



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE PLA E POLÍMEROS DO GLICEROL E
NANOCOMPÓSITOS COM NANOWHISKERS DE CELULOSE

AMANDA VIEIRA DA SILVA

João Pessoa

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Amanda Vieira da Silva

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE PLA E POLÍMEROS DO GLICEROL E
NANOCOMPÓSITOS COM NANOWHISKERS DE CELULOSE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

João Pessoa

2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586d Silva, Amanda Vieira da.

DESENVOLVIMENTO DE BLENDS DE PLA E POLÍMEROS DO
GLICEROL E NANOCOMPÓSITOS COM NANOWHISKERS DE CELULOSE
/ Amanda Vieira da Silva. - João Pessoa, 2018.
59 f. : il.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/Tecnologia.

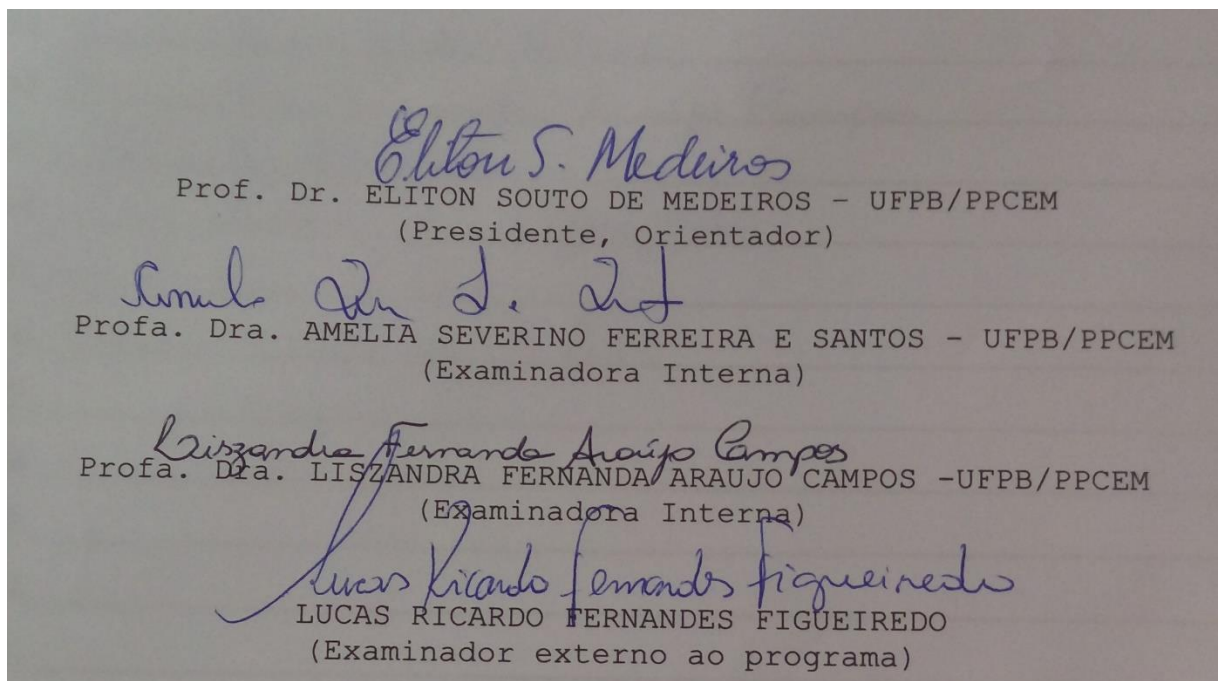
1. Poli(ácido lático). 2. Polímeros de glicerol. 3.
Nanowhiskers de celulose. 4. Nanocompósitos. I. Título

UFPB/BC

AMANDA VIEIRA DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDS DE PLA E POLÍMEROS DO GLICEROL E
NANOCOMPÓSITOS COM NANOWHISKERS DE CELULOSE**

BANCA EXAMINADORA



DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José Clodoaldo da Silva e Raimunda Vieira da Silva, pelo apoio, incentivo e vida de dedicação para que não faltasse nada aos meus irmãos e a mim, principalmente o conhecimento.

Aos meus irmãos, Adriana Vieira da Silva e Sérgio R. Vieira da Silva por estarem sempre presentes nas suas ausências, mas me apoiando e torcendo pela realização desse momento.

Aos meus sobrinhos Tallys e Tássia, que são minha calma.

*“(...) tua família volta pra ela!
Tua família te ama e te espera,
para ao teu lado sempre estar (...)”*

Anjos de Resgate

AGRADECIMENTOS

A Deus, por não me deixar desistir, por me fazer sentir capaz e mostrar que existe muito mais em mim do que eu mesma vejo. Minha bênção e proteção, toda glória e louvor.

À minha família, em especial, meus pais e irmãos, por tudo que sou. Essa conquista é nossa, e que venham as próximas!

Ao Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros, mais que um mero orientador, um amigo que está sempre disposto a ajudar! Obrigada pela oportunidade de trabalharmos juntos, pela paciência, estímulo, apoio, e conhecimentos diferenciais e enriquecedores para esta pesquisa! Muito, muito obrigada!

Ao meu grupo de amigas, que mesmo sem aceitar que eu perdesse (mais) uma festa, sempre me incentivaram e acreditaram nesse momento. Obrigada meninas (Jeane, Larissa e Jéssyca) !!! Aqui cabe o agradecimento especial à Jeane Pontes, minha irmã de coração, que mesmo sem entender nada do eu fazia, me ajudou, apoiou, incentivou e foi minha ouvinte e psicóloga! Minha melhor amiga, Deus a abençoe! Conta sempre comigo e muito obrigada por estar presente desde sempre!

A todos do LAMAB pela parceria, principalmente à Kaline Nascimento pelo socorro nas situações de dúvida, troca de conhecimento e conversa edificante, grata surpresa e satisfação em conhecê-la!

Ao Dr. Lucas Fernandes que nunca se fez avesso a ajudar como pôde e tem destaque nesse agradecimento por toda contribuição como pessoa, acima de qualquer papel profissional, meu muito obrigada!

Aos técnicos do LSR pelo auxílio e parceria para a realização das análises, apesar de todos os infortúnios. Obrigada André, Joelma e em especial, a Isaque Jerônimo, meu amigo que sempre está disposto a ajudar.

Ao prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo e Shirley, técnica do Laboratório de Reologia da UFCG, pelo suporte e parceria. E a Mário Nunes da Mackenzie, pela disponibilidade e auxílio nos processamentos dos materiais.

Aos membros da banca pela disposição em participar da avaliação e engrandecer com seus conhecimentos e argumentações, este trabalho.

“...e até lá, vamos viver! Temos muito ainda por fazer. Não olhe pra trás, apenas começamos! O mundo começa agora, apenas começamos.”

(Legião Urbana)

RESUMO

Polímeros biodegradáveis têm sido amplamente estudados devido à busca por diminuir a dependência de produtos derivados fósseis. Assim, o poli(ácido láctico) - PLA, ganha destaque por ser biodegradável e possuir elevado módulo de elasticidade e rigidez, todavia a baixa estabilidade térmica, flexibilidade e resistência ao impacto limitam seu uso em algumas aplicações. Neste trabalho foram preparadas blendas com PLA e polímeros de glicerol, bem como nanocompósitos com nanowhiskers de celulose (NWC) com a finalidade de avaliar o efeito da formação de blendas e nanocompósitos nas propriedades térmicas e mecânicas do PLA. Foram sintetizados polímeros de glicerol à base de anidrido maleico e ácido adípico, gerando poli(glicerol maleato) - PGM, poli(glicerol adipato) - PGA e o copolímero poli(glicerol maleato-co-adipato), e foram adicionados aos PLA nas concentrações de 2,5%, 5% e 10% em massa. Além disso, nanowhiskers de celulose foram obtidos por hidrólise ácida e incorporados a 3% em massa às blendas contendo 5% de polímero de glicerol. As amostras foram processadas num misturador interno, posteriormente moídas e injetadas. As blendas e os nanocompósitos foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ensaios de tração e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises térmicas indicaram que houve diminuição na temperatura de degradação das amostras, mesmo para os nanocompósitos, e houve formação de uma segunda fase com maior organização dos cristais, fragilizando as amostras. As análises de superfície de fratura mostraram materiais com elevada porosidade, assim, a presença de poros e as diferentes temperaturas de injeção afetaram as propriedades mecânicas, e só foi possível observar que a presença de NWC no PLA permitiu ligeira deformação. De maneira geral, a não padronização de temperaturas na injeção, bem como a formação de blendas com polímeros de glicerol como forma de compatibilizar a matriz de PLA e NWC, não gerou resultados satisfatórios quanto às propriedades mecânicas, todavia, incentiva a continuidade de pesquisa acerca da degradação dos materiais envolvidos.

