



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

Gelsoneide da Silva Gois

**INVESTIGAÇÃO DE COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS A BASE DE POLI  
ÁCIDO LÁTICO COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE MODIFICADO COM  
PERÓXIDO DE DICUMILA E SURFACTANTES**

Recife

2018

Gelsoneide da Silva Gois

**INVESTIGAÇÃO DE COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS A BASE DE POLI  
ÁCIDO LÁTICO COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE MODIFICADO COM  
PERÓXIDO DE DICUMILA E SURFACTANTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciências de Materiais.

**Área de concentração:** Materiais poliméricos.

**Orientadoras:** Profa. Dra. Yêda M. B. de Almeida

Profa. Dra Amélia S. F. e Santos

**Coorientador:** Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández

Recife

2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB4-1758

G616i Gois, Gelsoneide da Silva.  
Investigação de compósitos biodegradáveis a base de poli ácido láctico com nanocristais de celulose modificado com peróxido de dicumila e surfactantes / Gelsoneide da Silva Gois. – 2018.  
163 f. : fig., tab.

Orientadora : Yêda Medeiros Bastos de Almeida.  
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.  
Ciência de Materiais. Recife, 2018.  
Inclui referências e apêndices

1. Ciência de materiais. 2. Bionanocompósitos. 3. Nanocristais. 4. Celulose. I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de. (Orientadora). II. Título.

620.11                    CDD (22. ed.)                    UFPE-FQ 2018-40

GELSONEIDE DA SILVA GOIS

**INVESTIGAÇÃO DE COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS A BASE DE POLI  
ÁCIDO LÁTICO COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE MODIFICADO COM  
PERÓXIDO DE DICUMILA E SURFACTANTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciências de Materiais.

Aprovada em: 07 / 02 / 2018

BANCA EXAMINADORA:

---

Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profa. Dra. Amélia Severino Ferreira e Santos (Examinador Externa)  
Universidade Federal da Paraíba

---

Profa. Dra. Glória Maria Vinhas (Examinador interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profa. Dra. Leonie Asfora Sarubbo (Examinadora Externa)  
Universidade Católica de Pernambuco

---

Profa. Dra. Fabiana de carvalho Fim (Examinadora Externa)  
Universidade Federal da Paraíba

---

Profa. Dra. Itamara Fariais Leite (Examinadora Externa)  
Universidade Federal da Paraíba

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar o caminho nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

Aos meus pais e irmãos, que amo muito, pelos ensinamentos e dedicação.

Ao meu marido, Evandro de Oliveira, companheiro que sempre me apoiou e me incentivou nessa caminhada.

Ao meu presente que Deus me deu no período do Doutorado, minha filha, Maria Clara Gois de Oliveira, mamãe ama demais.

Às minhas orientadoras, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Yêda Medeiros Bastos de Almeida e Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Amélia Severino Ferreira e Santos, pela orientação e amizade, muito obrigada por terem me apoiado na realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández pela orientação e pelo apoio.

Aos alunos da iniciação científica UFPB e UFPE, Eduardo, Suíla, Anderson, Carlos Francas e Neymara.

Ao grupo LMPC pelo apoio e amizade, em especial a técnica Carla Fabiana, Professora Glória, Sônia, Michele, Ivo e Magno.

Aos alunos do laboratório do professor Padrón pelo apoio, em especial a Ramon pela ajuda no DRX.

Aos Departamentos e aos técnicos pelo apoio e ajuda nas análises: Rafael do Lika pelas liofilizações, Tarsila do Departamento de Física (DF) pelas análises DRX, Sergio do MEV-FEG do DF, Gustavo da criogenia no DF, Conceição e Elaine da Central Analítica pela análise de TG no Departamento de Química Fundamental, Laboratório de Microbiologia do Departamento Engenharia Química (DEQ), laboratório de combustível no DQF e a Rebeca do laboratório integrado de biomateriais (LABIO) no Departamento de Odontologia da UFPB pelo ensaio de resistência a tração.

A todos dos Laboratórios da UFPE e UFPB que colaboraram para a realização deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos que fazem a instituição UFPE, todos os professores da Pós-graduação de Ciência de Materiais pelos ensinamentos e a FACEPE pela bolsa do doutorado.

## RESUMO

A introdução de nanocristais de celulose (NCC) no poli (ácido láctico) (PLA) pode aperfeiçoar substancialmente as propriedades da matriz polimérica, devido às suas características como: grande área superficial ativa, biodegradabilidade, estabilidade térmica, elevada resistência específica e razão de aspecto. Este trabalho está dividido em duas partes: a primeira trata do estudo do NCC impregnado com quatro surfactantes não iônico e a segunda propôs-se estudar o efeito conjunto do uso de peróxido orgânico com surfactante não iônico nas propriedades do compósito de PLA com NCC. A modificação dos NCC com quatro surfactantes (S) não iônicos (Span 20, Span 80, Tween 20 e Tween 80) foi realizada durante o processo de liofilização, seguida da preparação dos compósitos de NCC/S com PLA por evaporação do solvente. Essas amostras foram caracterizadas por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e resistência à tração. Para esses mesmos compósitos com diferentes surfactantes também foram avaliados a sua biodegradação em solo de jardim após 0, 90, 120, 150 e 180 dias. As amostras antes e após ensaio de biodegradação foram caracterizadas por análise visual, microscopia ótica (MO), TG e espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Neste estudo foi observado que o surfactante favoreceu a biodegradação do polímero. A partir dos resultados do estudo dos compósitos com diferentes tipos de surfactante foi selecionado o Span 20 (SP20) para ser utilizado na segunda parte do trabalho. Nessa etapa foi determinada a concentração ótima do surfactante selecionado nas propriedades do compósito de PLA/NCC/S-s com e sem peróxido orgânico, preparados por evaporação de solvente, seguido de tratamento térmico em estufa para promover a ativação do peróxido de dicumila (DCP) na mistura. Entre as caracterizações realizadas destaca-se a microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), TG, DSC, FTIR e resistência à tração. A análise morfológica indicou que o peróxido orgânico favoreceu a interação do NCC/SP20 com a matriz do PLA, pois os compósitos PLA/NCC/SP20/DCP mostraram uma superfície de fratura com menos imperfeições, rugosidade que o PLA/NCC/SP20 e praticamente sem vazios. A análise por DSC indicou que os NCC/SP20 favoreceram a cristalização do PLA, independente da presença ou ausência de DCP, porém não para todas as proporções de surfactantes avaliadas. Na resistência à tração foi notado que as propriedades mecânicas dos compósitos e misturas formaram materiais fracos devido à forma de obtenção e tratamento térmico efetuado, como também pelo efeito concentrador de tensão dos aglomerados de NCC identificados por MEV-FEG.

**Palavras-chave:** Bionanocompósito. PLA. Nanocristais. Celulose. Surfactantes. Peróxido.

## ABSTRACT

The introduction of cellulose nanocrystals (NCC) in poly (lactic acid) (PLA) can substantially improve the properties of the polymer matrix, due to characteristics such as: large active surface area, biodegradability, thermal stability, high specific strength and aspect ratio. This work was performed in two parts: the first dealt with the study of the NCC impregnated with four nonionic surfactants and the second one was the study of the joint effect of organic peroxide with nonionic surfactant on the properties of PLA/NCC composite. In the first part, the NCC were modified with four non-ionic surfactants (Span 20, Span 80, Tween 20 and Tween 80) during the lyophilization process, followed by the preparation of PLA/NCC/S composites by solvent casting. These samples were characterized by thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and tensile strength. The biodegradation of these same composites with different surfactants in garden soil after 0, 90, 120, 150 and 180 days were also evaluated. The samples before and after the biodegradation assay were characterized by visual analysis, optical microscopy (OM), TG and Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR). In this study, it was observed that surfactants accelerated composites biodegradation. From the study of composites with different types of surfactants, the Span 20 (SP20) was chosen to be used in the second part of the work. In this step, it was determined the optimum concentration of the chosen surfactant for PLA/NCC composites, with and without organic peroxide, prepared by solvent casting, followed by heat treatment in an air circulating oven to activate dicumyl peroxide (DCP) in the composite. Among the characterizations performed, it is highlighted field scanning electron microscopy (SEM-FEG), TG, DSC, FTIR and tensile strength. Morphological analysis indicated that organic peroxide improved the interaction of the NCC/SP20 with the PLA matrix because the PLA/NCC/SP20/DCP composites showed a fracture surface with less imperfections and roughness than PLA/NCC/SP20 and, practically, no voids. DSC analysis indicated that the NCC/SP20 favored the crystallization of PLA, independent of presence or absence of DCP, however not for all SP20 concentrations in composites. The tensile strength results indicated that composites and mixtures formed weak materials due to sample preparation method, which included a thermal treatment, as well as the stress concentration effect of NCC agglomerates, identified by MEV-FEG.

**Keywords:** Bionanocomposite. PLA. Nanocrystals. Cellulose. Surfactants. Peroxide.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema dos isômeros do ácido láctico.....	25
Figura 2 -	A estrutura representativa da unidade de repetição da celulose.....	28
Figura 3 -	Fibrila de celulose apresentando região cristalina e amorfa.....	29
Figura 4 -	Imagem da microscopia eletrônica de transmissão de nanocristais de celulose obtidos do algodão apresentando a dispersão e forma.....	30
Figura 5 -	Esquema de duas vias de produção dos NCC aniônicos por HCl (grupo carboxilados) e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (grupo éster de sulfato) .....	31
Figura 6 -	Representação de uma molécula de surfactante.....	32
Figura 7 -	Representação de um tensoativo catiônico.....	33
Figura 8 -	Representação da formação de micelas.....	37
Figura 9 -	“Modelo do colar de pérolas” para associação entre polímero e surfactantes.....	38
Figura 10 -	Interação polímero/surfactante.....	38
Figura 11 -	Esquema da obtenção NCC com a incorporação do surfactante.....	41
Figura 12 -	Fluxograma esquemático do procedimento experimental.....	45
Figura 13 -	Imagem da suspensão de NCC obtido por hidrólise ácida.....	47
Figura 14 -	Esquema da obtenção dos filmes através do método evaporação de solvente.....	49
Figura 15 -	Esquema do teste do isolamento de bacilos esporulados.....	51
Figura 16 -	Fotografia do corpo de prova do ensaio de tração de acordo com norma ISO 527-2:1993.....	59
Figura 17 -	Micrografias de MEV da fibra de algodão com aumento 1000x.....	61
Figura 18 -	Micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) NCC liofilizado após redispersão em água em uma concentração de 0,005% (m/v) com aumento 500x.....	62
Figura 19 -	Imagem de AFM dos NCC obtido por hidrólise ácida em ácido sulfúrico.....	63
Figura 20 -	Difratograma de raios X dos NCC e do algodão.....	64
Figura 21 -	Curva Termogravimétrica dos nanocristais de celulose (NCC) liofilizados.....	66
Figura 22 -	Estruturas moleculares dos surfactantes não iônicos selecionados.....	67
Figura 23 -	Imagem dos surfactantes escolhidos, conforme recebido.....	68
Figura 24 -	Imagem da solução a 2,5 % (m/v) dos surfactantes selecionado e diluídos em água destilada.....	70

Figura 25 -	Imagem da solução a 2,5 % (m/v) dos surfactantes escolhidos em clorofórmio.....	70
Figura 26 -	Gráfico da turbidez e estabilidade nos tempos 0,4, 10 e 15 dos NCC e NCC/S em solução de CHCl <sub>3</sub> .....	71
Figura 27 -	Difratograma de raios-X do NCC e NCC com adição dos surfactantes.....	74
Figura 28 -	Micrografias de MEV-FEG dos NCC/SP20 (a), NCC/SP80 (b), NCC/TW20 (c) e NCC/TW80(d), liofilizados e redispersão em água em uma concentração de 0,005% (m/v) com aumento 500x.....	76
Figura 29 -	Curvas Termogravimétricas dos (A) NCC e NCC/S liofilizados e (B) surfactantes.....	78
Figura 30 -	Curva Termogravimétrica do PLA dos compósitos PLA/NCC, PLA/NCC/SP20, PLA/NCC/TW20, PLA/NCC/TW80 e PLA/NCC/SP80...	80
Figura 31 -	Curva de fluxo de calor versus tempo e versus temperatura do PLA (A), resfriamento (B) e segundo aquecimento (C) do PLA e dos compósitos de PLA/NCC com e sem o tratamento com surfactantes.....	83
Figura 32 -	Fotografia da análise de microrganismos em placa do solo de jardim (A) e microscopia da coloração de bactérias produtoras de esporos no solo (B).....	90
Figura 33 -	Fotografias dos corpos de prova do tecido de algodão antes e após 5 dias de exposição no solo de jardim.....	91
Figura 34 -	Fotografia dos corpos de prova dos filmes PLA, PLA/NCC e PLA/NCC/S antes e após 90, 120, 150 e 180 dias de exposição no solo de jardim.....	92
Figura 35 -	Microscopia ótica dos filmes antes e após 150 dias de biodegradação em solo.....	95
Figura 36 -	Curvas Termogravimétricas e termogramas das derivadas das degradações do PLA.....	97
Figura 37 -	Curvas Termogravimétricas e termogramas das derivadas das degradações do PLA/NCC.....	98
Figura 38 -	Curvas Termogravimétricas e termogramas das derivadas das degradações do PLA/NCC/SP20.....	99
Figura 39 -	Curvas Termogravimétricas e termogramas das derivadas das degradações do PLA/NCC/SP80.....	100
Figura 40 -	Curvas Termogravimétricas e termogramas das derivadas das degradações do PLA/NCC/TW20.....	101

Figura 41 -	Curvas Termogravimétricas e termogramas das derivadas das degradações do PLA/NCC/TW80.....	102
Figura 42 -	Espectros de FTIR do PLA nos tempo 0,90,120 e 150 dias.....	104
Figura 43 -	Micrografias de MEV-FEG das amostras PLA-s (A), PLA/NCC-s (B) e PLA/NCC/DCP-s (C) com aumento de 2.5 kx.....	106
Figura 44 -	Micrografias de MEV-FEG das amostras PLA/NCC/S <sub>1:1</sub> /DCP-s (A), PLA/NCC/S <sub>2:1</sub> /DCP-s (B) e PLA/NCC/S <sub>6:1</sub> /DCP-s (C) com aumento de 2.5kx.....	107
Figura 45 -	Micrografias de MEV-FEG das amostras PLA/NCC/S <sub>1:1</sub> -s (A), PLA/NCC/S <sub>2:1</sub> -s (B) e PLA/NCC/S <sub>6:1</sub> -s (C) com aumento de 2.5kx.....	108
Figura 46 -	Curva Termogravimétrica do (A) PLA-s, PLA/NCC-s, PLA/DCP-s e (B) uma ampliação da Figura A na faixa de temperatura de 150 a 400°C.....	110
Figura 47 -	Curva Termogravimétrica dos compósitos (A) PLA/NCC/DCP-s, PLA/NCC/S <sub>1:1</sub> / DCP-s, PLA/NCC/S <sub>2:1</sub> /DCP-s, PLA/NCC/S <sub>6:1</sub> /DCP-s, PLA/NCC/S <sub>1:1</sub> -s, PLA/NCC/S <sub>2:1</sub> -s e PLA/NCC/S <sub>6:1</sub> -s e (B) uma ampliação da Figura A na faixa de temperatura de 150 a 350°C.....	111
Figura 48 -	Curva Termogravimétrica das misturas PLA/S <sub>3</sub> /DCP-s, PLA/S <sub>1.5</sub> /DCP-s, PLA/ S <sub>0.5</sub> /DCP-s, PLA/S <sub>3</sub> -s, PLA/S <sub>1.5</sub> -s e PLA/ S <sub>0.5</sub> -s e (B) uma ampliação da Figura A na faixa de temperatura de 150 a 350°C 150 A 350°C.....	112
Figura 49 -	Curva térmica de DSC da cristalização a parti do fundido do PLA, compósitos e misturas preparados por solução.....	115
Figura 50 -	Curva térmica de DSC do segundo aquecimento do PLA, misturas e compósitos preparados por solução.....	116
Figura 51 -	Espectros de FTIR do PLA-s, PLA/NCC-s e PLA/DCP-s na região de 2200 a 650 cm <sup>-1</sup> .....	120
Figura 52 -	Estrutura do Poli (ácido láctico) .....	120
Figura 53 -	Espectros de FTIR do PLA-s, PLA/NCC-s e PLA/DCP-s na região de 3100 a 2500 cm <sup>-1</sup> .....	121
Figura 54 -	Gráfico (A) de scores PC1 versus PC2 dos espectros AM1, AM2, AM8, AM9 e AM10 são respectivamente, PLA-s, PLA/NCC-s, PLA/NCC/S <sub>1:1</sub> -s, PLA/NCC/S <sub>2:1</sub> -s e PLA/NCC/S <sub>6:1</sub> -s, (B) Loading PC1 e (C) ) Loading PC2.....	125
Figura 55 -	Gráfico de scores PC1 versus PC2 dos espectros AM1, AM4, AM5, AM6 e AM7 são respectivamente, PLA-s, PLA/NCC/DCP-s, PLA/NCC/S <sub>1:1</sub> /DCP-s, PLA/NCC/S <sub>2:1</sub> /DCP-s e PLA/NCC/S <sub>6:1</sub> /DCP-s, (B) Loading PC1 e (C) Loading PC2.....	126

Figura 56 -	Gráfico de scores PC1 versus PC2 dos espectros AM1, AM3, AM11, AM12 e AM13 são respectivamente, PLA-s, PLA/DCP-s, PLA/S <sub>3</sub> /DCP-s, PLA/NCC/S <sub>1.5</sub> /DCP-s e PLA/NCC/S <sub>0.5</sub> /DCP-s, (B) Loading PC1 e (C) Loading PC2.....	1128
Figura 57 -	Gráfico (A) de scores PC1 versus PC2 dos espectros AM1, AM14, AM15 e AM16 são respectivamente, PLA-s, PLA/S <sub>3</sub> -s, PLA/NCC/S <sub>1.5</sub> -s e PLA/NCC/S <sub>0.5</sub> -s, (B) Loading PC1 e (C) Loading PC2.....	129

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Formulações dos filmes preparados por evaporação de solvente.....	50
Tabela 2 -	Formulações dos compósitos com e sem DCP por evaporação de solvente.....	54
Tabela 3 -	Cristalinidade obtida para o algodão e NCC.....	65
Tabela 4 -	Surfactantes não iônicos selecionados.....	69
Tabela 5 -	Propriedades dos surfactantes selecionados.....	69
Tabela 6 -	Análise elementar dos nanocristais de celulose sem e com surfactantes pós liofilização.....	73
Tabela 7 -	Cristalinidade ( $X_c$ ) obtida para NCC e NCC com diferentes surfactantes.....	75
Tabela 8 -	Parâmetros termogravimétricos dos NCC e NCC/Surfactantes.....	79
Tabela 9 -	Parâmetros termogravimétricos do PLA e compósitos.....	81
Tabela 10 -	Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização no resfriamento ( $T_c$ ) e no reaquecimento ( $T_{cc}$ ), grau de cristalização no resfriamento ( $X_c$ ) e no reaquecimento ( $X_{cc}$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ) do PLA e de seus compósitos com NCC com e sem o tratamento com surfactantes.....	85
Tabela 11 -	Resistência á tração e alongamento do PLA, PLA/NCC e PLA/NCC/S.....	87
Tabela 12 -	Temperaturas de início de degradação ( $T_{onset}$ ) e temperaturas de máxima taxa de degradação ( $T_{máx}$ ).....	103
Tabela 13 -	Índice de carbonila nos diferentes tempos de degradação no solo de jardim.....	105
Tabela 14 -	Parâmetros termogravimétricos do PLA, compósitos e misturas.....	113
Tabela 15 -	Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização no resfriamento ( $T_c$ ) e no reaquecimento ( $T_{cc}$ ), grau de cristalização no resfriamento ( $X_c$ ) e no reaquecimento ( $X_{cc}$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ) do PLA-s, seus compósitos e misturas com e sem peróxido, preparados por solução.....	118
Tabela 16 -	Principais bandas de absorção e seus modos vibracionais correspondentes do PLA.....	122
Tabela 17 -	Principais bandas de absorção e seus modos vibracionais correspondentes ao NCC (DHAR et al., 2016; GONG et al., 2017) .....	123
Tabela 18 -	Resistência á tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade das 16 formulações (PLA, compósitos com e sem surfactante e/ou DCP e misturas) .....	132

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
CMC	Concentração micelar crítica
DLA	Ácido D-lático
DMA	Análise termo-dinâmica-mecânica
DCP	Peróxido de dicumila
DRX	Difratometria de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EVA	Poli (etileno-co-vinil acetado)
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FTIR	Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier
HLB	Balço hidrofílico-lipofílico
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
MEV/FEG	Microscopia eletrônica de Varredura com emissão de campo
NCC	Nanocristais de celulose
NCC/S	Nanocristais de celulose/surfactante
OM	Microscopia óptica
PCA	Análise por componentes principais
PC1	1º componente principal
PC2	2º componente principal
PDLA	Poli (ácido D-lático)
PE	Polietileno
PEG	Poli (etileno glicol)
PET	Poli (etileno tereftalato)
PLA	Poli (ácido lático)
PLLA	Poli (ácido L-lático)
PLA/DCP	Poli (ácido lático)/Peróxido de dicumila
PLA/NCC/DCP	Poli (ácido lático)/ Nanocristais de celulose /Peróxido de dicumila
PLA/NCC	Poli (ácido lático)/Nanocristais de celulose
PLA/NCC/S/DCP	Poli (ácido lático)/ Nanocristais de celulose/surfactante /Peróxido de dicumila
PLA/S/DCP	Poli (ácido lático)/Surfactante /Peróxido de dicumila
PLA/NCC/S	Poli (ácido lático) /Nanocristais de celulose/surfactante
PLA/S	Poli (ácido lático) /surfactante

PMMA	Poli (metil metacrilato)
PS	Poliestireno
S	Surfactante
SP20	SPAN 20
SP80	SPAN 80
TG	Análise termogravimétrica
TW20	TWEEN 20
TW80	TWEEN 80
UFC	Unidade formadora de colônia

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>19</b>
1.1	INTRODUÇÃO.....	19
1.2	OBJETIVOS .....	22
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>23</b>
2.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	23
2.2	POLI (ÁCIDO LÁTICO) – PLA.....	25
2.2.1	Degradação do PLA.....	27
2.3	CELULOSE.....	27
2.3.1	Nanocristais de celulose (NCC).....	29
2.4	SURFACTANTES.....	32
2.4.1	Surfactantes aniônicos.....	32
2.4.2	Surfactantes catiônicos.....	33
2.4.3	Surfactantes não-iônicos.....	34
2.4.4	Surfactantes zwitteriônicos ou anfóteros.....	36
2.4.5	Concentração micelar crítica – cmc.....	36
2.5	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE NANOCRISTAIS COM SURFACTANTES.....	37
2.6	PERÓXIDO ORGÂNICO.....	42
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>45</b>
3.1	MATERIAIS.....	46
3.2	EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE.....	47
3.3	INCORPORAÇÃO DOS SURFACTANTES NOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE.....	47
3.4	SELEÇÃO DOS SURFACTANTES.....	48
3.5	PREPARAÇÃO DOS FILMES DO COMPÓSITO PLA/NCC/S POR EVAPORAÇÃO DE SOLVENTE.....	49
3.6	BIODEGRADAÇÃO EM SOLO DOS COMPÓSITOS PLA/NCC/S.....	50
3.6.1	Caracterização microbiana do solo.....	50
<b>3.6.1.1</b>	<b>Teste isolamento de bacilos esporulados.....</b>	<b>51</b>
<b>3.6.1.2</b>	<b>Teste contagem de fungos e bactérias.....</b>	<b>51</b>
3.6.2	Teste da degradação do tecido de algodão.....	52
3.7	COMPÓSITOS PLA/NCC/S COM E SEM PERÓXIDO DE DICUMILA PREPARADOR POR EVAPORAÇÃO DE SOLVENTE E TRATAMENTO TÉRMICO.....	53

3.8	CARACTERIZAÇÕES.....	55
3.8.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) .....	55
3.8.2	Microscopia de força atômica (AFM).....	55
3.8.3	Difratometria de raios x (DRX).....	56
3.8.4	Análise termogravimétrica.....	56
3.8.5	Estabilidade visual.....	57
3.8.6	Turbidez.....	57
3.8.7	Análise elementar.....	57
3.8.8	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	57
3.8.9	Ensaio de resistência à tração.....	58
3.8.10	Microscopia óptica.....	59
3.8.11	Espectrofotometria de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	60
3.8.12	Análise por componentes principais (PCA).....	60
<b>4</b>	<b>RESULTADO E DISCUSSÃO.....</b>	<b>61</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS NCC.....	61
4.1.1	Análise morfológica.....	61
<b>4.1.1.1</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	<b>61</b>
<b>4.1.1.2</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) .....</b>	<b>62</b>
<b>4.1.1.3</b>	<b>Microscopia de força atômica (AFM).....</b>	<b>63</b>
4.1.2	Difratometria de raios-x (DRX).....	64
4.1.3	Termogravimetria do NCC.....	65
4.2	SELEÇÃO DO SURFACTANTE NÃO IÔNICO.....	66
4.2.1	Estabilidade visual e turbidez.....	70
4.2.2	Análise elementar.....	73
4.2.3	Difratometria de raio x (DRX).....	74
4.2.4	Microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) .....	75
4.2.5	Termogravimetria (TG).....	77
4.3	FILMES DOS COMPÓSITOS PLA/NCC/S POR EVAPORAÇÃO DE SOLVENTE .....	79
4.3.1	Termogravimetria (TG).....	80
4.3.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	82
4.3.3	Ensaio de Resistência à tração.....	86
4.4	ESTUDO DA DEGRADAÇÃO NO COMPÓSITO PLA/NCC/S.....	89

4.4.1	Caracterização microbiológica do solo de jardim.....	90
4.4.2	Teste que catalisam estruturas de poliéster do tecido de algodão.....	91
4.4.3	Avaliação visual.....	92
4.4.4	Microscopia ótica.....	94
4.4.5	Termogravimetria (TG).....	96
4.4.6	Espectrofotometria de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	104
4.5	<b>COMPÓSITOS PLA/NCC/S-s COM E SEM PERÓXIDO DE DICUMILA.....</b>	<b>106</b>
4.5.1	Morfologia da superfície de fratura dos compósitos por MEV-FEG.....	106
4.5.2	Termogravimetria (TG).....	109
4.5.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	115
4.5.4	Espectrofotometria de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	119
4.5.5	Análise por componentes principais (PCA).....	123
4.5.6	Ensaio de Resistência à tração.....	131
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>134</b>
5.1	CONCLUSÃO.....	134
5.2	PERSPECTIVAS.....	135
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>137</b>
	<b>APÊNDICE A - TERMOGRAMAS DAS DERIVADAS DAS PLA, PLA/NCC E DOS COMPÓSITOS (PLA/NCC/S).....</b>	<b>149</b>
	<b>APÊNDICE B – VALORES DO GRAU DE CRISTALIZAÇÃO NO REAQUECIMENTO (<math>X_{cc}</math>), GRAU DE CRISTALIZAÇÃO NA FUSÃO (<math>X_m</math>) E SUAS RESPECTIVAS ENTALPIAS DO PLA E SEUS COMPÓSITOS PREPARADOS POR SOLUÇÃO.....</b>	<b>150</b>
	<b>APÊNDICE C - FTIR DAS DEGRADAÇÕES PLA/NCC E PLA/NCC/S.....</b>	<b>151</b>
	<b>APÊNDICE D - TERMOGRAMAS DAS DERIVADAS DAS PLA-S, PLA/NCC-S, PLA/DCP-S E DOS COMPÓSITOS (PLA/NCC/S-s) COM E SEM DCP.....</b>	<b>153</b>
	<b>APÊNDICE E - VALORES DO GRAU DE CRISTALIZAÇÃO NO REAQUECIMENTO (<math>X_{cc}</math>), GRAU DE CRISTALIZAÇÃO NA FUSÃO (<math>X_m</math>) E SUAS RESPECTIVAS ENTALPIAS DO PLA-S, SEUS COMPÓSITOS E MISTURAS COM E SEM PERÓXIDO, PREPARADOS POR SOLUÇÃO.....</b>	<b>155</b>

<b>APÊNDICE F</b> - FTIR DOS COMPÓSITOS (PLA/NCC/S-s) COM E SEM DSP.....	156
<b>APÊNDICE G</b> - ESTRUTURA DO PERÓXIDO DE DICUMILA (DCP).....	158
<b>APÊNDICE H</b> -. FOTOGRAFIAS DOS FILMES DE PLA-S, PLA/NCC-S, PLA/DCP-S E DOS COMPÓSITOS (PLA/NCC/S-s) COM E SEM DCP....	159
<b>APÊNDICE I</b> - PUBLICAÇÃO CIENTÍFICA.....	160

## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e aprimoramento de biocompósitos constituídos por uma matriz de plástico biodegradável reforçada com partículas nanométricas, provenientes de recursos renováveis e biodegradáveis é uma necessidade cada vez mais urgente. A tendência da elevação de preço dos derivados de petróleo e a necessidade de solucionar e amenizar os problemas enfrentados mundialmente na gestão de resíduos sólidos e na escassez de energia contribui para esse cenário.

Além disso, têm-se as novas possibilidades e alternativas que os biocompósitos poliméricos podem oferecer para que haja uma possível redução de custo e um incremento significativo nas propriedades finais desses materiais.

Na pesquisa proposta foi selecionado o poli (ácido láctico) (PLA) por ser um poliéster biodegradável, hidrofóbico, biocompatível e bioabsorvível produzido a partir de processo de fermentação de recursos renováveis, como o milho ou cana-de-açúcar (ALDANA et al., 2014). O PLA apresenta propriedades comparáveis a alguns polímeros de origem petroquímica, tais como poli (tereftalato de etileno) e poliestireno (PS), ter um mercado mais consolidado, cuja previsão de redução de custos é a mais imediata entre os plásticos biodegradáveis (ARRIETA et al., 2014c; PRADELLA, 2006), e por já possuir inserção na área médica, farmacêutica, de embalagens e de bens duráveis (ARRIETA et al., 2014c; GACITUA et al., 2005).

Já a escolha dos nanocristais de celulose (NCC) como nanoreforço oferece um vasto interesse, devido aos seus benefícios por ser um material renovável (grande abundância na natureza), sustentável, não tóxico, e biocompatível (GEORGE; SABAPATHI, 2015). Além de possuir dimensões nanométricas, alto grau de perfeição de seu arranjo cristalino e, portanto, boas propriedades mecânicas (MORELLI et al., 2012; PETERSSON; OKSMAN, 2006; ZHOU; WU, 2012).

Os NCC foram amplamente utilizados para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira das matrizes poliméricas (KHOSHKAVA; KAMAL, 2014; KIM et al., 2009; PETERSSON; OKSMAN, 2006). No entanto, devido à

natureza hidrofílica dos nanocristais, a sua dispersão em solventes hidrófobos e matrizes poliméricas é relativamente pobre, o que provoca efeitos indesejáveis, tais como propriedades mecânicas reduzidas de nanocompósitos reforçados com NCC (KIM et al., 2009; KLOSER; GRAY, 2010). O NCC tende a aglomerar-se durante o processo de liofilização devido às fortes ligações de hidrogênio. Como consequência, a redispersão em solvente orgânico ou água é difícil (CHENG et al., 2015; FORTUNATI et al., 2012a; 2012b).

Um dos métodos utilizados para melhorar a dispersão dos NCC em matrizes poliméricas consiste na preparação de uma suspensão aquosa de NCC com surfactante, seguida de secagem por liofilização e redispersão em solventes orgânicos (CHENG et al., 2015; FORTUNATI et al., 2012a; HEUX et al., 2000). A adição de agente surfactante pode promover repulsão eletrostática ou impedimento estérico entre as partículas e ter um impacto positivo sobre a eficiência da dispersão no sistema.

Diversos trabalhos têm utilizado surfactante no desenvolvimento de compósitos de PLA com NCC, sendo o mais utilizado o *Beycostat A B09* (CECCA S.A.) cujo composto é o éster fosfórico de nonilfenol etoxilado, um surfactante aniônico (FORTUNATI et al., 2012a; 2012b; PETERSSON; KVIEN; OKMAN, 2007). Já o uso de surfactante não-iônico para a dispersão de NCC em matrizes poliméricas praticamente não foi explorado.

Uma vez que o surfactante não-iônico não apresenta caráter iônico, sua atuação nos processos de degradação do PLA no estado fundido deve ser minimizada e por isso, nesse projeto de pesquisa propõe-se explorar essa classe de surfactantes no desenvolvimento desse tipo de nanocompósito.

Outro parâmetro importante no desenvolvimento de compósitos, nano ou não, é a adesão interfacial entre o agente de reforço e a matriz polimérica. Na literatura há inúmeros tratamentos físicos e químicos que melhoram a adesão dos compósitos convencionais de fibra natural com a matriz polimérica, tais como carboxilação e enxerto de polímero (GANJYAL et al., 2004; PENG et al., 2011).

Agentes reticulantes também têm sido utilizados para esse fim e um dos agentes reticulantes mais estudados é o peróxido orgânico, já utilizado na reticulação de compósitos de PLA com NCC (AHMAD; LUYT, 2012a; 2012b). As reações com peróxido orgânico podem levar à reticulação ou formação de

ramificações na matriz polimérica, assim como à interação química entre a matriz polimérica e a fibra natural.

Em suma, considerando que:

- o PLA é um biopolímero bastante utilizado e possui propriedades semelhantes a alguns polímeros de origem petroquímica;
- há necessidade de ampliar as aplicações deste biopolímero;
- os nanocristais de celulose são considerados reforços biocompatíveis e ambientalmente amigáveis;
- a literatura mostra que o uso de surfactantes melhora a dispersão e interação entre a carga hidrofílica e matriz polimérica hidrofóbica;
- o uso de surfactantes não iônicos não foi devidamente investigado na literatura, bem como do peróxido de dicumila simultaneamente com esse surfactante.

Portanto, isso mostra a necessidade de se investigar a adição conjunta do peróxido de dicumila (DCP) com o surfactante não iônico, para que o ganho de adesão interfacial ocorra simultaneamente à melhora da dispersão dos NCC no PLA. Como resultado, é esperado obter um biocompósito com propriedades mecânicas e térmicas superiores às aquelas obtidas preliminarmente para outros sistemas encontrados na literatura.

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da modificação estrutural de nanocristais de celulose com surfactante não-iônico e peróxido orgânico nas propriedades mecânicas e térmicas de compósito biodegradável de PLA/NCC. Como forma de alcançar esse objetivo geral, propõem-se alguns objetivos específicos como apresentado seguir:

- Selecionar tipos diferentes de surfactantes não iônicos que apresentem melhor relação entre concentração e estabilidade de suspensão dos NCC em solventes orgânicos minimizando as alterações na estabilidade térmica dos NCC.

- Estudar o comportamento da biodegradação dos compósitos PLA/NCC e PLA/NCC/S com quatro surfactantes diferentes.

- Selecionar o surfactante não iônico que produza um compósito de PLA com NCC com melhor dispersão e melhores propriedades mecânicas e térmicas que o compósito de PLA/NCC sem adição de surfactante.

- Definir a concentração ótima do surfactante selecionado, incorporando ou não peróxido de dicumila (DCP), que resulte em um compósito de PLA com NCC com melhor dispersão e incremento significativo nas propriedades anteriormente citadas.

- Avaliar o efeito conjunto do DCP com o surfactante selecionado na melhoria da dispersão, da adesão interfacial nanoreforço-matriz e no incremento das propriedades do compósito de PLA/NCC.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis apresentam como característica a quebra de ligações químicas das cadeias poliméricas através de agentes biológicos, induzindo a uma fragmentação ou desintegração da sua estrutura (PELLICANO; PACHEKOSKI; AGNELLI, 2009; FECHINE, 2013).

Uma definição que é bastante utilizada para polímeros biodegradáveis é baseada na suscetibilidade ao processo de biodegradação, que é a degradação catalisada por micro-organismos, que leva a fragmentação acompanhada de danos em algum tipo de propriedade, seguida da mineralização (formação de dióxido de carbono e/ou metano, água e biomassa). A quantidade de dióxido de carbono liberada durante a degradação é a mesma que foi aprisionada durante o cultivo da fonte usada para a produção do polímero (SURYANEGARA; NAKAGAITO; YANO, 2009; BRITO et al., 2011).

Um polímero é considerado biodegradável quando é hidrolisável em pequenas moléculas (oligômeros, dímeros e monômeros) em temperaturas entre 50 – 60 °C e o seu processo de mineralização atinja 90% ou mais de conversão de carbono quando colocado em ambiente de compostagem durante 180 dias. Outro pré-requisito importante para essa classificação é que os produtos de degradação não sejam tóxicos (FECHINE, 2013; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; GUPTA; KUMAR, 2007; SOUZA et al., 2014).

Conforme Bastioli (2005), Chandra e Rustgi (1998) as principais normas que regem a definição de polímeros biodegradáveis são: *International Organisation for Standardisation (ISO)*, *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, *Deutsches Institut für Normung eV (DIN)* e *Comité Européen de Normalisation (European Committee for Standardisation) (CEN)*.

Segundo a norma ASTM D6400-04 *plástico compostável* é um

Plástico que sofre degradação por processos biológicos durante a compostagem, produzindo dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos, e que não deixa resíduos visualmente distinguíveis ou resíduos tóxicos.

Os plásticos biodegradáveis possuem aplicações limitadas em comparação aos sintéticos por serem pouco flexíveis. Por outro lado, apresentam grande vantagem para preservação ambiental por serem na sua maioria obtidos de fontes renováveis, no entanto se tornam mais caros pelo alto custo de produção.

Os principais polímeros biodegradáveis são divididos em dois grupos os naturais e os sintéticos.

Os polímeros biodegradáveis naturais são formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos e a síntese envolve, normalmente, reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados, que são formados dentro ou fora das células por processos metabólicos complexos (FECHINE, 2013).

Assim, se enquadram os polissacarídeos (celulose e amido, por exemplo), ácidos algínicos, polipeptídios naturais e poliésteres bacterianos. O poli (hidroxibutirato) (PHB) é um exemplo de polímero produzido a partir da sintetização das bactérias como, por exemplo, as do gênero *Rhizobium* (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; BRITO et al., 2011; FECHINE, 2013).

Entre os polímeros sintéticos biodegradáveis que são obtidos destacam-se: poli (ácido láctico) (PLA) sintetizado a partir de biomonômeros; o poli- $\epsilon$ -caprolactona (PCL) produzido a partir de fontes fósseis; ou ainda o poli (ácido glicólico) (PGA), poli (ácido glicólico-ácido láctico) (PGLA), os quais são ésteres alifáticos por possuírem cadeias carbônicas hidrolisáveis (AMASS; AMASS; TIGHE, 1998; CHANDRA; RUSTGI, 1998, TRAINER; CHARLES, 2006; BRITO et al., 2011).

Segundo Chandra e Rustgi (1998) essa classe de polímero tem sido muito empregada em usos biomédicos, para cápsulas de liberação controlada de droga em organismos vivos, fixadores em cirurgias (suturas, cliques, pinos para ossos) e na confecção de embalagens especiais, por exemplo, para alimentos. A grande vantagem do uso biométrico é sua biodegradabilidade, por hidrólise simples, da cadeia de éster em meio aquoso, ou seja, nos fluidos corporais (bioabsorvíveis).

Os polímeros biodegradáveis sintéticos exibem vantagens em relação aos de origem natural, pois esse tipo de material é de fácil manipulação na

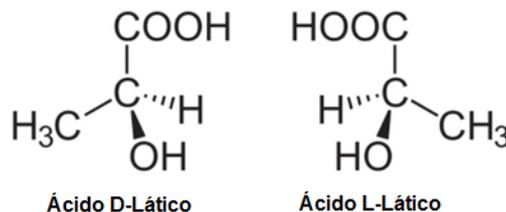
obtenção de propriedades desejadas e ainda apresentam pequenas variações entre lotes (MIDDLETON; TIPTON, 2000).

Em geral, os polímeros biodegradáveis possuem um mercado reduzido. Além de seus benefícios em relação à questão ambiental, são mais caros, por terem processos de obtenção de alto custo, e aplicações mais limitadas que os convencionais, por não possuírem propriedades mecânicas e térmicas equivalentes (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

## 2.2 POLI (ÁCIDO LÁTICO) – PLA

O poli (ácido láctico) (PLA) é um poliéster termoplástico biodegradável produzido a partir de ácido L-láctico - LLA (levógiro) e ácido D-láctico – DLA (dextrógiro), sendo obtidos tanto por métodos químicos como por métodos biológicos. O método biológico é mais utilizado, por se basear na fermentação do amido e de outros polissacarídeos (PETERSSON; KVIEN; OKMAN, 2007). A estrutura molecular dos isômeros do ácido láctico é mostrada na Figura 1.

Figura 1 - Estruturas dos isômeros do ácido láctico.



Fonte: FARRINGTON, LUNT, BLACKBURN, 2014

O PLA é um biopolímero hidrofóbico; solúvel em solventes orgânicos, como: clorofórmio e tetrahydrofurano. É considerado biodegradável, biocompatível e bioabsorvível, classificado como termoplástico sintetizado a partir de recursos renováveis, apresentando boa resistência e rigidez, e pode ser aplicado em diversas áreas como: alimentícia, médica e automotiva (GARLOTTA, 2001; LEMOS; MARTINS, 2014).

Suas propriedades são determinadas pela proporção existente entre os dois isômeros em suas moléculas. A polimerização de um desses monômeros isoladamente leva à formação de um polímero semicristalino, enquanto que a

mistura racêmica resulta em um polímero totalmente amorfo (NAIR; LAURENCIN, 2007).

O PLA apresenta boa resistência mecânica e fácil processabilidade, em comparação com o poliestireno e o poli (etileno tereftalato), podendo ser processado, por técnicas convencionais como: moldagem por injeção, por sopro, termoformagem e extrusão. Isso acontece por possuir propriedades semelhantes aos termoplásticos derivados de fontes fósseis. (FARRINGTON; LUNT; BLACKBURN, 2014; JAMSHIDIAN et al., 2012).

Uma área que vem crescendo com a aplicação desse polímero biodegradável é a área médica, devido a biocompatibilidade e bioabsorção. Um exemplo da utilização na área médica é na fabricação de parafusos ortopédicos, suturas, produção de cápsulas para a liberação controlada de medicamentos e próteses, entre outros (PLOYPETCHARA et al., 2014; LOPES et al., 2012).

As marcas registradas de produtos ortopédicos comerciais à base de PLA são: *Phantom Anchor® (DePuy)*, *Full Thread Bio Interference Screw® (Arthrex)*, *BioScrews®*, *Bio-Anchor®*, *Meniscal Stingers®* e *Clearfix Meniscal Dart®*. Uma forma injetável de PLA, chamada *Sculptra®* foi aprovada pelo *Food and Drug Administration (FDA)* para correção da perda de gordura facial ou utilização em pessoas com lipoatrofia (NAIR; LAURENCIN, 2007).

Como o PLA apresenta uma vida útil de prateleira elevada, pode ser indicado para diferentes aplicações, tais como: fabricação de embalagens de alimentos, sacolas, lacres, sachês, capas protetoras, entre outras. O descarte desses materiais no meio ambiente com compostagem adequada faz com que se decomponha em produtos inofensivos ao meio ambiente. Esse fato vem como uma solução ao problema da grande quantidade de embalagens plásticas descartadas diariamente e que polui o meio ambiente (JAMSHIDIAN et al., 2010).

Uma desvantagem do PLA é a sua baixa temperatura de amolecimento quando comparado com polímeros de propriedades equivalentes derivados do petróleo. Contudo para contornar essa limitação, os pesquisadores vêm estudando novas composições e/ou modificações químicas para o PLA, sendo a incorporação de nanoreforços uma alternativa promissora (PETERSSON; KVIEN; OKMAN, 2007; BITINIS et al., 2013).

### 2.2.1 Degradação do PLA

Assim como a maioria dos poliésteres alifáticos, o PLA é biodegradável, isto é, sofre degradação por ação de micro-organismos e enzimas; isto se dá por conta da presença de ligações ésteres, passíveis à hidrólise, seguidas de cadeias alifáticas (LUCAS et al., 2008; RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010).

O PLA pode se degradar rapidamente pela ação de micro-organismos aeróbios e anaeróbios sob compostagem. Em condições normais de uso, o PLA é muito estável e mantém a massa molecular e propriedades físicas durante anos (BRITO, 2014).

Este polímero, durante o processamento, possui limitações por sofrer degradação térmica. Este comportamento está relacionado com a temperatura de processamento, tempo de permanência no equipamento e umidade da resina (LIM; AURAS; RUBINO, 2008; NAMPOOTHIRI; NAIR; JOHN, 2010). Sendo assim, em altas temperaturas e elevada umidade, ocorrerá, rapidamente a degradação do PLA (SOUZA et al., 2014).

Segundo Souza et al. (2014), a degradação em solo do PLA é muito lenta, mas por outro lado, esse polímero pode ser degradado facilmente em meio de compostagem, sendo hidrolisado em pequenas moléculas (oligômeros, dímeros e monômeros), em temperatura entre 50 - 60 °C por 45 - 50 dias, favorecendo a degradação hidrolítica.

Fatores que influenciam a degradação do PLA são: massa molar, distribuição de massa molar, cristalinidade, morfologia, estéreo-isomeria (disposição espacial das moléculas), pureza, temperatura, pH, quantidade de grupos carboxilas e hidroxilas terminais entre outros (NAMPOOTHIRI; NAIR; JOHN, 2010; RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010).

### 2.3 CELULOSE

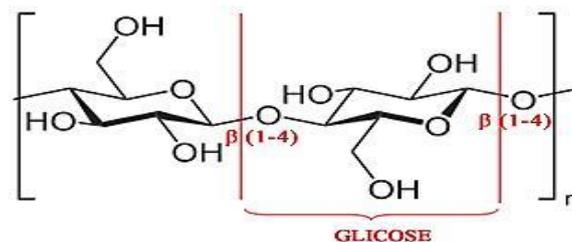
A celulose é um polímero natural de cadeia longa composta pela união de moléculas de  $\beta$ -glicose, que é o principal constituinte da parede celular primária de plantas, e sendo também classificada como um polissacarídeo de fórmula molecular  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Além disso, as ligações de hidrogênio existentes entre os grupos de hidroxila livre, que são responsáveis pelas interações inter e intramoleculares de cadeias sobrepostas, cooperam para que a celulose seja

fibrosa, resistente e insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (BROWN, 1996).

Vale ressaltar que a celulose é o biopolímero natural mais abundante, renovável, biodegradável e amplamente utilizado na indústria. Podendo ser obtido através de diversas fontes naturais (madeira, linho, rami, juta e algodão); resíduos agrícola sendo uma fonte bastante promissora (palha de milho, casca de arroz, trigo e soja, bagaço de cana, fibra de coco e casca de banana) e, como também, as fontes de celulose não vegetais que são as produzidas através das bactérias (LAVOINE et al., 2012).

A celulose foi isolada e caracterizada, em 1838, pelo químico, físico e matemático francês Anselme Payen, quando realizava o estudo da composição da madeira (SHREVE; BRINK JUNIOR, 1980). Na Figura 2 está representada a unidade de repetição da celulose.

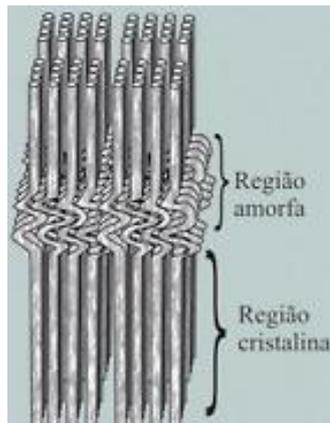
Figura 2 – A estrutura representativa da unidade de repetição da celulose.



Fonte: KLEMM et al., 2005.

As fibras da celulose são constituídas de microfibrilas que resultam do arranjo das cadeias de celulose, exibindo regiões cristalinas altamente ordenadas e regiões amorfas. As regiões cristalinas são formadas a partir da polimerização enzimática e pelas ligações de hidrogênio existentes na celulose. Por outro lado, as regiões amorfas são resultado de alterações no processo de cristalização do polímero formando, assim, regiões desordenadas (SEEFELDT, 2012). A Figura 3 está apresentando as fibrilas de celulose com as regiões cristalinas e amorfas.

Figura 3 - Fibrila de celulose apresentando região cristalina e amorfa.



Fonte: Silva et al., 2009.

A celulose tem um grau de cristalinidade que depende da natureza de sua fonte, por exemplo, a celulose do algodão é a que possui a maior cristalinidade, cerca de 70 % por apresentar cadeias mais ordenadas. Por outro lado, as obtidas de árvores possuem o índice de cristalinidade em torno de 40% (MORAIS et al., 2013).

O algodão é constituído quase que inteiramente por celulose, tendo uma variação em massa entre 88 e 98 %. Contém pequenas porções de proteínas, pectina, cera, cinzas, ácidos orgânicos e pigmentos. Suas fibras são capazes de absorver até 32 % da umidade do ar completamente saturado. Elas podem servir de alimento para insetos e serem decompostas completamente no meio ambiente, por fungos e bactérias, em cerca de três meses, sendo, portanto, biodegradável (RIBEIRO, 1984).

### 2.3.1 Nanocristais de celulose (NCC)

Os nanocristais de celulose (NCC) consistem em monocristais com alta cristalinidade, elevada área superficial, dimensões nanométricas e formados por porção cristalina da celulose (GEORGE; SABAPATHI, 2015). Esses NCC, por serem extraídos de fontes renováveis, são biodegradáveis, possuem baixa densidade e sua rigidez em uma matriz polimérica dependerá da sua razão entre o comprimento e a espessura dos nanocristais (ZHOU; WU, 2012; MORELLI et al., 2012).

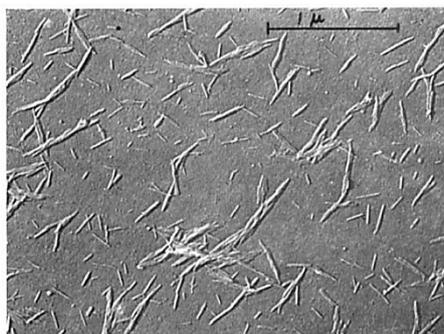
Nickerson e Habrle (1947) observaram que a degradação da celulose com solução ácida em ebulição atingia um limite após um determinado tempo

de reação. O recomendado é utilizar a hidrólise ácida entre 30 a 120 min para evitar a degradação da parte cristalina da celulose.

Ranby et al. em 1949, 1950 e 1951 reportaram pela primeira vez a obtenção de suspensões coloidais de celulose obtidas através da hidrólise controlada com ácido sulfúrico, por isso vem sendo atribuída a eles, a descoberta dos NCC.

Mukherjee et al. (1953) utilizaram microscopia eletrônica de transmissão (MET), e observaram pela primeira vez que as partículas obtidas da suspensão hidrolisada, após secagem, eram compostas por agregados de estruturas em forma de agulhas (Figura 4) e, que estas estruturas apresentavam a mesma estrutura cristalina das fibras da celulose original.

Figura 4 - Imagem da microscopia eletrônica de transmissão de nanocristais de celulose obtidos do algodão apresentando a dispersão e forma.



Fonte: Mukherjee et. al. (1953).

Na atualidade, os NCC são obtidos por diferentes métodos, incluindo hidrólise enzimática (FILSON; DAWSON-ANDOH; SCHWEGLER-BERRY, 2009), hidrólise por ultrassom (FILSON; DAWSON-ANDOH,2009), dissolução em N,N-dimetilacetamida (DMAc)/LiCl (OKSMAN et al.,2006) e líquidos iônicos (MAN et al., 2011).

Porém, o método mais comum de obtenção e isolamento de nanocristais de celulose é a hidrólise ácida; através da qual, geralmente, são obtidos nanocristais de 100 a 200 nm de comprimento e 20 a 40 nm de largura (CAO et al., 2012). Durante a reação as regiões amorfas mais acessíveis são rapidamente atacadas em comparação com os domínios cristalinos que permanecem intactos após o processo.

