

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE  
POLI(ÁCIDO LÁCTICO) COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE OBTIDOS DA  
CASCA DE ACÁCIA**

Ticiane Taflick

Tese de Doutorado

Porto Alegre, janeiro de 2017

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE  
POLI(ÁCIDO LÁCTICO) COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE OBTIDOS DA  
CASCA DE ACÁCIA**

Tese de Doutorado realizada sob a orientação da Profa. Dra.  
Sônia Marli Bohrz Nachtigall e co-orientação da Profa. Dra.  
Clara Ismeria Damiani Bica, apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a  
obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, janeiro de 2017

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.”

Albert Einstein

Dedico esta Tese aos meus pais Leonilda e Verno, que me mostraram os caminhos, que me proporcionaram as oportunidades e que me deram as mãos em todos os momentos. Ao Jean, meu amor e companheiro de todas as horas, que me deu suporte e que me incentiva sempre. Ao meu filho Murilo, que me ensina todos os dias o verdadeiro sentido da vida. Ao meu enteado Leonardo, um menino maravilhoso. A todos meus amigos verdadeiros.

## AGRADECIMENTOS

---

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da UFRGS pela possibilidade de execução deste trabalho.

Ao Instituto Federal Sul-Rio-Grandense (IFSul), campus Sapucaia do Sul, pela oportunidade de me dedicar exclusivamente ao Doutorado. Aos colegas e amigos da instituição que me apoiaram.

À Prof. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall, meu agradecimento especial pela orientação, pelo apoio, pela compreensão e pela amizade que permanecerá para sempre. Um exemplo de profissional que quero seguir.

À Prof. Dra. Clara Ismeria Bica, o meu agradecimento pela co-orientação, amizade e apoio na execução deste trabalho.

Às professoras integrantes da banca de Defesa de Tese, Dra. Carmen Iara Walter Calcagno, Dra. Nara Regina de Souza Basso, Dra. Naira Maria Balzaretto e Dra. Rosane Michele Duarte Soares, que dividiram comigo esse momento tão importante e que fizeram valiosas contribuições.

Aos amigos de toda vida e aos amigos que fiz durante esses anos de UFRGS, em especial aos colegas dos laboratórios LPA e LINDIM, do Instituto de Química, pessoas queridas que sempre estiveram dispostas a ajudar.

Aos colegas e amigos Simone Leal Rosa e Noor Rehman, um agradecimento especial por compartilharem comigo seu conhecimento, por sempre me ajudarem e por tornarem-se meus amigos.

Aos bolsistas da Iniciação Científica que me ajudaram muito, desde o início do trabalho. Em especial à Camila F. L. Rodrigues e à Luana A. Schwendler, que permaneceram por mais tempo realizando o trabalho.

A todos professores da UFRGS, que contribuíram de forma direta ou indireta, que me ensinaram e me deram sugestões. Em especial aos professores que participaram da banca de qualificação e da tese.

A toda minha família.

## LISTA DE TRABALHOS GERADOS

---

---

### ARTIGOS PUBLICADOS

Taflick, T.; Maich, E.G.; Ferreira, L.D.; Bica, C.I.D.; Rodrigues, S.R.S.; Nachtigall, S.M.B.; Acacia bark residues as filler in polypropylene composites *Polímeros* **2015** 25(3), 289.

Taflick, T.; Schwendler, L.A.; Rosa, S.M.L.; Bica, C.I.D.; Nachtigall, S.M.B.; Cellulose nanocrystals from acácia bark – Influence of solvent extraction *International Journal of Biological Macromolecules*, publicado *on line* em 14/03/2017. DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.03.076>

### CONFERÊNCIAS, SIMPÓSIOS E CONGRESSOS

Taflick, T.; Bica, C.I.D.; Nachtigall, S.M.B.; Rosa, S.M.L.; Rodrigues, C.L.F.; Casca de acácia como matéria-prima para obtenção de celulose, 1º Seminário de Tecnologia do IFSul, Sapucaia do Sul, RS, 2011.

Taflick, T.; Bica, C.I.D.; Nachtigall, S.M.B.; Rosa, S.M.L.; Rodrigues, C.L.F.; Isolamento e caracterização de celulose a partir da casca de acácia, 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, SP, 2011.

Miranda, M.I.G.; Taflick, T.; Rosa, S.M.L.; Rehman, N.; Seefeldt, A.T.; Martins, V.; Nachtigall, S.M.B.; Bica, C.I.D.; Eco-friendly extraction of cellulose from biorenewable sources, 45th ABTCP International Pulp and Paper Congress and VII IberoAmerican Congress on Pulp and Paper Research, São Paulo, SP, 2012.

Taflick, T.; Schwendler, L.A.; Rosa, S.M.L.; Rehman, N.; Bica, C.I.D.; Nachtigall, S.M.B.; Os extrativos influem na obtenção de nanocristais de celulose de acácia-negra?, 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis, 2013.

Taflick, T.; Bica, C.I.D.; Nachtigall, S.M.B.; Preparação e adição de organogel de nanocelulose a uma matriz de poli (ácido láctico), XIV Latin American Symposium on Polymers and XII Ibero American Congress on Polymers, Porto de Galinhas, PE, 2014.

Taflick, T.; Rosa, S.M.L.; Bica, C.I.D.; Nachtigall, S.M.B.; Modificação e uso de nanocristais de celulose em compósitos com PLA, 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, Natal, RN, 2015.

Taflick, T.; Rosa, S.M.L.; Bica, C.I.D.; Nachtigall, S.M.B.; Nanocristais de celulose modificados por acetilação, I Encontro Multidisciplinar em Ciência dos Materiais do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2016.

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>xii</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>xv</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>xvii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xix</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xx</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....</b>	<b>3</b>
2.1.1 Celulose.....	3
2.1.2 Hemicelulose, lignina e extrativos.....	5
<b>2.2 ISOLAMENTO DA CELULOSE.....</b>	<b>6</b>
<b>2.3 NANOCELULOSE.....</b>	<b>7</b>
2.3.1 Nanocristais de Celulose (NCC).....	8
2.3.2 Isolamento dos Nanocristais de Celulose.....	9
<b>2.4 ACÁCIA-NEGRA.....</b>	<b>10</b>
<b>2.5 POLI (ÁCIDO LÁCTICO) – PLA.....</b>	<b>11</b>
<b>2.6 NANOCOMPÓSITOS DE PLA COM NCC.....</b>	<b>12</b>
2.6.1 Modificação de superfície dos NCC.....	15
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>21</b>
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>22</b>

<b>4.1 MATERIAIS.....</b>	<b>22</b>
<b>4.2 ISOLAMENTO DA CELULOSE.....</b>	<b>22</b>
<b>4.3 ISOLAMENTO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE (NCC).....</b>	<b>23</b>
<b>4.4 PREPARAÇÃO DO ORGANOGEL DE NANOCELULOSE.....</b>	<b>24</b>
<b>4.5 MODIFICAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE.....</b>	<b>25</b>
4.5.1 Silanização.....	25
4.5.2 Alcalinização.....	25
4.5.3 Acetilação.....	25
<b>4.6 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....</b>	<b>26</b>
4.6.1 Preparação de nanocompósitos de PLA com organogel de nanocelulose.....	26
4.6.4 Preparação dos Nanocompósitos de PLA com NCCac.....	26
<b>4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....</b>	<b>28</b>
4.7.1 Composição da casca de acácia esgotada.....	28
4.7.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho (ATR-FTIR).....	29
4.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	29
4.7.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	29
4.7.5 Difração de raios-X (DRX).....	29
4.7.6 Análise termogravimétrica (TGA).....	30
4.7.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	30
4.7.8 Calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC).....	31
4.7.9 Espalhamento de Luz (LS).....	31
4.7.10 Análises termo-dinamicomecânicas (DMA).....	32

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>33</b>
<b>5.1 COMPOSIÇÃO DA CASCA DE ACÁCIA ESGOTADA.....</b>	<b>33</b>
<b>5.2 ISOLAMENTO DA CELULOSE.....</b>	<b>34</b>
5.2.1 Análises por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (ATR-FTIR).....	34
5.2.2 Análise Morfológica.....	36
5.2.3 Análise da cristalinidade por Difração de Raios-X (DRX).....	40
5.2.4 Análise Térmica por Termogravimetria.....	41
5.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada (MDSC).....	43
<b>5.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE</b>	<b>45</b>
<b>CELULOSE.....</b>	
5.3.1 Espalhamento de Luz (LS).....	45
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	48
5.3.3 Análise Térmica.....	49
<b>5.4 MODIFICAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE.....</b>	<b>50</b>
<b>5.5 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE</b>	
<b>PLA COM NCC.....</b>	<b>54</b>
5.5.1 Nanocompósitos de PLA com NCCpH3 liofilizados.....	54
5.5.2 Nanocompósitos de PLA com organogel de NCCpH3.....	54
5.5.3 Nanocompósitos de PLA com organogel de NCCSi.....	62
5.5.4 Nanocompósitos de PLA com organogel de NCCSDS.....	66
5.5.5 Nanocompósitos de PLA com NCCac.....	71
5.5.6 Comparação dos nanocompósitos de PLA com 5% de NCC.....	77
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>83</b>
<b>7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>85</b>

**8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....**

**86**

## LISTA DE FIGURAS

---

---

Figura 1. Representação esquemática da molécula de celulose.....	4
Figura 2. Detalhes da estrutura de uma fibra celulósica.....	4
Figura 3. Estruturas químicas: (a) L-ácido láctico; (b) D-ácido láctico; (c) poli (L-ácido láctico); (d) poli (D-ácido láctico).....	12
Figura 4. Representação química do SDS.....	17
Figura 5. Esquema do isolamento dos NCC.....	23
Figura 6. Fluxograma de obtenção dos NCC.....	24
Figura 7. Esquema de preparação dos nanocompósitos.....	27
Figura 8. Espectros ATR-FTIR da casca de acácia (a) bruta, (b) após extração com Soxhlet, (c) após polpação (d) após branqueamento 1, (e) após branqueamento 2 - CCS e (f) após branqueamento 2 - CSS.....	35
Figura 9. Imagens da casca de acácia (a) bruta, (b) moída, (c) após branqueamento 1 (B1-CS), (d) após branqueamento 2 (CCS) e (e) após branqueamento 2 (CSS).....	36
Figura 10. Imagens de MEV das amostras de casca de acácia moída (a e b) e após extração com solvente (c).....	37
Figura 11. Imagens de MEV da casca de acácia após (a) polpação, NaOH-CS, (b) polpação, NaOH-SS, (c) branqueamento 1, B1-CS, (d) branqueamento 1, B1-SS, (e,f) CCS, (g,h) CSS.....	39
Figura 12. Difratoogramas de raios-X da CCS e da CSS.....	40
Figura 13. Curvas de degradação térmica dos produtos das diferentes etapas de isolamento da celulose: a) TG; b) DTG; c) DTG ampliada.....	42

Figura 14. Curvas de MDSC da CCS e CSS.....	44
Figura 15. Intensidade da luz espalhada para amostras de NCCS em diferentes tempos de hidrólise: 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos em geometrias de espalhamento VH (despolarizada) e VV (polarizada).....	46
Figura 16. Efeito do tempo de hidrólise na distribuição do tempo de relaxação $[A(\tau)]$ para NCCS e NCSS.....	47
Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os nanocristais preparados com 30 minutos de hidrólise: (a) NCCS; (b) NCSS.....	48
Figura 18. Termogramas obtidos para NCCS e NCSS.....	49
Figura 19. Etapas da obtenção do organogel: (a) NCC em suspensão aquosa; (b) NCC em suspensão aquosa + acetona; (c) organogel com acetona + água; (d) organogel de NCC....	50
Figura 20. Espectro de ATR-FTIR dos NCCpH3 e NCCac.....	51
Figura 21. Suspensões em acetona: a) NCCpH3; b) NCCac.....	52
Figura 22. Curvas de degradação térmica: (a) TG e (b) DTG dos nanocristais de celulose.	53
Figura 23. Organogel após imersão no PLA e evaporação do solvente.....	55
Figura 24. Filmes de (a) PLA e (b) PLA5NCCpH3 antes da prensagem.....	55
Figura 25. Filmes de (a) PLA puro, (b) PLA2,5NCCpH3, (c) PLA5NCCpH3, (d) PLA7,5NCCpH3 e (e) PLA10NCCpH3.....	56
Figura 26. Curvas de DSC (primeiro ciclo de aquecimento) para os nanocompósitos de PLA com NCCpH3.....	57
Figura 27. Curvas de perda de massa do PLA e dos nanocompósitos com NCCpH3, sob nitrogênio.....	59
Figura 28. Módulo de armazenamento em função da temperatura para o PLA e os nanocompósitos PLA/ NCCpH3 preparados por <i>film casting</i> .....	60

Figura 29. Resultados dos testes de tração para os nanocompósitos PLA/NCCpH3: a) curvas tensão x deformação; b) módulo de Young.....	62
Figura 30. Amostra após prensagem do nanocompósito PLA5NCCSi.....	63
Figura 31. Curvas de DSC (primeiro ciclo de aquecimento) para os nanocompósitos de PLA com NCCSi.....	63
Figura 32. Curvas de decomposição térmica (TG) dos nanocompósitos de PLA/NCCSi.....	64
Figura 33. Nanocompósitos de PLA5NCC5SDS (com ajuste de pH dos NCC).....	66
Figura 34. Curvas de DSC (primeiro ciclo de aquecimento): (a) blendas PLA+SDS; (b) nanocompósitos PLANCCSDS.....	67
Figura 35. Curvas de degradação térmica (TG): (a) blendas PLA+SDS; (b) nanocompósitos PLANCCSDS.....	70
Figura 36. Curva de DSC (primeiro aquecimento) para os nanocompósitos PLANCCac...	72
Figura 37. Módulo de armazenamento em função da temperatura dos nanocompósitos PLA/NCCac.....	74
Figura 38 – Resultados dos testes de tração para os nanocompósitos PLA/NCCac: (a) curvas tensão x deformação; (b) módulo de Young.....	76
Figura 39 – Curvas de DSC (primeiro aquecimento) dos nanocompósitos de PLA com NCC.....	77
Figura 40 – Comparação das curvas de degradação térmica: (a) TG e (b) DTG dos nanocompósitos.....	79
Figura 41 – Comparação do módulo de armazenamento em função da temperatura para os nanocompósitos com 5% de NCC.....	80
Figura 42 – Filmes dos nanocompósitos obtidos por prensagem.....	82

## LISTA DE TABELAS

---

---

Tabela 1- Composição dos nanocompósitos.....	28
Tabela 2. Composição química da casca de acácia.....	34
Tabela 3. Valores encontrados na DTG para as diferentes etapas de isolamento de celulose.....	43
Tabela 4 – Dimensões médias dos nanocristais de celulose obtidos com 30 minutos de hidrólise.....	48
Tabela 5 – Dados calorimétricos relativos aos nanocompósitos de PLA com NCCpH3.....	57
Tabela 6 – Dados termogravimétricos relativos aos nanocompósitos de PLA/NCCpH3	59
Tabela 7 – Temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos PLA/NCCpH3.....	61
Tabela 8 – Dados calorimétricos relativos aos nanocompósitos de PLA com NCC silanizados.....	64
Tabela 9 – Dados termogravimétricos obtidos a partir das curvas de TGA dos nanocompósitos com PLA/NCCSi.....	65
Tabela 10 - Dados calorimétricos relativos às blendas e nanocompósitos contendo SDS.....	68
Tabela 11 – Dados termogravimétricos obtidos a partir das curvas de TGA para os nanocompósitos com SDS.....	71
Tabela 12 – Dados calorimétricos relativos aos nanocompósitos de PLA com NCCac.....	73
Tabela 13 – Dados termogravimétricos relativos aos nanocompósitos PLA/NCCac.....	73
Tabela 14 – Valores do módulo de armazenamento na temperatura ambiente e Tg para	

os nanocompósitos PLA/NCCac.....	75
Tabela 15 – Comparação dos dados calorimétricos relativos aos nanocompósitos de PLA com 5% de NCC.....	78
Tabela 16 – Dados termogravimétricos obtidos a partir das curvas de TGA dos nanocompósitos.....	80
Tabela 17 – Comparação do módulo de armazenamento na temperatura ambiente para os nanocompósitos com 5% de NCC com diferentes modificações.....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

- $\Delta H_{cc}$ : entalpia de cristalização a frio
- $\Delta H_m$ : entalpia de fusão
- $\Delta H_m^0$ : entalpia de fusão a 100% de cristalinidade (teórico)
- Å: ângstrom
- Acácia-CS: casca de acácia após extração por solventes
- APS: 3-aminopropiltriétoxisilano
- ATR-FTIR: espectroscopia no infravermelho por reflexão total atenuada
- B1-CS: casca de acácia após Branqueamento 1, com extração por solventes
- B1-SS: casca de acácia após Branqueamento 1, sem extração por solventes
- CAB: acetato-butilato de celulose
- CCS: celulose obtida da casca de acácia com extração por solventes
- CSS: celulose obtida da casca de acácia sem extração por solventes
- DMA: análise térmica dinâmico-mecânica
- DP: grau de polimerização
- DRX: difração de raios X
- DSC: calorimetria exploratória diferencial
- E': módulo de armazenamento
- FDA: Food and Drug Administration
- GRAS: Generally Recognized as Safe
- IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada
- L/D: razão largura/diâmetro
- LS: espalhamento de luz
- MDSC: calorimetria exploratória diferencial modulada
- MET: microscopia eletrônica de transmissão
- MEV: microscopia eletrônica de varredura
- MPS: metacriloxipropil-trietoxisilano
- NaOH-CS: casca de acácia após polpação, com extração por solventes
- NaOH-SS: casca de acácia após polpação, sem extração por solventes
- NCC: nanocristais de celulose
- NCCac: nanocristais de celulose acetilados

NCCpH3: nanocristais de celulose sem tratamento posterior  
NCCpH9: NCCpH3 após alcalinização com NaOH  
NCCS: nanocristais de celulose obtidos com extração por solventes  
NCCSDS: nanocristais de celulose tratados com surfactante SDS  
NCCSi: nanocristais de celulose após tratamento com silano  
NCSS: nanocristais de celulose obtidos sem extração por solventes  
NFC: nanofibrilas de celulose  
PET: poli (tereftalato de etileno)  
PLA: poli (ácido láctico)  
PLANCCSDS: nanocompósito de PLA + NCCSDS  
PLASi: PLA processado com vinil-trietoxi-silano  
PP: polipropileno  
PS: poliestireno  
PVA: acetato de polivinila  
PVOH: álcool polivinílico  
SDS: surfactante dodecilsulfato de sódio  
TAED: tetra-acetileno-diamina  
 $T_{cc}$ : temperatura de cristalização a frio (*cold crystallization*)  
TCF: *totally chlorine free*  
TEMPO: 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina-N-oxi  
Tg: temperatura de transição vítrea  
TGA: análise termogravimétrica  
Tm: temperatura de fusão  
VH: luz incidente polarizada verticalmente e luz dispersa polarizada horizontalmente em relação ao plano de dispersão  
VTES: viniltriétoxisilano  
VTMO: viniltrimetoxisilano  
VV: luz incidente polarizada verticalmente e luz dispersa polarizada verticalmente em relação ao plano de dispersão  
 $X_c$ : grau de cristalinidade

O isolamento de nanocristais de celulose a partir de diferentes materiais lignocelulósicos tem despertado grande interesse nas pesquisas acadêmicas e tecnológicas, considerando as excelentes propriedades mecânicas desses materiais. A elevada disponibilidade de fibras lignocelulósicas, somada à necessidade da utilização de fontes renováveis para a produção de novos materiais, abre uma grande oportunidade para avanços tecnológicos que agreguem valor aos produtos da agroindústria. Neste trabalho, a fonte de obtenção de nanocristais de celulose foi o resíduo industrial da casca de acácia-negra (após o processo industrial de extração de taninos), com a importante finalidade de agregar valor a este resíduo, que é normalmente utilizado como biomassa em caldeiras. Os nanocristais de celulose obtidos foram utilizados como nanocarga no poli (ácido láctico) visando à obtenção de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis. O isolamento da celulose foi feito seguindo um procedimento não agressivo ao meio ambiente. A utilização da etapa de extração com solventes foi avaliada, uma vez que é uma etapa onerosa e que gera muitos resíduos. Verificou-se que ela foi importante no isolamento da celulose, levando à obtenção de estruturas mais dispersas. Porém, essa etapa mostrou-se irrelevante para a obtenção dos nanocristais de celulose, que apresentaram sempre propriedades semelhantes. Os nanocristais de celulose foram dispersos em uma matriz de poli(ácido láctico), observando a influência do método de preparação e da adição de modificadores de superfície nas propriedades dos produtos. Os nanocompósitos preparados com nanocristais de celulose acetilados apresentaram as melhores propriedades térmicas e mecânicas, permitindo a obtenção de filmes homogêneos e transparentes, com boas possibilidades para uso em embalagens biodegradáveis.

The isolation of cellulose nanocrystals from different lignocellulosic materials has increased the interest in academic and technological research, considering the excellent mechanical properties of these materials. The high availability of the lignocellulosic fibers and the need for using renewable sources for the production of new materials open big opportunities for technological advances that can add value to the agroindustry products. In this work, cellulose nanocrystals were isolated from the exhausted acacia bark (after the industrial process of extracting tannins) with the objective of adding value to this residue that is usually burned in furnaces. The isolated nanocrystals were used as fillers in a poly (lactic acid) matrix to obtain biodegradable polymer nanocomposites. The cellulose isolation was performed following a procedure friendly to the environment. The use of a solvent extraction step was evaluated since it is a costly step that generates lots of residues. It was verified that this step was important to cellulose isolation, giving more dispersed structures. However, the solvent extraction step was irrelevant to the preparation of cellulose nanocrystals which showed always similar properties. The cellulose nanocrystals were dispersed in a poly (lactic acid) matrix, observing the influence of the preparation method and of the addition of surface modifiers on the properties of the products. Nanocomposites prepared with acetylated cellulose nanocrystals showed the best thermal and mechanical properties, allowing the preparation of homogeneous and transparent films, with good possibilities of using as biodegradable packing materials.

# 1. INTRODUÇÃO

---

Nos últimos anos, tem aumentado o interesse no desenvolvimento de novos materiais que sejam menos nocivos ao meio ambiente, sustentáveis e que apresentem potencial uso em nanotecnologia. A celulose é o polímero natural mais abundante na face da Terra, por isso é considerada como uma matéria-prima inesgotável para a geração de produtos ecologicamente “corretos” e biocompatíveis<sup>1</sup>. Assim, novos materiais à base de celulose têm sido constantemente desenvolvidos.

O isolamento de nanocristais de celulose (NCC) a partir de diferentes fontes celulósicas e sua utilização como reforço em materiais poliméricos tem permitido a preparação de nanocompósitos, os quais atendem a essa demanda por materiais sustentáveis, permitindo, ao mesmo tempo, a obtenção de novas e boas propriedades. Em sua forma isolada, os NCC apresentam altos níveis de resistência e rigidez<sup>2</sup>, podendo ser obtidos submetendo a celulose à hidrólise ácida, hidrólise enzimática e/ou tratamento mecânico<sup>3</sup>. Pesquisas recentes estão focadas na utilização de florestas ou resíduos industriais e agrícolas como fontes de NCC devido à sua abundância, baixo custo econômico e energético, além de permitir a redução de resíduos<sup>1</sup>. Nesse contexto, a casca de acácia esgotada (resíduo do processo industrial de extração de tanino) de *Acacia mearnsii* (acácia-negra) apresenta-se como uma alternativa interessante para o isolamento de celulose e NCC. Como este resíduo apresenta baixo valor comercial, sua utilização na obtenção de nanocristais de celulose pode agregar valor e torná-lo economicamente interessante, podendo ser utilizado como carga em polímeros, na obtenção de nanocompósitos.

Entre as matrizes poliméricas biodegradáveis obtidas de fontes renováveis o poli(ácido láctico) – PLA desperta um interesse muito grande, devido à sua boa resistência mecânica e fácil processabilidade em comparação a outros biopolímeros<sup>4</sup>. Porém, devido à sua fragilidade na temperatura ambiente e sua baixa temperatura de deformação térmica, o uso de reforços para a maioria das aplicações é necessário.

Devido à natureza altamente hidrofílica da celulose<sup>5</sup>, um dos desafios para o uso dos NCC na preparação de nanocompósitos é a remoção da água das suspensões nas quais são isolados. Os NCC apresentam grande tendência à aglomeração através da formação de ligações de hidrogênio<sup>5</sup>. Outro desafio é a incorporação dessas nanocargas em polímeros hidrofóbicos, como é o caso do PLA. Tratamentos de superfície dos NCC têm sido

considerados imprescindíveis para sua compatibilização e dispersão em certas matrizes poliméricas.

Neste trabalho serão descritas as etapas de obtenção dos NCC a partir do resíduo industrial de casca de acácia-negra. Os NCC serão caracterizados e posteriormente dispersos em uma matriz de PLA, utilizando diversas metodologias que incluem processos de silanização, adição de surfactantes, preparação de organogel e acetilação. Os produtos obtidos serão analisados quanto à sua morfologia, propriedades térmicas e mecânicas.

Então, os principais desafios do trabalho estão relacionados ao isolamento dos nanocristais de celulose a partir de um resíduo industrial, à remoção de água da carga e à dispersão e compatibilização dessa carga com a matriz de PLA.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Este capítulo apresenta inicialmente informações a respeito das matérias-primas utilizadas no trabalho, discutindo aspectos como fontes de obtenção, composição química e principais características. Com relação aos nanocristais de celulose são apresentadas as metodologias usadas para seu isolamento a partir de materiais lignocelulósicos. Na sequência, é feita uma revisão nos trabalhos da literatura relacionados com a preparação de nanocompósitos de PLA com nanocristais de celulose.

### 2.1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Materiais lignocelulósicos são recursos naturais, renováveis, prontamente disponíveis, ambientalmente corretos, biodegradáveis e de baixo custo, com boas propriedades e importância significativa para o setor industrial. Em comparação com materiais sintéticos, podem ser citadas outras vantagens importantes no uso de materiais lignocelulósicos como carga: (a) grande variedade de fontes ao redor do mundo: florestas, agricultura, resíduos industriais; (b) baixa densidade e custo; (c) alta resistência e módulo específicos; (d) reatividade: suas superfícies podem ser facilmente modificadas e funcionalizadas utilizando diferentes grupos reativos; (e) alta aplicabilidade em compósitos e/ou nanocompósitos; e (f) reciclabilidade<sup>6</sup>.

A estrutura lignocelulósica das plantas pode ser considerada como um bionanocompósito que resulta de uma interação entre os domínios em escala nanométrica de celulose, hemicelulose e lignina. As plantas lenhosas típicas são constituídas de 40-50% de celulose, 20-30% de hemicelulose e 20-28% de lignina<sup>7</sup>. As fibras lignocelulósicas também contêm uma pequena quantidade de extrativos, que varia entre 2% a 5% na madeira<sup>8</sup>, mas pode chegar a 15% dependendo da fonte.

#### 2.1.1 Celulose

A celulose é um dos polímeros naturais mais importantes produzidos na biosfera e considera-se o polímero renovável mais abundante na crosta terrestre. Sua produção anual é estimada em mais de  $7,5 \times 10^{10}$  toneladas<sup>9</sup>. É o principal componente estrutural das paredes celulares de plantas e também é sintetizada por algas, tunicados e certos tipos de bactérias<sup>3</sup>. A

fonte de matéria-prima mais importante de celulose é a madeira, que é constituída por cerca de 50% de celulose<sup>1</sup>.

Desde seu isolamento por Payen<sup>10</sup>, em 1838, os aspectos físicos e químicos da celulose têm sido intensamente estudados. Hoje, sua estrutura hierárquica única já não tem nenhum segredo. Independentemente da sua fonte, a celulose é composta por uma cadeia linear homopolissacarídica composta de unidades de  $\beta$ -D-glucopiranosose unidas por ligações  $\beta$ -(1-4) glicosídicas. A unidade de repetição é um dímero de glicose, conhecido como celobiose. Cada monômero possui três grupos hidroxila, conferindo um caráter predominantemente hidrofílico à celulose e permitindo a ocorrência de fortes interações de hidrogênio, que estabilizam seus arranjos cristalinos resultando em um polímero rígido<sup>1</sup>. A Figura 1 representa a unidade de repetição da celulose.

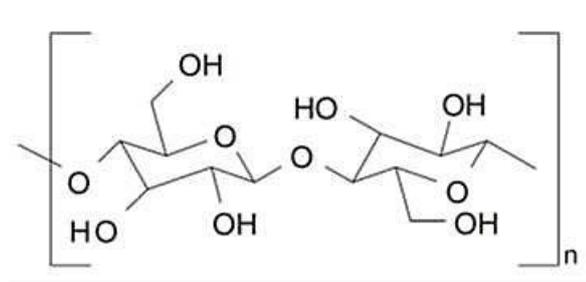


Figura 1. Representação esquemática da molécula de celulose<sup>11</sup>.

De acordo com Habibi e colaboradores<sup>12</sup>, as moléculas individuais de celulose são reunidas em unidades maiores chamadas de fibrilas ou microfibrilas elementares, que são empacotadas em unidades maiores chamadas celulose macrofibrilada que por sua vez, formam as fibras, como pode ser visto na Figura 2.

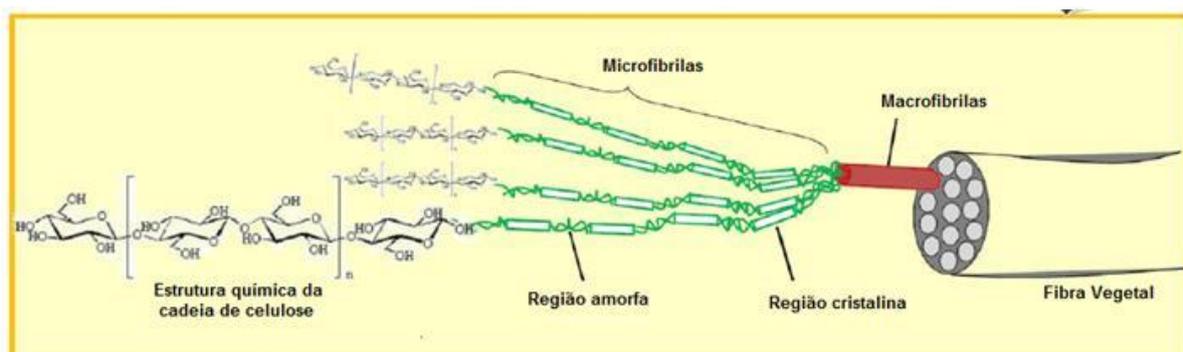


Figura 2. Detalhes da estrutura de uma fibra celulósica. Adaptada de Lavoine<sup>13</sup>.

Dentro das microfibrilas de celulose há regiões onde as cadeias de celulose estão dispostas em uma estrutura altamente ordenada – cristalina, e há regiões que são desordenadas – amorfas<sup>2</sup>. O isolamento das regiões cristalinas, e, conseqüentemente, a redução do diâmetro das microfibrilas de celulose para diâmetros de escala nanométrica causa um aumento nas propriedades do material, como módulo, razão de aspecto, e área superficial da celulose<sup>14</sup>. Essas regiões altamente cristalinas isoladas, são chamadas de nanocristais de celulose (NCC).

Um importante campo de aplicação para a celulose é como reforço em compósitos poliméricos. No entanto, alguns inconvenientes, tais como a incompatibilidade com matrizes hidrofóbicas, a tendência para formar agregados durante o processamento e a natureza hidrofílica da celulose, reduzem grandemente o potencial das fibras naturais. Além disso, as propriedades das fibras celulósicas são fortemente influenciadas pela sua origem, isto é, pela parte da planta de onde são obtidas (caules, folhas, etc.) e pelo tipo de planta de onde são extraídas<sup>15</sup>.

### **2.1.2 Hemicelulose, lignina e extrativos**

Além da celulose, a hemicelulose, a lignina e os extrativos fazem parte dos componentes principais de materiais lignocelulósicos.

O termo hemicelulose é usado para polissacarídeos que ocorrem normalmente associados à celulose nas paredes celulares, consistindo de cadeias curtas, altamente ramificadas de açúcares com um baixo grau de polimerização (DP=200)<sup>16</sup>. A hemicelulose contém moléculas de açúcares com cinco átomos de carbonos (normalmente D-xilose e L-arabinose), seis átomos de carbonos (D-galactose, D-glucose e D-manose) e ácido urônico. A natureza ramificada da hemicelulose a torna amorfa e relativamente fácil de hidrolisar quando comparada com a celulose<sup>17</sup>.