Palavras-chave: poli(ácido láctico), polímeros de glicerol, nanowhiskers de celulose, nanocompósitos.

ABSTRACT

Biodegradable polymers have been widely studied due to the social quest to reduce the dependence of fossil products. Poly(lactic acid) - PLA is highlighted because it is biodegradable and has a high modulus of elasticity and stiffness, however low thermal stability, flexibility and impact resistance that limit its use. In this work, blends with PLA and glycerol polymers, and nanocomposites with cellulose nanowhiskers (CNW) were prepared to evaluate the blending effect and nanocomposite formation on the thermal and mechanical properties of PLA. Glycerol polymers based on maleic anhydride and adipic acid were synthesized to generate poly(glycerol maleate) - PGM, poly (glycerol adipate) - PGA and the copolymer poly (glycerol maleate - co - adipate). These polymers were added to PLA at concentrations of 2.5%, 5% and 10 wt.%. In addition, cellulose nanowhiskers were extracted by acid hydrolysis and added at 3 wt.% to blends containing 5% glycerol polymer. Samples were mixed in an internal mixer , then milled and injected. The blends and nanocomposites were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), tensile tests and scanning electron microscopy (SEM). Thermal analysis indicated that there was a decrease in the degradation temperature of the samples, even for the nanocomposites, and there was formation of a second phase with greater crystalline organization and higher porosity. Porosity and processing conditions affected the mechanical properties, and it was only possible to observe that the presence of NWC in PLA allowed a slight deformation. In general, the different injection temperatures as well as the formation of blends with glycerol polymers are a way of compatibilizing PLA and CNW. Despite our results not being satisfactory in terms of mechanical properties, they encourage the pursuit for the development of new biodegradable materials.

Keywords: poly(lactic acid), biodegradable polymer, nanocomposites, glycerol-based polymers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação entre um triglicerídeo e álcool.....	22
Figura 2. Estrutura química do glicerol.....	22
Figura 3. Estrutura química do PLA.....	25
Figura 4. Enantiômeros PLLA e PDLA. Fonte [39]	26
Figura 5. Unidade de repetição da celulose. Fonte [62].....	27
Figura 6. Aparato utilizado para síntese dos polímeros em atmosfera de argônio (Ar).....	32
Figura 7. Poli(glicerol maleato) - PGM, poli(glicerol adipato) -PGA e poli(glicerol maleato-co-adipato) -PGMA.	33
Figura 8. Nanowhiskers de celulose obtidos após liofilização	33
Figura 9. Aspecto das amostras retiradas do Haake.....	34
Figura 10. CPs injetados de (a) PLA e composições de PGM, (b) PLA e composições de PGA, (c) PLA e composições dos copolímeros de PGMA e (d) PLA, PGM5, PGA5 e PGMA5 com nanowhiskers.....	37
Figura 11. TG do (a) PLA puro e blendas de poli(glicerol maleato), (b) blendas de poli(glicerol adipato), e (c) copolímero de poli(glicerol maleato-co-adipato) nas diferentes concentrações.	38
Figura 12. TG dos nanocompósitos.....	40
Figura 13. DSC das blendas de poli(glicerol maleato) - PGM e PLA puro (a), poli(glicerol adipato) - PGA e PLA puro (b) e copolímero de poli(glicerol maleato-co-adipato) -PGMA e PLA puro (c).	41
Figura 14. DSC do PLA, blendas e nanocompósitos com NWC	43
Figura 15. Espectros de FTIR de PLA puro e blendas de PLA e polímeros de glicerol obtidos com anidrido maleico	44
Figura 16. Espectros de FTIR de PLA puro e blendas de PLA e polímeros de glicerol obtidos com ácido adípico	45
Figura 17. Espectros de FTIR de PLA puro e copolímeros obtidos com anidrido maleico e ácido adípico com adição de nanowhiskers.....	45
Figura 18. Espectros de FTIR de PLA puro, blendas e copolímeros de PLA e polímeros de glicerol obtidos com anidrido maleico, ácido adípico, copolímero e adição de NWC.....	46
Figura 19. Resistência à tração do PLA e blendas de PGM	47
Figura 20. Resistência à tração do PLA e blendas de PGA.....	48

Figura 21. Resistência à tração do PLA e copolímeros de PGMA.....	49
Figura 22. Resistência à tração do PLA com NWC e nanocompósitos	50
Figura 23. Resistência à tração do PLA puro e com NWC	51
Figura 24. MEV das amostras de PLA puro e concentrações de PGM, PGA E PGMA.	52
Figura 25. MEV das amostras de PLA, PGM, PGA e PGMA em concentrações 5% com NWC 3%	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nomenclatura das blendas e compósitos	34
Tabela 2. Valores de degradação do PLA puro e blendas de PGM	39
Tabela 3. Valores da degradação dos nanocompósitos	40
Tabela 4. Tg e Tm do PLA, blendas e nanocompósitos	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TGA – Termogravimetria

PLA – Poli(ácido lático)

PLLA – Poli(L-ácido lático)

PDLA – Poli(ácido lático-D)

PDLLA – Poli(D-L ácido lático)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

PGM – Poli(glicerol maleato)

PGA – Poli(glicerol adipato)

PGMA – Poli(glicerol maleato-co-adipato)

NWC – Nanowhisker de celulose

CP – Corpo de prova

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos	19
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1	Polímeros biodegradáveis	20
3.2	Biodiesel.....	21
3.3	Glicerol.....	22
3.4	Poli(ácido láctico).....	24
3.5	Nanowhiskers de celulose	27
3.6	Nanocompósitos de PLA com reforço de nanowhiskers de celulose	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	Materiais.....	31
4.2	Procedimento Experimental	32
4.2.1	Síntese dos polímeros de glicerol.....	32
4.2.2	Extração dos nanowhiskers de celulose	33
4.2.3	Formação das blendas e compósitos.....	34
4.2.4	Moagem e injeção das amostras.....	35
4.2.5	Caracterização das amostras	35
4.2.5.1	Análise termogravimétrica (TGA)	35
4.2.5.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	35
4.2.5.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	36
4.2.5.4	Ensaio de Tração.....	36
4.2.5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	37
5.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	41
5.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	43
5.4	Ensaio de tração	47
5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51

6 CONCLUSÕES.....	53
REFERÊNCIAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes alternativas de energia como meio de contornar a crise energética, bem como a luta pela redução da poluição, tem estimulado a produção e uso de recursos renováveis para suprir tais necessidades. Assim, nota-se a crescente procura quanto aos biocombustíveis como meio de substituir o uso de petróleo [1,2].

A produção de biodiesel tem recebido especial destaque quando o assunto é a diminuição de impactos no meio ambiente, visto que além da grande disponibilidade de matéria-prima e crescimento das indústrias de óleos vegetais ou gorduras animais responsáveis pela sua produção, este biocombustível auxilia na redução de gases responsáveis pelo efeito estufa e ainda é um recurso renovável e biodegradável [2,3].

