

NANOCOMPÓSITO DE ACETATO DE CELULOSE REFORÇADO COM NANOCRISTAIOS DE CELULOSE DA FIBRA *TYPHA DOMINGENSIS*.

Aparecido Junior de Menezes*, Natália Reigota César, Vagner Roberto Botaro

Universidade Federal de São Carlos—UFSCar campus de Sorocaba, CCTS/DQFM—Rodovia João Leme dos Santos Km 110, CEP 18052–780, Sorocaba, SP, Brasil. Correo electrónico: jrmenezes@ufscar.br; jrquimenezes@gmail.com

Recibido: Febrero de 2018; Aceptado: Abril de 2018

RESUMO

Nanocompósitos (NCs) são obtidos pela incorporação de agente de reforço de tamanho nanométrico em matrizes de diversas origens. As propriedades destes materiais dependem dos nanocristais de celulose (NCCs), da matriz polimérica e da interação na interface. O interesse por NCC tem crescido devido às características mecânicas excepcionais destes materiais e os benefícios ambientais. A maior dificuldade em utilizá-los é decorrente da falta de compatibilidade com as matrizes poliméricas; pois as matrizes, geralmente, apresentam caráter hidrofóbico em oposição ao caráter hidrofílico dos NCCs; com a baixa interação na região da interface as propriedades do material são afetadas negativamente. Dentre as matrizes poliméricas existentes encontra-se o acetato de celulose (AC) que é um polímero derivado da celulose. Para a utilização dos NCCs em matriz de acetato de celulose, utilizou-se um compatibilizante – álcool cetílico (ac), a fim de que este melhorasse a interação fibra-matriz. Foi possível caracterizar química, térmica e morfológicamente os filmes de AC (matriz) e os NCs reforçados com os NCCs (com e sem adição de compatibilizante). Dentre todos os filmes preparados, o que apresentou melhor propriedade mecânica foi o NC 0,43% – com ultrassom (CU) e álcool cetílico (ac), sua resistência a tração apresentou uma melhoria de 10% se comparado ao filme de AC.

Palavras-chave: NCs, NCCs, AC, álcool cetílico.

ABSTRACT

Nanocomposites (NCs) are obtained by the incorporation of nanometric reinforcing agent in matrices of diverse origins. The properties of these materials depend on the cellulose nanocrystals (CNCs), the polymer matrix and the interaction at the interface. Interest by CNC has grown due to the exceptional mechanical characteristics of these materials and the environmental benefits. The greatest difficulty in using them is due to the lack of compatibility with the polymer matrices; because the matrices generally have a hydrophobic character as opposed to the hydrophilic character of the CNCs; with the low interaction in the interface region the properties of the material are negatively affected. Among the existing polymer matrices is cellulose acetate (CA), which is a polymer derived from cellulose. For the use of NCCs in the cellulose acetate matrix, a compatibilizer – cetyl alcohol (ca) was used in order to improve the fiber–matrix interaction. It was possible to characterize chemically, thermally and morphologically the CA films (matrix) and NCs reinforced with CNCs (with and without compatibilizer addition). Among all the films prepared, the one that presented better mechanical properties was the NC 0.43%—with ultrasound (WU) and cetyl alcohol (ca), its tensile strength showed an improvement of 10% when compared to the CA film.

Keywords: NCs, CNCs, CA, cetyl alcohol.

INTRODUÇÃO

Os NCs são definidos como materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Assim como nos compósitos tradicionais, um dos componentes é a matriz, na qual o segundo material – o reforço, se encontra disperso. Os NCs apresentam propriedades distintas dos compósitos tradicionais [1].

NCCs apresentam aspecto físico de finas hastes aciculares com dimensões nanométricas, possuindo razões comprimento–diâmetro, razão de aspecto, extremamente grandes. Estes NCCs podem ser empregados como reforço em matrizes poliméricas, onde os NCs resultantes apresentam,

geralmente, propriedades superiores em termos de estabilidade térmica e resistência mecânica, mesmo quando estão em baixa concentração [2]. Algumas vantagens em utilizar NCCs extraídos de fibras vegetais são que estes materiais provêm de recursos renováveis, apresentam boas propriedades mecânicas e baixa densidade [1,3].

Dentre os materiais utilizados como matriz há os polímeros; o acetato de celulose (AC) é o polímero derivado da celulose de maior importância comercial, principalmente devido às suas propriedades tais como: i) polímero neutro, sem carga, que possibilita a formação de filmes transparentes, ii) apresenta baixo custo, resistência e brilho [4–6], iii) fabricação relativamente fácil, iv) derivado de um material de fonte renovável (celulose) e v) não tóxico [7].

Devido à natureza hidrofílica dos NCCs, estes podem não ser uniformemente dispersos em matrizes poliméricas não polares [8,9], portanto o uso destes materiais estão restritos a matrizes hidrossoluveis via *casting*. Uma alternativa que tem como finalidade aumentar as interações na região da interface e consequentemente melhorar a transferência de tensões em NCs, é adicionar um compatibilizante; neste trabalho será adicionado o álcool cetílico (ac). A adição de compatibilizantes pode favorecer a interação entre os NCCs e as matrizes hidrofóbicas [10–12]. Hubbe et al. (2008) propuseram que a cabeça hidrofílica de surfactantes adsorve sobre a superfície dos NCCs enquanto que a cadeia hidrofóbica se mistura com a matriz, evitando a agregação dos NCCs [13].

Além da interação reforço/matriz alguns parâmetros que podem influenciar as propriedades mecânicas de NCs reforçados com NCCs são: fração volumétrica do reforço, dispersão dos mesmos, morfologia (razão de aspecto, tamanho), orientação das fibras, fenômeno de percolação dentre outros fatores. Ao utilizar o modelo de percolação considera-se que: os NCCs estão uniformemente dispersos na matriz, as partículas apresentam forma e tamanho uniforme; existem interações entre a matriz e os NCCs; não há defeitos na matriz, não há tensões na matriz; e por fim, tanto a matriz como o reforço se comportam como materiais linearmente elásticos [14].

A elevada disponibilidade de fibras lignocelulósicas no *Brasil* e a necessidade de uma fonte renovável para a produção de polímeros, e (nano) compósitos permitem que novas pesquisas sejam realizadas. NCs reforçados com NCCs extraídos da fibra da taboa foram preparados e o ac foi utilizado como um possível compatibilizante entre o NCC e o AC, este novo material pode apresentar uma alternativa atraente para algumas aplicações, tais como seu uso em embalagens e sacolas, além de apresentar algumas vantagens, como à facilidade no processamento da matriz e da fibra, além dos baixos custos das fibras e do álcool.

