítrico (HNO_3) e para aumentar o pH foi utilizado hidróxido de potássio (KOH).

Figura 32 - Curvas de potencial zeta em função do pH para as amostras de NC.

De acordo com a literatura, o ponto no qual a carga das partículas está neutra é atribuído ao potencial Zeta igual a zero. Quando o valor do potencial Zeta está nesta zona, ou seja, esta em equilíbrio, a partícula tem mesma afinidade pelos íons hidrônio e hidroxila.[137, 138] Nota-se que em todas as amostras o Potencial Zeta manteve-se próximo a zero e a variação do pH não alterou significativamente os valores, exceto nas extremidades da curva. Porém, para valores de pH tão extremos é possível que esteja havendo a desintegração das partículas, resultando em uma mudança no valor de Zeta.[125, 137, 138]

Para verificar a diferença entre as superfícies, foram realizados o ensaio de potencial Zeta de partículas de NC obtidas por hidrólise com ácido sulfúrico e de partículas do papel filtro, basicamente composto por celulose. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 33.

Figura 33 - Curvas de potencial zeta da NC obtida com ácido sulfúrico e do papel filtro.

Observando os gráficos dos três tipos de amostra, NC obtida com ácido fosfórico, NC obtida com ácido sulfúrico e celulose, proveniente do papel filtro, nota-se que houve diferença na resposta do Potencial Zeta para cada amostra. Mostrando assim que os tratamentos químicos modificaram a superfície das partículas de forma diferente.

6.1.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta análise foi realizada para determinar a temperatura de inicio de degradação térmica (T_d) e massa residual. Os valores obtidos e a curva da derivada da TG (DTG) estão na Figura 34 e 35.

Figura 34 - Curvas de TG das amostras de NC pura e silanizadas.

Figura 35 - Curvas de DTG das amostras de NC pura e silanizadas.

Comparando os valores de temperatura de início de degradação térmica (T_d) dentre as amostras, a NC Pura apresentou valores de T_d inferiores aos obtidos para as amostras de NC silanizadas. A modificação com silano retarda o processo de degradação das NCs, o que pode ser atribuído a presença de grupos silil sobre a superfície das partículas.[14, 109]

Nas curvas de TGA apresentadas, nota-se uma pequena perda de massa logo no início da curva, entre 50 e 150°C, este fenômeno é atribuído à evaporação de água que estava contida na amostra.[43, 62]

A baixa massa residual da amostra NC Pura mostra que houve pouco resíduo durante a hidrólise e as etapas de neutralização. As amostras NC Ammo e NC Ameo tiveram uma maior massa residual devido à presença de Silício na composição do silano, utilizado na modificação de superfície destas amostras.

A decomposição da amostra NC Ameo-T ocorreu em mais de uma etapa, como pode ser observado nas curvas de TGA e DTG, o que pode ser atribuído ao fato do material ser formado por uma mistura de aminossilanos, com mais de 90% em massa de 3-aminopropiltrietoxissilano. A funcionalização das NCs pode não ter sido muito efetiva, e a presença de mais de uma etapa de decomposição pode também ser atribuída à decomposição do modificador, visto que o mesmo é totalmente eliminado a temperatura de 800°C, o que justifica a massa residual de 3,44% para esta amostra.

6.1.5. Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi usada para identificar os grupos funcionais presentes nas amostras. Na Figura 36 estão apresentadas as curvas obtidas por FTIR das amostras de NC, com destaque para as bandas atribuídas a possíveis ligações envolvendo o elemento Silício (Si), presente na estrutura química dos silanos, e a superfície das NCs.

Figura 36 - Espectros obtidas por FTIR das amostras de NC modificadas ou não com silanos.

Dentre outros autores, Saengdee et al. [139] relacionaram o aumento na intensidade de absorção nas bandas na região de 1000 à 1200cm^{-1} à interação entre o silano e a superfície da NC, como um indício de que a sililação das NCs ocorreu, enxertando grupos silil na superfície da NC.[112, 125, 139] Analisando esta região, nos espectros apresentados na Figura 36, nota-se um aumento na intensidade do pico a 1035 cm^{-1} , nas amostras modificadas. Segundo Frone et al. [112] esta banda pode ser atribuída à sobreposição das bandas de Si–O–Si e C–O, e por isto a banda também está presente na NC Pura.[112] Porém, quando o silano foi adicionado houve um desvio na posição desta banda, para a NC Pura esta banda está em 1033 cm^{-1} , já para as amostras modificadas a banda encontra-se em 1035 cm^{-1} . Esta mudança na posição da banda, após a sililação, é mais um indício da presença de ligação entre o silano e a NC, conforme relatado por Frone et al.[112]

Já a banda absorvida em 1110 cm^{-1} representa a vibração da ligação Si–O e da ligação Si–O–C.[112, 125, 139] Em todas as amostras há bandas nesta região, com intensidades muito parecidas. Para calcular a taxa de silanização em cada amostra,

utilizou-se a razão entre uma área de referência ($2987\text{--}2788\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento da ligação C-H) e a área sob as bandas atribuídas a ligações com Silício (desde 1201 até 1004 cm^{-1}). Os valores calculados estão na Tabela 13.

Tabela 13 - Cálculo das áreas referentes às bandas atribuídas as ligações envolvendo Si nas amostras de NC.

Amostras	Área Referência (A_R)	Área Silano (A_S)	Área Relativa (A_S/A_R)
NC Pura	36,22	22,60	0,62
NC Ammo	34,31	39,65	1,16
NC Ameo	24,60	27,65	1,13
NC Ameo-T	32,42	17,46	0,54

Na amostra NC Pura a área relativa a estas bandas é baixa, valor esperado pela ausência do Silano e de suas respectivas ligações. Porém, o mesmo ocorre com a amostra NC Ameo-T, neste caso, isto é um indício de que a funcionalização com o silano Ameo-T não foi efetiva, e os valores reportados são referentes ao estiramento das ligações C-O da NFC (encontrado tipicamente em espectros de NCs) e as ligações Si-O presentes no silano. Ademais, nas amostras NC Ammo e NC Ameo a área relativa é, aproximadamente, o dobro do valor encontrado na NC sem modificação e está associada à sobreposição das bandas referentes às ligações envolvendo Si e estiramento da ligação C-O. Indício de que, nestas amostras, as reações de sililação foram mais efetivas. O comportamento analisado por análise de áreas das bandas referentes às ligações envolvendo silício corroboram com os resultados de TGA.

A Figura 37 apresenta as curvas de FTIR com identificação das bandas características da celulose. Pode-se notar que os espectros apresentados são características da estrutura cristalina da celulose I e estão de acordo com os resultados reportados na literatura.[58, 72, 112, 125, 139–142]

Figura 37 - Curvas de FTIR identificando as bandas característica da celulose.

Resumidamente, as bandas presentes na Figura 37, suas possíveis atribuições e as referências utilizadas estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Descrição das bandas de absorção obtidas nos ensaios de FTIR das amostras de NC.

Bandas (cm⁻¹)	Atribuições	Referências
3700-3000	Estiramento OH (Celulose)	[58, 72, 112, 125, 139–142]
2900	Estiramento C-H	[58, 72, 112, 140, 142]
1640	Estiramento OH (água absorvida)	[58, 112]
1430	Deformação angular C-OH(álcool) e Def. Simétrica -CH ₂	[112]e[72, 142]
1370	Deformação Simétrica -CH ₃ e Deformação C-H	[143]e[72, 112, 141, 142]
1340	Estiramento OH (Celulose)	[140]
1319	Deformação Angular Simétrica fora do plano-CH ₂	[72, 142]
1280	Deformação CH	[72, 142]
1238	Deformação COH no Plano e Estiramento C-O	[72, 142]e[140]
1200	Deformação Angular COH no Plano	[142]
1162	Deformação Angular COC	[72, 142]
1110	Estiramento Si-O-Celulose, Si-O-Si e Si-O	[112, 125, 139]
1060	Estiramento C-O(Celulose), Si-O-Si e Si-O-Celulose	[112, 125, 139]
1035	Estiramento Si-O-Si e C-O(Celulose)	[112]
897	Estiramento COC, CCO e CCH	[72, 142]
713	Deformação COH fora do Plano	[142]
669	Deformação COH fora do Plano	[142]

6.1.6. Difração de Raio-X (DRX)

Na Figura 38 estão apresentadas as curvas obtidas por DRX, para as amostras de NC. Mesquita [72] relatou que estes são picos característicos da estrutura cristalina da celulose I. Em todas as amostras foram observados picos de intensidade muito parecida em $2\theta = 22,7^\circ$, referente ao plano (200) e $2\theta = 34^\circ$ referente ao plano (040). Um pico pouco pronunciado localizado em $2\theta = 21^\circ$ representa a reflexão do plano (102/012), e não aparece nas curvas do Papel Filtro, mas está presente em todas as outras amostras. Há também presença de picos característicos da celulose I β , eles são $2\theta=14,8^\circ$ e $16,3^\circ$ referentes aos planos (1 $\bar{1}$ 0) e (110), respectivamente.[72, 132, 144]

Figura 38 - Curvas obtida por difração de raio-X.

Com as curvas obtidas foi possível calcular o índice de cristalinidade (I_c) pelo método de subtração do halo amorfo, como descrito por Oh et al.[142] Primeiramente, a área abaixo da curva (A_t) foi calculada utilizando o software Origin Pro 8.0. Em seguida, a linha base foi modificada, para que o halo amorfo fosse excluído do restante do gráfico. Assim, pode-se calcular a soma das Áreas referentes a cada pico cristalino da celulose (A_c).