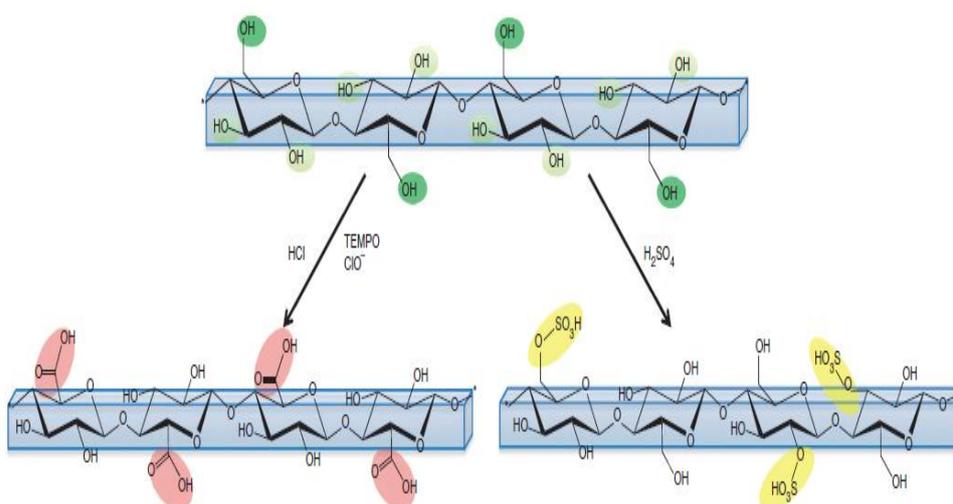
Um procedimento típico consiste em submeter às fibras celulósicas a hidrólise ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  64% (m/v) ou  $\text{HCl}$  ( $4 \text{ molL}^{-1}$ )) sob condições controladas de tempo e temperatura. Posteriormente a suspensão é diluída e lavada a sucessivas centrifugações. Por fim é realizada uma diálise, membrana de diálise de celulose regenerada, com água para remoção das moléculas residuais de ácido. De fato, a morfologia, as dimensões e as propriedades dos NCC são fortemente dependentes das condições reacionais; tempo, temperatura, concentração e tipo de ácido (SADEGHIFAR et al., 2011).

Quando o ácido clorídrico é utilizado na obtenção dos NCC, tem-se um material com limitada dispersão em solução aquosa, uma vez que as partículas tendem a se agregar por ligações de hidrogênio, conforme relatado por Araki et al., (1998), Roman e Winter (2004), Wang, Ding e Cheng (2007).

Por outro lado, quando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é utilizado na hidrólise, ocorre além da hidrólise, a reação de esterificação dos grupos hidroxilas pelos íons sulfato formando éster-sulfatos, negativamente carregados conforme mostra a Figura 5. A presença das cargas na superfície gera uma repulsão eletrostática entre as nanopartículas que facilitam a dispersão em água, que leva a importantes propriedades ópticas, Lu e Hsieh (2010) e Kargarzadeh et al., (2012).

No entanto, a presença destes grupos na superfície dos NCC diminui a estabilidade térmica das nanoestruturas (ROMAN; WINTER, 2004; TEIXEIRA, 2010).

Figura 5 - Esquema de duas vias de produção dos NCC aniônicos por  $\text{HCl}$  (grupo carboxilados) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (grupo éster de sulfato).



Fonte: Lagerwall et al., 2014.

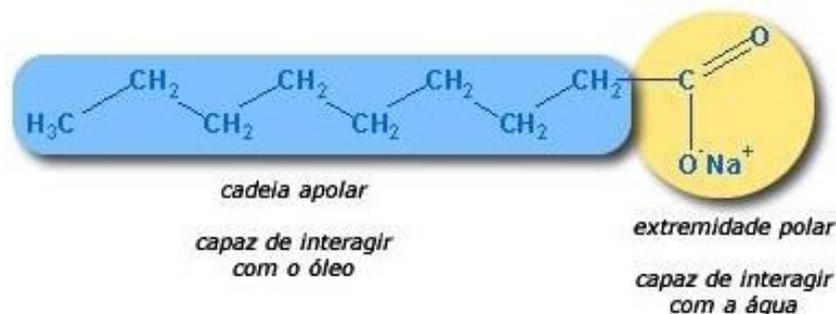
## 2.4 SURFACTANTES

Segundo Daltin (2011), os surfactantes (tensoativos) são moléculas que possuem na estrutura uma parte hidrofóbica (apolar), que não formam polos de concentração de cargas eletrostáticas, e uma parte hidrofílica (polar), formada por átomos com concentração de cargas, responsável pela absorção na interface líquido-líquido, líquido-gás ou líquido-sólido dependendo do sistema.

Tadros (2005) e Uppgard (2002) definem surfactantes como moléculas anfipáticas que apresentam uma porção apolar (hidrofóbica), usualmente hidrocarboneto de cadeia linear, ramificada ou com partes cíclicas, que está ligada a uma porção polar ou iônica (hidrofílicas).

A molécula de surfactante é representada por uma barra que representa uma cadeia apolar (solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras) e a outra extremidade representada por um círculo correspondendo a parte polar (solúvel em água), como mostrado na Figura 6 (DALTIM, 2011).

Figura 6 - Representação de uma molécula de surfactante.



Fonte: Daltin (2011).

Os principais tipos de surfactantes classificados de acordo com a carga de seu grupo polar são: aniônicos, catiônicos, não iônicos e Zwitteriônicos ou anfóteros. As principais características de cada um desses grupos de surfactantes são descritas a seguir.

### 2.4.1 Surfactantes aniônicos

Ionizam-se em solução liberando ânions, ou seja, possuem cargas negativas (a carga ativa é um ânion). Apresentam alta polaridade e alta

capacidade de atração de moléculas de água, assim fazendo com que os tensoativos iônicos sejam solúveis em água (DALTIM, 2011; TADROS, 2005).

Esses surfactantes são os mais utilizados em produção de sabões e detergentes. O sabão é um sal oriundo da reação entre um ácido graxo e uma base, enquanto que os detergentes são obtidos através da reação de ácidos sulfônicos com bases (JOHNSON, 2013).

Os grupos hidrofílicos mais utilizados nos surfactantes aniônicos são:

Carboxilatos:  $C_nH_{2n+1}COO^-X$

Sulfatos:  $C_nH_{2n+1}OSO^-X$

Sulfonatos:  $C_nH_{2n+1}SO_3^-X$

Fosfatos:  $C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^-X$

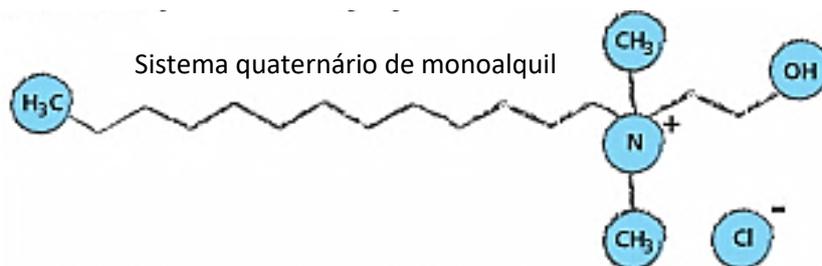
Sendo:  $n = 8 - 16$  átomos e X é o contra íon (o mais utilizado é  $Na^+$ ).

#### 2.4.2 Surfactantes catiônicos

Os surfactantes catiônicos são aqueles cuja parte ativa é um cátion, que em solução se dissocia e libera um íon com carga positiva. O principal uso desse tipo de surfactantes é na fabricação de amaciantes, bactericidas e emulsificantes específicos. Os tipos de surfactantes empregados são os sais quaternários de amônio, óxido de amina, etoxiaminas e aminas graxas etoxiladas (JOHNSON, 2013).

Segundo Daltin (2011) os surfactantes catiônicos são capazes de baixar a tensão superficial e formar micelas em meio aquoso, no entanto, apresentam propriedades detergentes muito ruins, já que a sua solubilidade e a estabilização da sujidade em água são muito pobres. A Figura 7 apresenta uma estrutura de um surfactante catiônico.

Figura 7 - Representação de um surfactante catiônico.



Fonte: Daltin (2011).

Scott e Jones (2000) relatam que esses surfactantes tendem a ser tóxicos e por isso não são amplamente usados em aplicações ambientais.

#### 2.4.3 Surfactantes não- iônicos

Os surfactantes não iônicos não apresentam cargas verdadeiras, ou seja, não são originados de sais dissociados (DALTIM, 2011), e por não se dissociarem em solução podem ser usados juntamente com os aniônicos e catiônicos.

Tadros (2005) afirma que os surfactantes não iônicos são tipicamente mais hidrofóbicos do que surfactantes iônicos, são menos sensíveis à precipitação na presença de altas concentrações de eletrólitos ou na presença de cátions polivalentes, por isso, são considerados superiores aos surfactantes iônicos. Surfactantes não iônicos tendem a produzir emulsões estáveis, com menos espuma, são menos tóxicos e possuem compatibilidade com os outros tipos de surfactantes (KUMAR; RAJESHWARRAO, 2011).

Segundo Rosen (2004) nos surfactantes não iônicos a parte hidrofílica da molécula é formada por um grupo polar sem carga residual, que interage fortemente com a água através de ligações de hidrogênio.

Esses surfactantes podem ser geralmente usados em conjunto com outros surfactantes. Os surfactantes etoxilados são os mais conhecidos no mercado, nos quais o grupo hidrofílico é formado por uma cadeia de moléculas de óxido de eteno polimerizada fixada a uma parte apolar. Os surfactantes mais utilizados são os *Spans* e *Tweens* (TADROS, 2005; ROSEN, 2004; DALTIM, 2011).

Os *Tweens* são surfactantes polissorbitatos com uma fração de éster de ácido graxo e uma longa cadeia de polioxietileno (NASH; ERK, 2017). Possuem uma baixa concentração micelar crítica (CMC). De acordo com o tipo de ácido graxo de origem e grau de etoxilação, obtém-se produtos com diferentes Balanço hidrofílico-lipofílico (HLB), que se adaptam às diversas aplicações (DALTIM, 2011).

Os *Spans* são basicamente ésteres de ácidos graxos de sorbitol que são bons agentes emulsionantes solúveis em óleo, são surfactantes lipofílicos, sendo pouco solúveis em água (KAVITA et al., 2016). São frequentemente

utilizados em cosméticos para solubilizar óleos essenciais em produtos à base de água (KUMAR; RAJESHWARRAO, 2011).

Os *Tweens* e *Spans* possuem uma toxicidade mínima, sendo, portanto utilizados nas áreas de alimentos e indústrias farmacêuticas, e ambos os surfactantes não iônicos são biocompatíveis, ecológicos e aceitos nos *US Food and Drug Administration* (KONEVA et al., 2017; NAJAR et al., 2017).

A presença de grupos hidrofílicos e lipofílicos nas moléculas dos *Tweens* promove a redução da tensão interfacial entre os componentes da formulação, permitindo a obtenção de emulsões estáveis. Estudos atribuíram a proteção contra coalescência de gotículas de óleo em emulsões óleo/água (O/W) estabilizadas por *Tween 20* para a alta atividade superficial e interações estéricas de moléculas de *Tween 20* em interfaces de gotículas de óleo (CHANAMAI; HORN; MCCLEMENTS, 2002; NASH; ERK, 2017).

Girdthep et al. (2011) estudaram o efeito do *Tween 80* na blenda de PLA/ butirato acetato de celulose (CAB) através de ensaios térmicos, mecânicos e por microscopia eletrônica de varredura. Os autores observaram que a adição de *Tween 80* induziu a cristalização do PLA comprovado pela análise do DSC. O PLA/CAB apresentou incompatibilidade, confirmado pela separação de fases, já com a adição do *Tween 80* houve diminuição dessa separação devido ao efeito de compatibilizante do *Tween 80* observado pelas imagens de MEV. Já no ensaio de resistência à tração a incorporação do *Tween 80* reduziu o módulo de Young, aumentou a tensão de ruptura e a flexibilidade das blendas. Portanto, os autores concluíram que o *Tween 80* atuou positivamente na blenda PLA/CAB.

Cheng et al. (2015) estudaram a adsorção do poli(etileno glicol) (PEG) com diferentes massas molares (400 a 10.000 g/mol) na superfície de nanocristais de celulose (NCC) e analisaram qual PEG proporcionaria melhor redispersão do NCC em água após processo de liofilização. Destacaram que o PEG com massa molar entre 1000 e 2000 apresentaram os melhores resultados. Foi verificado que a adsorção do PEG na superfície dos NCC, formou uma barreira e inibiu o processo de hornificação durante a liofilização, permitindo a redispersão dos NCC em água.

Nesta pesquisa utilizou-se surfactantes não-iônicos, devido às suas moléculas se orientarem de acordo com as polaridades dos constituintes

químicos envolvidos, por serem biocompatíveis, pouco tóxicos e utilizados em diversas áreas (cosméticos, biométrica, farmacêutica, alimentícia entre outras). Principalmente por serem mais hidrofóbicos e não se dissociarem em solução, podem interagir com NCC ajudando na sua dispersão e numa boa interação com a matriz polimérica.

#### 2.4.4 Surfactantes zwitteriônicos ou anfóteros

Os Zwitteriônicos contêm dois grupos carregados de cargas opostas e apresentam os dois grupos polares aniônicos e catiônicos na molécula. Os tensoativos zwitteriônicos também são chamados de anfóteros e podem ser aniônicos ou catiônicos dependendo do pH da solução (DALTIM, 2011; JOHNSON, 2013).

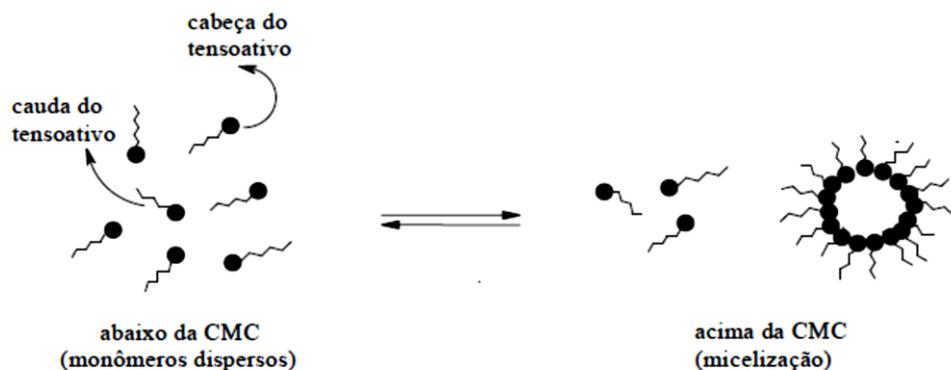
De acordo com Tadros (2005) surfactantes zwitteriônicos ou anfóteros contêm, na porção hidrofílica da molécula, um grupo aniônico e um grupo catiônico, mudando sua ionicidade de acordo com o pH do meio em que se encontram. Em pH ácido, as moléculas adquirem carga positiva e se comportam como surfactantes catiônicos. Em meios alcalinos, possuem carga negativa e se comportam como surfactantes aniônicos. Também é possível trabalhar no ponto isoelétrico.

#### 2.4.5 Concentração micelar crítica – CMC

A micela é formada por compostos que possuem características polares e apolares simultaneamente, dispersos em um líquido constituído por um coloide em uma das suas fases (SHAW, 2003; CIFUENTES; BERNAL; DIEZ-MASA, 1997; PETERSON et al., 2015).

A formação das micelas ocorre quando certa concentração de surfactantes ocupa todas as superfícies do meio onde se encontra. Quando o excedente dessa solução atingir uma concentração mínima, ocorrerá, a formação de micelas. Essa concentração mínima é chamada de concentração micelar crítica (CMC), conforme apresentada na Figura 8. Esta associação das moléculas de surfactantes ocorre, por exemplo, para que haja uma diminuição da área de contato entre as cadeias hidrocarbônicas do surfactante e a água ou outro composto polar (PRAZERES et al., 2012).

Figura 8 - Representação da formação de micelas.



Fonte: Rossi et al., 2006.

A formação de agregados micelar é o ponto principal no emprego dos surfactantes. O que move esse tipo de molécula para a formação dessas micelas é a redução do contato entre a cadeia carbônica e o solvente polar (TADROS, 2005).

Inicialmente, os surfactantes se adsorvem na superfície da solução. Quando a quantidade de surfactantes excede a concentração máxima da superfície, eles tendem a migrar para o seio da solução, formando espontaneamente essas micelas (SHARMA, 1996).

O valor da CMC diminui com o aumento da cadeia carbônica para qualquer tipo de surfactante. Em geral tensoativos não iônicos tem CMC inferior à dos tensoativos iônicos de mesmo tamanho de cadeia carbônica. Isso se deve à menor polaridade do grupo polar formado pela cadeia polioxietilênica, quando comparada àquelas dos grupos iônicos (MUKERJEE; MYSELS, 1971; DALVIN, 2011; CHAKRABORTY; CHAKRABORTY; GHOSH, 2011).

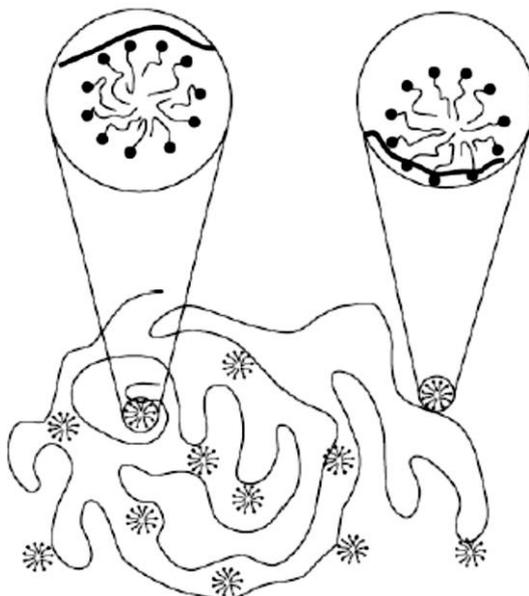
Segundo Shaw (2003), as substâncias dos tensoativos não-iônicos formam micelas, frequentemente em concentrações pequenas e aumentam moderadamente sua CMC pelo aumento de unidades oxietilênicas.

## 2.5 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE NANOCRISTAIS COM SURFACTANTES

A interação do polímero/surfactante pode ser entendida segundo o “modelo do colar de pérolas”, onde o surfactante em forma de pequenas

micelas se incrusta ao longo da cadeia do polímero, que recebe grande aceitação em soluções com mistura de homopolímeros e surfactantes iônicos. Uma representação desse modelo é apresentada na Figura 9.

Figura 9 - “Modelo do colar de pérolas” para associação entre polímero e surfactantes.



Fonte: Holmberg et al., 2002

As misturas entre surfactantes não-iônicos e polímeros apresentam uma interação que não irá ocorrer com os grupos polares do surfactante, mas ocorrerá através de suas cadeias apolares em associação com possíveis ramificações hidrofóbicas presentes ao longo da cadeia do polímero (HOLMBERG et al., 2002). A Figura 10 mostra como essa associação entre os grupos hidrofóbicos do polímero podem se prender às micelas de surfactantes formados.

Figura 10 - Interação polímero/surfactante.



Fonte: Holmberg et al., 2002

Vários autores estudaram a influência dos surfactantes quando utilizados em compósitos ou nanocompósitos poliméricos.

Na obtenção dos nanocristais de celulose (NCC) durante o tratamento com ácido sulfúrico são formados grupos de éster de sulfato, gerando assim cargas negativas na sua superfície. Essas cargas melhoram a estabilidade do composto em suspensões aquosas e limitam a capacidade de dispersão na maioria dos solventes não polares. Estudos vêm sendo desenvolvidos para melhorar essa dispersão utilizando surfactantes para revestir a superfície dos NCC (ELAZZOUZI-HAFRAOUI; PUTAUX; HEUX, 2009; LJUNGBERG; CAVAILLÉ; HEUX, 2006). Segundo Heux et al. (2000), a utilização de surfactantes tem-se demonstrado eficiente.

Os surfactantes não-iônicos por não apresentarem cargas verdadeiras, normalmente não reagem com as cargas positivas e negativas, assim sendo recomendado trabalhar com eles na dispersão de NCC em uma matriz polimérica apolar (HEUX; CHAUVE; BONINI, 2000; LJUNGBERG et al., 2005; LJUNGBERG; CAVAILLÉ; HEUX, 2006; ELAZZOUZI-HAFRAOUI; PUTAUX; HEUX, 2009).

Heux, Chauve e Bonini (2000) foram os primeiros pesquisadores a descrever um método de obtenção para dispersões estáveis de nanocristais de celulose (NCC) em solventes apolares, usando surfactantes como agente de estabilização. Os autores estudaram a mistura de NCC com o surfactante Beycostat NA (BNA) (éster fosfórico de polioxietileno (9) nonilfenílico éter) numa proporção 4/1 em massa de BNA/NCC, em dois solventes apolares (tolueno e ciclo-hexano). Os autores acreditam que nesse primeiro estudo os NCC foram estáveis a solventes apolares e apresentaram dispersões homogêneas, sendo um indicativo da possibilidade de utilizar esta mistura em polímeros.

Petersson, Kvien e Okman (2007) observaram no seu estudo, que os nanocristais de celulose (NCC) tratados com surfactante e disperso em clorofórmio produziram um bom nanocompósito (por evaporação de solvente). Produziram nanocompósitos de poli (ácido láctico) (PLA) e NCC. Os NCC foram tratados com terc-butanol e com surfactante (*Beycostat A B09*) para evitar a agregação dos NCC durante a liofilização. A concentração de surfactante

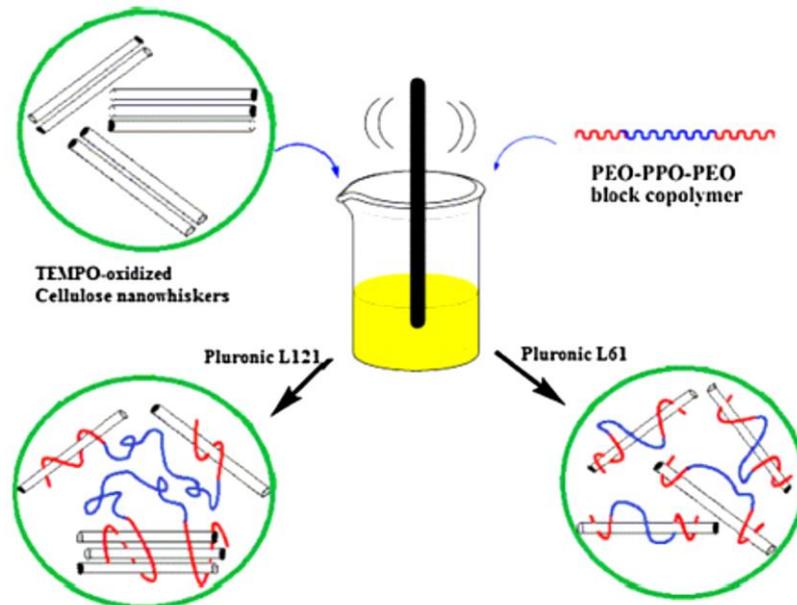
utilizada foi 4/1 (surfactante/NCC), sendo a mesma utilizada por Heux et al., (2000). Os autores concluíram que o nanocompósito PLA/NCC tratado com o surfactante apresentou melhor distribuição dos NCC na matriz do PLA, formou um material termicamente estável abaixo de 200°C e foi capaz de melhorar o módulo de armazenamento do PLA na região elástica.

O estudo de Kim et al. (2009) mostrou que a modificação dos NCC com surfactante não iônico melhorou a dispersão dos NCC numa matriz de poliestireno (PS). O surfactante não iônico utilizado foi o monoestearato de sorbitan (*Span 60*), nas concentrações 1:0, 1:1, 1:2, e 1:4 de NCC/Surfactante. Na ausência do surfactante (NCC puro) e para a proporção 1:4 NCC/surfactante, a dispersão dos NCC na matriz de PS ficou afetada, indicando que há uma concentração ótima de surfactante capaz de melhorar a dispersão dos NCC na matriz de poliestireno e conseqüentemente, suas propriedades mecânicas. A aglomeração observada para a relação NCC/surfactante de 1:4 foi devido ao efeito de auto-agregação do surfactante que acaba por encapsular vários NCC juntos.

Emami et al. (2015) avaliaram a influência da incorporação dos surfactantes *Pluronic* L61 e L121 na dispersão e interação dos nanocristais de celulose (NCC) em uma matriz polimérica epóxi. Observaram que a partir da incorporação do surfactante L61 na preparação dos NCC foi obtido o melhor efeito no produto final reforço/matriz, atribuída a baixa massa molecular e alto balanço hidrofílico lipofílico (HLB) do surfactante. Um indicativo da boa interação interfacial do NCC/epóxi foi o aumento do módulo de armazenamento a temperaturas elevadas (cerca de 77%), como também, o aumento de aproximadamente 10°C na temperatura de transição vítrea, podendo se trabalhar com esse material a temperaturas mais altas.

Os autores observaram, como apresentado na Figura 11, que os surfactantes interagem sua parte hidrofílica na superfície dos nanocristais de celulose, ligando-se aos grupos hidroxila e carboxila dos NCC. Verificaram que ainda, o surfactante L61 com maior HLB pode facilitar a sua interação com a superfície altamente polar dos NCC, enquanto que sua baixa massa molecular impede a formação de micelas em baixa concentração, melhorando a incorporação do surfactante na superfície dos NCC e resultando numa boa dispersão na matriz de epóxi.

Figura 11 - Esquema da obtenção NCC com a incorporação do surfactante.



Fonte: Emami et al. (2015)

Segundo Silviya et al. (2013) quando se aumenta a concentração de surfactante diminui-se a estabilidade dos NCC da suspensão em solvente apolar, possivelmente devido à agregação do surfactante não iônico que produz estruturas micelares. Neste estudo, os autores utilizaram o poli (etileno-co-vinil acetato) (EVA) e NCC/surfactante não iônico a base de poli(etileno glicol) (PEG). As concentrações utilizadas para NCC/surfactante foram 1:0, 1:1, 1:2 e 2:1. Na avaliação da resistência à tração na proporção 1:1 (NCC/surfactante) com 5% em massa na matriz polimérica apresentou melhor resultado. Comprovaram que a adição do surfactante melhorou a dispersão dos nanocristais de celulose na matriz de EVA, assim como as propriedades mecânicas e térmicas. Os autores afirmaram que a unidade polar do surfactante interagiu com as hidroxilas da celulose e seus grupos não polares interagiram de forma eficaz com o grupo etileno do EVA, e assim proporcionaram uma boa compatibilidade entre os dois componentes do nanocompósito.

Ghorabi et al. (2012) avaliaram o efeito de três surfactantes no nanocompósito de nanotubo de carbono multicamadas (MWCNT) com epóxi. MWCNTs foram tratados separadamente com os surfactantes não-iônicos (polioxietileno octil fenil éter e *Triton X-100*), catiônico (Dodecil sulfato de sódio,

SDS) e aniônico (brometo de hexadecil-trimetil-amônio, CTAB) e os seus efeitos foram avaliados no estado de dispersão e química de superfície, bem como sobre as propriedades de tração e superfície de fratura pela morfologia de nanocompósito MWCNT/epóxi. Estes surfactantes interagiram suas partes apolares através de forças de van der Waals com as paredes dos MWCNT e as partes polares dos surfactantes permaneceram livres mantendo contato com a matriz epóxi. Os autores concluíram que o surfactante não iônico, Triton X-100, obteve boa dispersão do MWCNT na matriz de epóxi, em comparação com os dois surfactantes iônicos. Além disso, o *Triton X-100* apresentou a capacidade de se ligar covalentemente à resina epóxi por meio dos seus grupos hidroxila. O uso dos surfactantes indicou melhoria da adesão interfacial entre o reforço e a matriz polimérica, aumentou o módulo de elasticidade e também a resistência à tração no nanocompósito.

Como mencionado anteriormente, nessa pesquisa foi utilizado surfactantes não-iônicos devido às suas características como: biocompatibilidade, baixa toxicidade, empregando-se em diversas áreas e não se dissociarem em solução. Com isso, acredita-se que podem interagir com NCC melhorando a sua dispersão e interação com a matriz polimérica. Principalmente por não apresentarem caráter iônico, sua atuação nos processos de degradação do PLA no estado fundido deve ser minimizada e por isso, nesse projeto de pesquisa propõe-se explorar essa classe de surfactantes no desenvolvimento desse tipo de nanocompósito.

## 2.6 PERÓXIDO ORGÂNICO

Segundo o fabricante *RETILOX®*, os peróxidos orgânicos são estáveis e direcionados ao campo da reticulação. Devido aos diversos problemas ambientais o uso desses peróxidos orgânicos vem crescendo e sendo bastante utilizado como substituinte da vulcanização por enxofre e aceleradores (HOFMANN, 1989; KRUZELÁK; SYKORA; HUDEC, 2016).

Esses peróxidos formam radicais livres, resultando em uma reticulação (*crosslinking*) com a ligação C-C, que substitui o hidrogênio da cadeia principal do polímero por radicais poliméricos.

O fabricante *RETILOX*® comenta que estabilidade térmica é muito mais estável, com a reticulação dos peróxidos orgânicos, por apresentar maior força de ligação e conferir boas propriedades em relação à resistência ao envelhecimento. A vulcanização convencional possui ligações do tipo C-S ou C-S-C, essas ligações se quebram ou rearranjam quando o polímero é submetido ao calor ou esforços mecânicos, reduzindo as propriedades do polímero (HOFMANN, 1989; KRUZELÁK; SYKORA; HUDEC, 2016).

Munoz e Bettini (2012) investigaram a degradação controlada do polipropileno utilizando dois peróxidos (peróxido de dicumila (DCP) e o 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peróxi-hexano (DHPB)). Os peróxidos foram misturados em meios diferentes como a argila e carbonato de cálcio antes da incorporação com o polímero, para favorecer uma melhor interação com o polímero. Os resultados mostraram que DCP apresentou maior eficiência na degradação de polipropileno em relação à DHPB, provavelmente devido a reações de recombinação do radical. Os resultados também indicaram que a argila pode catalisar as reações de recombinação de radicais do polipropileno.

Ahmad e Luyt (2012a) estudaram o efeito do peróxido de dicumila (DCP) na adesão interfacial da fibra de sisal em matrizes de diferentes polietilenos. Pela análise morfológica observaram que a utilização do DCP interagiu fortemente entre a matriz e a fibra em comparação aos compósitos sem DCP. Na análise termogravimétrica todos os compósitos com e sem adição do DCP apresentaram menores estabilidades em relação ao polímero puro. Comparando entre si os compósitos com e sem DCP, praticamente não se observou alterações. Os autores informaram que, no geral o DCP obteve um efeito positivo nos compósitos por ter melhorado a interação entre fibra/ matriz.

Ahmad e Luyt (2012c) estudaram o efeito do peróxido de dicumila nas propriedades de resistência à tração e dinâmicas mecânicas (DMA) da fibra de sisal em matrizes de diferentes polietilenos (PE). Os autores observaram que o alongamento diminuiu significativamente para todos os compósitos de PE, e o tratamento com DCP não influenciou nessa propriedade. O DCP influenciou positivamente a resistência à tração e o módulo de elasticidade dos compósitos polietileno de baixa densidade (LDPE) e polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), devido à melhor ligação interfacial entre a fibra e a matriz. Para os PEs, os módulos de armazenamento acima da Tg para as amostras tratadas

com DCP foram inferiores aos das amostras não tratadas. Os resultados dos módulos de armazenamento para todos os compósitos de PE correlacionam-se bem com os resultados dos testes de tração.

Yang et al. (2008) estudaram a incorporação dos agentes reticulantes, isocianurato de triálilo (TAIC) e peróxido de dicumila (DCP) na massa fundida do PLA e avaliaram a influência desses reticulantes na melhoria das propriedades térmicas e mecânicas do PLA. Os resultados indicaram que a adição de agentes de reticulação melhorou a resistência à tração. A temperatura de fusão mudou para uma temperatura mais baixa e a estabilidade térmica foi melhorada, o que foi indicado pelos resultados de TG e DMA.

As reações com peróxido orgânico podem levar à reticulação ou formação de ramificações na matriz polimérica, assim como impregnação na fibra natural. Para alguns autores Joseph e Thomas, 1996; Mokoena, Djokovic, Luyt, 2004; Malunka, Luyt, Krump, 2006, a presença de três grupos hidroxilas reativas em cada unidade da celulose faz com que predomine o enxerto das cadeias poliméricas na superfície das fibras de celulose.

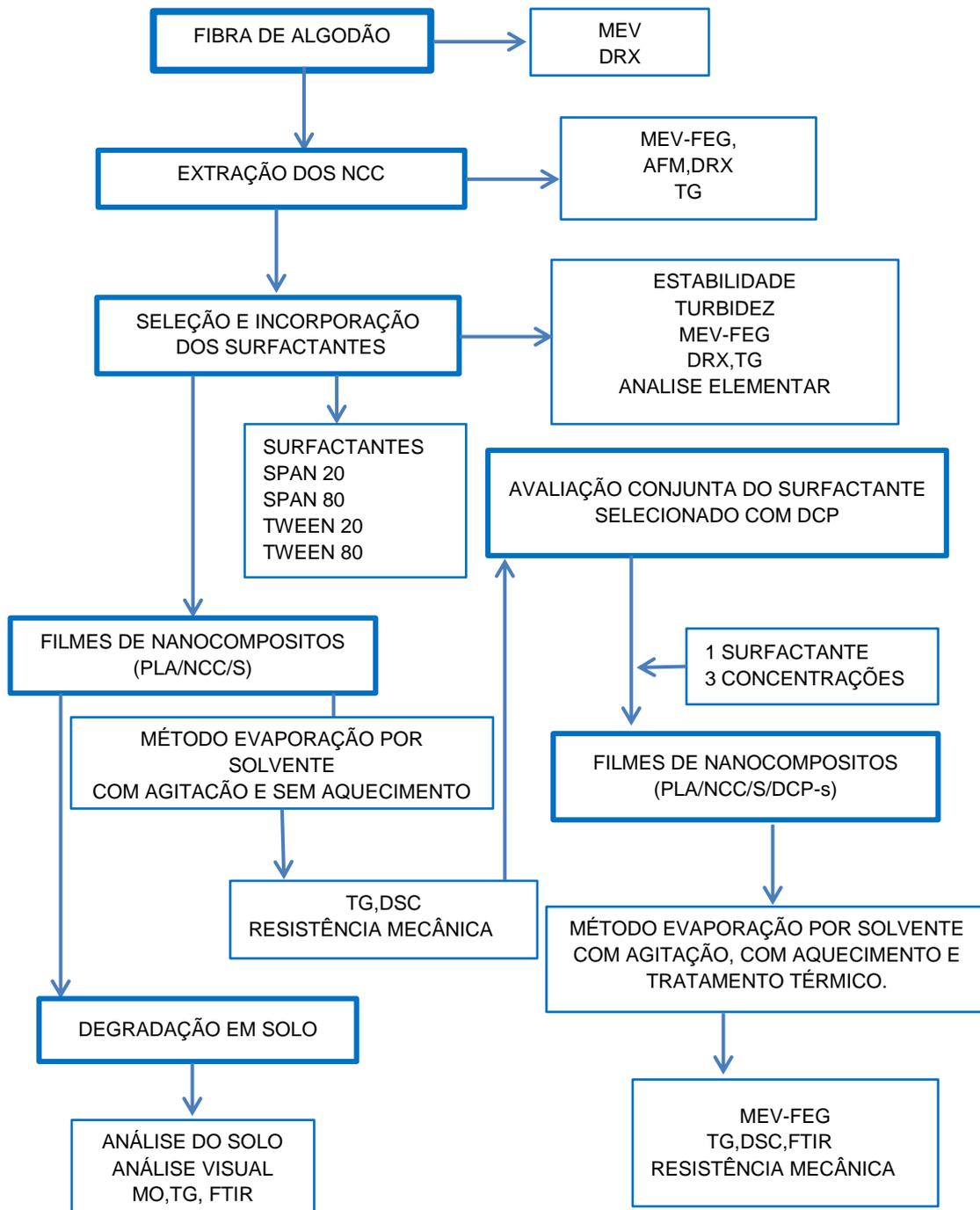
Já com relação à dispersão dos NCC no PLA, Ahmad e Luyt (2012c) verificaram que não é possível melhorar essa característica com a incorporação de peróxido de dicumila (DCP).

Assim, nesse projeto de pesquisa propõe-se a adição conjunta do peróxido de dicumila (DCP) com o surfactante não iônico, para que o ganho de adesão interfacial ocorra simultaneamente à melhora da dispersão dos NCC no PLA, e resulte em um biocompósito com boas propriedades mecânicas e térmicas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, metodologias e análises realizadas no processo de obtenção dos nanocristais de celulose e compósitos com o PLA, de acordo com o fluxograma esquemático ilustrado, Figura 12.

Figura 12 - Fluxograma esquemático do procedimento experimental.



### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para o desenvolvimento desse trabalho foram:

- ✓ Algodão hidrófilo da marca Nathalya (EURO MED Ind. E Com. LTDA, Abreu e Lima – PE). As fibras de algodão comercial foram utilizadas para a obtenção dos nanocristais de celulose (NCC).
- ✓ Poli (ácido láctico) (PLA), Ingeo 3251D, da Cargil® fabricado pela NatureWorks®, utilizado para obtenção dos compósitos.  
De acordo com a ficha técnica fornecida pela NatureWorks®, PLA rompe-se a 3,5% de deformação, temperatura de transição vítrea 55 – 60 °C e temperatura de fusão 155 – 170 °C.
- ✓ Ácido sulfúrico - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95 - 97% P.A. da Química Moderna, empregado na obtenção dos nanocristais de celulose.
- ✓ Membrana para diálise de celulose regenerada, MWCO 120000 Da, diâmetro 50 mm da SERVAPOR®.
- ✓ Clorofórmio P.A. da VETEC, utilizado na preparação de amostras para análises diversas e dos filmes de PLA e seus compósitos por evaporação de solvente.
- ✓ Os surfactantes utilizados foram: ALKEST SP20 (span 20) e ALKEST TW800 (tween 80) fornecido pela Oxiteno S. A.; tween 20 da BASF S. A. e span 80 da Sigma – Aldrich Co.
- ✓ Peróxido de dicumila (DCP) da RETILOX DPP 99 da Retilox® Química Especial Ltda..

Materiais utilizados para avaliação microbiana do solo:

- ✓ Amostra de terra seca (solo de jardim comercial).
- ✓ Vidrarias estéreis (Placas de Petri, Erlenmeyer, tubos de ensaio e balão de fundo chato).
- ✓ Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem nenhum procedimento adicional de purificação.

### 3.2 EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE

A extração de nanocristais de celulose (NCC) foi feita por hidrólise ácida, utilizando solução de 1:1 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):( $\text{H}_2\text{O}$ ) a 45 °C por 60 minutos, sob agitação magnética vigorosa e constante, promovendo a quebra das cadeias de celulose da fase amorfa. O método utilizado está de acordo Dong et al. (1998).

Após a extração dos NCC, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm em centrífuga Centerium Scientific K3 Series, por 15 minutos, para retirada do sobrenadante ácido, sendo o processo repetido por duas vezes. Em seguida, as amostras seguiram para diálise em membrana por 24 h, sob fluxo contínuo de água para eliminação de resíduos do processo de extração e até que o material atingisse pH entre 6 e 7. Por fim, o material foi disperso em água e armazenado sob refrigeração (Figura 13).

Figura 13 - Imagem da suspensão de NCC obtido por hidrólise ácida.



Fonte: autor

### 3.3 INCORPORAÇÃO DOS SURFACTANTES NOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Os surfactantes (S) nas concentrações (1:1; 2:1; 6:1) (NCC/S) foram incorporados na dispersão de NCC em solução aquosa. A concentração 1:1 foi utilizada por apresentar melhores resultados segundo os estudos de Kim et al. (2009) e Silviya et al. (2013). Depois, o sistema foi homogeneizado utilizando um misturador Ultra Turrax (IKA T18 Basic) com velocidade de 7000 rpm, por 30

segundos. A suspensão dos NCC sem e com adição de cada tipo de surfactante passaram por um congelamento rápido, utilizando-se nitrogênio líquido, para evitar a aglomeração dos cristalitos celulósicos durante a cristalização da água, e em seguida, foi liofilizada. Os NCC secos impregnados ou não com surfactantes (S) (*span* 20 (SP20), *span* 80 (SP80), *tween* 20 (TW20) e *tween* 80 (TW80)) foram identificados e armazenados em recipientes de plástico no dessecador.

### 3.4 SELEÇÃO DOS SURFACTANTES

Os quatro surfactantes utilizados são do tipo não iônicos, sendo realizado um teste preliminar de solubilidade do surfactante em água e em clorofórmio para observar sua solubilidade nesses dois solventes. Os surfactantes foram escolhidos baseados em diferentes tipos de massa molar, estrutura molecular e balanço hidrofílico lipofílico (HLB). Mais detalhes desses materiais serão detalhados nos resultados e discussão.

Os quatro surfactantes foram impregnados nos NCC antes da liofilização, conforme procedimento descrito no item 3.3. Em seguida prosseguiu-se com análises de estabilidade por avaliação visual e turbidez da suspensão dos NCC impregnados ou não com surfactantes em clorofórmio. Outras análises também foram realizadas nos NCC impregnados ou não com os surfactantes, sendo elas: análise elementar, difratometria de Raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) e termogravimetria (TG).

Por fim, também foram preparados filmes por evaporação de solvente de compósito de PLA/NCC sem e com surfactantes (PLA/NCC/S) e realizados, análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaios de resistência à tração. Essas caracterizações estão descritas no subitem 3.8. Com os resultados dessas análises foi escolhido um (1) tipo de surfactante a ser usado na preparação de compósito de PLA/NCC contendo peróxido de dicumila.

Portanto, têm-se duas partes experimentais: 1ª parte trata da obtenção dos NCC, impregnação dos NCC com surfactantes, preparação de compósitos de PLA/NCC e PLA/NCC/S e escolha do surfactante. Na 2ª parte da pesquisa trata do estudo em conjunto do peróxido de dicumila com surfactante não iônico na melhoria da interação do compósito PLA/NCC. Em paralelo, na 1º

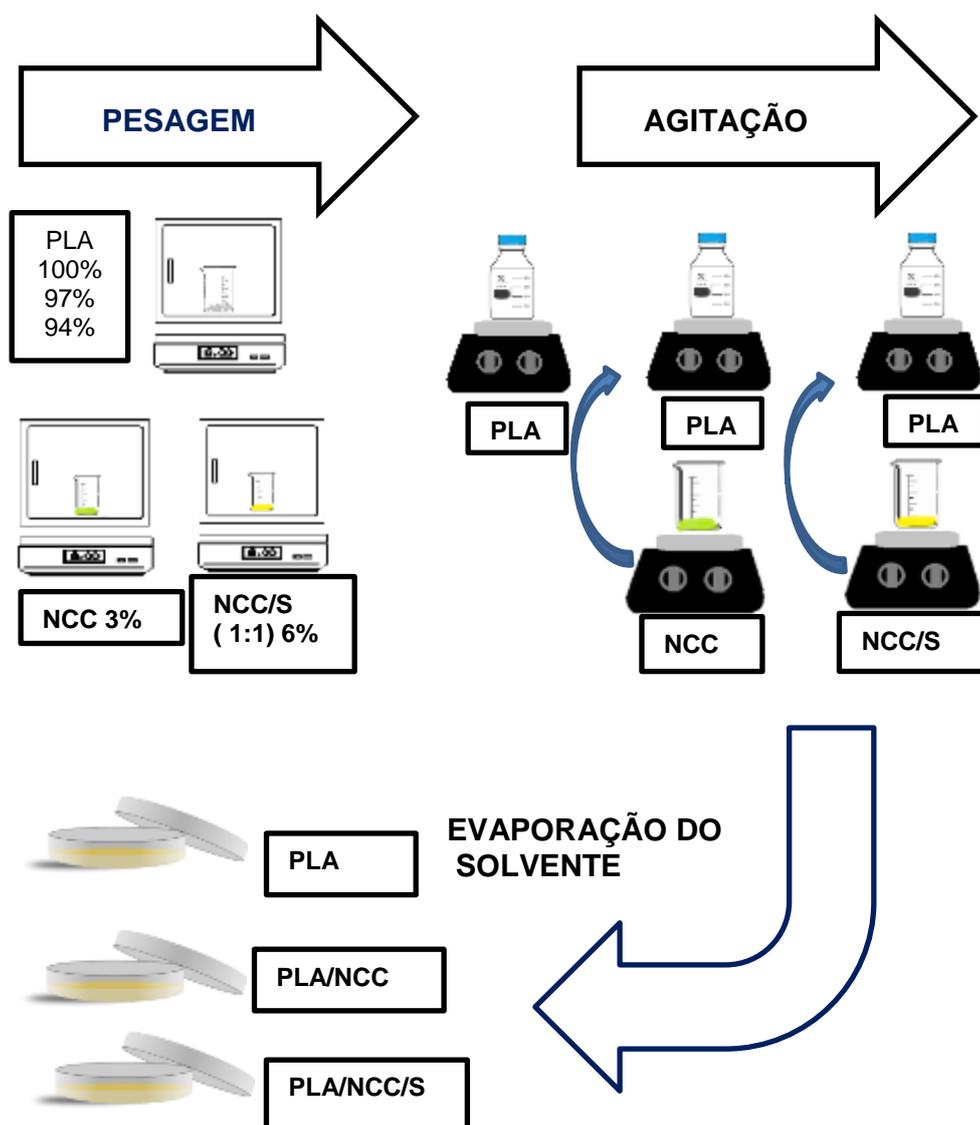
parte foi realizado ainda o estudo da biodegradação em solo dos filmes PLA, PLA/NCC e PLA/NCC/S.

## 1º PARTE

### 3.5 PREPARAÇÃO DOS FILMES DO COMPÓSITO PLA/NCC/S POR EVAPORAÇÃO DE SOLVENTE

Os filmes foram obtidos através do método evaporação de solvente, que consiste na evaporação espontânea do solvente presente em uma solução polimérica, de acordo com o método descrito por Petersson, Kvien e Okman (2007). A Figura 14 representa esquematicamente o procedimento da obtenção dos filmes.

Figura 14 - Esquema da obtenção dos filmes através do método evaporação de solvente.



Primeiramente, preparou-se uma solução de 5% em massa de PLA em clorofórmio com agitação constante e sem aquecimento durante 50 min até à completa dissolução dos grânulos. Paralelamente, os NCC sem e com surfactantes foram dispersos em clorofórmio, separadamente do PLA. Posteriormente, a dispersão dos NCC e a solução de PLA em clorofórmio foram misturadas por 15 min para garantir homogeneidade da solução final. Em seguida, essas soluções foram colocadas em placas de Petri (15 cm) e deixadas à temperatura ambiente para evaporação do solvente durante 48 horas. A espessura dos filmes ficou em torno de 0,085 mm e aparência variou de acordo com o tipo de surfactante adicionado. Esse procedimento foi repetido para cada um dos quatro surfactantes selecionado. De forma genérica, as formulações preparadas estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Formulações dos filmes preparados por evaporação de solvente.

Sistemas	PLA (%)*	NCC (%)*	Surfactante (%)*
<b>PLA</b>	100	-	-
<b>PLA/NCC</b>	97	3	-
<b>PLA/NCC/S</b>	94	3	3

\* Valores de porcentagem em massa

A concentração foi escolhida baseada nos relatos da literatura (BONDESON e OKSMAN, 2007; KIM et al., 2009; SILVIYA et al., 2013).

### 3.6 BIODEGRADAÇÃO EM SOLO DOS COMPÓSITOS PLA/NCC/S

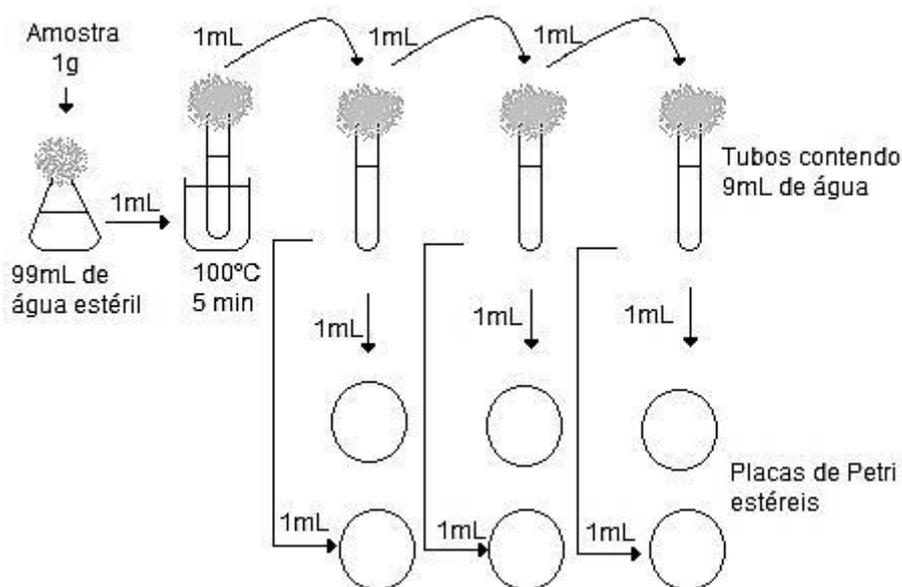
#### 3.6.1 Caracterização microbiana do solo

O solo de jardim adquirido foi avaliado por possui uma flora microbiana variada com bactérias, fungos, leveduras e presença de bacilos esporulados (ZHIHUA *et al*, 2016), confirmadas por testes de coloração de esporos e método de contagem em placas. Realizado no Laboratório de Microbiologia do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFPE.

### 3.6.1.1 Teste isolamento de bacilos esporulados

Este teste consistiu em pesar 1 g de terra e suspender em um erlenmeyer que contém 99 mL água estéril. Agitou-se para obter uma suspensão dos microrganismos existentes. Transferiu-se com uma pipeta estéril, 1 mL da suspensão para um tubo de caldo glicosado. Imergiu-se o tubo em água fervente pelo espaço de tempo de 5 minutos. Resfriou-se e transferiu-se 1 mL do caldo para um tubo com 9 mL de água estéril, agitou-se para homogenizar e repetiu-se a operação para mais 3 tubos. Obteve-se assim uma série de diluições decimais  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ . De cada diluição transferiu-se para duas placas estéreis, amostra de 1 mL, depois adicionou-se para cada placa cerca de 15 mL de meio de Agar Nutritivo (AN) fundido e resfriado a  $45^{\circ}\text{C}$ . Conforme representado no esquema da Figura 15.

Figura 15 - Esquema do teste do isolamento de bacilos esporulados.



Agita-se para homogeneizar. Espera-se o meio solidificar em repouso por mais ou menos 3 minutos, inverte as placas e incuba à temperatura ambiente durante 48 horas. E observa seus aspectos macroscópicos, tais como: cor, forma, tamanho e entre outros.

### 3.6.1.2 Teste contagem de fungos e bactérias

A metodologia utilizada para contagem de fungos e bactérias foi à técnica *pour plate* (SZABO et al., 2017). O princípio da técnica é o da diluição

do material em tubos de agar liquefeito. A técnica consiste nos seguintes procedimentos:

- Transferiu uma alça de platina da suspensão original para o tubo A (agar fundido).
- O tubo é rolado entre as mãos, permitindo a mistura completa do inóculo com o meio. Transferências similares são efetuadas do tubo A para o B e, deste, para o C.
- Os conteúdos de cada tubo são derramados em placas separadas.
- Incubaram as placas na temperatura e período de tempo adequado.
- Examinaram as placas que apresentaram colônias isoladas.
- Selecionou uma colônia característica da espécie estudada e anotou seus aspectos macroscópicos.
- Transferiu com a ajuda de uma alça de platina, material da colônia escolhida para um tubo contendo meio inclinado e incubou a temperatura e tempo adequados.
- Examinou as características do microrganismo através de observações microscópicas “in vivo” e “in vitro” com colorações específicas utilizando para isso um microscópio ótico luminoso.

### 3.6.2 Teste da degradação do tecido de algodão

Foi realizado o teste de degradação do tecido de algodão, conforme recomendado pela norma (ASTM G160-13) que indica se o solo esta em condição para início do teste de degradação.

O teste consistiu em ensaiar a resistência à tração de 5 corpos de prova de tecido 100 % algodão, nas dimensões de 100 x 20 mm, antes e depois 5 dias de exposição no solo de jardim. Após a remoção dos corpos de prova do tecido de algodão do solo de jardim, foi tirado o excesso do solo da cobertura superficial e deixado por 24 h à temperatura ambiente, em seguida foi realizado o teste de resistência à tração.

Segundo a norma ASTM G160-12, após 5 dias de exposição em solo simulado, os corpos de prova de algodão devem apresentar uma perda de

resistência à tração de aproximadamente 50%. Atingido esse pré-requisito, o solo está em condições apropriadas para realizar os testes de biodegradação.

Assim, após avaliar a adequação do solo de jardim, os filmes do PLA, PLA/NCC e PLA/NCC/S, cortados em dimensões aproximadas de (2 x 2) cm (Arrieta et al, 2015), foram enterrados e avaliados nos tempos de 90, 120, 150 e 180 dias. Durante o período de teste, a temperatura do solo ( $29 \pm 0,6$  °C) foi monitorada semanalmente conforme recomendado pela norma ASTM G160-12. Assim como, a umidade do solo foi controlada em ( $28 \pm 6\%$ ).