O glicerol é um dos subprodutos gerados durante a produção do biodiesel, representando 10% em massa do biodiesel que o origina, este por sua vez é comumente conhecido pelo termo glicerina como é encontrado comercialmente [4]. A glicerina designa os produtos que em sua composição apresentam cerca de 95% de glicerol, porém há diversidade desse produto, variando sua cor, odor e teor de pureza [5]. Com o crescimento na produção do biodiesel, há geração de um grande excedente de glicerol, o que reflete no decaimento do seu valor agregado e no aumento de pesquisas relacionadas a novas utilizações [6]. O glicerol é utilizado para produção de polímeros por apresentar molécula com reatividade polifuncional. Dependendo do composto a que for adicionado, o glicerol pode atuar como plastificante ou como composto capaz de aumentar a dureza e elasticidade dos materiais [7].

Conforme a *International Organization for Standardization* (ISO) 472, plásticos biodegradáveis apresentam uma considerável alteração no que diz respeito a sua estrutura química quando submetidos a condições ambientais específicas. Esta alteração depende do teste padrão utilizado, bem como da aplicação em um período de tempo, repercutindo em perdas de propriedades [7].

Os polímeros biodegradáveis sofrem decomposição catalisada a partir da atuação de micro-organismos, sendo eles vírus, bactérias, fungos e algas. Para a fabricação destes polímeros faz-se necessário um processo de permutação de monômeros não renováveis por espécies renováveis [8,9].

Sabendo disto, polímeros biodegradáveis, tais como o poli(ácido láctico)-PLA, vem sendo mais amplamente utilizado, pois além de possuir propriedades semelhantes aos polímeros convencionais como transparência, rigidez e resistência mecânica, auxilia na redução de

resíduos, visto que o tempo de degradação no meio ambiente é inferior a polímeros como o poliestireno ou polietileno, por exemplo [10,11].

O PLA é um polímero biocompatível e biodegradável, sintetizado a partir do ácido láctico proveniente de fontes renováveis como cana-de-açúcar, amido de milho, entre outras [12]. Contudo, apesar das vantagens e da diversidade de aplicações do PLA, seu uso se restringe a aplicações em que altas temperaturas, flexibilidade ou resistência ao impacto não são necessárias [11,13]. Este biopolímero muitas vezes necessita de modificação para atender às expectativas de utilização do mercado, como forma de minimizar suas limitações. Uma dessas modificações é a formação de blendas, onde pode ser realizada a adição de polímeros convencionais, bem como outros biopolímeros [11].

Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo modificar as propriedades do PLA a partir do desenvolvimento de blendas com polímeros de glicerol sintetizados com anidrido maleico, ácido adípico e o copolímero entre si, além da incorporação de nanowhiskers de celulose, sob diferentes concentrações.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da formação das blendas de poli(ácido láctico) e polímeros de glicerol sintetizados com anidrido maleico, ácido adípico e o copolímero entre eles – poli(glicerol maleato), poli(glicerol adipato) e poli(glicerol aditato-co-maleato) – além do nanocompósito com incorporação de nanowhiskers de celulose, nas propriedades térmicas e mecânicas do PLA.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar os polímeros de glicerol - poli(glicerol maleato) e poli(glicerol adipato), bem como o copolímero poli(glicerol maleato-co-adipato) - por policondensação em massa;
- Analisar a formação de blendas de PLA com os polímeros de glicerol;
- Obter nanowhiskers de celulose a partir da hidrólise ácida do algodão e incorporá-los aos polímeros e blendas obtidos;
- Avaliar a modificação das propriedades mecânicas e térmicas do PLA modificado por nanowhiskers e/ou polímeros do glicerol.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Polímeros biodegradáveis

Os materiais poliméricos têm sido utilizados em grande escala, porém o aumento no consumo destes vem gerando acúmulo de resíduos sólidos, sendo responsável por problemas ambientais principalmente devido o descarte realizado de maneira incorreta [9]. Sabe-se que cerca de 20% de todo resíduo plástico é descartado no ambiente sob formas variadas de artefatos, assim como a produção da matéria prima destes, em geral, é realizada por meio de fonte não renovável, como o petróleo. A conscientização quanto ao descarte é uma das alternativas para diminuição, ainda que inexpressiva, de acúmulo de resíduos [9,14,15].

A busca por diminuir a dependência da sociedade por produtos provenientes do petróleo impulsiona pesquisas e estudos que tem como foco a garantia de um futuro sustentável [16]. Plásticos derivados do petróleo possuem degradação lenta, acentuando assim, a necessidade de fontes alternativas para se obter certos produtos. Em razão disto, os polímeros biodegradáveis se destacam e ganham maior impulso para serem desenvolvidos [8,17].

Esta classe de polímeros, os biodegradáveis, apresenta decomposição catalisada pela ação de microrganismos como bactérias, fungos e algas, diminuindo o tempo de consumo no ambiente sob condições favoráveis de biodegradação. A formação dos polímeros biodegradáveis consiste na substituição de unidades monoméricas provenientes do petróleo por carbonos renováveis advindos de recursos naturais como a cana de açúcar, celulose, amido, dentre outros [8,18].

De acordo com a ASTM D20 e a ISO 472, os plásticos biodegradáveis podem ser classificados como aqueles que sofrem ação de microrganismos de ocorrência natural e assim sofrem modificação quanto à sua estrutura química, resultando na perda de propriedades físicas e mecânicas. Estas, por sua vez, são medidas por meio de testes padrão e a classificação dos plásticos é determinada segundo o período de tempo da aplicação desses testes [19,20].

Os polímeros biodegradáveis podem apresentar origem natural ou podem pertencer ao grupo dos que tem origem sintética. Os polímeros considerados naturais apresentam formação no decorrer do ciclo de crescimento dos organismos vivos e tem a taxa de degradação dependentes das condições ambientais bem como da estrutura do material. Os polímeros denominados sintéticos, por exemplo, podem ser ésteres alifáticos com cadeias hidrolisáveis.

Estes são muito usados em aplicações da biomedicina, em cápsulas para liberação controlada, suturas absorvíveis e pinos para ossos [14,21].

3.2 Biodiesel

No início do século XX, Rudolf Diesel afirmava que o motor movido unicamente a diesel poderia vir a utilizar óleos vegetais como combustível, dessa forma seriam tão importantes quanto o petróleo e o carvão naquela época [22]. A dependência energética proveniente de materiais derivados do petróleo despertou estudos referentes ao limite de uso de combustíveis fósseis, visto que estes apresentam susceptibilidade ao aumento de preço, questionamentos acerca do esgotamento de reservas e principalmente quanto a produção de gases provenientes de sua combustão [5].

Uma das formas de contornar esta situação se dá pelo uso de biocombustíveis. Estes, apresentam origem vegetal, e assim sua composição é determinada segundo a espécie da fonte de extração. O elevado número de espécies vegetais em que podem ser encontrados, confere ampla aplicação e situa os biocombustíveis em um patamar proeminente quanto ao uso como recurso renovável [23].

A crescente utilização de biocombustíveis como meio alternativo para fornecimento energético ocasiona o destaque ao biodiesel, pois é derivado por completo de recursos renováveis [4]. O biodiesel é uma alternativa de combustível renovável e ecológica que vem recebendo destaque por proporcionar benefícios econômicos, tecnológicos, sociais e ambientais [22,24].

A Lei nº 11.097/2005 foi responsável pela introdução do biodiesel nas fontes energéticas brasileiras, assim, desde 2008 vem sendo obrigatória a inserção de biodiesel ao diesel fóssil, inicialmente no teor de 2%. Sabe-se, contudo que até março de 2019 essa quantidade deverá ser de 10% [25].

A principal forma de obtenção do biodiesel se dá pela reação de transesterificação de triglicerídeos, que consiste na utilização de óleo vegetal ou gordura animal e um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador. O subproduto dessa reação é o glicerol, ou glicerina, termo pelo qual é conhecido comercialmente [22,24,26].

O glicerol pode ser classificado em três categorias distintas, sendo elas: glicerol bruto, purificado ou refinado e comercial. Estas diferenciam entre si baseadas em propriedades como acidez, coloração, dentre outras [4]. O glicerol comercial é comumente conhecido pelo termo glicerina, o qual designa os produtos purificados com uma quantidade mínima de 95% [3,22,30].