A Figura 39 ilustra a modificação na linha base da curva e as áreas utilizadas para realizar o cálculo de I_c .

Figura 39 - Modelo de curvas utilizadas para calcular o I_c .

De acordo com Dufresne [66], o I_c pode ser calculado utilizando a equação 1:

$$I_c = \frac{\sum A_c}{A_t} \times 100 \quad (1)$$

Na Tabela 15 estão apresentados os valores das áreas e do índice de cristalinidade de cada uma das amostras. Os resultados mostram que a cristalinidade não foi alterada pela silanização das partículas de NFC, o índice de cristalinidade variou de 72 à 75%. Espinosa et al. [75] obteve um índice de cristalinidade de 81% utilizando a mesma fonte de celulose e o mesmo tipo de ácido durante a hidrólise, o processo realizado pelos autores teve rendimento entre 76 e 80%. [75] O artigo de revisão escrito por Moon et al. [62] descreve alguns trabalhos e relata que o índice de cristalinidade pode variar entre 45 e 88%, dependendo das condições da hidrólise ácida, como a concentração do ácido sulfúrico e o tempo de reação. [62]

Tabela 15 - Índice de cristalinidade das amostras de NFC.

Amostras	Área Total (u.a)	Área da região cristalina (u.a)	Índice de Cristalinidade (%)
Papel Filtro	407787	269709	66
NC Pura	244155	182605	75
NC Ammo	262160	189780	72
NC Ameo	269253	195787	73
NC Ameo-T	286567	212421	74

6.2. CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PLA/NFC

6.2.1. Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análise de FTIR foram realizadas em todas as amostras para identificar os grupos funcionais presentes e possíveis alterações causadas pelo processamento e pela modificação das NCs com silano. Na Figura 40 estão as curvas obtidas para os diferentes compósitos de PLA com NC em solvente, assim como, do polímero puro e do polímero processado com álcool etílico.

Figura 40 - Espectros obtidos por FTIR dos compósitos preparados com solvente.

Na Figura 41 estão os espectros obtidos para os diferentes compósitos de PLA com *Masterbatch*, assim como, dos polímeros puro e processado com *Masterbatch* de PLA sem NC.

Figura 41 - Espectros obtidos por FTIR dos compósitos preparados com *masterbatch*.

As bandas presentes nas amostras dos compósitos, assim como nas amostras do PLA estão identificadas nas Figuras 40 e 41. As bandas são característicos de compósito de PLA com NC.[143, 145, 146] Fazendo uma comparação entre as amostras nota-se que não houve aparecimento de novos picos devido ao processamento do PLA ou à modificação da NC com silano.

Com o intuito de verificar se o processamento dos compósitos, assim como a presença de silano e etanol, degradaram o PLA, foi realizado um estudo sobre a intensidade de carbonila nas amostras analisadas. Esta banda foi utilizada pois segundo Lagarón [119] o aumento na intensidade no pico de carbonila ($1857\text{--}1648\text{cm}^{-1}$) pode estar relacionado com a queda de massa molar atribuída à

degradação do PLA.[119] Esta faixa de absorção foi utilizada para determinar a área da banda referente à carbonila em cada uma das amostras. Este cálculo foi realizado pela razão entre a área sob a banda de absorção da carbonila (entre 1857 e 1648 cm^{-1} - A_C) e a banda referente ao estiramento da ligação C-H (entre 2971 e 2923 cm^{-1} - A_R). A área relativa (A_C/A_R) e as áreas utilizadas para o cálculo estão apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16 - Cálculo da área relativa das amostras.

Amostras	A_R	A_C	A_C/A_R	FTIR
PLA	12,9	259,0	20,1	Reflexão
PLA Álcool	13,4	264,7	19,7	Reflexão
PLA Álcool+NC Pura	14,3	260,8	18,2	Reflexão
PLA Álcool+NC Ammo	15,8	278,8	17,7	Reflexão
PLA Álcool+NC Ameo	10,7	209,6	19,6	Reflexão
PLA Álcool+NC Ameo-T	14,4	316,7	22,0	Reflexão
PLA	0,06	5,1	85	ATR
PLA <i>Master</i>	0,11	8,3	75,5	ATR
PLA+ <i>Master</i> NC Pura	0,08	6,9	86,3	ATR
PLA+ <i>Master</i> NC Ammo	0,075	5,7	76	ATR
PLA+ <i>Master</i> NC Ameo	0,072	5,8	80,6	ATR

Se as amostras forem comparadas de acordo com o método de realização do FTIR, o cálculo da intensidade de carbonila nas amostras mostrou que não houve variação significativa, ou seja, não houve surgimento de grupos carbonila relativos à degradação do PLA. Ademais, de acordo com as reações de aminólise apresentadas nas Figuras 27 e 28, a estabilidade nas áreas da banda atribuída ao grupo carbonila, presente nas amostras, leva à conclusão de que não houve aminólise com quebra de cadeia. Outro indício de degradação do PLA, citado por Araújo [119], é o surgimento de bandas em 1724 e 1714 cm^{-1} . Esta banda está relacionada à vibração da ligação COOH.[143] Nenhuma das amostras apresentou bandas nesta região. Portanto, as análises de FTIR indicaram que a cor amarelada das amostras não está relacionada com a degradação térmica do polímero.

A intensidade das bandas atribuídas ao grupo Éster também poderá ser alterada se a reação de aminólise ou transesterificação tiver ocorrido, porém não foi possível o estudo destas banda devido a sobreposição das vibrações referentes às ligações -CH₃, presente nos aminosilanos, e -C-O- do grupo éster. [119, 147]

Ademais, com os espectros de FTIR pode-se avaliar o efeito da presença de grupos silil nas NCs. De acordo com Araújo [143] a banda em 1050 cm⁻¹ pode ser atribuída à vibração da ligação Si-O-Si.[143] Então, esta faixa de absorbância foi utilizada para calcular a variação relativa da área referente à vibração da ligação Si-O-Si nas amostras. O cálculo foi realizado pela razão da área sob a curva das bandas envolvendo o Silício (1062-971 cm⁻¹) e sob a banda referente ao estiramento da ligação C-H (entre 2971 e 2923 cm⁻¹). Estes dados estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Cálculo da área relativa referente à ligação Si-O-Si nas amostras.

Amostras	A_R	A_S	A_S/A_R	FTIR
PLA Álcool	13,4	2,3	0,2	Reflexão
PLA Álcool+NC Pura	14,3	2,9	0,2	Reflexão
PLA Álcool+NC Ammo	15,8	6,8	0,43	Reflexão
PLA Álcool+NC Ameo	10,5	3,9	0,37	Reflexão
PLA Álcool+NC Ameo-T	16,4	5,1	0,32	Reflexão
PLA <i>Master</i>	0,11	0,3	2,7	ATR
PLA+ <i>Master</i> NC Pura	0,08	0,4	3,8	ATR
PLA+ <i>Master</i> NC Ammo	0,075	1,0	13,3	ATR
PLA+ <i>Master</i> NC Ameo	0,072	1,10	15,3	ATR

De acordo com os valores encontrados, as amostras modificadas quimicamente com silano tiveram um aumento na razão entre as áreas da banda de referência e da banda de Si-O-Si, este fator pode ser atribuído à presença do silano.

A Tabela 18 apresenta de forma resumida as bandas presentes na Figura 41, suas possíveis atribuições e as referências utilizadas.

Tabela 18 - Resumo dos resultados obtidos por FTIR dos compósitos.

Bandas (cm⁻¹)	Atribuições	Referências
3504	Estiramento OH	[116, 119, 132, 143]
2995	Estiramento Assimétrico CH ₃	[143, 147]
2945	Estiramento Simétrico CH ₃ e Estiramento -CH	[143]
2881	Estiramento CH e sobreposição -NH ₂ e -OH	[119, 143]
1760	Estiramento C=O	[116, 119, 132, 143, 147]
1452	Deformação Assimétrica CH ₃	[119, 143, 147]
1360	Deformação Simétrica CH ₃ + Deformação CH	[143]
1270	Deformação CH + Estiramento COC	[143]
1210	Estiramento Assimétrico COC + Estiramento Simétrico COC	[143]
1180	Deformação Assimétrica no plano CH ₃ e Estiramento -C-O- (Éster)	[119]e[147]
1135	Deformação Assimétrica fora do plano CH ₃	[143]
1080	Estiramento C-CH ₃ e Estiramento -C-O- (Éster)	[119]e[147]
1050	Estiramento C-CH ₃ e Estiramento SiOSi	[143]
956	Deformação CH ₃ fora do Plano e Estiramento CC	[143]
870	Estiramento C-COO Referente Fase Amorfa do PLA	[143]
755	Deformação C=O Referente a Fase Cristalina do PLA	[143]

Com as análises de FTIR conclui-se que houve a silanização das partículas de NC e que a presença do grupo amina no silano provocou aminólise do PLA. Estes fatores em conjunto podem ter melhorado a dispersão da carga na matriz polimérica pois, como a reação de aminólise quebra a cadeia do PLA, assim ficaria mais fácil e mais provável que a NC se ligasse quimicamente na cadeia polimérica. Sabendo que a boa dispersão da NC é fundamental ao sinergismo de propriedades no compósito, outros ensaios foram conduzidos para confirmar a dispersão homogênea e fina da NC, assim como a ausência de cisão de cadeia durante o processamento do PLA.