## 2º PARTE

### 3.7 COMPÓSITOS PLA/NCC/S COM E SEM PERÓXIDO DE DICUMILA PREPARADO POR EVAPORAÇÃO DE SOLVENTE E TRATAMENTO TÉRMICO

Nessa etapa foram utilizadas três proporções de nanocristais de celulose com surfactantes (NCC:S), sendo as concentrações 1:1, 2:1 e 6:1, preparadas conforme o procedimento do item 3.3.

As obtenções dos filmes seguiram o procedimento seguinte: todas as formulações foram diluídas e homogeneizadas por 60 min com agitação constante e com aquecimento em torno de  $75 \pm 5$  °C. Os NCC com e sem surfactantes impregnados na liofilização, com e sem peróxido orgânico foram dispersos em clorofórmio, com agitação constante e aquecimento ( $75 \pm 5$  °C) em um recipiente fechado para não ocorrer à evaporação do clorofórmio, separadamente do PLA, por 30min, e posteriormente misturados ao PLA por mais 30 min para garantir homogeneidade das soluções finais. Em seguida, essas soluções foram colocadas em placas de Petri (15 cm) e depois, na estufa a 60 °C para evaporação do solvente por aproximadamente 30 minutos. A espessura dos filmes ficou em torno de 0,1 mm. Após esta etapa os filmes passaram por um tratamento térmico a 140 °C em estufa, para que ocorresse a reticulação com o peróxido de dicumila (DCP). Esse procedimento foi realizado para todas as formulações. E, para efeito de comparação, foram preparadas misturas de PLA com surfactantes com e sem peróxido utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente.

De forma genérica, as formulações preparadas estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Formulações dos compósitos com e sem DCP por evaporação de solvente.

Ordem	Código das amostras	PLA (%)	DCP (phr)	NCC (%)	Surfactante (S)(%)
AM1	PLA-s*	100	-	-	-
AM2	PLA/NCC-s	97	-	3,0	-
AM3	PLA/DCP-s	99	1	-	-
<b>COMPÓSITOS</b>					
AM4	PLA/NCC/DCP-s	96	1	3,0	-
AM5	PLA/NCC/S <sub>1:1</sub> / DCP-s	93	1	3,0	3,0
AM6	PLA/NCC/S <sub>2:1</sub> / DCP-s	94,5	1	3,0	1,5
AM7	PLA/NCC/S <sub>6:1</sub> / DCP-s	95,5	1	3,0	0,5
AM8	PLA/NCC/S <sub>1:1</sub> -s	94	-	3,0	3,0
AM9	PLA/NCC/S <sub>2:1</sub> -s	95,5	-	3,0	1,5
AM10	PLA/NCC/S <sub>6:1</sub> -s	96,5	-	3,0	0,5
<b>MISTURAS</b>					
AM11	PLA/S <sub>3</sub> /DCP-s	96	1	-	3,0
AM12	PLA/S <sub>1.5</sub> /DCP-s	97,5	1	-	1,5
AM13	PLA/S <sub>0.5</sub> /DCP-s	98,5	1	-	0,5
AM14	PLA/S <sub>3</sub> -s	97	-	-	3,0
AM15	PLA/S <sub>1.5</sub> -s	98,5	-	-	1,5
AM16	PLA/S <sub>0.5</sub> -s	99,5	-	-	0,5

\* A letra **s** em minúsculo foi colocada nessas formulações para diferenciar dos filmes da primeira parte do trabalho. Os números indicados **NCC/S<sub>x:x</sub>** e **S<sub>x</sub>** diferenciam as concentrações utilizadas nas formulações.

### 3.8 CARACTERIZAÇÕES

#### 3.8.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por emissão de campo (MEV-FEG)

A morfologia da fibra de algodão foi avaliada utilizando-se MEV do microscópio Carl Zeiss modelo Leo-430. As amostras foram revestidas com uma camada de ouro de 1-10 nm usando um Sputter Coater de plasma de argônio modelo EMITECH K550X e observadas com uma tensão de aceleração entre 10-20 kV. Esta análise foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Os NCC e NCC/S foram diluídos e redispersos em 20 mL de água destilada em agitação constante por 30 min na concentração 0,005% (m/v) de NCC. Em seguida foi depositada uma gotícula na placa petri e deixada secando em estufa a 40 °C por 24 h e posteriormente colocada na fita de carbono e deixada no dessecador. Por fim foi metalizada (central analítica – DQF) com uma camada de ouro e levada para análise no MEV-FEG (Departamento de Física da UFPE).

Os filmes de PLA-S e seus compósitos (PLA/NCC/S-s e PLA/NCC/S/DCP-s) obtidos por solução de solvente e tratamento térmico foram clivados em nitrogênio líquido e revestidos com uma camada de ouro de 20 nm por uma corrente 20 mA no equipamento da Quorum modelo Q150T ES para realização de análise, no LIKA. As imagens foram obtidas utilizando microscópio eletrônico de varredura com canhão por emissão de campo (MEV-FEG) da Tescan, modelo Mira 3, instalado no Departamento de Física da UFPE. Visto que as propriedades mecânicas dos compósitos estão apoiadas na interação polímero/enchimento (Haafiz et al., 2013), o MEV-FEG foi realizado para esclarecer a interação formada entre PLA/NCC-s, PLA/NCC/S-s e PLA/NCC/S/DCP-s.

#### 3.8.2 Microscopia de força atômica (AFM)

A medida de AFM para NCC foi realizada no microscópio SPM 9600 (Shimadzu, Japão). A imagem foi obtida no modo dinâmico a 1 Hz e tamanho 5  $\mu\text{m}$ , resolução 512 x 512px, usando agulhas de silício. A amostra foi preparada dispersando os NCC puro em água destilada a 1 mg.mL<sup>-1</sup> usando

um Ultra Turrax (IKA T18 Basic) a 7000 rpm por 30 segundos e diluindo em água destilada com uma proporção de volume de 1: 250. Posteriormente, uma gota foi colada sobre uma folha de mica e deixada secar à temperatura ambiente. Esta análise foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB.

### 3.8.3 Difratomia de raios X (DRX)

A análise de difratometria de Raios X foi realizada para as amostras da fibra do algodão, NCC extraído e NCC/S utilizando difratômetro de raios X marca RIGAKU, modelo Ultima operado a 40 kV e 20 mA, com fonte de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm) e filtro de cobre. A aquisição de dados foi realizada no intervalo de  $2\theta$  variando de 5 a 60 ° a uma velocidade de 0,02 °.s<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas no Departamento de Física da UFPE.

O grau de cristalinidade das amostras foi calculado de acordo com a Equação 1.

$$X_c = \frac{(I_{200} - I_{am})}{I_{200}} 100 \quad (1)$$

Onde  $I_{200}$  é a intensidade do pico identificado em  $2\theta \sim 22,6^\circ$  e  $I_{am}$  é a intensidade do pico centrado ao redor de  $2\theta \sim 17^\circ$  (LINDNER et al., 2014, MORAIS et al., 2013) para NCC. Para realização dos cálculos foram feitas correções de linha de base dos difratogramas.

### 3.8.4 Análise termogravimétrica

Os NCC liofilizados, puro e impregnados com diferentes tipos de surfactantes, os compósitos preparados conforme itens 3.5 e 3.7 e também, os filmes após ensaio de biodegradação em solo foram avaliados por análise termogravimétrica, utilizando o equipamento da Shimadzu DTG 60H. As amostras com aproximadamente 10 mg cada foram aquecidas à 10 °C.min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até 700 °C sob fluxo constante de 20 mL.min<sup>-1</sup> de nitrogênio e porta amostra de alumina. Essas análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

### 3.8.5 Estabilidade visual

Para a análise de estabilidade visual as amostras liofilizadas de NCC e NCC/S foram diluídas e redispersas em 10 mL de clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) em agitação constante por 24 h na concentração 0,16% (m/v) de NCC. Em seguida as amostras foram colocadas em repouso sobre a bancada, a fim que fossem observadas visualmente a sedimentação dos NCC. Para isso, fotografias foram obtidas após 0, 4, 20, 60 e 1440 minutos de repouso. Esta avaliação foi realizada no Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização (LMPC) no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

### 3.8.6 Turbidez

A análise de turbidez foi realizada para as amostras liofilizadas de NCC e NCC/S, foram diluídas e redispersas em 10 mL de solvente ( $\text{CHCl}_3$ ) em agitação constante por 24h na concentração 0,16% (m/v) de NCC. As medidas foram realizadas imediatamente após homogeneização ( $t = 0$  min) e após 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 15 min de repouso da suspensão. Essas análises foram realizadas no turbidímetro portátil da marca Quimis e modelo Q279P. Realizado no DEQ da UFPE.

### 3.8.7 Análise elementar

Foram determinadas as porcentagens de carbono e hidrogênio das amostras de NCC e NCC/Surfactantes em um analisador elementar EA1110 - CHNS-O da CE Instruments. Esta análise foi realizada na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

### 3.8.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A influência da adição de surfactantes, do peróxido de dicumila e de NCC impregnados ou não com surfactantes nas transições térmicas e grau de cristalinidade do PLA e seus compósitos preparados por evaporação de solvente, foram avaliadas usando o equipamento da marca Mettler Toledo modelo DSC 60. Amostras com cerca de 5 - 10 mg foram aquecidas da temperatura ambiente até 230 °C numa taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em

seguida, foi resfriada até 30 °C e reaquescida até 230 °C, utilizando a mesma taxa de aquecimento. Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Essas análises foram realizadas no LMPC do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFPE.

Determinaram-se a temperatura e entalpias de fusão ( $T_m$  e  $\Delta H_m$ ), temperatura e entalpia de cristalização a partir do fundido ( $T_c$  e  $\Delta H_c$ ) e temperatura e entalpia de cristalização a frio ( $T_{cc}$  e  $\Delta H_{cc}$ ) e também, mediu-se a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A entalpia de fusão foi determinada utilizando limites de integração constantes. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ;  $X_{cc}$ ;  $X_m$  e  $X$ ) foi calculados semelhante ao apresentado por AHMAD; LUYT (2012b), como mostrado nas Equações 3 - 6.

$$X_c(\%) = \frac{(\Delta H_c)}{W_{PLA}\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad (3)$$

$$X_{cc}(\%) = \frac{(\Delta H_{cc})}{W_{PLA}\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad (4)$$

$$X_m(\%) = \frac{(\Delta H_m)}{W_{PLA}\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad (5)$$

A cristalização geral é:

$$(X_m - X_{cc})(\%) = X(\%) = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{W_{PLA}\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad (6)$$

Onde  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão por unidade de massa da amostra,  $W$  é a fração em massa de PLA na amostra, e  $\Delta H_{100\%}$  denota entalpia por unidade de massa do PLA 100%, cristalino, utilizado 93 J.g<sup>-1</sup> (AHMAD; LUYT, 2012b; FORTUNATI et al., 2012c).

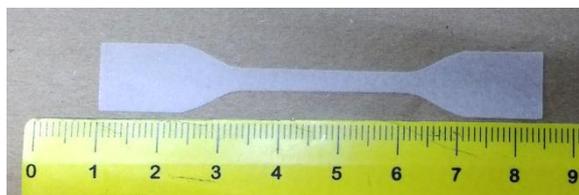
### 3.8.9 Ensaio de resistência à tração

O comportamento mecânico dos filmes da primeira etapa (PLA/NCC/S) foi estudado através do ensaio de resistência à tração, utilizando uma máquina universal de ensaios da EMIC, capacidade de 5 kN, do laboratório LMPC/DEQ/UFPE. Os corpos de prova confeccionados mediam aproximadamente 2,5 x 8,0 cm, baseado nas diretrizes gerais da norma ASTM D 882, com separação inicial entre as garras e velocidade de carregamento de

4 cm e 5 mm/min, respectivamente. Os dados relatados são a média de seis corpos de prova.

Já o ensaio de resistência à tração dos filmes da segunda etapa (PLA/NCC/S/DCP) foi realizado em uma máquina universal de ensaios da Instron, capacidade de 500N, no laboratório integrado de biomateriais no departamento de odontologia da UFPB. Os corpos de prova no formato de gravata, tipo 5A (Figura 16) da norma ISO 527-2:1993, foram confeccionados por corte a laser. A separação inicial entre as garras e velocidade de carregamento foram de 5 cm e 1 mm/min, respectivamente. Os dados obtidos são a média de seis corpos de prova.

Figura 16 - Fotografia do corpo de prova do ensaio de tração de acordo com norma ISO 527-2:1993.



Fonte: autor

Os resultados do ensaio mecânico de tração foram analisados por ANOVA utilizando o teste de Ducan para comparação entre as médias ( $p < 0,05$ ). Essa análise estatística foi realizada utilizando o software STATISTICA 7.0.

#### 3.8.10 Microscopia óptica

A análise de microscopia óptica (MO) foi utilizada como método de observação da microestrutura dos filmes utilizados na degradação em solo, tendo sido realizadas no LMPC do Departamento de Engenharia Química da UFPE. Os filmes de PLA e seus compósitos foram observados em um microscópio Leica DM750 com aumento de 4 a 100 x e as micrografias foram obtidas com um programa interligado ao computador. Essa análise foi realizada para os filmes de compósitos de PLA com diferentes tipos de surfactantes antes e depois de 150 dias de exposição no solo.

### 3.8.11 Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros da degradação dos filmes submetidos ao ensaio de biodegradação em solo e dos dezesseis (16) filmes da segunda etapa preparados por evaporação de solvente com tratamento térmico, foram registrados utilizando o espectrofotômetro Spectrum 400 da Perkin Elmer do Laboratório de Combustível (LAC) no DEQ da UFPE. As amostras foram analisadas no modo de refletância total atenuada (UATR) sobre cristal de diamante. A faixa espectral utilizada foi de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , região correspondente ao infravermelho médio, utilizando 16 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi empregada com o intuito de se obter informações sobre possíveis interações físicas ou químicas e possíveis mudanças estruturais entre os grupos do PLA, NCC, surfactante e peróxido de dicumila.

Dos espectros de FTIR na biodegradação do PLA foram calculados o índice de carbonila dos filmes, antes e após degradação em solo, pela razão entre a intensidade da banda de 1748  $\text{cm}^{-1}$  pela à banda de referência (1451  $\text{cm}^{-1}$ ) banda de deformação angular assimétrica de  $\text{CH}_2$ , banda que não teve mudança antes e após degradação (RUDNIK e BRIASSOULIS, 2011).

### 3.8.12 Análise por componentes principais (PCA)

A Análise por Componentes Principais foi realizada utilizando o programa Unscrambler 9.7. A matriz de dados analisados foram os espectros do FTIR dos 16 filmes (com tratamento térmico) com três (3) repetições. A PCA foi analisada na região espectral de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ . Os dados foram estudados, uma vez que a normalização pela média apresentou o melhor comportamento. Para a obtenção dos gráficos de scores foram utilizados duas componentes principais.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

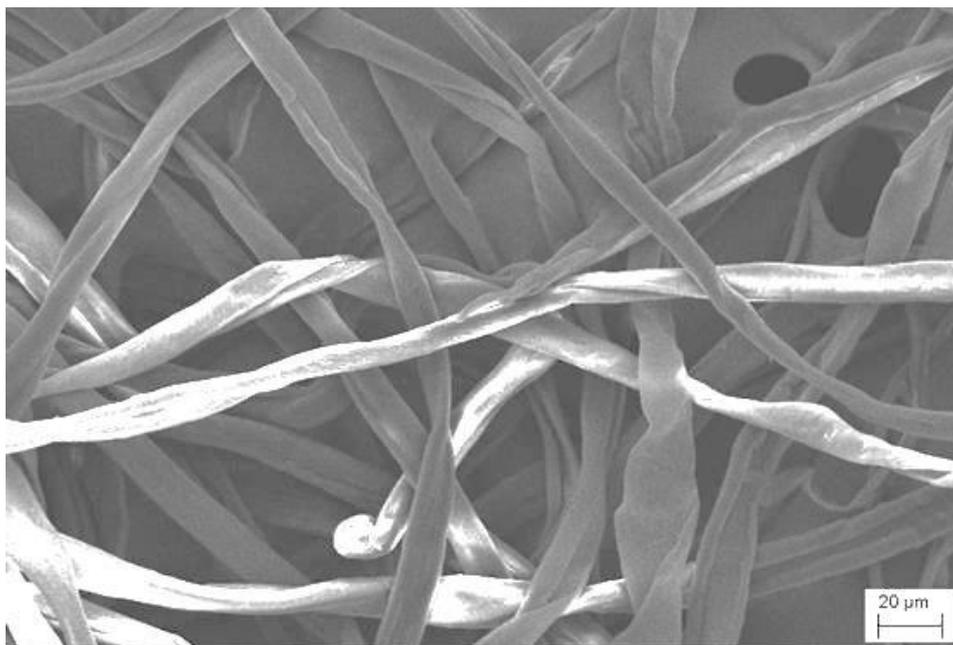
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NCC

#### 4.1.1 Análise morfológica

##### 4.1.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através da análise do MEV pode-se verificar a superfície da fibra de algodão sem qualquer tratamento. A Figura 17 mostra as fibras isoladas do algodão com aumento 1000x, as quais apresentam uma superfície relativamente lisa. Esse aspecto é semelhante ao reportado por Sczostak (2009) e Morais et al. (2013). Segundo Morais et al. (2013) esse formato enrolado aumenta a área específica e torna a fibra mais reativa favorecendo as reações químicas, como por exemplo: a hidrólise ácida.

Figura 17 – Micrografia de MEV da fibra de algodão com aumento 1000x.

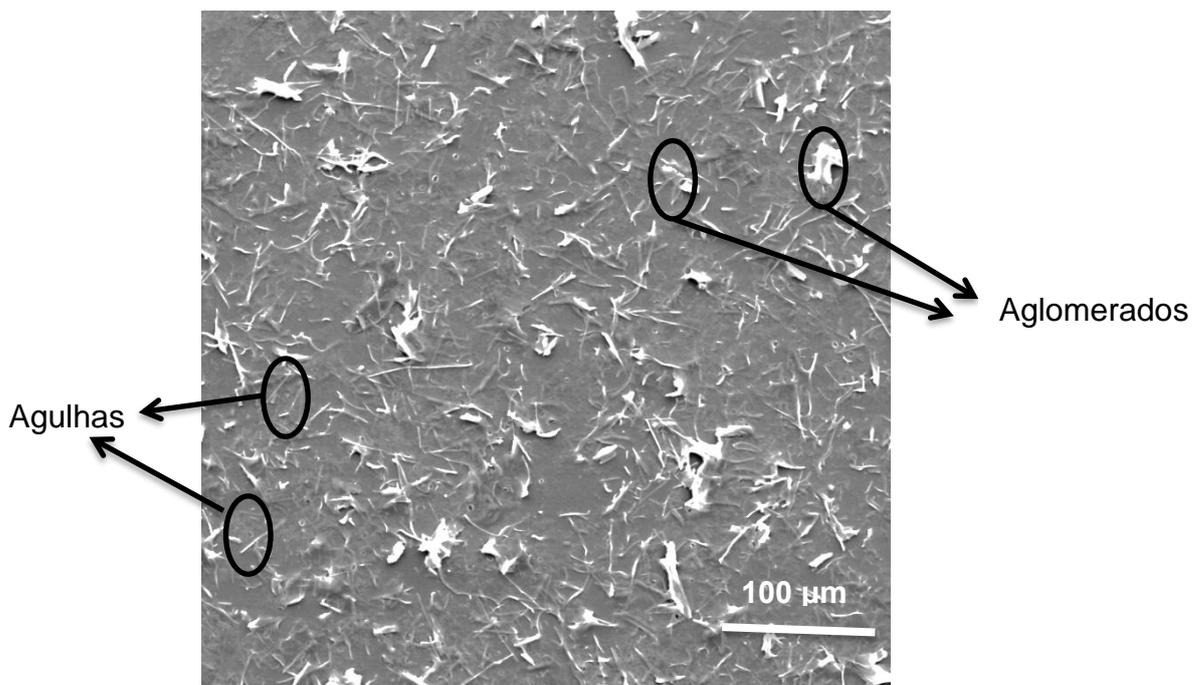


A hidrólise ácida ataca preferencialmente a parte amorfa da celulose em seguida a parte cristalina. Tornando a celulose mais cristalina que a matéria prima utilizada no processo de obtenção dos NCC, neste caso o algodão.

#### 4.1.1.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

A Figura 18 exibe a micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) dos NCC liofilizado após redispersão em água em uma concentração de 0,005% (m/v) com aumento 500x. Os NCC estão apresentados isolados e em forma de agulhas com aglomerações resultados concordantes com os obtidos por Fortunati et al. (2012a) e Cheng et al. (2015).

Figura 18 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) NCC liofilizado após redispersão em água em uma concentração de 0,005% (m/v) com aumento 500x.

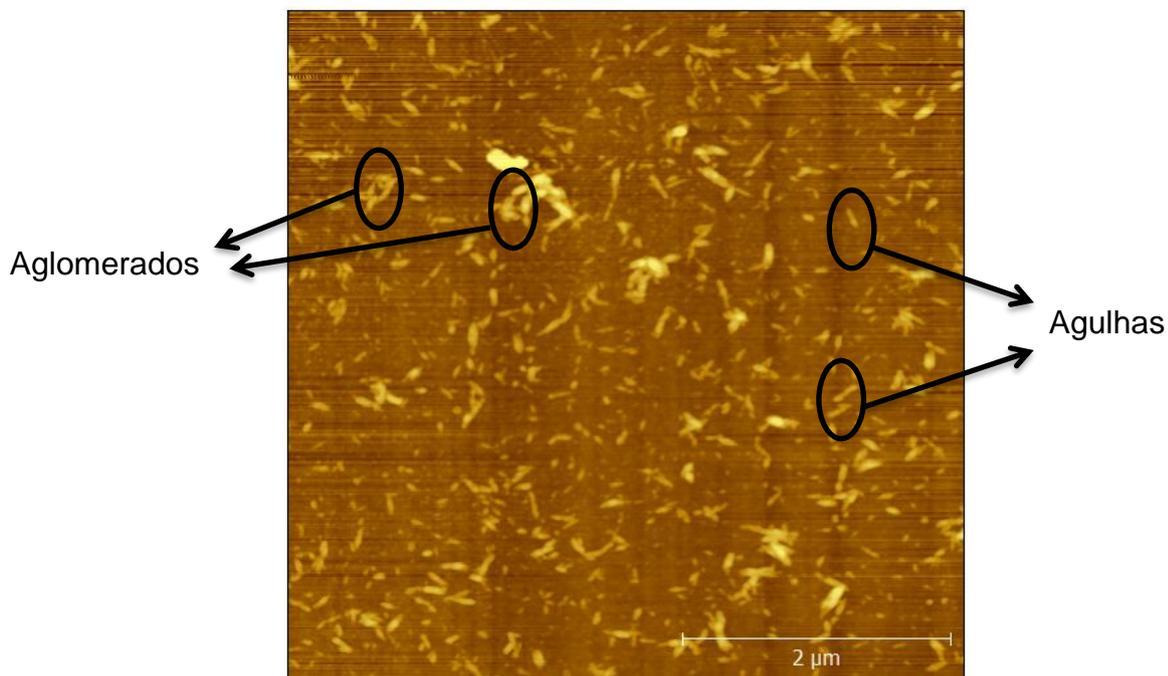


Conforme apresentado por vários autores (BONDESON; OKSMAN, 2007; FORTUNATI et al., 2012a; 2012b; CHENG et al., 2015 ) observar-se na Figura 18 que os NCC tenderam a aglomeração durante o processo de liofilização devido às fortes ligações de hidrogênio.

#### 4.1.1.3 Microscopia de força atômica (AFM)

A imagem de AFM (Figura 19) foi obtida para observar a morfologia nanométrica dos NCC em meio aquoso. Na micrografia, os nanocristais de celulose apresentam-se em forma de agulhas (aspecto acicular), isoladas ou aglomeradas e estão de acordo com os trabalhos de Henrique et al., 2015; Emami et. al., 2015; Santos et al., 2016. Essa imagem confirma a obtenção de NCC pela hidrólise ácida com ácido sulfúrico adotadas nesse trabalho.

Figura 19 – Imagem de AFM do NCC obtido por hidrólise ácida em ácido sulfúrico.

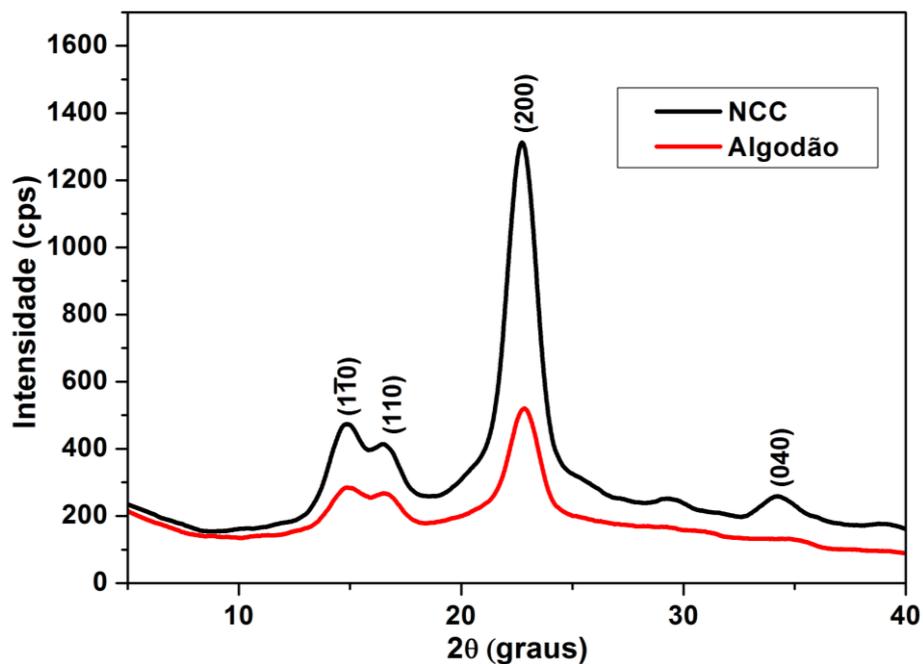


Com o tratamento de hidrólise ácida é esperado a diminuição das fibras ao tratamento. Nesta pesquisa após o tratamento observou-se que os NCC resultaram em comprimento médio de  $209 \pm 8$  nm, diâmetro médio de  $20 \pm 1$  nm e razão de aspecto em torno de  $10,4 \pm 0,5$  nm, semelhante ao encontrado pelos autores Lizundia, Vilas e León (2015). É relevante salientar que as dimensões não dependem somente da fonte precursora, mas também das condições de preparação (temperatura, tempo de hidrólise, tipo do ácido e preparação da amostra para análise). A razão de aspecto dos NCC está relacionada intrinsecamente com o tipo de fonte, condições de preparação dos cristais em nanoescala. Segundo Moraes et al. (2016), a potencialidade do reforço do NCC e estabilidade térmica do compósito com NCC, são melhoradas com o aumento da razão de aspecto do mesmo.

#### 4.1.2 Difractometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos NCC obtidos por hidrólise ácida em ácido sulfúrico e do algodão estão apresentados na Figura 20. Como pode ser observado, em ambos os casos há a presença dos picos característicos da fase cristalina da celulose.

Figura 20 – Difratograma de raios X dos NCC e do algodão.



Os perfis dos difratogramas do algodão e dos NCC são similares entre si, exibindo dois picos em torno  $2\theta = 17$  e  $22,6^\circ$ . Estes picos são característicos da celulose tipo I (LINDNER et al., 2014), uma vez que não há dubleto no pico principal à  $22,6^\circ$  (LI et al., 2009; KLEMM et al., 2005). Os picos em  $2\theta = 14,9^\circ$ ,  $17^\circ$ ;  $22,6^\circ$  e  $34,6^\circ$  correspondem aos planos cristalográficos  $(\bar{1}10)$ ,  $(110)$ ,  $(200)$  e  $(040)$ , respectivamente (KUMARI; CHAUHAN; AHN, 2016; MORAIS et al., 2013; LIU et al., 2010).

Além disso, os NCC contêm picos semelhantes das fibras do algodão (Figura 20), mostrando que a hidrólise ácida não altera a estrutura cristalina da celulose empregada. Na realidade, a hidrólise ácida tem a capacidade de retirar elementos não celulósicos das fibras vegetais e a fração amorfa de celulose, permanecendo basicamente cristais de celulose.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados da cristalinidade ( $X_c$ ), calculado utilizando seguinte parâmetros da difratometria de raios-X  $2\theta = 17^\circ$  e  $22,6^\circ$  correspondendo aos planos (110) e (200), respectivamente, obtidos para algodão e NCC.

Tabela 3 – Cristalinidade obtida para o algodão e NCC.

Amostras	$X_c$ (%)
Algodão	74
NCC	90

Conforme a Tabela 3, a cristalinidade aumenta para os NCC. Visto que durante a reação com ácido sulfúrico as regiões amorfas são hidrolisadas e há aumento da cristalinidade, a eficiência da hidrólise ácida na produção de NCC foi confirmada.

#### 4.1.3 Termogravimetria dos NCC

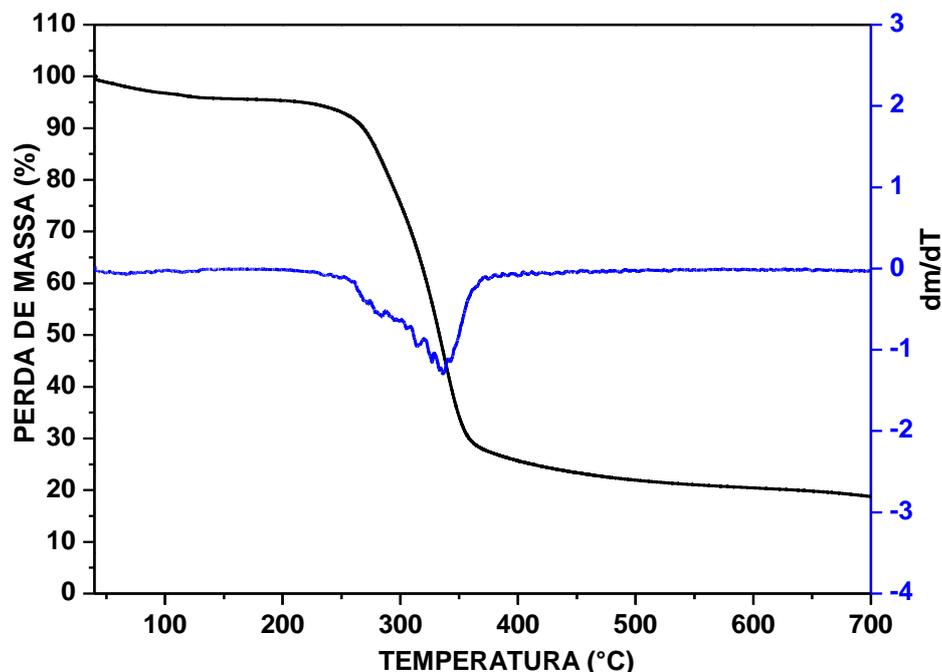
O resultado de TG dos NCC está apresentado na Figura 21. A região que compreende o intervalo de 25-200 °C (Figura 21) representa a perda de água residual e materiais voláteis. A temperatura de máxima taxa de degradação dos NCC ocorreu em torno de 337 °C, como resultado da despolimerização, desidratação e decomposição de unidades glicosil presentes na celulose (AHMAD; LUYT, 2012b; CHENG et al., 2015).

De acordo com Roman e Winter (2004), Li et al. (2009), a estabilidade térmica está diretamente relacionada com a presença de grupos sulfatos introduzidos na superfície dos NCC durante a hidrólise com ácido sulfúrico. Estes grupos seriam responsáveis por facilitar reações de desidratação, diminuindo assim a estabilidade térmica dos NCC. Acredita-se também que a hidrólise da celulose não só ataca as regiões amorfas, mas também algumas regiões cristalinas, tornando-as mais suscetíveis à degradação (HERRERA; MATHEW; OKSMAN, 2012).

Com base na Figura 21, pode-se concluir ainda que os nanocristais de celulose são termicamente estáveis até 220 °C. Deste modo torna-se viável a

adição de NCC para o desenvolvimento de compósitos de PLA, visto que o processamento do PLA é realizado por volta de 200°C, (PETERSSON; KVIEN; OKSMAN, 2007).

Figura 21 - Curva termogravimétrica dos nanocristais de celulose (NCC) liofilizados e sua derivada em azul.



#### 4.2 SELEÇÃO DO SURFACTANTE NÃO IÔNICO

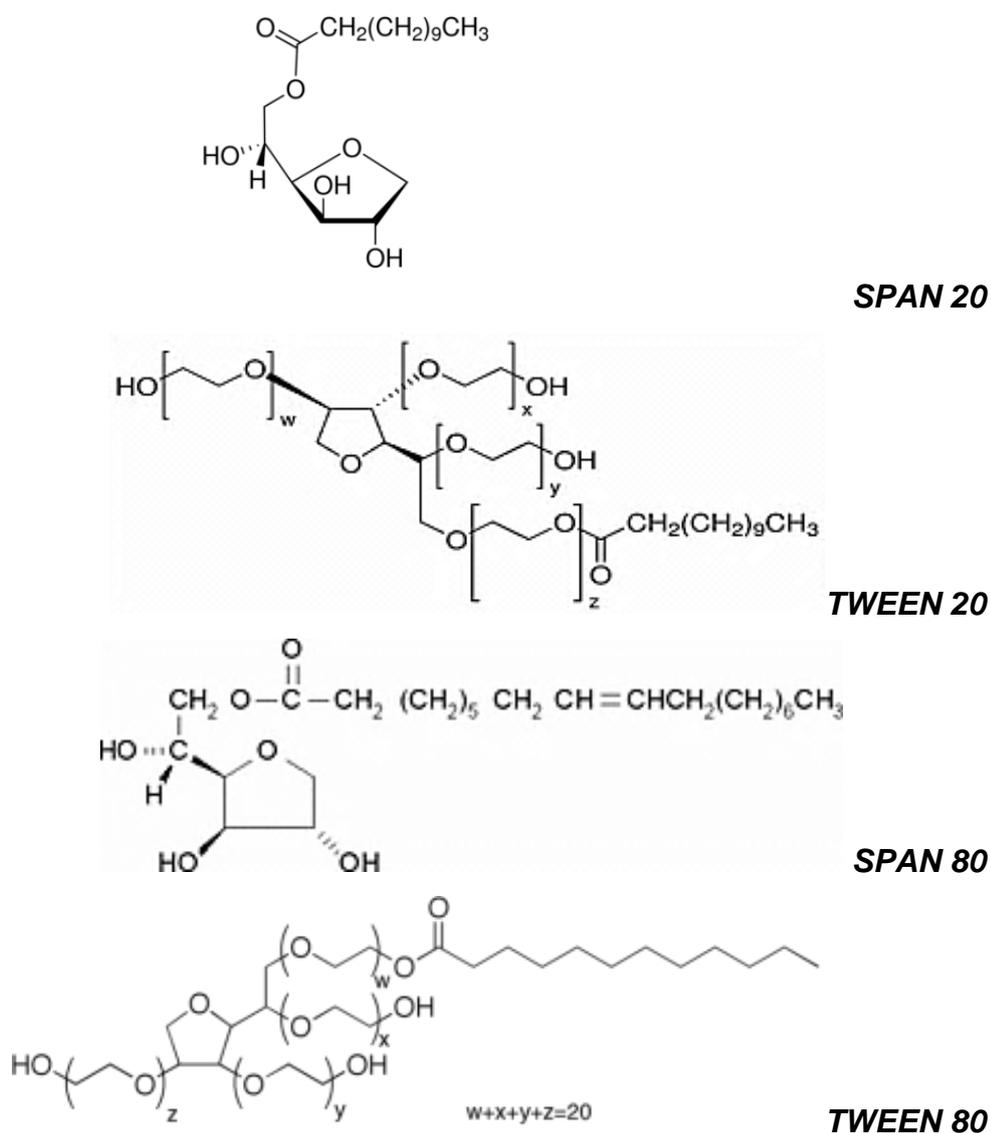
Neste estudo, os surfactantes foram usados para se obter uma melhor dispersão e estabilidade térmica dos NCC no PLA. Os surfactantes escolhidos foram da família dos *Tween* e *Span* por serem bastante utilizados na área alimentícia, farmacêutica e cosmética (KONEVA et al., 2017; NAJAR et al., 2017).

A família dos *tween* é formada por ésteres de sorbitan etoxilados (Figura 22). De acordo com o tipo de ácido graxo de origem e grau de etoxilação, podem se obter produtos com diferentes HLB, que se adaptam às diversas aplicações (NASH; ERK, 2017). A característica hidrofílica da cadeia de polioxietileno faz dos *tween*, tensoativos hidrofílicos (alto HLB), geralmente solúveis ou dispersíveis em água. A presença de grupos hidrofílicos e lipofílicos nas moléculas dos *tween*, promovem redução da tensão interfacial entre os

componentes da formulação óleo/água, permitindo a obtenção de emulsões estáveis (DALTIM, 2011; NASH; ERK, 2017).

Os *span* são tensoativos lipofílicos, constituídos por ésteres de ácido oléico e sorbitol (Figura 22). Dessa forma são pouco solúveis em água, sendo solúveis ou dispersíveis em óleo e vários solventes orgânicos (KAVITA et al., 2016).

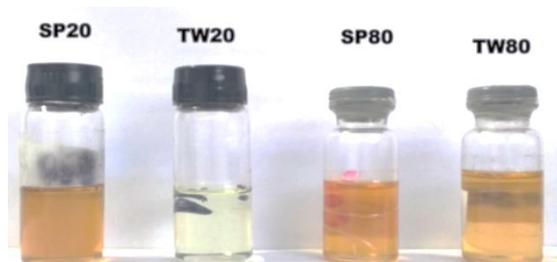
Figura 22 – Estruturas moleculares dos surfactantes não iônicos selecionados.



Fonte: Sigma - Aldrich

Dessas famílias foram escolhidos 4 surfactantes: *Span* 20 (SP20); *Span* 80 (SP80); *Tween* 20 (TW20) e *Tween* 80 (TW80) (Figura 23). Esses surfactantes foram impregnados nos NCC antes da liofilização, conforme procedimento descrito no item 3.3.

Figura 23 – Imagem dos surfactantes escolhidos, conforme recebido.



Fonte: autor

Pode-se observar na Figura 23 que cada surfactante tem sua identidade visual própria. O SP20, SP80 e TW80 são amarelados e o TW20 transparente, sendo todos líquidos.

A Tabela 4 apresenta composição química, fórmula molecular e abreviação dos surfactantes. Já as propriedades dos surfactantes estão contidas na Tabela 5.

Analisando-se as estruturas químicas dos surfactantes selecionados (Tabela 4), observa-se que o *Span* 20 apresenta o mesmo agrupamento hidrofóbico do *Tween* 20, porém, diferenciando-se na presença de três cadeias de polioxietileno por molécula no *Tween* 20. O mesmo é observado para o *Span* 80 e *Tween* 80 que apresentam componentes químicos similar diferenciando-se pela cadeia polioxietileno (Figura 22). O *Span* 20 e *Span* 80 possuem o balanço hidrofílico lipofílico (HLB), 8,6 e 4,3 respectivamente, sendo baixas em relação aos *Tweens* (15 a 16,7), assim como, as massas molares são menores para os *Spans* e altas para os *Tweens*.

Tabela 4 – Surfactantes não iônicos selecionados.

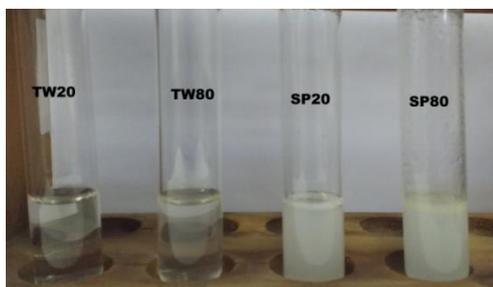
	<b>Nome comercial</b>	<b>Composição química</b>	<b>Formula molecular</b>	<b>Abrev.</b>
1	<i>Span 20</i>	monolaurato de sorbitan	$C_{18}H_{34}O_6$	SP20
2	<i>Tween 20</i>	monolaurato de sorbitan 20 EO	$C_{58}H_{114}O_{26}$	TW20
3	<i>Span 80</i>	Monoleato de Sorbitan	$C_{24}H_{44}O_6$	SP80
4	<i>Tween 80</i>	Monoleato de sorbitan 20 EO	$C_{64}H_{124}O_{26}$	TW80

Tabela 5 - Propriedades dos surfactantes selecionados.

<b>Propriedades</b>	<b>SP20</b>	<b>TW20</b>	<b>SP 80</b>	<b>TW80</b>
	Monolaurato de Sorbitan		Monoleato de Sorbitan	
		Poli oxietileno (20)		Poli oxietileno (20)
<b>Cor/aparência</b>	Amarelado	Incolor	Amarelado	Amarelo
<b>pH</b>	5,0 - 7,0	5,5 - 7,2	5,0 - 7,0	5,5 - 7,2
<b>Massa molar</b>	346.5	1228	428,6	1310
<b>Densidade</b>	1.03	1,09	0,986	1,06 – 1,09
<b>HLB</b>	8.6	16,7	4,3	15
<b>Solubilidade em água</b>	Parcial	Solúvel	Parcial	Solúvel
<b>Solubilidade em clorofórmio</b>	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel

As Figuras 24 e 25 apresentam os quatros surfactantes selecionados diluídos em meio aquoso e diluídos em clorofórmio, sendo apresentado da esquerda para direita: TW20, TW80, SP20 e SP80.

Figura 24 – Imagem da solução a 2,5 % (m/v) dos surfactantes selecionado e diluídos em água destilada.



Fonte: autor

Figura 25 – Imagem da solução a 2,5 % (m/v) dos surfactantes selecionado e diluídos em clorofórmio.



Fonte: autor

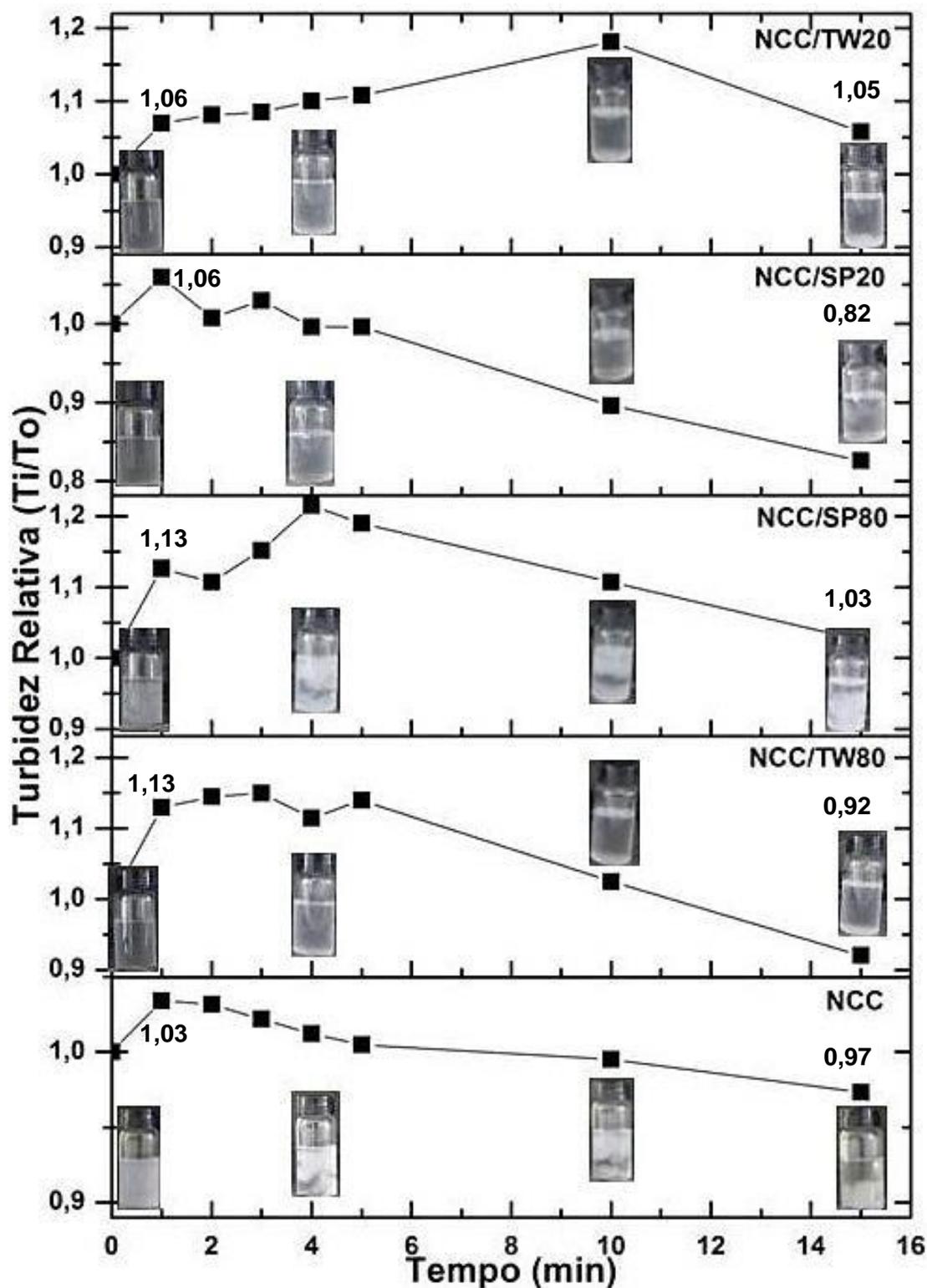
Como observado, todos os surfactantes, exceto os Spans, são solúveis nos dois solventes, indicando que suas partes apolares e polares estão “balanceadas”. Já o surfactante SP20 e SP80 não apresentou uma solução, mas uma emulsão em meio aquoso. Por ser um composto lipofílico, parcialmente solúvel em água (Tabela 4), é solúvel em solventes apolares como verificado para o clorofórmio, no qual foi solúvel.

#### 4.2.1 Estabilidade visual e Turbidez

A estabilidade da suspensão dos NCC em clorofórmio foi monitorada por medidas de turbidez e estabilidade visual (monitoramento das soluções). A Figura 26 apresenta a variação de turbidez no decorrer de tempo de repouso das diferentes suspensões de NCC e NCC/S (NCC/Surfactante) e a

estabilidade visual (imagens dos frascos na Figura 26) nos tempos de 0, 4, 10 e 15 min.

Figura 26 - Gráfico da turbidez e estabilidade visual nos tempos 0,4, 10 e 15 min dos NCC e NCC/S em solução de  $\text{CHCl}_3$ .



A diferença entre os sistemas NCC/S em relação ao sistema de NCC é apresentado no gráfico de turbidez (Figura 26). O NCC, NCC/SP20 e NCC/SP80 apresentaram um pequeno caimento no primeiro minuto e mantendo-se constante de 2 a 5 min para sistema NCC/SP20 e aumentando para NCC/SP80. Já o NCC apresenta um decréscimo na turbidez após 2 minutos de repouso, evidenciando o comportamento instável e tendendo ao reagrupamento dos NCC. Por outro lado, o NCC/TW20 e NCC/TW80 obtiveram aumento no tempo de início do decaimento em 1 min.

É observado que os NCC com TW20 e SP80 mantiveram a turbidez do sistema acima do valor inicial, mesmo após 15 minutos de repouso. Comparando o SP20 e TW80, o decréscimo na turbidez do sistema iniciou primeiro no SP20 e se manteve mais acentuado durante todo o período avaliado. Segundo Kim et al. (2009), Silviya et al. (2013), as suspensões estáveis apresentam maior turbidez.

Assim, dentre os resultados de turbidez dos NCC/S, a suspensão mais instável foi aquela contendo o NCC tratado com SP20, visto que a sua turbidez diminuiu numa taxa relativamente alta a partir dos 5 minutos, atingindo valores da ordem 82% da turbidez inicial após 15 minutos de repouso. Por outro lado, a suspensão que apresentou menor taxa de decaimento da turbidez nesse mesmo intervalo de tempo foi aquela com os NCC impregnados com TW20.

Por último, observa-se que em relação ao NCC sem surfactante e o NCC/SP80 os dois tem uma tendência a aglomerar mais facilmente e pouca estabilidade da dispersão como comprovado no teste de estabilidade visual (monitoramento das imagens dos frascos contendo as soluções). Pode-se observar no gráfico em comparação ao NCC e NCC/SP80 que a adição do surfactante aumentou a turbidez. O NCC/TW20 começou seu decaimento com 10 minutos sendo assim o mais estável e em seguida o NCC/TW80.

Vale ressaltar que, apesar das diferenças na taxa de decaimento da turbidez relativa para dispersões dos NCC/S em clorofórmio, todas as amostras de NCC se estabeleceram e exibiram agregados brancos na parte inferior de frascos de vidro após 15 minutos (Figura 26). Os agregados NCC observados podem ser devidos à ineficácia da agitação magnética na fragmentação dos agregados NCC/S após a liofilização. Outro fator que também pode ter contribuído é a tendência do surfactante para encapsular vários NCC em

conjunto, favorecendo a agregação subsequente por ligação de hidrogênio durante a liofilização (MOTTA; DUEK, 2006; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). No entanto, esses agregados não prejudicaram a avaliação comparativa dos diferentes sistemas NCC/S, permitindo distinguir as diferenças entre eles.

#### 4.2.2 Análise elementar

A determinação do teor dos elementos carbono e hidrogênio nas amostras de NCC e NCC/Surfactantes foram realizados por análise elementar e estão apresentados na Tabela 6. Essa caracterização foi realizada para evidenciar a impregnação do surfactante na superfície dos NCC.

Tabela 6 Análise elementar dos nanocristais de celulose sem e com surfactantes após liofilização.

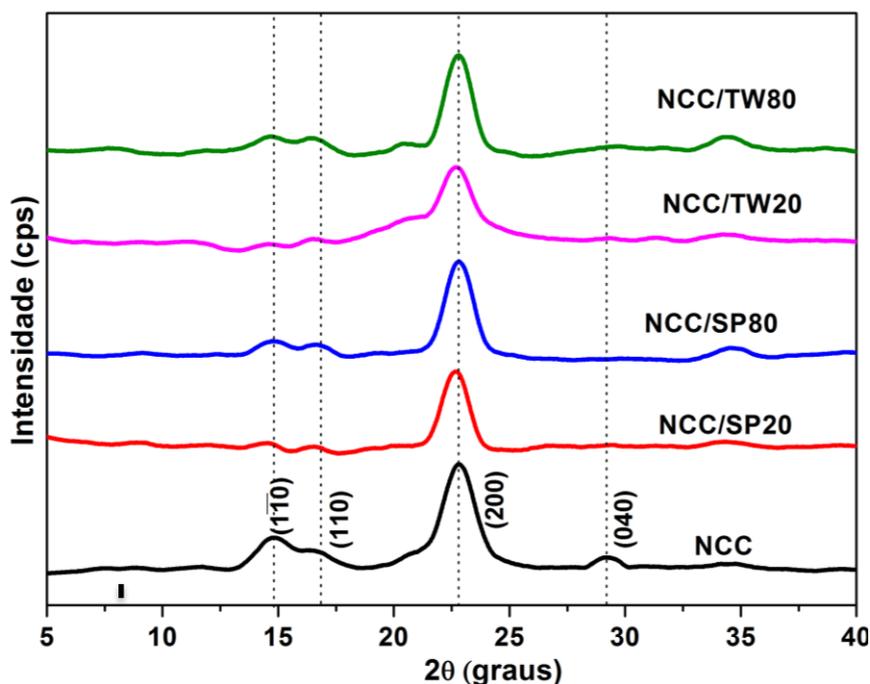
<b>Amostra</b>	<b>Carbono (%)</b>	<b>Hidrogênio (%)</b>
NCC	41,19	6,05
NCC/SP20	53,12	8,15
NCC/SP80	54,19	7,88
NCC/TW20	44,41	6,87
NCC/TW80	47,82	7,04

Como exibido na Tabela 6, à adição dos surfactantes aumentou o teor de carbono e hidrogênio nos NCC. Esse resultado está de acordo com o apresentado Cheng et al. (2015) e demonstra que os surfactantes foram incorporados com sucesso nos NCC. Vale ressaltar que os surfactantes, SP20 e SP80, com menor massa molar e menor HLB obtiveram o maior teor de carbono e hidrogênio, possivelmente devido a sua baixa massa molecular que favoreceu a incorporação do surfactante na superfície dos NCC. Esses resultados evidenciaram a impregnação do surfactante no NCC.