O glicerol é um líquido não tóxico de alta viscosidade, incolor e inodoro, de sabor doce, higroscópico e altamente solúvel em água. As hidroxilas formam ligações de hidrogênio, justificando a restrição de escoamento que confere elevada viscosidade e pontos de fusão e ebulição relativamente superiores a substâncias que apresentam massa molar análoga [3,29,31]. Essas propriedades ampliam o uso do glicerol nas mais diversas áreas, por exemplo, na indústria alimentícia onde é usado como aditivo alimentar, em adoçantes e umectantes; é usado também na área farmacêutica compondo xaropes e sendo utilizado o tratamento de dores gastrointestinais. O glicerol também é aplicado como agente umectante no tabaco, em cosméticos capilares e cuidados com a pele, e na indústria têxtil visando o aumento da flexibilidade das fibras [3,30–32].

De acordo com o aumento na produção de biodiesel e conseqüente crescimento de glicerol obtido, a utilização deste último principalmente na indústria química, pode auxiliar no destino da quantidade excedente que seria descartado. A estrutura química do glicerol, a qual apresenta três sítios reativos, permite reações de polimerização com outras moléculas, por exemplo, com ácidos dicarboxílicos originando poliésteres [3,33,34].

Atualmente, o desenvolvimento de produtos gerados a partir do glicerol é uma opção de destaque, visto que o mesmo ganhou mercado devido a produção de biodiesel, assim, também como forma de aproveitamento do glicerol remanescente deste processo, são sintetizados os polímeros de glicerol, permitindo o desenvolvimento de novos materiais [32].

A obtenção dos polímeros de glicerol ocorre por meio da conversão do glicerol em ésteres devido a multifuncionalidade da molécula de glicerol, que torna suscetível um abrangente número de transformações químicas como esta, a qual apresenta o rendimento modificado de acordo com o catalisador, tempo e solvente envolvidos [32,33]. Reações como essas ocorrem, por exemplo, quando o glicerol reage com ácidos dicarboxílicos. Os polímeros produzidos podem ter diferentes aplicações, e assim são utilizados como surfactantes, lubrificantes, aditivos, etc. [6,35].

Os polímeros de glicerol mais comuns são divididos em três classes, dependendo das características estruturais dos mesmos. Na primeira categoria encontram-se os polímeros lineares onde as unidades do glicerol são dispostas na cadeia principal deixando os grupos

hidroxila ou arila nas extremidades. Como consequência da reação dos polímeros desta categoria, são obtidos em geral, poliéteres que apresentam características biocompatíveis e policarbonatos, os quais além da biocompatibilidade, são biodegradáveis, uma vez que as ligações carbonato são de fácil ruptura [36].

A segunda categoria engloba polímeros de glicerol também lineares, como na primeira classificação, diferenciando-se pela posição das unidades do glicerol na cadeia principal, sendo assim, por meio da policondensação com diácidos são gerados poliésteres [36]. O grau de ramificação dos poliésteres provenientes desta reação apresenta menos de 40% de formação para razões molares iguais de glicerol e diácidos, como o ácido succínico, ácido glutárico e o ácido azelaico, por exemplo. Todavia numa razão 2:1 diácido-glicerol, o ácido succínico, apresenta maior grau de ramificação [37].

A reação de policondensação de glicerol com ácido adípico, exemplo de ácido dicarboxílico, pode gerar poliésteres saturados ou insaturados, pois os grupos funcionais carbonila do ácido adípico permitem reações de polimerização. O poliéster obtido apresenta propriedades mecânicas diferenciadas, como a elástica [3,38].

Na terceira categoria fazem parte os polímeros de glicerol dendríticos, bastante versáteis quanto às características, como aptidão de encapsulamento de moléculas pequenas e alta relação área-volume [36].

3.4 Poli(ácido láctico)

Em 1780, o químico experimental Carl Wilhelm Scheele isolou o ácido do leite proveniente do soro amargo, descobrindo assim o ácido láctico. Sua molécula possui um grupo hidroxila e um grupo ácido, permitindo que ocorram reações de esterificação intramoleculares e intermoleculares, além de permitir sua conversão em polímeros por muitos caminhos. A quiralidade do ácido láctico gera confusão referente à nomenclatura visto que esta resulta da estrutura molecular e da rotação ótica do mesmo, dessa forma, se o monômero se referir ao ácido láctico o polímero será o poli(ácido láctico) - PLA, bem como se o monômero for o lactídeo o polímero será o poli(lactídeo). Ambos monômeros apresentam a mesma estrutura química [39]. A produção do ácido láctico desperta grande interesse pois seu processo apresenta baixos impacto ambiental e custo de produção por fermentação de carboidratos, pois a matéria-prima não provém de derivados fósseis, reduzindo a emissão de CO₂ no ambiente [40].

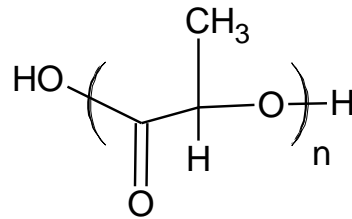


Figura 3. Estrutura química do PLA

O PLA pode ser sintetizado por dois métodos que são a policondensação direta do ácido láctico, cujo produto é um polímero de baixa massa molar e frágil, sendo instável em algumas aplicações, e a polimerização por abertura do anel láctico, que depende de um composto para iniciar o processo e pode ocorrer no estado fundido ou em solução, o resultado é um polímero de alta massa molar [41,42].

Polímeros provenientes do ácido láctico são bastante promissores devido sua origem renovável. O poli(ácido láctico)- PLA têm grande variação, pois depende da relação e distribuição dos estereoisômeros, sendo biocompatíveis e processáveis na maioria dos equipamentos [43]. O PLA foi descoberto por Wallace Carothers em 1932 ao submeter o ácido láctico a aquecimento sob vácuo, obtendo um produto de baixa massa molar, porém só em 1954 a DuPont produziu e patenteou o polímero com maior massa molar. Pode ser facilmente processado em temperaturas próximas das poliolefinas, gerando produtos com propriedades semelhantes aos poliésteres, dessa forma, produtos à base de ácido láctico são prezados comercialmente, sendo utilizados nos mais variados setores e aplicações [40,44,45].

O PLA é um poliéster alifático, termoplástico, compostável, biodegradável, pode ser semicristalino ou amorfo, relativamente hidrofóbico, proveniente de fontes renováveis como milho e cana-de-açúcar, sintetizado a partir do ácido láctico, bem como pelo monômero lactídeo, o que origina outra nomenclatura conhecida para este polímero, o polilactídeo [11,15,39,46,47]. Na década passada, era obtido PLA de baixa massa molar e alto custo, sendo a utilização restrita para aplicações médicas, todavia, novas técnicas de produção envolvendo baixo custo e maiores massas molares vem sendo desenvolvidas e conseqüentemente ampliando a utilização do mesmo [15].

Apresenta propriedades mecânicas comparáveis aos polímeros de derivados fósseis como o poliestireno (PS) e o politereftalato de etileno (PET), como elevado módulo de elasticidade, rigidez e transparência, fazendo ganhar destaque em diferentes áreas, quer seja no setor alimentício, onde cerca de 70% de sua aplicação é de embalagens, no químico em confecções de copos e garrafas, cosméticos ou principalmente biomédico [11,39,48–50].

Em contrapartida, o PLA apresenta algumas limitações de aplicação devido a propriedades como baixa flexibilidade e resistência ao impacto, propriedades de barreira e estabilidade térmica [48,49,51]. Como forma de contornar essas desvantagens pode-se utilizar a incorporação de outro polímero para a formação de blendas e/ou a plastificação da cadeia do polímero por meio de aditivos plastificantes. A literatura afirma, que as misturas de polímeros em geral ocasionam a formação de blendas imiscíveis, onde podem ser alcançados melhores valores de flexibilidade comparado ao polímero puro, porém reduzem a biodegradabilidade e aumentam o custo de obtenção do processo [52,53] A plastificação por aditivos também gera maior flexibilidade na cadeia do PLA, diminuindo sua transição vítrea, contudo, a permanência do plastificante na cadeia polimérica exige condições ambientais controladas, como a temperatura, por exemplo [54].