6.2.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises de GPC foram realizadas para avaliar se houve degradação do PLA por cisão de cadeia após o processamento dos compósitos com álcool em câmara de mistura. Segundo Kopinke et al. [148] pode ocorrer a reação de transesterificação entre os grupos ésteres do PLA e os grupos hidroxila durante o processamento devido a alta temperatura utilizada.[148] E também pela possibilidade de ocorrer a reação de aminólise com quebra de cadeia conforme relatado por Croll et al. [118], a cinética desta reação é mais rápida em maiores temperaturas e aumenta com o aumento do tempo de processamento.[118]

A Tabela 19 apresenta os valores de massa molar média numérica ($\overline{M}_n$), massa molar média ponderada ($\overline{M}_w$) e a polidispersão, obtidos por GPC.

Tabela 19 - Valores de $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e polidispersão das amostras.

Amostras	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	Polidispersão
PLA virgem	114.546	143.941	1,26
PLA Álcool	107.102	139.214	1,30
PLA Álcool+NC Pura	111.323	139.850	1,26
PLA Álcool+NC Ammo	115.118	143.047	1,24
PLA Álcool+NC Ameo	107.417	137.921	1,28
PLA Álcool+NC Ameo-T	110.918	139.596	1,26

Os valores de $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e polidispersão não sofreram alterações devido ao processamento ou à modificação das NCs com silano. Assim, pode-se concluir que não houve quebra de cadeia ou degradação do PLA durante o processamento no misturador. Posteriormente, em trabalhos futuros, novos ensaios deverão ser realizados nas amostras após o processo de injeção dos corpos de provas, para quantificar o tamanho da cadeia polimérica no nanocompósito final.

6.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica dos compósitos obtidos e a massa residual após 1000°C. Na Figura 42 estão apresentadas as curvas obtidas por TGA e os valores da T_d e da massa residual para as amostras de PLA sem presença de NC. As curvas de DTG estão apresentadas na Figura 43.

Figura 42 - Curvas de TGA das composições sem NC.

Figura 43 - Curvas de DTG das composições sem NC.

Nas curvas de TGA, da Figura 42 é possível notar que o processamento com álcool diminuiu a T_d do PLA, enquanto que na amostra PLA Master a estabilidade térmica não foi alterada. Este fenômeno pode estar relacionado com a reação de transesterificação entre os grupos ésteres do PLA e os grupos hidroxilas, como relatado por Kopinke et al.[148] Uma das possibilidades de nenhuma alteração ser observada nas análises de FTIR e de GPC, é que o tempo de processamento não foi suficiente para alterar a cadeia polimérica. Porém, com taxa de aquecimento de 10°C/mim, durante o aquecimento da amostra na TGA, houve tempo suficiente para que a transesterificação ocorresse.[148, 149]

Na Figura 44 estão os valores de T_d e da massa residual para as amostras dos compósitos processados com álcool. As curvas de DTG estão apresentadas na Figura 45.

Figura 44 - Curvas de TGA das composições processadas com álcool.

Figura 45 - Curvas de DTG das composições processadas com álcool.

Comparando os valores da T_d da amostra de PLA Álcool com as amostras dos compósitos obtidos com álcool, nota-se um aumento na estabilidade, exceto na amostra tratada com o silano Ameo-T. Comparando os valores de T_d do PLA Álcool e do PLA Álcool+NC Ammo observa-se um aumento de 34°C na amostra com

presença de NC Ammo. Enquanto que na amostra com NC Ameo-T houve uma redução de 8°C, tornando o polímero ainda menos estável.

Na Figura 46 estão apresentadas as curvas obtidas por TGA e os valores de T_d e da massa residual, para as amostras dos compósitos processados com *Masterbatch*. As curvas de DTG estão apresentadas na Figura 47.

Figura 46 - Curvas de TGA das composições processadas com *masterbatch*.

Figura 47 - Curvas de DTG das composições processadas com *masterbatch*.

Analisando a Figura 46, com a presença do silano Ammo na NC observa-se o aumento mais significativo na estabilidade térmica do PLA, quando comparado ao das demais composições obtidas por *Masterbatch*. Porém, no gráfico da amostra PLA+*Masterbatch* NC Ameo é possível notar uma descontinuidade na curva logo após o início da degradação, por volta de 350°C, indicando que o processo de degradação ocorreu em mais de uma etapa, conforme ilustrado por Canevarolo.[150] Este comportamento está relacionado com a interação da NC modificada com o silano Ameo e o PLA, é possível que esta carga não esteja fortemente aderida ao PLA. Porém, este fenômeno não ocorreu quando o compósito foi processado com álcool. Possivelmente, o álcool acelerou a aminólise do PLA, e os grupos silil presentes na superfície da NC podem ter se ligado com as cadeias poliméricas.

Um fator observado em ambos os métodos de processamento foi que os compósitos obtidos com o silano Ammo tiveram uma maior massa residual. Este fenômeno pode estar relacionado com uma maior sililação da NC durante o processo de silanização, gerando maior resíduo, principalmente oriundo do Si.

De forma geral, o comportamento dos compósitos obtidos foram satisfatórios, pois a presença das partículas de NC aumentaram a T_d . Pode-se notar que o silano Ammo aumentou significativamente a estabilidade térmica do compósito. Para as composições obtidas com álcool, o valor de T_d aumentou de 308 para 342°C, comparando o PLA Álcool com PLA Álcool+NC Ammo. Para as composições obtidas por *Masterbatch* pode-se observar o mesmo comportamento, o silano Ammo aumentou a T_d de 340 para 347°C.

6.2.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas para determinação das temperaturas T_g , T_m e T_c , bem como para o estudo da cristalização das composições.

O primeiro ciclo de aquecimento fornece dados da história térmica devido ao processamento, onde as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 180°C. Em seguida, as amostras foram resfriada até a temperatura de 30°C e aquecidas novamente até 200°C.

Para uma comparação entre os valores de T_g , T_m e T_c das amostras, o 1º ciclo de aquecimento foi utilizado, por conter a cristalização a frio de todas as composições, facilitando a comparação. Estas curvas também foram utilizadas para realizar o cálculo do índice de cristalinidade. As curvas estão apresentadas na Figura 48.

Figura 48 - Curvas de DSC - 1º ciclo de aquecimento.

Os valores das temperaturas características das amostras, obtidas a partir da figura 48, estão resumidos na Tabela 20.

Tabela 20 - Temperaturas T_g , T_m e T_c obtidas por DSC.

Amostras	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
PLA	61,5	99,1	169,9
PLA Álcool	58,1	97,1	168,6
PLA Álcool+NC Pura	58,0	91,2	169,5
PLA Álcool+NC Ammo	61,9	93,5	169,5
PLA Álcool+NC Ameo	57,7	92,0	169,5
PLA Álcool+NC Ameo-T	61,5	93,6	169,3
PLA Master	57,3	97	169,9
PLA+Master NC Pura	61,2	98,1	170,1
PLA+Master NC Ammo	60,3	94,3	169,8
PLA+Master NC Ameo	59,0	93,4	169,2

Dentre os valores apresentados na Tabela 20, tomando como parâmetro a T_g do PLA, as temperaturas de transição vítrea das amostras PLA Álcool, PLA Álcool+NC Pura, PLA Álcool+NC Ameo tiveram uma redução nos valores. Já as amostras PLA

Álcool+NC Ammo e PLA Álcool NC Ameo-T não apresentaram variações significativas. Dentre as composições processadas com masterbatch a amostra PLA e a PLA+NC Ameo tiveram uma redução nos valores de T_g , porém as demais amostras não apresentaram variação significativa. A redução da T_g pode ser mais um indício de que houve a transesterificação do PLA, corroborando com os resultados obtidos na TGA. Segundo Carvalho [38] a transesterificação reduz o tamanho da cadeia polimérica e quanto menor a massa molar menor será a T_g . [38] Este efeito pode resultar na tenacificação do PLA. Segundo Courgneau et al. [151] a adição de plastificantes resulta em um aumento do volume livre e uma redução no tamanho das cadeias poliméricas produz maior mobilidade da cadeia, e ambos os efeitos reduzem a T_g . [151]

De acordo com a Tabela 20, novamente, comparando com o PLA, houve uma redução na T_c de todas as amostras, mas a redução foi mais pronunciada nas amostras com NC. Indicando que a NC adiantou a cristalização do PLA pois agiu como agente nucleante por estar dispersa homogeneamente na matriz.

Os valores de T_m obtidos não sofreram alterações e variaram entre 170,1 e 169,3°C, somente a amostra PLA Álcool teve uma maior variação, sua fusão ocorreu a temperatura de 168,6°C.

As curvas de DSC apresentadas na Figura 48 apresentaram um pico endotérmico característico, relacionado à relaxação molecular durante o aquecimento, logo após a temperatura de transição vítrea. Isto ocorre pois, em temperaturas abaixo da T_g , as moléculas estão bloqueadas em uma conformação não estável. Então, logo após a temperatura de transição vítrea as macromoléculas adquirem mobilidade suficiente para mover-se e adquirir uma conformação mais estável. [44, 152, 153]

As amostras também apresentaram um pico exotérmico, imediatamente antes do pico de fusão, relativo à recristalização do PLA. [150] De acordo com Pan e Inoue, este pico é devido a transformação dos cristais α' em cristais α . [154] Courgneau et al. [151] explicam que os cristais α' , desordenados, são formados durante a cristalização do PLA a baixas temperaturas, entre 80 e 110°C, enquanto que os cristais α ordenados são formados a temperaturas acima de 130°C. [151]. Logo, a

presença do pico exotérmico indica que o PLA foi cristalizado a temperatura corresponde à cristalização dos cristais α' .