#### 4.2.3 Difractometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X do NCC e NCC/Surfactantes estão apresentados na Figura 27.

Figura 27- Difratoograma de raios-X do NCC e NCC com adição dos surfactantes.



Como verificado na Figura 27, os NCC tratados com surfactantes apresentam os mesmos picos característicos dos NCC sem tratamento,  $2\theta = 14,9; 17$  e  $22,6^\circ$  e correspondem aos planos cristalográficos,  $(1\bar{1}0)$ ;  $(110)$  e  $(200)$ , respectivamente, com exceção do pico em  $2\theta = 34,6^\circ$   $(040)$ , não é observado em nenhum difratograma contendo surfactante. Os picos em  $2\theta = 17$  e  $22,6^\circ$  são característicos da celulose tipo I (LINDNER et al., 2014; TANG et al., 2014). A intensidade do plano  $(200)$  diminuiu em relação NCC para todos os NCC tratados com surfactante; tendo uma redução de 27%, 21%, 8% e 3% para os NCC/TW20, NCC/SP20, NCC/SP80 e NCC/TW80, respectivamente. O NCC/SP20 e o NCC/TW20 exibem comportamentos semelhantes na redução da intensidade em relação NCC, possivelmente por possuírem o monolaurato de sorbitan na sua composição (Tabela 4). O mesmo comportamento é observado para NCC/SP80 e NCC/TW80 que apresentam o monoleato sorbitan na sua composição. Em relação à diferença na massa molar e HLB (balanço hidrofílico lipofílico) não foi observado influência dos surfactantes de

mesma composição química. Já a modificação do NCC com os surfactantes pode ser evidenciada pelo DRX por suas características indicando a adsorção do surfactante e o aumento da cristalinidade (Tabela 7).

A Tabela 7 exibe a cristalinidade ( $X_c$ ) obtida para NCC e NCC com diferentes surfactantes, calculada utilizando-se os seguintes parâmetros:  $2\theta = 17^\circ$  e  $22,6^\circ$  correspondendo aos planos (110) e (200), respectivamente.

Tabela 7 – Cristalinidade ( $X_c$ ) obtida para NCC e NCC com diferentes surfactantes.

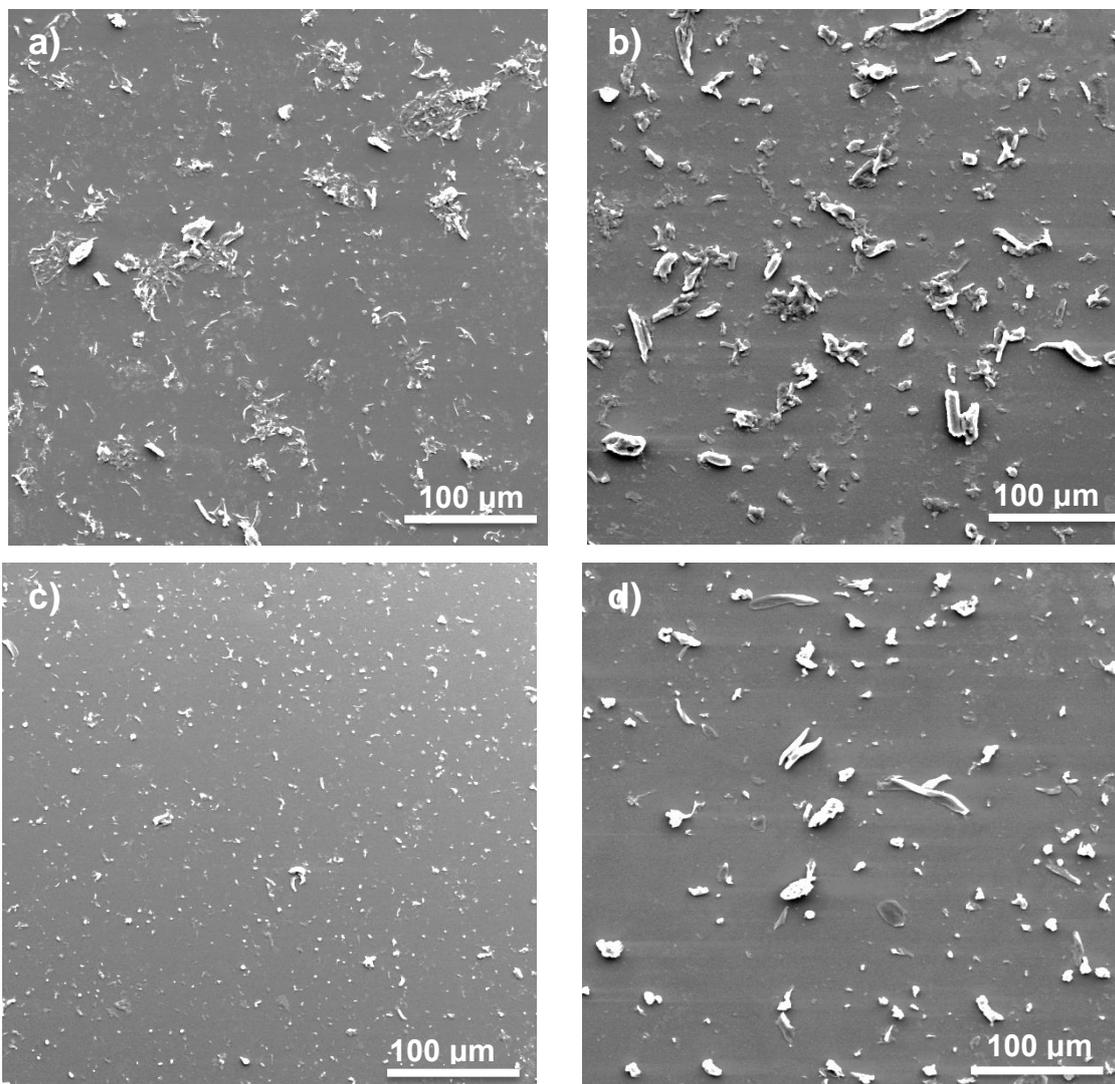
Amostras	$X_c$ (%)
NCC	90
NCC/SP20	96
NCC/SP80	93
NCC/TW20	96
NCC/TW80	93

A cristalinidade não teve relação com a massa molar e HLB, mas com a composição química apresentando o mesmo valor na sua cristalinidade. Observa que houve um pequeno aumento para NCC/S em relação NCC, tendo um aumento de 7% para o NCC/SP20 e o NCC/TW20. Um aumento de 3% para NCC/SP80 e NCC/TW80. Pode-se concluir que variação do grau de cristalinidade esta dentro da faixa esperada para os NCC.

#### 4.2.4 Microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

Nas imagens do MEV-FEG apresentado na Figura 28, temos os NCC/SP20, NCC/SP80, NCC/TW20 e NCC/TW80, liofilizados e redispersos em água, respectivamente a, b, c e d. Nessas imagens observa-se que a redução dos tamanhos dos agregados e fibras com adição do surfactante comparando ao NCC apresentado na Figura 18. O surfactante que obteve maior compactação e menos agregados foi o NCC/TW20 seguida do NCC/TW80, NCC/ SP80 e NCC/SP20.

Figura 28 - Micrografias de MEV-FEG dos NCC/SP20 (a), NCC/SP80 (b), NCC/TW20 (c) e NCC/TW80(d), liofilizados e redispersos em água na concentração de 0,005% (m/v) com aumento de 500x.



Pode-se observar comparando a imagem MEV-FEG dos NCC (Figura 18) com as NCC/S (Figura 28) que os surfactantes melhoraram a dispersão dos NCC (HEUX et al., 2000; PETERSSON; KVIEN; OKMAN, 2007; FORTUNATI et al., 2012a; CHENG et al., 2015 ). A adição de surfactante promoveu repulsão eletrostática ou impedimento estérico entre as partículas tendo um impacto positivo sobre a eficiência da dispersão do sistema.

#### 4.2.5 Termogravimetria (TG)

A Figura 29 apresenta as curvas de TG para os NCC, NCC tratado com surfactantes (NCC/S) e dos surfactantes. A curva de TG dos NCC apresenta comportamento de degradação diferente dos obtidos com NCC tratado com surfactantes.

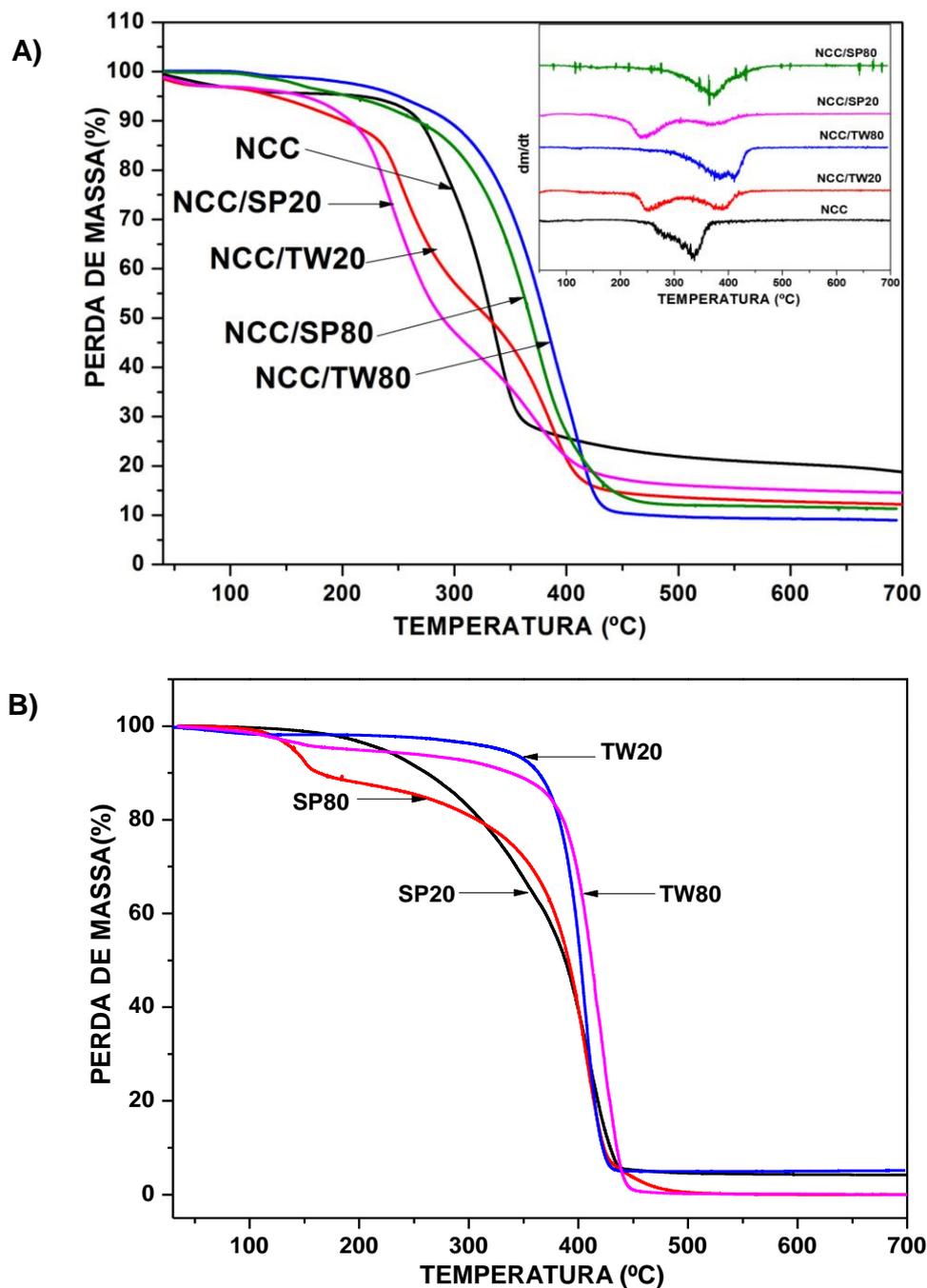
As curvas de TG (Figura 29-A) dos NCC/S apresentaram aumento na temperatura de máxima taxa decomposição ( $T_{max}$ ) (Tabela 8) dos NCC com surfactante (NCC/SP80= 377°C, NCC/TW80= 389°C), comparado com NCC (338°C) esse aumento sendo de 12% para o NCC/SP80 e 15% para NCC/TW80, como também, ocorreu um aumento 16% para NCC/SP80 e 26% NCC/TW80 nas temperaturas de início de degradação ( $T_{onset}$ ). Já o comportamento do NCC/SP20 e NCC/TW20 apresentaram dois estágios de degradação e  $T_{onset}$  menores (Tabela 8). O primeiro estágio apresentou temperaturas inferiores ao NCC e no segundo estágio aumento da temperatura de máxima taxa decomposição de 10% e 15% e  $T_{onset}$  de 29% e 36%, respectivamente. As temperaturas finais de decomposições ( $T_{endset}$ ) obtiveram aumento para todos os NCC/Surfactante, notando que o menor valor foi para NCC/TW20 e o maior para NCC/TW80, os aumentos foram respectivamente de 15 e 21% em relação NCC.

Nos dois eventos de perda de massa verificados na Figura 29-A (gráfico da derivada) para os NCC/SP20 e NCC/TW20, o primeiro é atribuído predominantemente à decomposição da celulose e o outro à decomposição dos surfactantes. Esses dois passos de degradação distintos podem ter sido um excesso de surfactante que não foi bem adsorvido na superfície do NCC, mas apresentado como uma segunda fase na mistura. Cheng et al. (2015), por exemplo, não observou qualquer alteração na estabilidade térmica dos NCC modificado com 5% em peso de PEG1000, cujo procedimento de modificação dos NCC assegurou que apenas as cadeias de PEG adsorvidas permaneceram na superfície dos NCC.

Os NCC/TW80 e NCC/SP80 obtiveram uma boa impregnação no NCC evitando a sua degradação rápida. Podendo ser justificado pelo fato dos surfactantes não-iônicos, quando misturados ao polímero apresentam uma interação através das cadeias apolares em associação com possíveis

ramificações hidrofílicas presentes ao longo da cadeia do polímero (HOLMBERG et al., 2002; EMAMI et al., 2015).

Figura 29 - Curvas Termogravimétricas dos (A): NCC e NCC/S liofilizados e as derivadas ( $dm/dt$ ) e (B) surfactantes.



Na Tabela 8 estão apresentados os parâmetros termogravimétricos dos NCC e NCC/Surfactantes.

Tabela 8 – Parâmetros termogravimétricos dos NCC e NCC/Surfactantes

Amostra	$T_{onset}^*$ (°C)	$T_{endset}^{**}$ (°C)	$T_{max}^{***}$ (°C)
NCC	262	355	338
NCC/SP20	210 e 338	413	244 e 371
NCC/SP80	304	415	377
NCC/TW20	235 e 356	408	254 e 388
NCC/TW80	329	430	389
SP20	266	433	412
SP80	131 e 342	430	148 e 410
TW20	372	425	407
TW80	382	441	426

\* temperatura de início de degradação ( $T_{onset}$ )

\*\*temperatura de final de degradação ( $T_{endset}$ )

\*\*\* temperatura de máxima taxa decomposição ( $T_{max}$ )

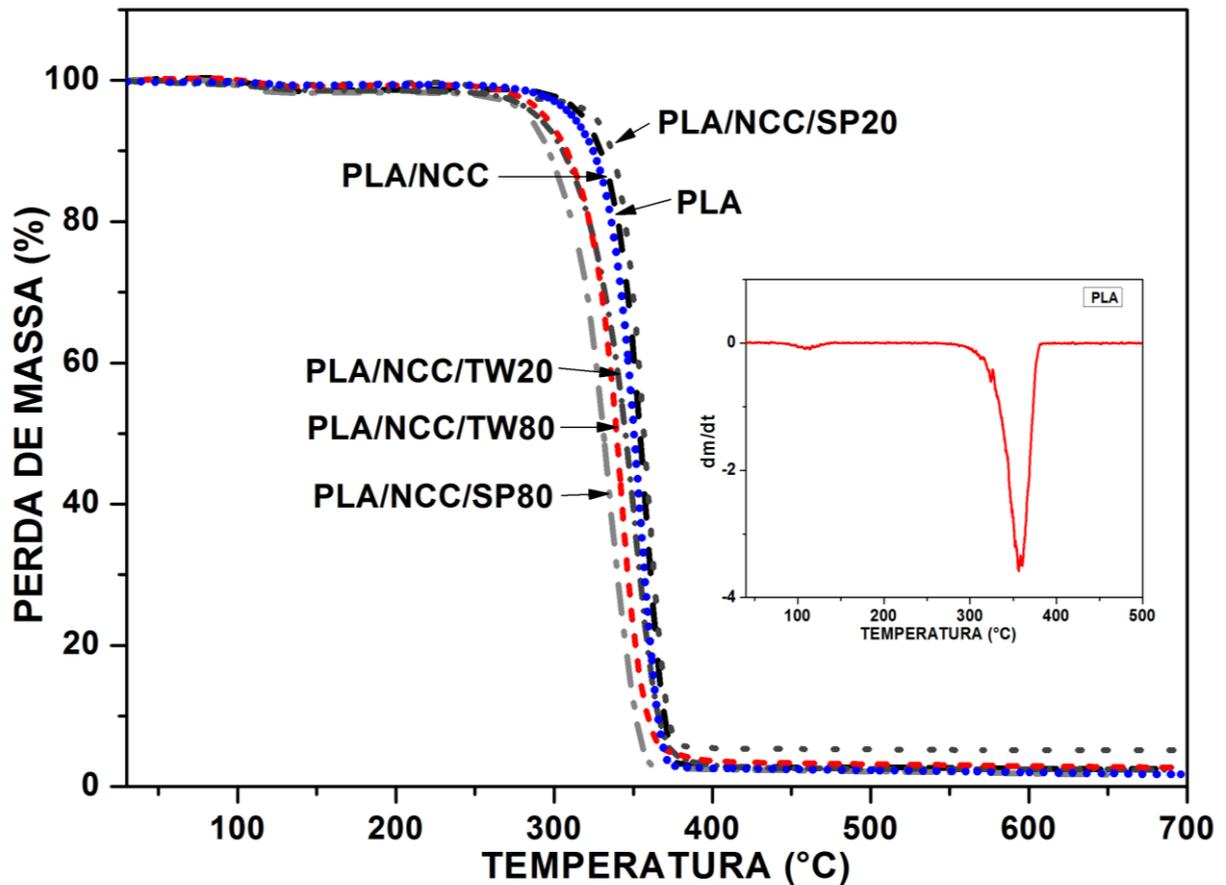
O NCC/TW80 mostrou a melhor estabilidade térmica entre os NCC/S, pois apresentou a maior estabilidade térmica entre os surfactantes estudados apresentado na Figura 29-B e Tabela 8. Avaliando o comportamento dos NCC/S é observado que todos podem ser processados dentro da temperatura de processamento do PLA (200°C).

### 4.3 FILMES DOS COMPÓSITOS PLA/NCC/S POR EVAPORAÇÃO DE SOLVENTE

#### 4.3.1 Termogravimetria (TG)

Conforme apresentado na Figura 30 o PLA e os compósitos apresentaram o mesmo comportamento e, praticamente, não houve diferença nos seus perfis termogravimétricos.

Figura 30 - Curva Termogravimétrica do PLA dos compósitos PLA/NCC, PLA/NCC/SP20, PLA/NCC/TW20, PLA/NCC/TW80 e PLA/NCC/SP80 e derivada do PLA.



O perfil da curva termogravimétrica do PLA está semelhante ao exposto por Rhim, 2006 e. O PLA mostra dois estágios de perda de massa, o primeiro ocorrendo dentro da faixa de 90 a 100°C, que representa a perda de água residual e materiais voláteis. O segundo ocorre entre 250 a 350°C e corresponde à degradação do PLA em si (ARRIETA et al., 2015). Os compósitos também apresentam dois estágios de degradação semelhante ao representado na curva da derivada do PLA (Apêndice A).

A amostra de PLA/NCC apresenta uma temperatura de máxima taxa de degradação praticamente igual ao PLA, permanecendo na faixa da temperatura de processamento recomendado para o PLA em torno de 200°C. As temperaturas de  $T_{onset}$  e  $T_{endset}$  do PLA e do PLA/NCC também não tiveram mudanças consideráveis. Esses resultados confirmam que o PLA com a

adição de 3% NCC não apresentou diferença apreciável de estabilidade térmica em relação ao PLA puro.

De acordo com a Tabela 9 e Figura 30 os compósitos PLA/NCC/TW20, PLA/NCC/TW80 e PLA/NCC/SP80 apresentaram uma temperatura de decomposição máxima e a  $T_{onset}$  um pouco mais baixa que do PLA e do PLA/NCC. Por outro lado, para o PLA/NCC/SP20 (336°C) houve um acréscimo de 9°C na sua  $T_{onset}$  e não houve diferença na temperatura de decomposição máxima e  $T_{endset}$ . Esses resultados do PLA/NCC/SP20, possivelmente podem estar relacionados a uma boa dispersão do NCC/SP20 na matriz de PLA e maior eficiência na formação do compósito. No entanto, o resultado de TG apresentado para o NCC/SP20 (Figura 29A) não apresentou boa estabilidade com NCC, mais na formação do compósito não influenciou no seu resultado.

Na Tabela 9 estão expostas as temperaturas de  $T_{onset}$ ,  $T_{endset}$ , temperatura de máxima taxa de decomposição ( $T_{max}$ ) e o teor de resíduos do PLA, PLA/NCC e PLA/NCC/S.

Tabela 9 – Parâmetros termogravimétricos do PLA e compósitos.

Amostra	$T_{onset}$ (°C)	$T_{endset}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)
PLA	327	370	359
PLA/NCC	325	370	358
PLA/NCC/SP20	336	369	360
PLA/NCC/SP80	313	357	336
PLA/NCC/TW20	311	369	354
PLA/NCC/TW80	312	360	343

No geral, todos os compósitos foram estáveis para o processamento e na faixa da temperatura de processamento recomendado para PLA. As degradações do  $T_{endset}$  finais do PLA e dos compósitos ficaram na faixa de 350 a 370° C. Como apresentado na Tabela 9 os compósitos com surfactantes não obtiveram variação do resíduo, exceto o PLA/NCC/SP20 que apresentou 5%, sendo o maior teor de resíduo, semelhante ao ocorrido no teor de resíduo do

NCC/SP20 apresentado na Tabela 8 sendo uma tendência do surfactante SP20 de apresentar maior resíduo.

#### 4.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Figura 31A está apresentada a curva térmica completa do PLA do fluxo de calor em função do tempo e em função da temperatura. Na Figura 31B está apresentada a cristalização a partir do fundido (curva do resfriamento) e a Figura 31C a curva do segundo aquecimento ou reaquecimento das amostras de PLA e dos compósitos PLA/NCC sem e com diferentes tipos de surfactante em função da temperatura.

É observado na Figura 31A três eventos em função do tempo e com dois aquecimentos e um resfriamento. O primeiro evento relacionado com a fusão durante o primeiro aquecimento, utilizado para eliminar a história térmica do material. Após o PLA ser fundido, ocorre o resfriamento do mesmo, sendo registrado o segundo evento que é a cristalização do material a partir do fundido. Atingido a temperatura ambiente, ocorre o segundo aquecimento e um novo evento pode ser identificado no gráfico, que é a cristalização a frio. Na sequência, ocorre também a segunda fusão do material. No gráfico (Figura 31<sup>a</sup>) a linha preta representa o DSC da amostra e a linha azul as rampas de temperaturas.

Figura 31 – Curva de fluxo de calor versus tempo e versus temperatura do PLA (A), resfriamento (B) e segundo aquecimento (C) do PLA e dos compostos de PLA/NCC com e sem o tratamento com surfactantes.

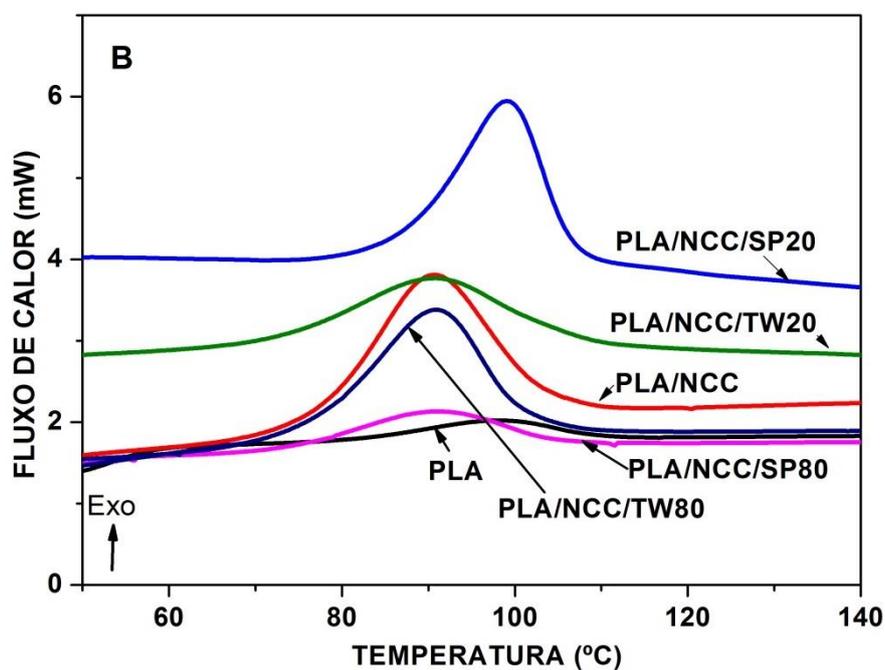
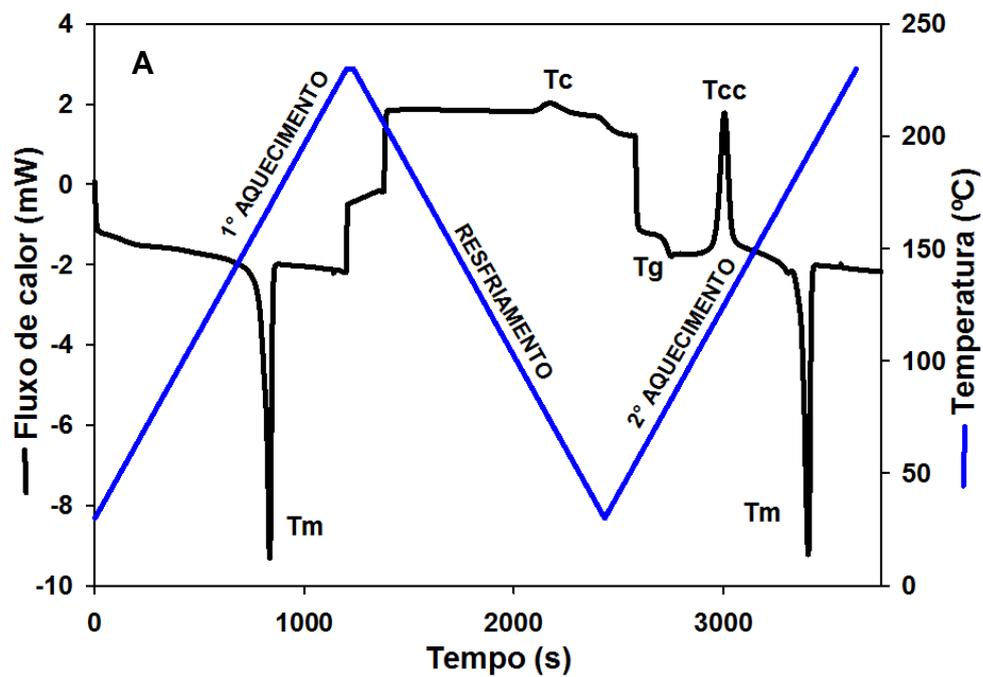
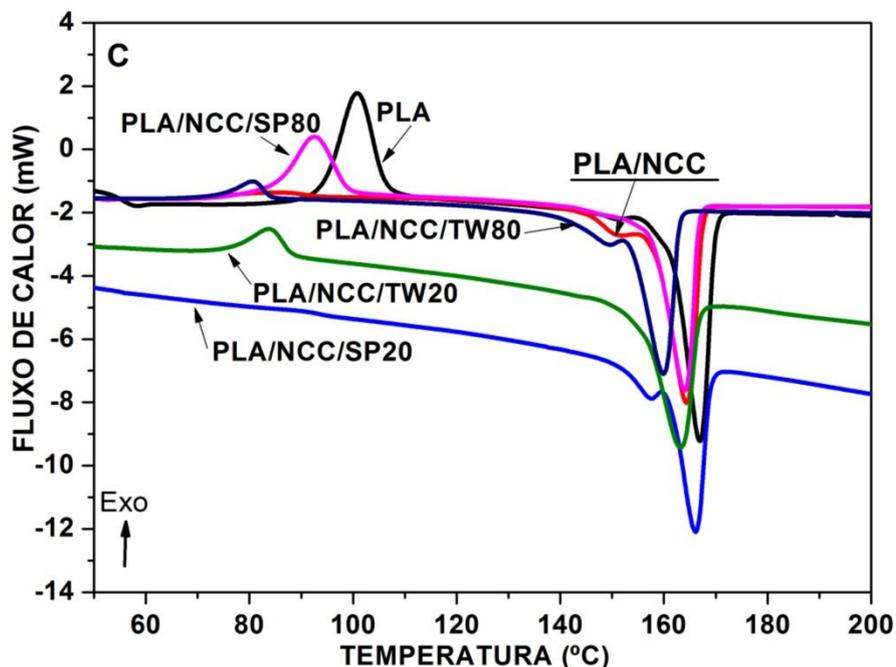


Figura 31 – Curva de fluxo de calor versus tempo e versus temperatura do PLA (A), resfriamento (B) e segundo aquecimento (C) do PLA e dos compósitos de PLA/NCC com e sem o tratamento com surfactantes (continuação).



Na Figura 31B pode-se observar que a cristalização do PLA a partir do fundido (pico largo e raso em torno de 100°C) é incompleta com um valor de cristalização ( $X_c$ ) de 5%. No reaquecimento (Figura 31C), completa a cristalização a frio do PLA (pico agudo em torno 100°C) antes da fusão a 150-170 °C (Figura 31C) com um valor de cristalização ( $X_{cc}$ ) de 31%. Esse comportamento é semelhante aos relatados na literatura para o PLA (ARRIETA et al., 2015b; ARRIETA et al. 2014a). Já os compósitos apresentam uma cristalização quase completa a partir do fundido (picos agudos em torno 90°C) durante o resfriamento. Observa-se também que ocorre uma pequena fração de cristalização a frio (Figura 31C) durante o segundo aquecimento (picos muitos rasos a 80 – 90°C) antes da fusão.

Assim, pode-se afirmar que os PLA/NCC, PLA/NCC/SP20, PLA/NCC/TW20 e PLA/NCC/TW80 favorecem a cristalização do PLA a partir do fundido, como retratado na literatura para PLA/NCC (SURYANEGARA et al., 2009; ARRIETA et al. 2015; FORTUNATI et al., 2012b). Fortunati et al. (2012a) e Arrieta et al. (2014a) citam que a presença do surfactante na superfície de nanocristais, melhora a dispersão do material na matriz do polímero e favorece

ainda mais a nucleação dos cristais no resfriamento, comprovado por um aumento no grau de cristalização. Estes resultados corroboram com o resultado de MEV-FEG que apresenta NCC/SP80 (Figura 28-b) com maior aglomeração e menos disperso podendo ser um fator que não favorece nucleação dos cristais do PLA/NCC/SP80, que apresenta um comportamento semelhante ao do PLA.

Na Tabela 10 estão resumidos os valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização no resfriamento e no reaquecimento ( $T_c$  e  $T_{cc}$ , respectivamente), grau de cristalização no resfriamento e no reaquecimento ( $X_c$  e  $X_{cc}$ , respectivamente), temperatura de fusão ( $T_m$ ) do PLA e de seus compósitos PLA/NCC sem e com impregnação dos surfactantes.

Tabela 10 Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização no resfriamento ( $T_c$ ) e no reaquecimento ( $T_{cc}$ ), grau de cristalização no resfriamento ( $X_c$ ) e no reaquecimento ( $X_{cc}$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ) do PLA e de seus compósitos com NCC com e sem o tratamento com surfactantes.

Amostras	Resfriamento			Reaquecimento				
	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$X_c$ (%)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$X_{cc}$ (%)
<b>PLA</b>	98	4	5	52	151/ 167	101	29	31
<b>PLA/NCC</b>	91	33	35	58	151/ 164	85	3	3
<b>PLA/NCC/SP20</b>	99	29	33	55	158/ 166	-	-	-
<b>PLA/NCC/SP80</b>	91	11	12	56	164	93	24	27
<b>PLA/NCC/TW20</b>	91	20	22	57	163	84	7	8
<b>PLA/NCC/TW80</b>	91	33	35	58	150/ 160	81	5	6

Analisando a Tabela 10 observa-se que a temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) diminui para todos os compósitos em relação ao PLA (101°C). Essa redução na temperatura do  $T_{cc}$  e na entalpia de cristalização a frio ( $\Delta H_{cc}$ ) é um indicativo que a cristalização ocorre rapidamente a partir do fundido, sendo induzida pelo NCC e NCC/S, evidenciando o efeito do agente de nucleação no PLA (LUZI et al., 2015; FORTUNATI et al., 2012b; HAAFIZ et al. 2016). Nota-se

que o surfactante SP20 atuou como bom agente de nucleação por ter elevado Tc e não ter apresentado Tcc contribuindo para cristalização do polímero durante o resfriamento.

Dessa forma, os NCC e NCC/S favoreceram a cristalização do PLA no resfriamento. Fato já evidenciado pela pequena fração para completar sua cristalização no segundo aquecimento, como consequência diminui, também, sua temperatura de cristalização a frio (Tcc), como exposto na Tabela 10.

A Tg encontra-se entre 55 a 58°C, não apresentando grandes variações de temperatura. Os compósitos PLA/NCC com e sem surfactantes obtiveram um ligeiro aumento na Tg comparado com o PLA (Tabela 10). Isto indica que a adição de NCC com ou sem surfactante reduziu a flexibilidade da cadeia de PLA, pois o valor da Tg está principalmente relacionado com a flexibilidade da cadeia polimérica. Esta observação está de acordo com os resultados relatados Haafiz et al. (2016), os quais associaram esse fenômeno à interação de ligação de hidrogênio entre o grupo OH de PLA e NCC, que induziu uma restrição na mobilidade da cadeia de polímero.

As temperaturas de fusão não tiveram diferença significativa, ficando em torno 160 – 170°C para todas as amostras (Tabela 10). Em comparação ao PLA, houve uma pequena redução da Tm em concordância com trabalhos publicados anteriormente (FORTUNATI et al. 2012a; ARRIETA et al. 2014a), exceto para PLA/NCC/SP20 que apresentou temperatura próxima ao PLA. Vale ressaltar que o PLA, PLA/NCC, PLA/NCC/SP20 e PLA/NCC/TW80 mostraram picos duplo de fusão (o primeiro em torno de 150°C e o segundo em torno de 160 a 170°C) (Figura 31C). Esses picos duplos de fusão são atribuídos à obtenção de diferentes tipos de cristais. Segundo alguns autores o pico duplo de fusão é devido à formação de cristais pequenos e imperfeitos durante o resfriamento, que modificam através da fusão e recristalização a baixas taxas de aquecimento (ARRIETA et al., 2014a, b; FORTUNATI et al., 2015; HAAFIZ et al. 2016). No Apêndice B estão apresentados os demais resultados de DSC.

#### 4.3.3 Ensaio de resistência à tração

Na Tabela 11 constam as médias e os respectivos desvios padrões dos resultados da resistência à tração e alongamento na ruptura do PLA,

compósitos de PLA com NCC tratado ou não com surfactante e misturas PLA com surfactantes.

De acordo com a Tabela 11, a resistência à tração para o PLA reduziu em torno de 18,5% com a incorporação de NCC. Esse valor difere significativamente, exceto para PLA/NCC/SP20, de todos os demais sistemas com surfactante reduzindo a resistência à tração em relação ao PLA/NCC. Entre eles (PLA/NCC/TW20, PLA/NCC/TW80 e o PLA/NCC/SP80), no entanto, não houve diferença significativa entre si, mas implicaram numa redução ainda maior da resistência à tração, atingindo valores até 36% abaixo da resistência do PLA/NCC. No caso do PLA/NCC/TW20 a redução foi de 23% em relação à resistência do PLA/NCC.

Tabela 11 – Resistência á tração e alongamento do PLA, PLA/NCC e PLA/NCC/S.

<b>Amostras</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>
<b>PLA</b>	10.00 ± 0,4 <sup>a</sup>	4,08 ± 0,1 <sup>a</sup>
<b>Compósito PLA com NCC e modificado com Surfactante</b>		
<b>PLA/NCC</b>	8.15 ± 0,6 <sup>b, d</sup>	3,80 ± 0,2 <sup>a</sup>
<b>PLA/NCC/TW20</b>	6,24 ± 0,7 <sup>c, d</sup>	2,08 ± 0,4 <sup>b</sup>
<b>PLA/ NCC/TW80</b>	5,22 ± 0,7 <sup>c</sup>	2,12 ± 0,1 <sup>b</sup>
<b>PLA/ NCC/SP20</b>	7,25 ± 0,5 <sup>b</sup>	2,04 ± 0,2 <sup>b</sup>
<b>PLA/ NCC/SP80</b>	5.74 ± 0,4 <sup>c</sup>	2,20 ± 0,2 <sup>b</sup>
<b>Mistura de PLA com surfactante</b>		
<b>PLA/TW20</b>	5,90 ± 0.7 <sup>c</sup>	3,77 ± 0,2 <sup>a</sup>
<b>PLA/TW80</b>	11,10 ± 0.2 <sup>e</sup>	3,34 ± 0,1 <sup>c</sup>
<b>PLA/SP20</b>	20,31 ± 0,9 <sup>f</sup>	5,14 ± 0,1 <sup>d</sup>
<b>PLA/SP80</b>	11,98 ± 0.4 <sup>e</sup>	4,00 ± 0,1 <sup>a</sup>

O alongamento na ruptura o PLA teve diferença significativa para todos os compósitos, exceto para PLA/NCC. Já as amostras PLA/NCC/S não tiveram diferença significativa nos valores de alongamento na ruptura. Independentemente do surfactante usado, sua incorporação reduziu o

alongamento do PLA, indicando uma miscibilidade reduzida com a matriz polimérica (BONDESON; OKSMAN, 2007).

No geral pode-se dizer que para todos os compósitos houve decréscimo na resistência a tração e no alongamento na ruptura em relação ao PLA. Esse comportamento está relacionado à dispersão desigual do NCC e à fraca interação entre o NCC hidrofílico e a matriz de PLA hidrofóbica (BONDESON; OKSMAN, 2007; KIM et al., 2009; ARRIETA et al., 2014b; EMAMI et al., 2015). A agregação da fase dispersa tem um impacto prejudicial, resultando em efeitos indesejáveis nas propriedades mecânicas do composto, já que os agregados atuam como concentradores de tensão (ARRIETA et al., 2014a). O interessante, é que nenhum dos surfactantes testados, foi capaz de contornar ou minimizar esses efeitos, mesmo tendo a função de reduzir a tensão superficial dos NCC e aumentar a molhabilidade entre as fases presentes.

Comparando PLA/NCC com compósitos PLA/NCC/S, a adição de surfactante reduziu ainda mais as propriedades mecânicas dos compósitos. O PLA/NCC/TW20, PLA/NCC/TW80 e o PLA/NCC/SP80 não mostraram diferença significativa na resistência à tração em relação ao PLA/NCC, mas resultaram em uma redução ainda maior dessa propriedade. Os agregados NCC/S certamente contribuíram para provocar a concentração de tensão na matriz polimérica e a fragilidade do material (KIM et al., 2009; ARRIETA et al., 2014b; EMAMI et al., 2015). Em geral, estes resultados corroboram os resultados de MEV-FEG (Figura 28) em que quanto maior a aglomeração encontrada pela análise MEV-FEG (NCC/SP80 e NCC/TW80), maior a redução da força de tração final. Os surfactantes apresentaram baixa miscibilidade com matriz de PLA, isso provavelmente também intensificou o efeito de concentração de tensão de agregados NCC/S.

Buscando investigar o efeito isolado do surfactante nas propriedades da matriz polimérica, foram obtidos resultados da resistência à tração e alongamento na ruptura para o PLA e o PLA misturado com cada um dos surfactantes avaliados na mesma proporção dos compósitos. Na Tabela 11 observa-se que apenas a mistura PLA/TW20 teve resistência à tração inferior ao PLA. Em relação ao PLA/SP20 aumentou a resistência à tração em 51% em comparação ao PLA. Observa-se que todas as misturas diferem significativamente do PLA pelo teste de Duncan.

Por outro lado, o alongamento na ruptura do PLA, PLA/TW20 e PLA/SP80 não tiveram diferença significativa, houve diferença para PLA/TW80 e PLA/SP20 reduzindo e aumentando respectivamente em relação PLA, semelhante ao ocorrido na resistência à tração.

No entanto, a melhoria que se esperava de interação entre a matriz polimérica e os NCC promovidos pela presença de surfactante foram insuficientes para contrapor às fortes forças intermoleculares dos NCC de formar agregados quando dispersos na matriz polimérica. Somado a isso, as moléculas dos surfactantes acabaram atuando negativamente no desempenho mecânico da matriz polimérica, deteriorando ainda mais as propriedades do compósito de PLA/NCC.

O surfactante adotado na segunda parte do trabalho foi o Span 20 por ter apresentado no compósito nas análises TG boa estabilidade térmica, no DSC obteve um efeito de agente nucleação mais intenso e na resistência à tração melhor desempenho em comparação com os demais surfactantes estudados.

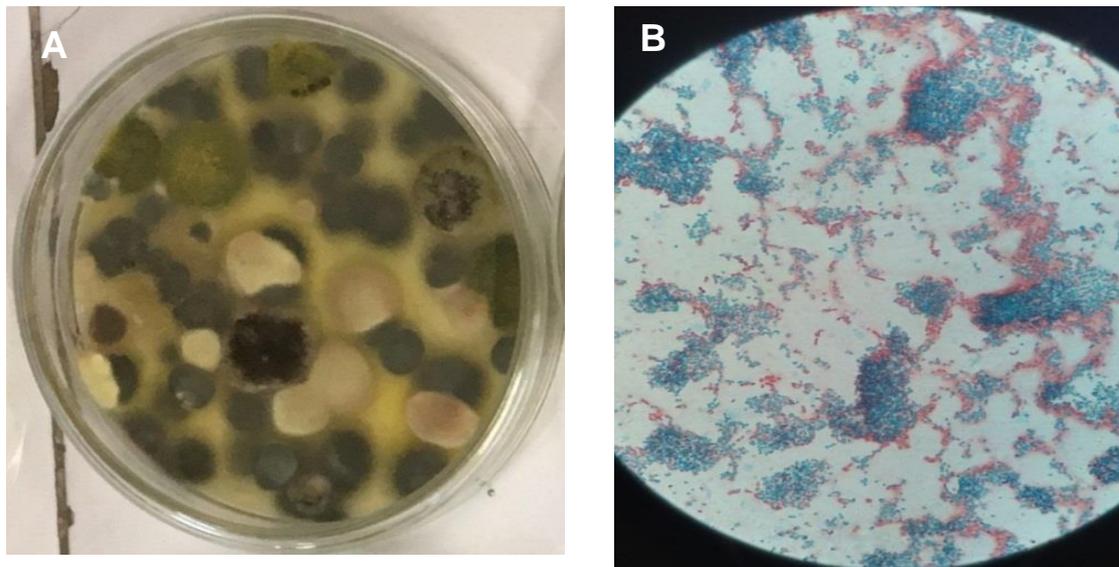
#### 4.4 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO NO COMPÓSITO PLA/NCC/S

##### 4.4.1 Caracterização microbiológica do solo de jardim

A população microbiana do solo foi avaliada para garantir a existência da microbiota do solo, especialmente a presença de bactérias mais resistentes como as produtoras de endoesporos.

A Figura 32A exibe a Fotografia da análise de micro-organismos em placa do solo de jardim, e pode-se observar uma população mista, com a presença de colônias de fungos filamentosos, bactérias e leveduras. Para as bactérias produtoras de esporos foi feito a contagem em placa e foi quantificada 50000 UFC (Unidade formadora de colônia) (Figura 32B).

Figura 32 - Fotografia da análise de microrganismos em placa do solo de jardim (A) e microscopia da coloração de bactérias produtoras de esporos no solo (B).



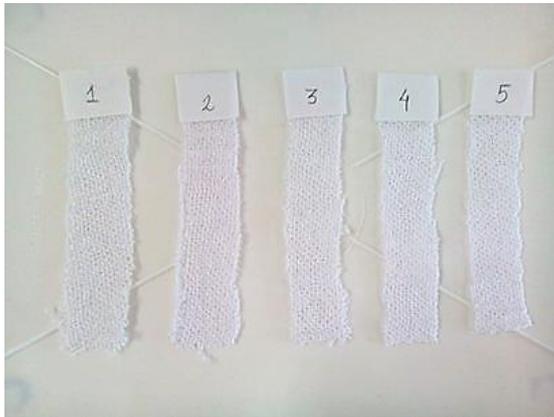
A presença dos esporos foi confirmada pela coloração de esporos (Figura 32B), onde podem ser visualizadas as bactérias em forma de bastão de cor rosa e a presença dos esporos em cor verde. Essas espécies sobrevivem em condições ambientais desfavoráveis, como escassez de nutrientes ou de água. A resistência dessa espécie garante a continuidade do processo de biodegradação.

Nesta primeira avaliação do solo de jardim foi comprovado que ele produz fungos e bactérias favoráveis para o processo de degradação do polímero. Os fungos e bactérias são capazes de produzir enzimas da classe das hidrolases em poliésteres que favorecerá a hidrólise do PLA.

#### 4.4.2 Teste que catalisam estruturas de poliéster do tecido de algodão

Seguindo o estudo do solo, agora com ensaio de resistência a tração com o tecido de algodão, comprovou-se que o solo utilizado estava de acordo com a exigência da norma ASTM G160-12. Os corpos de prova do algodão, exibido na Figura 33, antes e após (05) cinco dias de exposição ao solo de jardim obtiveram uma média de resistência a tração de  $81 \pm 6$  MPa e  $31 \pm 6$  MPa, respectivamente, o que corresponde a uma diminuição de resistência de 60%, estando de acordo com o exigido na norma ASTM G160-12.

Figura 33 - Fotografias dos corpos de prova do tecido de algodão antes e após 5 dias de exposição no solo de jardim.



Antes da exposição ao solo

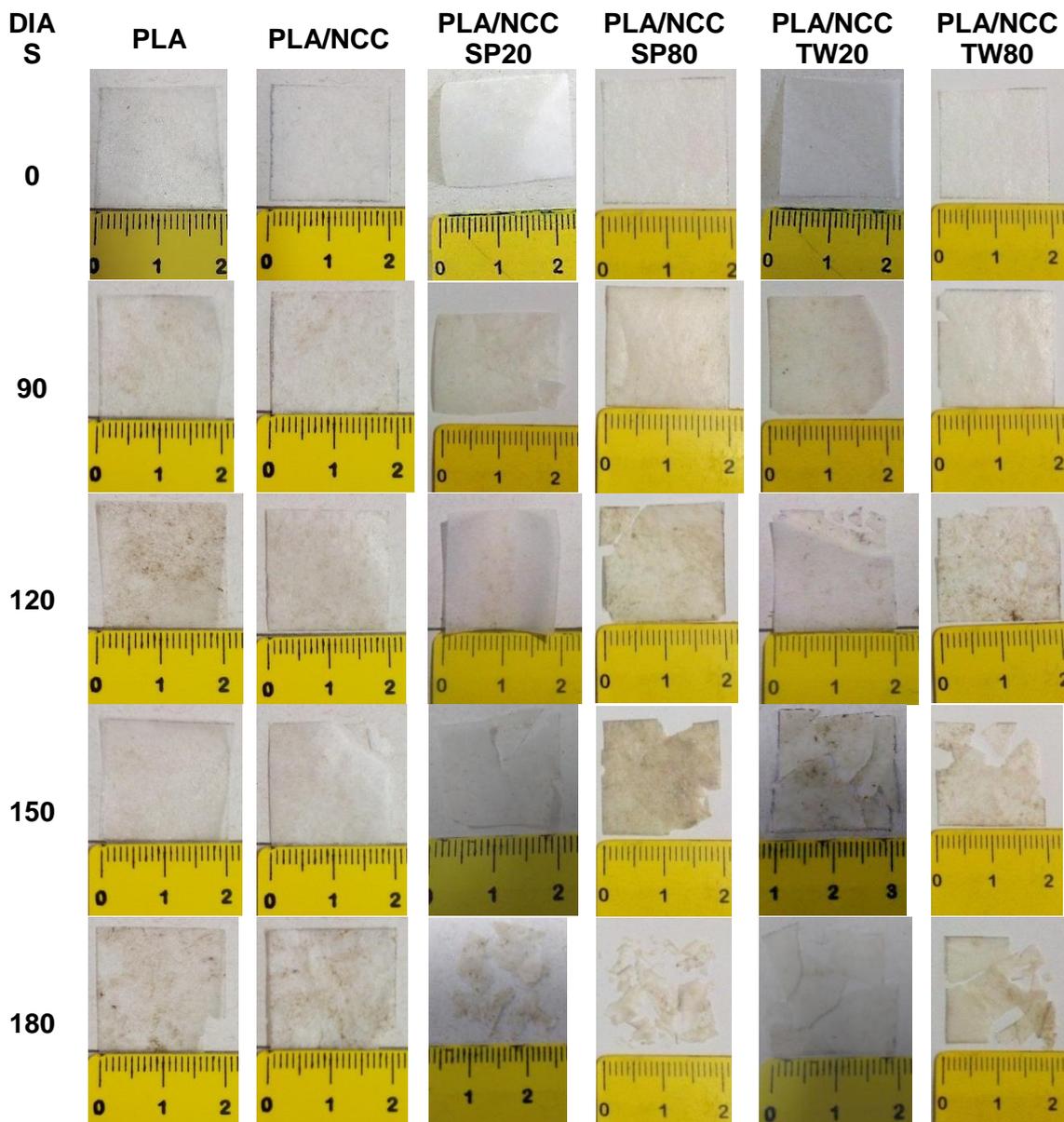


Depois da exposição ao solo

#### 4.4.3 Avaliação visual

Na Figura 35 pode ser observado a avaliação visual dos filmes do PLA e dos compósitos PLA/NCC, PLA/NCC/SP20, PLA/NCC/SP80, PLA/NCC/TW20 e PLA/NCC/TW8 nos tempos 0 (antes da degradação), 90, 120, 150 e 180 dias de exposição ao solo de jardim.

Figura 34 - Fotografia dos corpos de prova dos filmes PLA, PLA/NCC e PLA/NCC/S antes e após 90, 120, 150 e 180 dias de exposição no solo de jardim.



As amostras testadas apresentam nas imagens filmes sem degradação (tempo 0) uma cor mais clara e com passar dos dias de degradação vão escurecendo. Esta mudança de cor nas amostras possivelmente pode ser atribuída à absorção de água, presença de micro-organismo e componentes do solo que promovem a fragilidade da amostra a partir de fissuras. Segundo Haque et al., (2017) a presença de produtos formados no processo hidrolítico que induz a mudança do índice de refração de micro-organismos e a mudança na cor.

O PLA apresenta uma lenta taxa de degradação/desintegração comparada com outros poliésteres biodegradáveis (SOUZA et al., 2014). Rudnik e Briassoulis (2011) explicam que os micro-organismos que degradam o PLA não são facilmente encontrados em ambientes naturais, sendo assim menos suscetível ao ataque microbiano.

Como exposto nas imagens todas as amostras apresentam degradação. Entre as amostras, a degradação dos compósitos PLA/NCC/SP20, PLA/NCC/SP80, PLA/NCC/TW20 e PLA/NCC/TW80 foram mais perceptíveis do que PLA/NCC e PLA, pois apresentaram maior fragilidade, resultando em fragmentação dos filmes. De acordo com esses resultados, pode-se inferir que o surfactante acelera a degradação do polímero.

Contudo, o que contém o surfactante da família dos spans (SP20 e SP80) obteve a maior desintegração deixando uma quantidade pequena de resíduos no período de 180 dias. Os surfactantes, possivelmente, tornaram o polímero mais vulnerável ao ataque de micro-organismos, na fase inicial da desintegração, facilitando a hidrólise. Sabe-se que sob condições de compostagem o processo de desintegração começa pelo processo de hidrólise na fase amorfa do material (ARRIETA et al., 2014c; DOLORES et al., 2014).

Pela análise visual (Figura 34) pode-se concluir que o solo utilizado foi propício a biodegradação e que os compósitos com NCC modificado com surfactante apresentaram degradação sendo uma alternativa para aceleração da biodegradação de polímeros biodegradáveis.