MATERIAIS E MÉTODOS

Purificação do Acetato de Celulose (AC). Em um bêquer foi adicionado o AC e o éter

etílico, o solvente foi adicionado até cobrir totalmente o AC, o sistema foi mantido sob agitação magnética por 30 minutos. Após este período, o éter foi removido e em seguida foi adicionado o etanol, a solução foi mantida sobre agitação por 1 hora. Em seguida o etanol foi removido e o AC foi lavado com água deionizada.

O AC foi resubmerso em água deionizada e mantido sob agitação por 3 horas a 80°C, em seguida a água foi removida e o acetato foi seco em estufa a vácuo (*modelo Q819V, Quimis, Brasil*) sob vácuo de 625 mm Hg, a 80°C, por 24 horas [15].

Preparação dos filmes de acetato de celulose puro. Em um bêquer foi adicionado AC e acetona (2% m/v). Em seguida o bêquer foi tampado e mantido sob agitação a temperatura ambiente. Após a total solubilização, a solução foi vertida em placa de *Petri* (100·20 mm). A placa foi tampada e mantida sob temperatura ambiente por aproximadamente 72 horas, após este período o filme seco foi armazenado em saco plástico em um ambiente seco e sem exposição a luz.

Preparação dos NCCs. Foram extraídos NCCs da parte central senescente da macrófita *Typha domingensis* através da hidrólise ácida (34% de ácido sulfúrico a 80°C), e estes foram visualizados e caracterizados química e morfologicamente conforme descrito no artigo *César et al.* [16].

Preparação dos NCs. A percolação é um modelo estatístico geométrico que pode ser aplicado a qualquer material multifásico aleatório constituído por materiais que são capazes de se misturar [3,17]. Os NCCs possuem hidroxilos na superfície e estas interagem fortemente, apresentando uma tendência para a auto-associação formando as redes, assim formam-se arquiteturas de percolação que suportam a carga dentro da matriz polimérica. A formação destas redes rígidas facilita a transferência de carga entre os NCCs, esta transferência ocorre através das ligações de hidrogênio e as interações de *van der Waals* [18]. Vários parâmetros, tais como interações entre partículas, orientação ou razão de aspecto podem modificar o valor do limiar de percolação [3,17].

Na primeira etapa realiza-se o cálculo do limiar de percolação. A fração de volume de nanocristais necessária para alcançar a percolação geométrica é calculada usando a teoria de percolação estatística para formas cilíndricas de partículas, levando-se em consideração a razão de aspecto dos nanocristais. A relação entre o limiar de percolação (v_{R_c}) e a razão de aspecto (L(comprimento)/d (diâmetro)) dos nanocristais é apresentada na Equação 1 [3]:

$$v_{R_c} = \frac{0,7}{L/D} \quad (1)$$

Foram preparados NCs com concentrações 0,43, 0,51, 1,1, 1,87, 3, 4, 5, e 6% de NCCs. Estas concentrações foram determinadas a partir do cálculo do limiar de percolação, levando-se em consideração a razão de aspecto dos NCCs, estes estão presentes no trabalho de Cesar et al. [16].

Os NCs foram preparados utilizando três diferentes metodologias, a primeira sem a utilização de ultrassom (SU), a segunda com ultrassom (CU) e a última com ultrassom e álcool cetílico (CUac).

Inicialmente os NCCs passaram por uma troca de solvente. Os NCCs previamente mantidos em solução aquosa foram centrifugados (centrífuga modelo 80–2B, *Centribio, Brasil*) a 3.000 rpm por 30 minutos. Em seguida retirou-se a parte aquosa e inseriu acetona, centrifugou-se (centrífuga modelo 80–2B, *Centribio, Brasil*) a 3.000 rpm por 30 minutos. Esta ultima etapa foi repetida por mais 2 vezes.

Em um bêquer foram adicionados AC e acetona (2% m/v), em seguida o bêquer foi tampado com filme plástico. A solubilização foi realizada sob agitação constante e em temperatura ambiente. Após a dissolução, foram adicionados os NCCs (sem ultrasom), manteve-se a solução sob agitação constante durante 20 minutos. A solução foi vertida em placa de *Petri* (100·20 mm) onde permaneceu a temperatura ambiente até a total secagem por aproximadamente 72 horas. Estes materiais foram denominados NCs SU.

Foram preparados também NCs contendo NCCs tratados com ultrasom. O reforço em solução de acetona, foram previamente ultrasonicados (*Cuba de Ultrasom modelo USC – 750, Unique, Brasil*) por 5 minutos com frequencia de 40 Hz, e após a total dissolução do AC em acetona a suspensão dos NCCs foi adicionada a esta solução, onde a solução total foi mantida sob agitação constante durante 20 minutos, e em seguida foi vertida em placa de *Petri* (100·20 mm) e permaneceu a temperatura ambiente até a total secagem por aproximadamente 72h. Estes materiais foram denominados NCs CU.

Para os NCs contendo NCCs CU e ac na proporção 1:1, foi mantida esta solução sob agitação por 90 min a temperatura ambiente. Em seguida a solução foi ultrasonicada (*Cuba de Ultrasom modelo USC – 750, Unique, Brasil*) por 5 minutos em uma frequencia de 40 Hz e após a total dissolução do AC, a solução dos NCCs com ac e CU foram adicionadas as soluções de AC, a solução total foi mantida sob agitação constante durante 20 minutos. Em seguida foi vertida em placas de *Petri* (100·20 mm) onde permaneceram a temperatura ambiente até a total secagem (por aproximadamente 72 horas).

CARACTERIZAÇÃO DOS NCS

Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas em um equipamento *Nicolet IR 200* (*Thermo Scientific, USA*), com resolução de 4 cm⁻¹ e 64 scans. Os espectros foram obtidos através do *Ominic software* (*Thermo Scientific, USA*) e foram tratados no *Origin Pro 8.0*. Para os filmes de nanocompósito e o de AC, foram cortadas amostras e estas foram visualizadas diretamente. Essa análise foi realizada com o objetivo de identificar as bandas características presentes nas amostras.

Termogravimetria (TG). A estabilidade térmica das amostras foi obtida utilizando o aparelho TA-51 (*Shimadzu Scientific Instruments, Japan*). Foram pesadas amostras de aproximadamente 20 mg. As medidas foram realizadas com porta-amostra de platina, razão de aquecimento 10 °C·min⁻¹ sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL·min⁻¹ em um intervalo de 25 até 1.000°C. A temperatura inicial de degradação (T_i) e a temperatura final de degradação (T_f) foram determinadas utilizando as curvas DTG, os valores anotados correspondem as temperaturas no ponto em que os patamares de massa deixavam de ser constantes (T_i) e voltavam a ser constante para a T_f .