O mero do PLA apresenta variações relacionadas à isomeria ótica, sendo obtidos na forma de enantiômeros, poli(L-ácido láctico)(PLLA), poli(ácido láctico-D)(PDLA) e a mistura racêmica entre eles, o poli(D-L ácido láctico)(PDLLA) [55]. O PLLA (+) e o PDLA (-) são imagens especulares um do outro, sendo respectivamente levogiro e dextrogiro, que se referem ao desvio da luz plano polarizada em sentidos diferentes. Estes são polímeros semi-cristalinos devido a sua taticidade. A mistura racêmica PDLA, por sua vez, é completamente amorfa e opticamente inativa [39,41,43,55].

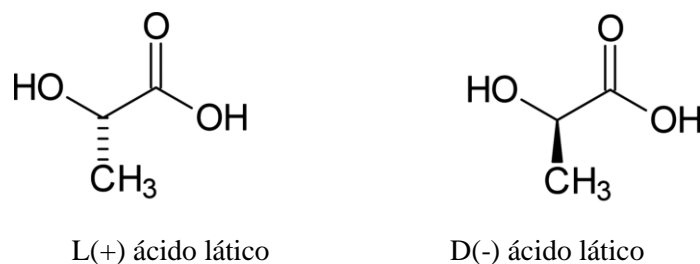


Figura 4. Enantiômeros PLLA e PDLA. Fonte [39]

Como a formação de blendas entre PLA e alguns polímeros vem ganhando destaque em pesquisas, a incorporação de materiais provenientes de fontes renováveis também se apresenta como alternativa para melhorias nas propriedades do PLA. Dentre os materiais encontram-se principalmente a quitina e a celulose, esta última em evidência por ser o biopolímero mais abundante na natureza e de fácil obtenção [56].

Santos e Tavares [56] obtiveram compósitos à base de PLA e celulose microcristalina na forma de filmes, com a finalidade de verificar a influência de tratamento físico de inchamento na celulose e sua dispersão no PLA. Foram avaliadas a cristalinidade e propriedades

mecânicas de tração onde os filmes submetidos a tratamento apresentaram melhores dispersão e desempenho mecânico comparados aos filmes em que a celulose não recebeu tratamento.

Pachekoski, Dalmolin e Agneli [45] analisaram as propriedades e características do PHB e PLA e suas misturas poliméricas, objetivando utilizá-los na preparação de filmes finos por extrusão para embalagens. Os autores constataram a possibilidade de utilização destes polímeros (PHB/PLA) na produção de filmes finos utilizando a técnica de extrusão.

3.5 Nanowhiskers de celulose

A celulose é o polímero natural, classificado como polissacarídeo, representada pela forma empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$. Está presente nas madeiras, plantas, fibras de coco, algodão e também em fontes não vegetais como bactérias e tunicados [57–60]. Apresenta cadeia de massa molar variável, pois depende da fonte de obtenção e processos que a celulose será submetida. A unidade de repetição da celulose é chamada celobiose e consiste em duas cadeias de D-glicose unidas por um oxigênio e ligadas covalentemente aos carbonos 1 e 4 da molécula adjacente, caracterizando a chamada ligação β -1,4-glicosídica [60,61].

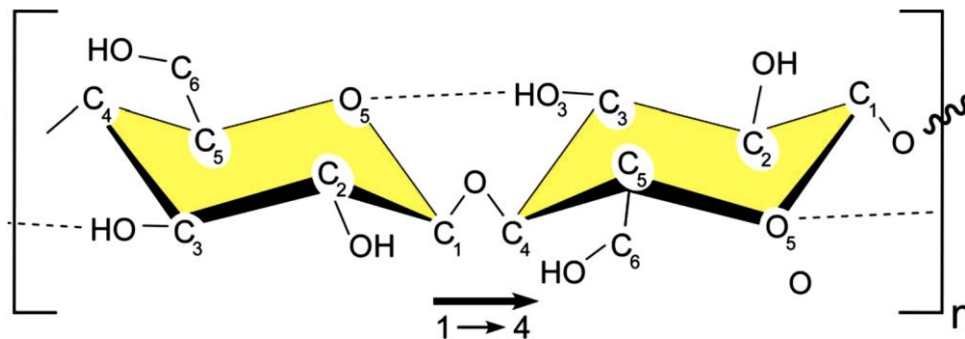


Figura 5. Unidade de repetição da celulose. Fonte [62].

A celobiose contém seis grupos hidroxila que permitem por meio de pontes de hidrogênio e ligações de Van der Waals, interações intra e intermoleculares, ocasionando uma certa rigidez à cadeia, estabilizando-a e resultando numa configuração linear [60]. As ligações de hidrogênio promovem a formação de cristais que são insolúveis em água e em grande parte de solventes orgânicos, todavia também promovem o empilhamento paralelo de cadeias de celulose formando as microfibrilas. Estas são formadas por áreas cristalinas e amorfas, assim, absorção de água ocorre nas áreas amorfas apesar da hidrofobicidade da molécula individual da celulose [57,60,62]

O empilhamento alternado das cadeias de celulose acarreta em variações na efetividade das ligações e na orientação das cadeias, o que promove a formação de quatro polimorfos da celulose [63]. A celulose I é a celulose na forma cristalina encontrada diretamente na natureza e que é produzida por uma variedade de organismos, dessa forma, dependendo da fonte de obtenção, a celulose I ainda pode ser I α de estrutura triclínica e que pode ser encontrada em algas e bactérias ou I β de estrutura monoclínica que em geral é encontrada em tunicados e na parede celular das plantas [62]. A celulose II é proveniente da transição da estrutura tipo I, tem estrutura monoclínica e pode ser obtida por dois métodos, o tratamento com hidróxido de sódio, conhecido como merceirização ou regeneração que consiste em solubilização seguida de precipitação [62,63]. A celulose III é gerada a partir do tipo I e II por meio de tratamento reversível com amônia líquida e apresenta estrutura hexagonal. O terceiro polimorfo, a celulose IV pode ser obtida pelo aquecimento do tipo III em glicerol [61].

Nas microfibrilas formadas pelo empilhamento da celulose encontram-se intercaladas, as hemiceluloses, promovendo elasticidade e evitando o contato entre as mesmas. Apresentam considerável grau de ramificação, sendo amorfas, hidrofílicas e de baixo peso molecular, além de serem insolúveis em água quente agentes quelantes. Estas características contribuem para absorção de água nas áreas amorfas e contribuem para a flexibilidade das fibras [64,65].

Após a celulose, a lignina é a substância mais abundante nas microfibrilas. Tem arranjo irregular formado por unidades de fenilpropano, podendo ser classificada como polifenol. A lignina é hidrofóbica com uma estrutura de numerosas ramificações, e tem a função de fortalecer e enrijecer as paredes celulares [57,66].

As microfibrilas de celulose – ou nanowhiskers de celulose (NWC) – como já exposto, são constituídas por áreas cristalinas e áreas amorfas, essas últimas, de menos densidade, são susceptíveis à absorção de água e conseqüentemente ao ataque ácido. A separação dessas áreas é pode ocorrer por métodos químicos, mecânicos e enzimáticos, e acarreta na formação de domínios cristalinos isolados, conhecidos como nanocristais de celulose ou nanowhiskers [67,68].

Na década de 50, Ranby obteve suspensões coloidais por meio de hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico. Posteriormente foram obtidas suspensões estáveis usando ácido clorídrico, com partículas em escala nanométricas e diâmetro entre 3 e 5nm, em formato de hastes cilíndricas e rígidas [60,63,68,69]. Os NWC tem a característica de aumentar a resistência mecânica dos materiais, além de modificar propriedades elétricas e óticas, [63,70]. Atualmente vem sendo realizados estudos para contornar o fato de que sendo

hidrofílicos, os NWCs aglomeram quando em matrizes poliméricas hidrofóbicas, assim, a incompatibilidade afeta negativamente o desempenho mecânico [71].