#### 4.4.4 Microscopia ótica

Na microscopia ótica de luz polarizada foi escolhido o período de 150 dias de exposição dos filmes no solo de jardim por ser mais perceptível verificar a desintegração do polímero na análise visual (Figura 34). As microscopias óticas dos filmes antes e após 150 dias de degradação podem ser observadas na Figura 35.

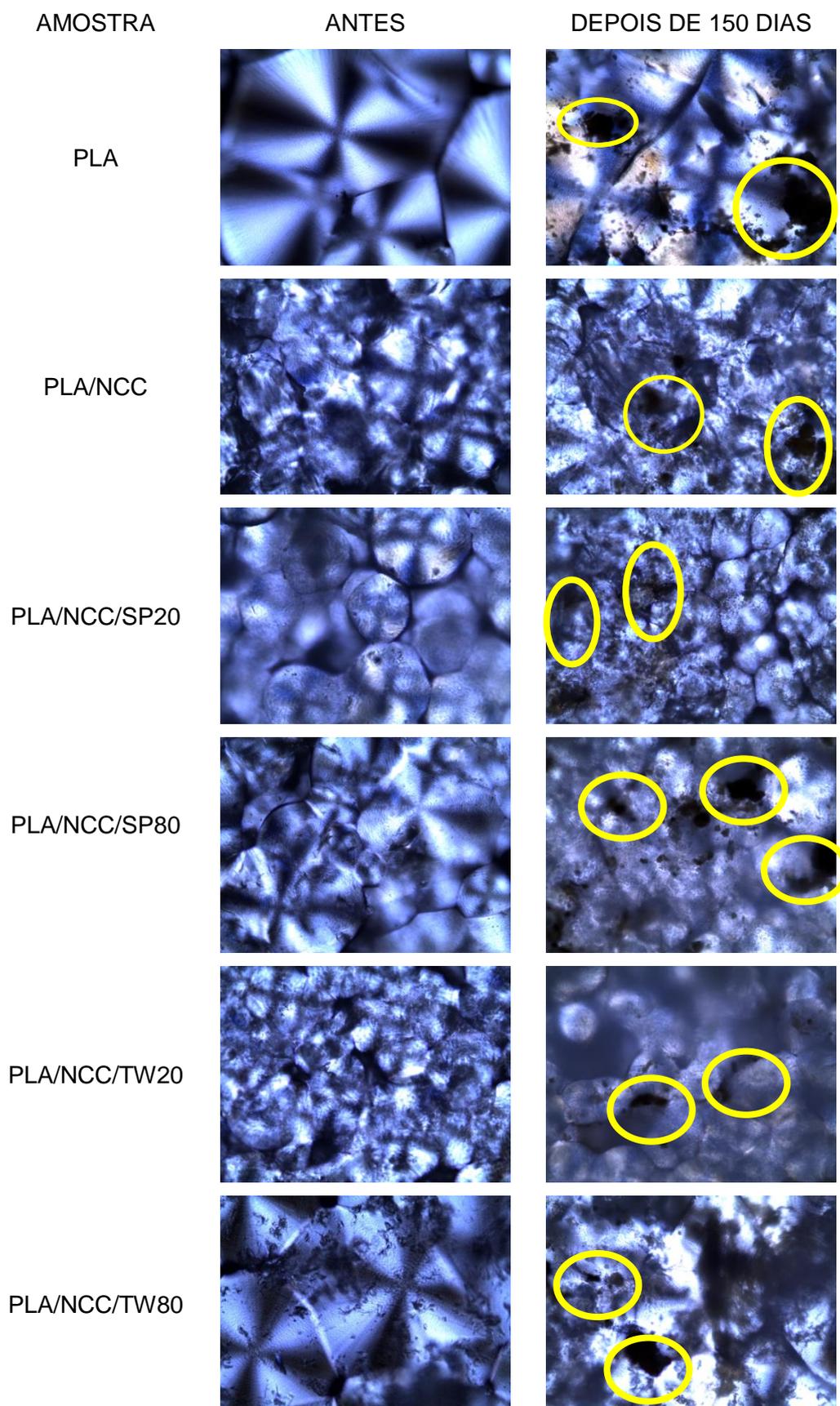
O PLA apresenta a forma esferulítica definida dos seus grãos (CHEN; WU, 2014; AURAS et al., 2010) conforme pode ser observado na Figura 35, com adição dos NCC e surfactantes, a regularidade dos esferulitos não ficou evidenciada na microscopia, ocorrendo uma diminuição no tamanho dos

esferulitos que é comprovada pelo aumento da cristalinidade no DSC (Figura 31B e Tabela 10) citado anteriormente na pagina 87.

Após a degradação, o PLA manteve a sua morfologia com regiões de degradação ao longo do filme, os demais filmes apresentaram mudança na sua morfologia com pontos de degradação (círculos amarelos na Figura 35) mais evidentes do que observado no PLA. Segundo Haque et al. (2017), os orifícios na superfície das amostras podem ser formados pela degradação das regiões da fase amorfa interesferulítica ou entre as regiões cristalinas devido a ação enzimática. O efeito da nucleação de NCC e NCC/S no compósito de PLA possivelmente contribuiu para esse comportamento (FORTUNATI et al., 2012c; ARRIETA et al., 2014a,b). Além disso, o próprio surfactante também aumenta a taxa de desintegração do compósito PLA/NCC/S no processo de compostagem, pois induz a formação de uma estrutura porosa nos compósitos PLA/NCC/S e aumenta a acessibilidade da água e dos micro-organismos ao PLA (LUZI et al., 2015).

A degradação pode ter ocorrido pela mudança na polaridade da superfície dos compósitos pelo uso de NCC/S que provavelmente contribuíram para esses resultados, uma vez que um aumento na polaridade da superfície catalisa o processo de hidrólise, levando a maiores taxas de desintegração (ARRIETA et al., 2014b). Resultados semelhantes foram obtidos para compósitos PLA/NCC/S preparados com um surfactante catiônico comercial (Beycostat A B09 - CECCA S.A) sendo a degradação atribuída a sua alta hidrofobicidade, relativamente maior que a do PLA (LUZI et al., 2015).

Figura 35 – Imagem de microscopia ótica dos filmes antes e depois de 150 dias de exposição no solo.



Após 150 dias de biodegradação, alguns pontos de degradação (círculos amarelos na Figura 35) são mais evidentes nas amostras PLA/NCC/S do que no PLA, mostrando novamente que o solo de jardim foi adequado para realizar testes de biodegradação.

#### 4.4.5 Termogravimetria (TG)

Nas Figuras 36 a 41 e Tabela 12 estão apresentados os resultados térmicos da degradação em solo de jardim do PLA e seus compósitos PLA/NCC e PLA/NCC/S nos tempos 0, 90, 120 e 150 dias. O estudo detalhado da TG do PLA e seus compósitos no tempo 0 estão apresentados no **item 4.3.1**, aqui está sendo explorada a relação entre os tempos de degradação em exposição ao solo de jardim.

Os termogramas exibido na Figura 36 o PLA apresentam um mesmo comportamento entre si e mantiveram os dois estágios de perda de massa nos diferentes tempos de degradação (0,90,120 e 150 dias), o primeiro estágio representa a perda de água residual e materiais voláteis e o segundo corresponde à degradação do PLA. Já os termogramas dos compósitos, apresentados na Figura 37 a 41, obtiveram mudanças a partir de 90 dias de degradação não apresentando mais os dois estágios de degradação.

As amostras submetidas ao teste de degradação em solo de jardim mostraram uma diminuição nas temperaturas de início de degradação ( $T_{onset}$ ) e temperaturas de máxima taxa de decomposição ( $T_{máx}$ ), em todos os tempos de exposição ao solo no estudo da biodegradação, como verificado nas curvas termogravimétricas e derivadas, semelhante ao apresentado por Arrieta et al., 2014c. Decorrido o processo da hidrólise, a região amorfa é preferencialmente atacada por micro-organismos devido à menor interação e energia entre as moléculas, posteriormente a fase cristalina é afetada (ARRIETA et al., 2015a).

Figura 36 – Curvas Termogravimétricas e termogramas das derivadas das degradações do PLA.

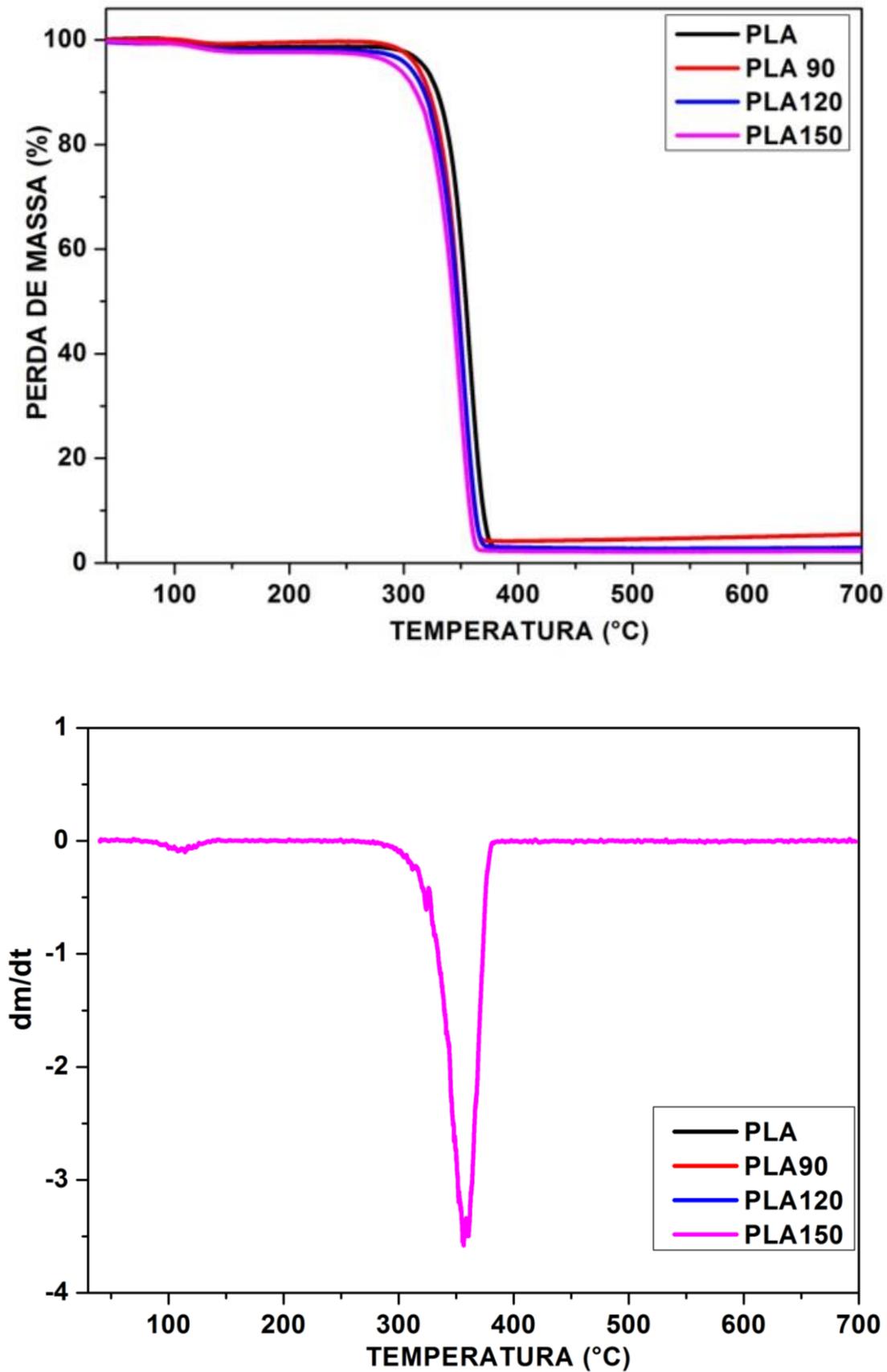


Figura 37 – Curvas Termogravimétricas e termogramas das derivadas das degradações do PLA/NCC.

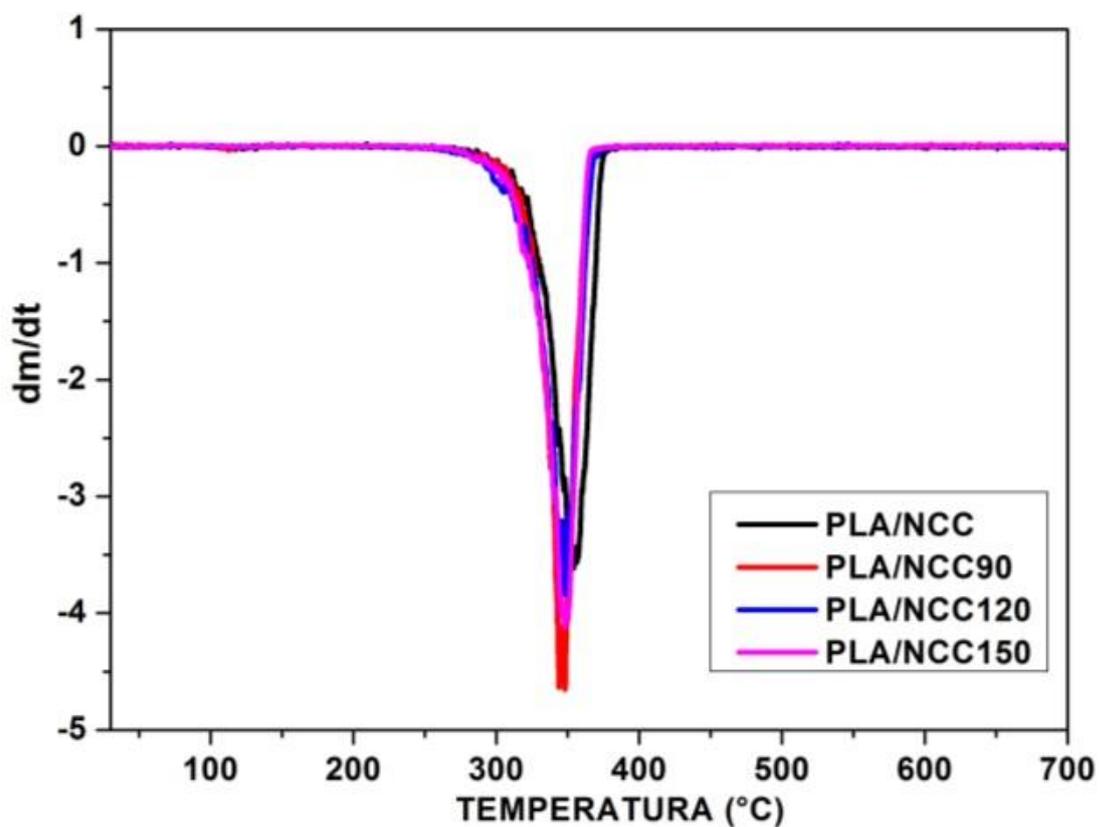
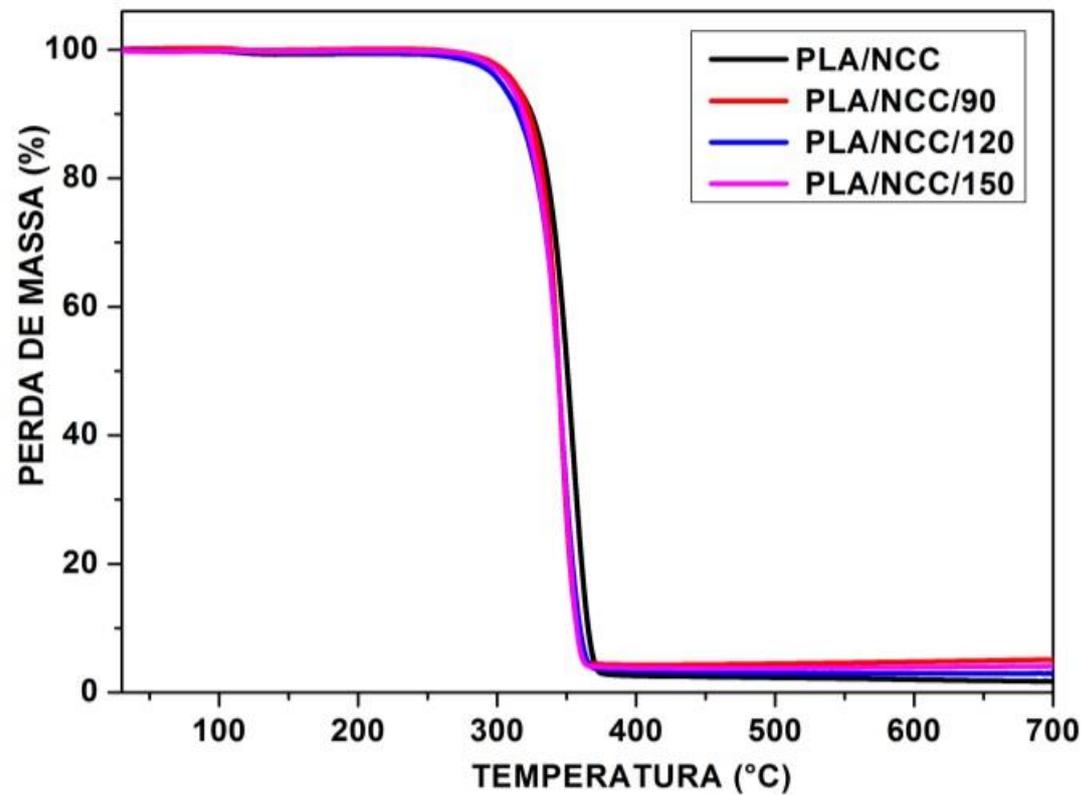


Figura 38 – Curvas Termogravimétricas e termogramas das derivadas das degradações do PLA/NCC/SP20.

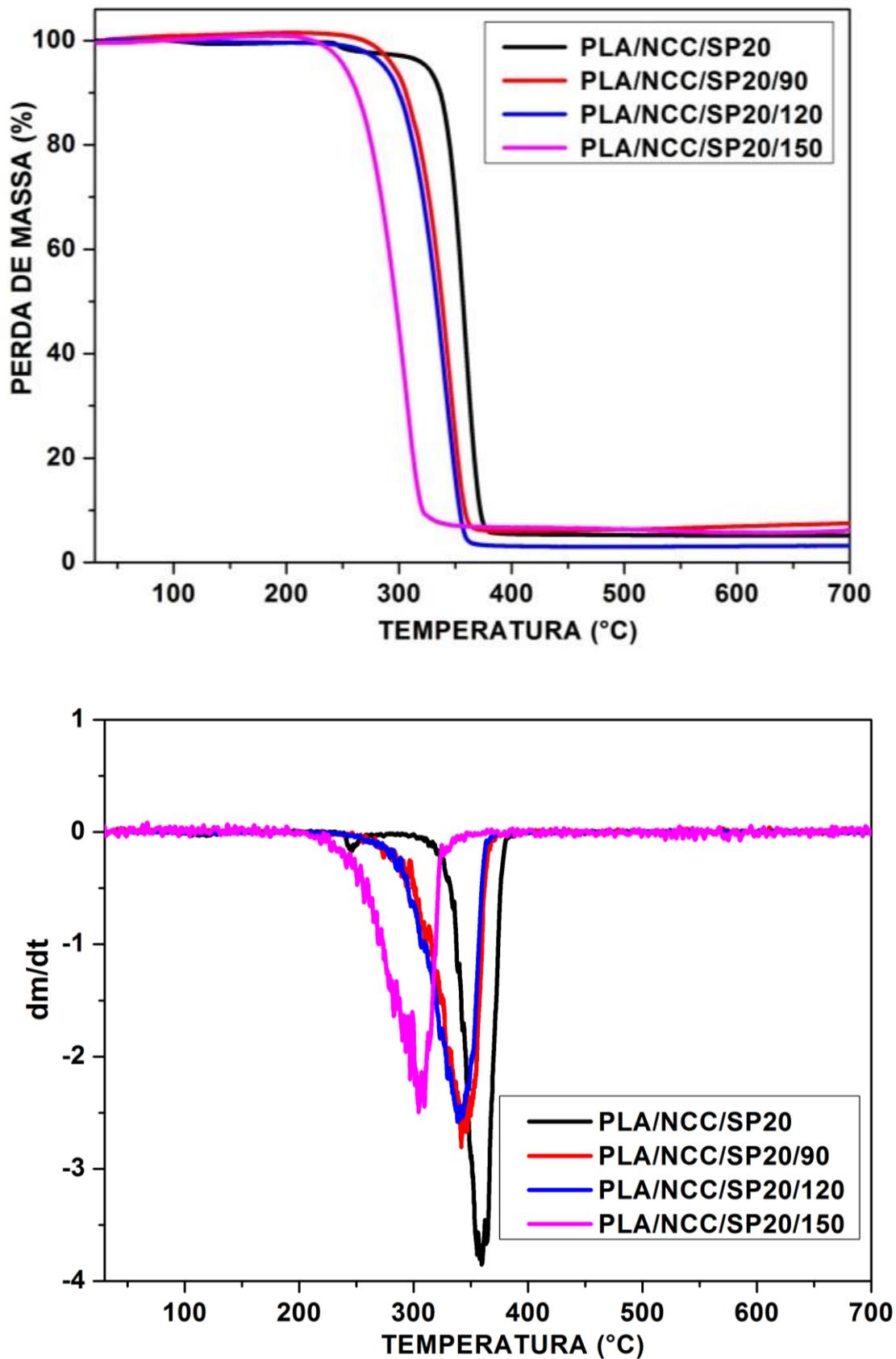


Figura 39 – Curvas Termogravimétricas e termogramas das derivadas das degradações do PLA/NCC/SP80.

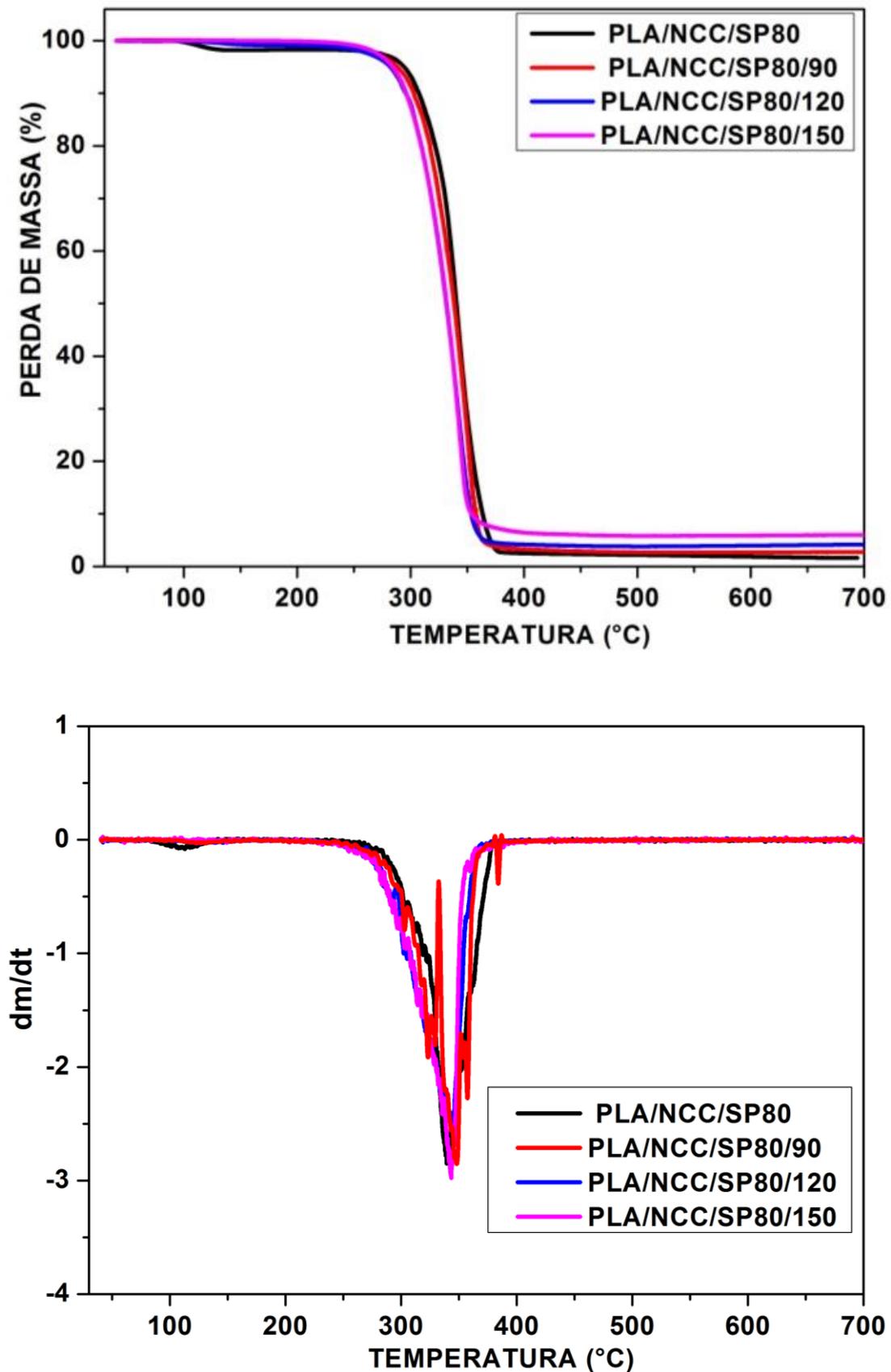


Figura 40 – Curvas Termogravimétricas e termogramas das derivadas das degradações do PLA/NCC/TW20.

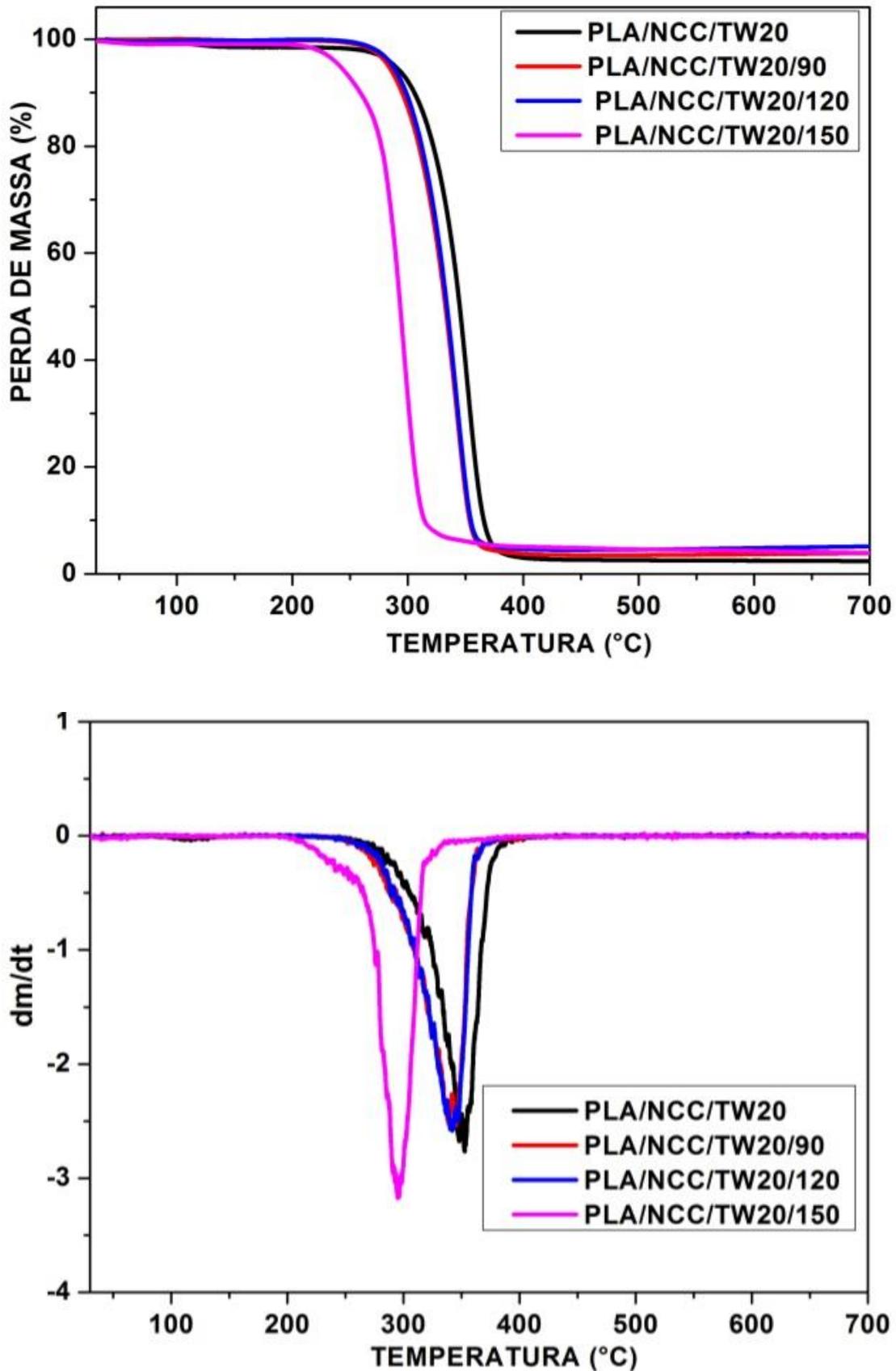
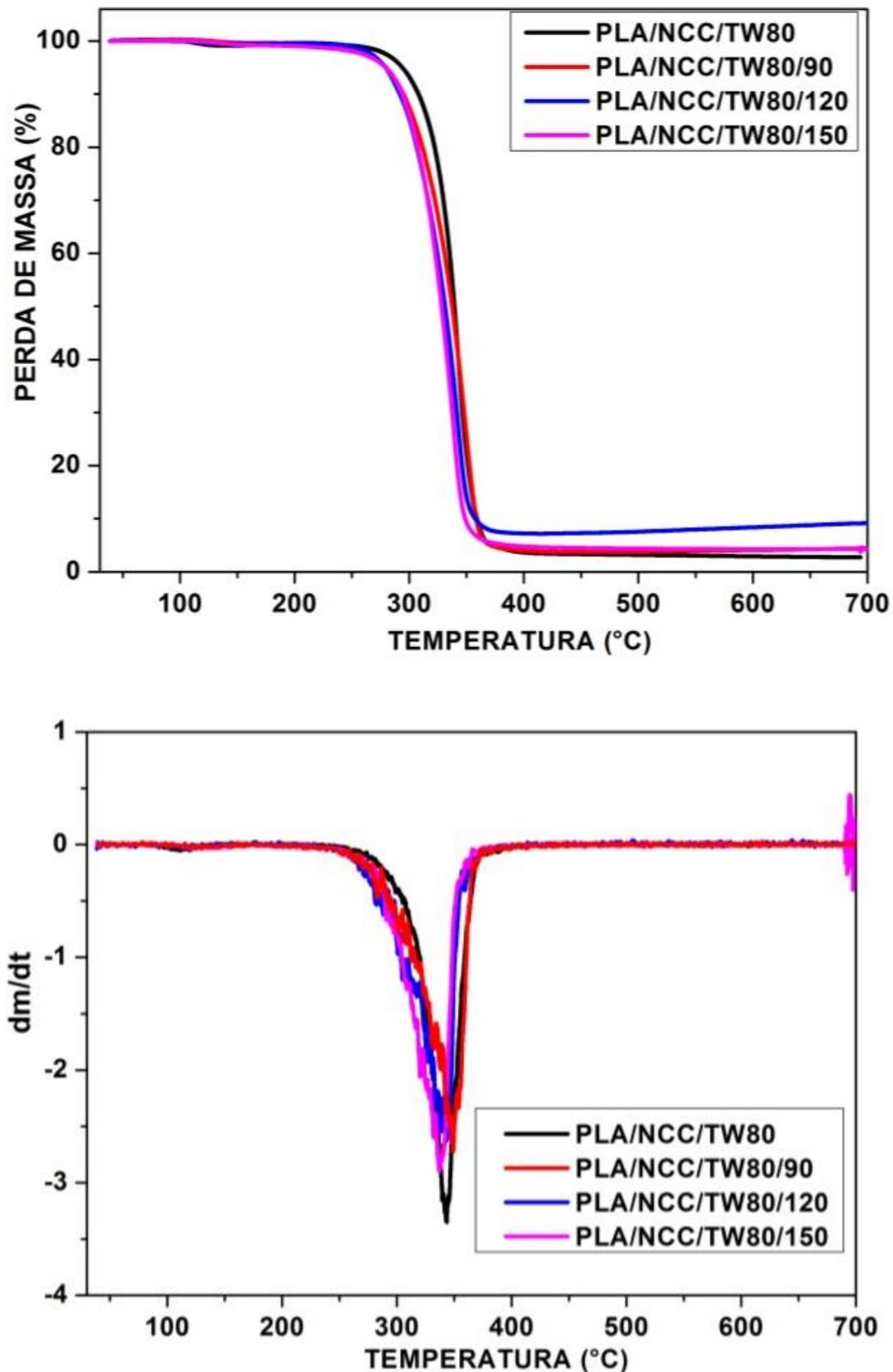


Figura 41 – Curvas Termogravimétricas e termogramas das derivadas das degradações do PLA/NCC/TW80.



A Tabela 12 apresenta os valores das temperaturas de início de degradação ( $T_{onset}$ ) e da temperatura de máxima taxa de decomposição ( $T_{máx}$ ).

Tabela 12 - Temperaturas de início de degradação ( $T_{onset}$ ) e de máxima taxa de decomposição ( $T_{máx}$ ) da degradação do PLA e dos compósitos nos tempos 0, 90, 120 e 150.

Tempo (dias)	Temperatura (°C)											
	PLA		PLA/NCC		PLA/NCC/SP20		PLA/NCC/SP80		PLA/NCC/TW20		PLA/NCC/TW80	
	$T_{onset}$	$T_{max}$	$T_{onset}$	$T_{max}$	$T_{onset}$	$T_{max}$	$T_{onset}$	$T_{max}$	$T_{onset}$	$T_{max}$	$T_{onset}$	$T_{max}$
<b>0</b>	327	359	323	354	336	359	313	345	311	367	312	343
<b>90</b>	317	357	320	348	292	344	304	348	296	355	294	349
<b>120</b>	312	358	314	346	293	341	298	345	296	357	289	343
<b>150</b>	311	358	310	347	256	327	297	343	268	313	285	338

Comparando os valores da temperatura de degradação do PLA e PLA/NCC, observa-se que a adição dos NCC não alterou significativamente a temperatura de degradação do PLA no início da biodegradação, colaborando com análise visual (Figura 34, pag. 96). No entanto, a adição dos surfactantes alterou a temperatura de degradação do PLA, conforme observado por Arrieta et al. (2014c). No presente estudo, a diferença mais acentuada em relação à  $T_{onset}$  do PLA foi para o PLA/NCC/SP20 com um decréscimo de 18% em 150 dias de exposição no solo, colaborando com os resultados anteriores da inspeção visual e a microscopia ótica (Figura 34 e Figura35).

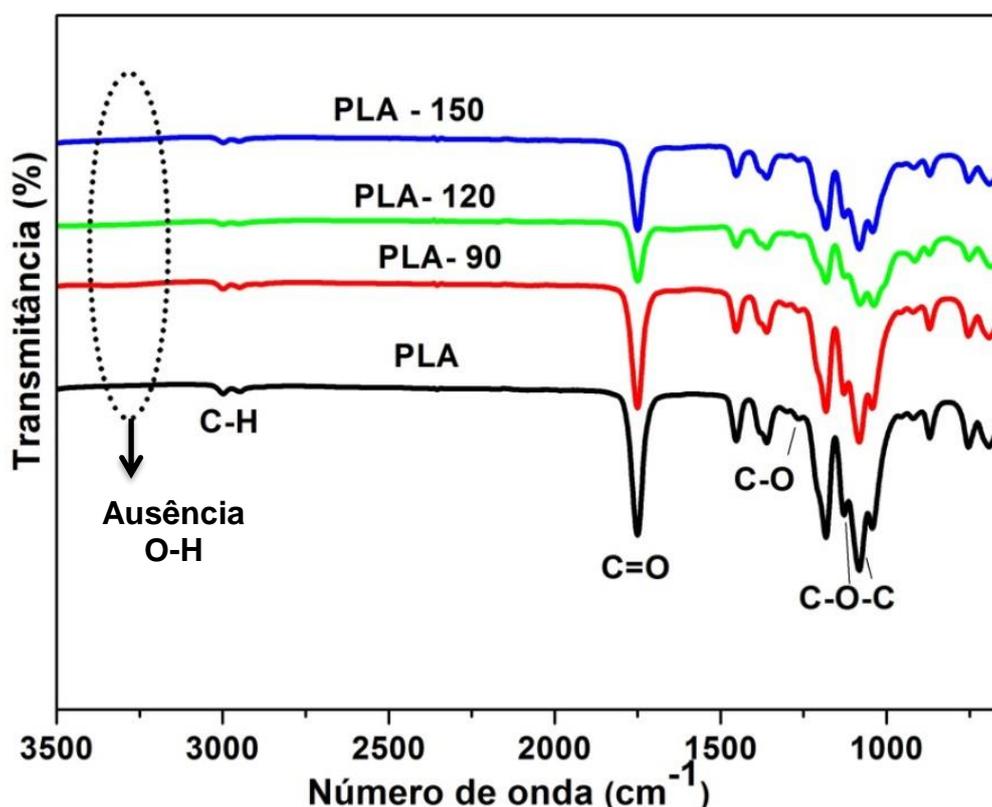
Em seguida o PLA/NCC/TW20, PLA/NCC/TW80 e PLA/NCC/SP80 com um decréscimo de 14, 8 e 5%, respectivamente, em 150 dias de exposição comparando  $T_{onset}$  do PLA (Tabela 12). Desse modo, conclui-se que a adição do surfactante reduz o tempo de degradação do PLA exposto em solo de jardim.

#### 4.4.6 Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi usada para avaliar as modificações químicas que ocorrem na superfície dos filmes. Os espectros de todos os filmes antes e após ensaio de biodegradação em solo são semelhantes e não apresentaram deslocamento de bandas características ou formação de novas bandas (Figura 42) conforme citado por Rudnik et al. (2011), Arrieta et al. (2014b), os demais espectros estão no Apêndice B.

As três fortes bandas de absorções características do PLA são devidas as vibrações do grupo C-CO-O-C (DRUMON; WANG; MOTHÉ 2004; LV et al., 2017) e estão apresentadas na Figura 42.

Figura 42 – Espectros de FTIR do PLA nos tempos 0,90,120 e 150 dias.



Estas três bandas são: a banda de deformação axial da ligação do C=O (carbonila) em  $1748\text{ cm}^{-1}$ , a banda de deformação axial da ligação do C-O em  $1267\text{ cm}^{-1}$  e em  $1081$  e  $1130\text{ cm}^{-1}$  a deformação axial assimétrica C-O-C. Pode-se observar que apresenta também as bandas  $2998$  e  $2949\text{ cm}^{-1}$  do C-H da

deformação axial assimétrica e simétrica, essas bandas geralmente não fornecem informações significativas por aparecerem em quase todas as estruturas de compostos orgânicos. Observa-se a inexistência de uma banda intensa na região 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  (deformação da ligação O-H) sendo um possível indicativo da ausência de subprodutos de hidrólise do PLA (DRUMON; WANG; MOTHE, 2004).

A intensidade da absorvância a 1749  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao grupo carbonila (C=O), houve diferença quando os filmes foram enterrados no solo de jardim, semelhante ao ocorrido na literatura (RUDNIK et al., 2011; LV et al., 2017), que relata a diminuição da intensidade da banda da carbonila com o tempo de compostagem, retratando que a degradação do PLA ocorreu no grupo éster nas cadeias longas e relata que a hidrólise é lenta para o PLA. Foi observado também que as demais bandas características do PLA diminuem com o tempo de compostagem (Figura 42).

Decorrido os períodos de 90, 120 e 150 dias das amostras enterradas no solo, o índice de carbonila foi calculado e apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 – Índice de carbonila nos diferentes tempos de degradação no solo de jardim.

<b>Tempo de degradação (dias)</b>	<b>PLA (°C)</b>	<b>PLA/NCC (°C)</b>	<b>PLA/NCC/SP20 (°C)</b>	<b>PLA/NCC/SP80 (°C)</b>	<b>PLA/NCC/TW20 (°C)</b>	<b>PLA/NCC/TW80 (°C)</b>
<b>0</b>	3,62	3,48	3,24	3,28	3,22	3,32
<b>90</b>	3,08	2,60	3,20	2,51	3,15	2,76
<b>120</b>	2,51	3,14	3,34	2,70	2,78	3,43
<b>150</b>	2,82	3,25	3,17	2,82	2,66	2,93

Observar-se que os índices de grupos carboxílicos terminais para todas as amostras, apresentaram diminuição desse grupo funcional no decorrer do tempo de degradação. Essa mudança ocorrida na intensidade das bandas da carbonila é ocasionada por produção de enzimas hidrolítica extracelulares produzidas por bactérias e fungos presentes na microbiota do solo.

## 2º PARTE

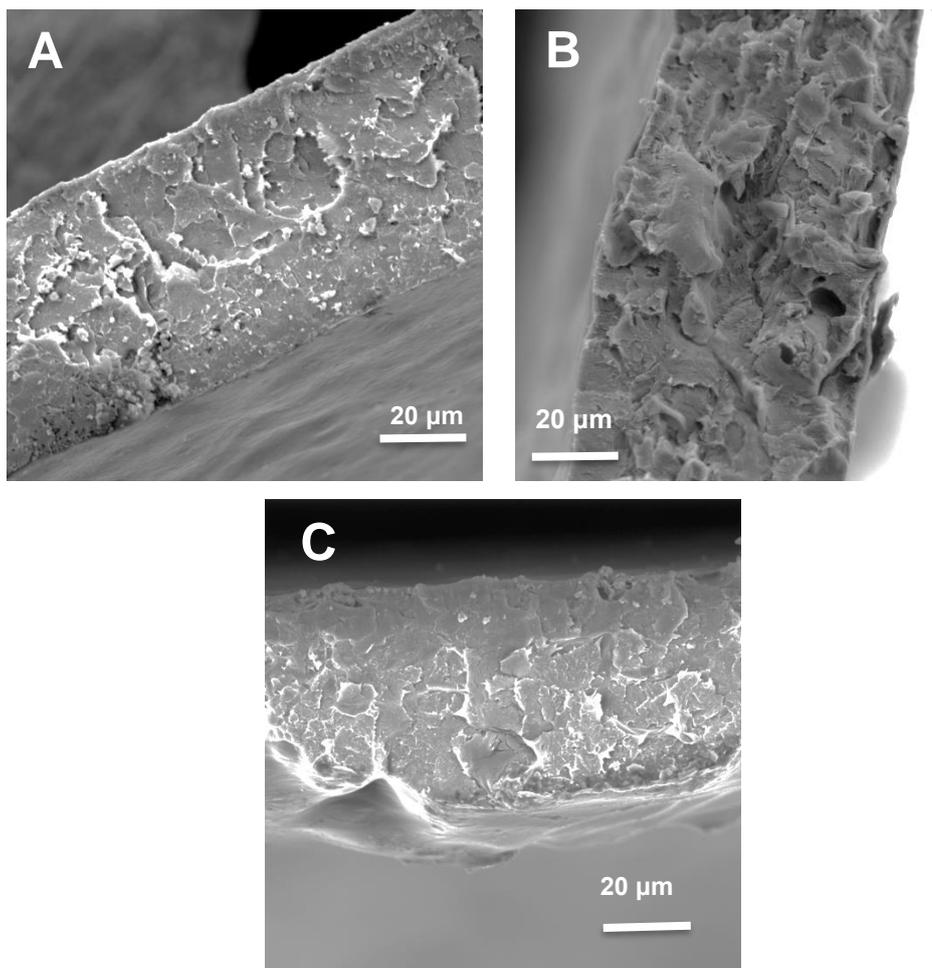
### 4.5 COMPÓSITOS PLA/NCC/S-S COM E SEM PERÓXIDO DE DICUMILA

#### 4.5.1 Morfologia da superfície de fratura dos compósitos por MEV-FEG

As micrografias da superfície de fratura do PLA-s e dos compósitos de PLA/NCC/S-s (surfactante utilizado nessa etapa foi SP20) com e sem DCP estão apresentadas nas Figuras 43, 44 e 45.

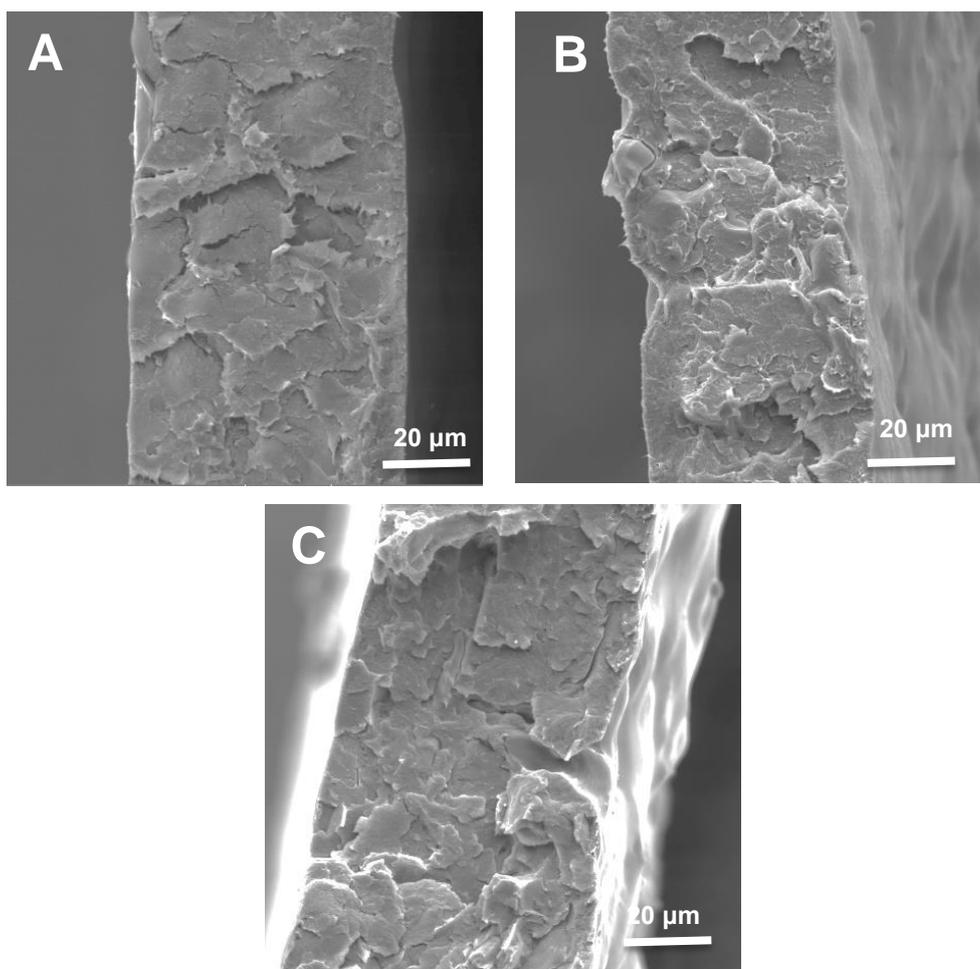
Na Figura 43 que estão apresentadas as micrografias das amostras PLA-s, PLA/NCC-s e PLA/NCC/DCP-s. A morfologia da superfície da fratura do PLA-s (Figura 43A) é semelhante à apresentada por Haafiz et al. (2013; 2015; 2016). Observa-se que a morfologia das superfícies de fraturas da Figura 43A em relação àquela da Figura 43B é totalmente diferente.

Figura 43– Micrografias de MEV-FEG das amostras PLA-s (A), PLA/NCC-s (B) e PLA/NCC/DCP-s (C) com aumento de 2.5 kx.



A imagem da Figura 43B apresenta uma superfície mais rugosa característica da dispersão dos NCC na matriz do PLA parecido aos observados por Hossain et al. (2012), indicando a fraca adesão interfacial entre a matriz do PLA e os NCC. Por outro lado, a imagem da Figura 43C comprova que a adição do peróxido de dicumila (DCP), ajudou na interação do NCC com a matriz do PLA, apresentando uma superfície de fratura mais homogênea e mais lisa, apresentando uma melhor interação entre a matriz e a fase dispersa. Provavelmente, o DCP reagiu com as unidades da celulose, formando reações de enxerto na superfície da celulose (MALUNKA; LUYT; KRUMP, 2006). Além disso, reações de ramificações e/ou reticulações também podem ter ocorrido na matriz do PLA (MALUNKA; LUYT; KRUMP, 2006).

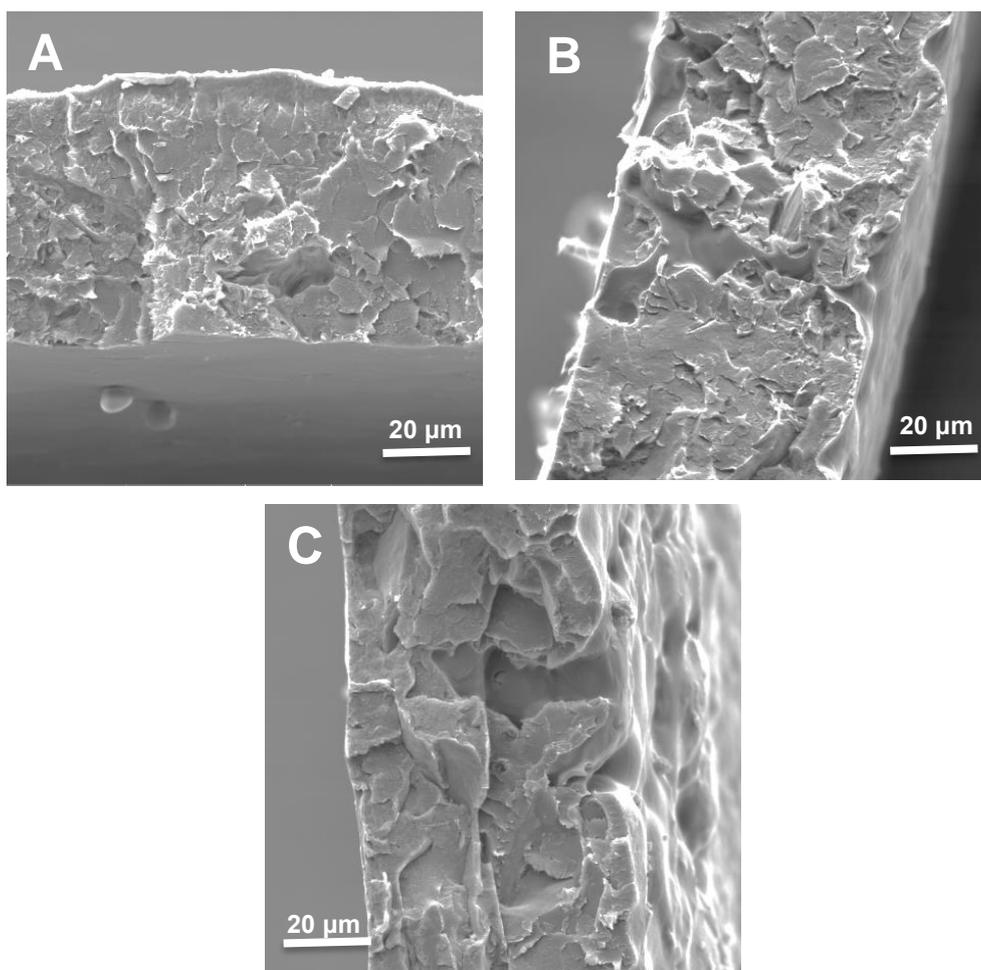
Figura 44 – Micrografias de MEV das amostras PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>/DCP-s (A), PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>/DCP-s (B) e PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>/DCP-s (C) com aumento de 2.5kx.



As imagens da Figura 44A apresentam os compósitos PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>/DCP-s, PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>/DCP-s e PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>/DCP-s, respectivamente, contendo DCP e diferentes concentrações de surfactante SP20 (Tabela 2). Como se observa, no geral, as micrografias da Figura 44, apresentam características semelhantes às da Figura 43C (PLA/NCC/DCP-s), observando uma superfície mais uniforme comparada com a Figura 43B (PLA/NCC-s) mostrando assim uma melhor interação da matriz/NCC.

Nas micrografias da superfície de fratura da Figura 45A-C estão apresentados os compósitos PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>-s, PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>-s e PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>-s, respectivamente, sem DCP e com diferentes concentrações de surfactante SP20 (Tabela 2).

Figura 45 – Micrografias de MEV das amostras PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>-s (A), PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>-s (B) e PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>-s (C) com aumento de 2.5kx.