O grau ou índice de cristalinidade das amostras injetadas pode ser calculado a partir das curvas de DSC do 1º ciclo de aquecimento, apresentadas na Tabela 21, por meio da equação 4.[151]

$$X \% = xPLA \frac{100 (\Delta H_m - \Delta H_c)}{\Delta H_m^0} \quad (4)$$

Onde: ΔH_m é a entalpia de fusão.

ΔH_c é a entalpia de cristalização a frio.

ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do PLA totalmente cristalino, 93,6 J/g.

$xPLA$ é a fração mássica de PLA.

O grau de cristalinidade também foi calculado com os dados do 2º ciclo de aquecimento, apresentados nas figuras 49, 50 e 51. A Figura 49 apresenta as curvas de DSC obtidas para as composições de PLA sem NC.

A Figura 50 apresenta as curvas de DSC obtidas para as composições processadas com álcool.

A Figura 51 apresenta as curvas de DSC obtidas para as composições processadas com *Masterbatch*.

Figura 51 - Curvas de DSC das composições processadas com *Masterbatch*.

Os valores de ΔH_m e ΔH_c foram obtidos através das áreas abaixo dos picos de fusão e de cristalização a frio, respectivamente. Os valores calculados estão na Tabela 21.

Tabela 21 - Grau de cristalinidade das composições.

Amostras	1º Ciclo de Aquecimento			2º Ciclo de Aquecimento		
	ΔH_m	ΔH_c	$X \%$	ΔH_m	ΔH_c	$X \%$
PLA	45,59	36,33	9,6	46,14	35,26	11,2
PLA Álcool	48,78	23,25	26,5	49,75	24,3	26,4
PLA Álcool+NC Pura	54,81	32,95	22,7	50,54	0	52,4
PLA Álcool+NC Ammo	52,52	30,36	23,0	52,03	0	53,9
PLA Álcool+NC Ameo	55,35	35,56	20,5	54,93	0	56,9
PLA Álcool+NC Ameo-T	55,14	30,26	25,8	49,93	0	51,7
PLA <i>Master</i>	46,79	33,14	14,1	47,42	32,44	15,6
PLA+ <i>Master</i> NC Pura	46,43	31,79	15,2	46,33	0	48,0
PLA+ <i>Master</i> NC Ammo	52,96	26,15	27,8	52,29	0	54,2
PLA+ <i>Master</i> NC Ameo	46,73	22,27	25,3	46,84	0	48,5

Analisando os valores calculados do grau de cristalinidade apresentados na Tabela 21, no 1º ciclo de aquecimento, nos compósitos processados com álcool, houve um aumento significativo nas amostras de PLA com a adição de NC. Porém, nota-se

que nas amostras PLA Álcool e PLA Álcool+NC Ameo-T o aumento foi mais significativo. No caso da primeira, a ausência de carga não permitiu que o mesmo tipo de amostra processada por máster, PLA *Master*, cristalizasse a esta taxa. No caso da segunda, conforme visto nas análises de TGA, o silano não aderiu quimicamente na celulose, limitando a dispersão da carga e seu efeito nucleante. Assim, uma das possibilidades para ocorrer tão altas taxas de cristalização é a redução da massa molar por transesterificação do PLA. Segundo Pezzin et al. [155] a redução da massa molar devido à degradação do PLA pode aumentar sua cristalinidade pois as cisões das cadeias resultam em um menor enovelamento dos segmentos de cadeia localizados nas regiões amorfas.[155]

Dentre os compósitos processados por Masterbatch, a amostra contendo NC modificada com silano Ammo teve o maior grau de cristalinidade, assim pode-se dizer que a carga silanizada com o silano Ammo teve maior afinidade com o polímero pois quanto maior a afinidade do polímero com a carga, maior o grau de cristalinidade.[13, 14, 113, 114, 126, 127, 129, 131, 133] Os ensaios mecânicos realizados nas composições serão discutidos nos próximos capítulos e será possível uma melhor conclusão sobre a influência do álcool, dos silanos e da NC na estrutura do PLA.

Analisando os valores da Tabela 21, no 2º ciclo de aquecimento, nota-se que é possível obter um compósito de alta cristalinidade se um tratamento térmico fosse realizado nas amostras. Possivelmente, estes compósitos teriam uma melhora significativa na estabilidade térmica e nas propriedades mecânicas devido à influência das NCs.[156, 157] Conforme observado nas figuras 50 e 51, os compósitos obtidos com NC apresentaram cristalização a quente, no ciclo de resfriamento, fator não comum ao PLA devido à sua lenta cristalização.[23, 35, 41, 42, 44, 46, 152, 153, 158, 159]. Porém, Sumigin et al. [160] observaram este efeito durante a caracterização de PLA reforçado com fibras de celulose.[160] Suryanegara et al. [156] também relataram o aparecimento da cristalização a quente nos compósitos de PLA/MFC.[156] Ambos os autores relacionaram a cristalização a quente ao efeito de nucleação promovido pela fase dispersa.

A ausência de cristalização durante o ciclo de aquecimento, nos compósitos com NC apresentados nas Figuras 50 e 51, mostra que houve cristalização completa e antecipada das amostras durante o resfriamento. A antecipação da cristalização pode ser explicada pelo efeito de nucleação promovido pela dispersão fina e homogênea da NC na matriz polimérica, que facilita e torna a cristalização mais rápida.[13, 14, 113, 114, 126, 127, 129, 131, 133, 156, 157, 160] Nestas amostras, pode-se notar que o pico de fusão ocorreu em duas etapas, isto é devido a recristalização, onde pequenos e imperfeitos cristais são alterados para cristais mais estáveis durante o processo de fusão e recristalização, ou seja, durante o aquecimento de polímeros parcialmente cristalinos, a fusão e a recristalização são competitivas. O pico endotérmico aparece quando a taxa de fusão supera a taxa de recristalização, e o pico exotérmico aparece quando a taxa de recristalização supera a de fusão. O duplo pico de fusão ocorre no PLA devido a baixa taxa de cristalização e a necessidade de reordenação à configurações mais estáveis dos cristais.[44, 153, 157, 159] De acordo com Shieh e Liu [151] a ocorrência do pico duplo de fusão pode ser explicada pelo mecanismo de fusão-recristalização. Eles sugerem que o primeiro pico é relativo a fusão dos cristais formados durante a cristalização, α' , e o segundo pico corresponde a fusão de cristais mais perfeitos, α , que foram formados no PLA parcialmente fundido.[151]

Comparando as curvas do 2º ciclo de aquecimento, Figuras 49, 50 e 51, nota-se a presença de um pico exotérmico antes da fusão nas amostras PLA, PLA Álcool, PLA Master, nestas amostras não ocorre o pico duplo de fusão, pois a recristalização ocorre antes da fusão. Nas amostras com NC, em ambos os processamentos, álcool e *Masterbatch*, ocorre o duplo pico de fusão relativo à recristalização juntamente com a fusão. Na amostra PLA+Master NC Pura não são observados ambos os fenômenos. Posteriormente, em trabalhos futuros, deverão ser realizados ensaios de DRX para comprovar a presença das estruturas cristalinas α e α' .

6.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

As micrografias obtidas por MEV-FEG foram realizadas para visualização da dispersão das partículas de NC na matriz polimérica e estão apresentadas na Figura 52. As imagens foram obtidas com 30.000 vezes de aumento.

Figura 52 - Micrografias obtidas por MEV-FEG dos compósitos, a) PLA+*Master NC Pura*; b) PLA+*Master NC Ammo*, c) PLA+*Master NC Ameo*; d) PLA Álcool+NC Pura; e) PLA Álcool+NC Ammo e f) PLA Álcool+NC Ameo.

Fonte: (Autoria Própria)

Observando as micrografias da Figura 52, pode-se notar que as partículas de NC, em sua maioria, estão isoladas e embebidas na matriz polimérica. Em ambos os processos de mistura da NC no PLA foi atingida uma dispersão uniforme. Em grande parte das imagens, foi possível notar pontos esbranquiçados, que indicam posição perpendicular da NC em relação à região da fratura, pequenos bastonetes indicam a posição horizontal da NC. Devido a interação entre o feixe de elétrons e a superfície do PLA, não foi possível realizar imagens com maiores aumentos pois ocasionaria a fusão do polímero.

Um corpo de prova da amostra PLA+*Master NC Ammo*, foi fraturado na posição transversal ao sentido de injeção, para visualização da dispersão da carga. As micrografias obtidas estão apresentadas na Figura 53.

Figura 53 - Micrografias obtidas por MEV-FEG do corpo de prova da composição PLA+*Master NC Ammo* cortado transversalmente ao sentido de injeção.