Maurício *et al.* [72] desenvolveram hidrogel com nanowhiscker de bagaço de cana com amido, com a finalidade de avaliar a liberação de fármacos. À medida que foi adicionado o NWC, a taxa de liberação tornou-se 2,9 vezes mais lenta.

Guan e Naguib [73] examinaram o efeito da adição de nanowhiscker de quitina de base biológica nas propriedades térmicas, reológicas, físicas, mecânicas e morfológicas de misturas, espumas e compósitos entre os polímeros de PLA e PHBV. Os resultados demonstraram que as espumas produzidas a partir das misturas entre os polímeros apresentaram uma boa preservação da resistência e os NWCs de quitina proporcionaram melhorias na propriedade mecânica em materiais sólidos e porosos.

Importante destacar que a origem da celulose obtida, bem como as condições da realização da hidrólise, afetarão na cristalinidade e morfologia das partículas, as quais podem ser obtidas microfibras de celulose (MFC), microcristais de celulose (MCC), nanofibras de celulose (NFC) e nanocristais de celulose (CNC) ou nanowhiskers de celulose (NWC) [9,57].

Existem três diferentes métodos de obtenção de nanowhiskers, os métodos enzimático ou biológico, mecânico e o mais comumente utilizado, método químico através da hidrólise ácida. Em todos os casos os domínios cristalinos são preservados e o ataque ácido ocorre na área amorfa [9,61,69].

Na hidrólise ácida são utilizados ácido clorídrico ou ácido sulfúrico, este último sendo o mais utilizado, pois permite a obtenção de suspensão aquosa mais estável [63].

Anterior à realização de quaisquer métodos de obtenção de nanowhiscker, as fibras passam por processos de merceirização e branqueamento realizados com agitação mecânica e submetidos à temperatura por volta de 45°C. Por fim são realizadas etapas de separação, com centrifugações ou uso de ultrassom da solução diluída para facilitar a dispersão das partículas. Em seguida são submetidas à diálise em água destilada para remoção dos resíduos de ácido [61,62,69].

3.6 Nanocompósitos de PLA com reforço de nanowhiskers de celulose

Um dos aditivos utilizados para formação de biocompósitos, é o nanowhiscker de celulose (NWC), que é a celulose em escala nanométrica. Por meio da incorporação da celulose procura-se melhorar as propriedades mecânicas da matriz do polímero que apresenta

desvantagens neste setor, como o PLA, por exemplo. Dessa forma, a dispersão da carga na matriz, ainda que apresente baixa afinidade, uma vez que o PLA é hidrofóbico e a interação com NWC é fraca, almeja a produção de novos materiais com melhores propriedades que os já existentes [56,74,75].

O uso de NWC em PLA tem sido estudado com a finalidade de obtenção de material com melhor resistência mecânica e de barreira, bem como biodegradabilidade [76]. Todavia, o principal desafio de incorporação de NWC em matriz de PLA é inibir a aglomeração das nanopartículas, uma vez que o PLA é hidrofóbico e a natureza hidrofílica dos NWCs ocasionam a aglomeração pela diferença de polaridade [76,77].

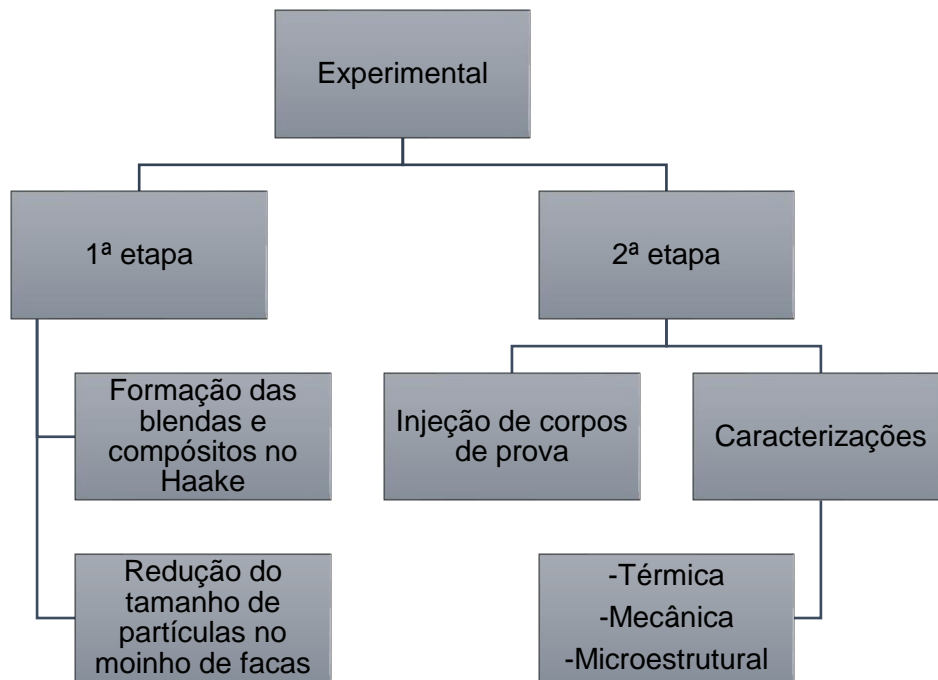
A modificação química e diferentes métodos de processamento vem sendo utilizados como estratégia para compatibilizar a interface do PLA e dos NWCs, mas ainda são raros os relatos sobre bons resultados obtidos [77].

Medeiros *et al.* [78] sintetizaram e caracterizaram um polímero biodegradável à base de glicerol, anidrido succínico e anidrido maleico, e adicionaram NWC de celulose obtido via hidrólise ácida de algodão proveniente de papel de filtro. A adição de 4% em peso de NWC ocasionou melhora na rigidez do polímero sem afetar significativamente sua estabilidade térmica, porém reduziu a taxa de biodegradação.

Estudos como o de Medeiros *et al.* [78] vem sendo realizados visando melhor entendimento acerca do uso de NWCs em matrizes biodegradáveis. O presente trabalho tem como diferencial o uso de polímeros de glicerol como compatibilizantes entre a matriz de PLA e os NWCs, ganhando destaque uma vez que não são encontrados na literatura trabalhos semelhantes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia deste trabalho consiste em sintetizar os polímeros de glicerol e obter os nanowhiskers de celulose para posteriormente adicioná-los em diferentes concentrações à matriz de PLA para avaliação de modificação das propriedades deste polímero.



A primeira etapa consiste na formação das blendas e compósitos por meio de um misturador interno (*Haake*). Em seguida as amostras foram moídas para obtenção em forma de partículas menores.

Na segunda e última parte do trabalho foram injetados corpos de prova e realizadas as caracterizações térmicas, mecânicas e microestruturais previamente determinadas, apresentados e discutidos os resultados obtidos.

4.1 Materiais

O PLA utilizado neste trabalho foi o PLA Ingeo-NatureWorks obtido da Embrapa, em formato de pellets, código 2003 D. Utilizaram-se também, anidrido maleico proveniente da Aldrich com massa molar média (Mw) igual a 98,06 g/mol e teor 99%, e ácido adípico obtido da Vetec com massa molar média (Mw) 146,14 g/mol e teor 99,8%. A fonte de extração da celulose foi algodão hidrófilo comercial da marca Nathalya, indústria brasileira.

Foi utilizado ácido sulfúrico 95%, de massa igual a 98,07 g/mol da VWR Chemical, catalisador octanoato de estanho proveniente da Aldrich Chemistry, glicerina comercial, e ainda soluções preparadas em laboratório, como fenolftaleína, hidróxido de potássio 0,1 molar e a solução de álcool isopropílico, metil-etil-cetona e tolueno.