Como dito anteriormente, as imagens da Figura 45 apresentam uma maior rugosidade e irregularidade que as imagens da Figura 44. Por outro lado, comparando com a Figura 43B, o NCC tratado com surfactantes favoreceu a adesão interfacial com a matriz do PLA por apresentar uma relativa melhora na regularidade de sua superfície de fratura.

Comparando as imagens da Figura 44 com as imagens da Figura 45 observa-se que as imagens da figura 44 apresenta uma superfície com menos imperfeições e rugosidade. Essa característica indica que o peróxido orgânico, provavelmente, favoreceu a interação do NCC/S com a matriz do PLA.

#### 4.5.2 Termogravimetria (TG)

Para investigar o desempenho térmico do PLA, compósitos e misturas preparadas por solução, análises de termogravimetria (TG) foram realizadas. Conforme apresentado na Figura 46 (PLA-s, PLA/NCC-s e PLA/DCP-s), Figura 47 (PLA/NCC/DCP-s, PLA/NCC/S/DCP-s e PLA/NCC/S-s) e Figura 48 (PLA/S/DCP-s e PLA/S-s), todas as amostras, apresentaram uma mesma tendência e, praticamente, não obtiveram diferença no comportamento de degradação térmica. As respectivas derivadas estão apresentadas no Apêndice C. Todas as amostras obtiveram um único pico de degradação. Diferentemente do perfil da Figura 30 (pagina 84) que apresentou dois estágios de degradação para o PLA preparado por solução sem aquecimento, já o perfil apresentado na Figura 46 mostra um único estágio de degradação entre 270 a 336°C. Provavelmente, o aquecimento na solubilização dos pellets e o tratamento térmico no filme do PLA-s, preparado por solução promoveu a perda de água e os voláteis, como observado no primeiro estágio de degradação da curva termogravimétrica da Figura 30.

Figura 46 – Curva Termogravimétrica do (A) PLA-s, PLA/NCC-s, PLA/DCP-s e (B) uma ampliação da Figura A na faixa de temperatura de 150 a 400°C.

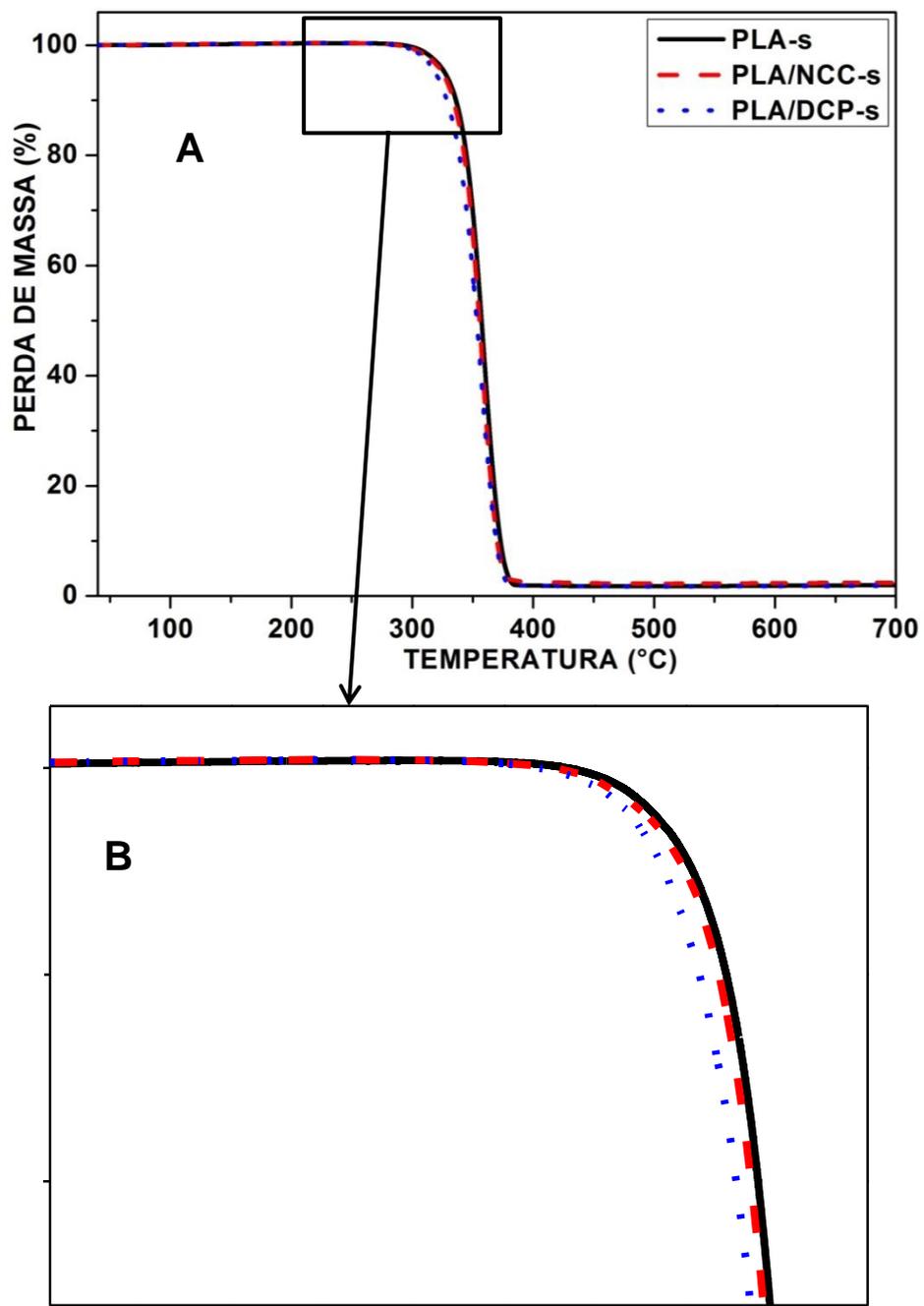


Figura 47 – Curva Termogravimétrica dos compósitos (A) PLA/NCC/DCP-s, PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>/DCP-s, PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>/DCP-s, PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>/DCP-s, PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>-s, PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>-s e PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>-s e (B) uma ampliação da Figura A na faixa de temperatura de 150 a 350°C.

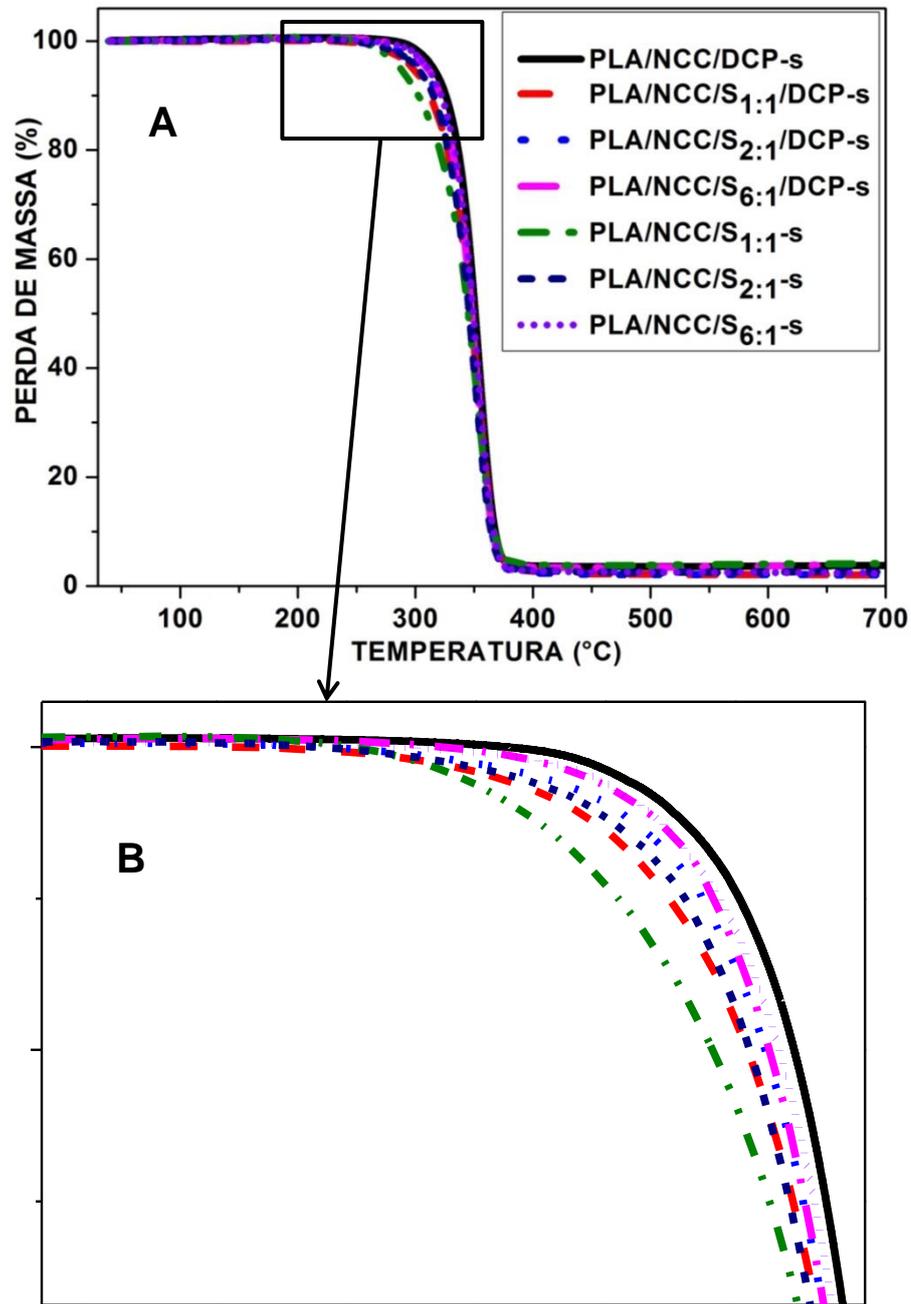
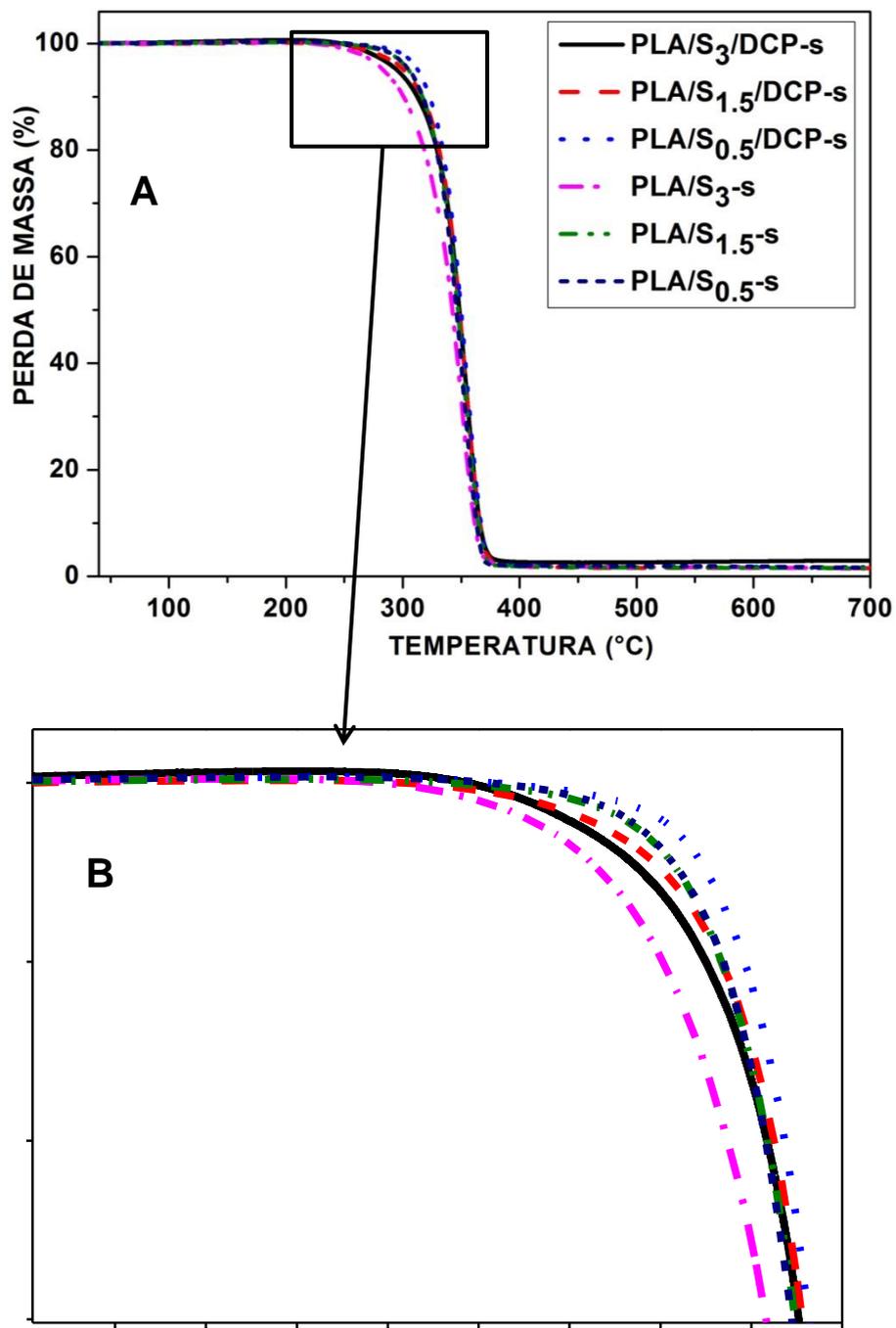


Figura 48 – Curva Termogravimétrica das misturas PLA/S<sub>3</sub>/DCP-s, PLA/S<sub>1.5</sub>/DCP-s, PLA/S<sub>0.5</sub>/DCP-s, PLA/S<sub>3</sub>-s, PLA/S<sub>1.5</sub>-s e PLA/S<sub>0.5</sub>-s e (B) uma ampliação da Figura A na faixa de temperatura de 150 a 350°C 150 A 350°C.



Na Tabela 14 estão expostas as temperaturas de  $T_{onset}$ ,  $T_{endset}$ , temperatura máxima taxa de degradação e percentual residual.

Tabela 14 - Parâmetros termogravimétricos do PLA-s, compósitos e misturas.

<b>Amostras</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{endset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{max}</math> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
<b>PLA-s</b>	336	379	362	2
<b>PLA/NCC-s</b>	336	375	359	2
<b>PLA/DCP-s</b>	332	375	357	2
<b>COMPÓSITOS</b>				
<b>PLA/NCC/DCP-s</b>	329	371	354	4
<b>PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>/ DCP-s</b>	312	371	353	2
<b>PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>/ DCP-s</b>	318	371	353	2
<b>PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>/ DCP-s</b>	320	370	353	4
<b>PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>-s</b>	299	371	353	4
<b>PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>-s</b>	313	371	353	3
<b>PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>-s</b>	323	372	353	2
<b>MISTURAS</b>				
<b>PLA/S<sub>3</sub>/DCP-s</b>	312	371	353	3
<b>PLA/S<sub>1.5</sub>/DCP-s</b>	318	371	353	2
<b>PLA/S<sub>0.5</sub>/DCP-s</b>	323	371	353	2
<b>PLA/S<sub>3</sub>-s</b>	305	369	351	2
<b>PLA/S<sub>1.5</sub>-s</b>	316	370	353	2
<b>PLA/S<sub>0.5</sub>-s</b>	318	369	353	2

A temperatura de início de degradação ( $T_{onset}$ ) do PLA-s está em torno de 336°C, conforme também constatado por Arrieta et al. (2015b). Avaliando as amostras PLA/NCC-s, PLA/DCP-s e PLA/NCC/DCP-s (Tabela 14), observa-se que a  $T_{onset}$  de todas diminuíram em relação PLA-s. A maior redução de 7° foi observada para o PLA/NCC/DCP-s. A adição do peróxido de dicumila não foi

suficiente para melhorar a estabilidade térmica do PLA concordando com trabalhos publicados anteriormente (MA et al., 2014; AHMAD; LUYT, 2012a).

Pode-se observar nos gráficos das Figuras 43 a 44 e comprovado na Tabela 14, que as amostras dos compósitos e misturas com e sem peróxido obtiveram uma diminuição nas temperaturas de degradação em relação à amostra de PLA-s. No entanto, se mostraram estáveis para processamento e dentro da temperatura de processamento recomendado para PLA que é de 200°C.

O compósito PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>-s não teve comportamento semelhante ao compósito PLA/NCC/S<sub>1:1</sub> apresentado na Figura 30 que conseguiu aumentar a  $T_{onset}$  em relação ao PLA, apresentando as mesmas proporções e diferenciando no preparo da amostra. Já era de se esperar que houvesse uma diminuição devido ao tratamento térmico sofrido.

Para os compósitos e as misturas com e sem peróxido, verifica-se que há um mesmo comportamento de um pequeno acréscimo na  $T_{onset}$  com a redução do teor de surfactante.

Nos compósitos com DCP (PLA/NCC/S/DCP-s) obteve-se um aumento em  $T_{onset}$  para as duas primeiras proporções de NCC/S (1:1 e 2:1) e uma diminuição de 3°C para a proporção de NCC/S (6:1) em relação aos compósitos sem peróxido (PLA/NCC/S-s). Neste caso uma redução maior da concentração do surfactante não induziu a um aumento da temperatura de início de degradação.

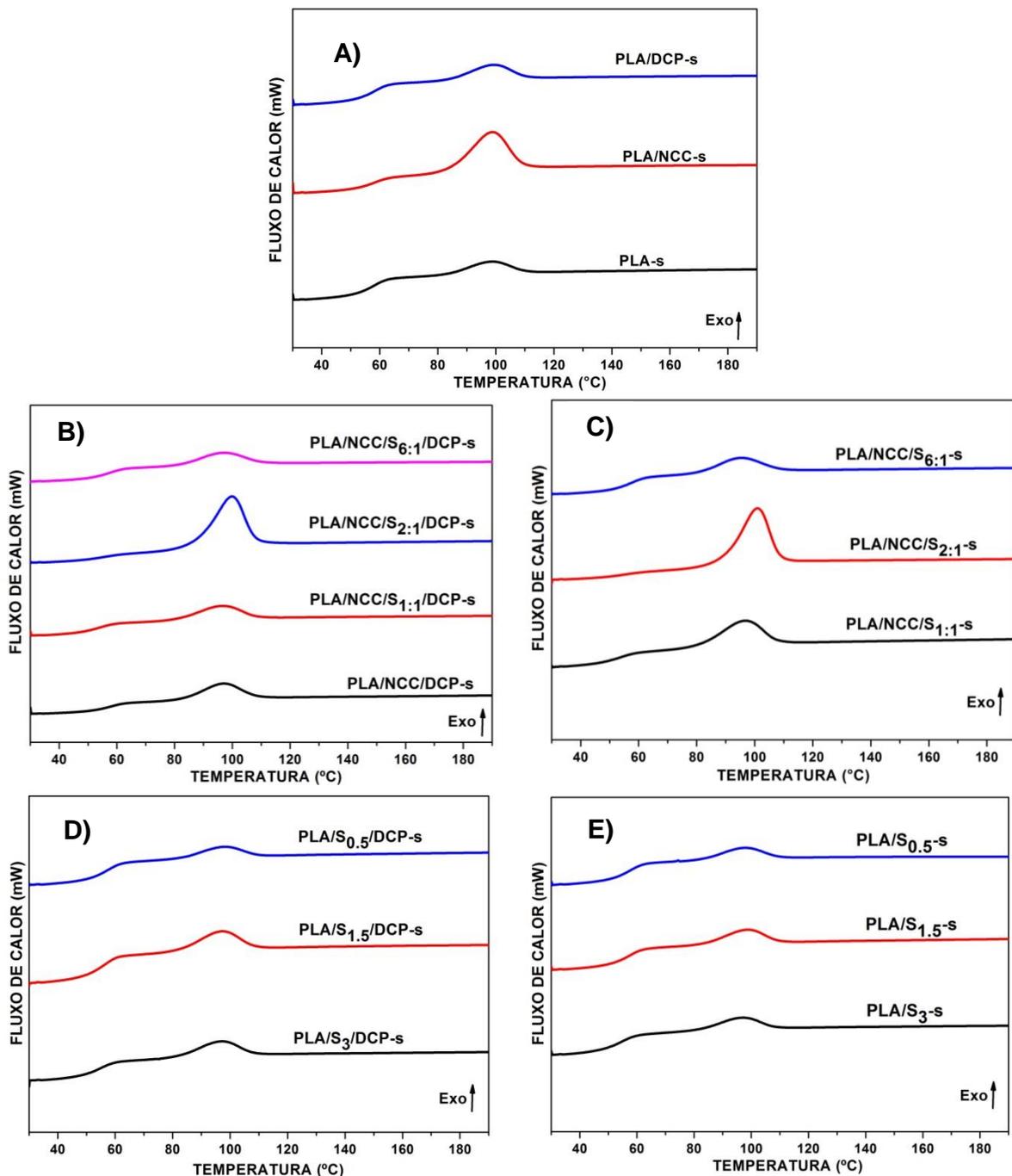
Já as misturas com o peróxido (PLA/S/DCP-s) apresentaram maior estabilidade térmica em relação às misturas sem peróxido (PLA/S-s) em todas as concentrações de surfactantes. Comprovando que o peróxido interagiu com PLA e compensou a redução de  $T_{onset}$  do PLA com a adição do surfactante.

As temperaturas do final da decomposição ( $T_{endset}$ ) e as temperaturas de máxima taxa de decomposição ( $T_{max}$ ) de todas as amostras diminuíram em relação ao PLA-s. Logo, apresentaram um mesmo comportamento de diminuição que se observou na  $T_{onset}$ . Observa-se que os compósitos e as misturas com e sem peróxido ficaram na faixa de 369 a 372°C para a  $T_{endset}$  e na faixa de 351 a 354°C na  $T_{max}$ . Os teores de resíduos ficaram na sua maioria entorno de 2% de resíduo, igual ao do PLA-s.

### 4.5.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

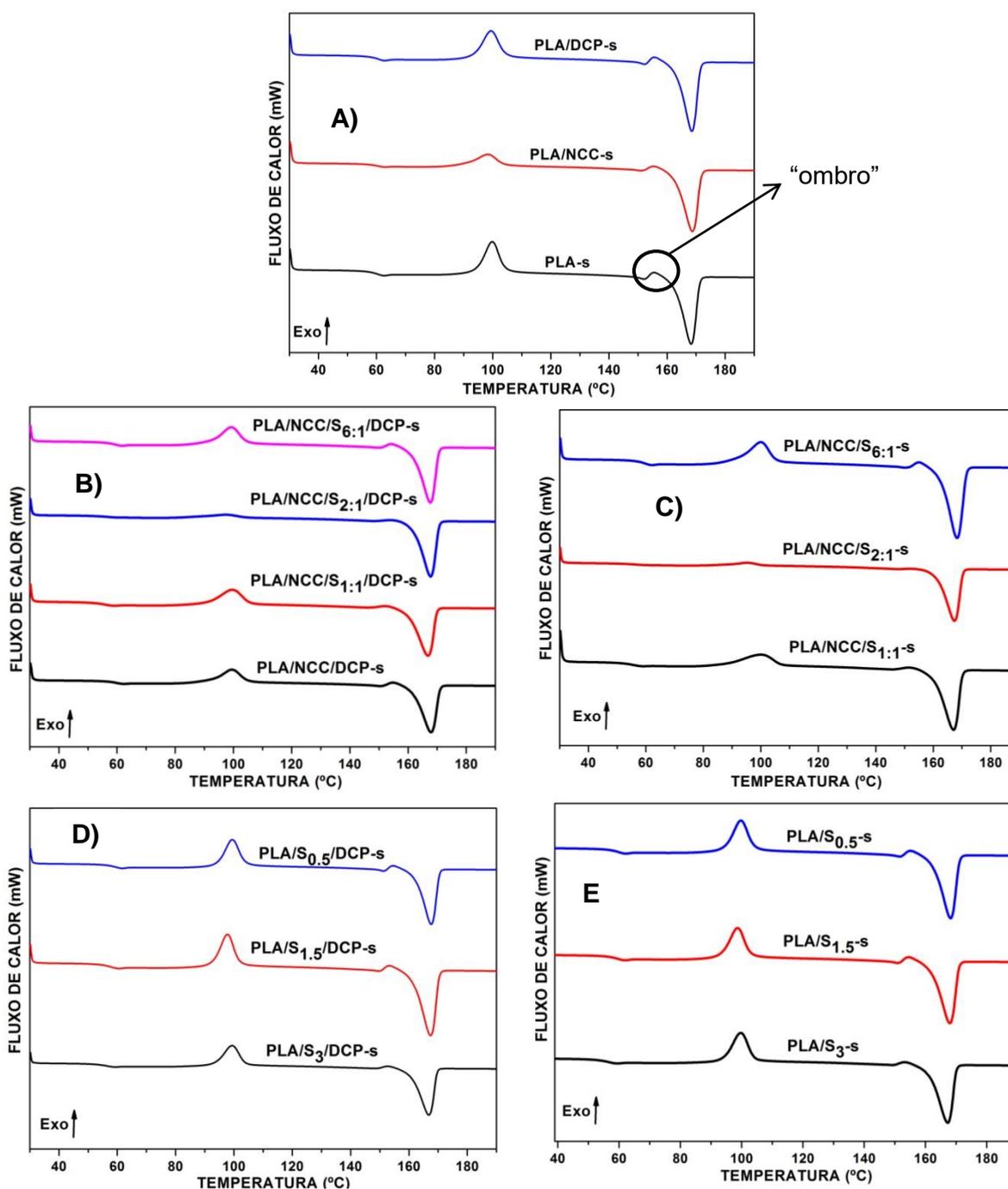
Nas Figuras 49 e 50 estão expostas as curvas térmicas do resfriamento e do segundo aquecimento, respectivamente, do PLA-s, compósitos (PLA/NCC/S-s) e misturas (PLA/S-s) com e sem peróxido preparadas por solução.

Figura 49 – Curva térmica de DSC da cristalização a partir do fundido de PLA, compósitos e misturas preparados por solução.



Analisando-se a Figura 49 verifica-se que praticamente em todas as amostras a cristalização a partir do fundido ( $T_c$ ) é incompleta e no reaquecimento (Figura 50), se completa a cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) antes da fusão a 150-170 °C. Esse comportamento é diferente para as amostras PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>/DCP-s e PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>-s (Figura 49B-C), respectivamente, as quais tiveram sua cristalização praticamente completa a partir do fundido ( $T_c$ ).

Figura 50 – Curva térmica de DSC do segundo aquecimento do PLA, misturas e compósitos preparados por solução.



Na Figura 50 pode-se notar que aparece um “ombro” exotérmico, que acontece após cristalização a frio. De acordo com Zhang et al. (2005) esse evento térmico pode ser atribuído à transição de fase sólida entre uma fase  $\beta$  formada durante a cristalização a frio para uma fase  $\alpha$ , mais estável. Este fenômeno ocorreu para todas as amostras, exceto para PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>/ DCP-s e PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>-s.

Os valores da Tabela 15 indicam que cristalização no resfriamento ( $X_c$ ) para as amostras PLA-s e PLA/NCC-s praticamente se mantiveram iguais, ocorreu uma redução de 21% para PLA/DCP-s em relação PLA-s concordando com o resultado reportado por Ahmad e Luyt (2012a). Essa redução na quantidade de fase cristalina se deve ao efeito da reticulação da matriz de PLA pelo DCP. Quando se compara o grau de cristalinidade do PLA-s com os compósitos com e sem peróxido observa-se que as amostras PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>/DCP-s e PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>-s favoreceram a cristalização a partir do fundido aumentando o grau de cristalinidade dessas amostras em 42% e 21%, respectivamente. De acordo com Fortunati et al. (2012a) e Arrieta et al. (2014a) a presença do surfactante na superfície de nanocristais favorece a nucleação dos cristais no resfriamento. Já PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>/DCP-s e PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>-s reduziram em torno de 17%. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos demais compósitos manteve-se semelhante ao PLA-s. Observando-se as misturas de PLA/S/DCP-s e PLA/S-s preparadas por solução, todas reduziram sua cristalinidade em comparação com PLA-s tendo uma redução em torno de 29%.

Comparando o resultado do PLA (Tabela 10) com PLA-s (Tabela 15) esses resultados tem uma mesma tendência de menor cristalização no resfriamento e maior no reaquecimento. Além disso, observou-se que o processo de obtenção dos filmes com aquecimento e tratamento térmico, realizado nessa segunda parte, favoreceu ainda mais o processo de nucleação, aumentando assim os graus de cristalinidades na  $\Delta H_c$  e  $\Delta H_{cc}$ .

Os valores da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), da cristalização na fusão ( $X_m$ ) e a da cristalização geral do segundo aquecimento ( $X\%$ ) estão apresentados no Apêndice D.

Tabela 15 - Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização no resfriamento ( $T_c$ ) e no reaquecimento ( $T_{cc}$ ), grau de cristalização no resfriamento ( $X_c$ ) e no reaquecimento ( $X_{cc}$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ) do PLA-s, seus compósitos e misturas com e sem peróxido, preparados por solução.

Amostras	Resfriamento				Reaquecimento			
	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$X_c$ (%)	$T_m$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$X_{cc}$ (%)
<b>PLA-s</b>	57	97	22,2	24	168	100	38,3	41
<b>PLA/NCC-s</b>	58	99	22,9	25	169	98	17,2	19
<b>PLA/DCP-s</b>	58	98	17,5	19	169	99	27,4	30
<b>COMPÓSITOS</b>								
<b>PLA/NCC/DCP-s</b>	57	96	21,0	23	168	100	22,8	25
<b>PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>/ DCP-s</b>	52	96	20,6	22	167	100	24,9	27
<b>PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>/ DCP-s</b>	54	100	31,3	34	168	98	6,9	8
<b>PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>/ DCP-s</b>	56	96	19,8	21	168	99	24,0	26
<b>PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>-s</b>	52	96	23,2	25	167	100	19,1	21
<b>PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>-s</b>	53	101	27,1	29	167	95	3,9	4
<b>PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>-s</b>	57	94	18,5	20	168	100	24,3	26
<b>MISTURAS</b>								
<b>PLA/S<sub>3</sub>/DCP-s</b>	53	96	16,1	17	167	99	22,2	24
<b>PLA/S<sub>1,5</sub>/DCP-s</b>	55	97	18,9	20	167	98	28,3	30
<b>PLA/S<sub>0,5</sub>/DCP-s</b>	57	97	15,9	17	168	99	30,0	32
<b>PLA/S<sub>3</sub>-s</b>	53	96	16,6	18	167	100	27,7	30
<b>PLA/S<sub>1,5</sub>-s</b>	56	98	17,2	19	168	99	27,9	30
<b>PLA/S<sub>0,5</sub>-s</b>	57	97	16,5	18	168	100	28,5	31

Em relação à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), PLA-s, PLA/NCC-s, PLA/DCP-s e PLA/NCC/DCP-s mantiveram a mesma temperatura por volta de  $57^\circ\text{C}$ . Esta temperatura está de acordo com a  $T_g$  do PLA apresentada por Aldana *et al.*, (2014). Analisando os compósitos em comparação com PLA-s houve uma redução de 9% ( $5^\circ\text{C}$ ) na  $T_g$  para PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>/ DCP-s, PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>/ DCP-s, PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>-s e PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>-s. E sem alteração para os compósitos PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>/DCP-s e PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>-s, provavelmente o menor proporção do surfactante não afetou a  $T_g$  dessas amostras com e sem peróxido.

Já para as misturas PLA/S/DCP-s e PLA/S-s (com diferentes concentrações de surfactantes) praticamente manteve-se as temperaturas de transição vítrea, obtendo-se uma redução de 7% para as amostras PLA/S<sub>3</sub>/DCP-s e PLA/S<sub>3</sub>-s, respectivamente, observa-se que o aumento do teor de surfactante reduziu a  $T_g$  em todas as amostras. Estes resultados devem ser levados em conta uma vez que todos os filmes foram formados por agitação e aquecimento, seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$  e passaram por um tratamento térmico a  $140^\circ\text{C}$ , assim diferenciando dos resultados obtidos no item 4.3.3.

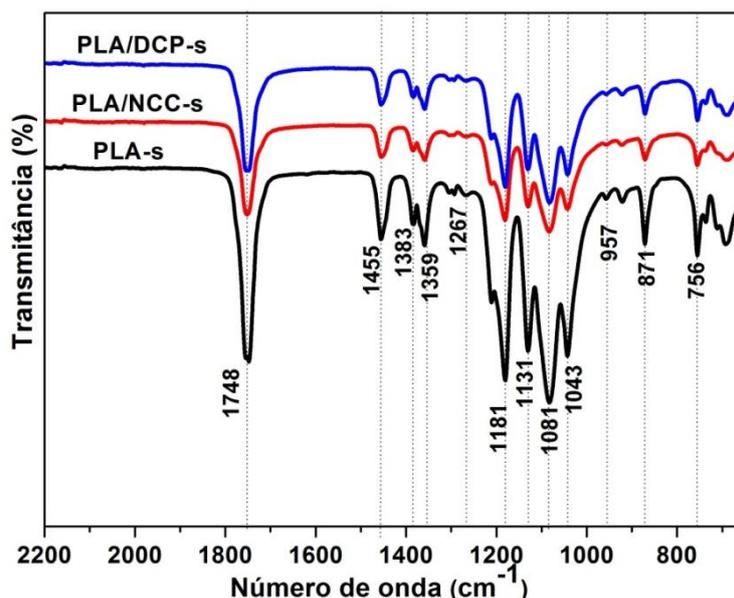
#### 4.5.4 Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Aqui estão apresentados espectros de FTIR das seguintes formulações PLA-s, PLA/NCC-s e PLA/DCP-s e os demais espectros das amostras estão no apêndice E, por não apresentar diferenças entre seus espectros.

As Figuras 51 e 53 contêm os espectros de FTIR nas amostras PLA-s, PLA/NCC-s e PLA/DCP-s. O espectro de FTIR foi dividido em duas partes para melhor visualizar as bandas de absorção e suas marcas indicadoras. A primeira parte do espectro mostra as bandas de absorção de 650 a  $2200\text{ cm}^{-1}$  e a segunda parte, as bandas de absorção de 2500 a  $3100\text{ cm}^{-1}$

Por questão de semelhança, as indicações com os números de ondas só foram colocadas na formulação PLA-s, posto que todas as bandas se repetem nas três formulações e nos mesmos números de onda, praticamente sem variação. Serão apresentados os grupos presentes nas bandas de absorção característicos da cadeia do PLA (Figura 51).

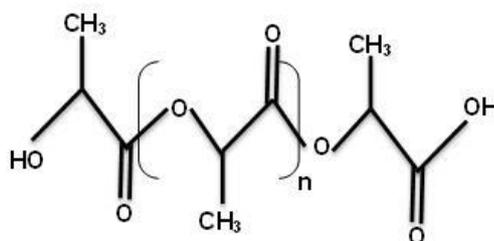
Figura 51 – Espectros de FTIR do PLA-s, PLA/NCC-s e PLA/DCP-s na região de 2200 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .



A Figura 51 revela bandas de absorção importantes, é bom ressaltar que números de onda abaixo da banda  $957 \text{ cm}^{-1}$  a interpretação é difícil e muitas vezes não se consegue estabelecer uma relação deles com deformações sofridas (LARKIN, 2011).

Segundo Haque et al. (2017), bandas de absorção presentes em  $756$  e  $871 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas à deformação axial das ligações C-C, sendo, respectivamente, uma da fase amorfa e outra da fase cristalina. Essas bandas são relatadas também em Jahari et al., (2016) e Haafiz et al., (2015). Já a banda situado em  $957 \text{ cm}^{-1}$  está relacionado à deformação axial da ligação do grupo C- $\text{CH}_3$  (HAQUE et al., 2017) presente no PLA, cuja estrutura encontra-se na Figura 52.

Figura 52 – Estrutura do Poli (ácido lático).



A banda de absorção presente em  $1043 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada à terminação da cadeia do PLA, estando relacionada á deformação axial do grupo C-CHO (LIU; ZHANG; ZHOU, 2013). Por sua vez, as bandas de absorção existentes em  $1081$  e  $1130 \text{ cm}^{-1}$  correspondem à deformação

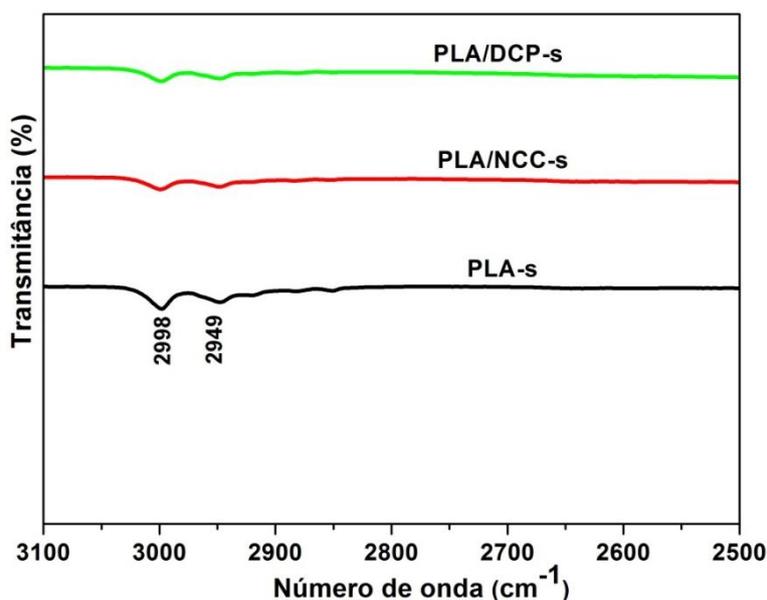
assimétrica axial do conjunto C-O-C presente no éster (LIU; ZHANG; ZHOU, 2013; HAQUE et al., 2017).

A banda de absorção em  $1181\text{ cm}^{-1}$  relaciona a uma deformação axial em C-O presente no éster (JOHARI, 2016; YANG et al., 2008). A absorção em  $1267\text{ cm}^{-1}$  (HAQUE et al., 2017) também é referente a uma ligação de um éster, sendo uma deformação axial da ligação C-O. Por outro lado, as bandas em  $1383$  e  $1359\text{ cm}^{-1}$  relacionam-se às ligações C-H em  $\text{CH}_3$  (LIU; ZHANG; ZHOU, 2013; HAQUE et al., 2017). A absorção presente em  $1455\text{ cm}^{-1}$  corresponde também às ligações C-H em  $\text{CH}_3$ , tratando-se de uma deformação angular assimétrica (LIU; ZHANG; ZHOU, 2013; HAAFIZ et al., 2015; HAQUE et al., 2017).

Finalizando com a banda de absorção em  $1748\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a deformação axial da ligação C=O da carbonila (LIU; ZHANG; ZHOU, 2013; HAAFIZ et al., 2015; HAQUE et al., 2017).

Na sequência, a Figura 53, apresenta o espectro de FTIR ampliado da segunda área de interesse. As duas bandas de absorção presentes relacionam-se às deformações axiais dos grupos  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ , sendo que a banda em  $2949\text{ cm}^{-1}$  associada a uma deformação simétrica e a banda em  $2998\text{ cm}^{-1}$  à deformação assimétrica (LIU; ZHANG; ZHOU, 2013; HAAFIZ et al., 2015; HAQUE et al., 2017; LV et al., 2017 ).

Figura 53 – Espectros de FTIR do PLA-s, PLA/NCC-s e PLA/DCP-s na região de  $3100$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$ .



A Tabela 16 mostra as principais absorções relacionadas à amostra PLA-s. Estas absorções e seus respectivos números de onda são verificados em todas as outras formulações estudados (Apêndice E).

Tabela 16 – Principais bandas de absorção e seus modos vibracionais correspondentes do PLA.

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Modo vibracional</b>
756	Deformação axial da ligação C-C (cristalina)
871	Deformação axial da ligação C-C (amorfa)
957	Deformação axial da ligação C-CH <sub>3</sub>
1043	Deformação axial de C-O
1081/1130	Deformação axial assimétrica de C-O (éster éter)
1181	Deformação axial de C-O do éster
1267	Deformação axial de C-O do éster
1359/1383	Deformação angular simétrica de CH <sub>3</sub>
1455	Deformação angular assimétrica de CH <sub>2</sub>
1748	Deformação axial da ligação C=O da carbonila
2949	Deformação axial simétrica de C(sp <sup>3</sup> )-H
2998	Deformação axial assimétrica de C(sp <sup>3</sup> )-H

A Tabela 17 apresenta as principais absorções relacionadas aos NCC encontrada na literatura. Estas absorções estão na mesma região das bandas do PLA que está presente em maior quantidade na formulação do filme, portanto, as bandas características dos NCC provavelmente estão sobrepostas pelo PLA. Os NCC apresentam bandas características em 3340 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento do grupo O-H, esta banda não foi observada nos espectros contendo NCC possivelmente devida a baixa concentração dos NCC. Já a banda em torno de 2908 cm<sup>-1</sup> refere-se ao estiramento do grupo C-H e em 1107 e 1160 cm<sup>-1</sup> ao estiramento do grupo C-O-C referente à estrutura do β-glicose.

Tabela 17 – Principais bandas de absorção e seus modos vibracionais correspondentes ao NCC (DHAR et al., 2016; GONG et al., 2017)

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Modo vibracional</b>
896	Deformação axial da ligação C-O-C
1031	Deformação axial de C-OH
1163	Deformação axial de C-O do éster
1203	Deformação axial de C-O do éster
1319	Deformação angular simétrica de CH <sub>2</sub>
1427	Deformação angular assimétrica de CH <sub>2</sub>
1647	Deformação axial da ligação OH
2908	Deformação axial simétrica de C(sp <sup>3</sup> )-H

De uma forma geral, todas as amostras apresentam mesmo padrão de absorção no FTIR, não sendo possível observar novas bandas de absorção e/ou deslocamento em função da incorporação do NCC, DCP e/ou surfactante. Exibem apenas diferenças nas intensidades de suas bandas nos espectros FTIR na comparação entre as formulações. Por não indicar mudanças nas bandas de absorção e/ou deslocamento, foi necessário utilizar a análise por componentes principais, para comprovar a incorporação do NCC, DCP e surfactante nas formulações, que será apresentada a seguir.

#### 4.5.5 Análise por componentes principais (PCA)

Análise dos componentes principais (PCA) é uma ferramenta constantemente empregada com o propósito de associar as amostras por similaridade estruturais das amostras, pois permite a redução do número de variáveis, eliminação de dados redundantes e facilita a interpretação dos dados (FONSECA; ALMEIDA; VINHAS, 2014; BORRÀS et al., 2014). A PCA é a representação de novos eixos formados a partir da combinação linear das variáveis originais e nelas estão contidas as informações mais relevantes dos dados (HAN et al., 2017).

O objetivo de expor a PCA é identificar padrões ou grupos de amostras que apresentam características equivalentes. Neste trabalho, foi empregada para os dados dos espectros de FTIR, por ser uma excelente ferramenta para análise quantitativa visto que as intensidades de absorção das bandas nos espectros são proporcionais à concentração (BORRÀS et al., 2014).

Nas Figuras 50 a 53, estão retratados os gráficos de *scores* e *loadings* (pesos) para as amostras de PLA-s, compósitos e misturas com e sem peróxido formando grupos distintos em relação a formulação padrão PLA-s.

O gráfico de escores da PC1 x PC2 (Figura 54A) evidenciou a formação de quatro agrupamentos distintos entre as amostras. Neste gráfico, verifica-se a separação na parte superior do gráfico de escores a amostra AM1 e AM3, respectivamente, PLA-s e PLA/NCC-s, e na parte inferior estão os compósitos PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>-s, PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>-s e PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>-s (AM8, AM9 e AM10, respectivamente), ocorrendo separação entre a amostra AM10 que contém uma menor concentração de surfactante (SP20). A separação dos sistemas foi devida às diferenças espectrais da presença dos NCC e do próprio surfactante nos compósitos, pois os dois apresentam hidroxila, justificado pela presença de uma banda larga na região 3000 a 3500 cm<sup>-1</sup> atribuída a deformação axial de hidroxila (Figura 54C).

Figura 54 – Gráfico (A) de scores PC1 versus PC2 dos espectros AM1, AM2, AM8, AM9 e AM10 são respectivamente, PLA-s, PLA/NCC-s, PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>-s, PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>-s e PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>-s, (B) Loading PC1 e (C) Loading PC2.

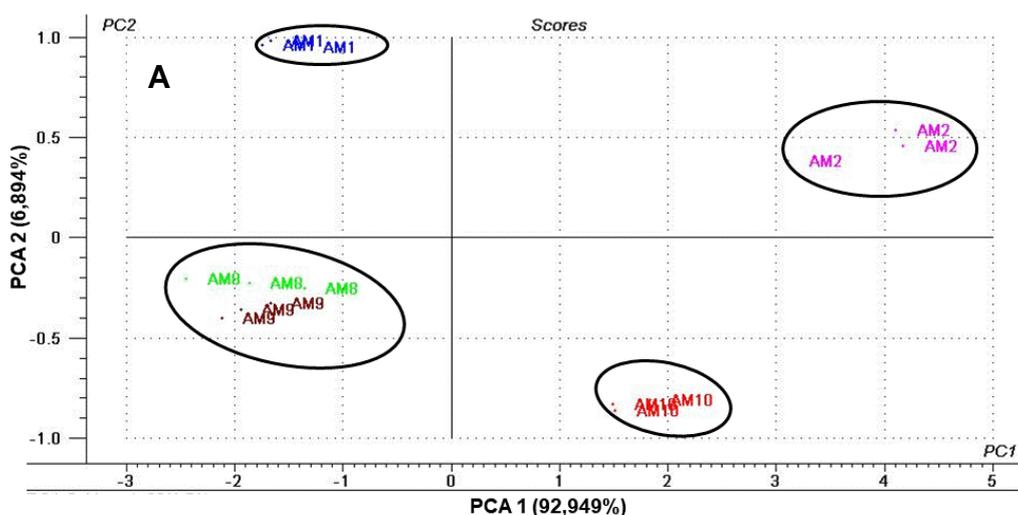
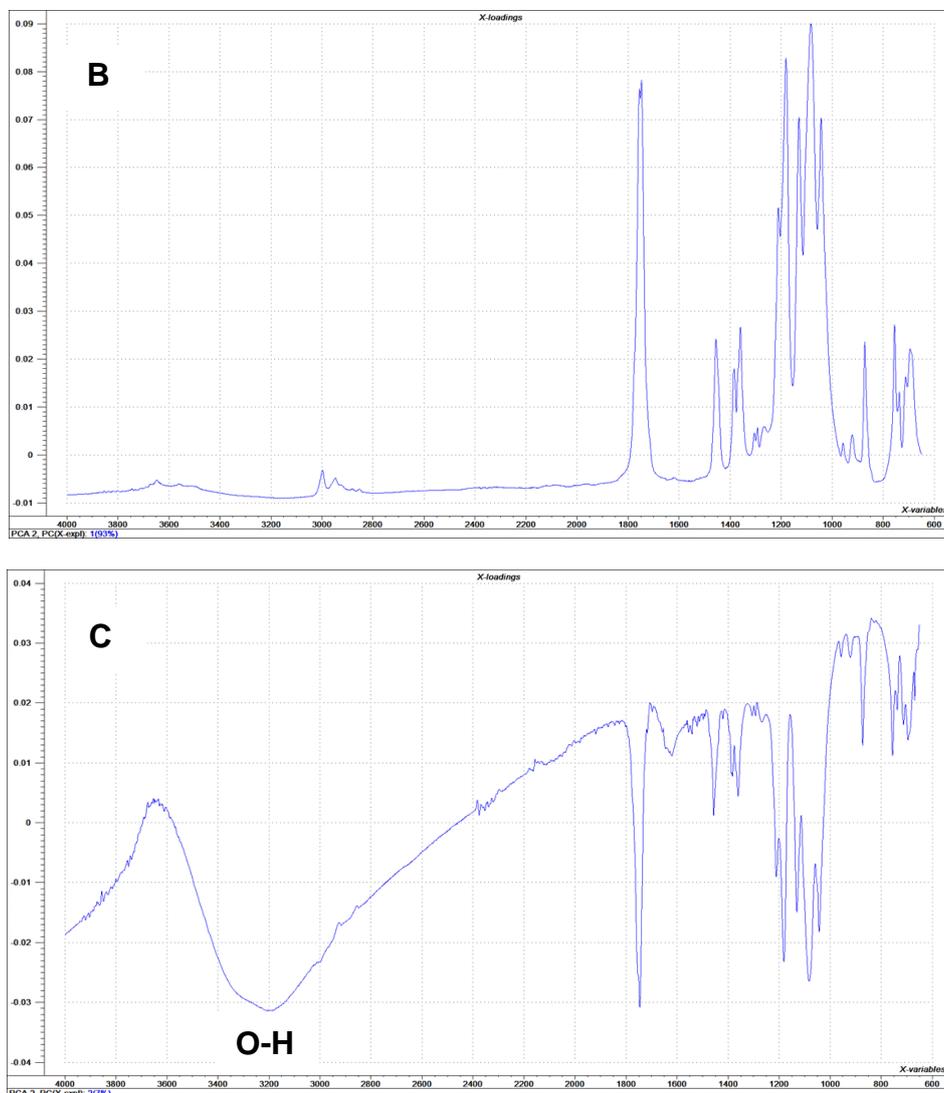
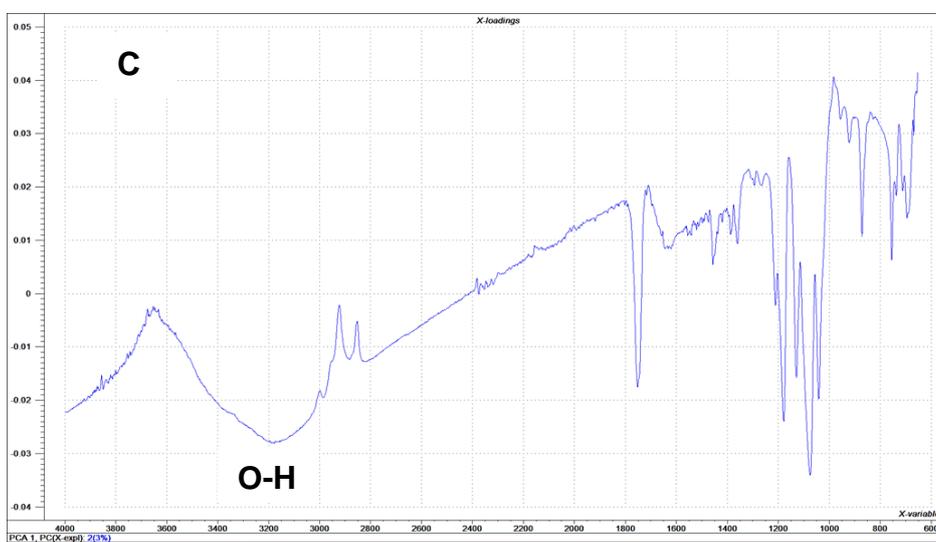
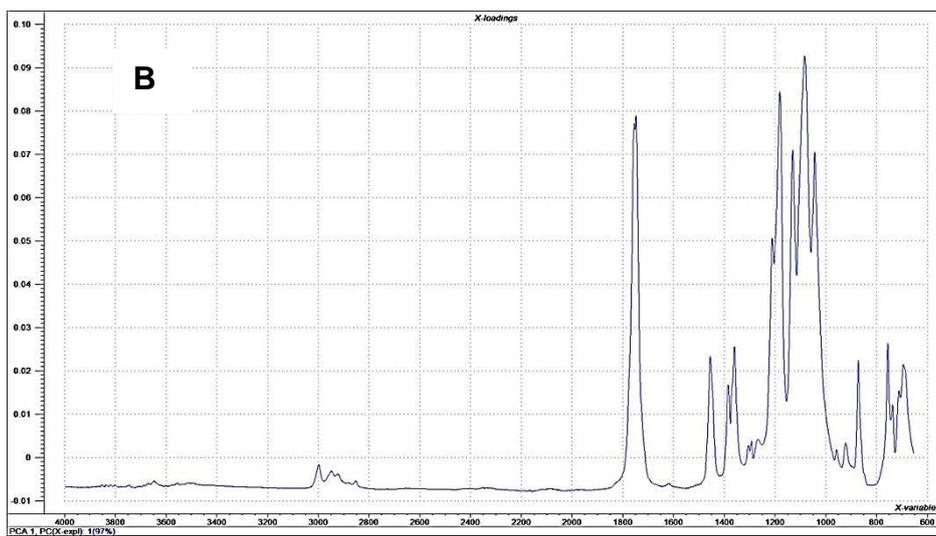
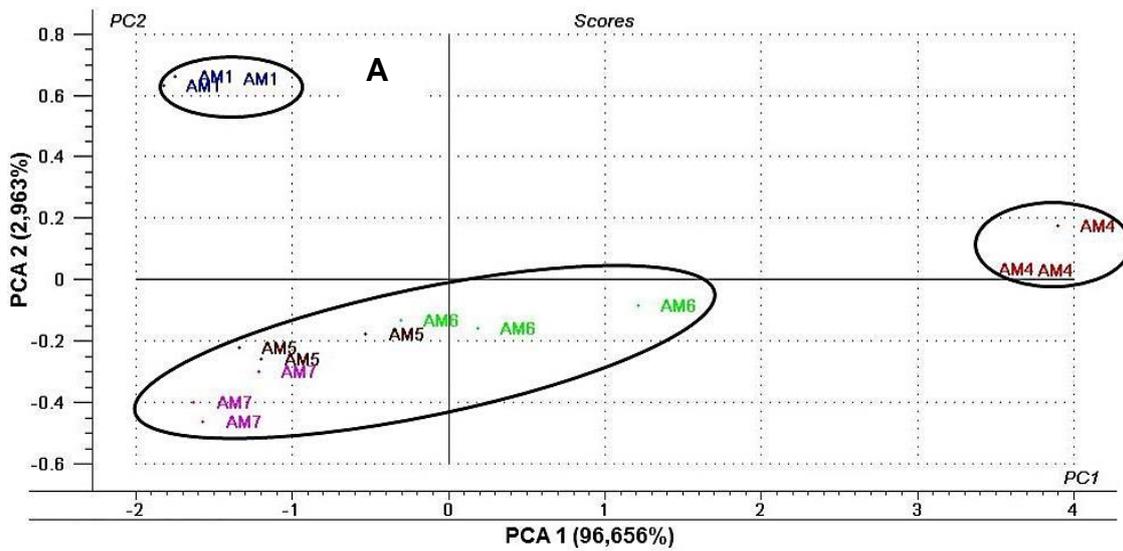


Figura 54 – Gráfico (A) de scores PC1 versus PC2 dos espectros AM1, AM2, AM8, AM9 e AM10 são respectivamente, PLA-s, PLA/NCC-s, PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>-s, PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>-s e PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>-s, (B) Loading PC1 e (C) Loading PC2. (continuação)



Na Figura 55A o gráfico de escores da PC1 x PC2 indica a formação de três conjuntos diferentes entre as amostras. Observa-se a separação AM1, AM4 e AM5 a AM7, diferenciando o PLA-s do compósito PLA/NCC/DCP-s (AM4) e compósito PLA/NCC/S/DCP-s, neste grupo não ocorrendo separação entre as concentrações de surfactante. Houve apenas a separação das amostras da referência PLA-s e a separação dos compostos com peróxido de dicumila com e sem surfactante.