Fonte: (Autoria Própria)

Com o aumento de 30.000 vezes é possível notar partículas de NC tanto na posição vertical como na horizontal, há presença de aglomerados formando grânulos arredondados. Na imagem com 5.000 vezes é possível notar a dispersão uniforme da carga, apesar de conter alguns aglomerados. Uma área da micrografia com 30.000 vezes de aumento foi selecionada e com auxílio do software Image J pode-se

dimensionar o tamanho dos aglomerados e de algumas partículas isoladas. As medidas estão apresentadas na Figura 54. O tamanho dos aglomerados ainda encontra-se na escala nanométrica, em torno de 400nm, o comprimento das partículas de NC estão de acordo com o medido anteriormente por MET. Entretanto, não foi possível medir o diâmetro de uma partícula isolada.

Figura 54 - Micrografia obtida por MEV-FEG com dimensionamento de alguns aglomerados e de algumas partículas de NC.

Fonte: (Autoria Própria)

Foi realizado mapeamento com energia dispersiva de raios X (EDS) nas partículas de NC sem modificação química, presente na amostra PLA Álcool+NC Pura, revelando a presença de carbono, oxigênio(22,5), silício(0,8%), alumínio (0,7%) e cálcio (7%). O carbono e o oxigênio são componentes estruturais na NC. Os elementos Si e Al são provenientes de contaminações da água utilizada durante o processo de obtenção da NC. O Ca é oriundo do processo de polpação da madeira para obtenção da celulose e fabricação do papel filtro, o qual foi utilizado como fonte de celulose. Na patente do processo de polpação da Kraft há maiores explicações, onde o CaO (óxido de cálcio) é usado no processo de branqueamento da fibra bruta.[161] A Figura 55 mostra a intensidade destes elementos no EDS. A

intensidade de carbono não pode ser considerada pois a amostra foi recoberta com este elemento para a realização das análises.

Figura 55 - Intensidade dos elementos presentes na NC, detectados por EDS-MEV.

Conclui-se que as imagens de MEV-FEG mostram que a carga de NC está uniformemente distribuída no PLA, confirmando os resultados obtidos nas análises de DSC.

6.2.6. Resistência à Tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados para dimensionar o módulo de elasticidade e o alongamento na ruptura das composições sem NC, assim como, dos compósitos com NC modificada e sem modificação. Os resultados estão apresentados na Tabela 22 e nas Figuras 56, 57 e 58.

Tabela 22 - Resultados dos ensaios de resistência à tração das composições.

Amostras	Média	Desvio Padrão (%)	Coef. Var.(%)
Resistência à Tração na Ruptura (MPa)			
PLA Virgem Injetado	36	5	12,82
PLA Álcool	27	3	11,27
PLA Álcool+NC Pura	19	2	10,98
PLA Álcool+NC Ammo	24	2	6,66
PLA Álcool+NC Ameo	20	2	11,05
PLA Álcool+NC Ameo-T	22	2	10,92
PLA <i>Master</i>	26	3	12,40
PLA+ <i>Master</i> NC Pura	23	3	12,73
PLA+ <i>Master</i> NC Ammo	17	2	11,09
PLA+ <i>Master</i> NC Ameo	19	2	11,13
Alongamento na Ruptura (%)			
PLA Virgem Injetado	0,95	0,11	11,19
PLA Álcool	2,78	0,29	10,48
PLA Álcool+NC Pura	0,53	0,06	10,42
PLA Álcool+NC Ammo	0,57	0,03	5,00
PLA Álcool+NC Ameo	0,54	0,06	11,11
PLA Álcool+NC Ameo-T	0,68	0,05	7,77
PLA <i>Master</i>	0,76	0,09	11,30
PLA+ <i>Master</i> NC Pura	0,77	0,10	12,46
PLA+ <i>Master</i> NC Ammo	0,64	0,09	13,53
PLA+ <i>Master</i> NC Ameo	0,53	0,06	11,95
Módulo de Elasticidade (MPa)			
PLA Virgem Injetado	4166	524	12,58
PLA Álcool	911	62	6,81
PLA Álcool+NC Pura	3815	451	11,82
PLA Álcool+NC Ammo	3423	226	6,00
PLA Álcool+NC Ameo	3195	312	9,77
PLA Álcool+NC Ameo-T	3703	398	10,75
PLA <i>Master</i>	3996	397	9,93
PLA+ <i>Master</i> NC Pura	3279	364	11,13
PLA+ <i>Master</i> NC Ammo	2810	122	4,34
PLA+ <i>Master</i> NC Ameo	3500	412	11,77

Figura 56 - Gráfico de resistência à tração na ruptura

Comparando os valores de resistência à tração na ruptura apresentados na Tabela 22 e na Figura 56, tomando o PLA virgem injetado como referência, nota-se que houve uma redução de aproximadamente 25% nas amostras processadas em misturador, tanto com álcool como por *Masterbatch*. A redução foi ainda mais pronunciada nas amostras com NC, reduzindo 47% nas amostras PLA+*Master* NC Ammo e PLA Álcool+NC Pura. Fazendo uma comparação entre as amostras processadas com NC pura ou modificada, não houve mudança significativa de resistência à tração na ruptura.

Figura 57 - Gráfico de alongamento na ruptura

Entretanto, os valores de alongamento na ruptura apresentados na Tabela 22 e na Figura 57, novamente tomando o PLA virgem injetado como referência, foram reduzidos em cerca de 50% nas amostras com NC processadas com álcool. Dentre as amostras processadas por *Masterbatch* houve cerca de 25% de redução, porém na amostra PLA+*Master* NC Ameo a redução foi de 44,2%, ou seja, esta é a mais frágil dentre as processadas por *Masterbatch*. Uma observação relevante deve ser feita para o alto alongamento, aumento de 300%, da amostra PLA Álcool. Provavelmente a reação de transesterificação ocorreu, corroborando com resultados de TGA e DSC, tendo efeito tenacificante, devido à redução da massa molar.[148, 149] Os resultados de resistência ao impacto, apresentados no próximo subcapítulo acordam com esta suposição.

Figura 58 - Gráfico de módulo de elasticidade

Analisando os valores de módulos de elasticidade apresentados na Tabela 22 e na Figura 58, nota-se que houve uma grande redução no valor da composição PLA Álcool, mais um indício de que ocorreu tenacificação devido à transesterificação do PLA na presença de álcool.[148, 149] Dentre as amostras processadas com álcool e NC, as amostras PLA Álcool+NC Pura e PLA Álcool+NC Ameo-T apresentaram uma redução insignificante em módulo, apesar da alta cristalinidade promovida pela NC. Possivelmente este efeito deve-se à redução de massa molar promovida pela transesterificação, conforme mostrado nos resultados de DSC e TGA. Já as amostras PLA Álcool+NC Ammo e PLA Álcool+NC Ameo apresentaram uma maior redução, provavelmente devido à maior quantidade de grupos silil presentes na NC, que promoveu maiores taxas de aminólise sem quebra de cadeia do PLA, como mostrado pelos espectros de FTIR.

A amostra PLA *Master* não apresentou perda significativa no módulo quando comparada ao PLA virgem injetado. Entre as amostras com NC obtidas por *Masterbatch*, a composição com NC Ammo mostrou a maior redução no módulo de elasticidade apesar da alta taxa de cristalinidade das amostras, como visto por DSC, este comportamento pode ser explicado pela maior quantidade de grupos silil aderidos à NC, promovendo maiores taxas de aminólise e dispersando mais

efetivamente as NCs no PLA. A presença de NC Pura e de NC Ameo reduziram o módulo em aproximadamente 20%. Esta redução menos pronunciada, pode ser explicada pela interação entre a NC e o PLA, tornando o material menos frágil que o PLA virgem injetado, porém mais frágil do que a composição com NC Ammo.

6.2.7. Resistência ao Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto com entalhe, foram realizados em todas as composições obtidas, para estudar a interação da NC com o PLA e a influência do método de obtenção nestas propriedades e relacioná-la com o módulo de elasticidade. Os resultados estão na Tabela 23.

Tabela 23 - Resultados dos ensaios de resistência ao impacto com entalhe das composições.

Amostras	Resistência ao Impacto (J/m)		
	Média	Desvio Padrão	Coef. Var.(%)
PLA Virgem Injetado	11	1	9
PLA Álcool	21	3	13
PLA Álcool+NC Pura	12	2	15
PLA Álcool+NC Ammo	16	3	17
PLA Álcool+NC Ameo	13	6	51
PLA Álcool+NC Ameo-T	15	8	53
PLA <i>Master</i>	14	2	13
PLA+ <i>Master</i> NC Pura	26	3	11
PLA+ <i>Master</i> NC Ammo	26	3	11
PLA+ <i>Master</i> NC Ameo	18	3	18

Na Tabela 23, observa-se que o PLA puro apresentou a menor resistência ao impacto entre as composições, resultado já esperado pela ausência de NC. Porém, a amostra PLA Álcool+NC Pura apresentou valores muito parecidos, apesar da leve redução no módulo de elasticidade. Provavelmente este comportamento é devido a presença de aglomerados na amostra. Na amostra PLA Álcool o valor de resistência ao impacto dobrou, relacionando este fator com os resultados de tração, DSC e TGA pode-se concluir que a transesterificação entre o PLA e o álcool etílico teve efeito tenacificante, reduzindo o módulo de elasticidade, aumentando o alongamento na fratura e a resistência ao impacto. As amostras processadas com álcool, com adição

de NC Ameo e de NC Ameo-T tiveram uma desvio padrão muito alto, impossibilitando a comparação destes resultados com as análises anteriores e com os demais compósitos. A amostra PLA Álcool+NC Ammo apresentou o maior aumento entre este tipo de processamento, mas ainda assim não foi tão significativo quanto o aumento das amostras processadas com *Master*. Então, pode-se concluir que os valores de resistência ao impacto, entre os compósitos processados com álcool, não foram melhorados significativamente com adição de NC ou modificação química. Possivelmente, há aglomerados de NC que atuam como concentrador de tensão. Outro fator importante para a realização dos ensaios mecânicos é a obtenção dos corpos de prova, durante a injeção foram observados pequenas bolhas nas amostras processadas com álcool, estas bolhas propagam defeitos e fazem com que o material fique fragilizado.[106–109]