4.2 Procedimento Experimental

4.2.1 Síntese dos polímeros de glicerol

Para sintetizar os polímeros de glicerol, quais sejam poli(glicerol maleato)-PGM, poli(glicerol adipato)-PGA e poli(glicerol maleato-co-adipato)-PGMA, foi utilizado um reator ligado a um condensador de bolas, com fluxo de gás Argônio, sob agitação constante, e temperatura variando entre 120 -150 °C, dependendo do ácido utilizado. Após completa homogeneização dos monômeros, foi adicionado cerca de 0,5 mL do catalisador Tin (II) 2-ethylhexanoate (Octanoato de Estanho).

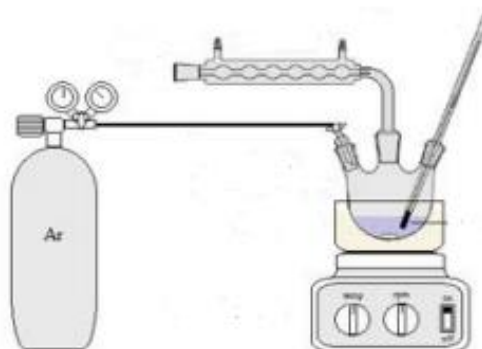


Figura 6. Aparato utilizado para síntese dos polímeros em atmosfera de argônio (Ar).

Realizou-se o cálculo do Número Ácido (NA) para o acompanhamento da reação até a homogeneização dos polímeros de glicerol, segundo as equações de Carothers, as quais utilizam a polimerização crítica para os polímeros e a funcionalidade do polímero obtido. Para tanto, foi necessário 5mL da solução de (Tolueno (50%): álcool isopropílico (25%): metil-etil-cetona (25%)) para a solubilização do polímero (2-3 mg). Em seguida, titulada com solução de 0,1 molar de KOH, usando fenolftaleína como indicador.



Figura 7. Poli(glicerol maleato) - PGM, poli(glicerol adipato) -PGA e poli(glicerol maleato-co-adipato) -PGMA.

4.2.2 Extração dos nanowhiskers de celulose

Para a realização da extração dos nanowhiskers de celulose foi adaptada a metodologia descrita em [78–80]. Foi preparada previamente uma solução 1:1 de ácido sulfúrico (H_2SO_4) /água na qual foi adicionada cerca de 5g do algodão. A solução foi mantida em agitação sob uma temperatura de aproximadamente $45^\circ C$ durante uma hora. Ao final do processo foram realizadas sucessivas centrifugações a fim de melhor dispersar as partículas e serem removidos os resíduos do ácido. Em seguida foi realizada diálise em água corrente pelo tempo necessário até que a solução apresentasse pH neutro.

A amostra com concentração de 32,08 mg/mL foi então submetida ao congelamento utilizando nitrogênio líquido, depositada em recipientes específicos para a liofilização em um Liofilizador Enterprise II da Terroni Equipamentos, adaptado de Costa [59] e Santos [60]. Após cerca de 7 dias, como resultado deste processo, se obtiveram os NWCs.



Figura 8. Nanowhiskers de celulose obtidos após liofilização

4.2.3 Formação das blendas e compósitos

A formação das blendas de PLA e polímeros do glicerol e os nanocompósitos com NWC foi realizada num Reômetro de Torque (Haake), modelo Rheomix 600 OS da Thermoscientific localizado no Laboratório de Reologia da Universidade Federal de Campina Grande, com temperatura de 160°C e velocidade de 60 rpm durante 5 minutos. As concentrações dos polímeros de glicerol incorporadas foram de 0; 2,5%; 5% e 10% em relação a massa de PLA e as concentrações de NWC foram de 3% em relação à quantidade de 5% de polímeros de glicerol, pequenas quantidades baseadas nos estudos de Tem *et al.* [81] e Medeiros *et al.* [78].



Figura 9. Aspecto das amostras retiradas do Haake

Para melhor identificação das blendas e compósitos, utilizou-se a nomenclatura apresentada da tabela a seguir, na qual as concentrações referem-se às percentagens dos polímeros de glicerol adicionadas ao PLA.

Tabela 1. Nomenclatura das blendas e compósitos

EXPERIMENTO	CONCENTRAÇÕES DO PG* (%)	BLENDAS
1	0	PGM / PGA / PGMA
2	2,5	PGM1
3	2,5	PGA1
4	2,5	PGMA1
5	5	PGM2
6	5	PGA2

7	5	PGMA2
8	10	PGM3
9	10	PGA3
10	10	PGMA3
EXPERIMENTO	CONCENTRAÇÕES DO PG_x (%)	COMPÓSITOS
11	5	PGM5_NWC3
12	5	PGA5_NWC3
13	5	PGMA5_NWC3
14	0	PLA_NWC3

*Polímero de Glicerol correspondente

4.2.4 Moagem e injeção das amostras

A redução de tamanho das partículas das blendas foi realizada em um moinho de facas tipo Willye, modelo Start FT 50 da Fortinox. Para facilitar a moagem, empregou-se nitrogênio líquido como meio criogênico.

As amostras foram injetadas, obtendo-se corpos de prova do tipo V, de acordo com a norma ASTM D638- 10.

Os corpos de prova foram produzidos em uma mini injetora *Thermo Scientific*, HAAKE *Minijet* Pro, localizada na Universidade Presbiteriana Mackenzie, sob as seguintes condições: temperatura de aquecimento do cilindro de 185°C para amostras com NWC, 165°C para PLA puro e amostras com 2,5% de polímero de glicerol, e 157°C para amostras com mais de 5% de polímeros de glicerol. A temperatura do molde em 70°C, pressão de 300 bar em 30 segundos de injeção e pressão de 160 bar em 20 segundos de recalque.

4.2.5 Caracterização das amostras

4.2.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por meio de termogravimetria utilizando um equipamento SHIMADZU (DTG-60H). As amostras foram dispostas em cadinho de alumina de 7 – 9mg, sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min⁻¹ e fluxo de gás de 50ml/min (N₂), de 25 a 700°C.

4.2.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial foi realizada num equipamento SHIMADZU (DSC-60Plus). As amostras foram dispostas em cadinho de alumínio hermeticamente fechado com cerca de 3 – 5 mg. Foram submetidas à taxa de aquecimento e resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ e fluxo de gás de 50 ml/min, sob atmosfera inerte de argônio. A análise se deu em 2 rampas de aquecimento da temperatura ambiente a 250°C , e uma rampa de resfriamento.

4.2.5.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram analisadas em um equipamento Shimadzu ATR-Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, modelo IR Prestige-21 IR Affinity-1 FTIR 8400S (Kyoto, Japan), com comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução 4 e 64 varreduras.

4.2.5.4 Ensaio de Tração

O ensaio foi realizado em um equipamento de tração Shimadzu AG-X com capacidade para 10T. Foram adotadas as dimensões dos corpos de prova do tipo V (63,5 mm x 9,53 mm x 3,18 mm), de acordo com a norma ASTM D638- 10. Também em conformidade com a norma foram utilizados cinco corpos de prova de cada composição. sob uma velocidade de 1 mm/min.

4.2.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a realização do estudo morfológico foi analisada a superfície dos corpos de prova fraturados em nitrogênio líquido. A superfície foi recoberta com ouro em um metalizador EMITECH K550X e a micrografias foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura modelo LEO 1430 Zeiss.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como resultados do processamento de injeção, obtiveram-se os corpos de prova (CPs) com os diferentes aspectos que podem ser verificados na Figura 10. Nota-se a diferença de translucidez das amostras, onde o PLA puro apresenta-se translúcido e as demais amostras gradualmente mais translúcidas.