Análises de difração de raios – X (DRX). Análises de difração de raios–X foram realizadas para avaliar o índice de cristalinidade das amostras. Foi utilizado o difratômetro *Carl-Zeis-Jena-UDR6* a uma velocidade de 1,2°/min, no intervalo de 5 a 70° (2θ).

O cálculo do índice de cristalinidade (I_c) destas amostras foram realizados de acordo com o método proposto por *Segal et al.* [19] segundo a Equação 2:

$$I_c = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde: I_{002} = intensidade no máximo de difração (fase amorfa e cristalina); I_{am} = intensidade de difração a 18° (2θ) (fase amorfa).

ENSAIOS MECÂNICOS

Ensaio de Tração. Foi utilizado o equipamento DMTA (*modelo Q 800, TA Instruments, USA*), com a garra do tipo *Tension film*. Aplicou-se uma pré-carga de 1,0 N, uma rampa de força de 0,5 N·min⁻¹ até 18 N a temperatura ambiente. Os corpos de prova possuíam dimensões (comprimento/largura/espesura) de: 10,10/5,5/0,04 mm. Foram realizados cinco ensaios para cada tipo de material [20].

Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). Foi utilizado o equipamento DMTA (modelo Q 800, *TA Instruments, USA*), com a garra do tipo *Tension film*. Os corpos de prova possuíam dimensões (comprimento/largura/espessura) de: 10,10/5,5/0,04 mm. Foi aplicada a frequência 1 Hz, pré-carga 0,15 N, amplitude de 4.000 μm e uma razão de aquecimento de $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de 40 a 270°C [20].

Microscopia de força atômica (AFM). A caracterização morfológica dos filmes de nanocompósitos e do AC foram obtidas utilizando o equipamento *Multimode AFM Nanoscope-3a* (*Digital Instruments, USA*) em um modo de contato intermitente (modo de toque). A preparação das amostras dos *whiskers* envolveu a dupla clivagem da folha da mica seguida pelo gotejamento da amostra nesta superfície.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1 e 2 são apresentados os resultados dos ensaios de tração dos diferentes NCs.

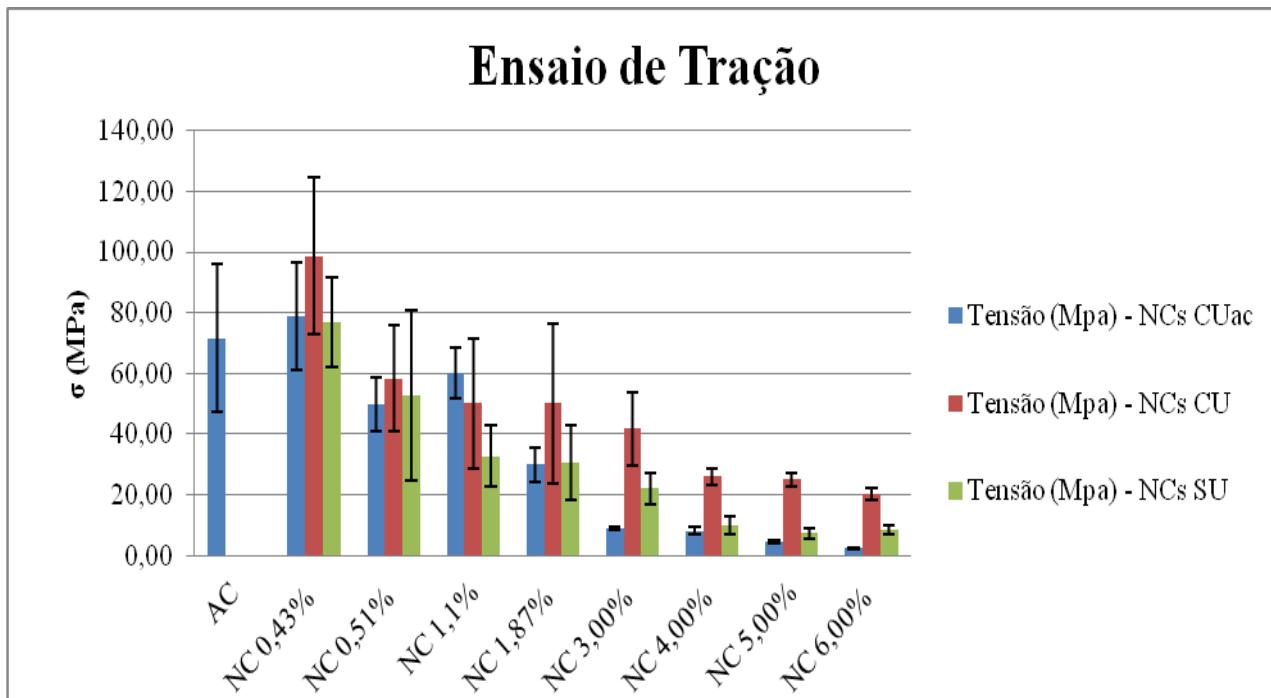


Figura 1. Valores médios de tensão, e seus respectivos desvios obtidos através de ensaio de tração realizado com as amostras dos NCs e a matriz de AC sob diferentes metodologias de preparo.

A partir do trabalho de *Cesar et al.* [16], que estudaram NCCs extraídos da taboa, foi possível observar que a razão de aspecto de 74% dos NCCs está entre 25 e 149,9, com máximo da distribuição normal em 115,7 nm, com este valor foi calculado o limiar de percolação obtendo-se 0,61% [16]. Após o preparo e ensaios dos NCs (Figuras 1 e 2) observou-se resultados distintos do esperado, sendo o melhor valor de tensão para o NC 0,43% CUac (Figura 1) se comparado aos demais materiais e a matriz AC. Este material apresentou maior resistência a tração ($\sigma = 78,83 \pm$

17,65), um aumento de 10,25% no valor de tensão se comparado com a matriz de AC ($71,53 \pm 24,33$).