Figura 55– Gráfico de scores PC1 versus PC2 dos espectros AM1, AM4, AM5, AM6 e AM7 são respectivamente, PLA-s, PLA/NCC/DCP-s, PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>/DCP-s, PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>/DCP-s e PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>/DCP-s, (B) Loading PC1 e (C) Loading PC2.



Na análise da Figura 55, infere-se que a separação dos sistemas foi devida as diferenças espectrais da presença dos NCC nos compósitos, confirmado pela banda de deformação axial da hidroxila da celulose, exibido na Figura 55C, corresponde à região entre 3000 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

O resultado da Figura 56A, também mostrou a formação de três agrupamentos divergentes entre as amostras. Neste grupo estão às misturas do PLA-S com DCP com e sem a adição de surfactante. Evidenciando a diferença entre as amostras e indicando a presença do DCP e do surfactante no PLA. A separação dos sistemas foi devida as diferenças espectrais da presença do próprio grupo peróxido nos compósitos, assegurado pela presença da banda larga de deformação axial da hidroxila na região de 3000 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ (Figura 56C).

Figura 56 – Gráfico de scores PC1 versus PC2 dos espectros AM1, AM3, AM11, AM12 e AM13 são respectivamente, PLA-s, PLA/DCP-s, PLA/S<sub>3</sub>/DCP-s, PLA/S<sub>1,5</sub>/DCP-s e PLA/S<sub>0,5</sub>/DCP-s, (B) Loading PC1 e (C) Loading PC2.

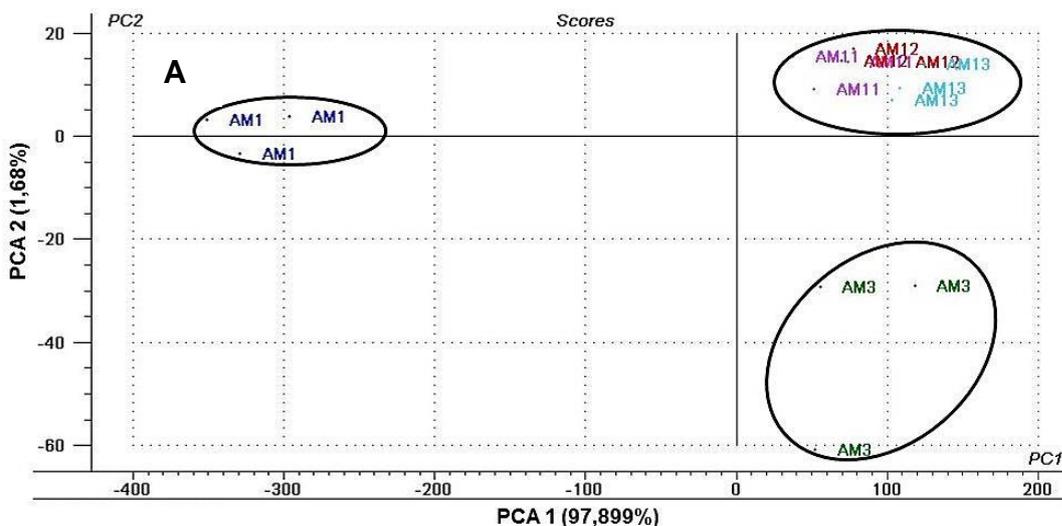
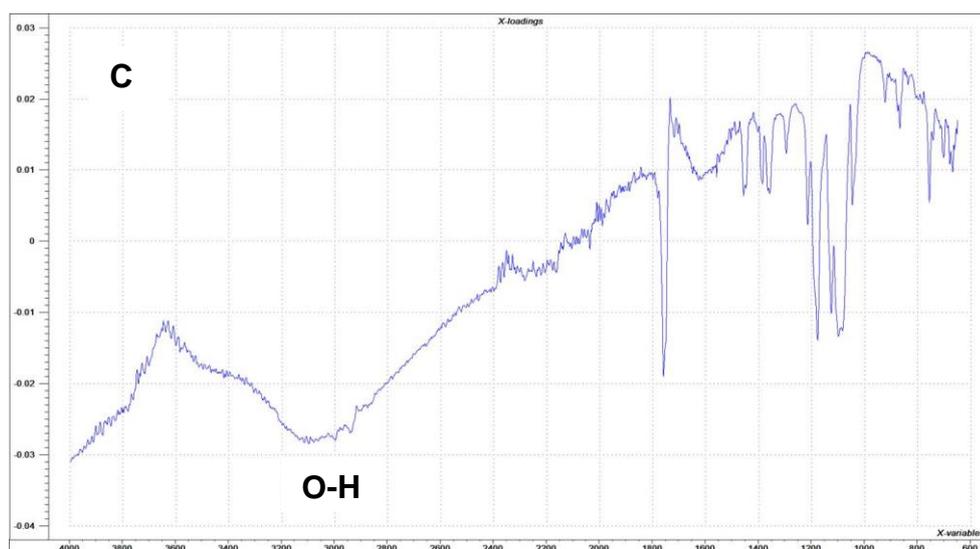
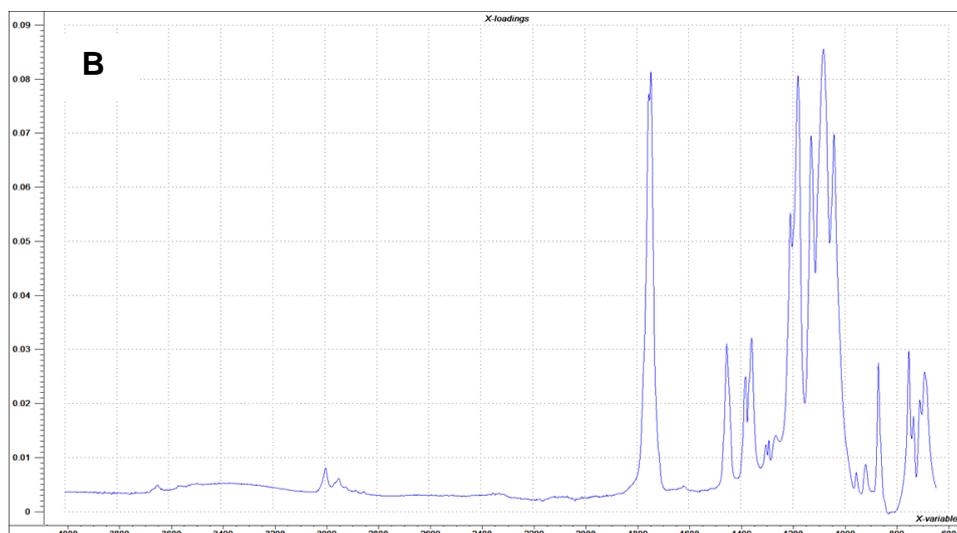
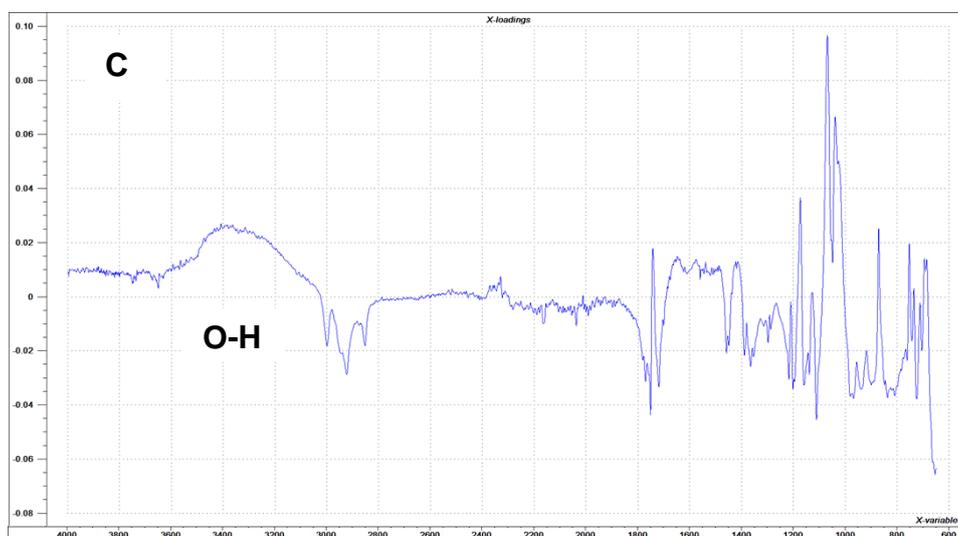
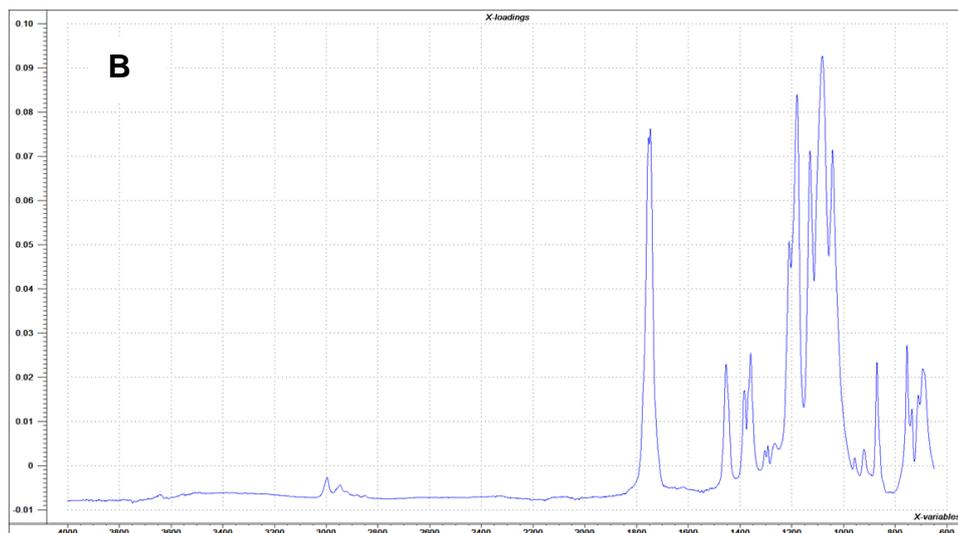
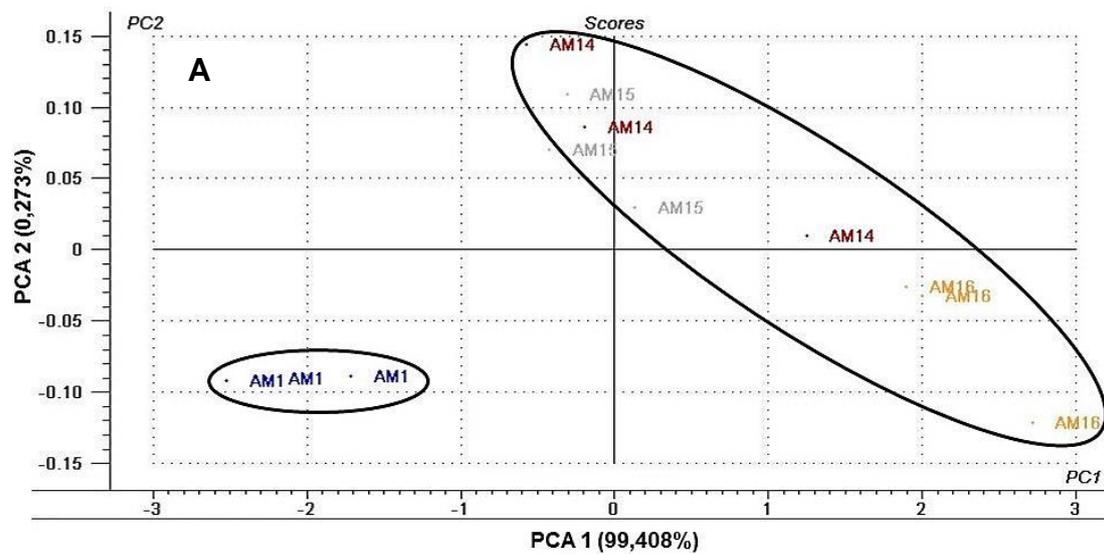


Figura 56 – Gráfico de scores PC1 versus PC2 dos espectros AM1, AM3, AM11, AM12 e AM13 são respectivamente, PLA-s, PLA/DCP-s, PLA/S<sub>3</sub>/DCP-s, PLA/S<sub>1,5</sub>/DCP-s e PLA/S<sub>0,5</sub>/DCP-s, (B) Loading PC1 e (C) Loading PC2. (continuação)



Por fim, é apresentada a Figura 57A que retrata a distinção das misturas (PLA/S-s) do PLA-s (AM1) formando dois grupos distintos entre as amostras, comprovando a presença do surfactante no filme do PLA. A separação das misturas foi atribuída à presença da hidroxila do surfactante na mistura com PLA, confirmado na Figura 57C pela presença da banda larga de deformação axial da hidroxila na região de 3000 a 3500 cm<sup>-1</sup>.

Figura 57 – Gráfico (A) de scores PC1 versus PC2 dos espectros AM1, AM14, AM15 e AM16 são respectivamente, PLA-s, PLA/S<sub>3</sub>-s, PLA/S<sub>1.5</sub>-s e PLA/S<sub>0.5</sub>-s, (B) Loading PC1 e (C) Loading PC2.



Portanto, foi possível detectar a presença de agrupamentos nos filmes de PLA, compósitos e misturas, o que não foi verificado nos espectros de FTIR por não apresentar bandas distintas ou deslocamentos entre elas. Como também foi possível verificar a presença da banda de deformação axial da hidroxila na região de 3000 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.5.6 Ensaio de resistência à tração

Na Tabela 18 constam as médias e os respectivos desvios padrão dos resultados de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade das formulações. Os resultados foram avaliados por ANOVA utilizando o teste de Duncan para comparação entre as médias ( $p < 0,05$ ).

Em comparação ao PLA-s (3,77 Mpa) houve um pequeno aumento nos resultados de resistência à tração para as amostras contendo peróxido de dicumila (DCP) com e sem surfactantes, exceto para PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>/DCP-s. Os maiores aumentos apresentados foram para as amostras PLA/DCP-s e PLA/S<sub>1.5</sub>/DCP-s com 79 e 72%, respectivamente. Demonstrando que o DCP interagiu e reticulou o PLA. As misturas PLA/S-s com diferentes concentrações de surfactantes também obtiveram um ligeiro aumento da resistência em relação ao PLA-s, apresentando uma boa interação, resultado semelhante ao ocorrido na primeira parte do trabalho no **item 4.3.3** Tabela 11 na mistura PLA com surfactante selecionado.

Já os compósitos PLA/NCC-s e PLA/NCC/S-s sem DCP não diferem significativamente a resistência à tração com diferentes concentrações do surfactante em relação ao PLA-s. Observando seus valores os compósitos PLA/NCC-s e PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>-s obtiveram um aumento de 17 e 31%, respectivamente.

Fazendo a analogia do teste estatístico ANOVA o PLA-s só teve diferença significativa para as amostras PLA/DCP-s, PLA/S<sub>1.5</sub>/DCP-s e PLA/S<sub>3</sub>-s. Analisando esses resultados da Tabela 18 com Tabela 11 observa que PLA-s diminuiu muito a sua resistência possivelmente devido a forma de obtenção do filme e tratamento térmico, deixando-o mais quebradiço e fraco.

Tabela 18 – Resistência á tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade das 16 formulações (PLA, compósitos com e sem surfactante e/ou DCP e misturas).

<b>Amostras</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	<b>Módulo de elasticidade (Gpa)</b>
<b>PLA-s</b>	3,8 ± 1,2 <sup>a,b,c</sup>	0,19 ± 0,02 <sup>a,b,c</sup>	9,7 ± 0,8 <sup>a</sup>
<b>PLA/NCC-s</b>	4,4 ± 0,8 <sup>c,e,f,g</sup>	0,25 ± 0,03 <sup>b,c</sup>	6,3 ± 0,7 <sup>b</sup>
<b>PLA/DCP-s</b>	6,8 ± 0,5 <sup>d</sup>	0,23 ± 0,02 <sup>b,c</sup>	9,3 ± 0,4 <sup>a,d</sup>
<b>COMPÓSITOS</b>			
<b>PLA/NCC/DCP-s</b>	4,7 ± 0,4 <sup>b,e,f,g</sup>	0,33 ± 0,08 <sup>c,e</sup>	4,4 ± 3,6 <sup>c,e</sup>
<b>PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>/DCP-s</b>	4,9 ± 1,3 <sup>b,e,f</sup>	0,62 ± 0,10 <sup>d,g</sup>	2,6 ± 0,5 <sup>c</sup>
<b>PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>/DCP-s</b>	4,7 ± 1,0 <sup>c,e,f,g</sup>	0,70 ± 0,20 <sup>d</sup>	2,7 ± 0,1 <sup>c</sup>
<b>PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>/DCP-s</b>	3,5 ± 0,5 <sup>a,e</sup>	0,60 ± 0,07 <sup>d,g</sup>	3,4 ± 1,1 <sup>c</sup>
<b>PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>-s</b>	3,3 ± 0,5 <sup>a,g</sup>	0,62 ± 0,07 <sup>d,g</sup>	3,2 ± 0,3 <sup>c</sup>
<b>PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>-s</b>	2,9 ± 0,7 <sup>a</sup>	0,09 ± 0,03 <sup>a</sup>	7,7 ± 1,9 <sup>b,d</sup>
<b>PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>-s</b>	4,9 ± 1,5 <sup>b,e,f</sup>	0,18 ± 0,02 <sup>a,b</sup>	6,7 ± 0,6 <sup>b</sup>
<b>MISTURAS</b>			
<b>PLA/S<sub>3</sub>/DCP-s</b>	4,9 ± 1,3 <sup>c,e,f</sup>	0,55 ± 0,17 <sup>e,f</sup>	6,0 ± 1,9 <sup>b,e</sup>
<b>PLA/S<sub>1.5</sub>/DCP-s</b>	6,5 ± 1,7 <sup>d,h</sup>	0,51 ± 0,10 <sup>f,g</sup>	7,7 ± 0,5 <sup>a,b</sup>
<b>PLA/S<sub>0.5</sub>/DCP-s</b>	5,1 ± 0,9 <sup>b,f</sup>	0,47 ± 0,18 <sup>f</sup>	9,2 ± 1,8 <sup>a,d</sup>
<b>PLA/S<sub>3</sub>-s</b>	5,4 ± 1,2 <sup>d,f</sup>	0,39 ± 0,11 <sup>e,f</sup>	8,9 ± 1,3 <sup>a,d</sup>
<b>PLA/S<sub>1.5</sub>-s</b>	4,2 ± 0,5 <sup>a,f</sup>	0,39 ± 0,03 <sup>e,f</sup>	7,6 ± 1,2 <sup>b,d</sup>
<b>PLA/S<sub>0.5</sub>-s</b>	5,1 ± 1,3 <sup>c,f</sup>	0,43 ± 0,07 <sup>e,f</sup>	6,7 ± 1,4 <sup>b</sup>

\* Médias seguidas de letras iguais na vertical não diferem significativamente (p > 0,05) pelo teste de Duncan;

No alongamento na ruptura observa comportamento semelhante com o da resistência à tração. As amostras contendo DCP com e sem surfactante obtiveram aumentos em relação ao PLA-s. PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>/DCP-s e PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>/DCP-s aumentaram 226 e 268%, respectivamente em comparação PLA-s. Observa-se que a adição do surfactante e DCP favoreceu o alongamento do PLA-s em comparação com as demais amostras. Já os compósitos sem peróxido, PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>-s e PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>-s diminuíram o alongamento na ruptura em relação ao do PLA-s. Porém, essa redução não é estatisticamente significativa. As misturas PLA/S com concentrações diferentes de surfactante aumentaram o alongamento na ruptura em comparação ao PLA-s. Pode-se concluir que o alongamento do PLA melhorou com adição do peróxido e surfactante. O PLA-s difere significativamente no alongamento das amostras: PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>/DCP-s, PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>/DCP-s, PLA/NCC/S<sub>6:1</sub>/DCP-s, PLA/NCC/S<sub>1:1</sub>-s e todas as misturas (PLA/S/DCP-s e PLA/S-s).

Analisando o módulo de elasticidade do PLA-s, ele não difere significativamente do PLA/DCP-s, PLA/S<sub>1.5</sub>/DCP-s, PLA/S<sub>0.5</sub>/DCP-s e PLA/S<sub>3</sub>-s. as demais amostras, no geral, obtiveram redução no módulo de elasticidade em relação ao PLA-s. Os compósitos contendo o DCP, obtiveram as maiores reduções, o que obteve maior decréscimo foi o PLA/NCC/ S<sub>1:1</sub>/DCP-s com 74%. Observada uma tendência que quanto menor o alongamento maior o módulo de elasticidade.

Nota-se que as propriedades mecânicas dos compósitos e misturas são influenciadas pelas condições de obtenção dos filmes (processamento) (Fortunati et al., 2015; Haque et al., 2017). Devido ao tratamento térmico pode ter ocorrido uma diminuição da massa molecular do PLA e assim, tornando-o fraco, como foi observado nas amostras estudadas (Tabela 17). De acordo com Haque et al. (2017), o processamento de compósitos de PLA/PVAc/NCC com alta temperatura tornou o compósito fraco. Por outro lado, o alongamento na ruptura mostrou um aumento com a adição do DCP, possivelmente o tratamento térmico favoreceu a interface como mostrou as Figuras 39C e 40 do MEV-FEG.

## 5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

### 5.1 CONCLUSÃO

A presente tese desenvolveu um compósito biodegradável de poli (ácido láctico) (PLA) com nanocristais de celulose (NCC), obtidos a partir do algodão. Foi avaliado o efeito conjunto da impregnação dos NCC com surfactante e a adição do peróxido de dicumila no compósito PLA/NCC, observando-se este possuirá características superiores à do PLA, como também se fez um estudo da sua biodegradação.

Pode-se concluir na primeira parte desse trabalho que:

No estudo preliminar dos sistemas NCC/S não se observou o melhor surfactante e sim um estudo comparativo entre eles.

- ❖ A escolha do surfactante deu-se pelo desempenho do mesmo nas análises realizadas nos compósitos (PLA/NCC/S).

Entre os surfactantes empregados o que resultou em um melhor desempenho quando empregado no compósito foi o SP20. De um modo geral o surfactante SP20 apresentou ligeiramente uma maior estabilidade térmica em relação ao PLA e ao PLA/NCC, agiu como um bom agente de nucleação favorecendo a cristalinidade do PLA e por fim, apresentou a menor redução na resistência à tração em relação à matriz de PLA. Pela boa interação do PLA com SP20 optou-se em utiliza-lo na segunda parte do trabalho.

- ❖ Quanto à biodegradação dos compósitos PLA/NCC/S com diferentes surfactantes conclui-se que:

✓Primeiramente o solo de jardim empregado foi favorável para o processo de degradação do PLA e seus compósitos, de acordo com a análise microbiológica e pela norma ASTM G160-12.

✓Pela análise visual e microscopia ótica foi possível detectar a degradação ocorrida nos filmes de PLA e compósitos PLA/NCC e PLA/NCC/S, sendo mais evidenciado nos filmes contendo surfactantes. Portanto os surfactantes impregnados nos NCC aceleraram a biodegradação de PLA. Além disso, a

biodegradabilidade também foi confirmada pela redução, tanto na temperatura inicial de degradação como no teor de carbonila.

Na segunda parte do trabalho se estudou os compósitos PLA/NCC/S/DCP com e sem peróxido e com diferentes concentrações de surfactantes e conclui-se que:

✓Na morfologia da superfície de fratura dos compósitos por MEV-FEG, observou-se que peróxido dicumila interagiu com NCC favorecendo a interação dos NCC com a matriz do PLA-s. Pôde-se notar, também, que o peróxido orgânico favoreceu a interação do sistema NCC/S-s com a matriz do PLA-s. Estes dois resultados podem ser justificados por apresentar uma superfície de fratura mais homogênea e menos rugosa.

✓No desempenho térmico a adição do DCP não foi suficiente para melhorar a estabilidade do PLA, como também as diferentes concentrações de surfactantes, mas permanecendo estáveis na temperatura de processamento do PLA.

✓No DSC foi concluído que os sistemas do PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>/ DCP-s e PLA/NCC/S<sub>2:1</sub>-s favoreceram a cristalização a partir do fundido, aumentando o grau de cristalinidade.

✓Por fim, observou-se que em alguns sistemas contendo o DCP obtiveram um bom desempenho na resistência a tração e alongamento. Sendo favorável a utilização do DCP na melhoria da propriedade mecânica.

No geral, o DCP obteve um efeito positivo por ter apresentado uma melhora na interação entre o NCC e o PLA. Os surfactantes foram importantes neste estudo por ter favorecido a biodegradação e cristalização do PLA. Neste estudo não possível com as análises realizadas concluir o melhor sistema, observando que, dependendo da análise, um ao outro sistema obteve melhor desempenho em relação PLA e não sendo continuo o resultado para todas as análises.

## 5.2 PERSPECTIVAS

Com base nos resultados e conclusões do presente trabalho, algumas sugestões para trabalhos futuros são ressaltadas, a fim de dar continuidade ao projeto de pesquisa:

✓Obter os nanocristais de celulose por técnicas menos poluentes que a hidrólise ácida. Uma alternativa seria a hidrólise enzimática que não gera resíduos químicos de alta periculosidade.

✓Utilizar outras técnicas para caracterizar os NCC como microscopia eletrônica de transmissão, propriedades óticas (birrefringência) e fluorescência de raios-X entre outras.

✓Analisar outros tipos de surfactantes na impregnação do NCC bem como a forma de modificação.

✓Avaliar melhor as interações dos surfactantes no NCC empregando outras técnicas como determinação de ângulo de contato e potencial zeta entre outras.

✓Avaliar a influência do Tween 20 com diferentes concentrações nos compósitos de PLA/NCC.

✓Obter os compósitos e misturas de PLA/NCC/S e PLA/NCC/S/DCP por outras formas de processamento e avaliar suas propriedades.

✓Estudar a influência dos NCC/S em outros polímeros biodegradáveis com e sem a adição do peróxido.

✓Avaliar a incorporação de outros peróxidos nas propriedades dos compósitos PLA/NCC e PLA/NCC/S.

## REFERÊNCIAS

AHMAD, E. E. M.; LUYT, A. S. Effects of organic peroxide and polymer chain structure on morphology and thermal properties of sisal fibre reinforced polyethylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 4, p. 703–710, abr. 2012a.

AHMAD, E. E. M.; LUYT, A. S. Effects of organic peroxide and polymer chain structure on mechanical and dynamic mechanical properties of sisal fiber reinforced polyethylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 3, p. 2216–2222, ago. 2012c.

AHMAD, E. E. M.; LUYT, A. S. Morphology, thermal, and dynamic mechanical properties of poly(lactic acid)/sisal whisker nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 33, n. 6, p. 1025 - 1032, 2012b.

ALDANA, D. S., VILLA, E. D., HERNÁNDEZ, M. D. D., SÁNCHEZ, G. G., CRUZ, Q. R., GALLARDO, S. F., CASTILLO, H. P., & CASARRUBIAS, L. B. Barrier properties of polylactic acid in cellulose based packages using montmorillonite as filler. **Polymer**, v. 6, p. 2386 - 2403, 2014.

AMASS, W.; AMASS, A; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polymer International*, v. 47, n. 2, p. 89–144, jul. 1998.

American Society for Testing and Materials - ASTM – “ASTM D6400-04: Standard specification for compostable plastics.”, (2009). Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D6400.htm>>. Acesso em: 06 de Junho de 2017.

American Society for Testing and Materials - ASTM – “ASTM G160: Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial.” (2012).

American Society for Testing and Materials - ASTM – “ASTM D 882: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.” (1997).

ARAKI, J.; KUGA, S.; OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 142, n. 1, p. 75 - 82, 1998.

ARRIETA MP, LÓPEZ J, LÓPEZ D, KENNY JM, PEPONI L. Development of flexible materials based on plasticized electrospun PLA-PHB blends: structural, thermal, mechanical and disintegration properties. **European Polymer Journal**, v.73, p. 433 - 446, 2015a.

ARRIETA, M. P., FORTUNATI, E., DOMINICI, F., RAYÓN, E., LÓPEZ, J., & KENNY, J. M. Multifunctional PLA-PHB/cellulose nanocrystal films: Processing, structural and thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v.107, p.16 – 24, 2014a.

ARRIETA, M. P., FORTUNATI, E., DOMINICI, F., RAYÓN, E., LÓPEZ, J., & KENNY, J. M. PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties. **Polymer Degradation and Stability**, v.107, p.139 - 149, 2014b.

ARRIETA, M. P., FORTUNATI, E., DOMINICI, F., RAYÓN, E., LÓPEZ, J., & KENNY, J. M.. Bionanocomposite films based on plasticized PLA-PHB/cellulose nanocrystal blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 265 - 275, 2015b.

ARRIETA, M. P.; LÓPEZ, J.; RAYÓ, E.; JIMÉNEZ, A. Disintegrability under composting conditions of plasticized PLA-PHB blends. **Polymer Degradation and Stability**. v.108, p. 307-318, 2014c.

AURAS, R. A.; LIM, L. T.; SELKE, S. E. M.; TSUJI, H. Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. **John Wiley & Sons**, 2010. ISBN 978-0-470-29366-9.

BASF – Catálogo. Disponível em: < [worldaccount.basf.com/wa/NAFTA/Catalog/ChemicalsNAFTA/pi/BASF/Brand/pluronic](http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA/Catalog/ChemicalsNAFTA/pi/BASF/Brand/pluronic)>. Acesso em: 05 set. 2014.

BASTIOLI C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. Rapra Technology Limited,2005.

BITINIS, N.; VERDEJO, R.; BRASB, J.; FORTUNATIC, E.; KENNY, J. M.; TORRE, L.; LOPES-MANCHADO, M. A. Poly(lactic acid)/natural rubber/cellulose nanocrystal bionanocomposites part I. Processing and morphology. **Carbohydrate polymers**, v. 96, n. 2, p. 611 - 620, 2013.

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

BORRÀS, E.; AMIGO, J. M.; BERG, F. V. D.; BOQUÉ, R.; BUSTO, O. Fast and robust discrimination of almonds (*Prunus amygdalus*) with respect to their bitterness by using near infrared and partial least squares-discriminant analysis. **Food Chemistry**, v. 153, p. 15–19, 2014.

BRITO, G. F. Desenvolvimento de bioblenda de poli(ácido láctico)/polietileno compatibilizadas com copolímeros contendo grupos metacrilato de glicidila. 2014. 88f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-Paraíba.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BROWN JR, R.M.; The biosynthesis of cellulose, **Journal of Macromolecular Science**, Part A, v.33, n. 10, p. 1345-1373,1996.

CAO, X.; DING, B.; YU, J.; AL-DEYAB, S. S. Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 1075 - 1080, 2012.

CHAKRABORTY, T.; CHAKRABORTY, I.; GHOSH, S. The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium. **Arabian Journal of chemistry**, v. 4, p. 265–270, 2011.

CHANAMAI, R.; HORN, G.; MCCLEMENTS, D. J. Influence of Oil Polarity on Droplet Growth in Oil-in-Water Emulsions Stabilized by a Weakly Adsorbing Biopolymer or a Nonionic Surfactant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.247, p.167-176, 2002.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Pergamon BIODEGRADABLE POLYMERS. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 97, p. 1273 - 1335, 1998.

CHEN Y, WU T. Crystallization Kinetics of Poly(1,4-butylene adipate) with Stereocomplexed Poly(lactic acid) Serving as a Nucleation Agent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.53, p. 16689–16695, 2014.

CHENG, D., WEN, Y., WANG, L., AN, X., ZHU, X., NI, Y. Adsorption of polyethylene glycol (PEG) onto cellulose nano-crystals to improve its dispersity. **Carbohydrate Polymers**, v.123, p. 157 - 163, 2015.

CIFUENTES, A.; BERNAL, J. L.; DIEZ-MASA, J. C. Determination of Critical Micelle Concentration Values Using Capillary Electrophoresis Instrumentation. **Analytical Chemistry**, v. 69, n. 20, p. 4271 - 4274, 1997.

DALTIN D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DHAR P, TARAFDER D, KUMAR A, KATIYAR V. Thermally recyclable polylactic acid/cellulose nanocrystal films through reactive extrusion process. *Polymer*. v.87, p. 268 - 282, 2016.

DOLORES, S. M.; PATRICIA, A. M.; SANTIAGO, F. A.; JUAN L. Influence of Biodegradable Materials in the Recycled Polystyrene. *Journal Applied of Polymer Science*, v.131, p. 41161, 2014.

DONG, X. M.; REVOL, J-F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v. 5, p. 19 - 32, 1998.

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S.; PUTAUX, J.-L.; HEUX, L. Self-assembling and chiral nematic properties of organophilic cellulose nanocrystals. **The journal of physical chemistry. B**, v. 113, n. 32, p. 11069 - 11075, 2009.

EMAMI, Z., MENG, Q., PIRCHERAGHI, G., MANAS-ZLOCZOWER, I. Use of surfactants in cellulose nanowhisker/epoxy nanocomposites: effect on filler dispersion and system properties. **Cellulose**, v. 22, p. 3161 - 3176, 2015

FARRINGTON, D. W.; LUNT, J.; BLACKBURN, R.S. Poly(lactic acid) fibers (6). 2014. Disponível em: <[http://jimluntllc.com/pdfs/polylactic\\_fibers.pdf](http://jimluntllc.com/pdfs/polylactic_fibers.pdf)>. Acesso em: 18 set. 2014.

FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E. Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. **Bioresource technology**, v. 100, n. 7, p. 2259 - 2264, 2009.

FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E.; SCHWEGLER-BERRY, D. Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. **Green Chemistry**, v. 11, n. 11, p. 1808, 2009.

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. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1596 - 1605, 2012a.

FORTUNATI, E., ARMENTANO, I., ZHOU, Q., PUGLIA, D., TEREZI, A., BERGLUND, L. A., & KENNY, J. M. Microstructure and nonisothermal cold crystallization of PLA composites based on silver nanoparticles and nanocrystalline cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 2027 - 2036, 2012b.

FORTUNATI, E., PELTZER, M., ARMENTANO, I., TORRE, L., JIMÉNEZ, A., & KENNY, J. M. Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 948 – 956, 2012c.

FORTUNATI E., PUGLIA D., SANTULLI C., SARASINI F., KENNY J.M. Biodegradation of Phormium tenax/poly(lactic acid) composites. **Journal of Applied Polymer Science**. n.2, v.125, p E562-E572, 2012 d.

FORTUNATI, E.; PUGLIA, D.; LUZI, F.; SANTULLI, C.; KENNY, J.M.; TORRE, L.; Binary PVA bio-nanocomposites containing cellulose nanocrystals extracted from different natural sources: Part I. **Carbohydrate Polymers**, v.97, p. 825– 836, 2013.

FORTUNATI, E.; LUZIA, F.; PUGLIA, D.; PETRUCCIA, R.; KENNY, J.M.; TORRE, L. Processing of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia oceanica* waste: Innovative reuse of coastal plant. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 439–447, 2015.

FECHINE, G. J. M. Polímeros Biodegradáveis: tipos, mecanismo, normas e mercado mundial. Ed. Mackenzie, 2013.

FRANCHETTI S. M. M.; MARCONATO J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p.811 - 816, 2006.

GACITUA E., W.; BALLERINI A., A.; ZHANG J. Polymer nanocomposites : synthetic and natural fillers. **Madeiras, Ciência y tecnologia**, v. 7, n. 3, p. 159–178, 2005.

GANJYAL, G. M.; REDDY, N.; YANG, Y. Q.; HANA, M. A. Biodegradable packaging foams of starch acetate blended with corn stalk fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 6, p. 2627–2633, 2004.

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

GEORGE, J.; SABAPATHI, S. N. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. **Nanotechnology, Science and Applications**. n. 8, p. 45-54, 2015.

GHORABI, S.; RAJABI, L., MADAENI, S. S.; ZINADINI, S.; DERAKHSHAN, A. A. Effects of three surfactant types of anionic, cationic and non-ionic on tensile properties and fracture surface morphology of epoxy/MWCNT nanocomposites. **Iranian Polymer Journal**, v.21, p. 121-130, 2012.

GIRDTHEP, S.; PUNYODOM, W.; MOLLOY, R.; CHANNUAN, W. Effect of Tween 80 on the Mechanical and Thermal Properties of Solution-Cast Blends of Poly(lactic acid)

and Cellulose Acetate Butyrate Films. **International Conference on Chemistry and Chemical Process IPCBEE**, v.10, 2011.

GONG X, WANG Y, CHEN L. Enhanced emulsifying properties of wood-based cellulosenanocrystals as Pickering emulsion stabilizer *Carbohydrate Polymers* 169 (2017) 295–303

GUPTA, A. P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 10, p. 4053–4074, 2007.

HAAFIZ, M.K.M.; HASSAN, A.; KHALIL, H.P.S.A.; FAZITA, M.R.N; ISLAM, M.D.S.; INUWA, I.M.; MARLIANA, M.M; HUSSIN, M.H.. Exploring the effect of cellulose nanowhiskers isolated from oil palmbiomass on polylactic acid properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 85, p. 370-378, 2016.

HAAFIZ, M.K.M.; HASSAN, A.; KHALIL, H.P.S.A.; KHAN, I.; INUWA, I.M.; ISLAM, M.D.S.; HOSSAIN, MD.S.; SYAKIR, M.I; FAZITA, M.R.N. Bionanocomposite based on cellulose nanowhisiker from oil palm biomass-filled poly(lactic acid). **Polymer Testing**, v.48, p. 133-139,2015.

HAAFIZ, M.K.M.; HASSAN, A.; ZAKARIA, Z.; INUWA, I.M.; ISLAM, M.S.; JAWAID, M.. Properties of polylactic acid composites reinforced with oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, p.139-145, 2013.

HAQUE, M. M.; PUGLIA, D.; FORTUNATI, E.; PRACELLA, M. Effect of reactive functionalization on properties and degradability of poly(lactic acid)/poly(vinyl acetate) nanocomposites with cellulose nanocrystals. *Reactive and Functional Polymers*, v.110, p 1-9, 2017.

HOSSAIN, K. M. Z.; AHMED, I.; PARSONS, A. J.; SCOTCHFORD, C. A.; WALKER, G. S.; Thielemans, W.; Rudd, C.D. Physico-chemical and mechanical properties of nanocomposites prepared using cellulose nanowhiskers and poly(lactic acid). **J Mater Sci**, v. 47, p. 2675-2686, 2012.

HENRIQUE, M. A.; NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H. A.; MARTINSA, D. F.; GURGEL, L. V. A.; BARUD, H. S.; MORAIS, L. C.; PASQUINIA, D., Kinetic study of the thermal decomposition of cellulose nanocrystalswith different polymorphs, cellulose I and II, extracted from differentsources and using different types of acids. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 128–140, 2015.

HERRERA, M. A., MATHEW, A. P., OKSMAN, K. Comparison of cellulose nanowhiskers extracted from industrial bio-residue and commercial microcrystalline cellulose. *Materials Letters*, v.71, p. 28–31, 2012.

HEUX, L.; CHAUVE, G.; BONINI, C. Nonflocculating and Chiral-Nematic Self-ordering of Cellulose Microcrystals Suspensions in Nonpolar Solvents. **Langmuir**, v. 16, n. 21, p. 8210–8212, 2000.

HOFMANN W., *Rubber Technology Handbook*, Hanser, New York, 1989.

HOLMBERG, K., JONSSON, B., KRONBERG, B., LINDMAN, B. (2002). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons.

International Standard. ISO 527-2: *Plastics – Determination of tensile properties*. 1993.

JAMSHIDIAN, M. TEHRANY, E. A.; IMRAN, M.; AKHTAR, M. J.; CLEYMAND F.; DESOBRY, S. Structural, mechanical and barrier properties of active PLA–antioxidant films. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 3, p. 380–389, 2012.

JAMSHIDIAN, M.; TEHRANY, E. A.; IMRAN, M.; JACQUOT, M.; DESOBRY, S. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 5, p. 552–571, 2010.

JOHARI, A. P.; KURMVANSHI, S.K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Influence of surface modified cellulose microfibrils on the improved mechanical properties of poly (lactic acid). *International Journal of Biological Macromolecules*. v. 84, p.329–339, 2016.

JOHNSON, M. Detergentes: Triton X-100, Tween-20 e mais. **Labome**, 2013. Disponível em: < <http://www.labome.com.br/method/Detergents-Triton-X-100-Tween-20-and-More.html>>. Acesso em: 06 de Junho de 2016.

JOSEPH K. AND THOMAST S. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre reinforced polyethylene composites. **Polymer**, v. 37, n.23, p. 5139-5149, 1996.

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**, v. 19, n. 3, p. 855–866, 2012.

KAVITA, KUMAR, D.; SINGH, K.; KUMAR, S.; BHATTI, H. S. Photoluminescent properties of SPAN-80 coated intrinsic and extrinsic ZnO nanostructures. *Physica E*, v. 79, p. 188-197, 2016.

KHOSHKAVA, V.; KAMAL, R. Effect of drying conditions on cellulose nanocrystal (CNC) agglomerate porosity and dispersibility in polymer nanocomposites. *Powder Technology*, v. 261, p. 288-298, 2014.

KIM, J; MONTERO, G.; HABIBI, Y.; HINESTROZA, J. P.; GENZER, J.; Argyropoulos, D. S.; Rojas, O. J. Dispersion of cellulose crystallites by nonionic surfactants in a hydrophobic polymer matrix. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n.10, p. 2054-2061, 2009.

KLOSER, E.; GRAY, D. G. Surface grafting of cellulose nanocrystals with poly(ethylene oxide) in aqueous media. *Langmuir*, v. 26, p. 13450-13456, 2010.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, v.44, p.3358-3393, 2005.

KONEVA, A.S.; SAFONOVA, E.A.; KONDRAKHINA, P.S.; VOVK, M.A.; LEZOV, A.A.; CHERNYSHEV, Y. S.; SMIRNOVA, N.A. Effect of water content on structural and phase behavior of water-in-oil (n-decane) microemulsion system stabilized by mixed nonionic surfactants SPAN 80/TWEEN 80. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 518, p. 273–282, 2017.

KRUZELÁK, J.; SÝKORA, R.; HUDEC, I. Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview. **Chemical Papers**, v. 70, n.12, p. 1533-1555, 2016.

KUMARI, S.; CHAUHAN, G. S.; AHN, J.H. Novel cellulose nanowhiskers-based polyurethane foam for rapid and persistent removal of methylene blue from its aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v.304, p. 728 - 736, 2016.

KUMAR, G. P.; RAJESHWARRAO, P. Nonionic surfactant vesicular systems for effective drug delivery an overview. **Acta Pharmaceutica Sinica B**, v.1, n.4, p.208-219, 2011.

LAGERWALL, J.PF.; SCHUTZ, C.; SALAJKOVA, M.; NOH, JH.; PARK J. H.; SCALIA G.; BERGSTROM L. Cellulose nanocrystal-based materials: from liquid crystal self-assembly and glass formation to multifunctional thin films. **NPG Asia Materials**, v. 6, n. 1, p.80, 2014.

LARKIN, P.J. IR and Ramam Spectroscopy: Principles and Interpretation. 4<sup>th</sup> Ed., Waltham: Elsevier, 2011.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–764, 2012.

LEMOES, A. L. DE; MARTINS, R. M. Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos Poliméricos à Base de Poli ( Ácido Lático ) e Fibras Naturais. **Polímeros**, v. 24, N. 2, p. 190–197, 2014.

LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J.; YAO J. Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 94-99, 2009.

LINDNER, B.; PETRIDIS, L.; LANGAN, P.; SMITH, J. C. Determination of Cellulose Crystallinity from Powder Diffraction Diagrams. **Biopolymers**, v.103, n.2, p. 67-73, 2014.

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

LIU, H.; LIU, D.; YAO, F.; WU, Q. Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5685 – 5692, 2010.

LIU, M.; ZHANG, Y.; ZHOU, C. Nanocomposites of halloysite and polylactide. **Applied Clay Science**, v. 75-76, p. 52–59, 2013.

LIZUNDIA, E.; VILAS, J.L.; LEÓN, L.M. Crystallization, structural relaxation and thermal degradation in Poly(l-lactide)/cellulose nanocrystal renewable nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v.123, p. 256 - 265, 2015.

LJUNGBERG, N.; BONINI, C.; BORTOLUSSI, F.; BOISSON, C.; HEUX L.; CAVAILLÉ, J. Y. New Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Whiskers in Atactic Polypropylene: Effect of Surface and Dispersion Characteristics. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 5, p. 2732–2739, 2005.

LJUNGBERG, N.; CAVAILLÉ, J.Y.; HEUX, L. Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers. **Polymer**, v. 47, n. 18, p. 6285–6292, 2006.

LOPES, M. S.; JARDINI, A. L.; FILHO, R. M. Poly (Lactic Acid) Production for Tissue Engineering Applications. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 1530–1542, 2012.

LU, P.; HSIEH, Y.-L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 329–336, 2010.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUEDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J.-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, v.73, n.4, p.429–442, 2008.

LUZI F., FORTUNATI E., PUGLIA D., PETRUCCI R., KENNY J.M. e TORRE L. Study of disintegrability in compost and enzymatic degradation of PLA and PLA nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia Oceanica*. **Polymer Degradation and Stability**. v.121, p. 105-115, 2015.

LV S., LIU X., GU J., JIANG Y., TAN H., ZHANG Y. Microstructure analysis of polylactic acid-based composites during degradation in soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v.122, p. 53-60, 2017.

MA, P.; JIANG, L.; YE, T.; DONG, W.; CHEN, M. Melt Free-Radical Grafting of Maleic Anhydride onto Biodegradable Poly(lactic acid) by Using Styrene as a Comonomer. **Polymers**, v.6, p. 1528-1543, 2014.

MALUNKA, M. E.; LUYT, A. S.; KRUMP, H. Preparation and characterization of EVA–sisal fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 2, p. 1607–1617, 2006.

MAN, Z.; MUHAMMAD, N.; SARWONO A.; BUSTAM M. A. ; KUMAR M. V.; RAFIQ S. Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 3, p. 726–731, 2011.

MIDDLETON, J. C.; TIPTON, A. J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. **Biomaterials**, v. 21, p. 2335-2346, 2000.

MOKOENA, M. A.; DJOKOVIC, V.; LUYT, A. S. Composites of linear low density polyethylene and short sisal fibres: The effects of peroxide treatment. *Journal of materials science*, v.39, p. 3403-3412, 2004.

MORAES, A. S.; GOES, T. S.; HAUSEN, M.; MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; DE MENEZES, A. J.; MATTOSO, L. H. C.; LEITE, F. L. Caracterização morfológica de nanocristais de celulose por microscopia de força atômica. **Revista Matéria**, v.21, n.2, p. 532 - 540, 2016.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; Filho, M. S. M. S.; Nascimento, L. D.; Nascimento, D. M.; CASSALES, A. R. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, p. 229– 235, 2013.

MORELLI, C. L.; MARCONCINI, J. M.; PEREIRA, F. V.; BRETAS, R. E. S.; BRANCIFORTI, M.C. Extraction and Characterization of Cellulose Nanowhiskers from Balsa Wood. **Macromolecular Symposia**, v. 319, n. 1, p. 191–195, 2012.

MOTTA, A. C.; DUEK, E. A. R. Síntese, Caracterização e Degradação “ in vitro” do Poli (L-ácido láctico), **Polímeros**, v. 16, n. 1, p. 26-32, 2006.

MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J. **Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems**. NSRDS-NBS 36, National Bureau of Standards: Washington, 1971.

MUKHERJEE, S. M.; WOODS, H. J. X-RAY AND ELECTRON MICROSCOPE STUDIES OF the degradation of cellulose by sulphuric acid. **Biochimica Et Biophysica Acta**, v.10, p. 499-511,1953.

MUNOZ, P. A. R.; BETTINI, S. H. P. Assessment of the Utilization of Different Peroxide Dispersion Media on the Controlled Degradation of Polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**. v.127, p.87-95, 2012.

NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biodegradable polymers as biomaterials. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 32, p. 762–798, 2007.

NAJAR, M. H.; CHAT, O. A.; BHAT, P.A.; RATHER, G. M.; DAR, A. A. An investigation of microscopic precipitation and micellization of sodium deoxycholate in presence of Tween 40. **Journal of Molecular Liquids**, v. 229, p. 599-608, 2017.

NAMPOOTHIRI, K. M.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. Bioresource Technology An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 22, p. 8493–8501, 2010.

NASH, J. J.; ERK, K. A. Stability and interfacial viscoelasticity of oil-water nanoemulsions stabilized by soy lecithin and Tween 20 for the encapsulation of bioactive carvacrol. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 517, p.1-11,2017.

NatureWorks® LLC. **Ingeo™ Biopolymer 3251D Technical Data Sheet**, Disponível em:< <http://goo.g1/jcRLYW>>. Acesso em: 10 set. 2016.

NICKERSON, R.F.; HABRLE, J.A. Cellulose intercrystalline structure - study by hydrolytic methods. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.39, p.1507-1512, 1947.

OKSMAN K., A.P. MATHEW, D. BONDESON, I. KVIEN. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 66, n. 15, p. 2776–2784, 2006.

PENG, B. L.; DHAR, N.; LIU, H. L.; TAM K. C. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, n. 5, p. 1191–1206, 2011.

PETERSON, A. M.; TAN, Z.; KIMBROUGH E. M.; HEEMSTRA J. M. 3,3-Dioctadecyloxacarbocyanine perchlorate (DiO) as a fluorogenic probe for measurement of critical micelle concentration. **Analytical Methods**, v.7, p. 6877-6882, 2015.

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

PETERSSON, L.; OKSMAN, K. Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 13, p. 2187–2196, 2006.

PELLICANO, M.; PACHEKOSKI, W.; AGNELLI, J. A. M. Influência da Adição de Amido de Mandioca na Biodegradação da Blenda Polimérica PHBV/Ecoflex®. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 3, p. 212-217, 2009.