Entretanto, quando os valores de resistência ao impacto das composições obtidas com *Masterbatch* são comparados observa-se que houve um significativo aumento destas propriedades nos compósitos, principalmente nas composições com NC Pura e com NC Ammo. Na amostra com NC Ameo a resistência ao impacto foi levemente melhorada e o módulo de elasticidade foi reduzido. Estes dois últimos resultados confirmam que a aminólise diminui o módulo do PLA, pois há maior presença de grupos silil na amostra NC Ammo, conforme apresentado nos espectros de FTIR. O aumento na resistência ao impacto é devido a afinidade entre a NC e o PLA, formando uma rede tridimensional e promovendo a percolação das partículas. Esta rede atua como distribuidora de tensões aumentando a resistência ao impacto com uma pequena redução no módulo de elasticidade.[106–109, 162] Outro fator a ser considerado é a nucleação promovida pela NC, como visto na literatura, quando nanopartículas de celulose são inseridas com dispersão fina e homogênea na matriz polimérica, a resistência ao impacto pode ser melhorada, pois a NC atua como agente nucleante, facilitando a cristalização, que enrijece o PLA, aumentando a resistência ao impacto.[18, 49–51, 106, 108]

7. Conclusões

Os resultados obtidos confirmam a obtenção da nanocelulose por hidrólise ácida. As análises morfológicas, MET, da carga mostraram que as partículas obtidas neste trabalho podem ser nomeadas como NFC. De acordo com os resultados de Birrefringência, TGA e FTIR pode-se concluir que a silanização da NFC ocorreu conforme esperado, grupos silil aderiram na superfície das NFC's.

Os resultados do FTIR dos compósitos mostraram que a concentração de grupos carbonila presente nas amostras não variou significativamente entre as amostras com presença de NFC comprovando que ocorreu aminólise sem quebra de cadeia durante o processamento no mixer. Os resultados de GPC comprovam a regularidade do tamanho da cadeia polimérica.

As análises térmicas mostraram que a NC antecipa a cristalização do PLA sem alterar significativamente a T_d ; T_g e T_m . A taxa de cristalização máxima alcançada foi de 27,8% quando o silano Ammo e o processamento por *Masterbatch* foram utilizados.

Os resultados de resistência ao impacto e resistência tração mostram, para os compósitos obtidos por *Masterbatch*, que a NC atuou como distribuidora de tensões na matriz polimérica, pois não criou pontos de tensão (defeitos), devido à dispersão fina e homogênea. Esta dispersão promoveu a percolação das partículas. Assim, a resistência ao impacto foi melhorada, porém houve uma pequena redução no módulo de elasticidade. Outro fator que contribui para o aumento destas propriedades foi o aumento da cristalinidade do PLA devido a presença da NC. Os cristais atuaram como reforço nas cadeias poliméricas, dificultando o escorregamento durante a deformação plástica. As melhores propriedades de resistência ao impacto foram atingidas nos compósitos obtidos por *Masterbatch* com a NC Pura e com a NC modificada com silano Ammo (o qual possui o maior grau de cristalinidade entre os compósitos estudados). Porém, houve uma menor perda no valor do módulo de elasticidade da amostra PLA Master+NC Pura, quando comparada com as amostras PLA Master+NC Ammo e PLA Virgem Injetado.

BIBLIOGRAFIA

1. **ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico**. Disponível em: <www.abiplast.org.br>. Acesso em: 3 abr. 2016.
2. FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, nov. 2012.
3. BRITO, G. F. et al. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, p. 127–139, 2011.
4. MOHANTY, A.; MISRA, M.; DRZAL, L. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites: an introduction. In: **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: CRC, 2005. p. 1–36.
5. FOLLAIN, N. et al. Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p. 1783–1794, 2005.
6. HE, W.; BENSON, R. Polimerics Biomaterials. In: **Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics Properties, Processing and Applications**. [s.l: s.n.]. p. 87–100.
7. MARA, S. M. F.; MARCONATO, C. Polímeros Biodegradáveis – Uma Solução Parcial Para Diminuir a Quantidade Dos Resíduos Plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.
8. SINHARAY, S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 8, p. 962–1079, nov. 2005.
9. BODROS, E. et al. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 3-4, p. 462–470, mar. 2007.
10. RAQUEZ, J.-M. et al. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10-11, p. 1504–1542, out. 2013.
11. M.K NAMPOOTHIRI; N.R NAIR; JOHN, P. . An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8493–8501, 2010.
12. DEFENG WU, LIANG WU, MING ZHANG, Y. Z. Viscoelasticity and thermal stability of polylactide composites with various functionalized carbon nanotubes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1577–1584, 2008.
13. FORTUNATI, E. et al. Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1596–1605, jan. 2012.

14. RAQUEZ, J.-M. et al. Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: A sustainably-integrated approach. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 5, p. 544–549, mar. 2012.
15. MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276-277, n. 1, p. 1–24, 1 mar. 2000.
16. RHIM, J.-W.; PARK, H.-M.; HA, C.-S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10-11, p. 1629–1652, out. 2013.
17. TSUJI, H. Poly(lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and applications. **Macromolecular bioscience**, v. 5, n. 7, p. 569–97, 14 jul. 2005.
18. ENGELBERG, I.; KOHN, J. Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: A comparative study. **Biomaterials**, v. 12, n. 3, p. 292–304, abr. 1991.
19. SHI, Q. et al. Mechanical properties and in vitro degradation of electrospun bio-nanocomposite mats from PLA and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate polymers**, v. 90, n. 1, p. 301–8, 1 set. 2012.
20. GARDETTE, M. et al. Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 4, p. 616–623, 2011.
21. GUTWALD, R.; SCHÖN, R.; GELLRICH, N. Bioresorbable Implants in Maxillo-Facial Osteosynthesis: Experimental and Clinical Enperience. **Injury**, v. 33, p. 4–16, 2002.
22. RUDNIK, E. Compostable polymer materials - definitions, structures and methods of preparation. In: **Compostable polymer materials**. 1. ed. Oxford: Elsevier Ltd, 2008. p. 10–36.
23. AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular bioscience**, v. 4, n. 9, p. 835–64, 16 set. 2004.
24. AURAS, R. A. et al. Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 19, n. 2, p. 123–135, 2003.
25. KIM, K. et al. Control of degradation rate and hydrophilicity in electrospun non-woven poly(d,l-lactide) nanofiber scaffolds for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 24, n. 27, p. 4977–4985, dez. 2003.
26. LASPRILLA, A. J. R. et al. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices - a review. **Biotechnology advances**, v. 30, n. 1, p. 321–8, jan. 2012.
27. KUMARI, A.; YADAV, S. K.; YADAV, S. C. Biodegradable polymeric

nanoparticles based drug delivery systems. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 75, n. 1, p. 1–18, 2010.

28. MIDDLETON, J. C.; TIPTON, A. J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. **Biomaterials**, v. 21, n. 23, p. 2335–2346, dez. 2000.

29. KORONIS, G.; SILVA, A.; FONTUL, M. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 44, n. 1, p. 120–127, jan. 2013.

30. ARRIETA, M. P. et al. Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications. **Polymer Testing**, v. 32, n. 4, p. 760–768, jun. 2013.

31. SHEN, Y. et al. Chemical and thermal reduction of graphene oxide and its electrically conductive polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 12, p. 1430–1435, jul. 2012.

32. LI, Y. et al. Tuning of vapor sensing behaviors of eco-friendly conductive polymer composites utilizing ramie fiber. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 221, p. 1279–1289, 2015.

33. WU, D. et al. Polylactide composite foams containing carbon nanotubes and carbon black: Synergistic effect of filler on electrical conductivity. **Carbon**, v. 95, p. 380–387, 2015.

34. RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 3, p. 338–356, mar. 2010.

35. JAMSHIDIAN, M. et al. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 5, p. 552–571, 26 ago. 2010.

36. VOLLHARDT, P.; SCHORE, N. Estereoisômeros. In: **Química Orgânica Estrutura e Função**. 6°. ed. Porto Alegre; São Paulo: Bookman, 2013. p. 169–214.

37. GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly (Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63–84, 2001.

38. CARVALHO, A. C. M. DE. **Síntese e Caracterização do Poli(ácido láctico) para Potencial uso Em Sistemas de Liberação Controlada de Fármacos**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

39. LIM, L.-T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 8, p. 820–852, ago. 2008.

40. GROSS, I. P. **ESTUDO DE VARIÁVEIS QUE MODIFICAM A CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DO PLA EM BLENDA PLA/PVAL E PLA-g-MA/PVAL**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2015.

41. SAEIDLOU, S. et al. Poly(lactic acid) crystallization. **Progress in Polymer**

Science, v. 37, n. 12, p. 1657–1677, dez. 2012.