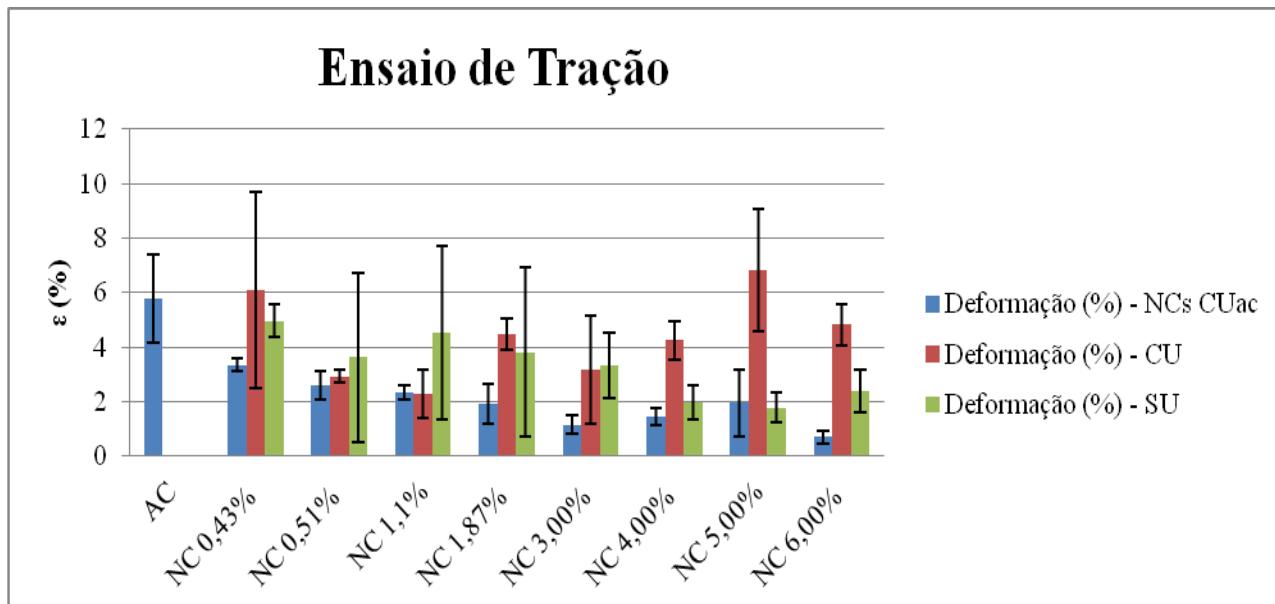


Figura 2: Valores médios de deformação, e seus respectivos desvios obtidos através de ensaio de tração realizado com as amostras dos NC e a matriz de AC sob diferentes metodologias de preparo.

O mecanismo de percolação indica uma fração volumétrica ideal de uso do reforço; abaixo desta fração de volume, o reforço é apenas parcial no NC [14,21]. No presente trabalho, obtiveram-se melhores resultados de resistência a tração (propriedade mecânica, Figura 1) abaixo do valor de percolação ideal, acima deste valor não ocorreu melhora nas propriedades, mostrando que não deve ter ocorrido um bom mecanismo de percolação e também pode ter ocorrido formação de defeitos ao longo dos materiais [14,21]. *Siqueira et al.* [22] preparam filhos de poli(caprolactona) (PCL) reforçado com NCCs extraídos de sisal nas concentrações 0, 3, 6, 9, e 12%. O NC com 3% de NCC foi o que apresentou melhor resistência mecânica ($\sigma = 13$ MPa), entretanto o limite de percolação era 1,6% em meio contendo água, como eles não utilizaram este reagente eles acreditam que o limite sofreu alteração devido a mudança na dispersão dos NCCs, o que também pode ter ocorrido neste trabalho; pois o NC é preparado em meio contendo acetona.

Também é possível observar na Figura 1 que dentre as condições de preparo dos materiais a que mais melhorou a propriedade mecânica foi utilizando somente o ultrassom nos NCC (NC CU), com isto houve um aumento de 38,07% no valor de tensão máxima. Com a utilização do ultrassom no preparo das amostras em todas as concentrações de reforço (exceção de NC 1,10% CUac) obtiveram-se valores de tensão médios superiores ao preparo dos NC SU e NC CUac, o que provavelmente seja devido a melhor dispersão dos reforços na matriz.

Já a presença de ac provocou queda nos valores de tensão (exceção do NC 0,43% e NC 1,1% CUac, Figura 1), esta diminuição provavelmente é devido a má interação entre o compatibilizante, a fibra (altamente polar) e a matriz de AC (parcialmente polar, GS = 2,2, [23]) o ac possui uma grande cadeia carbônica (16 C) e apenas uma hidroxila em uma das extremidades da molécula, o que provavelmente ocorreu foi a falta de interação entre os componentes afastando as cadeias poliméricas, prejudicando a interação fibra-matriz provocando a queda nos valores de tensão, neste caso a contribuição do grupo hidroxila é menor que a da cadeia carbônica.

Lu et al. [24] preparam NCs utilizando NCCs (extraídos de algodão) e matriz de amido plastificado com glicerol; este material apresentou um aumento na tensão de ruptura, passando de 2,5 MPa para 7,8 MPa. Os autores atribuíram essa melhoria na propriedade mecânica às fortes interações entre os NCCs e a matriz polimérica (amido plastificado com glicerol). Estes autores obtiveram um aumento de 312% em resistência a tração, já no presente trabalho o aumento foi de 10,25% demonstrando que houve uma melhoria na propriedade mecânica, mas ainda assim utilizar este álcool não possibilitou uma melhoria significativa em valores de tensão.

Na Figura 2 é possível observar que nos filmes SU e CUac os valores de deformação foram inferiores ao do AC, provavelmente devido a má interação entre compatibilizante reforço e matriz, além da irregular distribuição do compatibilizante e dos NCCs ao longo do filme e no caso dos filmes sem o ac devido a irregular dispersão dos NCC ao longo do NC. Esta má dispersão provavelmente gerou formação de aglomerados, que levaram a tensões locais e consequente a ruptura, corroborado com a redução dos valores de deformação [25]. Já os NCs produzidos utilizando apenas o ultrassom apresentou em algumas concentrações de reforço valores similares a deformação do AC, o que corrobora com a teoria de que o ultrassom contribuiu para a boa dispersão dos NCCs nos NCs.

Comportamento Dinâmico-Mecânico dos NCs. Os NCs foram caracterizados quanto ao seu comportamento viscoelástico através da análise dinâmico-mecânica, na Tabela 1 encontram-se os valores de E' e Tg para os NCs preparados CUac, CU e SU.

Com exceção do NC contendo 0,51% de NCC os outros NCs CUac apresentaram temperatura de transição vítrea (T_g) superiores ou iguais a da matriz (AC); este aumento de temperatura era esperado, uma vez que, ao adicionar os NCCs aumenta-se a concentração de material cristalino, o que torna o filme mais rígido restringindo a mobilidade das cadeias, consequentemente aumentando a T_g . Já nas amostras CU o NC 0,43% e o NC NC 1,1% apresentaram T_g inferiores a do AC e nas amostras preparadas SU apenas a amostra NC 0,51% apresentou T_g inferior ao do AC.