A lignina é a substância aromática mais abundante da Terra. Está presente na parede celular das plantas, conferindo suporte estrutural, impermeabilidade e resistência contra ataques microbianos e estresse oxidativo<sup>18</sup>. É o principal componente não-carboidrato das fibras vegetais e, assim como a hemicelulose, é um polímero amorfo que apresenta estrutura variável dependendo da fonte de biomassa<sup>19</sup>. A lignina apresenta uma estrutura tridimensional altamente reticulada composta por três tipos de fenóis substituídos, com um grande número de grupos funcionais presentes.

Quimicamente, os extrativos na madeira são componentes de baixa massa molecular que incluem uma grande variedade de substâncias, tais como flavonóides, taninos, sais

inorgânicos, gorduras, ceras, alcalóides, proteínas, compostos fenólicos simples e complexos, açúcares simples, pectinas, mucilagens, gomas, terpenos, amido, glicosídeos e óleos essenciais<sup>20</sup>. Os extrativos da madeira solúveis em água consistem principalmente de sais orgânicos, açúcares, alguns polissacarídeos e substâncias fenólicas<sup>21</sup>. A composição e a quantidade de extrativos dependem de fatores como espécie de origem, idade e localização na planta<sup>20</sup>. A casca é a parte da planta onde as substâncias solúveis estão mais presentes<sup>21</sup>.

## 2.2 ISOLAMENTO DA CELULOSE

A obtenção da celulose, a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas, envolve uma série de processos, que pode iniciar com a etapa de extração de compostos solúveis com solventes, em que é utilizada uma sequência de solventes de diferentes polaridades ou uma mistura de solventes<sup>22-24</sup>. Esta é uma etapa demorada e de alto custo.

A seguir, lignina e hemicelulose são removidas seletivamente da fibra através do método conhecido como polpação. O processo mais comumente usado envolve o aquecimento da matéria-prima com soluções alcalinas. Em geral, após essa etapa, a polpa de celulose obtida apresenta coloração escura, sendo necessária a utilização de processos de branqueamento para atingir maiores níveis de alvura, sem que haja perda das propriedades físico-mecânicas<sup>25</sup>. Os principais agentes utilizados para branqueamento de celulose são os derivados de cloro (cloro, dióxido de cloro e hipoclorito de sódio), normalmente numa série de passos, dependendo do grau desejado de brancura. O principal inconveniente destes processos é a formação de compostos orgânicos tóxicos, principalmente dioxinas, que causam muitos danos ao meio ambiente. Devido a isso, alternativas livres de cloro denominadas TCF (*Total Chlorine Free*) têm sido desenvolvidas a fim de reduzir os impactos ambientais gerados. Dentre elas estão o uso de perácidos, peróxido de hidrogênio e ozônio<sup>26</sup>. O uso de tetra-acetileno-diamina (TAED) como agente de branqueamento foi proposto por Sun e colaboradores<sup>27</sup>. Esses pesquisadores propuseram um método de polpação do bagaço da cana-de-açúcar com hidróxido de sódio e branqueamento da polpa com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, utilizando TAED como ativador. Ainda com este mesmo método, isolaram celulose a partir da palha de trigo. Em trabalhos desenvolvidos por Rosa (2012)<sup>22</sup> e Rehman (2014)<sup>23</sup> também foi utilizado TAED para branqueamento da celulose de casca de arroz e da polpa de celulose obtida da palha de milho com bons resultados.

Dependendo das condições, após o branqueamento a fibra pode conter ainda alguns traços de hemicelulose e lignina. O uso simultâneo de ácido acético e ácido nítrico torna a separação seletiva da celulose/hemicelulose/lignina mais eficaz<sup>27</sup>.

Uma vez isolada a celulose da planta, nanopartículas de celulose (nanocelulose) podem ser obtidas.

## 2.3 NANOCELULOSE

O termo “nano” é uma indicação de unidade de medida, igual a um bilionésimo de um metro ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ) ou aproximadamente a distância ocupada por cerca de 5 a 10 átomos<sup>28</sup>. O termo nanocelulose geralmente se refere aos materiais celulósicos em que pelo menos uma das dimensões da fibra está em escala nanométrica. Em geral, nanoceluloses derivadas de fontes vegetais podem ser classificadas em duas principais categorias com base em suas dimensões, aplicações e métodos de preparação: nanofibrilas de celulose (NFC) e nanocristais de celulose (NCC)<sup>29</sup>. Enquanto que as nanofibrilas de celulose apresentam diâmetros que variam de 5-70 nm e comprimento variando de 100 nm a vários micrometros<sup>30</sup>, os nanocristais geralmente têm diâmetro menor e comprimento que varia entre 100 e 200 nm<sup>12</sup>.

Existem várias abordagens para isolar nanoestruturas de celulose. As três abordagens básicas de separação são o tratamento mecânico, a hidrólise ácida e a hidrólise enzimática. Essas abordagens podem ser utilizadas separadamente, embora na prática para obter a morfologia de nanoestrutura desejada vários desses métodos são utilizados em sequência ou em combinação<sup>2</sup>.

Por hidrólise ácida é possível a obtenção dos NCC, enquanto que por processos mecânicos são obtidas as NFC<sup>29</sup>. Suas diferenças estão na forma e tamanho. A diferença mais notável entre esses dois tipos de materiais está no fato de que os NCC são pequenas estruturas formadas majoritariamente por domínios cristalinos de celulose, enquanto que as nanofibrilas apresentam os domínios amorfos de celulose ligando esses domínios cristalinos, formando longos fios de celulose<sup>1</sup>.

Atenção especial será dada aos nanocristais de celulose, que serão as nanopartículas utilizadas neste trabalho.

### 2.3.1 Nanocristais de celulose (NCC)

Além de boas propriedades físicas, a uniformidade é uma característica importante para que materiais celulósicos sejam utilizados em materiais de engenharia com novas propriedades e funções. Tais características são exibidas pelos NCC, que são constituintes elementares da celulose, e assim se configuram como materiais úteis no desenvolvimento da tecnologia de compósitos poliméricos. Os NCC contém um pequeno número de defeitos e, portanto, seu módulo de Young é extraordinário (140-220 GPa)<sup>31</sup>, sendo potencialmente mais fortes que o Kevlar (88 GPa)<sup>32</sup>. Os NCC também têm outras boas propriedades, tais como baixa densidade, elevada razão de aspecto, área superficial elevada e propriedades superficiais facilmente modificáveis devido aos grupos laterais OH reativos. Além disso, são materiais facilmente biodegradáveis. Sua biodegradabilidade em meio aquoso foi recentemente avaliada e foi constatado que os NCC degradam mais rapidamente do que a própria celulose macroscópica e muito mais do que fulerenos e nanotubos de carbono, que sequer apresentam biodegradabilidade<sup>33</sup>.

Os NCC são partículas em forma de hastes rígidas. Sua razão de aspecto, definida como a razão entre comprimento e diâmetro, se estende por uma ampla gama. A cristalinidade pode variar de 65 a 95% dando alta resistência, rigidez e módulo, perto do módulo teórico de cristais perfeitos<sup>24</sup>.

As propriedades físico-químicas e estruturais dos nanocristais de celulose são fortemente dependentes do tipo inicial de biomassa ou fonte microbiana selecionada, polimorfia da celulose, pré-tratamentos de extração de celulose, hidrólise ácida ou tratamento enzimático<sup>31</sup> e da técnica de caracterização utilizada<sup>34</sup>. NCC obtidos da madeira apresentam tamanhos de 3-5 nm de largura e 100-200 nm de comprimento<sup>12</sup>.

A madeira, devido à sua abundância natural e alto teor de celulose, é uma das principais fontes de NCC<sup>1</sup>. Entre outras fontes utilizadas para obtenção de NCC podemos citar algodão<sup>35</sup>, curauá<sup>36</sup>, subprodutos como casca de arroz<sup>22</sup> e palha de milho<sup>23</sup>, plantas marinhas<sup>37</sup> e ainda fontes bacterianas<sup>38</sup>. Como principais campos de aplicação dos NCC, podemos citar o uso como carga de reforço em polímeros<sup>37,39,40</sup>, embalagens<sup>41,42</sup>, na biomedicina<sup>43,44</sup> e tratamento de água<sup>45,46</sup>.

### 2.3.2 Isolamento dos Nanocristais de Celulose

A obtenção dos NCC via hidrólise ácida envolve a remoção dos domínios amorfos da celulose por meio de ataque ácido, sob condições controladas, deixando a região cristalina intacta<sup>29</sup>. As regiões amorfas da celulose não apresentam orientação preferencial de maneira que nessas regiões a cinética de reação da hidrólise é favorecida devido à maior acessibilidade<sup>47,48</sup>. Na hidrólise ácida, íons hidrônio podem penetrar entre as cadeias de celulose nas regiões amorfas, promover a clivagem hidrolítica de ligações glicosídicas e isolar as estruturas cristalinas. Contudo, o grau de protonação ácida depende do tipo de ácido utilizado, da força iônica dos meios ácidos e da razão de celulose:ácido utilizado na hidrólise. Na literatura, tem se utilizado vários ácidos para o isolamento dos NCC, dentre eles, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido acético, ácido fosfórico e ácido nítrico<sup>31</sup>. Os NCC produzidos com diferentes ácidos possuem propriedades diferentes.

Ranby (1951)<sup>49</sup> é considerado o pioneiro na obtenção de suspensões coloidais de cristais de celulose por hidrólise com ácido sulfúrico. Esse método continua sendo o mais escolhido devido à estabilidade das suspensões resultantes<sup>1</sup>. Os NCC isolados por hidrólise com ácido clorídrico apresentam maior estabilidade térmica, porém, como os íons cloreto são facilmente eliminados nas repetidas lavagens com água, não há forças eletrostáticas suficientes para causar repulsão entre as partículas e conseqüentemente há uma grande formação de agregados, o que prejudica a dispersão nos nanocompósitos<sup>50,51</sup>.

Os processos para a obtenção dos NCC consistem, tipicamente, das seguintes etapas: (1) hidrólise do material celulósico puro com ácido forte sob condições estritamente controladas de temperatura, tempo, natureza e concentração, além da proporção ácido/celulose; (2) diluição com água para interrupção da reação e repetidas lavagens com água seguidas de centrifugação; (3) diálise com água destilada para remoção total das moléculas de ácido livres; (4) tratamento mecânico, normalmente ultrassom, para dispersar os NCC e obter uma suspensão estável e uniforme; (5) eventual concentração e secagem da suspensão para obtenção do NCC sólido<sup>1</sup>.

Os NCC obtidos por hidrólise ácida geralmente apresentam baixa estabilidade térmica, devido à presença dos grupos polares oriundos do ácido. Wang e colaboradores<sup>52</sup> relataram que a estabilidade térmica do NCC pode ser melhorada através da neutralização dos grupos sulfato do ácido com solução de NaOH. Posteriormente, Fortunati e colaboradores<sup>53</sup> também

comprovaram essa melhoria na estabilidade térmica ajustando as suspensões de NCC em pH 9 com solução de NaOH.

Independente da forma de obtenção, a secagem dos NCC é uma etapa crítica e tem grande influência na morfologia final dos NCC, devido à atração entre as fibras de celulose que estabelecem ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas presentes na superfície celulósica, promovendo a formação de aglomerados e a perda da escala nanométrica<sup>54</sup>. Existem várias técnicas de secagem, como evaporação do solvente, liofilização, extração com fluido supercrítico, secagem com spray, dentre outras. Cada uma delas apresenta vantagens e desvantagens, que devem ser cuidadosamente avaliadas para escolher o processo que melhor se adapte aos materiais desejados, uma vez que cada processo produz tamanhos e morfologias diferentes de nanocristais de celulose<sup>29</sup>.

## 2.4 ACÁCIA-NEGRA

Incluída na família *Leguminosae*, subfamília *Mimosoidae*, o gênero *Acacia* possui mais de 1300 espécies<sup>55</sup>. A *Acácia mearnsii*, também conhecida como acácia-negra, é originária da Austrália e foi introduzida no Rio Grande do Sul em 1918. É uma das espécies mais cultivadas no Estado<sup>56</sup>. Da sua casca são retirados extratos vegetais, ricos em tanantes e fenóis, bem como flocculantes, utilizados em processos de tratamento de água, filtragem de produtos farmacêuticos e químicos<sup>57</sup>. As plantações de acácia-negra até pouco tempo atrás tinham como objetivo principal o fornecimento de taninos a partir das cascas. Porém, de uns anos para cá, a madeira vem tendo destaque por ser mais rentável. No Brasil, a madeira de acácia é exportada em quase sua totalidade como cavacos para as indústrias de celulose Kraft no Japão. A madeira de acácia-negra é matéria-prima de qualidade não apenas para a fabricação de celulose, mas também de rayon (seda artificial), papel, chapas de aglomerados e para produção de energia (carvão vegetal e carvão ativado)<sup>58</sup>.

A casca representa cerca de 12 a 18% do volume comercial da parte aérea da árvore. Portanto, a quantidade de casca varia entre 15 e 30 metros cúbicos por hectare na colheita feita aos 7 anos. A espessura da casca é fina, entre 3 e 6 mm. A proporção de casca no peso seco da parte aérea da árvore é de 8 a 11%. Em termos de produção de peso seco de casca na colheita isto pode variar de 6 a 12 toneladas por hectare<sup>55</sup>.

Após a extração do tanino, a casca esgotada é levada até a prensa, onde é feita a secagem mecânica. Essa casca residual pode ter diversas finalidades e usos, tais como a compostagem para a produção de adubo orgânico ou, mais comumente, é utilizada na queima

como biomassa combustível, o que gera um problema ambiental<sup>59</sup>. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística<sup>60</sup>, a produção de casca de acácia-negra foi de cerca de 70 mil toneladas em 2014 e essa quantidade foi totalmente produzida no estado do Rio Grande do Sul, onde o clima é adequado para o cultivo da espécie.

Assim, o uso de casca de acácia-negra esgotada para produzir NCC pode ser uma alternativa interessante para aumentar seu valor agregado e ajudar a resolver um problema ambiental causado pela indústria de taninos.

## 2.5 POLI (ÁCIDO LÁCTICO) - PLA

O PLA é um poliéster alifático biodegradável derivado de fontes renováveis, como milho, batata e cana-de-açúcar, que tem desempenhado um papel muito importante na substituição de polímeros de base fóssil. Sendo um polímero compostável, o PLA é considerado como uma alternativa promissora para reduzir o problema de descarte de resíduos sólidos urbanos<sup>61</sup>. A empresa NatureWorks LLC é a principal produtora de PLA, com uma capacidade de 150.000 toneladas métricas por ano em suas instalações nos Estados Unidos (Blair, Nebraska)<sup>62</sup>. Devido à grande utilização no mercado, à atenção mundial e ao aumento da produção de PLA, o número de pesquisas sobre PLA aumentaram exponencialmente nos últimos 25 anos<sup>61</sup>.

A utilização de PLA foi inicialmente limitada a aplicações médicas devido ao seu alto custo e baixa disponibilidade. Novas tecnologias ajudaram a reduzir esse custo e permitiram a obtenção de *grades* passíveis de processamento por injeção, extrusão, sopro, expansão, fiação e termoformagem. Além disso, o PLA proporciona propriedades ópticas, mecânicas, térmicas e de barreira comparáveis a polímeros de *commodities* comercialmente disponíveis, tais como polipropileno (PP), poli (tereftalato de etileno) - PET e poliestireno (PS). Além da utilização em embalagens rígidas e flexíveis, o PLA vem sendo amplamente utilizado em sistemas de liberação controlada de drogas e em estruturas para desenvolvimento de tecidos (*scaffolds*), devido à sua biocompatibilidade com o corpo humano<sup>40</sup>.

O ácido láctico, cujo nome IUPAC é ácido 2-hidroxiopropanóico, é o monômero básico para produção de PLA. O monômero existe na forma de dois enantiômeros, L- e D- ácido láctico. As propriedades do PLA são determinadas pela proporção em massa das duas moléculas de enantiômeros<sup>63</sup>, sendo encontrados comercialmente desde materiais amorfos e vítreos, com temperatura de transição vítrea (Tg) em torno de 60 °C até produtos semicristalinos, com temperaturas de cristalização entre 130 e 180 °C<sup>64</sup>.

Os dois principais métodos para produzir ácido láctico são a fermentação bacteriana de carboidratos ou a síntese química. A fermentação bacteriana é o processo industrial usado pela NatureWorks LLC e Corbion®, os dois maiores produtores de PLA. A síntese química tem muitas limitações, incluindo capacidade de produção limitada, incapacidade de produzir apenas o isômero L-ácido láctico (preferido) e elevados custos de fabricação<sup>65</sup>.

Na Figura 3 estão representadas as estruturas moleculares dos isômeros do ácido láctico e do poli (ácido láctico).

O PLA é considerado como um material *Generally Recognized as Safe* (GRAS) pela *Food and Drug Administration* (FDA) dos Estados Unidos. No entanto, ele tem algumas limitações, como por exemplo, tenacidade, estabilidade térmica e resistência ao impacto inferiores aos polímeros convencionais<sup>31,61</sup>. A adição de nanocargas renováveis e biodegradáveis, como os nanocristais de celulose por exemplo, vem sendo proposta, a fim de otimizar o custo e melhorar essas propriedades<sup>4</sup>.

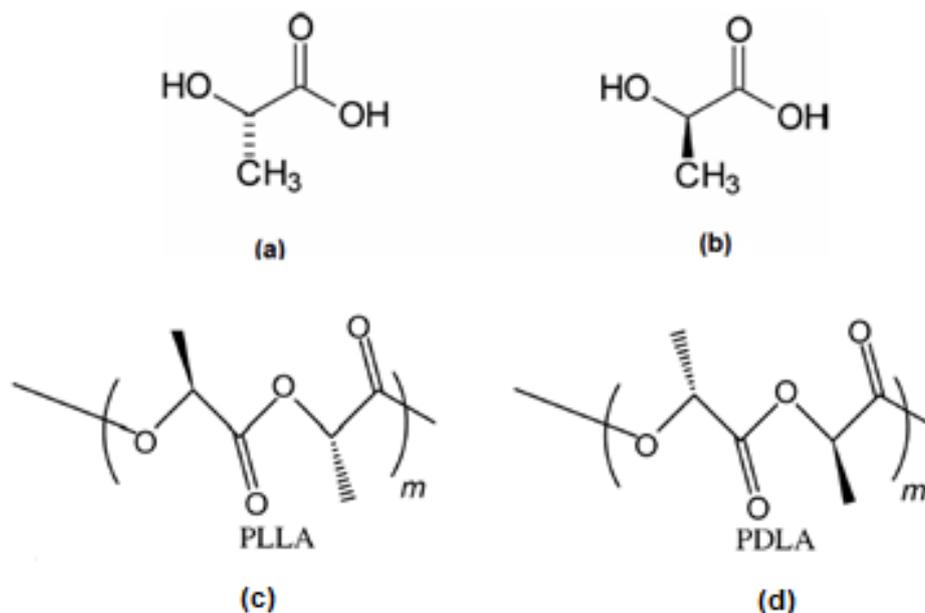


Figura 3. Estruturas químicas: (a) L-ácido láctico; (b) D-ácido láctico; (c) poli (L-ácido láctico); (d) poli (D-ácido láctico). Adaptada da Ref. 66.

## 2.6 NANOCOMPÓSITOS DE PLA COM NCC

Nanocompósitos são compostos em que pelo menos uma das fases exibe dimensões na faixa do nanometro<sup>67</sup>. Nanocompósitos de base biológica têm atraído bastante atenção devido

à sua biodegradabilidade e biocompatibilidade. Materiais derivados de origem biológica, como é o caso dos NCC, podem ser incorporadas em uma matriz de polímero natural para produzir nanocompósitos de base biológica ou bionanocompósitos<sup>68</sup>. Esses compostos têm mostrado aplicações potenciais nas áreas biomédicas e de embalagens<sup>69</sup>.

A incorporação de partículas de NCC a uma matriz polimérica pode ter várias consequências positivas. Por exemplo, espera-se que nanopartículas bem dispersas melhorem o desempenho mecânico através da transferência de tensões da matriz para os NCC. Alterações na mobilidade da cadeia polimérica, bem como o efeito de nucleação cristalina também podem afetar o comportamento termomecânico e as propriedades de barreira. Contudo, existem dois grandes desafios na dispersão de NCC numa matriz polimérica. O primeiro é que o NCC é produzido em um meio aquoso. A eliminação do meio da suspensão através de processos de evaporação simples pode, por conseguinte, causar a aglomeração das partículas. O segundo desafio está relacionado com o caráter altamente hidrofílico de nanocristais de celulose, o que também pode tornar sua dispersão difícil em matrizes poliméricas hidrofóbicas, que é o caso do PLA<sup>70</sup>.

No que diz respeito ao primeiro desafio, visto que a secagem pode não ser uma boa opção, uma nova abordagem foi proposta por Capadona e colaboradores<sup>71</sup> e permitiu a obtenção de nanocompósitos com boa dispersão da nanocarga. O método consiste inicialmente na preparação de um organogel de NCC, com a formação de uma rede tridimensional das cadeias de celulose bem individualizadas. Esse organogel é posteriormente impregnado com a solução de polímero. A eliminação do solvente leva à formação do nanocompósito. A preparação do organogel segue os seguintes passos: (a) um não solvente miscível (acetona, por exemplo) é adicionado a uma suspensão aquosa de NCC, na ausência de polímero, sem agitação; (b) após algum tempo de repouso, o líquido sobrenadante (solvente + água) é removido e é feita nova adição do não solvente; (c) o procedimento é repetido diversas vezes, para troca da água pelo outro solvente; (d) o NCC gelificado é interpenetrado por imersão com uma solução de polímero; (e) o solvente é evaporado; e (f) o material é compactado (prensagem). A remoção dos líquidos e a secagem do material libera o nanocompósito, que pode ser prensado para a obtenção de filmes. Em 2011, Siqueira e colaboradores<sup>72</sup> adaptaram o método do organogel descrito por Capadona e obtiveram sucesso nos resultados com relação à dispersão dos NCC em matriz de acetato-butirato de celulose – CAB. Resultados de DMA mostraram que a temperatura no pico de  $\tan \delta$  foi deslocada de 164 °C para 171 °C com adição de 12% do organogel, e, com a adição de 9% de organogel, eles perceberam aumento no módulo de Young e na resistência à tração dos nanocompósitos.

Técnicas como *solvent casting* e processamento por fusão tem sido também utilizadas como forma de obtenção dos nanocompósitos de PLA com NCC.

*Solvent casting* é método mais utilizado e consiste em misturar uma suspensão de NCC com o polímero previamente dissolvido em um solvente adequado, deixando evaporar o líquido lentamente<sup>6</sup>. A principal vantagem desta técnica é a preservação do estado de dispersão das nanopartículas no meio líquido. Foi demonstrado um efeito de reforço dos NCC, com formação de redes de percolação causadas pelas ligações de hidrogênio entre as nanocargas. A formação dessa rede de percolação é favorecida pelo processo lento de evaporação do solvente, que permite a auto-organização dos NCC<sup>73</sup>.

Processamento por fusão é uma forma de processamento de nanocompósitos muito importante e espera-se ser o principal método comercial de processamento para obtenção desses materiais. O processamento por fusão é tradicionalmente usado para muitos tipos de biocompósitos. É um método de processamento barato e rápido. No processamento por fusão, os NCC são dispersos em uma massa fundida de polímero termoplástico<sup>73</sup>. Oksman e colaboradores publicaram o primeiro artigo sobre processamento de NCC com PLA pelo processo de fusão em 2006<sup>74</sup>. Esses processos podem ser feitos em batelada ou continuamente, sendo que o mais utilizado é o processamento em batelada usando câmara de mistura, onde pequenas quantidades de materiais são introduzidas em uma câmara de processamento fechada, fundidos e misturados por um tempo relativamente longo. Métodos contínuos, nos quais os materiais são alimentados continuamente na unidade de processamento, fundidos e misturados, são menos comuns porque uma maior quantidade de materiais é necessária e, normalmente, apenas uma pequena quantidade de NCC está disponível<sup>73</sup>.

Uma dificuldade durante a produção de nanocompósitos com NCC é que a fase nanométrica tende a se reagregar e aglomerar, formando estruturas maiores. Isso se deve à baixa adesão interfacial entre os NCC e matrizes hidrofóbicas (como PLA, por exemplo) e afeta seriamente as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, atribuindo baixa resistência e alta fragilidade, o que a deixa vulnerável a ataques ambientais que podem diminuir sua vida útil. Para solucionar esses problemas, a modificação superficial dos NCC, seja física ou química, é necessária para aumentar a afinidade com as matrizes poliméricas<sup>24</sup>.

### 2.6.1 Modificação de superfície dos NCC

Os NCC têm uma elevada densidade de grupos hidroxila na sua superfície, que induzem a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares, tornando a reaglomeração das cadeias um evento muito provável e irreversível. A estratégia principal para prevenir a aglomeração e melhorar a dispersão e a compatibilidade dos NCC tem sido a introdução de uma barreira estérica ou grupos eletrostáticos capazes de bloquear (impedir) a formação dessas ligações de hidrogênio<sup>75</sup>. Isso tem sido feito através da modificação física ou química da superfície dos NCC. A literatura descreve diferentes caminhos para a modificação da superfície dos NCC, visando aumentar a dispersão em matrizes poliméricas: (i) introdução de cargas (ii) adsorção de moléculas à superfície das partículas isoladas, (iii) modificações dos NCC por reações químicas, (iv) modificações dos NCC por processos físicos e (v) modificação bacteriana<sup>24</sup>.

#### *(i) Introdução de grupos iônicos nos NCC:*

A introdução de grupos com carga positiva ou negativa, estáveis, é capaz de bloquear a formação de ligações de hidrogênio. Esses grupos podem ser introduzidos durante a hidrólise ácida como, por exemplo, os grupos sulfato introduzidos pela hidrólise com ácido sulfúrico. Entretanto, os NCC ionicamente carregados podem apresentar desvantagens nos processos baseados em *solvent casting* pela dificuldade em encontrar um solvente adequado, compatível com a carga e com o polímero<sup>24</sup>.

Outro método que vem sendo utilizado para introduzir carga negativa na superfície dos NCC é a oxidação mediada por TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina-N-oxi) empregando agente oxidante barato, NaOCl (ou NaClO<sub>2</sub>) e NaBr ou iodo como catalisador<sup>76</sup>. Nela, os grupos hidroxi-metila dos NCC são convertidos às suas formas carboxílicas por oxidação. Contudo, a carga conferida por oxidação aos álcoois primários impede a sua dispersão em meios não polares ou de baixa polaridade<sup>77</sup>. De fato, apesar da evolução reconhecida da dispersão de NCC em meio orgânico, vale a pena notar que nem sempre é fácil dispersá-los em um solvente em que o polímero estudado seja simultaneamente solúvel<sup>24</sup>.

Cargas positivas podem ser introduzidas nos NCC através da cationização da superfície, como por exemplo, através do enxerto de cloreto de epoxipropil-trimetilamônio ao invés dos grupos sulfato, uma vez que os sulfatos diminuem a estabilidade térmica dos NCC<sup>24</sup>.

Outra forma de evitar a diminuição da estabilidade térmica dos NCC causada pelo grupos sulfato da superfície após a hidrólise, é pelo ajuste do pH. De modo geral, o pH das suspensões de NCC obtidas após hidrólise ácida, mesmo após as etapas de purificação, fica

em torno de 3. A substituição de grupos hidroxila por grupos sulfato ácidos na etapa de hidrólise ácida da celulose diminui a energia de ativação para sua degradação, tornando o material menos estável termicamente<sup>78,63</sup>. A alcalinização do meio utilizando solução diluída de NaOH pode ser uma alternativa de modificação dos grupos ácidos da superfície, tornando-os termicamente mais estáveis e melhorando a interação com polímeros hidrofóbicos<sup>79</sup>. Fortunati e colaboradores<sup>79</sup> modificaram o pH da suspensão de NCC obtidos da celulose microcristalina, por hidrólise ácida, ajustando-o para pH 9. Análises termogravimétricas mostraram uma clara melhoria da estabilidade térmica dos nanocristais.

*(ii) Adsorção de moléculas à superfície das partículas:*

O uso de tensoativos adsorventes para realizar modificações de superfície não covalentes em NCC tem sido outra forma de dar estabilidade às suspensões de NCC em meios orgânicos não-polares através da redução da energia superficial. Os surfactantes são compostos que reduzem a tensão superficial de um líquido e a tensão interfacial entre dois líquidos, espalhando-se facilmente. Quando os surfactantes estão presentes em baixa concentração em um sistema, são adsorvidos sobre as superfícies ou interfaces do sistema, alterando acentuadamente a energia livre de superfície ou a energia livre interfacial<sup>17</sup>. Surfactantes são geralmente compostos orgânicos que apresentam grupos hidrofóbicos (cauda) e grupos hidrofílicos (cabeça). Portanto, são solúveis em vários solventes orgânicos e em água. A parte hidrofóbica forma uma fina camada na superfície hidrofílica dos NCC que restringe a aglomeração, resultando em melhor dispersão da nanocarga na matriz e melhores propriedades de adesão. Esta estratégia de evitar aglomeração e favorecer a dispersão em solventes orgânicos foi comprovada primeiramente por Heux e colaboradores para dispersar NCC de algodão e de tunicados em tolueno<sup>80</sup>.

Os surfactantes podem ser catiônicos, aniônicos, *zwitteriônicos* ou não-iônicos. Ênfase será dada aos aniônicos, que será a classe utilizada nesse trabalho.

Um surfactante que pode ser utilizado para esta finalidade, é o dodecilsulfato de sódio (SDS),  $C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$ . O SDS (Figura 4) é um surfactante aniônico, excelente estabilizador eletrostático, que apresenta cadeia hidrofóbica longa e flexível acoplada ao grupo sulfato altamente carregado. A ação do SDS é fazer com que o grupo da cabeça hidrofílica adsorva na superfície da celulose, impedindo assim, a agregação da celulose através de estabilização estérica<sup>81</sup>.

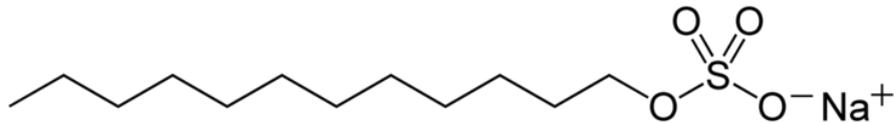


Figura 4. Representação química do SDS

Um inconveniente importante da estratégia envolvendo surfactantes é que são necessárias quantidades elevadas dos mesmos para se obter suspensões dos NCC altamente dispersas<sup>6</sup>.

Bondeson e Oksman<sup>82</sup> utilizaram Beycostat A, um surfactante aniônico de éster de fosfato ácido de nonil-fenol-etoxilado, para melhorar a dispersão de NCC em uma matriz de PLA. Os NCC liofilizados, o surfactante e o PLA foram misturados usando uma extrusora dupla rosca. Nas suas experiências, os conteúdos de NCC foram fixados em 5% em peso nos compósitos, enquanto que a dose do surfactante aumentou de 0 a 20% em peso. O pH da suspensão foi ajustado para 8,5 utilizando solução de NaOH a 1% em peso, com o objetivo de aumentar a estabilidade térmica dos NCC. O que pôde ser observado, é que a adição de surfactantes melhorou a dispersão dos NCC, porém comprometeu a resistência mecânica dos compósitos e promoveu a degradação das cadeias do PLA.

*(iii) Modificações químicas:*

A abundância de grupos hidroxila na superfície dos NCC torna possível a modificação química utilizando agente de compatibilização, agente de acoplamento, agente de acetilação, agente de enxerto de polímero, etc<sup>24</sup>.

Entre todos os tratamentos disponíveis, um método comum e eficaz é a utilização de um agente de compatibilização que atua como terceiro material para induzir a ligação de interface entre duas fases incompatíveis. Uma vez que a sua funcionalidade possui propriedades intermediárias entre as dos NCC e da matriz, são capazes de ligar os grupos hidroxila dos nanocristais com a matriz. Estes agentes são altamente compatíveis com a matriz polimérica e os grupos hidroxila do material celulósico, com formação de ligações covalentes<sup>24</sup>. Compatibilizantes muito utilizados incluem polímeros enxertados com anidrido maleico e com vinilsilano<sup>83</sup>. Para melhorar as propriedades de adesão, outros possíveis agentes compatibilizantes vem sendo sugeridos, como o uso de álcool polivinílico (PVOH)<sup>84</sup> e o acetato de polivinila (PVA)<sup>85</sup>.