42. ABE, H. et al. Morphological and Kinetic Analyses of Regime Transition for Poly [(S)-lactide] Crystal Growth. **Biomacromolecules**, v. 2, p. 1007–1014, 2001.

43. DUFRESNE, A. Thermal Properties. In: **Nanocellulose**. 1. ed. Berlim; Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2012. p. 277–320.

44. PANTANI, R. et al. Crystallization kinetics of virgin and processed poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 7, p. 1148–1159, jul. 2010.

45. ZHANG, J. et al. Crystal modifications and thermal behavior of poly(l-lactic acid) revealed by infrared spectroscopy. **Macromolecules**, v. 38, p. 8012–8021, 2005.

46. KAWAI, T. et al. Crystallization and melting behavior of poly(l-lactic acid). **Macromolecules**, v. 40, p. 9463–9469, 2007.

47. ZHANG, J. et al. Disorder to order phase transition and multiple melting behavior of poly(l-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC. **Macromolecules**, v. 41, p. 1352–1357, 2008.

48. COCCA, M. et al. Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly(l-lactic acid). **European Polymer Journal**, v. 47, p. 1073–1080, 2011.

49. PEREGO, G.; CELLA, G.; BASTIOLI, C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly (lactic acid) mechanical properties. **Journal of Applied Polymer** ..., v. 59, p. 37–43, 1996.

50. CALLISTER, W. D. J. Estruturas Polímericas. In: **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002. p. 308–326.

51. CALLISTER, W. D. J. Caracterização, Aplicações e o Processamento dos Polímeros. In: **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002. p. 327–357.

52. GRIJPMA, D. W. et al. Improvement of the mechanical properties of poly(D,L-lactide) by orientation. **Polymer International**, v. 51, n. 10, p. 845–851, out. 2002.

53. LIM, L.; SELKE, S.; TSUJI, H. Processing of Poly(lactic acid). In: **Poly (lactic acid)**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2010. p. 191–216.

54. BIGG, D. M. Effect of Copolymer Ratio on the Crystallinity and Properties of Polylactic Acid Copolymers. **Society of Plastics Engineers—Annual Technical Conference**, v. 54, n. 2, p. 2028–2039, 1996.

55. SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728–765, 13 dez. 2010.

56. DUFRESNE, A. Cellulose and potential reinforcement. In: **Nanocellulose**. 1. ed.

Berlim; Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2012. p. 1–42.

57. JOHN, M.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343–364, 8 fev. 2008.

58. MORIANA, R. et al. Correlation of chemical, structural and thermal properties of natural fibres for their sustainable exploitation. **Carbohydrate polymers**, v. 112, p. 422–31, 4 nov. 2014.

59. SERRO, M. **Cenários Ibá**. Disponível em: <www.iba.org/pt>. Acesso em: 2 maio. 2016.

60. DCI. **Produção de transformados plásticos cai 8,7%**. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br>>. Acesso em: 2 maio. 2016.

61. SCHLEMMER, D. A.; ANDREANI, L.; VALADARES, L. F. **Comunicado Técnico 10 - Biomateriais: Polímeros e Compósitos**. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1005850/1/cot1001.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2015.

62. MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941–94, jul. 2011.

63. SULLIVAN, A. C. O. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose** 4, p. 173–207, 1997.

64. MIAO, C.; HAMAD, W. Y. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. **Cellulose**, v. 20, n. 5, p. 2221–2262, 4 ago. 2013.

65. DUFRESNE, A. Preparation of cellulose nanocrystals. In: **Nanocellulose**. 1. ed. Berlin; Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2012. p. 83–124.

66. DUFRESNE, A. Preparation of microfibrillated cellulose. In: **Nanocellulose**. 1. ed. Berlin; Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2012. p. 43–81.

67. BAHETI, V. et al. Influence of noncellulosic contents on nano scale refinement of waste jute fibers for reinforcement in polylactic acid films. **Fibers and Polymers**, v. 15, n. 7, p. 1500–1506, 29 jul. 2014.

68. SOLANA, I. et al. Mechanoradical formation and its effects on birch kraft pulp during the preparation of nanofibrillated cellulose with Masuko refining. **Holzforschung**, v. 66, p. 477–483, 2012.

69. ZHU, J. Y.; SABO, R.; LUO, X. Integrated production of nano-fibrillated cellulose and cellulosic biofuel (ethanol) by enzymatic fractionation of wood fibers. **Green Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 1339, 2011.

70. NIU, K. et al. Enhanced enzymatic hydrolysis of rice straw pretreated by alkali assisted with photocatalysis technology. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 8, p. 1240–1245, ago. 2009.

71. DONG, X.; REVOL, J.; GRAY, D. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v. 5, p. 19–32, 1998.
72. MESQUITA, J. P. Nanocristais de Celulose para Preparação de Bionanocompósitos com Quitosana e Carbonos Nanoestruturados para Aplicações Tecnológicas e Ambientais. **Universidade Federal de Minas Gerais**, 2012.
73. EICHHORN, S. J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. **Soft Matter**, v. 7, n. 2, p. 303, 2011.
74. BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 13, n. 2, p. 171–180, 5 abr. 2006.
75. CAMARERO ESPINOSA, S. et al. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. **Biomacromolecules**, v. 14, n. 4, p. 1223–1230, 2013.
76. CALLISTER, W. D. J. Compósitos. In: **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 358–386.
77. SIQUEIRA, G. et al. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 6, p. 1147–1158, 16 set. 2010.
78. HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.
79. AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612–26, 2005.
80. DE SOUZA LIMA, M. M.; BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 7, p. 771–787, abr. 2004.
81. BOUFI, S.; KADDAMI, H.; DUFRESNE, A. Mechanical Performance and Transparency of Nanocellulose Reinforced Polymer Nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 299, n. 5, p. 560–568, 7 maio 2014.
82. PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11-12, p. 2535–2544, set. 2007.
83. DIDDENS, I. et al. Anisotropic elastic properties of cellulose measured using inelastic X-ray scattering. **Macromolecules**, v. 41, p. 9755–9759, 2008.
84. IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for

the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, v. 89, n. 2, p. 461–466, 14 jul. 2007.

85. RUSLI, R.; EICHHORN, S. J. Determination of the stiffness of cellulose nanowhiskers and the fiber-matrix interface in a nanocomposite using Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, p. 93, 2008.

86. MEYER, K.; LOTMAR, W. Sur l'élasticité de la cellulose. **Helv. Chim. Acta**, v. 19, p. 68–86, 1936.

87. SAKURADA, I.; NUKUSHINA, Y.; ITO, T. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions oriented polymers. **Journal of Polymer Science**, v. 57, p. 651–660, 1962.

88. TASHIRO, K.; KOBAYASHI, M. Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds. **Polymer**, v. 32, p. 1516–1526, 1991.

89. JASWON, M. A.; GILLIS, P. P.; MARK, R. E. The elastic constants of crystalline native cellulose. **Proceedings of the Royal Society**, v. 306, p. 389–412, 1968.

90. KROON-BATENBURG, L. M. J.; KROON, J.; NORTHOLT, M. G. Chain modulus and intermolecular hydrogen bonding in native and regenerated cellulose fibers. **Polymer Communications**, v. 27, p. 290–292, 1986.

91. MATSUO, M. et al. Effect of orientation distribution and crystallinity on the measurement by X-ray diffraction of the crystal lattice moduli of cellulose I and II. **Macromolecules**, v. 23, p. 3266–3275, 1990.

92. NISHINO, T.; TAKANO, K.; NAKAMAE, K. Elastic modulus of the crystalline regions of cellulose polymorphs. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 33, p. 1647–1651, 1995.

93. REILING, S.; BRICKMANN, J. Theoretical investigations on the structure and physical properties of cellulose. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 4, p. 725–743, 1995.

94. NEYERTZ, S. et al. A new all-atom force field for crystalline cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78, p. 1936–1946, 2000.

95. EICHHORN, S. J.; DAVIES, G. R. Modelling the crystalline deformation of native and regenerated cellulose. **Cellulose**, v. 13, p. 291–307, 2006.

96. IWAMOTO, S. et al. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 2571–2576, 2009.

97. BERGENSTRÄHLE, M.; BERGLUND, L. A.; MAZEAU, K. Thermal response in crystalline I β cellulose: A molecular dynamics study. **The Journal of Physical**

Chemistry B, v. 111, p. 9138–9145, 2007.

98. TANAKA, F.; IWATA, T. Estimation of the elastic modulus of cellulose crystal by molecular mechanics simulation. **Cellulose**, v. 13, p. 509–517, 2006.

99. ŠTURCOVA, A.; DAVIES, G. R.; EICHHORN, S. J. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 1055–1061, 2005.

100. MANN, J.; ROLDAN-GONZALES, L. X-ray measurements of the elastic modulus of cellulose crystals. **Polymer**, v. 3, p. 549–553, 1962.

101. GANSTER, J.; BLACKWELL, J. NpH-MD-simulations of the elastic moduli of cellulose II at room temperature. **Journal of Molecular Modeling**, v. 2, p. 278–285, 1996.

102. BRAS, J. et al. Correlation between stiffness of sheets prepared from cellulose whiskers and nanoparticles dimensions. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 211–215, fev. 2011.

103. MALLICK, P. K. Introduction. In: **Composites Engineering Handbook**. New York: Marcel Dekker, 1997. p. 1–50.

104. ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA: ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE DE MATERIAIS HÍBRIDOS. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004.

105. KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. A. Polymer nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 45, n. 24, p. 3252–3256, 15 dez. 2007.

106. MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 12, p. 791–806, 15 jun. 2014.

107. DUFRESNE, A. Processing of nanocellulose-based materials. In: **Nanocellulose**. 1. ed. Berlim; Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2012. p. 235–275.

108. DUFRESNE, A. Mechanical properties of nanocellulose-based nanocomposites. In: **Nanocellulose**. 1. ed. Berlim; Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2012. p. 321–372.

109. DUFRESNE, A. Chemical modification of nanocellulose. In: **Nanocellulose**. 1. ed. Berlim; Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2012. p. 148–191.

110. PEPONI, L. et al. Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 85, p. 1–46, nov. 2014.

111. KALIA, S. et al. Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review.

International Journal of Polymer Science, v. 2011, p. 1–35, 2011.

112. FRONE, A. N. et al. Cellulose fiber-reinforced polylactic acid. **Polymer Composites**, v. 32, n. 6, p. 976–985, 5 jun. 2011.

113. FRONE, A. N. et al. Morphology and thermal properties of PLA-cellulose nanofibers composites. **Carbohydrate polymers**, v. 91, n. 1, p. 377–84, 2 jan. 2013.

114. GONZALEZ, D.; SANTOS, V.; PARAJO, J. C. Silane-treated lignocellulosic fibers as reinforcement material in polylactic acid biocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 25, n. 8, p. 1005–1022, 7 set. 2011.

115. OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 15, p. 2776–2784, dez. 2006.

116. GOFFIN, A. et al. From interfacial ring-opening polymerization to melt processing of cellulose nanowhisker-filled polylactide-based nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 12, p. 2456–2465, 2011.

117. LECHNER, B.-D. et al. Syntheses and Crystal Structures of Novel Functionalized Lithium Silylamides $R(4-n)Si(N(Li)CH_2CH_2NR')_2)_n$ ($R = Me, Ph, R' = Me, iPr; n = 2, 3$). **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 639, n. 14, p. 2597–2603, 2013.

118. CROLL, T. I. et al. Controllable surface modification of poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA) by hydrolysis or aminolysis I: Physical, chemical, and theoretical aspects. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 463–473, 2004.

119. LAGARÓN, J. M.; LÓPEZ-RUBIO, A.; JOSÉ FABRA, M. Bio-based packaging. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 2, 2016.

120. HONG, Y. et al. Collagen-coated polylactide microspheres as chondrocyte microcarriers. **Biomaterials**, v. 26, n. 32, p. 6305–6313, 2005.

121. ANDERSON, H.; SU, C.; WATSON, J. W. Aminolysis Reactions. I. Mechanism of Aminolysis and Amidinolysis of p-Nitrophenyl Acetate in Chlorobenzene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 91, n. 2, p. 482–484, 1969.

122. SAMI, A. A. S.; SHAWALI AND SYDNEY, S.; BIECHLER, A. Aminolysis of Esters. I. Kinetics and Mechanism in Anhydrous Dioxane. **Journal of the American Chemical Society**, v. 89, n. 12, p. 3020–3026, 1967.

123. BUNNETT, J. F.; DAVIS, G. T. The Mechanism of Aminolysis of Esters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 1047, p. 665–674, 1960.

124. http://www.shinetsusilicone-global.com/catalog/pdf/SilaneCouplingAgents_e.pdf.

125. ROY, S. et al. Novel multiparametric approach to elucidate the surface amine-

silanization reaction profile on fluorescent silica nanoparticles. **Langmuir**, v. 26, n. 23, p. 18125–18134, 2010.

126. SANCHEZ-GARCIA, M. D.; LAGARON, J. M. On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid. **Cellulose**, v. 17, n. 5, p. 987–1004, 8 jul. 2010.

127. LEE, J. H.; PARK, S. H.; KIM, S. H. Preparation of cellulose nanowhiskers and their reinforcing effect in polylactide. **Macromolecular Research**, v. 21, n. 11, p. 1218–1225, 24 maio 2013.

128. CHANG, C.-P.; WANG, I.-C.; PERNG, Y.-S. Enhanced Thermal Behavior , Mechanical Properties and Uv Shielding of Polylactic Acid (Pla) Composites Reinforced With Nanocrystalline Cellulose and Filled With. **CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**, v. 47, p. 111–123, 2013.

129. PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11-12, p. 2535–2544, set. 2007.

130. BONDESON, D.; OKSMAN, K. Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites. **Composite Interfaces**, v. 14, n. 7-9, p. 617–630, jan. 2007.

131. PEI, A.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(l-lactide) (PLLA) – Crystallization and mechanical property effects. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 5, p. 815–821, maio 2010.

132. PANDEY, J. K. et al. Bio-nano reinforcement of environmentally degradable polymer matrix by cellulose whiskers from grass. **Composites Part B: Engineering**, v. 40, n. 7, p. 676–680, out. 2009.

133. LIN, N. et al. Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid). **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1834–1842, 1 fev. 2011.

134. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/AdvancedSearchPage.do> Acesso em: 28 Jul. 2015.

135. ASTM. Standard test method for tensile properties of plastics. **ASTM International. Designation: D**, v. 08, 2003.

136. ASTM. Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. **ASTM International, Designation: D 256 – 02e1**, v. 08, p. 1–20, 2002.

137. OLIVEIRA, I.; STUDART, A.; AL, E. Fundamentos de Dispersão Coloidal. In: **Dispersão e Empacotamento de Partículas**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial,

2000. p. 25–54.

138. SMOLE, M. S. et al. Electrokinetic Properties of Polypropylene-Layered Silicate Nanocomposite Fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 1276–1281, 2009.

139. SAENGDEE, P. et al. Surface modification of silicon dioxide, silicon nitride and titanium oxynitride for lactate dehydrogenase immobilization. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 67, p. 134–138, 2015.

140. ESPINO-PÉREZ, E. et al. Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 3144–3154, out. 2013.

141. LEE, J. H.; PARK, S. H.; KIM, S. H. Surface Modification Of Cellulose Nanowhiskers And Their Reinforcing Effect In Polylactide. **Macromolecular Research**, v. 22, n. 4, p. 424–430, 2014.

142. OH, S. Y. et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 15, p. 2376–2391, 2005.

143. ARAÚJO, A. I. DA S. **Thermal and UV stability of PLA nanocomposites**. [s.l.] Universidade do Minho, 2012.

144. ELAZZOUI-HAFRAOUI, S. et al. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 57–65, 2008.

145. DADBIN, S.; NAIMIAN, F.; AKHAVAN, A. Poly (Lactic Acid)/Layered Silicate Nanocomposite Films: Morphology, Mechanical Properties, And Effects Of Radiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 1, p. 142–149, 2011.

146. MEAURIO, E.; LÓPEZ-RODRÍGUEZ, N.; SARASUA, J. Infrared spectrum of poly (l-lactide): application to crystallinity studies. **Macromolecules**, v. 39, p. 9291–9301, 2006.

147. GE, Y. P. Synthesis and characterization of poly(ester amide) from renewable resources through melt polycondensation. **Express Polymer Letters**, v. 8, n. 1, p. 50–54, 2013.

148. KOPINKE, F. et al. Thermal decomposition of biodegradable polyesters -11 . Poly (lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 43, p. 329–342, 1996.

149. ALBERTSSON, A.-C.; VARMA, I. K. Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 6, p. 1466–86, 2003.

150. CANEVAROLO, S. V. Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial. In: **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1^a. ed. São Paulo: Artliber, 2007. p. 229–261.
151. COURGNEAU, C. et al. Effect of crystallization on barrier properties of formulated polylactide. **Polymer International**, v. 61, n. 2, p. 180–189, 2012.
152. SOLARSKI, S.; FERREIRA, M.; DEVAUX, E. Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11187–11192, 2005.
153. FAMBRI, L.; MIGLIARESI, C. Crystallization and Thermal Properties. In: **Poly(Lactic Acid)**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2010. p. 113–124.
154. PAN, P.; INOUE, Y. Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 7, p. 605–640, 2009.
155. PEZZIN, A.; ZAVAGLIA, C.; DUEK, E. Degradation of Poly (L-Lactic Acid) (PLLA) and Poly-p-Dioxanone (PPD) Blends Prepared by Casting: In Vitro Study. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 285–294, 2002.
156. SURYANEGARA, L.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 7-8, p. 1187–1192, 2009.
157. SHI, X. et al. Synergistic effects of nucleating agents and plasticizers on the crystallization behavior of Poly(lactic acid). **Molecules**, v. 20, n. 1, p. 1579–1593, 2015.
158. DAY, M.; NAWABY, A. V.; LIAO, X. A DSC study of the crystallization behaviour of polylactic acid and its nanocomposites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 86, n. 3, p. 623–629, 20 out. 2006.
159. YASUNIWA, M. et al. Thermal Analysis of the Double-Melting Behavior of Poly (L -lactic acid). p. 31–33, 2004.
160. SUMIGIN, D. et al. Influence of cellulose content on thermal propertie of poly(lactic) acid/cellulose and low-density polyethylene/cellulose composites. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences**, v. 61, n. 3, p. 237–244, 2012.
161. TRAN, H.; VAKKILAINNEN, E. K. **The Kraft Chemical Recovery ProcessTAPPI Kraft Recovery Course**, 2012.
162. LU, T. et al. Effect of surface modification of bamboo cellulose fibers on mechanical properties of cellulose/epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 51, p. 28–34, 2013.