Tabela 1. Temperaturas de transição vítreia (T_g) e módulos de armazenamento (E') para o AC e os NC (com álcool e ultrassom), com ultrassom e sem ultrassom. Os valores de E' foram obtidos na temperatura de aproximadamente 200°C e a T_g como sendo o pico do tan δ .

AMOSTRAS	NC – ULTRASSOM E ÁLCOOL		NC – COM ULTRASSOM		NC – SEM ULTRASSOM	
	E' (MPa)	T_g (°C)	E' (MPa)	T_g (°C)	E' (MPa)	T_g (°C)
AC	1.730	219				
NC 0,43%	2.349	220	2.669	216	2.720	221
NC 0,51%	3.544	215	3.812	223	3.555	218
NC 1,10%	3.028	219	2.547	217	1.606	213
NC 1,87%	997	219	2.181	227	1.750	222
NC 3,00%	772	230	5.654	221	2.418	233
NC 4,00%	675	236	1.346	223	500	220
NC 5,00%	549	222	1.164	221	497	228
NC 6,00%	485	235	301	223	493	233

Samir et al. [26] propuseram dois mecanismos para interpretar as mudanças obtidas experimentalmente nos valores de T_g , (i) a superfície sólida dos nanocristais de celulose poderia restringir a mobilidade das cadeias poliméricas nas proximidades da área interfacial, o que resultaria em uma mudança global da T_g para temperaturas mais elevadas, e (ii) em um sentido oposto, os pesquisadores dizem que a densidade de ligações cruzadas da matriz polimérica será diminuída na presença dos NCC, o que indiretamente poderia promover a diminuição da T_g , pois haveria maior mobilidade. Neste trabalho os valores de T_g em alguns casos permaneceram iguais ao da matriz, em outros casos superiores e em outros inferiores, portanto deve ter ocorrido o primeiro mecanismo sugerido por *Samir et al.* [26] nos NCs, o segundo não é observado pois não há ligações cruzadas nestes NCs.

Mathew e Dufresne [27] estudaram NC preparados com amido plastificado e sorbitol (fase matriz), e NCCs extraídos de tunicados como fase reforço; e observaram que a T_g destes materiais aumentava até um valor máximo de 15% em massa e diminuía para teores maiores de reforço. O maior valor da T_g foi atribuído ao aumento da cristalinidade com a inserção de NCCs na matriz; a adição do reforço levou à restrição na mobilidade das cadeias amorfas. Já para teores acima de 15% em massa de NCC, provavelmente o sorbitol é ejetado parcialmente dos domínios cristalinos para

os domínios amorfos da matriz durante a cristalização, o que gera o aumento da mobilidade das cadeias na fase amorfica e, consequentemente, diminui a T_g . Neste trabalho, as amostras CUac e SU apresentaram valores de T_g maiores que o AC, provavelmente os NCCs nestes casos aumentaram a cristalinidade, resultando na restrição da mobilidade.

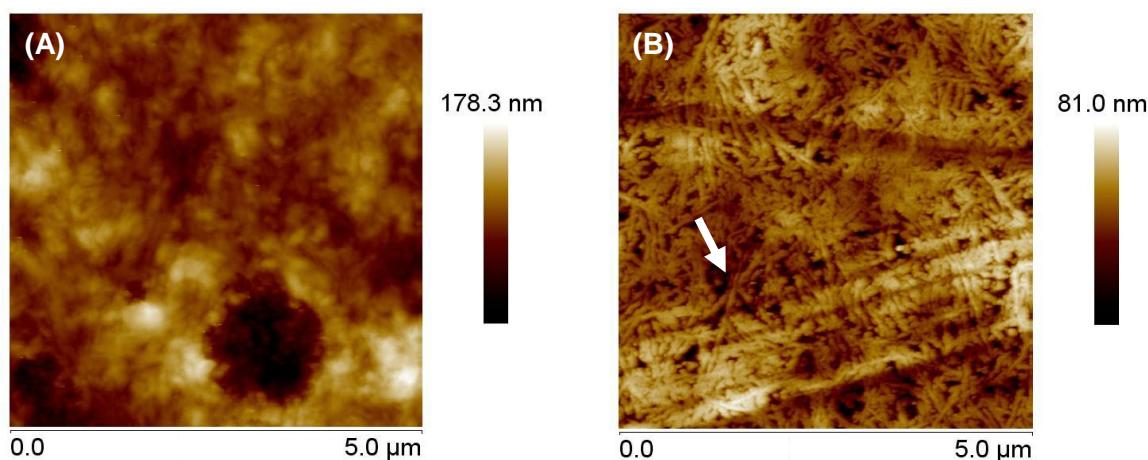
Morgado [28] preparou filmes de AC (GS = 2,1) reforçados com celulose de linter de algodão (5 e 15%), ambos os filmes apresentaram E' superiores ao da matriz AC; porém o E' dos filmes foram 180 e 325 MPa (5 e 15% respectivamente), enquanto o da matriz foi 36,5 Mpa.

Valores diferentes dos obtidos neste estudo, em todos os métodos de preparamo do NC 0,43% os materiais apresentaram valores de E' superiores ao do AC (2349 MP em NC CUac, 2669 MP em NC CU, 2720 MP em NC SU e 1.720 MP para o AC – Tabela 1).

Na literatura Almeida et al. [29] prepararam filmes de AC (GS = 2,2) reforçados com celulose de sisal (5 e 10%), ambos os filmes apresentaram resistência à tração e E' inferiores ao da matriz AC; e as estabilidades térmicas dos filmes também apresentaram T_{pico} de degradação inferiores do AC puro.

Morfologia. As morfologias dos filmes de NC 0,43% e do AC foram observadas através do microscópio de força atômica (AFM) (Figura 3).

A Figura 3 (A) mostra a morfologia do filme de AC (matriz), a superfície deste filme mostrou certa rugosidade que também é observado nos demais filmes dos NCs. Com relação aos NCs (Figura 3 (B), (C) e (D)) podem ser observadas nanofibras dispersas na matriz (como indicado com as setas), porém nas Figuras 3(B) e 3(D) é possível observar um aglomerado de NCCs, já na 3 (C) o filme apresenta uma maior homogeneidade.