Outra maneira efetiva de aumentar a adesão interfacial entre os NCC e a matriz polimérica é através da adição de moléculas bifuncionais como organosilanos e organotitanatos<sup>24</sup>. Esses agentes interfaciais podem resultar na formação de ligações covalentes com os grupos hidroxila dos NCC ao mesmo tempo em que interagem com matriz. Quando organosilanos são utilizados, primeiramente o silano reage com a água ligada à superfície da fibra, produzindo o correspondente silanol, que reage com os grupos hidroxila disponíveis (nas fibras ou em outros grupos silanol) para formar éteres. Quando as fibras silanizadas são combinadas com PLA, outros grupos funcionais no silano podem reagir com grupos funcionais da matriz polimérica<sup>86</sup>. O silanol é capaz de reagir com os grupos hidroxila dos NCC através de quimiossorção, formando ligações covalentes estáveis<sup>87</sup>. A extensão da silanização ou grau de substituição dos nanocristais deve ser limitada para evitar que as cadeias no núcleo dos cristais se tornem silanizadas (grau de substituição maior que 1), resultando na desintegração dos cristais e mesmo para reduzir a integridade cristalina inerente. Mesmo com um grau de substituição adequado, os NCC silanizados só se tornaram facilmente dispersáveis em solventes orgânicos de polaridade média, tais como acetona e tetrahidrofurano<sup>24</sup>.

Gregorova e colaboradores<sup>88</sup> estudaram as propriedades do PLA depois da incorporação de fibras vegetais tratadas com 0,5% de viniltrimetóxisilano (VTMO). O uso de agente de acoplamento de silano teve uma influência positiva sobre as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos. Segundo os autores, isto é devido à compatibilidade interfacial melhorada entre as fibras e a matriz de PLA.

Recentemente, Frone e colaboradores<sup>69</sup> avaliaram a influência do tratamento dos NCC com 3-aminopropiltriétoxisilano (APS) nas propriedades térmicas do PLA. Uma mistura de etanol/água 90/10 contendo 10% de APS foi adicionada na suspensão aquosa de NCC. Nanocompósitos contendo 2,5% de NCC silanizados e não-silanizados foram preparados em câmara de mistura. Os resultados mostraram que a dispersão dos NCC na matriz de PLA foi melhorada quando utilizado o compatibilizante. Entretanto, a cristalinidade da matriz diminuiu, mostrando que a carga não apresentou o efeito nucleante mostrado pelos NCC não-tratados.

Mabrouk e colaboradores<sup>89</sup> prepararam nanocompósitos utilizando metacriloxipropiltriétoxisilano (MPS) como agente compatibilizante de NCC em um copolímero acrílico. Eles observaram que com 3% de MPS já houve a formação de uma rede de percolação, com as cadeias de nanofibras de celulose unidas por ligações de hidrogênio.

Um dos melhores métodos para modificar as propriedades dos NCC é através de reações de esterificação como, por exemplo, através da reação de acetilação. O pré-tratamento de fibras com anidrido acético substitui os grupos hidroxila da celulose por grupos acetila, modificando as propriedades de modo a que se tornem mais hidrofóbicos<sup>75</sup>.

Em 2011, Lin e colaboradores<sup>90</sup> prepararam NCC acetilados por reação dos grupos hidroxila da celulose com anidrido acético, resultando em melhor dispersão em vários solventes orgânicos e polaridade reduzida em comparação com os NCC não modificados. Posteriormente, os NCC acetilados foram introduzidos no PLA em concentrações que variaram de 1 a 10 % utilizando a técnica de *solvent casting*. A concentração de 6% de NCC foi a que apresentou desempenho mecânico e estabilidade térmica melhoradas. Esta melhoria foi atribuída principalmente à dispersão uniforme dos NCC acetilados e à forte aderência interfacial entre a carga e a matriz.

Em 2013, Lin e colaboradores<sup>91</sup> desenvolveram nanocompósitos constituídos por uma matriz de poliuretano à base de óleo de mamona, contendo nanocristais de celulose acetilados. A dispersão em tetraidrofurano dos NCC acetilados apresentou melhoras e a polaridade foi reduzida em comparação NCC não modificados. À medida que o teor de NCC acetilado aumentou de 0% para 25%, a resistência à tração e o módulo de Young dos nanocompósitos aumentaram. O desempenho mecânico melhorado foi atribuído principalmente à formação da rede tridimensional com forte ligação interfacial entre carga e matriz.

Cho e colaboradores<sup>92</sup> prepararam nanocompósitos de PLA com NCC acetilados com anidrido acético. Visualmente, os filmes preparados com NCC acetilados não apresentaram aglomerações e o módulo de armazenamento apresentou aumento. Também foi comprovado que os NCC acetilados agiram como agentes nucleantes para a cristalização do PLA.

Uma maneira inovadora e interessante para o processamento de NCC é sua transformação em um material co-contínuo através de enxertos de cadeias longas alifáticas<sup>84</sup>. A criação de um sítio ativo na cadeia polimérica pré-existente é a característica comum da maioria dos métodos para a síntese de copolímeros de enxerto. O sítio ativo pode ser um radical livre ou um grupo químico que pode ser envolvido numa polimerização iônica ou num processo de condensação. A polimerização de um monômero apropriado sobre este polímero de cadeia principal ativada conduz à formação de um copolímero de enxerto. A principal vantagem desta técnica é que o polímero pode ser completamente caracterizado antes da enxertia e então é possível controlar as propriedades do material resultante. O principal inconveniente é que a reação é lenta devido ao impedimento estérico e alta viscosidade do meio<sup>24</sup>. Siqueira e colaboradores<sup>93</sup> enxertaram nanopartículas de celulose com isocianatos de

cadeia longa, obtendo nanopartículas com boa dispersão em solventes orgânicos e permitindo o processamento de filmes nanocompósitos para uma ampla gama de matrizes poliméricas.

*(iv) Modificações físicas*

O principal desafio para as modificações químicas dos NCC é conduzir o processo sem alterar a polimorfia e a integridade da estrutura cristalina. Tratamentos físicos têm sido propostos para preservar a estrutura e a morfologia original dos NCC. Os tratamentos físicos alteram as propriedades de superfície dos NCC para melhorar a ligação mecânica com a matriz e até mesmo as propriedades dos nanocompósitos. Até o momento, os métodos físicos propostos envolvem descarga elétrica (corona, plasma frio), descarga de barreira dielétrica, ultrassom, irradiação, tratamento mecânico-químico, etc. O tratamento com corona é uma das técnicas mais populares para a ativação da oxidação superficial usando gás ionizado que pode alterar a energia superficial do substrato de celulose<sup>87,94</sup>.

*(v) Modificação bacteriana*

A fim de melhorar a compatibilidade entre os NCC e matrizes poliméricas hidrofóbicas, uma modificação de superfície mais “green” tem sido explorada, os tratamentos bacterianos. O cultivo das bactérias produtoras de celulose na presença de lignocelulose, resulta no revestimento de superfícies de lignocelulose com nanocelulose bacteriana. A ligação bem sucedida do revestimento de nanocelulose de bactérias às fibras pode ser atribuída à forte ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila presentes na celulose bacteriana e na lignocelulose. A adesão interfacial é melhorada entre as fibras e a matriz após o tratamento bacteriano<sup>24</sup>. A celulose bacteriana tem ganhado interesse crescente na área de pesquisa com base em suas propriedades atrativas, tais como propriedades mecânicas significativas, porosidade, absorção de água, moldabilidade, biodegradabilidade e excelente afinidade biológica<sup>95</sup>. O *Acetobacter xylinum* (ou *Gluconacetobacter xylinus*) é o produtor mais eficiente de celulose bacteriana<sup>94</sup>.

### 3. OBJETIVOS

---

O presente trabalho tem como objetivo preparar nanocompósitos de poli (ácido láctico) com nanocristais de celulose obtidos a partir do resíduo industrial da casca de acácia-negra. Para que esses objetivos fossem atingidos, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

→ Extrair e caracterizar a celulose do resíduo industrial da casca de acácia-negra utilizando dois diferentes procedimentos – com e sem a etapa de extração com solventes, a fim de avaliar a importância deste passo na morfologia e estabilidade térmica dos materiais;

→ Isolar e caracterizar nanocristais de celulose avaliando as melhores condições de hidrólise;

→ Diminuir a característica hidrofílica dos nanocristais de celulose a fim de melhorar a dispersão e a compatibilização destes com o poli (ácido láctico);

→ Utilizar diferentes metodologias de preparação de nanocompósitos de poli (ácido láctico) com nanocristais de celulose, com a finalidade de melhorar propriedades térmicas e mecânicas deste polímero.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

---

Neste capítulo serão apresentados os materiais e as metodologias utilizadas em cada etapa do trabalho: no isolamento da celulose e dos nanocristais de celulose, na preparação do organogel, na modificação dos NCC e na preparação dos nanocompósitos. Por fim, serão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterização dos materiais.

### 4.1 MATERIAIS

A casca de acácia utilizada foi fornecida pela empresa SETA S.A. (Estância Velha – RS), após o processo de extração de tanino. O poli (ácido láctico) – PLA da Nature Works LLC, razão de isômeros L/D = 95/5,  $M_w = 79.000 \text{ g/mol}$  – foi utilizado como matriz polimérica. Os solventes e reagentes utilizados foram hexano (Fmaia), etanol (Fmaia), hidróxido de sódio (Labsynth), peróxido de hidrogênio (CAQ Química), ativador tetra-acetil-etilenodiamina (TAED, Acros Organics), ácido nítrico (Fmaia), ácido acético (CAQ Química), ácido sulfúrico (CAQ Química), acetona (Dinâmica), vinil-trietoxisilano (VTES Silan GF56, Wacker Chemie), surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS, Acros Organics) com 98% de pureza, tolueno (Fmaia), ácido perclórico (Anidrol), anidrido acético (Synth), metanol (Fmaia), cloreto de cálcio anidro (Synth) e cloreto de sódio (Synth). Todos reagentes e solventes foram utilizados como recebidos, grau de pureza P.A.

### 4.2 ISOLAMENTO DA CELULOSE

A casca de acácia oriunda do processo industrial de extração de tanino foi seca, moída em processador (sob nitrogênio líquido) e peneirada em peneira com malha de 35 mesh (0,5mm).

Parte da casca seca foi submetida à extração sequencial com hexano/etanol/água, por 6h, utilizando um extrator de Soxhlet, a fim de remover óleos, ceras, etc. O material resultante foi seco em estufa a 80°C. A casca livre de extrativos foi submetida ao processo de polpação, para remoção da lignina, o qual consiste no tratamento com solução de NaOH a 5% (m/v) em autoclave (Stermax, Modelo 12 EHD), por 30 min, a 121 °C<sup>96</sup>. O produto foi, então, filtrado em funil sinterizado, lavado com água deionizada até pH neutro e novamente seco em estufa.

Após a polpação, o material foi submetido a dois processos de branqueamento sequenciais, os quais foram baseados em metodologia descrita para a palha de trigo<sup>27</sup>. Na

primeira etapa do branqueamento (Branqueamento 1), a polpa foi tratada com uma solução 25:1 (mL/g) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2% (v/v) e TAED (tetra-acetil-etilenodiamina) 0,2% (m/v), com agitação durante 12h, a 48 °C, em banho-maria, após ajuste para pH=12 com solução de NaOH. Após, foi filtrada e lavada com água deionizada até pH neutro e seca em estufa. Na etapa de Branqueamento 2, a polpa oriunda do Branqueamento 1 foi tratada com solução de ácido acético 80% (v/v) e ácido nítrico 70% (v/v), a 120 °C, por 30 minutos, e novamente filtrada. A celulose purificada foi lavada com água deionizada e etanol até pH neutro para total remoção dos ácidos e finalmente seca a 80 °C.

A fim de se avaliar a importância do processo de extração com solventes na obtenção da celulose pura, parte da matéria prima não foi submetida ao processo de extração por solventes em Soxhlet descrito anteriormente, indo diretamente da moagem à polpação.

A celulose obtida com a etapa de extração por Soxhlet será denominada CCS e a celulose obtida sem a etapa de extração por Soxhlet será denominada CSS.

#### 4.3 ISOLAMENTO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE (NCC)

Para obtenção dos NCC, tanto a CCS quanto a CSS foram hidrolisadas com ácido sulfúrico 64% (m/m) na proporção de 1:8,75 (g/mL), a 45 °C, conforme descrito por Dong<sup>97</sup>. Os seguintes tempos de hidrólise foram avaliados: 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. As reações de hidrólise foram interrompidas com a adição de água gelada. As suspensões aquosas de NCC obtidas foram submetidas ao tratamento com ultrassom (equipamento Thornton, modelo USC-1400), na frequência de 40Hz, por 15 minutos, e a seguir dialisadas (membrana Fisher, *cut-off* 10.000-14.000 Da) em água deionizada, até pH neutro (Figura 5). As suspensões de NCCS (nanocristais obtidos a partir da CCS) e NCSS (nanocristais obtidos a partir da CSS) foram armazenadas em *freezer*.

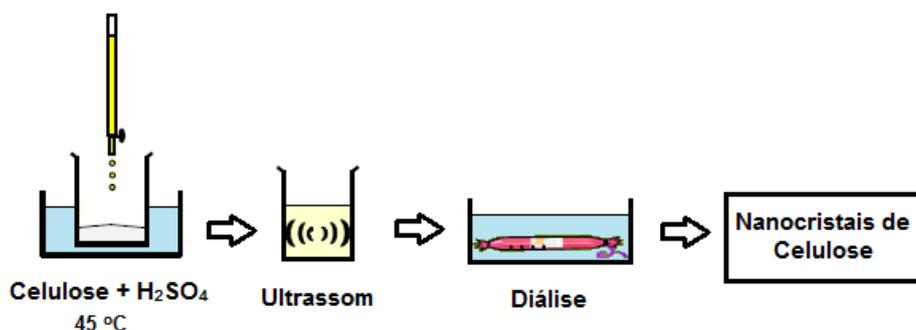


Figura 5 - Esquema do isolamento dos NCC. Adaptado de Bondeson<sup>98</sup>.

Na Figura 6 o processo de isolamento da celulose e obtenção dos NCC é mostrado na forma de um fluxograma simplificado.

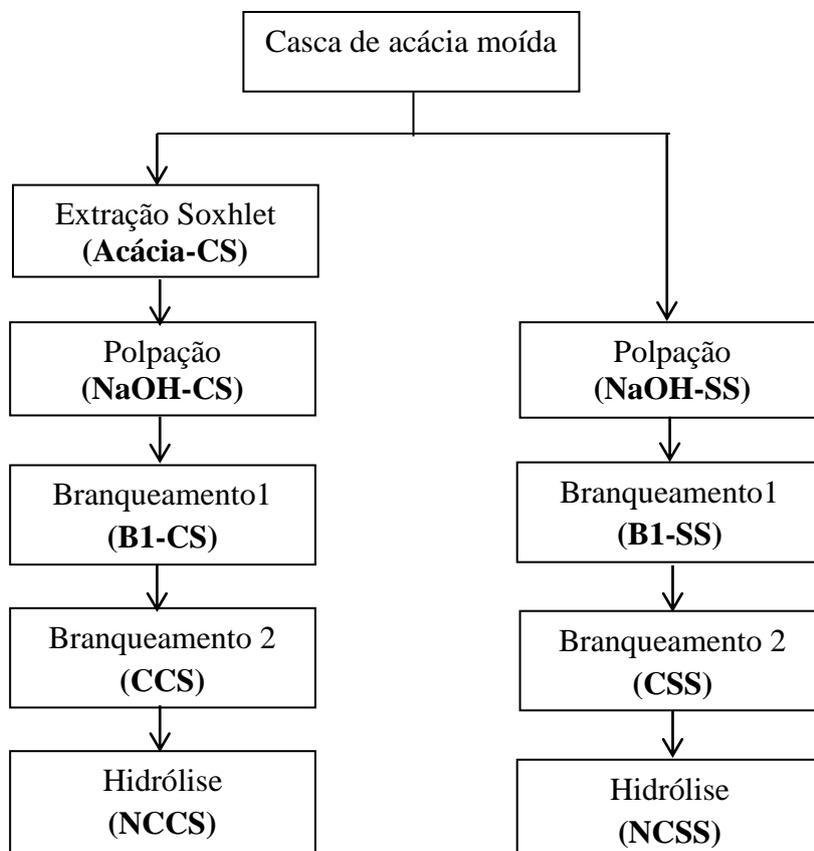


Figura 6 - Fluxograma de obtenção dos NCC

As duas rotas mostradas na Figura 6 foram executadas para comparar o efeito da etapa de extração com solvente nas características dos nanocristais de celulose. Entretanto, apenas os nanocristais preparados pela rota tradicional, que inclui a extração por solventes, foram utilizados na sequência do trabalho para a preparação dos nanocompósitos, os quais serão referidos simplesmente por NCC.

#### 4.4 PREPARAÇÃO DO ORGANOGEL DE NANOCELULOSE

Foi preparado um organogel utilizando os nanocristais de celulose com base no método reportado anteriormente por Capadona e colaboradores<sup>71</sup> como alternativa para a eliminação da água presente na suspensão e formação de uma rede de nanocristais para ser combinada posteriormente com o PLA. 10 mL da suspensão aquosa dos NCC (~15 mg/mL)

foram usados para formar o gel. Essa suspensão foi transferida para um frasco de vidro, aquecida até quase ebulição e sonificada por 10 minutos a fim de eliminar as bolhas de ar presentes. Acetona (50 mL) foi gotejada cuidadosamente sobre essa suspensão, formando uma camada orgânica no topo do frasco, sem que houvesse mistura. A mistura água + acetona sobrenadante foi removida duas vezes por dia, utilizando uma pipeta Pasteur, e substituída por novas porções de acetona pura, para permitir a troca gradual de solvente água/acetona. Ao final de 7 dias obteve-se um organogel de NCC, que foi utilizado na preparação dos nanocompósitos.

O organogel de NCC sem modificação adicional foi denominado de NCCpH3.

## **4.5 MODIFICAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

### **4.5.1 Silanização**

Foi feita a silanização dos NCC através da adição de 2,5% do agente compatibilizante vinil-trietoxisilano (VTES)<sup>69</sup> à suspensão aquosa de NCC. A mistura foi aquecida durante 5 min a 60 °C. Após resfriada, foi preparado o organogel conforme descrito anteriormente, submetido à agitação com Ultra Turrax (4000 rpm, por 3 min) e sonicação por 10 min. Os nanocristais que passaram por esta etapa de modificação foram denominados NCCSi.

### **4.5.2 Alcalinização**

A alcalinização dos NCC para pH = 9 foi feita com a adição de solução de NaOH 0,25 mol/L<sup>53</sup> à suspensão aquosa de NCC. Após, foi preparado o organogel e foi feita a agitação em Ultra Turrax (4000 rpm, por 3 min) e sonicação por 10 min. Os nanocristais que passaram por esta etapa de modificação foram denominados NCCpH9.

### **4.5.3 Acetilação**

A acetilação seguiu o método de Cho e colaboradores<sup>92</sup>. Neste caso não foi preparado o organogel, foi feita a troca de solvente da suspensão aquosa de NCC para ácido acético com auxílio de centrífuga ALC, modelo PK120. Em seguida os NCC foram reagidos com anidrido acético e ácido perclórico em um meio contendo ácido acético e tolueno, por 1 hora, à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio. O produto foi lavado com metanol, água e acetona e armazenado em acetona. Os nanocristais que passaram por esta etapa de modificação foram denominados NCCac.

## 4.6 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

O PLA foi previamente seco em estufa a 60 °C por 8h, e dissolvido em acetona P.A. (8%) a 50 °C, com agitação durante 2h.

Inicialmente foi testado um método de preparação de nanocompósitos utilizando NCC liofilizados e PLA, com processamento em câmara de mistura. Os processamentos foram feitos em câmara de mistura Haake Reomix 600p, na temperatura de 170°C. A velocidade dos rotores foi ajustada da seguinte maneira: 40 rpm durante 2 min seguido de 100 rpm por 5 min.

Na sequência, os demais nanocompósitos de PLA com nanocristais de celulose foram preparados utilizando o método de *film casting*, conforme descrito a seguir.

### 4.6.1 Preparação de nanocompósitos de PLA com organogel de nanocelulose

Para todas as preparações, o organogel foi misturado à solução de PLA e mantido em agitação e aquecimento por 4h. Em seguida, a mistura foi colocada em placa de Petri, e deixada em repouso até o dia seguinte para a evaporação do solvente.

As concentrações de NCCpH3 utilizadas foram de 2,5%; 5%, 7,5% e 10,0% (m/m) em relação à massa do polímero. Esses nanocompósitos foram denominados, respectivamente, PLA2,5NCC; PLA5NCC; PLA7,5NCC e PLA10NCC.

As concentrações de NCCSi utilizadas foram de 2,5%; 5%; 7,5% e 10% (m/m) em relação à massa do polímero. Esses nanocompósitos foram denominados, respectivamente de PLA2,5NCCSi; PLA5NCCSi; PLA7,5NCCSi e PLA10NCCSi.

Nas composições contendo o surfactante dodecil sulfato de sódio(SDS), esse foi adicionado ao PLA puro, sem a presença dos nanocristais, nas concentrações de 1, 5 e 10% (m/m), produzindo as amostras de referência PLA1SDS, PLA5SDS e PLA10SDS. O mesmo surfactante SDS foi, também, adicionado à mistura PLA/NCCpH9 nas concentrações de 1, 5 e 10% (m/m), mantendo-se constante a quantidade de nanocristais (5%). Esses nanocompósitos foram denominados, respectivamente, PLA5NCC1SDS, PLA5NCC5SDS e PLA5NCC10SDS.

### 4.6.2 Preparação dos Nanocompósitos de PLA com NCCac

Nessas composições, os NCCac foram adicionados à solução de PLA, agitados por 4h e, em seguida, colocados em placa de Petri. O solvente foi deixado evaporar até o dia seguinte. As concentrações de NCCac utilizadas foram de 2,5%; 5%; 7,5% e 10% (m/m) em

relação à massa do polímero. Esses nanocompósitos foram denominados, respectivamente de PLA2,5NCCac; PLA5NCCac; PLA7,5NCCac; PLA10NCCac.

A Figura 7 apresenta um esquema da preparação dos nanocompósitos.

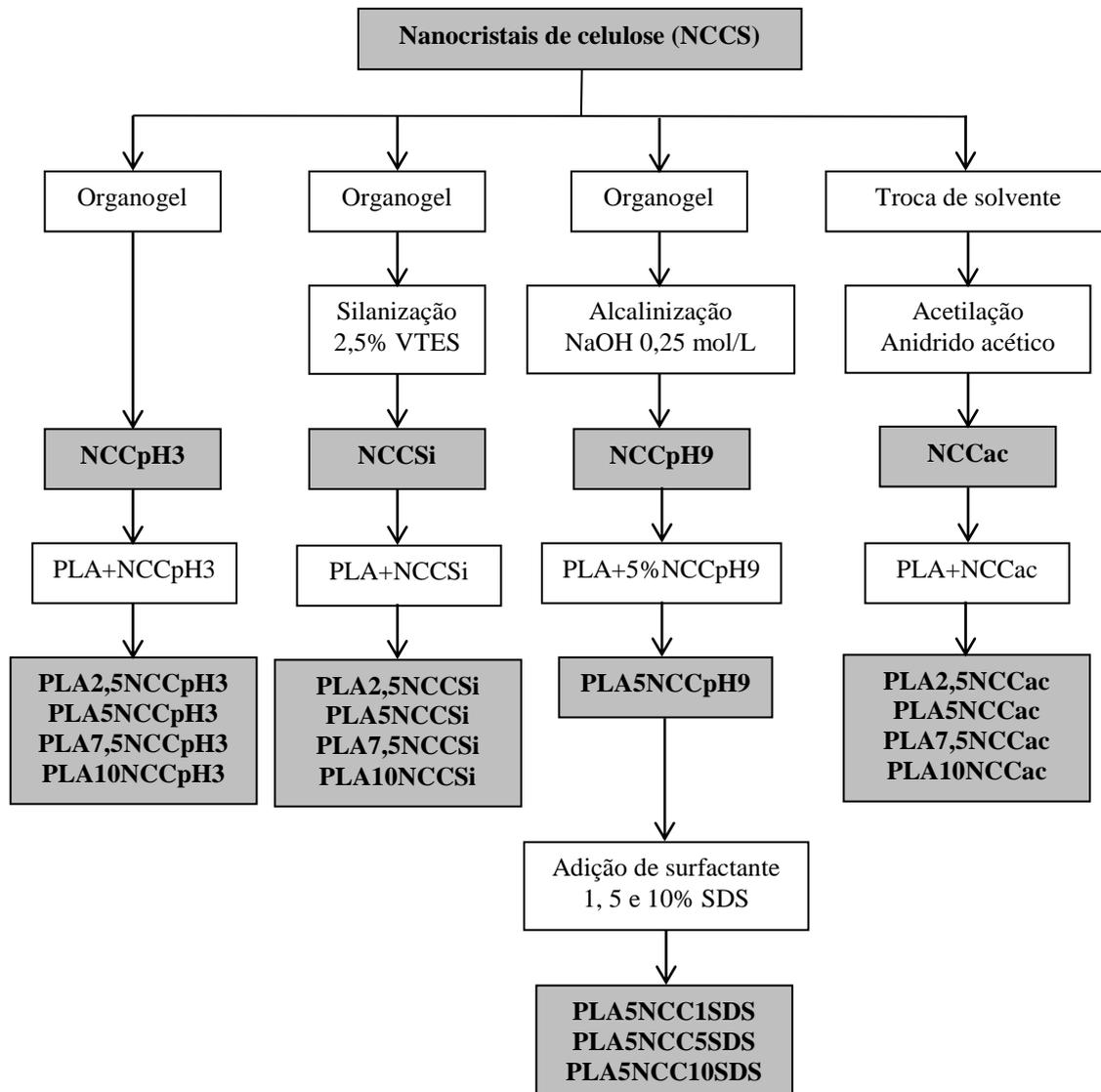


Figura 7– Esquema de preparação dos nanocompósitos

Após o processo de *film casting*, os materiais foram prensados em prensa hidráulica (Carver Monarch), utilizando os tempos de 5 min de pré-prensagem e 2 min de prensagem, com temperatura de 160 °C e pressão de 435kN/m<sup>2</sup>.

Na Tabela 1 podemos ver as composições que foram preparadas no estudo.

Tabela 1- Composição dos nanocompósitos.

<b>Amostra</b>	<b>NCCpH3 (%)</b>	<b>VTES (%)</b>	<b>NCCpH9 (%)</b>	<b>SDS (%)</b>	<b>NCCac (%)</b>
PLA puro	0	0	0	0	0
PLA2,5NCC	2,5	0	0	0	0
PLA5NCC	5,0	0	0	0	0
PLA7,5NCC	7,5	0	0	0	0
PLA10NCC	10,0	0	0	0	0
PLASi	0	2,5	0	0	0
PLA2,5NCCSi	2,5	2,5	0	0	0
PLA5NCCSi	5,0	2,5	0	0	0
PLA7,5NCCSi	7,5	2,5	0	0	0
PLA10NCCSi	10,0	2,5	0	0	0
PLA1SDS	0	0	0	1,0	0
PLA5SDS	0	0	0	5,0	0
PLA10SDS	0	0	0	10,0	0
PLA5NCCpH9	0	0	5,0	0	0
PLA5NCC1SDS	0	0	5,0	1,0	0
PLA5NCC5SDS	0	0	5,0	5,0	0
PLA5NCC10SDS	0	0	5,0	10,0	0
PLA2,5NCCac	0	0	0	0	2,5
PLA5NCCac	0	0	0	0	5,0
PLA7,5NCCac	0	0	0	0	7,5
PLA10NCCac	0	0	0	0	10

(%) – com relação à massa total

## 4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 4.7.1 Composição da casca de acácia esgotada

A composição da casca de acácia obtida após o processo industrial de remoção do tanino foi determinada através do teor de umidade, extrativos, cinzas, lignina e teor holocelulose (celulose + hemicelulose).

Para a determinação do teor de umidade, as amostras foram deixadas em condições ambientais durante 10 dias, em recipiente aberto, para atingir o equilíbrio de absorção de umidade. Após pesagem, as amostras foram secas, em triplicata, e pesadas até atingirem peso constante.

O conteúdo de extrativos foi determinado adaptando-se a norma TAPPI T204 através de extração por Soxhlet com hexano, etanol e água, sequencialmente. O teor de cinzas foi baseado na norma TAPPIT211, onde o material foi gradualmente aquecido a 525 °C em uma mufla Provector Analítica MFLO1000, e, em seguida, deixado a essa temperatura até peso constante. Ácido sulfúrico foi utilizado para determinar, em duplicata, o teor de lignina insolúvel, de acordo com a norma TAPPI T222. O teor de holocelulose foi determinado por diferença [% holocelulose = 100 - (teor de extrativos + teor de lignina + cinzas)]<sup>99,100</sup>.

**4.7.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho (ATR-FTIR):** Análises da superfície das amostras foram feitas utilizando um espectrofotômetro com transformada de Fourier modelo Nicolet 6700, operando na região de 4000 a 700 cm<sup>-1</sup>, com 64 varreduras e resolução de 2 cm<sup>-1</sup>.

**4.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV):** A análise morfológica da casca de acácia bruta e das amostras resultantes de cada etapa até a obtenção da celulose foram feitas utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo JSM<sup>®</sup>-6060 operando a 20 kV. As amostras foram fixadas em um suporte de alumínio e recobertas com ouro para eliminar os efeitos de carga dos elétrons.

**4.7.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET):** A caracterização morfológica dos NCC foi feita em um microscópio JEOL JEM 1200FxiII operando a 80 kV. Gotas de uma suspensão aquosa diluída e neutralizada dos NCC foram depositadas sobre uma grade revestida de carbono e o excesso de água foi evaporado. As amostras foram coradas com solução 2% de acetato de uranila. Para cálculo das dimensões, aproximadamente 200 partículas de NCC foram analisadas com o auxílio do software Image Tools.

**4.7.5 Difração de raios-X (DRX):** As análises de difração de raios-X foram realizadas utilizando um difratômetro Siemens D-500, no modo de reflexão, com um ângulo incidente de 1,54 Å e radiação de CuK $\alpha$  e 2 $\theta$  = 0 a 40°. O método de Segal<sup>101,102</sup> foi utilizado para determinar a cristalinidade das amostras através da equação:

$$X_{CR} = (I_{200} - I_{AM} / I_{200}) \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

onde,  $X_{CR}$  é o percentual de cristalinidade das amostras,  $I_{200}$  a intensidade do pico (200), que representa ao mesmo tempo o material cristalino e amorfo e  $I_{AM}$  a menor altura entre os picos (2 0 0) e (1 1 0), que deve ser descontado, pois representa apenas material amorfo.

A forma e intensidade do pico (200) em  $2\theta = 22^\circ$  foi usada para calcular o tamanho dos cristais, através da equação de Scherrer<sup>103</sup>:

$$L_{200} = (k\lambda/\beta_{200} \cos\theta) \times \text{Å} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde  $L_{200}$  corresponde ao tamanho do cristal,  $k$  é a constante de Scherrer (0,84 para celulose),  $\lambda$  o comprimento de onda dos RX incidentes,  $\theta$  o ângulo de difração de Bragg e  $\beta_{200}$  a largura do pico (200) na metade de sua intensidade.

**4.7.6 Análise termogravimétrica (TGA):** A casca de acácia e os produtos produzidos no processo de isolamento dos NCC foram analisados com um equipamento TA Instruments Q600 SDT, sob atmosfera inerte, a um fluxo de  $100\text{mL min}^{-1}$ , com aquecimento de 30 até  $600^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ . A massa das amostras foi de cerca de 7 mg. Os resultados apresentados são uma média de 3 análises.

Os nanocompósitos PLA/NCC foram analisados utilizando um Analisador TA Instruments Q50, sob atmosfera inerte, a um fluxo de  $50\text{ mL.min}^{-1}$ , com aquecimento de 30 a  $600^\circ\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ . A massa das amostras foi de cerca de 15 mg. Os resultados apresentados são uma média de 3 análises.

**4.7.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC):** As análises foram feitas em equipamento DSC Q 20 da TA Instruments, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de  $50\text{mL min}^{-1}$  e aproximadamente 8,0 mg de amostra. Os ensaios foram realizados utilizando taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  e dois ciclos de aquecimento/resfriamento na faixa de temperatura de  $-20$  a  $170^\circ\text{C}$ . A partir do segundociclo de aquecimento foram obtidos os valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos materiais, enquanto que a temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ), a entalpia de cristalização a frio ( $\Delta H_{cc}$ ), a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) foram determinadas no primeiro ciclo de aquecimento. Os valores foram padronizados em função da fração mássica de PLA na amostra. O grau de cristalinidade do PLA nos nanocompósitos foi determinada pelo uso da relação<sup>104</sup>:

$$X_c = \Delta H_m / (1-\alpha) \Delta H_m^0 \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

onde,  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão obtida através do pico endotérmico,  $\Delta H_m^0$  é a entalpia de fusão descrita para o PLA 100% cristalino ( $93,6 \text{ J g}^{-1}$ )<sup>66</sup> e  $(1-\alpha)$  é a fração em massa para o PLA nos nanocompósitos.