PLOYPETCHARA N.; SUPPAKUL P.; ATONG D.; PECHYEN C. Blend of Polypropylene/Poly(lactic acid) for Medical Packaging Application: Physicochemical, Thermal, Mechanical, and Barrier Properties. *Energy Procedia*, v. 56, p. 201–210, 2014.

PRADELLA, J. G. C. Biopolímeros e Intermediários Químicos. Relatório técnico Subsídios para Elaboração da Política de Biotecnologia Industrial no Brasil. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos Ciência, Tecnologia e Inovação. São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.redetec.org.br/publiq/Oil%20Ethoxylates.pdf>>. Acesso em: 05 nov. 2014.

PRAZERES, T. J.V.; BEIJA, M.; FERNANDES, F. V.; MARCELINO, P.G.A.; FARINHA, J. P. S.; MARTINHO, J.M.G. Determination of the critical micelle concentration of surfactants and amphiphilic block copolymers using coumarin 153. *Inorganica Chimica Acta*, v.381, p.181-187, 2012.

RANBY, B.G. Cellulose and muscle - the colloidal properties of cellulose micelles. *Discussions of the Faraday Society*, v.11, p. 158-164, 1951. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1951/df/df9511100158>>. Acesso em: 18 set. 2014.

RANBY, B.G., Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles. *Acta Chemica Scandinavica*, v.3, p.649-650, 1949. Disponível em: <[http://actachemscand.org/pdf/acta\\_vol\\_03\\_p0649-0650.pdf](http://actachemscand.org/pdf/acta_vol_03_p0649-0650.pdf)>. Acesso em: 18 set. 2014.

RANBY, B.G.; RIBI, E. Uber den Feinbau der zellulose. *Experientia*, v.6, p. 12-14, 1950. Disponível em: <[http://link.springer.com/article/10.1007%2F978-3-0348-0215-4\\_4](http://link.springer.com/article/10.1007%2F978-3-0348-0215-4_4)>. Acesso em: 18 set. 2014.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly (lactic acid) modifications. *Progress in polymer science*, v. 35, n. 3, p. 338-356, 2010.

RETILOX® Soluções Tecnológicas para Crosslinking. Disponível em: <<http://www.retilox.com.br>>. Acesso em: 06 de Junho de 2016.

RHIM, J-W.; MOHANTY, A. K.; SINGH, S. P.; NG, P. K. W. Effect of the Processing Methods on the Performance of Polylactide Films: Thermocompression Versus Solvent Casting. *Journal of Applied Polymer Science*, v.101, p. 3736–3742, 2006.

RIBEIRO, L. G. Introdução à tecnologia têxtil: volume I. Rio de Janeiro: SENAI, CETIQT, 1984.

ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, v. 5, n. 5, p. 1671–1677, 2004.

ROSEN, M. J. Surfactants and Interfacial Phenomena. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471670561.fmatter/pdf>>. Acesso em: 18 set. 2014.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M. Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universidade Rural. Série Ciências Exatas e da Terra**, RJ, EDUR, v. 25, n.1-2, p. 59-71, 2006.

RUDNIK E e BRIASSOULIS D. Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing. **Industrial Crops and Products**, n.3, v.33, p.648–658, 2011.

SADEGHIFAR, H.; FILPPONEN I.; CLARKE S. P.; BROUGHAM D. F.; ARGYROPOULOS, D. S. Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 22, p. 7344–7355, 2011.

SANTOS, A. S. F., DA SILVA, M. A. P., OLIVEIRA, J. E., MATTOSO, L. H. C., & MEDEIROS, E. S. Accelerated Sonochemical Extraction of Cellulose Nanowhisker. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.16, p. 6535–6539, 2016.

SCOTT, M. J.; JONES, M. N. The biodegradation of surfactants in the environment. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes**, v. 1508, p. 235–251, 2000.

SCZOSTAK, A. Cotton linters: An alternative cellulosic raw material. **Macromolecular Symposia**, v. 280, p. 45–53, 2009.

SEEFELDT, A. T. **Obtenção de nanocompósitos de poli(ácido láctico) e nanocristais de celulose de casca de soja**. 2012. 58 f. Monografia - Química Industrial – Universidade Federal do Rio Grande do sul, Porto Alegre, 2012.

SHARMA, R. Small-Molecule Surfactant Adsorption, Polymer Surfactant Adsorption, and Surface Solubilization: An Overview. **Surfactant Adsorption and Surface Solubilization**, v. 615, p. 1-20, 1996. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/bk-1995-0615.ch001>>. Acesso em: 25/11/2015.

SHAW, J. D. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. Fourth Edition. AMSTERDAM: Butterworth-Heinemann, 2003.

SHREVE, R. N.; BRINK JUNIOR, J. A. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Tradução de Horacio Macedo. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

SILVIYA, E. K.; UNNIKRISHNAN, G.; VARGHESE, S.; GUTHRIE, J.T. Surfactant effects on poly(ethylene-co-vinyl acetate)/cellulose composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 47, p. 137–144, 2013.

SIQUEIRA, G., BRAS, J., DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymer**, v.2, p.728 – 765, 2010.

SOUZA, P. M. S.; MORALES, A. R.; MEI, L. H. I.; MORALES, M. A. M. Estudo da Influência de Argilas Organofílicas no Processo de Biodegradação do PLA. **Polímeros**, v. 24, n.1, p.110-116, 2014.

SURYANEGARA, L.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1187–1192, jun. 2009.

SZABO J.G., MEINERS G., HECKMAN L., RICE E.W., HALL J. Decontamination of Bacillus spores adhered to iron and cementmortar drinking water infrastructure in a model system using disinfectants. **Journal of Environmental Management**. v.187, p.1 - 7, 2017.

TADROS T. F. **Applied Surfactants: principles and applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

TANG,J.; YANG, J.; ZHOU, X.; CHEN, G.; XIE, J. Toward N-doped graphene nanosheets via hydrazine steaming process. **Materials Letters**, v.131, p.340–343, 2014.

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**, v. 20, n.4, p. 264–268, 2010.

TRAINER, M. A.; CHARLES, T. C. The role of PHB metabolism in the symbiosis of rhizobia with legumes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 71, n. 4, p. 377-386, 2006.

UPPGARD L. L. Nonionic Surfactants; A multivariate study. Department of Chemistry, 2nd Ed. Umeå University, Umeå, Sweden , 2002. Disponível em :< [http://www.diva\\_portal.org/smash/get/diva2:140477/FULLTEXT01.pdf3](http://www.diva_portal.org/smash/get/diva2:140477/FULLTEXT01.pdf3)> Acesso em: 18 outubro. 2014.

WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. **Polymer**, v. 48, n. 12, p. 3486–3493, jun. 2007.

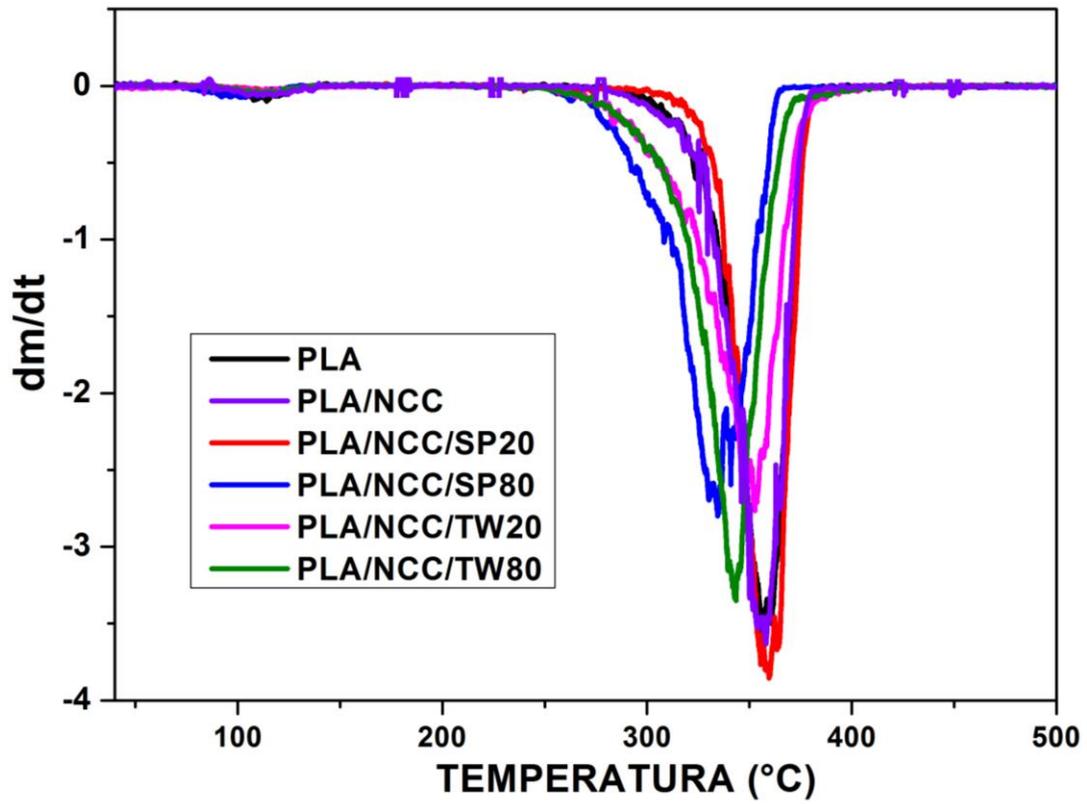
YANG, S.; WU, Z.; YANG, W.; YANG, M. Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA). **Polymer Testing**, v.27, p.957-963, 2008.

ZHANG J, DUAN Y, SATO H, TSUJI H, NODA I, YAN S, OZAKI Y, Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(L-lactic acid) Revealed by Infrared Spectroscopy, **Macromolecules**. v.38, p.8012-8021, 2016.

ZHIHUA L, XUETAO H, JIYONG S, XIAOBO Z, XIAOWEI H, XUCHENG Z, TAHIR HE, HOLMES M, Povey M. Bacteria counting method based on polyaniline/bacteria thin film. **Biosensors and bioelectronic**. v.81,p.75-79, 2016.

ZHOU C.; WU, Q. Recent Development in Applications of Cellulose Nanocrystals for Advanced Polymer-Based Nanocomposites by Novel Fabrication Strategies. InTech open Science, p.103-120, 2012.

**APÊNDICE A – TERMOGRAMAS DAS DERIVADAS DAS PLA, PLA/NCC E DOS COMPÓSITOS (PLA/NCC/S).**



**APÊNDICE B – VALORES DO GRAU DE CRISTALIZAÇÃO NO REAQUECIMENTO ( $X_{cc}$ ), GRAU DE CRISTALIZAÇÃO NA FUSÃO ( $X_m$ ) E SUAS RESPECTIVAS ENTALPIAS DO PLA E SEUS COMPÓSITOS PREPARADOS POR SOLUÇÃO.**

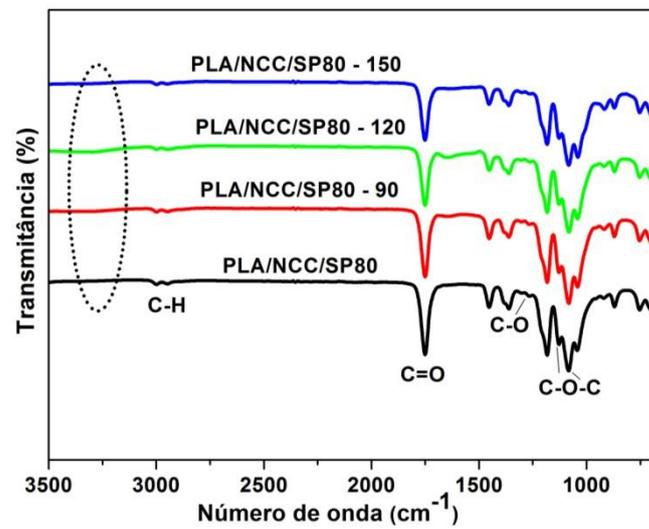
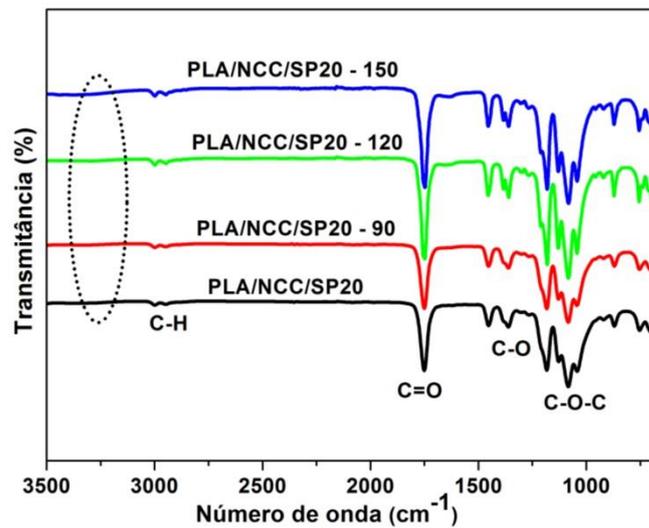
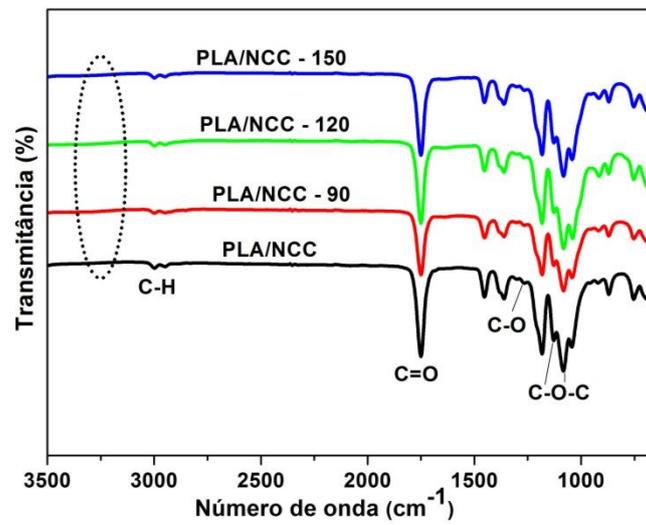
AMOSTRAS	Reaquecimento				
	$X_m$ (%)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_{cc}$ (%)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$X$ (%)
PLA	48	44	31	29	17
PLA/NCC	54	50	3	3	51
PLA/NCC/SP20	42	39	-	-	42
PLA/NCC/SP80	53	49	27	24	26
PLA/NCC/TW20	36	33	8	7	28
PLA/NCC/TW80	57	53	6	5	51

Lembrando que:

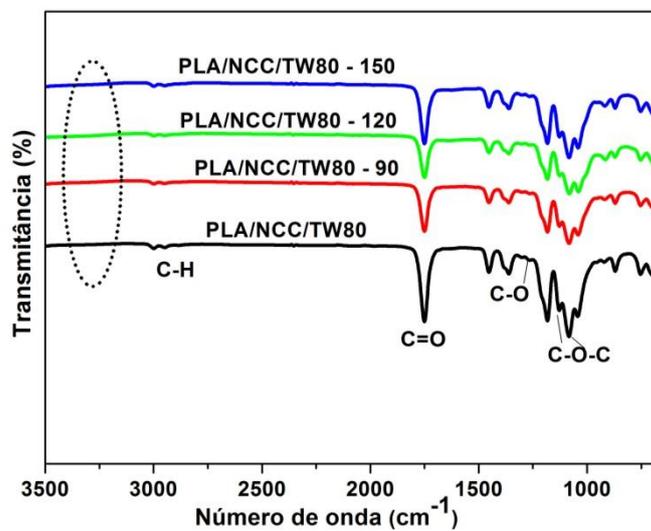
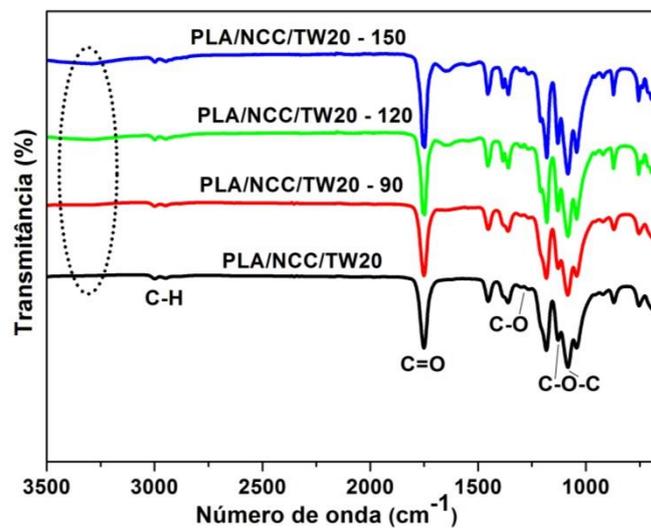
$$X (\%) = (X_m - X_{cc})(\%) = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{W_{PLA} \Delta H_{100\%}} \times 100$$

Onde  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão por unidade de massa da amostra,  $W$  é a fração em massa de PLA na amostra, e  $\Delta H_{100\%}$  denota entalpia por unidade de massa do PLA 100%, cristalino, utilizado  $93 \text{ J.g}^{-1}$ .

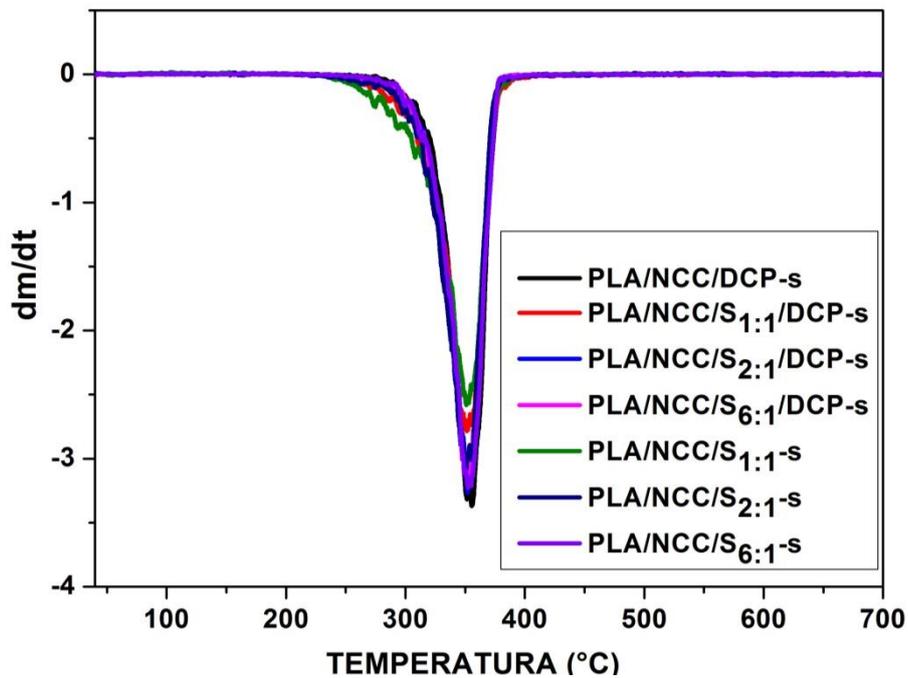
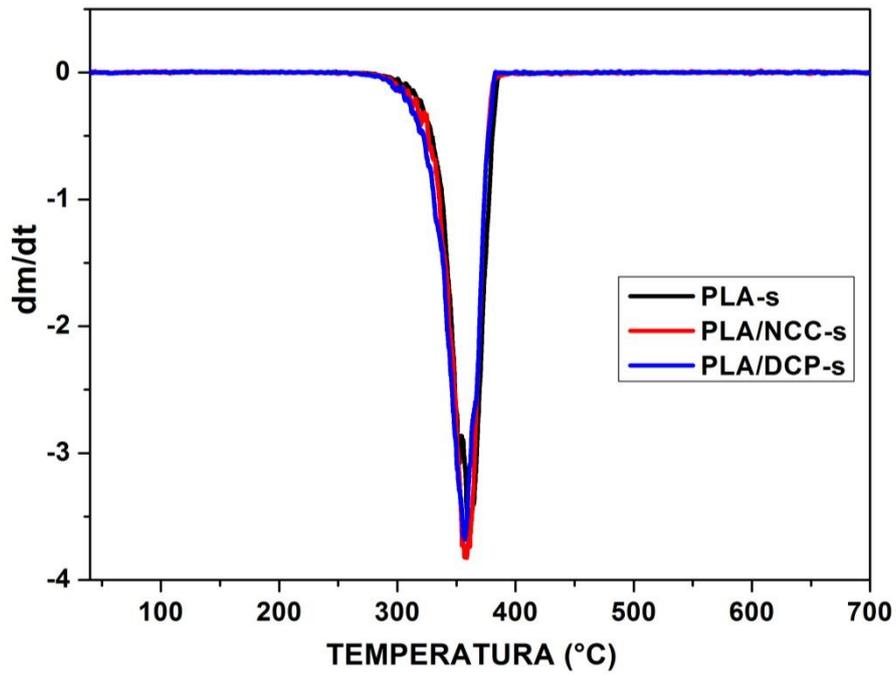
## APÊNDICE C – FTIR DAS DEGRADAÇÕES PLA/NCC E PLA/NCC/S.



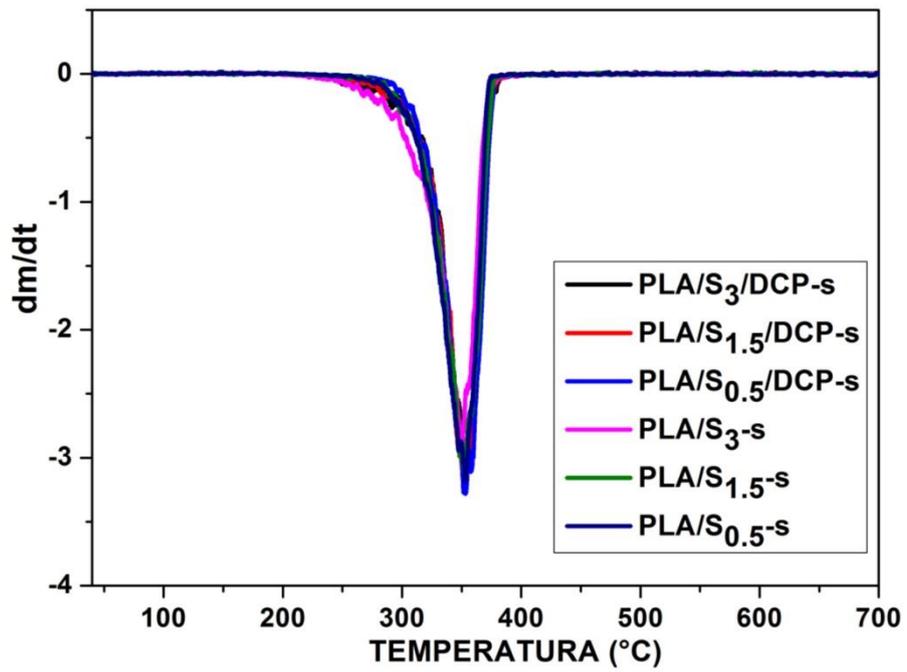
## CONT. APÊNDICE C – FTIR DAS DEGRADAÇÕES PLA/NCC E PLA/NCC/S.



**APÊNDICE D – TERMOGRAMAS DAS DERIVADAS DAS PLA-S, PLA/NCC-S, PLA/DCP-S E DOS COMPÓSITOS (PLA/NCC/S-s) COM E SEM DCP.**



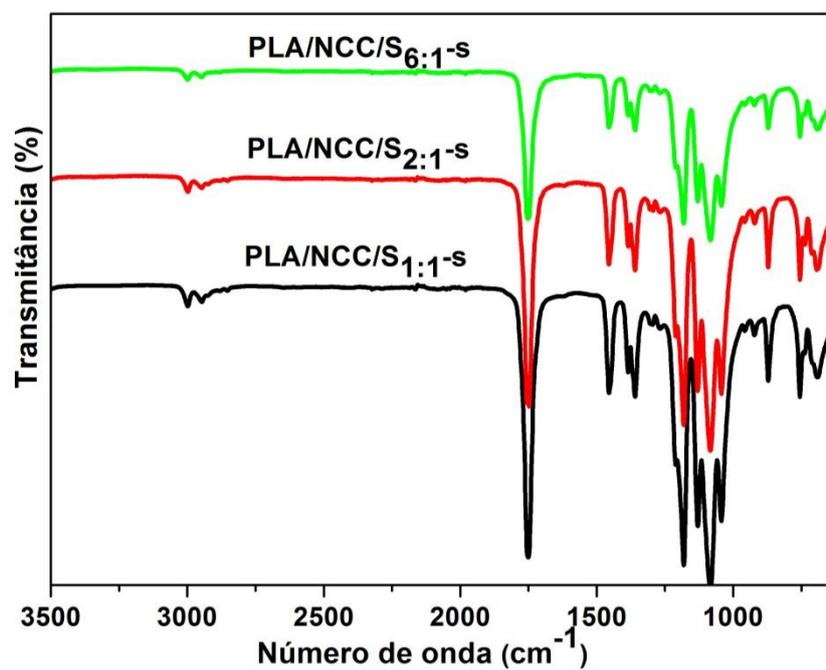
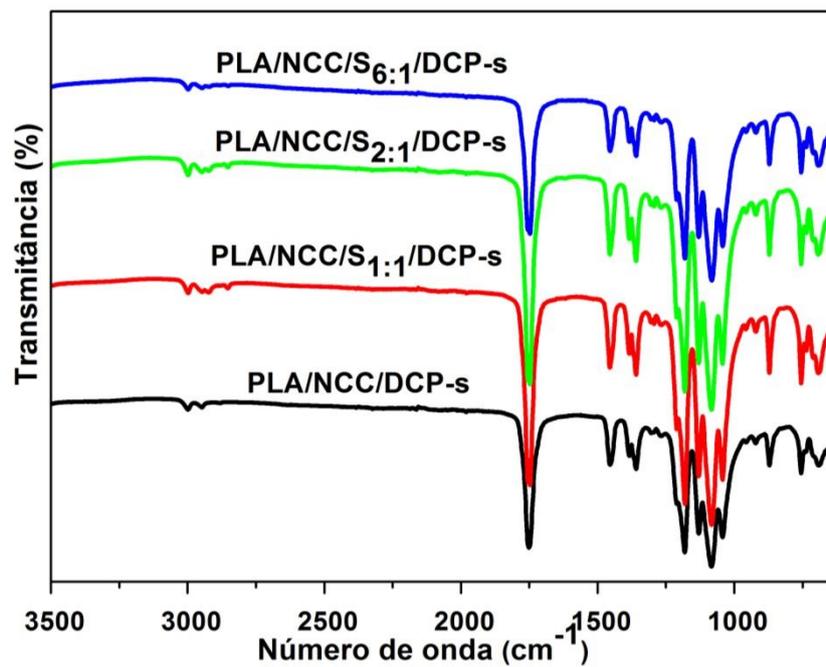
CONT. APÊNDICE D – TERMOGRAMAS DAS DERIVADAS DAS MISTURAS  
PLA/S-S COM E SEM DCP.



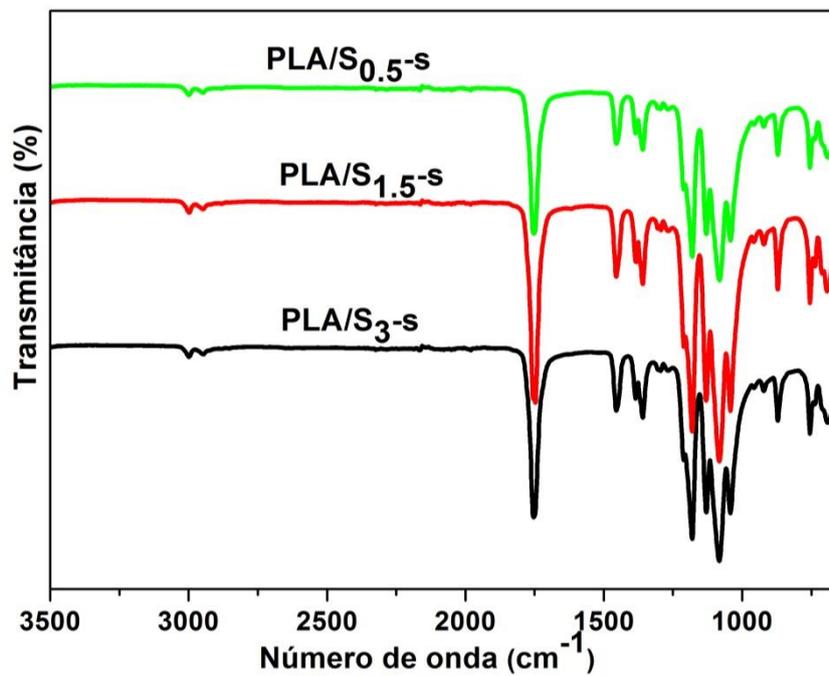
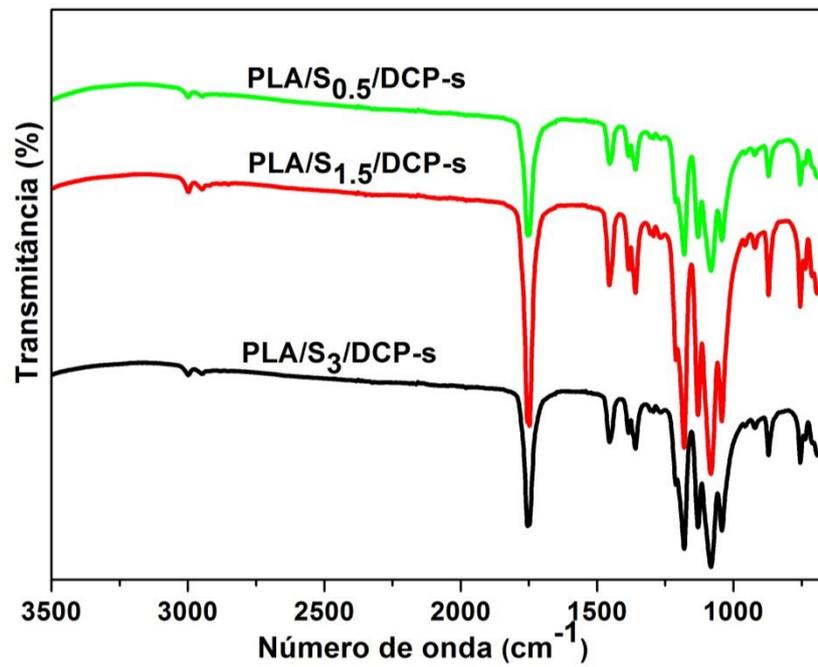
**APÊNDICE E - VALORES DO GRAU DE CRISTALIZAÇÃO NO REAQUECIMENTO ( $X_{cc}$ ), GRAU DE CRISTALIZAÇÃO NA FUSÃO ( $X_m$ ) E SUAS RESPECTIVAS ENTALPIAS DO PLA-S, SEUS COMPÓSITOS E MISTURAS COM E SEM PERÓXIDO, PREPARADOS POR SOLUÇÃO.**

AMOSTRAS	Reaquecimento				
	$X_m$ (%)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_{cc}$ (%)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$X$ (%)
PLA	73,1	68,0	41	38,3	32
PLA/NCC-s	53,2	49,4	19	17,2	35
PLA/DCP-s	57,5	53,4	30	27,4	28
<b>NANOCOMPOSITOS</b>					
PLA/NCC/DCP-s	56,3	52,4	25	22,8	31
PLA/NCC/S <sub>1:1</sub> / DCP-s	54,6	50,7	27	24,9	28
PLA/NCC/S <sub>2:1</sub> / DCP-s	53,5	49,8	8	6,9	46
PLA/NCC/S <sub>6:1</sub> / DCP-s	54,9	51,0	26	24,0	29
PLA/NCC/S <sub>1:1</sub> -s	54,4	50,6	21	19,1	33
PLA/NCC/S <sub>2:1</sub> -s	43,0	40,0	4	3,9	39
PLA/NCC/S <sub>6:1</sub> -s	57,5	53,4	26	24,3	31
<b>MISTURAS</b>					
PLA/S <sub>3</sub> /DCP-s	47,7	44,3	24	22,2	24
PLA/S <sub>1.5</sub> /DCP-s	59,1	54,9	30	28,3	29
PLA/S <sub>0.5</sub> /DCP-s	56,5	52,5	32	30,0	25
PLA/S <sub>3</sub> -s	52,4	48,7	30	27,7	22
PLA/S <sub>1.5</sub> -s	56,7	52,6	30	27,9	27
PLA/S <sub>0.5</sub> -s	55,0	51,1	31	28,5	24

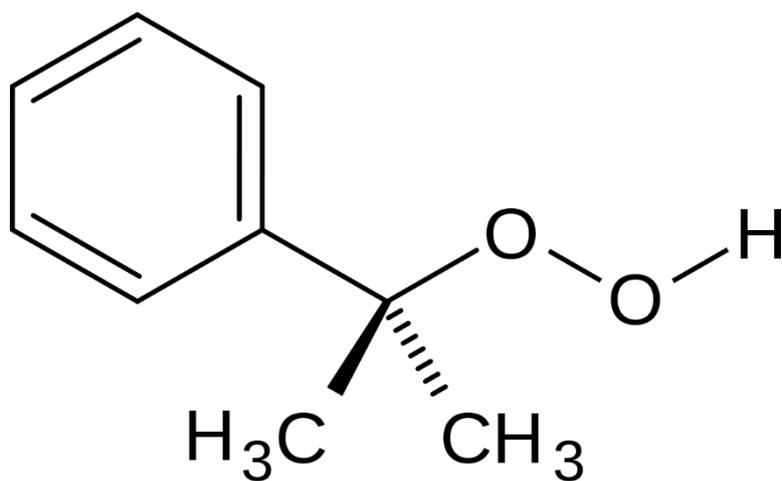
## APÊNDICE F – FTIR DOS COMPÓSITOS (PLA/NCC/S-s) COM E SEM DSP.



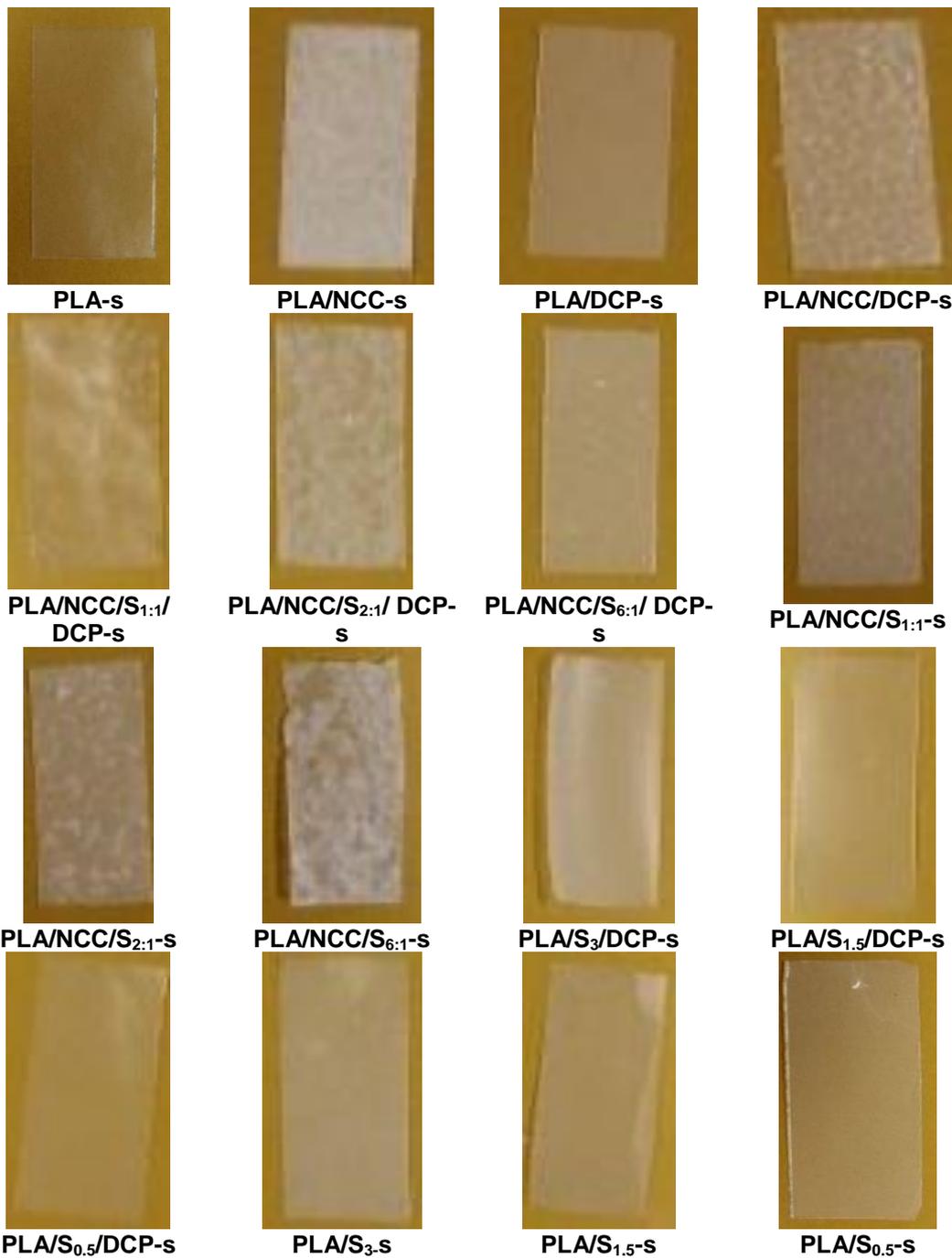
## CONT. APÊNDICE F – FTIR DAS MISTURAS (PLA/S-s) COM E SEM DCP.



## APÊNDICE G – ESTRUTURA DO PERÓXIDO DE DICUMILA (DCP)



**APÊNDICE H – FOTOGRAFIAS DOS FILMES DE PLA-S, PLA/NCC-S, PLA/DCP-S E DOS COMPÓSITOS (PLA/NCC/S-s) COM E SEM DCP.**



## APÊNDICE I – PUBLICAÇÃO CIENTÍFICA.

## Influence of Morphology and Dispersion Stability of CNC Modified with Ethylene Oxide Derivatives on Mechanical Properties of PLA-Based Nanocomposites

Gelsoeide S. Góis,<sup>1</sup> Neymara C. Nepomuceno,<sup>2</sup> Carlos H.A. França,<sup>1</sup> Yeda M.B. Almeida,<sup>1</sup> Eduardo P. Hernández,<sup>3</sup> Juliano E. Oliveira,<sup>4</sup> Mauricio P. Oliveira,<sup>5</sup> Eliton S. Medeiros,<sup>2</sup> Amélia S.F. Santos 

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco—UFPE, Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Cidade Universitária, Recife, PE 50670-901, Brazil

<sup>2</sup>Department of Materials Engineering, Federal University of Paraíba—UFPB, Cidade Universitária, s/n—Castelo Branco, Paraíba, PB 58051-900, Brazil

<sup>3</sup>Department of Physics, Federal University of Pernambuco—UFPE, Av. Prof. Moraes Rego, 1235—Cidade Universitária, Recife, PE 50670-901, Brazil

<sup>4</sup>Engineering Department, Federal University of Lavras—UFLA, Caixa Postal 3037, Lavras, MG 37200-000, Brazil

<sup>5</sup>Institute of Science and Technology, Federal University of São Paulo—UNIFESP, Rua Talim, n° 330, São José dos Campos, SP 12231-280, Brazil

The aggregation state of cellulose nanocrystals modified with surfactants (CNC/S) in water and CNC/S powder dispersion stability in chloroform were studied and correlated with mechanical properties of nanocomposites with poly(lactic acid) (PLA). Four types of nonionic surfactants were used: PEG 300, PEG 1000, poly(ethylene glycol) monooleate, and Pluronic® L44 (PL44). The CNC/PL44 showed the smallest size of CNC aggregates dispersed in water before freeze-drying, as determined by atomic force microscopy. The respective powder also showed the lowest decay rate of relative turbidity among CNC/S dispersions in chloroform. This, together with the improved surface coverage of CNC by PL44, verified by zeta potential (large change in the zeta potential of CNC/S dispersion in chloroform) and thermogravimetric analysis (improved thermal stability of CNC/S powder), yielded the highest tensile strength at break (TS) among PLA/CNC/S nanocomposites. Despite none of surfactants produced nanocomposites with TS higher than PLA or PLA/CNC, the aggregation state of CNC/S in water is well correlated with mechanical properties of

PLA/CNC/S nanocomposites prepared by solvent casting. This correlation indicates that hornification cannot be avoided for the conditions used to prepare CNC/S powder and that there are two opposite effects in preparation of PLA/CNC/S nanocomposites. First, the effectiveness of steric barrier of nonionic surfactants against aggregation during freeze-drying depends on complete surface coverage of CNC, together with hydration of stabilizing chain. Since hydration depends on hydrophilicity of stabilizing chain and compatibility with PLA depends on its nonpolar nature, this strategy alone seems not to be efficient to produce high-performance nanocomposites. POLYM. COMPOS., 00:000–000, 2018. © 2018 Society of Plastics Engineers

### INTRODUCTION

Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable, hydrophobic, biocompatible, and bioresorbable polyester produced from fermentation process of renewable resources such as corn or sugarcane [1]. Its properties are comparable to some polymers of petrochemical origin such as poly(ethylene terephthalate) (PET) and polystyrene (PS), and it has been widely used in the medical, pharmaceutical, and food packaging field [2–4].

Cellulose nanocrystals (CNC) are renewable, biodegradable, nontoxic, and have excellent mechanical,

Correspondence to: Y.M.B. Almeida; e-mail: yeda@ufpe.br or A.S.F. Santos; e-mail: amelia@ct.ufpb.br

Contract grant sponsor: National Foundation for Science and Technology Development (CNPq); contract grant sponsor: Science and Technology Foundation of Pernambuco State (FACEPE).

DOI 10.1002/pc.24704

Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

© 2018 Society of Plastics Engineers

**CONT. APÊNDICE I – PUBLICAÇÃO CIENTÍFICA.**

## ✓ Aceito 2018

**Gois, Gelsoneide da Silva**; ANDRADE, MICHELLE FÉLIX DE ; GARCIA, SÔNIA MARIA SILVA ; VINHAS, GLÓRIA MARIA ; SANTOS, AMÉLIA S. F. ; MEDEIROS, ELITON S. ; OLIVEIRA, JULIANO E. ; ALMEIDA, YÊDA MEDEIROS BASTOS DE . Soil Biodegradation of PLA/CNW Nanocomposites Modified with Ethylene Oxide Derivatives. Materials Research-Ibero-american Journal of Materials **JCR**, v. 1, p. 1-6, 2018.

## ✓ Participação em outras publicações

ANDRADES, M. F. ; **GÓIS, Gelsoneide da Silva** ; MELO, T. J. A. ; SILVA, I. D. L.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. Active packaging using orange oil incorporated into PBAT biodegradable films. MATERIALS SCIENCE FORUM (ONLINE) **JCR**, 2018.

GARCIA, S. M. S.; BARRETO, L. S.; **GÓIS, Gelsoneide da Silva**; ANDRADES, M. F.; SILVA, I. D. L.; LIMA, J. C. C.; VINHAS, G. M.; ALVES JUNIOR, S.; ALVES, I. B. V. Nanobiocompósito de quitosana e nanowhiskers de celulose sob forma de hidrogel para curativo, CIENTEC: Revista de ciência, tecnologia e humanidades do IFPE, 2018.

## CONT. APÊNDICE I – PUBLICAÇÃO CIENTÍFICA.

- ✓ Trabalhos apresentados em congressos
1. **GÓIS, Gelsoneide da Silva**; FONTES, A. A. ; SILVA, S. K. S. ; SOUZA, J. C. ; ANDRADES, M. F. ; GARCIA, S. M. S. ; SANTOS, A. S. F. ; ALMEIDA, Y. M. B. ; ARAUJO, E. A. G. . Study of the effect of PEG surfactant on mechanical properties em PCL films. XVI Brazilian MRS Meeting, 2017, Gramado 2017.
  2. **Da SILVA GÓIS, GELSONEIDE**; SILVA, S. K. S.; ANDRADES, M. F.; GARCIA, S. M. S.; MEDEIROS, E. S.; SANTOS, A. S. F.; ALMEIDA, Y. M. B. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO EM SOLO DO NANOCOMPÓSITO POLI ÁCIDO-LÁTICO COM NANOWHISKERS DE CELULOSE. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal-RN. 22º CBECiMat, 2016.
  3. **GÓIS, Gelsoneide da Silva; SILVA, S. K. S. ; ANDRADES, M. F. ; GARCIA, S. M. S. ; HERNANDEZ, E. P. ; ALMEIDA, Y. M. B. ; SANTOS, A. S. F. .** Estudo da degradação do filme poli ácido-lático degradado em solo de jardim. In: XVI Jornada de ensino, pesquisa e extensão da UFRPE (JEPEX 2016), Recife-Pe, 2016.
  4. **Da SILVA GÓIS, GELSONEIDE**; FRANCA, C. H. A. ; CANEDO, E. L. ; ANDRADES, M. F. ; GARCIA, S. M. S. ; HERNANDEZ, E. P. ; SANTOS, A. S. F. ; ALMEIDA, Y. M. B. . ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO NÃO-ISOTÉRMICA DE NANOCOMPÓSITOS DE PLA COM NANOWHISKERS DE CELULOSE UTILIZANDO O MODELO DE PSEUDO-AVRAMI. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal-RN, 2016.
  5. GARCIA, S. M. S.; **Góis, G. S.**; ANDRADES, M. F.; ALVES JUNIOR, S.; VINHAS, G. M. NANOBIOCOMPÓSITO DE QUITOSANA E NANOWHISKERS DE CELULOSE SOB FORMA DE HIDROGEL PARA CURATIVO. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal-RN. 22º CBECiMat, 2016..
  6. FRANÇA, C. H. A.; **GOIS, G. S.**; NEPOMUCENO, N. C. ; SANTOS, A. S. F. E. ; MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E. ; ALMEIDA, Y. M. B.. EFEITO DA ADIÇÃO DE SURFACTANTES NA ESTABILIDADE DA SUSPENSÃO DE NANOWHISKERS DE CELULOSE AVALIADO POR MEDIDAS DE TURBIDEZ. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2015, Natal-RN.
  7. NEPOMUCENO, N. C.; **GOIS, G. S.**; FRANÇA, C. H. A.; SANTOS, A. S. F. E. ; MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E. ; ALMEIDA, Y. M. B.. AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE SURFACTANTES NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE PLA/NWC. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2015, Natal-RN.
  8. **GÓIS, Gelsoneide da Silva**; NEPOMUCENO, N. C. ; SANTOS, A. S. F. ; MEDEIROS, E. S. ; OLIVEIRA, J. E. ; ALMEIDA, Y. M. B. . Avaliação do comportamento térmico nanowhiskers de celulose impregnado com surfactantes. In: XIV Latin America Symposium on Polymers – SLAP, Pernambuco, 2014.
  9. **GÓIS, Gelsoneide da Silva**; NEPOMUCENO, N. C. ; SANTOS, A. S. F. ; MEDEIROS, E. S. ; OLIVEIRA, J. E. ; ALMEIDA, Y. M. B. . Characterization of cellulose nanowhiskers (CNW) modified with two types of surfactants by atomic force microscopy (AFM). XIII Brazilian MRS Meeting – SBPMat, João Pessoa- PB, 2014.
  10. NEPOMUCENO, N. C. ; **GÓIS, Gelsoneide da Silva** ; SANTOS, A. S. F. ; MEDEIROS, E. S. ; OLIVEIRA, J. E. ; ALMEIDA, Y. M. B. . Avaliação do efeito da adição de surfactantes nas propriedades térmicas de nanocompósitos de PLA/NWC. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- CEBCiMat, Cuiabá-MT, 2014.

## CONT. APÊNDICE I – PUBLICAÇÃO CIENTÍFICA.

### ✓ Participação em outras publicações em congressos

- 1 ANDRADES, M. F. ; **Góis, G. S.** ; GARCIA, S. M. S. ; CARVALHO, D. S. ; DUARTE, M. S. ; ALMEIDA, Y. M. B. ; MELO, T. J. A. ; VINHAS, G. M. . The effect of the addition of orange oil at different concentrations on the mechanical properties of biodegradable active films of PBAT for food. XVI Brazilian MRS Meeting, 2017, Gramado 2017.
- 2 GARCIA, S. M. S. ; ANDRADES, M. F. ; **Góis, G. S.** ; CARVALHO, D. S. ; ALVES JUNIOR, S. ; ALMEIDA, Y. M. B. ; VINHAS, G. M. . Incorporation of aroeira essential oil in PBAT films and its influence on mechanical XVI Brazilian MRS Meeting, 2017, Gramado 2017.
- 3 GARCIA, S. M. S. ; ANDRADES, M. F. ; **Góis, G. S.** ; CARVALHO, D. S. ; SILVA, I. D. L. ; ALMEIDA, Y. M. B. ; ALVES JUNIOR, S. ; VINHAS, G. M. . The influence of zinc oxide on the thermal properties of a chitosan hydrogel. XVI Brazilian MRS Meeting, 2017, Gramado 2017.
- 4 GARCIA, S. M. S.; ANDRADES, M. F. ; **Góis, G. S.** ; CARVALHO, D. S. ; SILVA, I. D. L.; ALMEIDA, Y. M. B.; ALVES JUNIOR, S.; VINHAS, G. M. Chitosan/zinc oxide hydrogel: preparation and characterization.: XVI Brazilian MRS Meeting, 2017, Gramado 2017.
- 5 ANDRADES, M. F. ; **GÓIS, Gelsonide da Silva** ; GARCIA, S. M. S. ; CARVALHO, D. S. ; ALMEIDA, Y. M. B. ; MELO, T. J. A. ; VINHAS, G. M. . Caracterização térmica de filmes ativos Biodegradáveis de PBAT aditivado com óleo de laranja. 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia 2017..
- 6 GARCIA, S. M. S. ; ANDRADES, M. F. ; **GÓIS, Gelsonide da Silva** ; SILVA, I. D. L. ; CARVALHO, D. S. ; ALMEIDA, Y. M. B. ; ALVES JUNIOR, S. ; VINHAS, G. M. . Efeito do óleo essencial de pimenta rosa em filmes de PBAT produzidos por solvent casting. 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia 2017.
- 7 ANDRADES, M. F. ; SILVA, I. D. L. ; **Góis, G. S.** ; GARCIA, S. M. S. ; CAETANO, V. F. ; ALMEIDA, Y. M. B. ; MELO, T. J. A. ; VINHAS, G. M. . INCORPORAÇÃO DE ÓLEO DE LARANJA EM FILMES BIODEGRADÁVEIS DE PBAT PARA UTILIZAÇÃO COMO EMBALAGEM ATIVA. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal-RN. 2016.
- 8 ALVES, A. C. S. B. ; SILVA, S. K. S. ; **GÓIS, Gelsonide da Silva** ; CAETANO, V. F. ; VINHAS, G. M. . Efeito do óleo essencial de alecrim nas propriedades térmicas de filmes de PHB/PEG. In: XVI Jornada de ensino, pesquisa e extensão da UFRPE (JEPEX 2016), Recife-Pe.2016.
- 9 SILVA, C. F. ; SILVA, I. D. L. ; ALVES, A. C. S. B. ; **GOIS, G. S.** ; ARAUJO, T. L. ; SILVA, M. F. ; GARCIA, S. M. S. ; CAETANO, V F ; VINHAS, G. M. . Avaliação da migração do óleo essencial de alecrim em filmes de poliestireno (PS) em meio simulante ácido. In: VII Encontro Regional da SBQ Nordeste e IV Escola de Química Professor Ricardo Ferreira, 2016, Recife.
- 10 OLIVEIRA, F. S. M. ; SILVA, C. F. ; SILVA, I. D. L. ; ALVES, A. C. S. B. ; **GOIS, G. S.** ; ARAUJO, T. L. ; SANTOS, V. S. ; CAETANO, V F ; VINHAS, G. M. . Avaliação da migração em meio simulante ácido do óleo essencial de cravo em filmes de poliestireno. In: VII Encontro Regional da SBQ Nordeste e IV Escola de Química Professor Ricardo Ferreira, 2016, Recife.
- 11 ALVES, J. C. A.; SILVA, C. F. ; SILVA, I. D. L. ; ALVES, A. C. S. B. ; **GOIS, G. S.** ; ARAUJO, T. L. ; SANTOS, V. S. ; CAETANO, V F ; VINHAS, G. M. . Avaliação da migração do óleo essencial de canela em filmes de poliestireno para fins alimentícios. In: VII Encontro Regional da SBQ Nordeste e IV Escola de Química Professor Ricardo Ferreira, 2016, Recife.