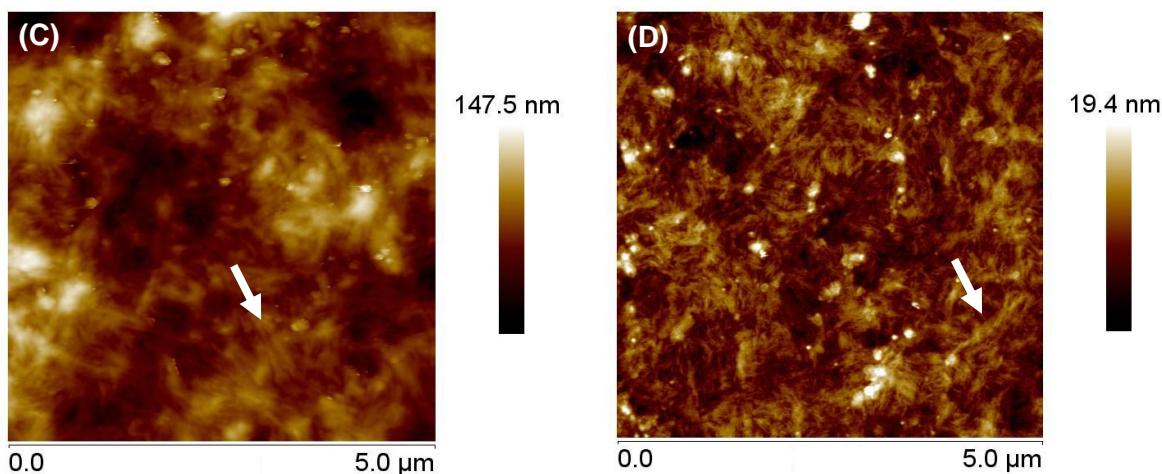


Figura 3. Imagens de AFM – Altura (5 μm ·5 μm): (A) filme de AC, (B) NC 0,43% SU, (C) NC 0,43% CU e (D) NC 0,43% CUac.

Com a análise de FTIR foi possível observar bandas características dos NCs – CU, CUac e SU, assim como do AC. A Figura 4 apresenta os espectros de FTIR.

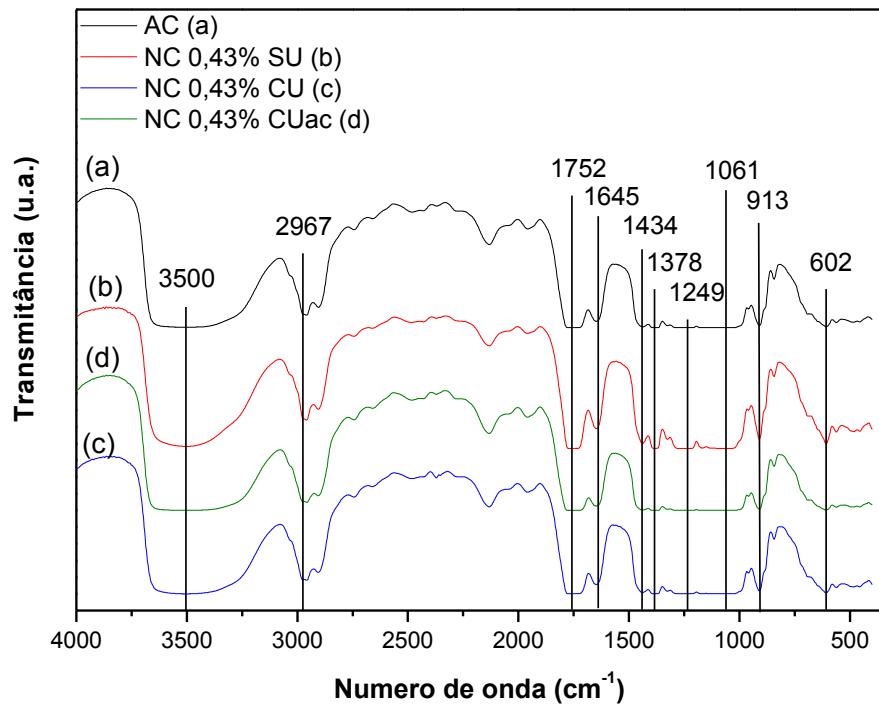


Figura 4. Espectro de FTIR: (a) filme de AC, (b) NC 0,43% SU, (c) NC 0,43% CU e (d) NC 0,43% CUac.

Os valores de estiramentos e as deformações característicos dos materiais encontram-se na Tabela 2. A partir da Figura 4 e da Tabela 2 é possível observar que não houve nenhuma alteração nas funções químicas dos NCs após a inserção do ac.

Tabela 2. Bandas características observadas nos espectros de FTIR [30–36].

Atribuições	AC ν (cm^{-1})	NCs ν (cm^{-1})
γ OH intra e intermolecular – celulose	3.500	3.500
γ CH ₃ assimétrico	2.960	2.967
γ carbonila de éster	1.750	1.754
δ água	1.645	1.648
δ CH ₂ simétrico de celulose e hemiceluloses	–	1.440
δ CH ₂ assimétrico	1.439	–
δ CH – celulose e hemiceluloses	–	1.382
δ CH ₃ simétrica	1.373	–
γ C–O – acetato	1.247	1.249
γ COC de ligação β -glucosídica – celulose	–	1.174
γ assimétrico C–OH do anel das xilana – hemiceluloses, γ CC e CO de celulose	–	1.115
γ assimétrico COC (cadeia de arabinose) – hemiceluloses	–	1.066
γ C–O	1.063	–
δ oscilação CH ₂	914	–
γ COC de ligação β -glucosídica, γ CCO e γ CCH – celulose	–	908
C–O grupos acetila	610	610

Nota. γ : estiramento e δ : deformação.

Natureza cristalina. A partir da técnica de raios–X foi possível determinar os índices de cristalinidade dos NCs 0,43% e comparar com o I_c do AC. Os difratogramas estão apresentados na Figura 5.

Após a obtenção dos difratogramas de raios–X, foram calculados os índices de cristalinidade das amostras e os resultados encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Índice de cristalinidade dos NCs 0,43% e do AC.