**4.7.8 Calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC):** As análises foram realizadas utilizando o calorímetro de varredura diferencial TA Instruments DSC Q2000. Aproximadamente 7 mg de amostra foram colocados em recipientes fechados, com um orifício na tampa. As amostras foram equilibradas a 35 °C, durante 5 min, e aquecidas a 395 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. As análises de MDSC foram realizadas sob atmosfera de N<sub>2</sub> em um fluxo de 50mL min<sup>-1</sup>, usando modulação de amplitude de temperatura de  $\pm 1$  °C e um período de modulação de 60 s.

**4.7.9 Espalhamento de Luz (LS):** Análises de espalhamento de luz dos nanocristais de celulose em suspensão aquosa foram feitas em um espectrômetro Brookhaven Instruments com laser He-Ne (Coherent) de comprimento de onda 632 nm e potência de 35 mW. Um prisma Glan-Thomson foi colocado na entrada da fotomultiplicadora. A posição correta do prisma foi verificada com tolueno. As intensidades foram correlacionadas em um correlador modelo BI-9000AT. As amostras foram diluídas e centrifugadas a 3000 rpm durante 30 minutos antes das análises. Os resultados apresentados são representativos de 3 análises para cada amostra. O correlador forneceu funções de autocorrelação de tempo de intensidade  $G_2(t)$  da luz difusa de acordo com a equação 1:

$$G_2(t) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde  $I(t)$  representa a intensidade da luz espalhada no tempo  $t$  e  $I(t+\tau)$  a intensidade em um tempo de atraso  $\tau$  posterior.  $G_2(t)$  foi normalizado dividindo-o pela intensidade média ao quadrado  $\langle I^2 \rangle$  (linha de base). As distribuições do tempo de relaxação foram obtidas utilizando o software REPES<sup>105</sup> que realizou uma transformada de Laplace inversa de acordo com a equação 2:

$$g_2(t) - 1 = \left[ \int A(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau \right]^2 \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde,  $G_2(t)$  é a função de autocorrelação de intensidade normalizada e  $A(\tau)$  é a distribuição dos tempos de relaxação.

**4.7.10 Análises termo-dinamicomecânicas (DMA):** Para avaliar o módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e  $\tan \delta$ , os nanocompósitos foram caracterizados utilizando o analisador DMA Q800 V 7.0 no modo “Multi-Frequency-Strain” da TA Instruments. As medidas foram realizadas em triplicata com frequência de 1Hz, taxa de aquecimento de  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , em um intervalo de temperatura de -30 até  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com taxa de deformação de 0,1%. A espessura média dos corpos de prova foi de 0,2 mm, largura de 7 mm e comprimento de 10-12 mm. Para avaliar o módulo de Young, os nanocompósitos foram caracterizados utilizando o mesmo analisador, porém no modo “Controlled Force”. Foram realizadas 5 análises para cada amostra na temperatura ambiente, a uma taxa de força de  $0,5\text{Nmin}^{-1}$  até 18N. A espessura média dos corpos de prova foi de 0,2 mm, largura de 3 mm e comprimento de 6 mm.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no trabalho. Primeiramente, será discutida a caracterização da matéria prima utilizada, a casca de acácia esgotada. Na sequência, serão apresentados os procedimentos e resultados relativos ao isolamento dos nanocristais de celulose a partir da casca de acácia, seguido pela discussão relacionada à preparação e caracterização de nanocompósitos de PLA contendo esses nanocristais, submetidos a diferentes tratamentos.

### 5.1 COMPOSIÇÃO DA CASCA DE ACÁCIA ESGOTADA

Cascas de árvores são materiais sobre os quais não se encontram aplicações conhecidas como reforço em polímeros uma vez que representam uma fração muito pequena em relação ao restante da planta, sendo assim descartadas durante a maioria dos processos industriais. Sabe-se que sua morfologia e composição química são diferentes da madeira<sup>106,107</sup>.

O estudo da composição química da casca de acácia foi feito conforme descrito em 4.7.1 e os resultados estão apresentados na Tabela 2. Como se pode observar, o total de extrativos para a casca de acácia foi relativamente alto (26%). Porém, em comparação com a casca do álamo (51%)<sup>108</sup>, o percentual de extrativos da casca de acácia foi menor. Isso pode ser explicado pelo processo de extração a que a casca de acácia passou anteriormente na indústria, para extração de tanino, que já eliminou grande parte de extrativos solúveis em água. Quando se compara o resultado de extrativos da casca com o da madeira de acácia (~5%), pode-se verificar que os extrativos estão presentes principalmente na casca, conforme descrito na literatura<sup>21,55</sup>.

Do total de extrativos, a maior fração (17%) foi solúvel em solventes orgânicos, enquanto que apenas 9% foi solúvel em água. Essa fração solúvel em água ainda está presente no material, mesmo após o tratamento com água durante a extração do tanino, pois no processo industrial a matéria-prima é utilizada na forma de cavacos com maiores dimensões do que as utilizadas neste trabalho, uma vez que para a extração com Soxhlet o material foi moído e peneirado em peneiras com 1 mm de poro, apresentando grande área superficial para contato com os solventes.

Tabela 2. Composição química da casca de acácia

Casca de acácia (%)	
Extrativos	26 ± 1
Umidade	9 ± 1
Lignina	20 ± 2
Holocelulose	51 ± 3
Cinza	2 ± 1

O teor de holocelulose (51%) encontrado na casca de acácia reflete uma baixa quantidade de celulose, quando comparado com madeiras mais comuns, como pinus e eucalipto (em torno de 62%)<sup>100</sup>. Entretanto, esse resultado foi maior do que o encontrado na literatura para casca de acácia<sup>109</sup>. O alto valor de lignina na casca de acácia (20%) pode contribuir para uma excelente rigidez quando comparada a outras fibras de cascas<sup>110</sup>. O baixo teor de cinzas encontrado para casca de acácia neste estudo (2%) indica que este material apresenta baixas quantidades de sais inorgânicos.

## 5.2 ISOLAMENTO DA CELULOSE

A celulose foi isolada da casca de acácia esgotada através de diferentes etapas, conforme descrito na parte experimental. O rendimento de celulose (tanto para a celulose obtida com a etapa de extração – CCS, quanto para celulose obtida sem a etapa de extração – CSS) obtido da casca de acácia seca, após as etapas de isolamento, foi em torno de 44 % ± 5. Os materiais obtidos em cada etapa foram caracterizados por diferentes técnicas.

**5.2.1 Análises por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (ATR-FTIR):** Esta técnica foi utilizada para demonstrar, de forma direta, as mudanças que aconteceram na casca de acácia, principalmente para comprovar a eliminação da hemicelulose e da lignina após as diferentes etapas de tratamentos químicos aos quais foi submetida.

Todas as amostras apresentaram duas regiões principais de absorção, uma no intervalo de 3500 - 2700 cm<sup>-1</sup> referente principalmente aos estiramentos dos grupos –OH e CH, e outra, no intervalo entre 1800-800 cm<sup>-1</sup> referente a outras vibrações características. Na Figura 8 são mostrados os espectros de infravermelho das amostras após cada etapa, na região de 1800-800 cm<sup>-1</sup>.

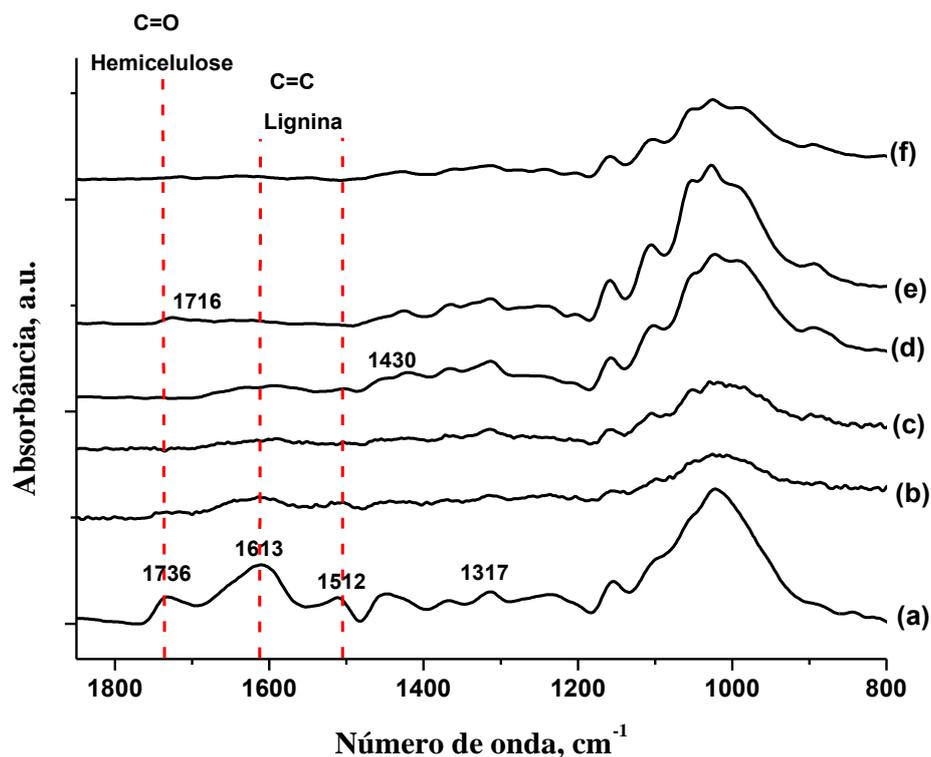


Figura 8 - Espectros ATR-FTIR da casca de acácia (a) bruta, (b) após extração com Soxhlet, (c) após polpação (d) após branqueamento 1, (e) após branqueamento 2 - CCS e (f) após branqueamento 2 - CSS.

As bandas observadas no intervalo  $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos  $\text{-C-O}$ <sup>111</sup>, e a banda em  $1317\text{ cm}^{-1}$  devida às deformações angulares dos grupos  $\text{-CH}_2$ <sup>17</sup> estão presentes em todos os materiais. De acordo com Vieira e colaboradores<sup>112</sup>, a lignina apresenta bandas características em  $1512$  e  $1613\text{ cm}^{-1}$ , relativas às vibrações de estiramento  $\text{C=C}$  de anéis aromáticos. Na amostra da acácia bruta, foi possível observar claramente esse pico. Conforme o processo avançou às etapas seguintes, verificou-se que a lignina foi sendo removida até que, após o Branqueamento 2 somente a celulose estava presente (CCS e CSS). O pico em  $1736\text{ cm}^{-1}$ , observado na amostra bruta, é devido à presença de carbonilas da hemicelulose<sup>113</sup>, que também foi gradualmente removida durante o processo. De acordo com Sun e colaboradores<sup>27</sup>, uma pequena banda remanescente nessa região ( $1716\text{ cm}^{-1}$ ), no final do tratamento, pode ser atribuída a reações paralelas de acetilação da celulose durante o tratamento com ácido acético. Nos espectros da CCS e CSS pode-se comprovar que a lignina e a hemicelulose foram removidas.

**5.2.2 Análise Morfológica:** A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para analisar a morfologia da superfície das amostras obtidas durante as diferentes etapas de isolamento da celulose.

Antes de analisar as imagens de MEV, é importante observar as imagens das amostras após cada etapa de isolamento (Figura 9).

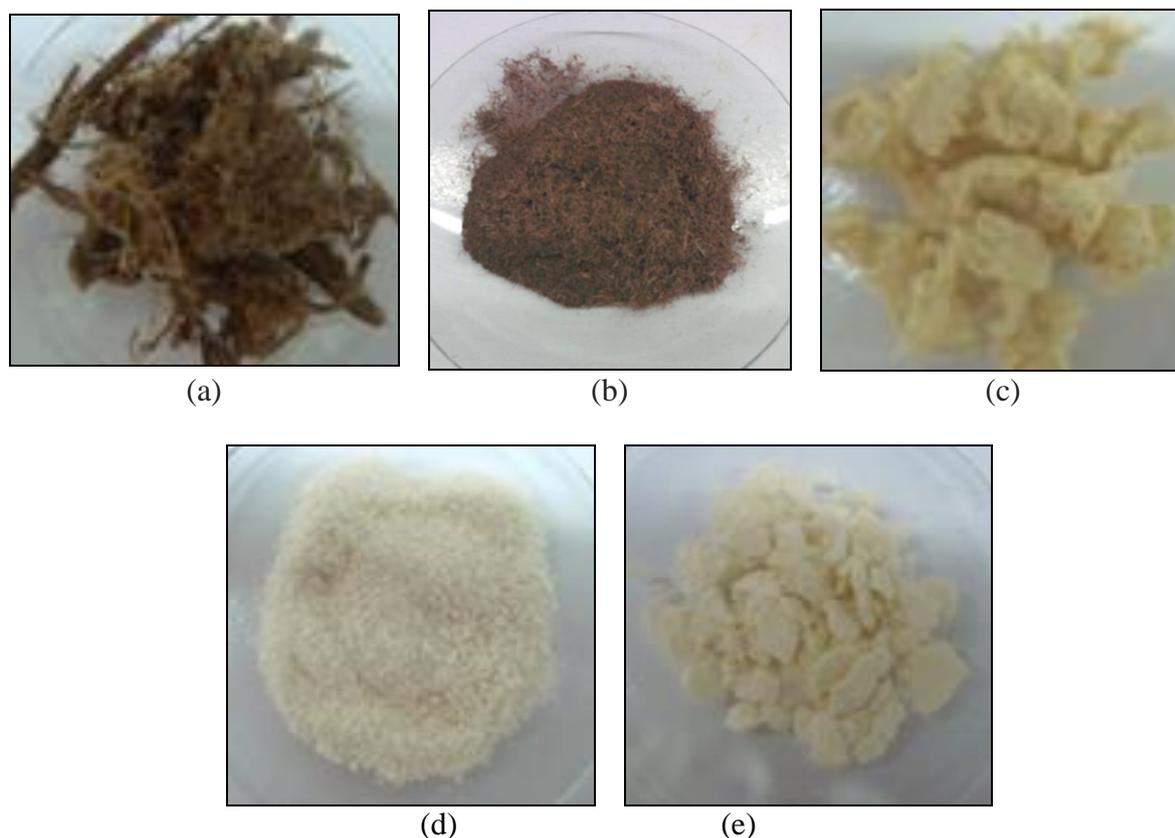
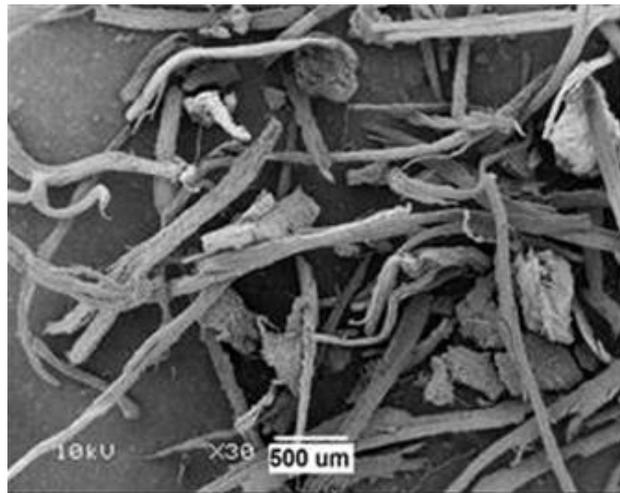


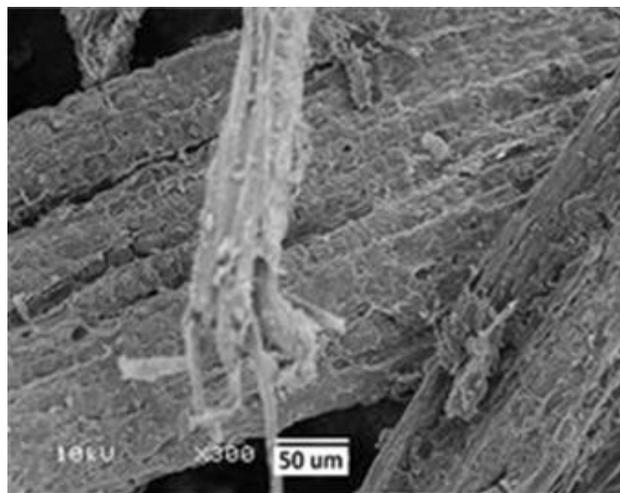
Figura 9 - Imagens da casca de acácia (a) bruta, (b) moída, (c) após branqueamento 1 (B1-CS), (d) após branqueamento 2 (CCS) e (e) após branqueamento 2 (CSS).

Pode-se observar que a etapa de Branqueamento 1 (Figura 9c) não foi suficiente para a purificação da celulose, pois a coloração do material permaneceu amarelada após essa etapa, devido à presença de lignina que não foi totalmente eliminada. Também é possível observar que a CCS apresenta partículas mais finas que a CSS. Mesmo após maceração, a CSS teve um aspecto aglomerado, sem a separação adequada de suas fibras, provavelmente devido à presença de ceras e outros compostos que atuaram como aglutinantes. As imagens das amostras Acácia-CS e NaOH-CS não foram mostradas, pois não apresentaram mudanças significativas no aspecto visual, permanecendo semelhantes à casca de acácia moída.

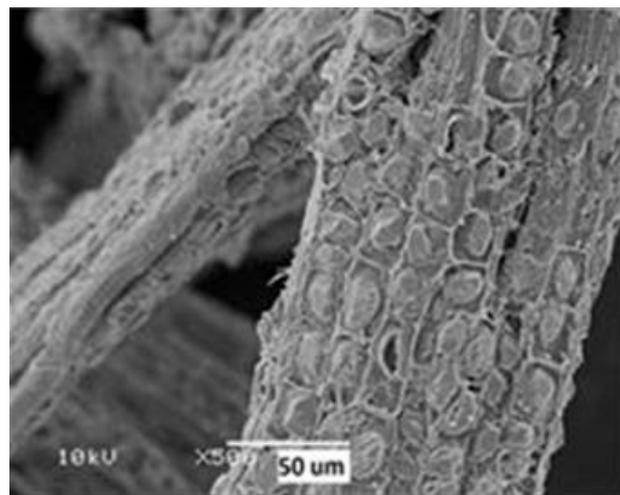
Nas Figuras 10 e 11 estão apresentadas as imagens de MEV das amostras.



(a)



(b)



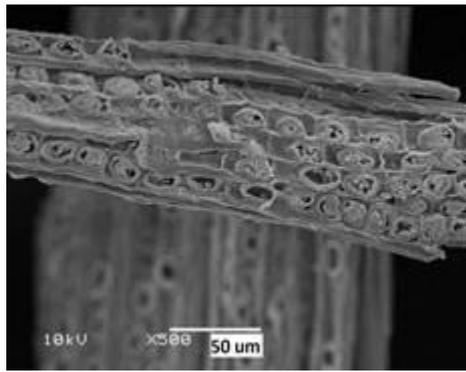
(c)

Figura 10 – Imagens de MEV das amostras de casca de acácia moída (a e b) e após extração com solvente (c).

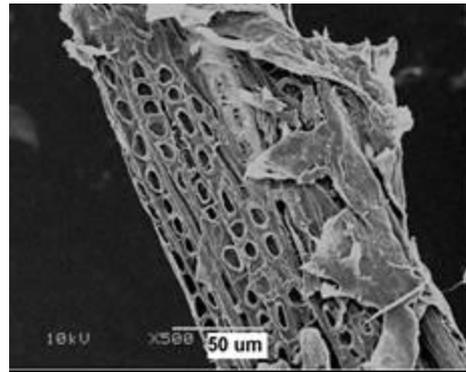
Através de imagens de MEV (Figuras 10 e 11), pode-se observar com mais detalhes que a morfologia das amostras foi se modificando após os processos químicos aos quais foram submetidas, o que está de acordo com os resultados apresentados previamente por ATR-FTIR.

Na Figura 10a é possível visualizar que a casca de acácia moída apresentava tamanhos e formas variáveis. Comparando as Figuras 10b e 10c, verifica-se que a superfície da casca estava coberta com substâncias antes da extração com solvente, as quais foram removidas durante a etapa de extração.

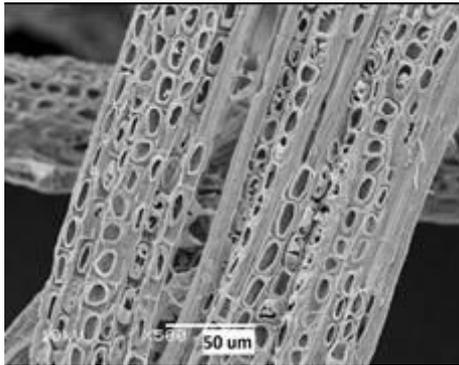
Uma comparação entre a morfologia das amostras que foram ou não submetidas ao processo de extração por solvente pode ser feita a partir das imagens da Figura 11. Em 11a e 11b são mostradas as amostras após a etapa de polpação. Pode-se verificar que a amostra que não passou pela etapa prévia de extração (NaOH-SS, Figura 11b) apresentou um recobrimento em partes da fibra, que não foi observado na mesma medida na amostra que passou pela etapa de extração (NaOH-CS, Figura 11a). Isso confirma o efeito dos solventes na remoção de compostos solúveis. As amostras obtidas após a etapa de Branqueamento 1 podem ser vistas nas Figuras 11c e 11d, onde é possível verificar que as substâncias que preenchiam os espaços vazios foram eliminadas pelo uso dos processos químicos e, neste caso, foram melhor eliminadas na amostra que passou pelo processo de extração (B1-CS, Figura 11c), pois observam-se mais espaços vazios nesse caso. Comparando a morfologia da CCS (Figuras 11e e 11f) e da CSS (Figuras 11g e 11h), fica evidenciado que as partículas de CCS apresentam um tamanho menor, sem materiais extraíveis e com superfícies mais limpas do que as partículas de CSS, que não foi tão sensível ao ataque químico, resultando em menor quebra nas fibras. Isto está de acordo com a aparência e aspecto visual das partículas CSS mostradas na Figura 9e, que apresentam aglomeração mesmo depois de serem maceradas.



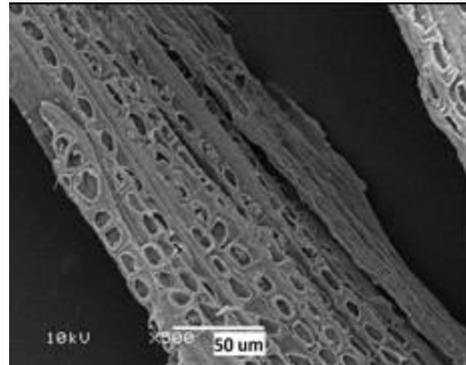
(a)



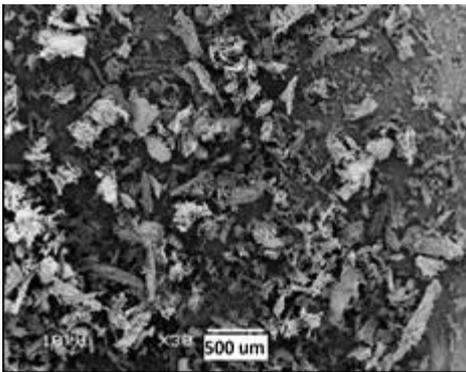
(b)



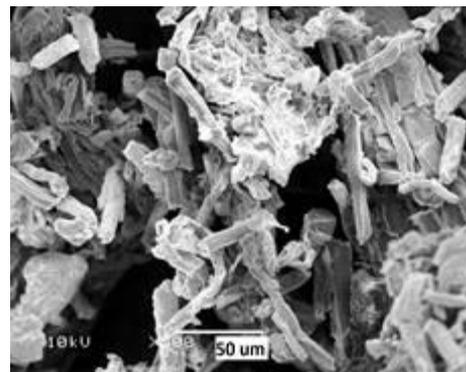
(c)



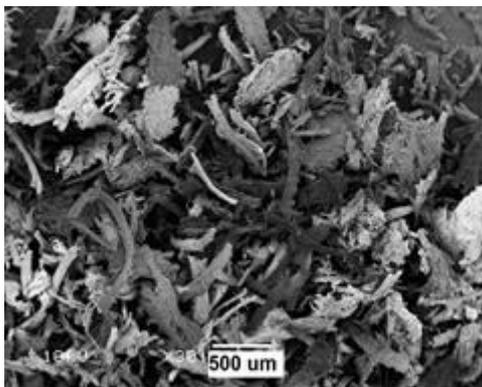
(d)



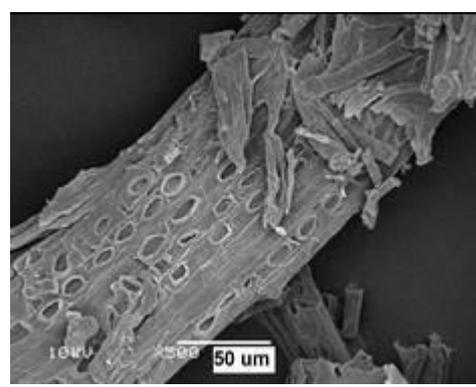
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 11- Imagens de MEV da casca de acácia após (a) polpação, NaOH-CS, (b) polpação, NaOH-SS, (c) branqueamento 1, B1-CS, (d) branqueamento 1, B1-SS, (e,f) CCS, (g,h) CSS.

**5.2.3 Análise da cristalinidade por Difração de Raios-X (DRX):** A difração de raios X é um método muito utilizado para avaliar o grau de cristalinidade dos materiais. Nos materiais analisados neste trabalho, apenas a celulose é cristalina. Os grupos hidroxila livres, presentes nas macromoléculas de celulose, tendem a formar ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares, dando origem a vários arranjos cristalinos diferentes<sup>114</sup>.

A Figura 12 apresenta os difratogramas de raios X das amostras CCS e CSS. Nas duas amostras pode-se observar um pico de maior intensidade ao redor de  $2\theta = 22^\circ$ , que representa o plano cristalográfico (200) da celulose. A ausência de um dublete nesse pico indica que a celulose extraída da casca de acácia tem estrutura cristalina do tipo Celulose I<sup>113,115</sup>. Os picos em  $2\theta = 15^\circ$  e  $2\theta = 34,5^\circ$  são atribuídos aos planos cristalográficos (101) e (040) da celulose. A intensidade e a amplitude dos picos não diferem muito dos difratogramas encontrados na literatura para celulose microcristalina comercial<sup>22,27,115</sup> e são similares aos difratogramas encontrados na literatura para celulose de outras espécies de madeira<sup>100</sup>.

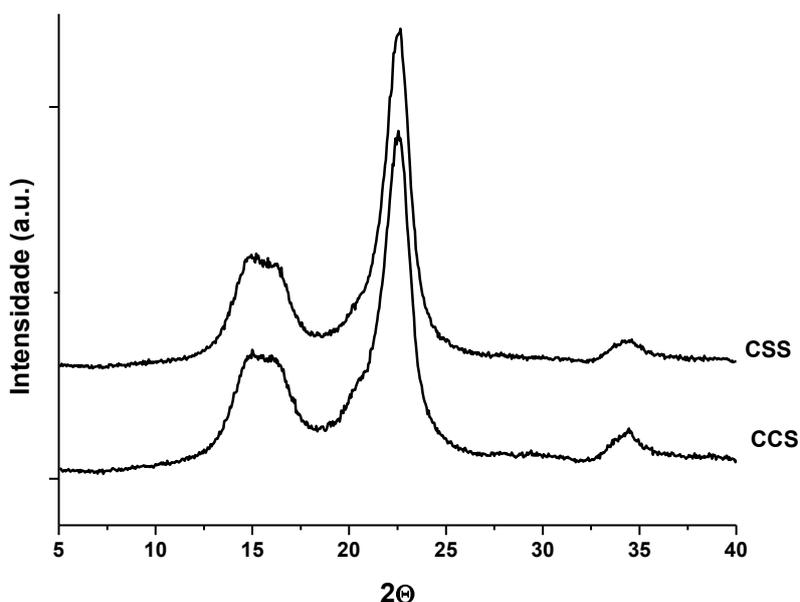


Figura 12– Difratogramas de raios-X da CCS e da CSS.

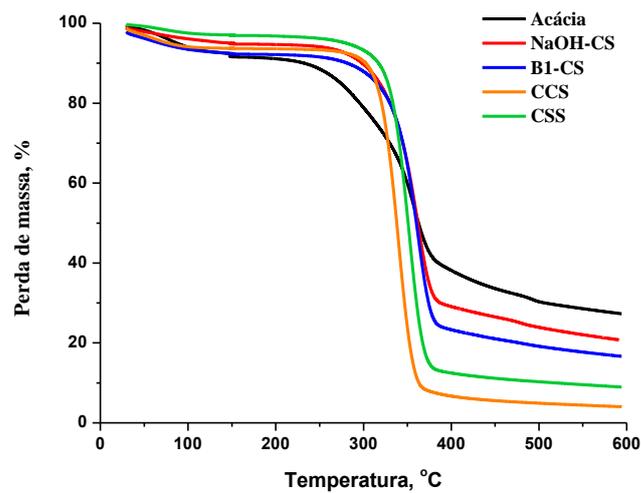
O grau de cristalinidade foi calculado usando o método de Segal<sup>101</sup> e foram encontrados os valores de 82% ( $\pm 0,8$ ) para CCS e 86% ( $\pm 0,8$ ) para CSS. Estes valores foram maiores que os encontrados na literatura considerando fontes de celulose como madeira (71%), tubérculo de batata (68%), palha de arroz (68%)<sup>116</sup>, bagaço de cana-de-açúcar (76%)<sup>117</sup>, casca de arroz (67%) e palha de milho (75,5%)<sup>23</sup>. A diferença encontrada na

cristalinidade da CCS e da CSS pode ser devida à etapa de extração com solventes, pois nessa etapa regiões cristalinas da celulose podem ter se tornado amorfas.

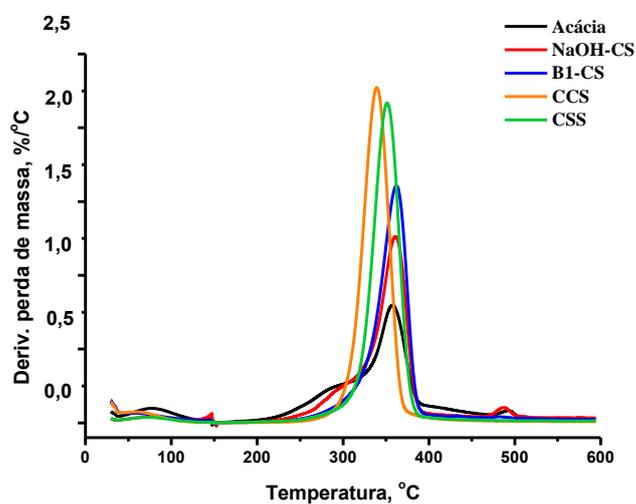
O tamanho dos cristais foi determinado a partir dos difratogramas de raios-X através da equação de Scherrer. Foi verificado que os valores encontrados para a CSS (48 Å) foram um pouco superiores aos valores encontrados para a CCS (45 Å), o que pode estar relacionado com uma maior fração de cadeias dentro dos cristalitos e com a maior cristalinidade das amostras de CSS. Sabe-se que a cristalinidade e o tamanho dos cristalitos afetam a estabilidade térmica da celulose<sup>100</sup>. Nesse caso, é de se esperar que a CSS apresente maior estabilidade térmica que a CCS.

**5.2.4 Análise Térmica por Termogravimetria:** A Figura 13 mostra o comportamento das amostras após cada etapa do isolamento quando submetidos à análise termogravimétrica. Observa-se que a degradação da matéria prima ocorreu numa ampla faixa de temperatura, entre 200 e 500 °C, correspondente à degradação dos principais constituintes do material - celulose, hemicelulose e lignina<sup>118</sup>. De acordo com a literatura, a hemicelulose degrada entre 180 e 350 °C, a lignina entre 250 e 500 °C e a celulose entre 275 e 350 °C<sup>119</sup>. A temperatura de degradação térmica da hemicelulose é mais baixa devido à presença de grupos acetila<sup>24</sup>. Nas amostras de casca de acácia bruta e após a extração com solvente, pode-se observar um pequeno pico próximo a 500 °C. Mészáros e colaboradores<sup>120</sup> encontraram um pico semelhante nessa região na fração extraída com acetona de outra variedade de acácia. Porém, nenhuma explicação foi dada com respeito a este fato. Possivelmente os produtos formados durante a degradação em temperaturas mais baixas podem ser responsáveis por esse evento de perda de massa.

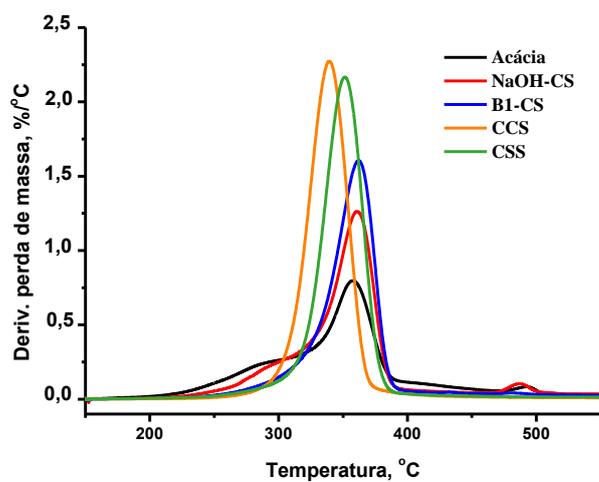
Fica evidenciado que, conforme as amostras foram sendo submetidas aos processos químicos, o intervalo da temperatura de degradação foi se estreitando, até que a celulose passou a ser decomposta em uma única etapa, o que confirma que a hemicelulose e a lignina foram completamente removidas. Devido a isso, a temperatura de início da degradação ( $T_{onset}$ ) aumentou com o tratamento. No entanto, verificou-se que a temperatura de máxima taxa de decomposição ( $T_{máx}$ ) da celulose diminuiu com o tratamento ao qual o material foi submetido, como mostrado na Tabela 3. Provavelmente, a presença de outros componentes inibiu a difusão de espécies, retardando assim a degradação de celulose.



(a)



(b)



(c)

Figura 13- Curvas de degradação térmica dos produtos das diferentes etapas de isolamento da celulose: a) TG; b) DTG; c) DTG ampliada.

Os resultados mostraram que a  $T_{\text{máx}}$  da CCS foi menor do que da CSS. As variações na temperatura de degradação de celulose têm sido discutidas em estudos recentes. As alterações podem ser influenciadas pela cristalinidade, tamanho dos cristais e pela presença de substâncias ligadas às suas superfícies<sup>121-123</sup>. O aumento da temperatura de degradação da CSS pode ser explicado por todos estes fatores. Como já foi visto anteriormente, o grau de cristalinidade e o tamanho dos cristais, determinados a partir do difratograma de raio-X seguiu essa mesma tendência, com valores menores para a CCS.

A massa residual, após aquecimento a 600 °C, diminuiu progressivamente com as etapas do tratamento. Enquanto a acácia casca de acácia bruta apresentou resíduo de ~27% no final da análise, a CCS apresentou apenas ~4% de resíduo. A CSS apresentou uma massa ligeiramente mais elevada de resíduo (~9%), o que pode ser explicado pela presença de alguns compostos não extraídos por solventes no início da purificação.

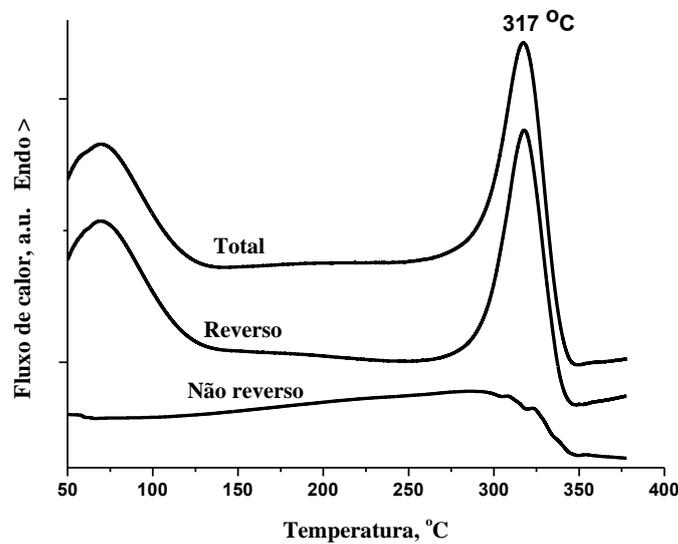
Tabela 3. Valores encontrados na DTG para as diferentes etapas de isolamento de celulose.

Amostra	$T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{C})$	Resíduo a 600°C (%)
Casca de acácia	$358 \pm 1$	$26,9 \pm 0,4$
Acácia-CS	$361 \pm 2$	$22,3 \pm 0,4$
NaOH-CS	$361 \pm 3$	$21,0 \pm 0,5$
NaOH-SS	$364 \pm 3$	$22,5 \pm 0,4$
B1-CS	$362 \pm 2$	$16,7 \pm 0,2$
B1-SS	$365 \pm 5$	$18,8 \pm 0,2$
CCS	$343 \pm 3$	$4,0 \pm 0,4$
CSS	$358 \pm 5$	$9,0 \pm 0,3$

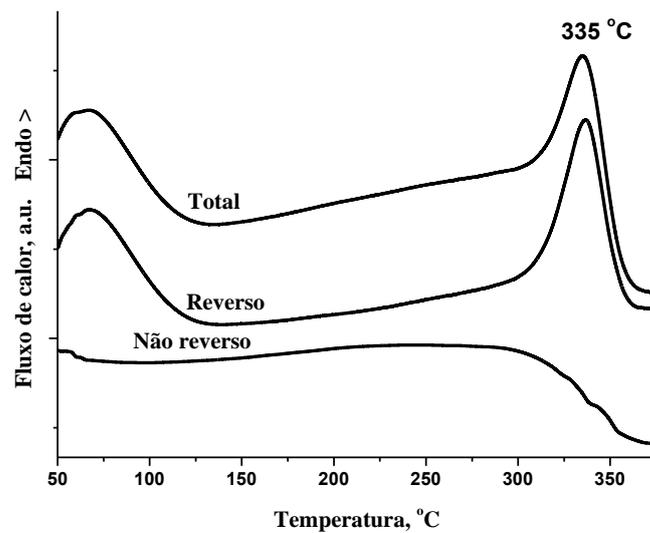
**5.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada (MDSC):** As técnicas de calorimetria exploratória diferencial permitem avaliar o fluxo de calor de uma amostra quando essa é submetida a uma rampa de aquecimento ou resfriamento controlados. Assim, eventos endotérmicos e exotérmicos podem ser identificados em diferentes temperaturas, refletindo mudanças de estado como fusão e cristalização, bem como processos de degradação, reticulação e outros fenômenos, tais como a transição vítrea. O desenvolvimento da técnica de calorimetria exploratória diferencial modulada, em que as rampas de aquecimento e resfriamento seguem gradientes senoidais, permitiu separar o sinal do fluxo de calor total em dois componentes: fluxo de calor reversível e irreversível<sup>22</sup>. A separação desses

eventos é importante na análise de celulose, pois pode haver sobreposição de sinais referentes à fusão e à degradação da celulose. Em trabalhos da literatura utilizando-se a técnica de DSC, foi mostrado que a fusão da fração cristalina da celulose ocorre em picos endotérmicos estreitos próximos a 330 °C<sup>113,124</sup>. Algumas vezes, um pico exotérmico referente à degradação da celulose aparece na mesma região<sup>113</sup>. Estudos de Mamleev e colaboradores<sup>125</sup> relacionam essa degradação à despolimerização da celulose durante a pirólise, que ocorre em torno de 310 °C.

Os termogramas de MDSC da CCS e da CSS são mostrados nas Figuras 14a e 14b, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 14– Curvas de MDSC da (a) CCS e (b) CSS.

Em ambos os casos, as curvas de fluxo de calor total mostram duas transições endotérmicas. Analisando-se as curvas parciais de calor reversível e não reversível, pode-se concluir que a transição abaixo de 150 °C corresponde à evaporação de água, que é um processo reversível. Porém, a análise cuidadosa dos eventos que ocorrem entre 250 e 350 °C, nos dois casos, mostra que existem duas transições que se sobrepõem. Uma delas é vista na curva de calor reversível, como um pico endotérmico, que pode ser atribuído à fusão da celulose. A outra transição aparece como uma mudança na capacidade calorífica na curva de calor não reversível e é atribuída a um processo de degradação da celulose<sup>126</sup>.

Pode-se observar que a temperatura no pico da fusão cristalina da CCS foi menor do que da CSS. Esse comportamento foi relacionado com o menor tamanho dos cristais e a menor cristalinidade encontrados para a CCS nas análises de DRX. Cristais menores tendem a fundir em temperaturas mais baixas. Além disso, o maior conteúdo amorfo confere maior mobilidade às cadeias do polímero, contribuindo também para acelerar a fusão.

Resumindo, a etapa de extração com solvente afetou algumas propriedades das partículas de celulose obtidas da casca de acácia, reduzindo a cristalinidade, o tamanho dos cristais e a temperatura de degradação térmica.

### **5.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Nanocristais de celulose foram isolados da CCS e da CSS, sendo denominados de NCCS e de NCSS, respectivamente. Ambos os tipos de NCC foram isolados por hidrólise ácida obtendo-se uma suspensão aquosa de aproximadamente 15 mg/mL e caracterizados de acordo com as técnicas já descritas. Os resultados são mostrados a seguir.

**5.3.1 Espalhamento de Luz (LS):** Esta técnica foi utilizada para confirmar a presença dos NCC e avaliar o efeito do tempo de hidrólise.

Os NCC têm a propriedade de despolarizar a luz sobre eles incidida, isso se deve à sua anisotropia. A literatura indica que a razão de despolarização dos NCC é independente da fonte de onde os mesmos são extraídos<sup>23,127</sup>. Utilizando espalhamento estático, determinou-se neste trabalho a razão de despolarização ( $\rho_V$ ) dos NCC, definida como a razão entre a intensidade de luz espalhada despolarizada ( $I_{VH}$ ) e a intensidade da luz espalhada polarizada ( $I_{VV}$ ). O valor obtido para os NCCS da casca de acácia foi de 0,026, o que se mostra coerente

com os valores de  $\rho_V$  encontrados na literatura para NCC de algodão<sup>127</sup> e para palha de milho<sup>23</sup>.

A Figura 15 mostra a intensidade de espalhamento de luz em ângulo de 90° para NCCS nos diferentes tempos de hidrólise e o que se vê é que as maiores intensidades aconteceram para os tempos de 30 e 60 minutos, independente da geometria (VH ou VV).

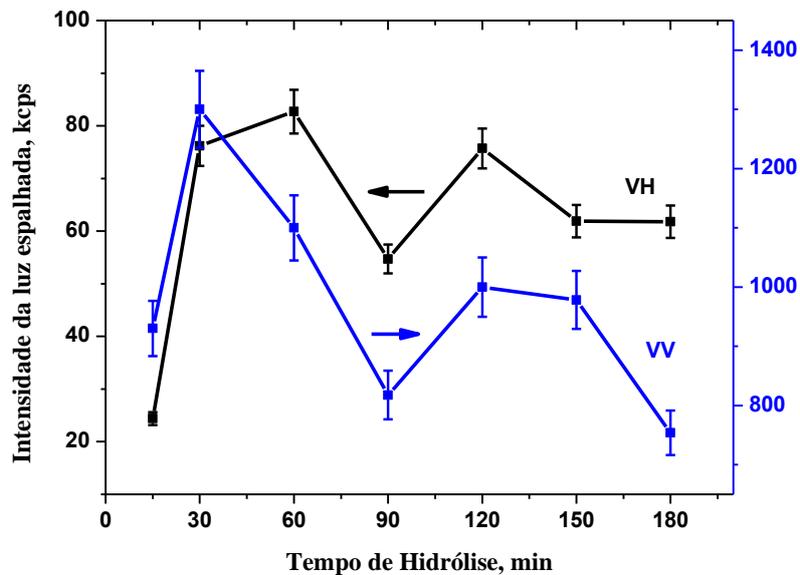


Figura 15– Intensidade da luz espalhada para amostras de NCCS em diferentes tempos de hidrólise: 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos em geometrias de espalhamento VH (despolarizada) e VV (polarizada).

A intensidade total de luz espalhada por um sistema depende de uma série de fatores e quantitativamente pode ser expressa por:

$$I_t = NI_e \quad (\text{Eq. 6})$$

onde  $I_t$  é a intensidade total de luz espalhada,  $N$  é o número de partículas espalhantes e  $I_e$  é a intensidade da luz espalhada por uma única partícula<sup>128</sup>. Como a intensidade de luz espalhada é proporcional ao número de partículas, a partir desses resultados, pode-se concluir que nos tempos de 30 e 60 minutos de hidrólise há uma maior quantidade de partículas. Assim, foram esses os tempos experimentais escolhidos para serem testados durante a hidrólise ácida da celulose.

No espalhamento de luz dinâmico, a distribuição do tempo de relaxação  $[A(\tau)]$  pode ser relacionada a uma distribuição de massas molares, tamanhos de partículas, coeficientes de difusão ou de outras grandezas físicas relevantes. A Figura 16 mostra as distribuições dos

tempos de relaxação dos NCCS e NCSS em suspensão aquosa obtidas com 30 e 60 minutos de hidrólise ácida. É sabido que quanto maior o tempo de relaxação da partícula, maior seu raio hidrodinâmico<sup>128</sup>.

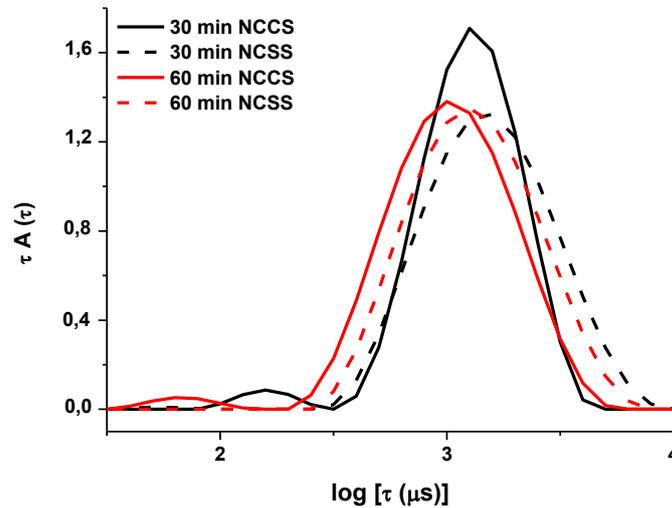


Figura 16 – Efeito do tempo de hidrólise na distribuição do tempo de relaxação  $[A(\tau)]$  para NCCS e NCSS.

Pode-se verificar que os NCSS (curvas pontilhadas) apresentaram somente um pico de relaxação, indicando que essas nanoestruturas apresentam seu raio hidrodinâmico dentro de uma mesma faixa de tamanho. Aumentando o tempo de hidrólise de 30 para 60 min o raio hidrodinâmico das partículas diminuiu, mostrando que um aumento no tempo de hidrólise afeta negativamente o tamanho das partículas. Por outro lado, as amostras de NCCS, apresentaram dois picos de relaxação, mostrando uma distribuição de tamanhos de partículas bimodal. O pico de maior intensidade corresponde à maior população de partículas (94% e 98% para tempos de hidrólise de 30 e 60 minutos, respectivamente), possuindo tempo de relaxação mais alto, o que indica valores maiores de raio hidrodinâmico. O outro pico, pouco intenso (6% e 2% das partículas), está relacionado a estruturas de menor tamanho, que podem ser atribuídas a nanocristais que sofreram cisão durante a hidrólise ácida. Um aumento no tempo de hidrólise para 60 min resultou em um raio hidrodinâmico ainda menor para esse grupo de partículas, indicando o prosseguimento das reações de clivagem. Com relação ao tempo de relaxação médio, nenhuma diferença significativa foi encontrada.

Os resultados de espalhamento de luz indicam que 30 minutos de hidrólise é tempo suficiente para o isolamento dos NCC neste sistema.

**5.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET):** Com esta técnica é possível avaliar a morfologia e as dimensões das nanopartículas obtidas.

A Figura 17 mostra as micrografias de transmissão dos NCCS e NCSS preparados com 30 minutos de hidrólise. É possível observar que as estruturas obtidas estão relativamente isoladas, com contornos definidos, conforme o esperado. Não se observa diferença significativa na morfologia dos nanocristais obtidos com e sem a etapa de extração com solventes.

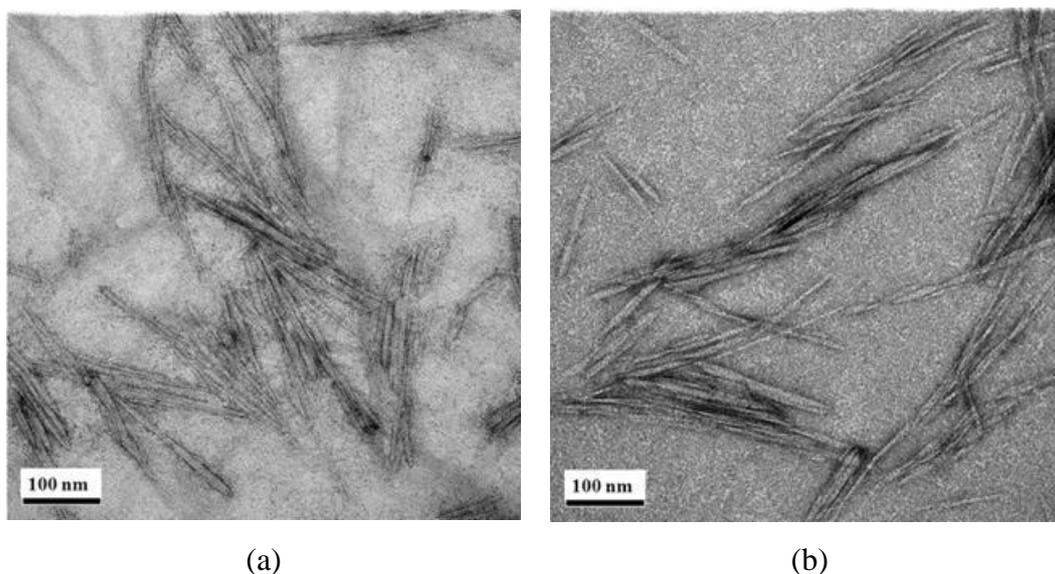


Figura 17 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os nanocristais preparados com 30 minutos de hidrólise: (a) NCCS; (b) NCSS.

As dimensões médias dos nanocristais estão mostradas na Tabela 4. Considerando o desvio padrão, pode-se concluir que não existe diferença significativa no comprimento e na razão de aspecto das amostras com e sem a etapa de extração. Os valores de razão de aspecto obtidos para os NCC da casca de acácia foram similares aos obtidos para casca de arroz<sup>22</sup>, palha de milho<sup>23</sup> e das fibras de uma espécie de hibisco (*kenaf*)<sup>129</sup>. No entanto, os valores foram menores do que os obtidos para madeira (em torno de 25)<sup>130</sup> e para celulose bacteriana (em torno de 94)<sup>131</sup>.

Tabela 4 – Dimensões médias dos nanocristais de celulose obtidos com 30 minutos de hidrólise.

Amostra	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	Razão de Aspecto
NCCS	149 ± 45	8 ± 2	18 ± 6
NCSS	104 ± 71	9 ± 3	11 ± 8

**5.3.3 Análise Térmica:** As curvas de decomposição térmica dos nanocristais de celulose obtidos com e sem extração de solventes (NCCS e NCSS) apresentaram dois picos principais de decomposição, conforme mostrado na Figura 18.

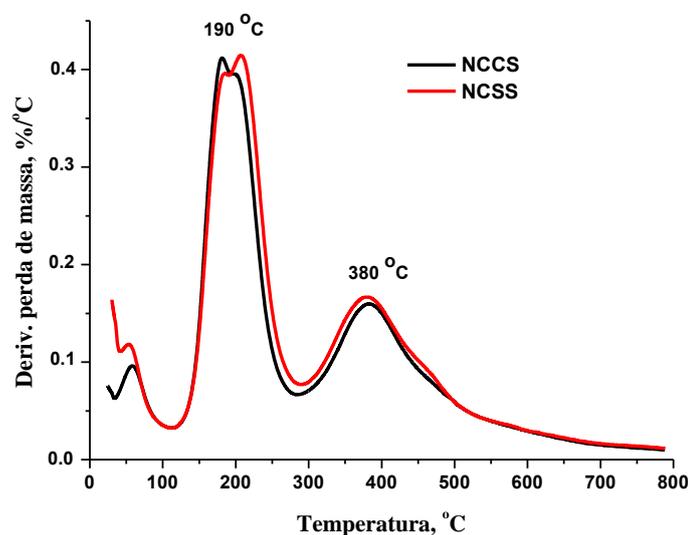


Figura 18– Termogramas obtidos para NCCS e NCSS.

O pico com máximo em torno de 380 °C se refere à temperatura esperada de decomposição da celulose. Já o pico em torno de 190 °C está relacionado às cadeias de celulose que sofreram reações de sulfonação durante o processo de hidrólise ácida. Segundo Teodoro e colaboradores<sup>78</sup>, a substituição dos grupos hidroxila por grupos sulfato ácidos na etapa de hidrólise diminui a energia de ativação para a degradação da celulose. A presença desses grupos favorece reações de desidratação, catalisando a decomposição da celulose. Regiões mais sulfatadas da celulose degradam-se em temperaturas menores, neste caso próximo a 190 °C, enquanto que as menos acessíveis à modificação tendem a ser mais estáveis termicamente.

O teor de resíduos a 800 °C foi semelhante em ambos os casos, sendo de 24%  $\pm$ 1 para os NCCS e 25%  $\pm$ 2 para NCSS.

Considerando os resultados obtidos, pode-se concluir que, apesar de afetar as propriedades da celulose obtida a partir de casca de acácia, a etapa de extração com solvente não afetou as propriedades dos nanocristais de celulose obtidos por hidrólise ácida.

## 5.4 MODIFICAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

A hidrólise ácida da celulose pura leva à obtenção de suspensões aquosas de nanocristais de celulose, por remoção das regiões amorfas do material. Para a preparação dos nanocompósitos com PLA é necessário que a água seja removida dessas suspensões, sem permitir que os NCC se aglomerem novamente. Diferentes procedimentos foram testados visando remover a água das suspensões de NCC e aumentar a afinidade dos NCC com a matriz de PLA.

O primeiro procedimento utilizado foi baseado na liofilização, onde a suspensão aquosa de NCC foi congelada e, por diminuição da pressão, ocorreu a sublimação da água, sem dar mobilidade às cadeias de celulose, as quais se mantiveram distribuídas de maneira aleatória no material seco.

Outra metodologia baseou-se na troca lenta da fase aquosa por acetona, de acordo com os trabalhos de Capadona e colaboradores<sup>71</sup>. Este procedimento, descrito em 4.4, permite a obtenção de um organogel de NCC, denominado NCCpH3 neste trabalho.

A Figura 19 mostra as imagens das diferentes etapas de formação do organogel.

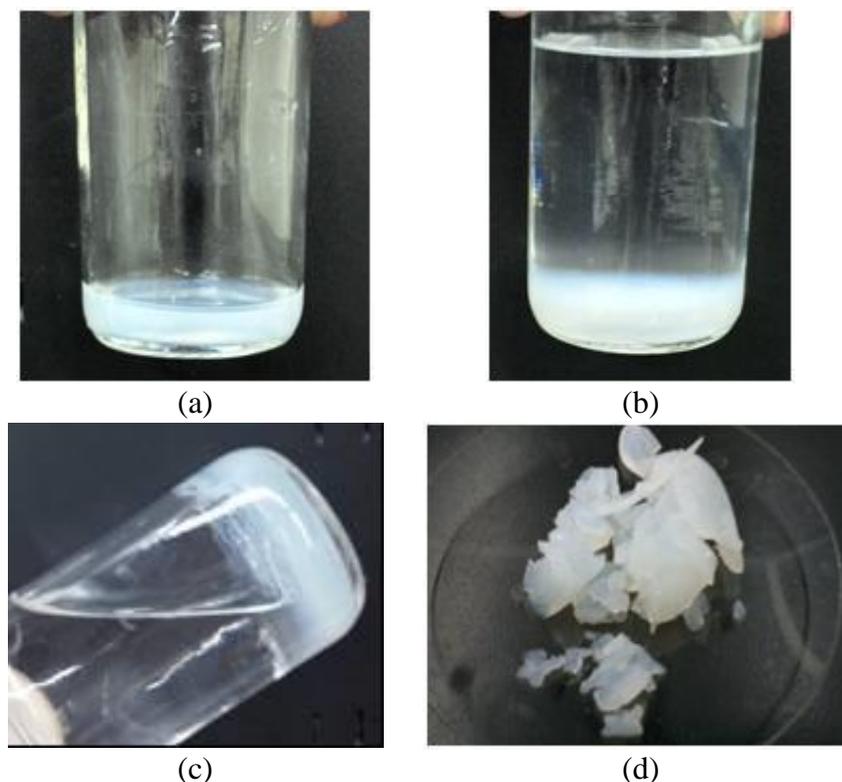


Figura 19 – Etapas da obtenção do organogel: (a) NCC em suspensão aquosa; (b) NCC em suspensão aquosa + acetona; (c) organogel com acetona + água; (d) organogel de NCC.

Visando aumentar a afinidade dos NCC com a matriz de PLA foi feita a alcalinização da suspensão aquosa dos mesmos utilizando NaOH, até pH=9, antes da preparação do organogel para a obtenção do NCCpH9.

Também foi realizada a acetilação dos NCC, conforme descrito em 4.5.3 para a obtenção dos NCC acetilados (NCCac).

Análises de ATR-FTIR e TGA foram utilizadas para avaliar as características dos NCC obtidos.

Na Figura 20 estão apresentados os espectros de infravermelho das amostras de NCCpH3 e NCCac. Como resultado da esterificação, o espectro dos NCCac mostrou uma diminuição significativa na banda referente ao estiramento dos grupos –OH (3500-3050  $\text{cm}^{-1}$ ) e aumento em três bandas principais relacionadas ao triacetato de celulose, isto é, em 1740  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento –C=O, em 1366  $\text{cm}^{-1}$  referente ao modo de deformação angular dos grupos  $\text{CH}_3$  e em 1230  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento –CO-<sup>132</sup>. Os espectros de ATR-FTIR comprovam a eficiência da acetilação.

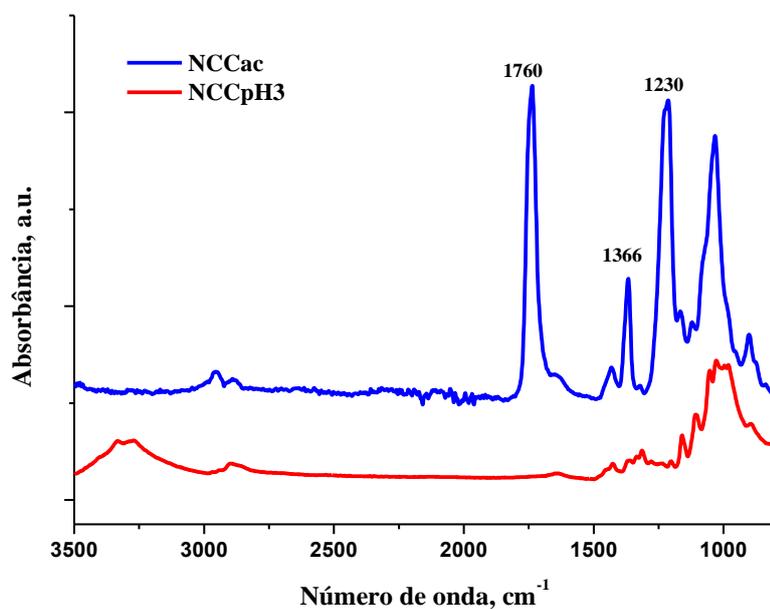


Figura 20– Espectro de ATR-FTIR dos NCCpH3 e NCCac.

A Figura 21 mostra imagens das dispersões em acetona do organogel de NCC não modificado (NCCpH3) e dos NCC acetilados (NCCac). Observa-se que os NCCac se dispersam bem no solvente, formando uma suspensão estável, ao contrário dos NCC não modificados. De acordo com Jonoobi e colaboradores<sup>85</sup>, a estabilidade das suspensões de

NCC depende do tamanho dos nanocristais e das suas características de superfície. A estabilidade das suspensões de NCCac pode ser atribuída à substituição dos grupos OH da celulose pelos grupos acetila, tornando-a menos hidrofílica. Espera-se que essa modificação possa proporcionar melhor adesão dos NCC à matriz de PLA.

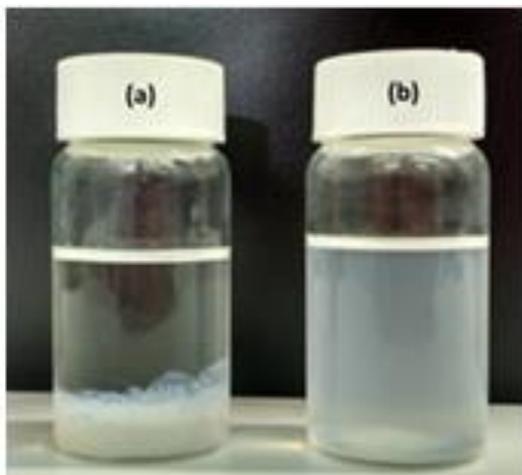
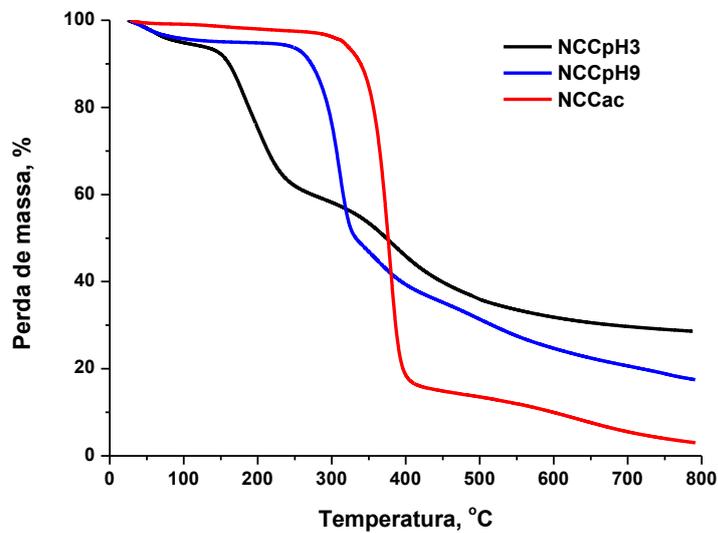


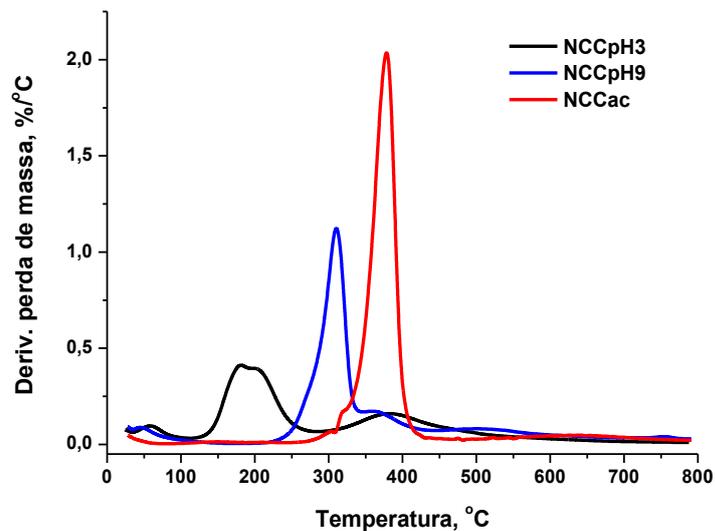
Figura 21. Suspensões em acetona: a) NCCpH3; b) NCCac

De acordo com as curvas de degradação térmica dos NCC mostradas na Figura 22 pode-se verificar que as duas modificações feitas nos NCC (alcalinização e acetilação) aumentaram significativamente sua estabilidade térmica. As amostras NCCpH3 e NCCpH9 apresentaram uma pequena perda de massa abaixo de 100 °C, em torno de 5%, que se refere à perda de água. Esse comportamento não foi observado nos NCC acetilados que apresentam menor caráter hidrofílico. Os NCC não modificados (NCCpH3) sofreram decomposição em duas etapas bem definidas, sendo a primeira com máximo em torno de 190 °C - a mais importante - e correspondendo às cadeias de celulose contendo grupos sulfato ácidos, que favorecem a degradação. A segunda etapa de decomposição dos NCCpH3, centrada em aproximadamente 380 °C, corresponde à temperatura esperada para decomposição da celulose, como visto na Figura 18. A análise da decomposição dos NCC após alcalinização (NCCpH9) mostra uma etapa de perda de massa muito significativa em temperatura mais alta que o NCCpH3, com máximo em torno de 310°C, indicando a modificação dos grupos sulfato ácidos por grupos menos ativos (provavelmente sulfatos sódicos) que não aceleram tanto a decomposição da celulose. Acima de 340 °C a velocidade de perda mássica diminui, porém a massa segue diminuindo até o final da análise. Considerando a estabilidade térmica, pode-se afirmar que o processo de acetilação foi o mais eficiente. As amostras de NCCac

apresentaram uma só etapa de decomposição térmica, em uma faixa estreita de temperatura centrada em torno de 380 °C, típica da celulose pura.