AMOSTRA	I _c (%)
AC	50,00
NC 0,43% CU	16,67
NC 0,43% SU	42,86
NC 0,43% CUAC	68,25

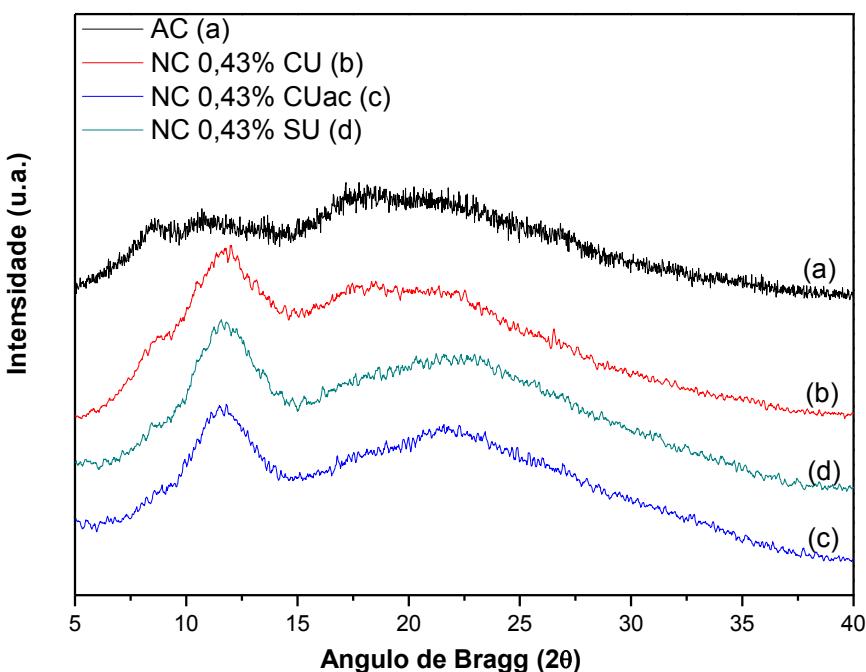


Figura 5. Difratogramas de raios-X dos filmes: (a) filme de AC, NC 0,43% CU (b), NC 0,43% CUac (c) e NC 0,43% SU.

O maior I_c foi do filme de NC 0,43% CUac, enquanto que o NC 0,43% CU apresentou o menor índice. Uma possível explicação para a diferença nos valores de I_c é devido a formação de aglomeração dos NCCs ao longo da amostra. No NC CU os NCCs foram mais bem dispersos, assim o valor do índice obtido não sofreu influência dos aglomerados de NCCs. No NC SU e no NC CUac provavelmente ocorreu a formação de aglomerados, e durante a análise estas estruturas influenciaram no resultado da análise, apresentando valores diferentes do esperado (Figura 5). Os resultados obtidos nesta análise corrobora com os resultados obtidos no AFM, onde também foram observados menores homogeneidade nas amostras de NCs CUac e SU.

Estabilidade térmica. As curvas de TG e DTG dos filmes de AC e dos NC 0,43% encontram-se Figura 6, os três eventos estão identificados como I, II, e III. Na Tabela 4 estão apresentados os valores de temperatura inicial de degradação (T_i), temperatura final de degradação (T_f), temperatura do pico de degradação (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa em cada evento. O primeiro evento corresponde a evaporação de água adsorvida, evento I [37, 38].

Entre as temperaturas do evento I e II observa-se pequena perda de massa, indicando estabilidade térmica dos filmes de NCs. As faixas de temperatura do segundo evento nos NCs são maiores que a do filme de AC (255°C) e dos NCCs (243°C) [16].

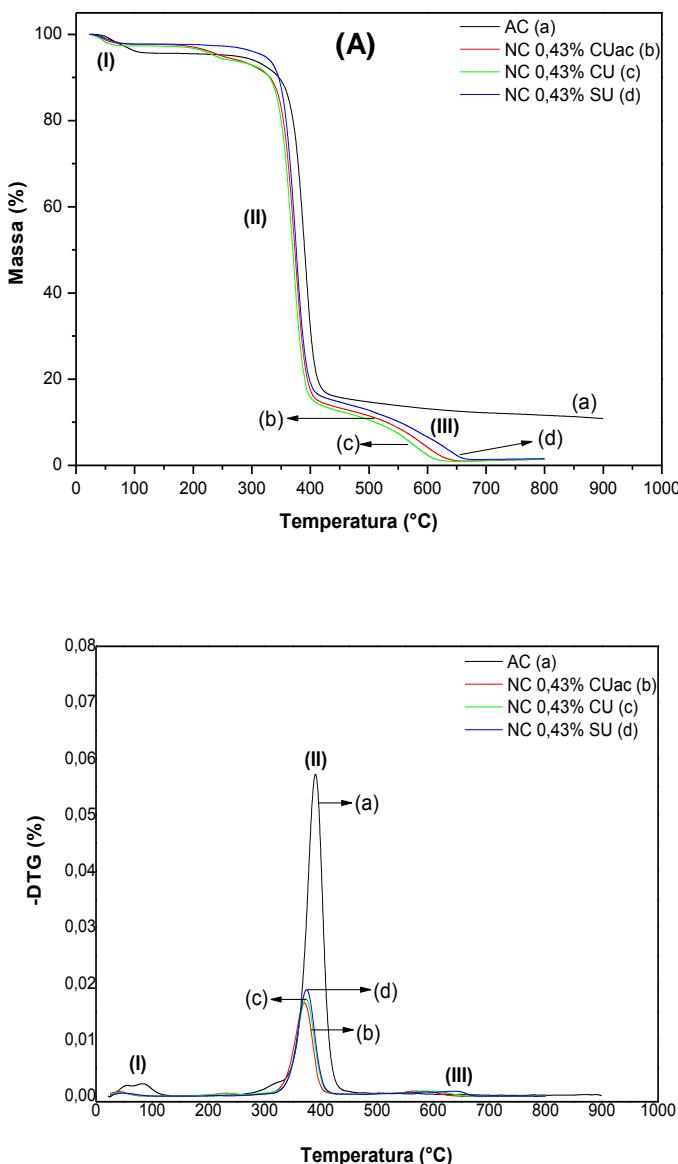


Figura 6. Curvas de TG dos NC 0,43% e do AC. Razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de atmosfera de nitrogênio $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (A) e, -DTG (B).

O segundo evento é onde ocorre maior perda de massa (entre 78,27 e 80,43%). Este segundo evento corresponde à degradação da celulose envolvendo reações de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas, a decomposição e despolimerização da hemicelulose (macromolécula residual visualizada no espectro de FTIR) e a ruptura dos grupos acetatos [2, 31, 34, 35, 38–40].

O terceiro evento corresponde à continuação da decomposição da hemicelulose residual [31, 39, 40].

Tabela 42. Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa dos eventos I, II, e III.

EVENTO		T_i (°C)	T_{pico} (°C)	T_f (°C)	PERDA DE MASSA (%)
I	AC	25	73	100	4,40
	NC 0,43% CU	23	48	59	2,41
	NC 0,43% SU	27	47	76	1,87
	NC 0,43% CUac	27	44	69	1,87
II	AC	255	389	473	79,82
	NC 0,43% CU	260	370	404	79,96
	NC 0,43% SU	280	375	412	80,43
	NC 0,43% CUac	291	374	412	78,27
III	AC	—	—	—	—
	NC 0,43% CU	404	580	620	13,35
	NC 0,43% SU	412	603	657	14,56
	NC 0,43% CUac	412	598	645	13,75

Para *Morgado* [28] as estabilidades térmicas dos biocompósitos (filmes de AC (GS = 2,1) reforçados com celulose de linter de algodão (5 e 15%) também apresentaram T_{pico} de degradação superiores do AC puro, e os valores de resistência a tração destes materiais foram inferiores ao da matriz de AC.