(a)



(b)

Figura 22– Curvas de degradação térmica: (a) TG e (b) DTG dos nanocristais de celulose

Esses resultados mostram um aumento na temperatura permitida para o processamento nos NCC modificados, que viabiliza seu uso em inúmeras matrizes poliméricas. Outro aspecto importante é a diminuição no teor de resíduos a 800°C, que segue essa mesma tendência (NCCpH3 > NCCpH9 > NCCac) .

## **5.5 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PLA COM NCC**

Os nanocristais de celulose isolados da celulose de casca de acácia foram utilizados na preparação de nanocompósitos de PLA seguindo diferentes procedimentos. Para essas preparações foram selecionados os nanocristais de celulose obtidos seguindo o processo que envolve a etapa de extração por solventes, que é o método mais descrito na literatura. Embora a eliminação da etapa de extração por solventes tenha produzido nanocristais de tamanhos e estabilidade térmica equivalentes aos obtidos pelo processo convencional, o rendimento obtido na hidrólise foi menor, devido à necessidade de remoção dos aglomerados que se formaram. Por isso, os NCCs foram escolhidos para dar continuidade ao trabalho.

### **5.5.1 Nanocompósitos de PLA com NCCpH3 liofilizados**

A primeira metodologia utilizada na preparação dos nanocompósitos PLA/NCC baseou-se no processamento no estado fundido utilizando uma câmara de mistura, conforme descrito em 4.6. Para isso, os NCC foram primeiramente liofilizados, visando à eliminação da água sem favorecer a aglomeração da carga. Entretanto, observou-se a degradação dos produtos durante o processamento, provavelmente devido à presença de grupos sulfato ácidos nas cadeias de celulose, que catalisam a degradação do material. Por essa razão, o processamento no estado fundido foi substituído por outros métodos de preparação que permitissem sua execução em temperaturas mais baixas.

### **5.5.2 Nanocompósitos de PLA com organogel de NCCpH3**

Para esses experimentos foi seguida a metodologia de Capadona<sup>71</sup>, em que foi feita inicialmente a troca lenta de solventes acetona/água, com obtenção de um organogel de NCC, conforme descrito no item 4.4. Seguindo as etapas descritas por Capadona para a preparação de nanocompósitos, o organogel foi imerso em uma solução de PLA em acetona, para que ocorresse o preenchimento dos espaços vazios da rede tridimensional do organogel com o polímero. A Figura 23 apresenta o organogel após imersão no PLA e evaporação do solvente. As amostras foram posteriormente prensadas. Entretanto, não foi possível a obtenção de filmes, tendo sido obtidos materiais quebradiços, sem resistência mecânica. Esses resultados mostraram que o método não foi adequado para a preparação dos nanocompósitos com matriz de PLA, nas condições utilizadas.

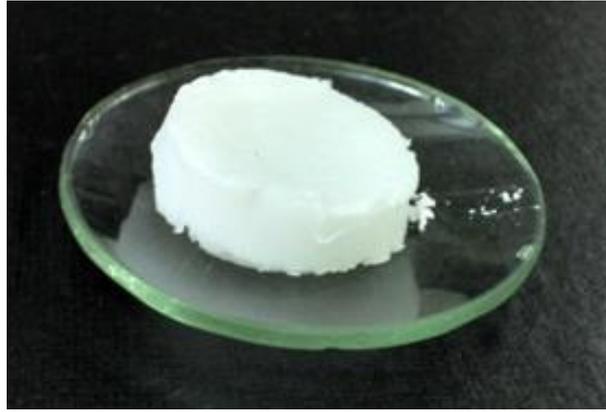


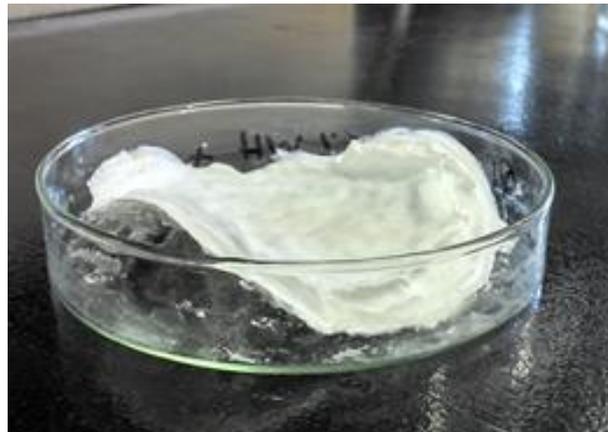
Figura 23 - Organogel após imersão no PLA e evaporação do solvente

Entretanto, para evitar a agregação das cadeias dos NCC, o processo de troca lenta de solvente água/acetona (obtenção do organogel) foi mantido na preparação dos NCC para serem utilizados nos experimentos subsequentes de obtenção de nanocompósitos com PLA.

Foram, então, preparados nanocompósitos de PLA utilizando o organogel de NCC através do processo de *film casting*, a partir da dissolução da matriz em acetona, adição do organogel e agitação vigorosa, conforme descrito na Parte Experimental. A evaporação do solvente em placa de Petri levou à obtenção de filmes bem heterogêneos e irregulares, como pode ser visto na Figura 24, tornando indispensável a etapa de prensagem para caracterizações posteriores.



(a)



(b)

Figura 24 - Filmes de (a) PLA e (b) PLA5NCCpH3 antes da prensagem

Na Figura 25 estão mostrados os nanocompósitos de PLA com NCCpH3 obtidos após prensagem. Pode-se perceber claramente que a dispersão dos NCC na matriz não foi boa, pois eles apresentam-se bem heterogêneos. Ainda, percebe-se a degradação dos NCC após a

prensagem. O mesmo não era percebido nas amostras antes do processo de prensagem (Figura 24).

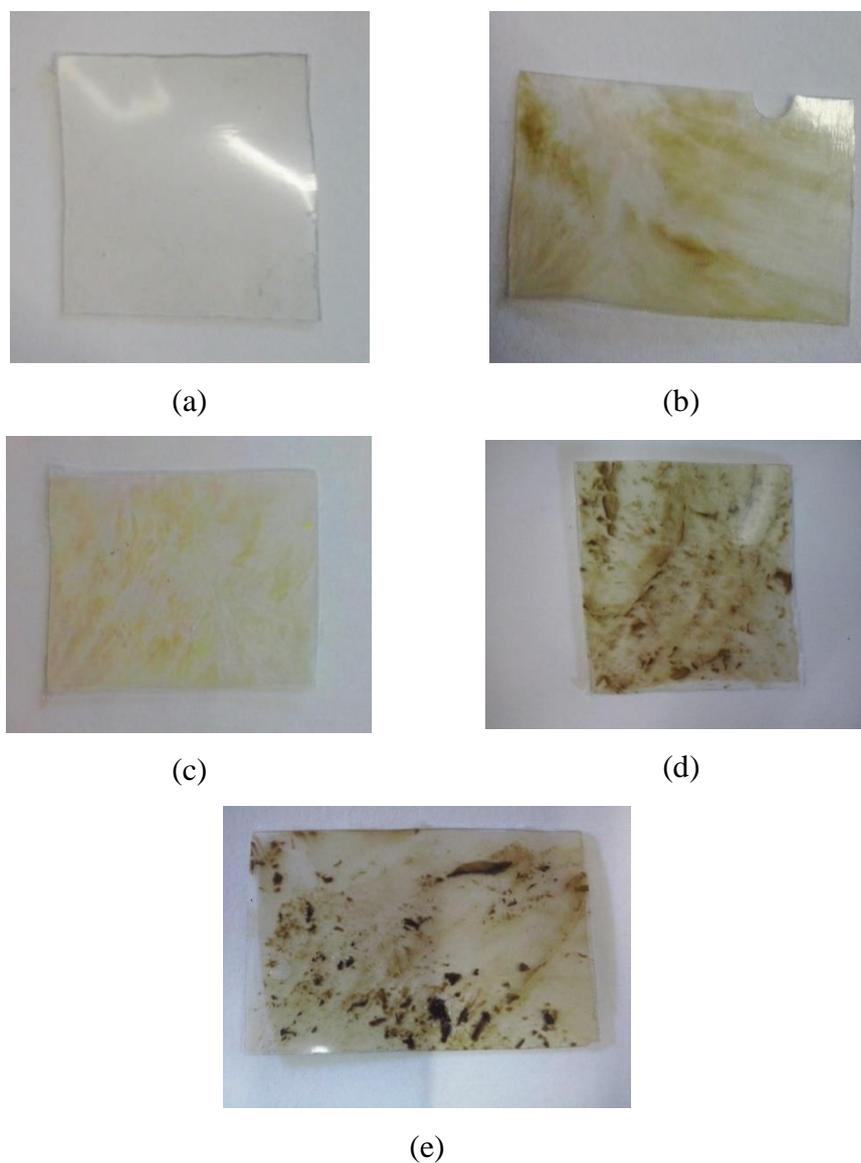


Figura 25 – Filmes de (a) PLA puro, (b) PLA2,5NCCpH3, (c) PLA5NCCpH3, (d) PLA7,5NCCpH3 e (e) PLA10NCCpH3

Os nanocompósitos PLA/NCCpH3 foram analisados quanto às suas propriedades térmicas utilizando as técnicas de DSC e TGA. Na Figura 26 são mostradas as curvas de DSC correspondentes ao primeiro ciclo de aquecimento.

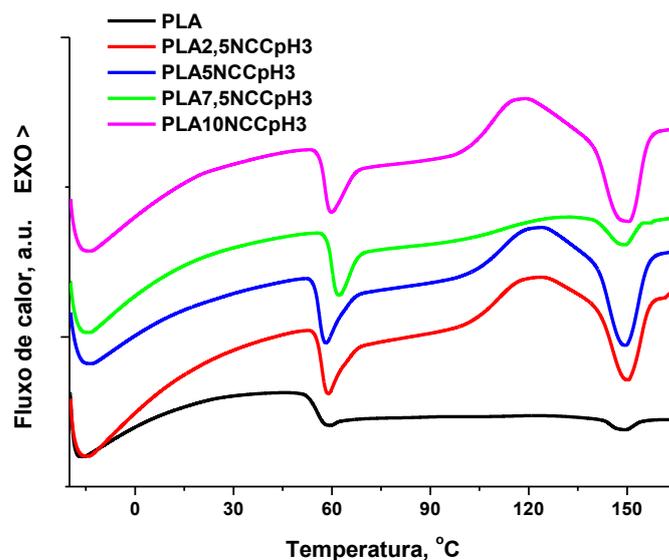


Figura 26. Curvas de DSC (primeiro ciclo de aquecimento) para os nanocompósitos de PLA com NCCpH3

Para melhor avaliação dos resultados, os valores de  $T_g$  (temperatura de transição vítrea),  $T_{cc}$  (temperatura de cristalização a frio),  $\Delta H_{cc}$  (entalpia de cristalização a frio),  $T_m$  (temperatura de fusão),  $\Delta H_m$  (entalpia de fusão),  $\Delta H_m - \Delta H_c$  (cristalinidade real das amostras, determinada pela diferença entre as entalpias de fusão e de cristalização a frio) e  $X_c$  (grau de cristalinidade) obtidos das curvas de DSC estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados calorimétricos relativos aos nanocompósitos de PLA com NCCpH3

Amostra	$T_g^*$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}^{**}$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m^{**}$ (J/g)	$\Delta H_m - \Delta H_c$ (J/g)	$X_c$ (%)
PLA	58±2	122±1	0,1±0,1	148±2	1,0±0,2	0,9	1
PLA2,5NCCpH3	59±1	119±1	16,0±1,0	150±1	18,0±0,5	2,0	2,2
PLA5NCCpH3	60±1	123±2	16,0±0,5	150±1	20,0±1,0	4,0	4,3
PLA7,5NCCpH3	60±1	128±1	4,0±0,5	150±2	6,0±1,0	2,0	2,2
PLA10NCCpH3	59±2	116±3	19,0±2,0	151±2	25,0±2,0	6,0	6,5

\* Os valores das  $T_g$  foram obtidos no segundo ciclo de aquecimento; os demais, no primeiro ciclo.

\*\* Valores padronizados, considerando somente a fração de PLA no nanocompósito.

Os valores determinados para as Tg mostram que as nanocargas não afetaram a temperatura de transição vítrea. Com relação ao pico endotérmico encontrado logo após a Tg, o qual é visualizado em todas as curvas, o mesmo se deve a uma relaxação entálpica relacionada com o envelhecimento físico que o PLA sofre quando armazenado em temperaturas próximas à sua Tg. Regiões amorfas em estado termodinâmico metaestável, formadas durante o resfriamento (*quenching*), sofrem mudanças termodinâmicas durante o armazenamento, dando origem à transições endotérmicas que são observadas durante o aquecimento<sup>133</sup>. Verificou-se que a introdução das nanopartículas induziu um aumento nessas relaxações, resultando em aumento nos picos endotérmicos correspondentes. Porém, pode-se perceber na Tabela 5, que os valores obtidos não seguem uma tendência com o aumento da quantidade de NCC ao PLA. Isso pode ser devido ao fato de as amostras apresentarem-se muito heterogêneas, como visto na Figura 25.

De uma forma geral, pode-se dizer que a temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) não sofreram alterações com a adição dos NCC. Entretanto, a cristalinidade do PLA apresentou um pequeno aumento nos nanocompósitos, podendo ser uma indicação de um efeito nucleante dos nanocristais sobre a matriz de PLA<sup>134</sup>. Esse aumento na cristalização induzida pode ser positivo para as propriedades de barreira, uma vez que os cristais são tipicamente sistemas impermeáveis. Por outro lado, esta característica traz como inconveniente maior opacidade e rigidez nos filmes<sup>135</sup>. Entretanto, não foi possível visualizar picos de cristalização nas curvas de resfriamento.

As curvas de perda de massa do PLA e dos nanocompósitos com NCCpH3 (Figura 27), mostram apenas um evento térmico em todas as amostras, que se inicia em 300 °C e vai até 400 °C. Este evento está relacionado à degradação da matriz, que ocorre nesta faixa de temperatura<sup>53,136,137</sup>. Não foi possível identificar nas curvas a decomposição dos nanocristais de celulose, possivelmente devido ao seu baixo teor e à sobreposição com a degradação da matriz.

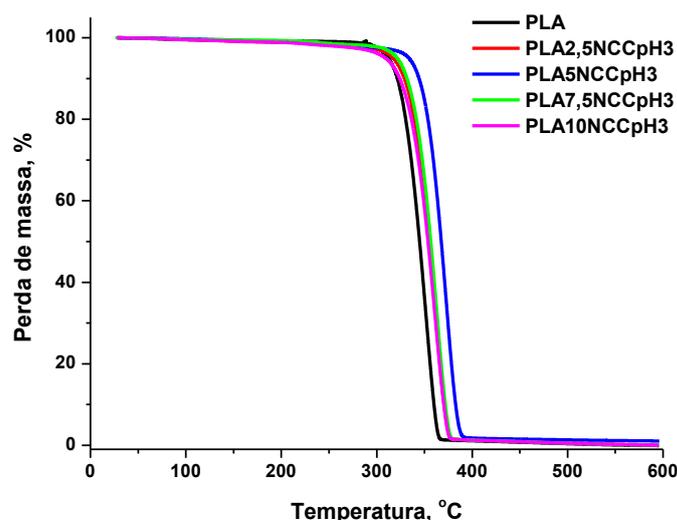


Figura 27. Curvas de perda de massa do PLA e dos nanocompósitos com NCCpH3.

Observando os dados da Tabela 6, podemos ver que todos os sistemas contendo NCC apresentaram o início da degradação e o pico de máxima taxa de decomposição em temperaturas superiores às do PLA puro, mostrando um aumento na estabilidade térmica da matriz. A composição com 5% de NCCpH3 apresentou a maior estabilidade térmica. O aumento na estabilidade térmica dos nanocompósitos PLA/NCC tem sido atribuído à melhora na compatibilidade entre a matriz e a nanocarga<sup>138</sup>.

Tabela 6 – Dados termogravimétricos relativos aos nanocompósitos de PLA/NCCpH3

Amostra	T <sub>d10%</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>dmáx</sub> (°C)	Resíduo a 600°C (%)
PLA	320±1	313±2	351±1	1,2±0,2
PLA2,5NCCpH3	329±2	325±3	361±2	0,2±0,1
PLA5NCCpH3	344±2	338±2	373±1	1,1±0,3
PLA7,5NCCpH3	332±1	326±2	363±2	0,5±0,2
PLA10NCCpH3	324±2	322±2	363±1	0,1±0,1

T<sub>d10%</sub> = temperatura correspondente à perda de 10% de massa, T<sub>onset</sub> = temperatura de início da degradação,

T<sub>dmáx</sub> = temperatura de máxima taxa de degradação

A Figura 28 mostra as curvas de módulo de armazenamento, determinadas por DMA, para os diferentes nanocompósitos.

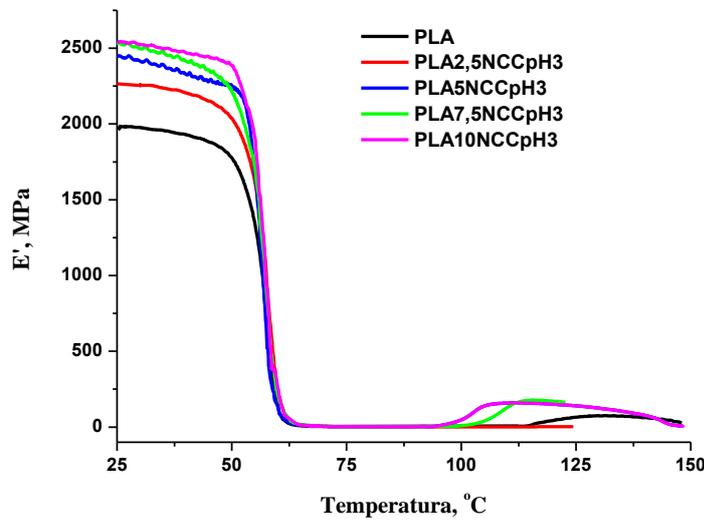


Figura 28 – Módulo de armazenamento em função da temperatura para o PLA e os nanocompósitos PLA/ NCCpH3 preparados por *film casting*.

Em todos os casos observa-se uma diminuição lenta do módulo com o aumento da temperatura de 25 °C até aproximadamente 50 °C (região da temperatura ambiente), como resultado do aumento da energia das cadeias. Próximo a 50 °C os materiais perdem resistência mecânica de forma abrupta, devido à ocorrência da transição vítrea, decrescendo para módulos muito baixos a partir de 60 °C. A diminuição do módulo em torno da Tg é devido ao relaxamento da fase amorfa<sup>92</sup>. Novo aumento no módulo é encontrado acima de 100 °C, o qual pode ser relacionado a um processo de cristalização a frio (*cold crystallization*), capaz de aumentar a resistência mecânica dos materiais.

A adição dos NCC, nos teores de 2,5 a 10%, aumentou significativamente o módulo de armazenamento na região da temperatura ambiente, indicando que os mesmos atuam como materiais de reforço para a matriz.

Na Tabela 7 são mostrados os valores de módulo de armazenamento determinados a 25 °C para esses nanocompósitos. Verifica-se que todos nanocompósitos apresentaram módulo superior ao PLA puro e houve uma tendência de aumento desse módulo com o teor de NCC adicionado.

Tabela 7 – Temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos PLA/NCCpH3

<b>Amostra</b>	<b>Tg*</b> <b>(°C)</b>	<b>E' a 25 °C</b> <b>(MPa)</b>
PLA	62,8±1,1	1987 ± 26
PLA2,5NCCpH3	63,1±0,7	2266 ± 31
PLA5NCCpH3	62,2±1,3	2447 ± 36
PLA7,5NCCpH3	62,9±0,9	2535 ± 88
PLA10NCCpH3	62,5±1,2	2544 ± 85

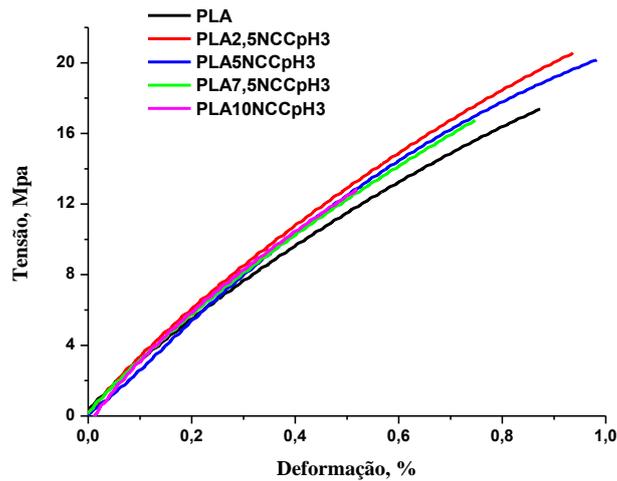
\* Valores de Tg determinados a partir das curvas de tan  $\delta$ .

A análise da temperatura de transição vítrea determinada a partir das curvas de tan  $\delta$  (Tabela 7) mostra que não houve variação após a adição da nanocarga, indicando que não houve mudança na mobilidade dos segmentos de cadeia do PLA.

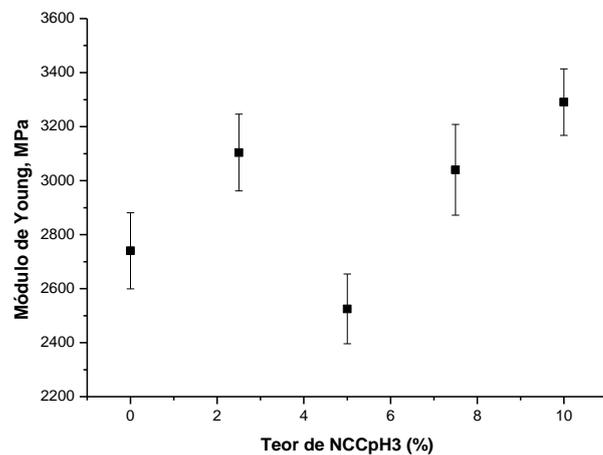
As propriedades mecânicas dos materiais foram avaliadas através de testes de tração no modo força controlada, conforme descrito em 4.7.10. Para os corpos de prova testados, a tensão aplicada foi relativamente baixa, produzindo uma deformação inferior a 1% em todos os casos, como mostram as curvas tensão x deformação representativas dos materiais na Figura 29a.

Embora o comportamento dos materiais seja muito semelhante, o gráfico de módulo elástico (módulo de Young) indica um aumento na rigidez da matriz na presença das nanocargas, na maior parte das composições (Figura 26b). O maior efeito foi encontrado na concentração de 10% NCCpH3.

Então, podemos concluir que a preparação de nanocompósitos de PLA por *film casting*, seguida de prensagem, utilizando NCC de casca de acácia preparados na forma de organogel mostrou uma tendência de aumento da estabilidade térmica e das propriedades mecânicas do PLA. Porém, esses resultados não são absolutamente conclusivos, uma vez que os filmes não apresentaram boa dispersão dos NCC.



a)



b)

Figura 29 – Resultados dos testes de tração para os nanocompósitos PLA/NCCpH3:

a) curvas tensão x deformação; b) módulo de Young

### 5.5.3 Nanocompósitos de PLA com organogel de NCCSi

Visando favorecer a interação entre os nanocristais de celulose e a matriz de PLA para a obtenção de nanocompósitos com melhores propriedades, foi feito o tratamento dos NCC com viniltrióxissilano (VTES), conforme descrito na Parte Experimental.

Da mesma forma que os nanocompósitos de PLA/NCCpH3, os nanocompósitos de PLANCCSi apresentaram-se bem heterogêneos e com aparente degradação dos NCC, conforme visto na Figura 30. Mesmo assim, foram feitas análises térmicas destas amostras,

porém, análises mecânicas não foram possíveis de serem realizadas, uma vez que os nanocompósitos apresentaram-se muito frágeis.



Figura 30 – Amostra após prensagem do nanocompósito PLA5NCCSi

Os nanocompósitos de PLA/NCCSi foram analisados quanto às suas propriedades térmicas utilizando as técnicas de DSC (Figura 31) e TGA (Figura 32).

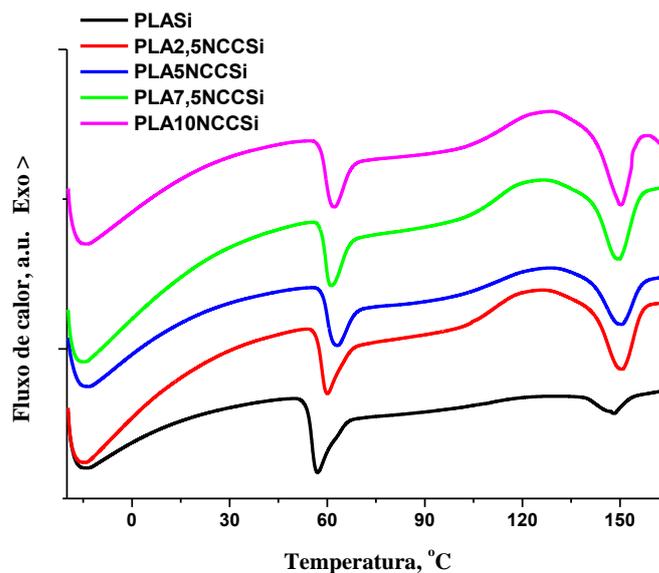


Figura 31 - Curvas de DSC (primeiro ciclo de aquecimento) para os nanocompósitos de PLA com NCCSi

Podemos ver na Figura 31 que as curvas apresentaram comportamento similar às obtidas nos nanocompósitos de PLA/NCCpH3 (Figura 26). Quando foi adicionado VTES a  $T_g$  não se modificou. Todos nanocompósitos apresentaram pico relacionado à relaxação entálpica,  $T_{cc}$  e  $T_m$ . Porém, quando comparamos a curva do PLA puro da Figura 26 com a curva do PLASi (Figura 31) pode-se perceber que o PLASi apresentou um pico de relaxação entálpica maior, bem como maiores entalpias de cristalização à frio e de fusão. Porém, a

cristalinidade real das amostras, determinada pela diferença entre as entalpias de fusão e de cristalização frio, apresentou variação inferior a 2 °C, ficando dentro do erro da técnica. Podemos confirmar isso observando os dados calorimétricos mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Dados calorimétricos relativos aos nanocompósitos de PLA com NCC silanizados.

Amostra	Tg* (°C)	Tcc (°C)	ΔHcc** (J/g)	Tm (°C)	ΔHm** (J/g)	ΔHm-ΔHc (J/g)	Xc (%)
PLA	58±2	122±1	0,1±0,1	148±2	1,0±0,2	0,9	1,0
PLASi	56±1	122±2	2±0,5	148±2	4±1	2,0	2,2
PLA2,5NCCSi	60±1	122±1	12±2	151±1	14±2	2,0	2,3
PLA5NCCSi	60±2	125±2	9±1	151±3	10±2	1,0	1,2
PLA7,5NCCSi	59±1	122±2	13±3	150±1	14±2	1,0	1,2
PLA10NCCSi	59±1	125±1	11±2	150±1	13±1	2,0	2,4

\* Os valores das Tg foram obtidos no segundo ciclo de aquecimento; os demais, no primeiro ciclo.

\*\* Valores padronizados, considerando somente a fração de PLA no compósito.

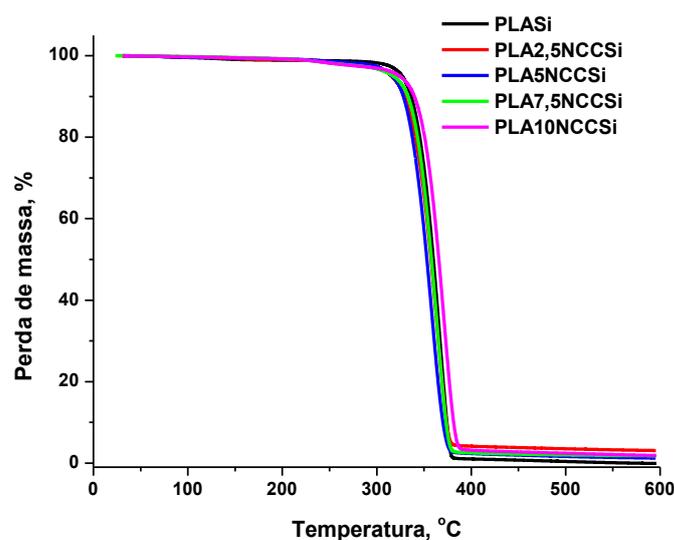


Figura 32 – Curvas de decomposição térmica (TG) dos nanocompósitos de PLA/NCCSi

As curvas de perda de massa do PLA e dos nanocompósitos com NCCSi na Figura 32 mostram apenas um evento térmico em todas as amostras, que se inicia em torno de 300 °C e vai até 400 °C, relacionado à degradação do PLA que ocorre nesta faixa de temperatura. Não foi possível identificar nas curvas a decomposição dos NCC nem do VTES, devido ao seu baixo teor em relação à matriz.

Entretanto, observando os dados da Tabela 9, podemos ver que a presença do VTES aumentou a temperatura de decomposição da matriz, tanto com relação ao início do processo, quanto à temperatura de máxima taxa de decomposição. O efeito mais pronunciado foi com a adição de 10% de NCC silanizado, onde ocorreu um aumento de 20 °C em  $T_{d10\%}$  e  $T_{dmáx}$ . Porém, esse efeito foi menor do que o efeito observado no sistema PLA5NCCpH3.

Tabela 9 – Dados termogravimétricos obtidos a partir das curvas de TGA dos nanocompósitos com PLA/NCCSi.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_{d10\%}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{dmáx}</math> (°C)</b>	<b>Resíduo* (%)</b>
PLA	320±1	313±2	351±1	1,2±0,2
PLASi	337±1	329±1	366±1	0,1±0,1
PLA2,5NCCSi	329±1	328±2	363±1	3,1±0,9
PLA5NCCSi	328±3	319±2	358±2	1,3±0,6
PLA7,5NCCSi	333±4	327±2	363±2	1,8±0,6
PLA10NCCSi	340±3	336±3	371±2	1,9±0,3

\*Valores obtidos a 600 °C.  $T_{d10\%}$  = temperatura correspondente à perda de 10% de massa,  $T_{onset}$  = temperatura de início da degradação,  $T_{dmáx}$  = temperatura de máxima taxa de degradação

Os nanocompósitos contendo silano como agente interfacial não permitiram a obtenção de filmes com boas características, impedindo a determinação das propriedades mecânicas. Assim, apesar de aumentarem a estabilidade térmica da matriz, concluiu-se que a adição de VTES aos NCC não contribuiu para a obtenção de boas propriedades nos materiais. A adição de silano não apresentou mudanças significativas nos nanocompósitos, possivelmente devido ao pH ácido da suspensão aquosa dos NCC durante a silanização. Segundo González<sup>86</sup>, o pH

do meio é influente na formação de ligações de grupos hidroxila com os grupos reativos do silano.

#### 5.5.4 Nanocompósitos de PLA com organogel de NCCSDS

Visando avaliar o efeito da adição de um surfactante nas propriedades dos nanocompósitos, foram preparadas composições com 5% de NCC e adição de quantidades variáveis do surfactante SDS. A quantidade de 5% de NCC foi escolhida baseando-se em trabalhos da literatura<sup>53</sup>.

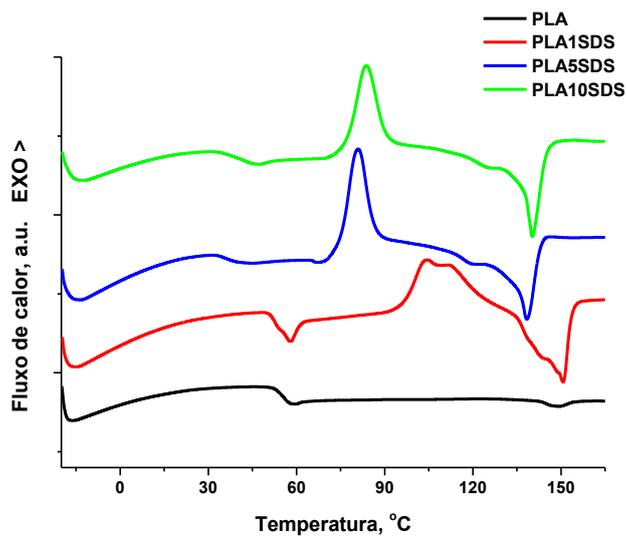
O processo de obtenção dos NCC com hidrólise ácida introduz grupos sulfato ácidos nessas nanoestruturas. A literatura relata que esses grupos ácidos podem ser responsáveis por favorecer a degradação dos materiais<sup>50,53</sup>. Assim, o pH da suspensão de NCC foi previamente ajustada para pH = 9 utilizando solução de NaOH, sendo que estes NCCpH9 foram utilizados na preparação dos organogéis para a obtenção de nanocompósitos com SDS.

Entretanto, não foi possível a obtenção de filmes de boa qualidade com esses nanocompósitos, pois os materiais apresentaram-se quebradiços. Na Figura 33, pode-se perceber que as amostras continuaram heterogêneas, indicando que a dispersão não foi boa. Porém, os NCC não apresentaram coloração escura, característica de degradação, podendo-se concluir que o ajuste de pH feito nesses NCC realmente contribuíram para a melhoria na estabilidade térmica dos NCC. Isto corrobora com os resultados da Figura 22.

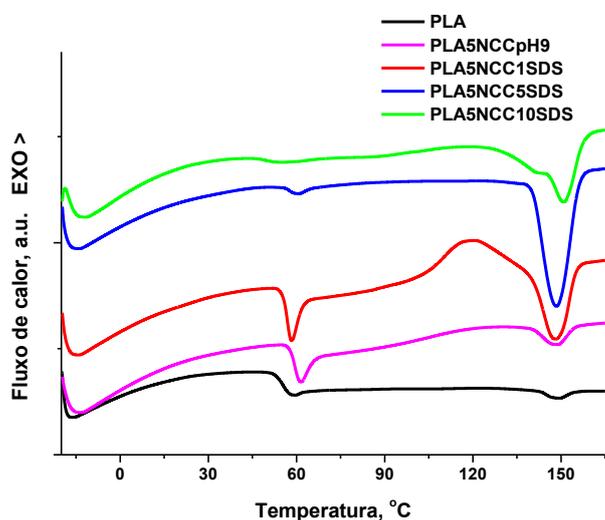


Figura 33 – Nanocompósitos de PLA5NCC5SDS (com ajuste de pH dos NCC)

A Figura 34 mostra as curvas de aquecimento dos sistemas binários PLA+SDS (Figura 34a) e dos nanocompósitos PLANCCSDS (Figura 34b) obtidas por DSC.



(a)



(b)

Figura 34 – Curvas de DSC (primeiro ciclo de aquecimento): (a) blendas PLA+SDS; (b) nanocompósitos PLANCCSDS.

A partir do primeiro conjunto de curvas é possível observar nitidamente a diminuição da  $T_g$  do PLA com o aumento do teor de SDS, principalmente com 5 e 10% de SDS, que apresentaram  $T_g$ s muito próximas entre si (Tabela 10). Isto significa que houve um aumento na mobilidade das cadeias nesses casos, podendo o SDS ter agido como um plastificante para o PLA. Como consequência do aumento na mobilidade das cadeias houve um aumento no processo de cristalização a frio (*cold crystallization*) com a adição do surfactante. A formação de maior quantidade de cristais, provavelmente menos perfeitos ou com outra estrutura cristalina, levou à diminuição da temperatura de fusão ( $T_m$ ) e aumento na entalpia de fusão

( $\Delta H_m$ ) do PLA em presença de SDS<sup>79,136</sup>. Percebe-se ainda, que o pico endotérmico referente à entalpia de relaxação após a  $T_g$  foi muito visível no PLA puro e no PLA1%SDS, não aparecendo no sistema contendo 5 e 10% de SDS. Isso se deve ao fato de que a  $T_g$  desse sistema foi menor, ficando muito próximas à temperatura de estocagem ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ). Quanto maior for a diferença de temperatura de estocagem com relação à  $T_g$ , mais intenso é o pico de relaxação. Sendo assim, como a temperatura de estocagem foi em torno da  $T_g$  dessas amostras, elas não sofreram envelhecimento físico. Pode-se observar ainda, que houve um aumento na cristalinidade das amostras, como resultado da maior mobilidade das cadeias em direção aos núcleos de cristalização.

Tabela 10 - Dados calorimétricos relativos às blendas e nanocompósitos contendo SDS

<b>Amostra</b>	<b><math>T_g^*</math></b> ( $^\circ\text{C}$ )	<b><math>T_{cc}</math></b> ( $^\circ\text{C}$ )	<b><math>\Delta H_{cc}</math></b> ( $\text{J/g}$ )	<b><math>T_m^{**}</math></b> ( $^\circ\text{C}$ )	<b><math>\Delta H_m^{**}</math></b> ( $\text{J/g}$ )	<b><math>\Delta H_m - H_c</math></b> ( $\text{J/g}$ )	<b><math>X_c</math></b> (%)
PLA	58 $\pm$ 2	122 $\pm$ 1	0,1 $\pm$ 0,1	148 $\pm$ 2	1,0 $\pm$ 0,2	0,9	1,0
PLA1SDS	53 $\pm$ 3	104 $\pm$ 3	34 $\pm$ 2	151 $\pm$ 2	39 $\pm$ 2	5,0	6,0
PLA5SDS	33 $\pm$ 2	81 $\pm$ 1	30 $\pm$ 1	138 $\pm$ 1	47 $\pm$ 2	17,0	19,1
PLA10SDS	35 $\pm$ 3	84 $\pm$ 2	30 $\pm$ 1	140 $\pm$ 3	47 $\pm$ 1	17,0	20,2
PLA5NCCpH9	61 $\pm$ 1	130 $\pm$ 2	4 $\pm$ 0,5	149 $\pm$ 1	5 $\pm$ 0,5	1,0	1,1
PLA5NCC1SDS	57 $\pm$ 1	118 $\pm$ 2	22 $\pm$ 1	148 $\pm$ 1	23 $\pm$ 2	1,0	1,2
PLA5NCC5SDS	56 $\pm$ 2	-	-	140 $\pm$ 1	43 $\pm$ 1	43,0	51,0
PLA5NCC10SDS	47 $\pm$ 5	118 $\pm$ 3	8 $\pm$ 0,5	151 $\pm$ 3	23 $\pm$ 1	15	18,8

\* Os valores das  $T_g$  foram obtidos no segundo ciclo de aquecimento; os demais, no primeiro ciclo.

\*\* Valores padronizados, considerando somente a fração de PLA no compósito.

A partir da Figura 34b, juntamente com os dados da Tabela 10, podemos verificar que a adição da carga NCCpH9, sem SDS, aumentou um pouco a  $T_g$  do polímero, mostrando restrição à mobilidade das cadeias. Porém, com a adição de NCC + SDS predominou o efeito plastificante do SDS, com uma tendência à diminuição da  $T_g$  dos nanocompósitos, menos significativa do que nos sistemas sem NCC. Nas composições contendo NCC + 1 e 5% SDS a

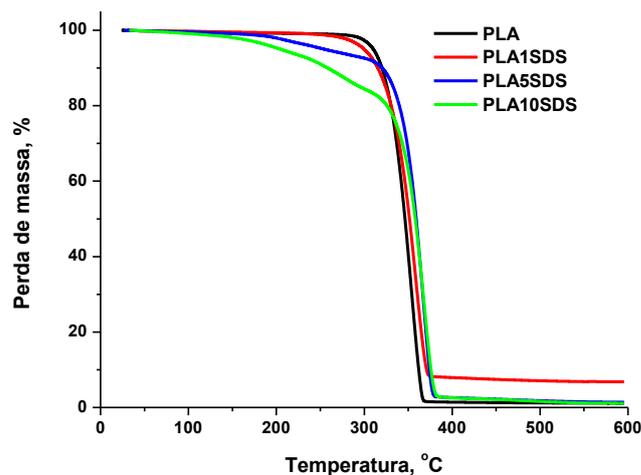
diminuição da Tg não foi muito significativa. Porém, a adição de NCC + 10%SDS reduziu em cerca de 11°C o valor da Tg, uma variação bem inferior àquela observada para o sistema sem NCC (23 °C). Esse resultado sugere que o SDS interage bem com a nanocarga migrando da matriz polimérica para a superfície dos NCC.

O fenômeno da cristalização a frio e o comportamento na fusão apresentaram resultados variáveis, indicando uma possível heterogeneidade nos materiais, com má dispersão das cargas. Em alguns casos foi possível observar o aparecimento de duplicidade nos picos da Tm. Isto pode estar relacionado à formação de diferentes estruturas cristalinas<sup>139</sup> ou a populações de lamelas com diferentes graus de perfeição<sup>140</sup>. Na amostra contendo NCC+5%SDS (proporção 1:1 de NCC e surfactante) não foi observada a cristalização a frio e nem duplicidade no pico de fusão, indicando que nessa composição toda cristalinidade foi desenvolvida durante o processo de preparação do nanocompósito e não durante a análise de DSC. Além disso, a cristalinidade (51%) é um valor bastante elevado, que torna esse sistema promissor em termos de propriedades mecânicas, além de atribuir vantagens para seu processamento.

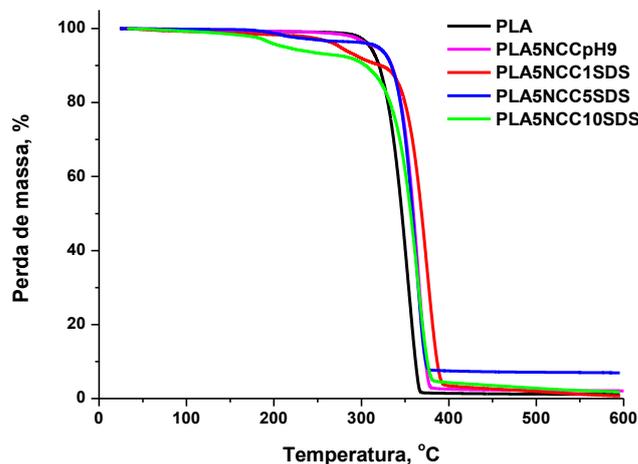
Na Figura 35 estão apresentadas as curvas de decomposição térmica dos materiais contendo SDS.

Com relação ao sistema PLA + SDS (Figura 35a, Tabela 11), vemos a diminuição da estabilidade térmica com o aumento do teor de SDS. Conforme os resultados mostrados na Tabela 11, observa-se a diminuição dos valores de T<sub>d10</sub> que, para o PLA10SDS diminuiu em 62 °C. A diminuição da estabilidade térmica das blendas PLA+SDS pode ser explicada pelas baixas temperaturas de degradação térmica do SDS puro (T<sub>dmáx</sub> ~ 225 °C)<sup>141</sup>. Os valores de T<sub>dmáx</sub>, foram similares.

Na Figura 35b estão mostrados os termogramas dos nanocompósitos contendo 5% de NCCpH9 e teores crescentes de SDS. A adição do NCCpH9 à matriz de PLA resultou em um aumento na temperatura de decomposição da matriz (T<sub>dmax</sub>), o que é um efeito muito interessante. Esse comportamento não se modificou com a adição do surfactante.



(a)



(b)

Figura 35 – Curvas de degradação térmica (TG): (a) blendas PLA+SDS; (b) nanocompósitos PLANCCSDS

Entretanto, o início da decomposição térmica dos nanocompósitos ocorre em temperaturas mais baixas com a adição do surfactante, como no caso das blendas PLA+SDS. O nanocompósito com o maior teor de SDS iniciou a degradação na temperatura mais baixa, como se pode observar pelo valor de  $T_{d10}$ . Porém, é possível verificar que a presença das nanocargas, apesar do baixo percentual (5%), afetaram positivamente as temperaturas de perda de massa pois houve um aumento na  $T_{d10}$  em comparação com as blendas sem NCC.

Tabela 11 – Dados termogravimétricos obtidos a partir das curvas de TGA para os nanocompósitos com SDS.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>d10%</sub></b> (°C)	<b>T<sub>onset</sub></b> (°C)	<b>T<sub>dmáx</sub></b> (°C)	<b>Resíduo*</b> (%)
PLA	320±1	313±2	351±1	1,2±0,2
PLA1SDS	316±3	318±4	359±3	7,0±1,5
PLA5SDS	321±3	334±5	367±2	1,4±0,8
PLA10SDS	258±4	334±3	368±3	1,1±0,6
PLA5NCCpH9	335±2	333±2	365±2	2,1±0,5
PLA5NCC1SDS	332±1	340±2	375±1	0,8±0,2
PLA5NCC5SDS	334±3	333±5	363±3	7,0±1,0
PLA5NCC10SDS	305±2	328±4	365±2	1,9±0,9

\*Valores obtidos a 600 °C. T<sub>d10%</sub> = temperatura correspondente à perda de 10% de massa, T<sub>onset</sub> = temperatura de início da degradação, T<sub>dmáx</sub> = temperatura de máxima taxa de degradação.

Não foi possível obter bons corpos de prova com os nanocompósitos para avaliar as propriedades mecânicas desses materiais.

Em resumo, os resultados indicaram que a adição de SDS aos nanocompósitos de PLA e NCC mostrou um efeito plastificante, aumentando a cristalinidade. Porém, a resistência térmica e as propriedades mecânicas dos produtos ficaram comprometidas, demonstrando que a utilização do SDS como agente interfacial nesses sistemas não foi eficiente.

### 5.5.5 Nanocompósitos de PLA com NCCac

Após resultados insatisfatórios de modificação com silano e incorporação de SDS aos NCC para preparação de nanocompósitos com PLA, optou-se por preparar nanocompósitos com NCC modificados por acetilação. Neste caso, a forma de substituir a água presente na

suspensão dos NCC não foi através da formação de um organogel, mas sim por troca rápida acetona/água, sem necessitar do tempo médio de 7 dias utilizados na preparação do organogel.

As curvas do primeiro ciclo de aquecimento obtidas por DSC dos nanocompósitos PLANCCac são mostradas na Figura 36. Todas curvas apresentaram um pico endotérmico logo após a  $T_g$ , relacionado à relaxação entálpica. Verificou-se que a introdução dos NCCac não modificou significativamente esses picos. Na Tabela 12 são mostrados os dados calorimétricos dessas amostras.

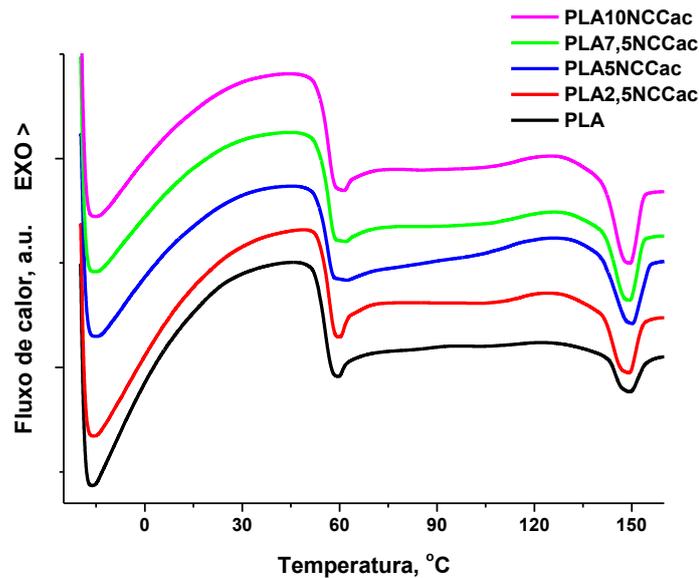


Figura 36 – Curva de DSC (primeiro aquecimento) para os nanocompósitos PLANCCac.

Os resultados das análises de DSC mostrados na Tabela 12 indicam que não há variação significativa nas temperaturas de transição vítrea dos materiais, bem como na temperatura de cristalização a frio e cristalinidade, mostrando que as nanocargas não afetam as características estruturais da matriz, ao contrário do que foi observado com o uso de NCCpH3, onde a cristalinidade real das amostras aumentou.

Tabela 12 – Dados calorimétricos relativos aos nanocompósitos de PLA com NCCac.

<b>Amostra</b>	<b>Tg*</b> (°C)	<b>Tcc</b> (°C)	<b>ΔH<sub>cc</sub>**</b> (J/g)	<b>Tm</b> (°C)	<b>ΔH<sub>m</sub>**</b> (J/g)	<b>ΔH<sub>m</sub>-H<sub>cc</sub></b> (J/g)	<b>Xc</b> (%)
PLA	60±1	125±1	0,4±0,1	149±1	1,5±0,2	1,1	1,2
PLA2,5NCCac	61±2	125±3	1,2±0,3	149±2	3,0±0,5	1,8	2,0
PLA5NCCac	57±1	126±2	3,0±0,8	152±2	3,5±0,3	0,5	0,5
PLA7,5NCCac	61±2	127±2	2,7±0,3	149±3	2,9±0,5	0,2	0,2
PLA10NCCac	61±3	126±2	3,0±1,0	149±2	3,5±0,2	0,5	0,6

\* Os valores das Tg foram obtidos no segundo ciclo de aquecimento; os demais, no primeiro ciclo.

\*\* Valores padronizados, considerando somente a fração de PLA no compósito.

As curvas de resfriamento (não mostradas) apresentaram apenas o evento relativo à transição vítrea, sem o aparecimento de picos de cristalização.

As curvas de perda de massa do PLA puro e dos nanocompósitos PLA/NCCac obtidas por TGA (não mostradas) não apresentaram diferenças significativas. Apenas um evento térmico relacionado à degradação da matriz pôde ser visto nas curvas, as quais ficam praticamente sobrepostas, conforme pode ser visto na Tabela 13.

Tabela 13 – Dados termogravimétricos relativos aos nanocompósitos PLA/NCCac

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>d10%</sub></b> (°C)	<b>T<sub>onset</sub></b> (°C)	<b>T<sub>dmáx</sub></b> (°C)	<b>Resíduo*</b> (%)
PLA	320±1	313±2	351±1	1,2±0,2
PLA2,5NCCac	322±2	314±1	354±2	1,1±0,2
PLA5NCCac	323±3	318±3	356±4	1,4±0,3
PLA7,5NCCac	321±3	313±2	356±2	1,2±0,1
PLA10NCCac	324±2	316±2	358±3	1,1±0,1

Os nanocompósitos PLANCCac foram avaliados quanto às suas propriedades mecânicas, através de análise dinâmico-mecânicas por DMA, que fornece informações sobre as propriedades mecânicas e relaxações moleculares que ocorrem nos materiais durante o aquecimento. A Figura 37 mostra as curvas de módulo de armazenamento desses nanocompósitos durante o aquecimento.

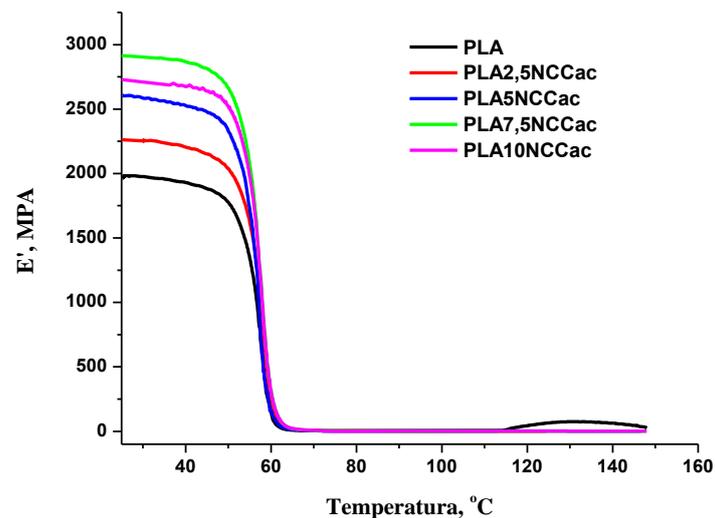


Figura 37 – Módulo de armazenamento em função da temperatura dos nanocompósitos PLA/NCCac

Em todos os casos observa-se uma diminuição lenta do módulo na região de baixa temperatura até mais ou menos 50 °C, como resultado do aumento de energia das cadeias. A partir dessa temperatura o módulo diminui drasticamente, chegando a valores muito baixos em torno de 60 °C. Isso ocorre devido à mobilidade adquirida pela fase amorfa ao transpor a região da transição vítrea (Tg).

A adição dos NCCac ao PLA nos teores de 2,5 a 10% aumentou significativamente o módulo de armazenamento na região vítrea, indicando que os NCCac atuaram como material de reforço para a matriz. Na Tabela 14 são mostrados os valores dos módulos de armazenamento dos nanocompósitos e do PLA puro na temperatura de 25 °C. Todos os nanocompósitos apresentaram módulos de armazenamento maiores do que o PLA puro, chegando a um aumento de 47% com relação ao PLA puro na amostra PLA7,5NCCac. Quando 10% de NCCac foi adicionado ao PLA, o módulo de armazenamento diminuiu, provavelmente devido a problemas de dispersão, com uma possível aglomeração dos NCC.

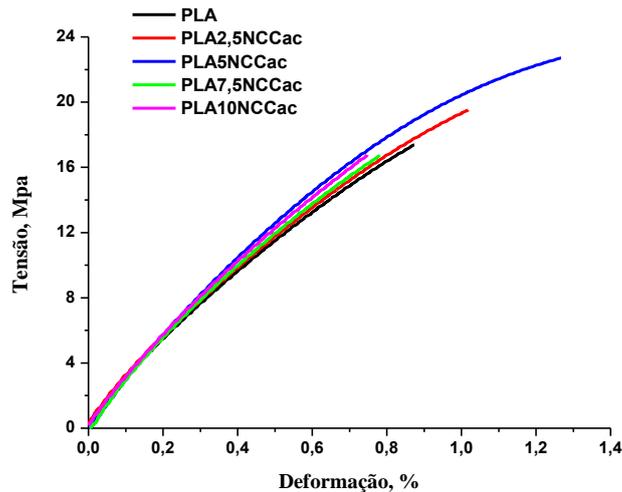
Comparativamente aos nanocompósitos contendo NCCpH3, pode-se verificar que a acetilação dos NCC produziu uma melhora nas propriedades mecânicas. Exemplificando, o módulo de armazenamento do PLA5NCCac foi de  $2605 \pm 29$  MPa, enquanto que o módulo do PLA5NCCpH3 foi  $2447 \pm 36$  MPa.

Os valores de Tg determinados a partir das curvas de  $\tan \delta$  também são mostrados na Tabela 14. Percebe-se que não houve variação após a adição da nanocarga, indicando que a mobilidade dos segmentos de cadeia do PLA permaneceu inalterada.

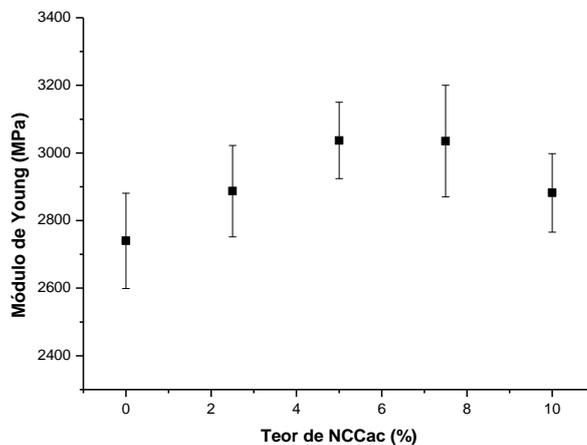
Tabela 14 – Valores do módulo de armazenamento na temperatura ambiente e Tg para os nanocompósitos PLA/NCCac

<b>Amostra</b>	<b>E' a 25 °C (MPa)</b>	<b>Tg (°C)</b>
PLA	1987±26	62,8±1,1
PLA2,5NCCac	2259±25	63,1±1,8
PLA5NCCac	2605±29	62,4±1,3
PLA7,5NCCac	2915±33	63,6±1,1
PLA10NCCac	2728±36	63,5±1,3

As propriedades mecânicas dos materiais foram, também avaliadas no modo força controlada. As curvas tensão x deformação obtidas são semelhantes às obtidas para os nanocompósitos com NCCpH3 (Figura 38a). Como se pode verificar na Figura 38b, todos nanocompósitos apresentaram módulo elástico (módulo de Young) superior ao da matriz pura. Entretanto, para esse conjunto de amostras, o valor máximo foi encontrado para as concentrações 5% e 7,5% de NCCac, decaindo a partir dessa concentração.



(a)



(b)

Figura 38 – Resultados dos testes de tração para os nanocompósitos PLA/NCCac: (a) curvas tensão x deformação; (b) módulo de Young

Da mesma forma que as amostras de PLA/NCCpH3, nenhum corpo de prova de PLA/NCCac rompeu durante a análise. Devido a isso, não foi possível avaliar adequadamente a tenacidade dos materiais. Porém, uma análise qualitativa das curvas obtidas, no limite da força de 18N (definida para a análise), permite sugerir que esses nanocompósitos venham a apresentar tenacidade superior à da matriz de PLA, tornando-a mais resistente a impactos.

Então, podemos concluir que, ao contrário das nanocargas NCCpH3, a adição de NCC acetilado ao PLA não apresentou mudanças significativas nas propriedades térmicas do PLA. Porém, observou-se um aumento no módulo elástico, com máximo no valor do módulo para 5% de NCCac. O perfil das curvas tensão x deformação sugere um aumento na tenacidade da matriz com a adição das nanocargas.

### 5.5.6 Comparação entre os nanocompósitos de PLA com 5% de NCC

Com o objetivo de comparar o efeito dos diferentes procedimentos de preparação dos nanocompósitos de PLA com NCC, serão discutidas em paralelo as propriedades térmicas e mecânicas do PLA puro, PLA5NCCpH3, PLA5NCCpH9 e PLA5NCCac.

As curvas de DSC correspondentes ao primeiro ciclo de aquecimento dessas amostras são mostradas na Figura 39.

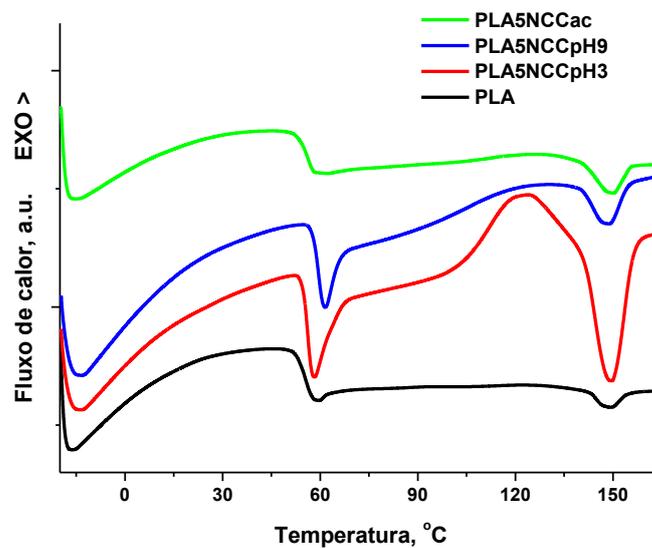


Figura 39 – Curvas de DSC (primeiro aquecimento) dos nanocompósitos de PLA com NCC.

Na Tabela 15 pode-se perceber que não houve mudança significativa na  $T_g$ , na  $T_{cc}$  e na  $T_m$  dos materiais. O maior efeito foi observado na entalpia de cristalização a frio do nanocompósito contendo NCCpH3, que resultou no aumento da entalpia de fusão. Esse material também apresentou a maior cristalinidade, indicando um possível efeito nucleador dos NCC, o que é uma característica desejável, considerando que o PLA é um material de difícil cristalização.

Tabela 15 – Comparação dos dados calorimétricos relativos aos nanocompósitos de PLA com 5% de NCC

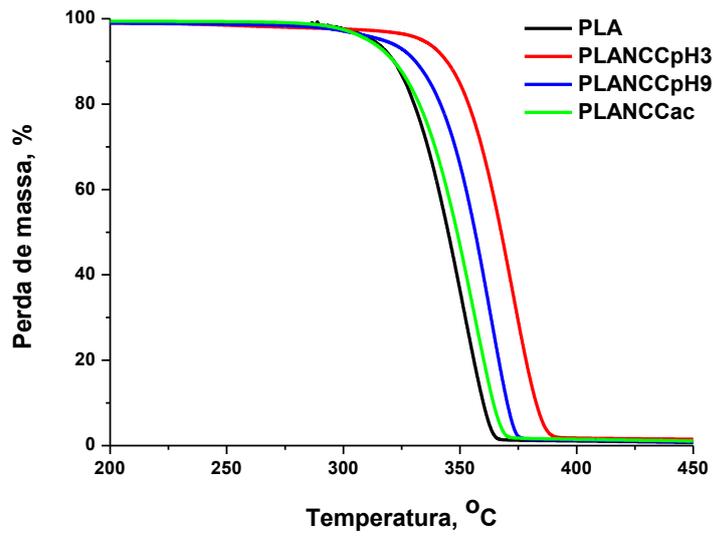
<b>Amostra</b>	<b>Tg*</b> (°C)	<b>Tcc</b> (°C)	<b><math>\Delta H_{cc}^{**}</math></b> (J/g)	<b>Tm</b> (°C)	<b><math>\Delta H_m^{**}</math></b> (J/g)	<b><math>\Delta H_m - H_{cc}</math></b> (J/g)	<b>Xc</b> (%)
PLA	60±1	125±1	0,4±0,1	149±1	1,5±0,2	1,1	1,2
PLA5NCCpH3	60±1	123±2	16±0,5	150±1	20±1,0	4,0	4,3
PLA5NCCpH9	58±1	130±2	4±0,5	149±1	5±0,5	1,0	1,1
PLA5NCCac	57±1	126±2	3,0±0,8	152±2	3,5±0,3	0,5	0,5

\* Os valores das Tg foram obtidos no segundo ciclo de aquecimento; os demais, no primeiro ciclo.

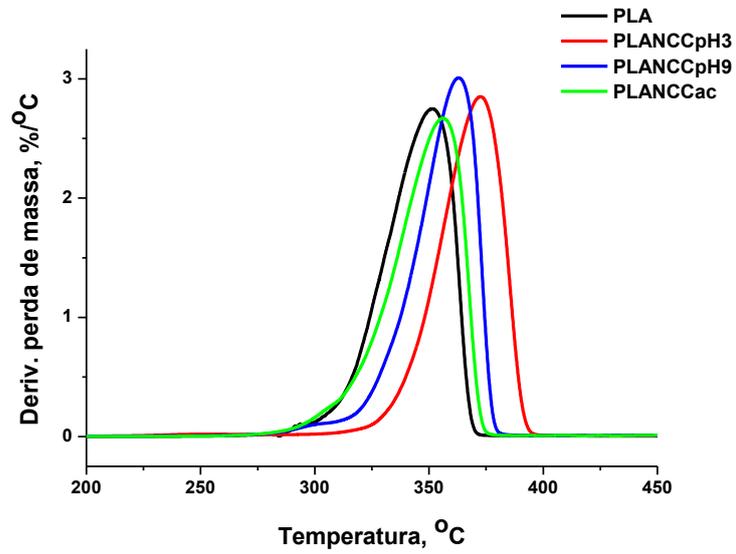
\*\* Valores padronizados, considerando somente a fração de PLA no compósito.

Todas amostras apresentaram picos endotérmicos de relaxação entálpica logo após a Tg, porém essas transições foram mais significativas nas amostras PLA5NCCpH3 e PLA5NCCpH9, possivelmente pela presença de grupos polares na superfície da celulose – grupos sulfato ácidos no NCCpH3 e grupos sulfato neutralizados no NCCpH9. As forças de atração entre grupos polares durante o armazenamento podem ter induzido rearranjos moleculares, cujas interações são desfeitas após a Tg, produzindo um sinal endotérmico na curva de aquecimento do DSC.

Pode-se observar na Figura 40, através das curvas de decomposição térmica dos materiais, que, em todos os casos, as temperaturas de máxima taxa de decomposição dos nanocompósitos aumentaram em relação à matriz pura. O maior aumento foi observado nos nanocompósitos com PLA5NCCpH3 (~20 °C) (Tabela 16). Não foi possível identificar nas curvas a decomposição dos NCC, possivelmente devido ao seu baixo teor e/ou à sobreposição com a degradação da matriz. Assim, embora o NCCpH3 tenha apresentado a menor estabilidade térmica entre as nanocargas, o pico de decomposição da matriz no sistema com NCCpH3 aconteceu na maior temperatura.



(a)



(b)

Figura 40 – Comparação das curvas de degradação térmica: (a) TG e (b) DTG dos nanocompósitos.

Tabela 16 – Dados termogravimétricos obtidos a partir das curvas de TGA dos nanocompósitos.