CONCLUSÃO

Foram preparados filmes com os NCCs e ac, o NC que apresentou melhor propriedade mecânica foi o que continha 0,43% de NCC, neste houve um aumento de 10,25% em resistência à tração se comparado com o AC.

O uso da técnica de AFM possibilitou visualizar o aumento na rugosidade nos NC 0,43%, assim como a homogeneidade dos filmes. A TG permitiu visualizar a estabilidade térmica dos NCs, onde todos (0,43% CU, SU e CUac) apresentaram valores de T_i superiores ao do AC, logo esses materiais apresentavam faixa de temperatura de estabilidade térmica superiores aos da matriz.

Os NCs 0,43% (CU, SU e CUac) apresentaram melhores propriedades mecânicas e térmicas se comparado ao AC; ou seja, criou-se um novo material com propriedades superiores a da matriz de AC.

REFERÊNCIA

- [1] Esteves ACC, Timmons AB, Trindade T, *Quim. Nova*, **27**(3) 798 (2004)
- [2] Teixeira EM, Oliveira CR, Mattoso LHC, Correa AC, Paladin PD, *Polímeros*, **20**(4), 264 (2010)
- [3] Samir MASA, Alloin F, Dufresne A, *Biomacromolecules*, **6**, 612 (2005)
- [4] Cerqueira DA, Filho GR, Carvalho RA, Valente, AJM, *Polímeros*, **20**(2), 85 (2010)
- [5] Puls J, Wilson SA, Holter D, *J. Polym. Environ.*, **19**, 152 (2011)
- [6] Liu CF, Sun RC “*Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels – chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose*”, Oxford: Elsevier, 2010
- [7] Mahendran R, Malaisamy, R, Mohan DR, *Polym. Adv. Technol.*, **15**, 149 (2004)
- [8] Uschanov P, Johansson LS, Maunu SL, Laine J, *Cellulose*, **18**, 393 (2010)
- [9] Siró I, Plackett D, *Cellulose*, **17**, 459 (2010)
- [10] Lima MMS, Borsali R, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**(7), 771 (2004)
- [11] Ljungberg N, Bonini C, Bortolussi F, Boisson, C, Heux L, Cavaillé JY, *Biomacromolecules*, **6**(5), 2732 (2005)
- [12] Petersson L, Kvien I, Oksman K, *Compos. Sci. Technol.*, **67**(11/12), 2535 (2007)
- [13] Hubbe, MA, Rojas OJ, Lucia LA, Sain, M, *BioResources*, **3**(3), 929 (2008)
- [14] Dufresne A “*Nanocellulose: From nature to high-performance tailored materials*”. De Gruyter, Berlin/Boston, 2012
- [15] Gocho H, Shimizu H, Tanioka A, Chou T-J, Nakajima, T, *Carbohydr. Polym.*, **41**, 83 (2000)
- [16] César NR, Pereira-da-Silva MA, Botaro, VR, De Menezes AJR, *Cellulose*, **5**, 1 (2015)
- [17] Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ, *Chem. Rev.*, **110**(6), 3479 (2010)
- [18] Capadona JR, Shanmuganathan K, Tritschuh S, Seidel S, Rowan SJ, Weder C, *Biomacromolecules*, **10**, 712 (2009)
- [19] Segal L, Creely JJ, Martin AE, Conrad CM, *Text. Research. J.*, **29**, 764 (1959) apud Yoon JJ, Kim YK, *J Microbiol*, **43** (6), 487 (2005)
- [20] Almeida EVR. *Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose*, Tese Doutorado. São Carlos, Brasil. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2009
- [21] Neto WPF “*Morphological investigation of cellulose nanocrystals and nanocomposite applications*”, Tese Doutorado. Uberlândia, Brasil. Universidade Federal de Uberlândia, 2016
- [22] Siqueira G, Bras J, Dufresne A, *Biomacromolecules*, **10**(2), 425 (2009)
- [23] César NR, De Menezes A. JR, Botaro VR, *Polym. Compos.*, no prelo
- [24] Lu YS, Weng LH, Cao XD, *Macromol. Biosci.*, **5**(11), 1101 (2005)
- [25] Fortunati E, Peltzer M, Armentano L, Torre A, Jiménez A, Kenny JM, *Carbohydr. Polym.*, **90**(2), 948 (2012)
- [26] Samir MASA, Alloin F, Sanchez J-Y, Dufresne A, *Polymer*, **45**(12), 4149 (2004)
- [27] Mathew AP, Dufresne A, *Biomacromolecules*, **3**(3), 609 (2002)
- [28] Morgado DL. *Biocompósitos a partir de celulose de linter: filmes de acetatos de celulose/ celulose e quitosana/celulose*, Tese Doutorado. São Carlos, Brasil. Instituto de Química, Universidade Estadual de São Paulo, 2009
- [29] Almeida EVR, Morgado DL, Ramos LA, Frollini E, *Cellulose*, **20**, 453 (2013)
- [30] Gurgel LVA “*Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (IV) e Cu (II)*”. Dissertação Mestrado. Ouro Preto, Brasil. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, 2007
- [31] Ren JL, Sun RC “*Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels – chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose*”, Oxford, Elsevier, 2010
- [32] Peng P, Bian L, Sun RC “*Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels – chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose*”, Oxford, Elsevier, 2010
- [33] Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ “*Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*”, Rio de Janeiro, LTC, 2006
- [34] Meireles CS. *Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados*, Dissertação Mestrado. Uberlândia, Brasil. Universidade Federal de Uberlândia, 2007
- [35] Sousa M, Brás AR, Veiga HIM, Ferreira CF, Pinho MN, Correia NT, Dionísio OM, *J. Phys. Chem. B.*, **114**(34), 10939 (2010)
- [36] Yang Y. *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, 1999
- [37] Mathew L, Joshy MK, Joseph R, *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology*, Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2011

- [38] Li R, Fei J, Cai Y, Li Y, Feng J, Yao J, Carbohydr. Polym., **76**, 94 (2009)
- [39] Li MF, Sun RC “Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels – chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose”, Oxford, Elsevier, 2010
- [40] Saxena M, Pappu M, Haque H, Shama A “Cellulose Fibers: Bio– and Nano–Polymer Composites – Green chemistry and technology”, Verlag Berlin Heidelberg, Springer, 2011