Amostra	T <sub>d10%</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>dmáx</sub> (°C)	Resíduo* (%)
PLA	320±1	313±2	351±1	1,2±0,2
PLA5NCCpH3	344±2	338±2	372±1	1,1±0,3
PLA5NCCpH9	335±2	333±2	363±2	2,1±0,5
PLA5NCCac	323±3	318±3	356±4	1,4±0,3

\*Valores obtidos a 600 °C. T<sub>d10%</sub> = temperatura correspondente à perda de 10% de massa, T<sub>onset</sub> = temperatura de início da degradação, T<sub>dmáx</sub> = temperatura de máxima taxa de degradação

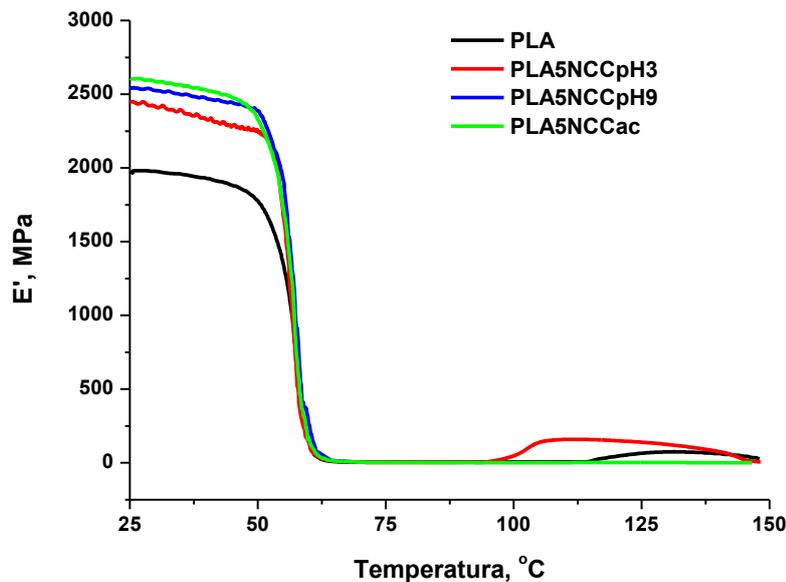


Figura 41 – Comparação do módulo de armazenamento em função da temperatura para os nanocompósitos com 5% de NCC

A Figura 41 mostra as curvas do módulo de armazenamento, determinadas por DMA, para o PLA puro, PLA5NCCpH3, PLA5NCCpH9 e PLA5NCCac. Observa-se que todos os nanocompósitos apresentam módulos de armazenamento maiores do que o PLA puro na região vítrea. Considerando os módulos na temperatura ambiente (25 °C), mostrados na

Tabela 17, verifica-se que os valores mais altos foram obtidos com os NCC submetidos à mudança de pH e acetilação (NCCpH9 e NCCac, respectivamente). Essas nanocargas aumentaram o módulo em aproximadamente 30% com relação ao PLA puro. Em valores absolutos, o NCCac teve o maior efeito no módulo.

As temperaturas de transição vítrea determinadas por DMA confirmam os resultados obtidos por DSC, não apresentando variação significativa.

Os testes de tração com força controlada apresentaram resultados de módulo elástico similares para os diferentes sistemas estudados, não permitindo avaliar o efeito de cada tratamento sobre essa propriedade.

Tabela 17 – Comparação do módulo de armazenamento na temperatura ambiente para os nanocompósitos com 5% de NCC com diferentes modificações.

<b>Amostra</b>	<b>E' a 25 °C (MPa)</b>	<b>Tg* (°C)</b>
PLA	1987±26	63±1
PLA5NCCpH3	2447±36	62±1
PLA5NCCpH9	2543±42	61±2
PLA5NCCac	2605±29	62 ± 1

\* Valores de Tg determinados a partir das curvas de  $\tan \delta$

A Figura 42 mostra imagens dos filmes dos nanocompósitos obtidos após prensagem. Pode-se verificar que todos os filmes apresentaram uma relativa transparência. O filme menos transparente foi obtido com NCCpH3, que apresentou uma coloração mais escura, como resultado da degradação da carga durante o processamento. Os nanocompósitos preparados com NCCpH3 e NCCpH9 mostraram regiões de maior opacidade, que estão relacionadas com a dispersão menos eficiente das cargas, devido à sua baixa compatibilidade com a matriz. Porém, no nanocompósito contendo NCCpH9 não se observa a mudança de coloração, o que indica ausência de degradação da carga. Finalmente, não foram observados vestígios de degradação térmica ou de aglomeração da carga nos filmes preparados com NCCac, o que comprova o aumento da compatibilidade entre os NCCac e a matriz polimérica, como

resultado da modificação química, e, conseqüentemente, melhoras nas propriedades mecânicas.



Figura 42 – Filmes dos nanocompósitos obtidos por prensagem

## 6. CONCLUSÕES

---

→ A metodologia livre de cloro utilizada neste trabalho permitiu o isolamento de celulose e nanocristais de celulose (NCC) do resíduo industrial da casca de acácia-negra com rendimento de aproximadamente 45% de celulose, agregando valor a este resíduo.

→ Ficou evidenciado que a execução da etapa de extração com solventes resultou na obtenção de celulose na forma de partículas menos aglomeradas do que as obtidas sem essa etapa. Entretanto, não foram observadas diferenças no tamanho e na estabilidade térmica dos nanocristais de celulose obtidos com e sem extração de solventes.

→ Por meio da técnica de espalhamento de luz foi demonstrado que 30 minutos de hidrólise ácida, nas condições utilizadas, é tempo suficiente para o isolamento dos nanocristais de celulose. A razão de aspecto dos nanocristais obtidos, entre 10 e 20, é similar aos valores relatados na literatura para nanocristais de celulose obtidos de materiais lignocelulósicos.

→ Entre as modificações de superfície dos nanocristais de celulose obtidos, a acetilação apresentou bons resultados, aumentando a estabilidade da suspensão dos nanocristais em solvente orgânico, bem como aumentando a resistência térmica dessas nanopartículas.

→ A baixa estabilidade térmica dos NCC após a hidrólise ácida resultou na sua degradação durante a preparação de nanocompósitos de PLA com NCC liofilizados por processamento no estado fundido.

→ Através da técnica de troca lenta de solventes foi possível obter um organogel de NCC com boa estabilidade mecânica. Esse organogel foi utilizado na preparação de nanocompósitos com PLA por técnicas de *film casting* mostrando ser uma boa alternativa para sua incorporação na matriz polimérica, promovendo a dispersão da nanocarga.

→ A adição do organogel de NCC ao PLA melhorou as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, aumentando o módulo de armazenamento e, na maior parte dos casos, o módulo elástico, o que demonstra um efeito reforçante. As nanocargas também agiram como agentes de nucleação, aumentando a cristalinidade dos materiais. Entretanto, os filmes obtidos com esses nanocompósitos mostraram coloração devido à degradação da carga.

→ Os tratamentos dos NCC com solução alcalina (NaOH) e com viniltrióxido, antes da obtenção do organogel, não apresentaram mudanças significativas nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos obtidos, com exceção da ausência de coloração nos filmes, indicando que não houve degradação da nanocarga.

→ A utilização de surfactante (SDS) como compatibilizante nos nanocompósitos não foi eficiente, porque o aditivo atuou apenas como plastificante, reduzindo a Tg e aumentando a cristalinidade. Não foi possível obter filmes íntegros com esses materiais para a realização de testes mecânicos.

→ Os nanocompósitos preparados com PLA e NCC acetilados apresentaram as melhores propriedades mecânicas e permitiram a obtenção de filmes transparentes e homogêneos, indicando que a substituição dos grupos hidroxila da celulose por grupos acetila, que não estabelecem ligações de hidrogênio entre si, facilita a dispersão e aumenta a afinidade com a matriz pouco polar do PLA.

## 7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

---

- ➔ Preparar nanocompósitos de PLA por meio de técnicas de processamento por fusão utilizando:
  - NCC neutralizados com solução de NaOH;
  - NCC acetilados.
  
- ➔ Avaliar os parâmetros da prensagem nas propriedades dos nanocompósitos.
  
- ➔ Utilizar solventes menos voláteis para a preparação do organogel.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., Kenny, J.M.; Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications *Carbohydr. Polym.* **2013**, *94*,154.
2. Moon, R.J., Martini, A., Narin, J., Simonsen, J., Youngblood, J.; Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3941.
3. Ching, Y.C., Ali, Md.E., Abdullah, L.C., Choo, K.W., Kuan, Y.C., Julaihi, S.J., Chuah, C.H., Liou, N-S.; Rheological properties of cellulose nanocrystals-embedded polymer composites:a review *Cellulose* **2016**, *23*, 1011.
4. Oksman, K., Skrifvars, M., Selin, J.-F.; Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites *Compos. Sci. and Technol.* **2003**, *63*, 1317.
5. Dhar, P., Bhasney, S.M., Kumar, A., Katiyar, V.; Acid functionalized cellulose nanocrystals and its effect on mechanical, thermal, crystallization and surfaces properties of poly (lactic acid) bionanocomposites films: a comprehensive study *Polymer* **2016**, *101*,75.
6. Fortunati, E., Yang, W., Luzi, F., Kenny, J., Torre, L., Puglia, D.; Lignocellulosic nanostructures as reinforcement in extruded and solvent casted polymeric nanocomposites: an overview *Eur. Polym. J.* **2016**, *80*, 295.
7. Rogalinski, T., Ingram, T., Brunner, G., J.; Hydrolysis of lignocellulosic biomass in water under elevated temperatures and pressures *Supercrit. Fluids* **2008**, *47*, 54.
8. Zhang, X., Nguyen, D., Paice, M., Tsang, R., Renaud S.; Degradation of Wood extractives in thermo-mechanical pulp by soybean lipoxygenase *Enzyme Microb. Tech.* **2007**, *40*(4), 866.
9. Habibi, Y.; Key advances in the chemical modification of nanocelluloses *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1519.
10. Payen, A.; Memoir on the composition of the tissue of plants and of woody material *Comptes Rendus* **1838**, *7*, 1052.
11. Eichorn, S.J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N.E., Capadona, J.R., Rowan, S.J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A.N., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A.S., Bismarck, A., Berglund, L.A., Peijs, T.; Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 1.
12. Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J.; Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3479.
13. Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J., Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review *Carbohydr. Polym.* **2012**, *90*, 735.
14. Nasri-Nasrabadi, B., Behzad, T., Bagheri, R.; Extraction and Characterization of Rice Straw Cellulose Nanofibers by an Optimized Chemomechanical Method *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*(7), 40063.

15. Siquera, G., Bras, J., Dufresne, A.; Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation properties and applications *Polymers* **2010**, 2, 728.
16. Silva, R., Haraguchi, S.K., Muniz, E.C., Rubira, A.F.; Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos *Quim. Nova* **2009**, 32(3), 661.
17. Rehman, N.; Tese de Doutorado intitulada: *Bionanocompósitos de hidroxipropilcelulose com nanocristais de celulose de palha de milho: interações com surfactantes iônicos* **2014**.
18. Morais, J.P.S., Rosa, M.F., Marconcini, J.M.; *Procedimentos para análise lignocelulósicas* Embrapa, Campina Grande, PB, **2010**.
19. Sjöström, E.; Alen, R.; *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*, Springer-Verlag, Berlin, **1999**.
20. Sheshmani, S., Ashori, A., Farhani, F.; Effect of extractives on the performance properties of wood flour-polypropylene composites *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 123, 1563.
21. Morais, S.A.L., Nascimento, E.A., Melo, C., Análise da madeira de *Pinus oocarpa*. Parte I – Estudos dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis *Revista Árvore* **2005**, 29(3), 461.
22. Rosa, S.M.L., Rehman, N., Miranda, M.I.G., Nachtigall, S.M.B., Bica, C.I.D.; Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation *Carbohydr. Polym.* **2012**, 87, 1131.
23. Rehman, N., Miranda, M.I.G., Rosa, S.M.L., Pimentel, D.M., Nachtigall, S.M.B., Bica, C.I.D.; Cellulose and nanocellulose from maize straw: an insight on the crystal properties *J. Polym. Environ.* **2014**, 22, 252.
24. Ng, H-M., Sin, L.T., Tee, T-T., Bee, S-T., Hui, D., Low, C-Y., Rahmat, A.R., Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers *Compos. Part B* **2015**, 75, 176.
25. Baptista, C., Robert, D., Duarte, A. P. Relationship between lignin structure and delignification degree in *Pinus pinaster* kraft pulps *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 2349.
26. Brasileiro, L.B., Colodette, J.L., Piló-Veloso, D.; A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas, *Quím. Nova* **2001**, 24, 819.
27. Sun, X., Sun, R., Su, Y., Sun, J.; Comparative study of crude and purified cellulose from wheat straw *J. Agr. Food Chem.* **2004**, 52, 839.
28. Durán, N.; Mattoso, L.H.C.; Mitchell, P.C.; *Nanotechnology: Introduction, preparation and characterization of nanomaterials and application examples*; Artiber, São Paulo, **2006**.
29. Zimmermann, M.V.G., Borsoi, C., Lavoratti, A., Zanini, M., Zattera, A.J.; Santana, R.M.C.; Drying techniques applied to cellulose nanofibers *J. Reinf. Plast Compos.* **2016**, 35(8), 682.
30. Brito, B.S.L, Pereira, E.V., Putaux, J-L., Jean, B.; Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers *Cellulose* **2012**, 19, 1527.
31. Dhar, P., Tarafder, D., Kumar, A., Katiyar, V.; Thermally recyclable polylactic acid/cellulose nanocrystal films through reactive extrusion process *Polymer* **2016**, 87, 268.

32. Cheng, M., Chen, W., Weerasooriya, T.; Experimental investigation of the transverse mechanical properties of a single Kevlar-KM2 fiber *Int. J. Solids Struct.* **2004**, *41*, 6215.
33. Kummerer, K., Menz, J., Schubert, J., Thielmens, W; Biodegradability of organic nanoparticles in the aqueous environment *Chemosphere* **2011**, *82*, 1387.
34. Martins, D.F., Souza, A.B., Henrique, M.A., Silvério, H.A., Neto, W.P.F., Pasquini, D.; The influence of the cellulose hydrolysis process on the structure of cellulose nanocrystals extracted from capim mombaço (*Panicum maximum*) *Ind. Crops Prod.* **2015**, *65*, 496.
35. Oun, A.A., Rhim, J-W.; Effect of post-treatments and concentration of cotton linter cellulose nanocrystals on the properties of agar-based nanocomposites films *Carbohydr. Polym.* **2015**, *134*, 20.
36. Castro, D.O., Frollini, E., Ruvolo-Filho, A., Dufresne, A.; “Green Polyethylene” and curauá cellulose nanocrystal based nanocomposites: effect of vegetable oils as coupling agent and processing technique *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2015**, *53*, 1010.
37. Bettaieb, F., Khiari, R., Dufresne, A., Mhenni, M.F., Belgacem, M.N.; Mechanical and thermal properties of *Posidonia Oceanica* cellulose nanocrystal reinforced polymer *Carbohydr. Polym.* **2015**, *123*, 99.
38. George, J., Ramana, K.V., Bawa, A.S., Siddaramaiah; Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites *Int. J. Biol. Macromol.* **2011**, *48*, 50.
39. Taflick, T., Maich, E.G., Ferreira, L.D., Bica, C.I.D., Rodrigues, S.R.S., Nachtigall, S.M.B.; Acacia bark residues as filler in polypropylene composites *Polímeros* **2015**, *25*, 289.
40. Kamal, M.R., Khoshkava, V.; Effect of cellulose nanocrystals (CNC) on rheological and mechanical properties and crystallization behavior of PLA/CNC nanocomposites *Carbohydr. Polym.* **2015**, *123*, 105.
41. Mascheroni, E., Rampazzo, R., Ortenzi, M.A., Piva, G., Bonetti, S., Piergiovanni, L.; Comparison of cellulose nanocrystals obtained by sulfuric acid hydrolysis and ammonium persulfate, to be used as coating on flexible food-packaging materials *Cellulose* **2016**, *23*, 779.
42. Yu, H., Yan, C., Yao, J.; Fully biodegradable food packaging materials based on functionalized cellulose nanocrystals/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 59792.
43. Jorfi, M., Foster, E.J.; Recent advances in nanocellulose for biomedical applications *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41719.
44. Liu, J-C., Martin, D.J., Moon, R.J., Youngblood, J.P.; Enhanced thermal stability of biomedical thermoplastic polyurethane with the addition of cellulose nanocrystals, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41970.
45. Carpenter, A.W., Lannoy, C-F., Wiesner, M.R.; Cellulose nanomaterials in water treatment technologies *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 5277.
46. Yu, X., Tong, S., Ge, M., Wu, L., Zuo, J., Cao, C., Song, W.; Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals *J. Environ. Sci.* **2013**, *25*, 933.

47. Kvien, I., Tanem, B., Oksman, K.; Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 3160.
48. Durán, N., Lemes, A., Durán, M., Freer, J., Baeza, J.; A minireview of cellulose nanocrystals and its potencial integration as co-production in bioethanol production *J. Chil. Chem. Soc.* **2011**, *56*, 672.
49. Ranby, B.G.; Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micles *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 158.
50. Roman, M., Winter, W.T.; Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1671
51. Teixeira, E.M., Oliveira, C.R., Mattoso, L.H.C., Corrêa, A.C., Paladin, P.D.; Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida *Polímeros* **2010**, *20*, 264.
52. Wang, N., Ding, E., Cheng, R.; Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups *Polymer* **2007**, *48*(12), 3486.
53. Fortunati, E., Armentano, I., Zhou, Q., Iannoni, A., Saino, E., Visai, L., Berglund, L.A., Kenny, J.M.; Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 1956.
54. Peng, Y., Gardner, D.J., Han, Y.; Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. *Cellulose* **2012**, *19*, 91.
55. Foelkel, C.; *Os eucaliptos e as leguminosas. Parte 01: Acacia mearnsii*. Eucaliptus Online Book & Newsletter, Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, **2008**.
56. Camillo, S.B.A., Schneider, P.R., Silva, M.C.M., Frizzo, S.M.B.; Determinação do ponto de amostragem para obtenção da concentração média de tanino em acácia *Ciência Florestal* **1998**, *8*, 109.
57. Charão, L. S.; Polinização em *Acacia mearnsii* De Wild *Revista de Ciências Agro-Ambientais* **2005**, *3*, 92.
58. Suyenaga, E.S., Nunes, A.J.S., Silveira, M., Kreutz, O.C., Morisso, F., Oliveira, C.T., Moura, A.B.D.; Acácia-negra: potenciais usos de reaproveitamento *Revista Conhecimento Online* **2015**, *7*(1), 2.
59. Material Institucional, disponibilizado pela empresa SETA S.A.
60. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura (ISSN 0103-8435). Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, vol 29, Rio de Janeiro, Brasil, **2014**.]
61. Castro-Aguirre, E., Iñiguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X., Auras, R.; Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2016**, *107*, 333.
62. Vink, E.T., Davies, S.; Life cycle inventory and impact assessment data for 2014 Ingeo™ polylactide production *Ind. Biotechnol.* **2015**, *11*, 167.

63. Petersson, L., Kvien, I., Oksman, K.; Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials *Compos. Sci. and Technol* **2007**, *67*, 2535.
64. Rasal, R.M., Janorkar, A.V., Hirt, D.E.; Poli (lactic acid) modifications *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 338.
65. Datta, R., Henry, M.; Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies-a review *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2006**, *81*, 1119.
66. Auras, R.; Lim, L.-T.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H.; *Poly(lactic acid) – Synthesis, structures, properties, processing, and applications*; John Wiley & Sons, New Jersey, **2010**, p.4.
67. Zafar, R., Zia, K.M., Tabasum, S., Jabeen, F., Noreen, A., Zuber, M.; Polysaccharide based bionanocomposites, properties and applications: A review *J. Int. Biol. Macromol.* **2016**, *92*, 1012.
68. Petersson, L., Oksman, K.; Biopolymer based nanocomposites: comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66(13)*, 2187.
69. Frone, A.N., Berlioz, S., Chailan, J-F., Panaitescu, D.M.; Morphology and thermal properties of PLA-cellulose nanofibers composites *Carbohydr. Polym.* **2013**, *91*, 377.
70. Arias, A., Heuzey, M-C., Huneault, M.A., Ausias, G., Bendahou, A.; Enhanced dispersion of cellulose nanocrystals in melt-processed polylactide-based nanocomposites *Cellulose* **2015**, *22*, 483.
71. Capadona, J.R., Van Den Berg, O., Capadona, L.A., Schroeter, M., Rowan, S.J., Tyler, D.J., Weder, C.; A versatile approach for the processing of polymer nanocomposites with self-assembled nanofibre templates *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2(12)*, 765.
72. Siqueira, G., Mathew, A.P., Oksman, K.; Processing of cellulose nanowhiskers/cellulose acetate butyrate nanocomposites using sol-gel process to facilitate dispersion *Compos. Sci. And Technol.* **2011**, *71(16)*, 1886.
73. Oksman, K., Aitomäki, Y., Mathew, A.P., Siqueira, G., Zhou, Q., Butylina, S., Tanpichai, S., Zhou, X., Hooshmand, S.; Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing *Compos. Part A* **2016**, *83*, 2.
74. Oksman, K., Mathew, A.P., Bondeson, D., Kvien, I.; Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites *Compos. Sci. And Technol.* **2006**, *66*, 2776.
75. Islam, M.T., Alam, M.M., Zocolla, M.; Review on modification of nanocellulose for application in composites *IJIRSET* **2013**, *2(10)*, 5444.
76. Lee, S.H., Teramoto, Y., Endo, T.; Cellulose nanofiber-reinforced polycaprolactone/polypropylene hybrid nanocomposite *Compos Part A* **2011**, *42*, 151.
77. Bulota, M., Hugues, M.; Toughening mechanisms in poly(lactic) acid reinforced with TEMPO-oxidized cellulose *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 5517.
78. Teodoro, K.B.R., Teixeira, E.M., Corrêa, A.C., Campos, A., Marconcini, J.M., Mattoso, L.H.C.; Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura *Polímeros* **2011**, *21*, 4.

79. Fortunati, E., Armentano, I., Zhou, Q., Puglia, D., Terenzi, A., Berglund, L.A., Kenny, J.M.; Microstructure and nonisothermal cold crystallization of PLA composites based on silver nanoparticles and nanocrystalline cellulose *Polym. Degrad. Stab.* **2012** *97*, 2027.
80. Heux, L., Chauve, G., Bonini, C.; Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents *Langmuir* **2000**, *16*, 8210.
81. Claeson, P.M., Kjellin, M., Rojas, O.J., Stubenrauch, C.; Short-range interactions between non-ionic surfactant layers *Phys. Chem.* **2006**, *47*, 5501.
82. Bondeson, D., Oksman, K.; Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites *Compos. Interfaces* **2007**, *14*, 617.
83. Nachtigall, S.M.B; Cerveira, G.S; Rosa, S.M.L; New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites *Polym. Test.* **2007**, *26*, 619.
84. Dufresne A.; Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals *Mol. Rev.* **2010**, *15*, 4111.
85. Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A.P., Oksman, K.; Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion *Compos Sci Technol* **2010**, *70*, 1742.
86. González, D., Santos, V., Parajó, J.C.; Silane-treated lignocellulosic fibers as reinforcement material in polylactic acid biocompósitos *J. Thermoplast. Compos.* **2011**, *25(8)*, 1005.
87. Majeed, K., Jawaid, M., Hassan, A., Abu-Bakar, A., Abdul-Khalil, H.P.S., Salema, A.A.; Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. *Mater. Des.* **2013**, *46*, 391.
88. Gregorova, A., Hrabalova, M., Wimmer, R., Saake, B., Altaner, C.; Poly(lactide acid) composites reinforced with fibers obtained from different tissue types of *Picea sitchensis* *J. Appl. Polym. Sci.* **2009** *114*, 2616.
89. Mabrouk, A.B., Kaddami, H., Magnin, A., Belgacem, M.N., Dufresne, A., Boufi, S.; Preparation of nanocomposite dispersions based on cellulose whiskers and acrylic copolymer by miniemulsion polymerization: effect of the silane content *Polym. Eng. Sci* **2011**, *51*, 62.
90. Lin, N., Huang, J., Chang, P.R., Feng, J., Yu, J.; Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid) *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83*, 1834.
91. Lin, S., Huang, J., Chang, P.R., Wei, S., Xu, Y., Zhang, Q.; Structure and mechanical properties of new biomass-based nanocomposite: Castor oil-based polyurethane reinforced with acetylated cellulose nanocrystal *Carbohydr. Polym.* **2013**, *95*, 91.
92. Cho, S.Y., Park, H.H., Yun, Y.S., Jin, H-J.; Cellulose Nanowhisker-incorporated Poly (Lactic Acid) Composites for High Thermal Stability *Fibers and Polymers* **2013**, *14(6)*, 1001.
93. Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A.; New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate *Langmuir* **2010**, *26(1)*, 402.

94. Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B.M., Kaith, B.S., Avérous, L., Njuguna, J., Nassiopoulus, E.; Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review *Int. J. Polym. Sci* **2011**, 1.
95. Shoda, M., Sugano, Y.; Recent advances in bacterial cellulose production *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **2005**, 1(10), 1.
96. Uesu, N.Y., Pineda, E.A.G., Hechenleitner, A.A.W.; Microcrystalline cellulose from soybean husk: effects of solvent treatments on its properties as acetylsalicylic acid carrier *Int. J. of Pharm.* **2000**, 206, 85.
97. Dong, X.M., Revol, J.-F.O., Gray, D.G.; Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose *Cellulose* **1998**, 5, 19.
98. Bondeson, D., Mathew, A., Oksman, K.; Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis *Cellulose* **2006**, 13(2), 171.
99. Paes, J.B., Lima, C.R., Oliveira, E., Neto, P.N.M.; Características Físico-Química, Energética e Dimensões das Fibras de Três Espécies Florestais do Semiárido Brasileiro *Floresta e Ambiente* **2013**, 20(4), 550.
100. Poletto, M., Zattera, A.J., Forte, M.M.C., Santana, R.M.C.; Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size, *Bioresour. Technol.* **2012**, 109, 148.
101. Segal, L., Creely, J.J., Martin Jr., A.E., Conrad, C.M.; An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer *Text. Res. J.* **1959**, 29, 786.
102. Thygesen, A., Oddershede, J., Lilholt, H., Thomsen, A.B., Stahl, K.; On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibers *Cellulose* **2005** 12, 563.
103. Abbott, A., Bismarck, A.; Self-reinforced cellulose nanocomposites *Cellulose* **2010**, 17, 779.
104. Ayrimis, N., Kaymakci, A.; Fast growing biomass as reinforcing filler in thermoplastic composites: *Paulownia elongate* wood. *Ind. Crops Prod.* **2013**, 43, 457.
105. Schillen, K., Brown, W., Johnsen, R.M.; Micellar sphere-to-rod transition in an aqueous triblock copolymer system – A dynamic light-scattering study of translational and rotational diffusion *Macromolecules* **1994**, 27(17), 4825.
106. Neto, W.P.F., Silverio, H.A., Dantas, N.O., Pasquini, D.; Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – soy hulls *Ind. Crop. Prod.* **2013**, 42, 480.
107. Harkin, J.M.; Rowe, J.M.; *Bark and its possible uses* USDA For. Serv. For. Prod. Lab. Res. Note FP1-091, **1971**.
108. Safdari, V., Khodadadi, H., Hosseinihashemi, S. K., & Ganjian, E.; The effects of poplar bark and wood content on the mechanical properties of wood-polypropylene composites. *BioResources*, **2011**, 6(4), 5180.
109. Saini, G., Bharwaj, R., Choudhary, V., & Narula, A. K.; Poly(vinyl chloride)-Acacia bark flour composite: effect of particle size and filler content on mechanical, thermal, and morphological characteristics *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 117(3), 1309.

110. Saravanakumar, S.S., Kumaravel, A., Nagarajan, T., Sudhakar, P., Baskaran, R. Characterization of a novel natural cellulosic fiber from *Prosopis juliflora* bark *Carbohydr. Polym.* **2013**, 92(2), 1928.
111. Xiao, B., Sun, X.F., Sun, R.C.; Chemical, structural, and thermal characterization of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw *Polym. Degrad. Stab* **2001**, 74, 307.
112. Viera, R.G.P., Filho, G.R., Assunção, R.M.N., Meireles, C.S., Vieira, J.G., Oliveira, G.S.; Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose *Carbohydr. Polym.* **2007**, 67, 182.
113. Morán, J.I., Alvarez, V.A., Cyras, V.P., Vazquez, A.; Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers *Cellulose* **2008**, 15, 149.
114. Popescu, M-C., Popescu, C-M., Lisa, G., Sakata, Y.; Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods *J. Mol. Struct.* **2011**, 988, 65.
115. Bansal, P., Hall, M., Realf, M.J., Lee, J.H., Bommarius, A.S.; Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose: A new method to determine degree of crystallinity and predict hydrolysis rates *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 4461.
116. Abe, K., Yano, H.; Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber, *Cellulose* **2009**, 16, 1017.
117. Teixeira, E.M., Bondancia, T.J., Teodoro, K.B.R., Corrêa, A.C., Marconcini, J.M., Mattoso, L.H.C.; Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations *Ind. Crop. Prod.* **2011**, 33, 63.
118. Shebani, A.N., vanReenen, A.J., Meincken, M.; The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species *Thermochim. Acta* **2008**, 471, 43.
119. Kim, H., Kim, S., Kim, H., Yang, H.; Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content *Thermochim. Acta* **2006**, 451, 181.
120. Mészáros, E., Jakab, E., Várhegyi, C.J.; TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia* *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, 79, 61.
121. Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Chen, P., Zhang, M., Hai, Y.; Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments *Carbohydr. Polym.* **2011**, 83, 1804.
122. Yao, F., Wu, Q., Lei, Y., Guo, W., Xu, Y.; Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93, 90.
123. Vila, C., Barneto, A.G., Fillat, A., Vidal, T., Ariza, J.; Use of thermogravimetric analysis to monitor the effect of natural laccase mediators on flax pulp *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 6554.
124. Yang, H., Yan, R., Lee, D.H., Zheng, C.; Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis *Fuel* **2007**, 86, 1781.

125. Mamleev, V., Bourbigot, S., Yvon, J.; Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: the main step of mass loss *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2007**, *88*, 151.
126. Picker, K.M., Hoag, S.W.; Characterization of the thermal properties of microcrystalline cellulose by modulated temperature differential scanning calorimetry *J. Pharm. Sci.* **2002**, *91*, 342.
127. Bica, C.I.D., Borsali, R., Rochas, C., Geissler, E.; Dynamics of cellulose whiskers spatially trapped in agarose hydrogels, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3622.
128. B.J. Berne; R. Pecora; *Dynamic Light Scattering: with applications to chemistry, biology and physics*, 1st ed., Dover, New York, **2000**.
129. Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S.Y., Sheltami, R.M.; Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers *Cellulose* **2012**, *19*, 855.
130. Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D.G.; Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystals suspensions *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1048.
131. Sacui, I.A., Nieuwendaal, R.C., Burnett, D.J., Stranick, S.J., Jorfi, M., Weder, C., Foster, E.J., Olsson, R.T., Gilman, J.W.; Comparison of the properties of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils isolated from bacteria, tunicate, and wood processed using acid, enzymatic, mechanical, and oxidative methods *Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 6127.
132. Kim, D.-Y., Nishiyama, Y., Kuga, S.; Surface acetylation of bacterial cellulose *Cellulose* **2002**, *9*, 361.
133. Burgos, N., Martino, V.P., Jiménez, A.; Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 651.
134. Kang, K.S., Lee, S.I., Lee, T.J., Narayan, R., Shin, B.Y.; Effect of biobased and biodegradable nucleating agent on the isothermal crystallization of poly(lactic acid) *Korean J. Chem. Eng.* **2008**, *25*, 599.
135. Sanchez-Garcia, M.D., Lagaron, J.M.; On the plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid *Cellulose* **2010**, *17*, 987.
136. Ahmad, E.E.M., Luyt, A.S.; Morphology, thermal, and dynamic mechanical properties of poly(lactic acid)/sisal whisker nanocomposites *Polym. Composite.* **2012**, *33(6)*, 1025.
137. Lee, J.H., Park, S.H., Kim, S.H.; Preparation of cellulose nanowhiskers and their reinforcing effect in polylactide *Macromol. Res.* **2013**, *21(11)*, 1218.
138. Ahmad, E.E.M., Luyt, A.S.; Morphology, thermal, and dynamic mechanical properties of poly(lactic acid)/sisal whisker nanocomposites *Polym. Composite.* **2012**, *33(6)*, 1025.
139. Yasuniwa, M., Sakamo, K., Ono, Y., Kawahara, W.; Melting behavior of poly(l-lactic acid): X-ray and DSC analyses of the melting process *Polymer* **2008**, *49*, 1943.
140. Kong, Y., Hay, J.N.; Multiple melting behaviour of poly (ethylene terephthalate) *Polymer* **2003**, *44*, 623.

141. Wang, W., Lu, H., Liu, Y., Leng, J; Sodium dodecyl sulfate/epoxy composite: water-induced shape memory effect and its mechanism *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 5441.