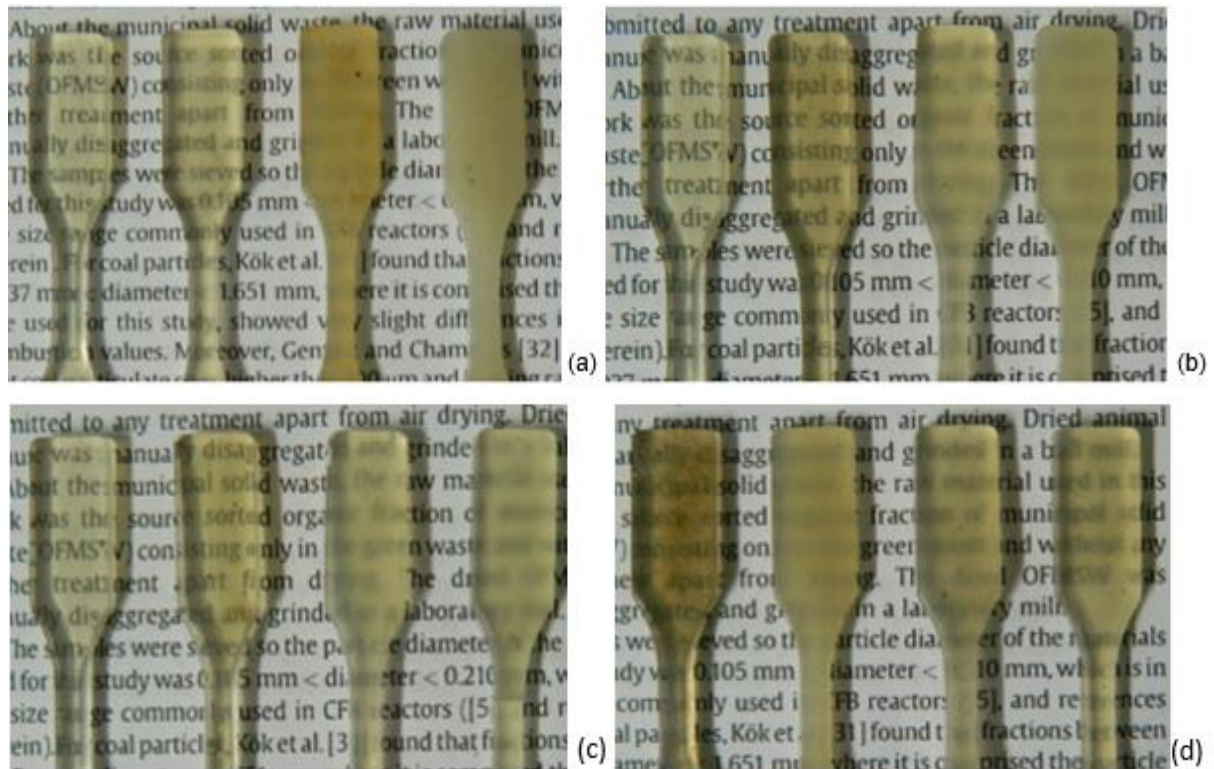


Figura 10. CPs injetados de (a) PLA e composições de PGM, (b) PLA e composições de PGA, (c) PLA e composições dos copolímeros de PGMA e (d) PLA, PGM5, PGA5 e PGMA5 com nanowhiskers

5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 11 são mostradas as curvas termogravimétricas para o PLA puro e as blendas formadas pelos polímeros e copolímero. Todos os valores de degradação são encontrados na Tabela 2, por meio das temperaturas de início de perda de massa e temperatura final do evento térmico, além do percentual de perda de massa.

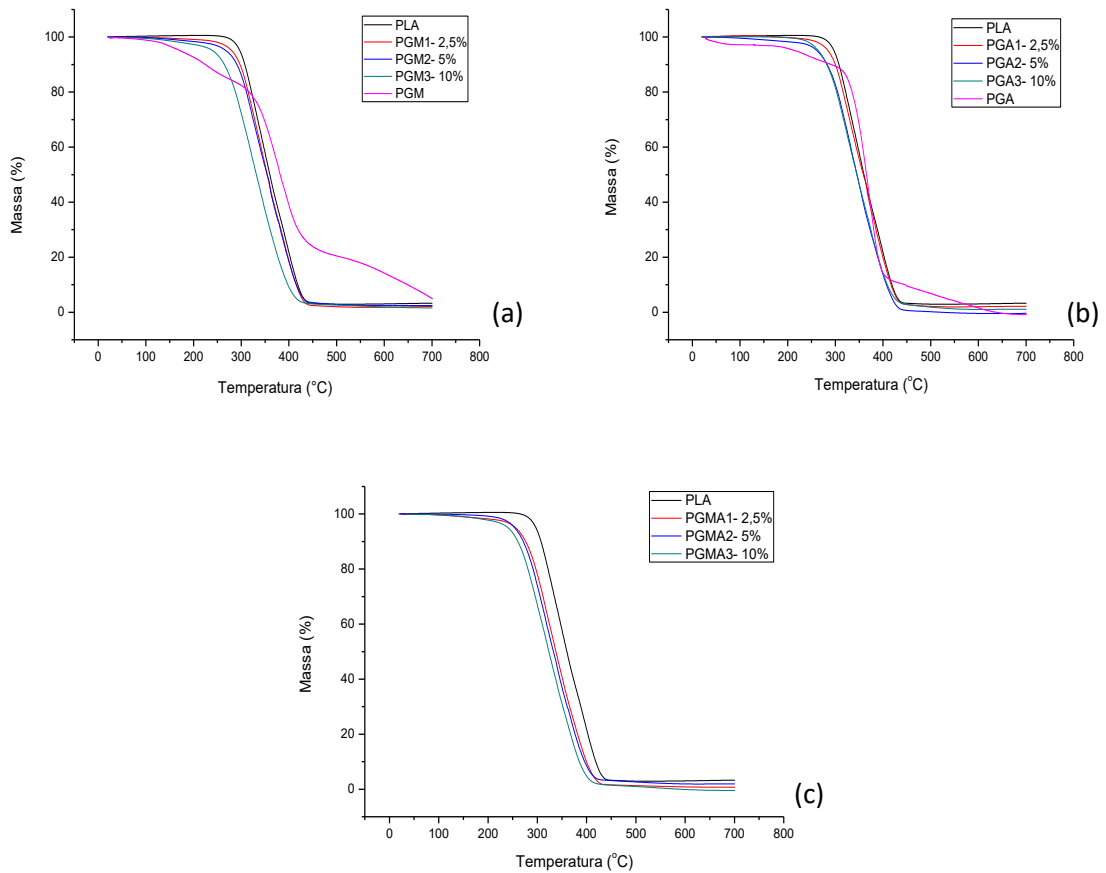


Figura 11. TG do (a) PLA puro e blendas de poli(glicerol maleato), (b) blendas de poli(glicerol adipato), e (c) copolímero de poli(glicerol maleato-co-adipato) nas diferentes concentrações.

Uma vez que o PGM puro apresenta perda de massa em duas etapas, nota-se - Figura 11 (a) - que a presença de maiores quantidades de poli(glicerol maleato) na formação da blenda afeta a estabilidade quando comparadas ao PLA puro. A primeira etapa de perda do PGM pode ser explicada pela evaporação da água, assim, a segunda refere-se ao fato deste polímero apresentar grupos laterais grandes que restringem sua mobilidade e causam degradação prévia ao PLA, que apresenta cadeia mais flexível.

Esse decréscimo na temperatura de degradação pode ser verificado na Tabela 2 e teve resultado semelhante encontrado por Bijarimi, Ahmad e Rasid [82] onde as blendas formadas por PLA, borracha natural e borracha epoxidada iniciaram o processo de degradação anterior a temperatura apresentada pela amostra pura de PLA.

A Figura 11 (b) apresenta a curva de degradação térmica para as blendas formadas entre PLA e poli(glicerol adipato) em concentrações 2,5, 5 e 10%. Como verifica-se com auxílio da Tabela 2, o aumento do polímero de glicerol diminui a estabilidade térmica da blenda,

assim, é possível que esse acontecimento tenha sido causado pela decomposição do polímero de glicerol.

As temperaturas de início de degradação para as amostras de PGMA - Figura 11 (c) - diminuem quando há aumento da quantidade de copolímero adicionado ao PLA. Este resultado corrobora ao que foi verificado nas curvas termogravimétricas dos polímeros de glicerol individualmente.

Tabela 2. Valores de degradação do PLA puro e blendas de PGM

AMOSTRA	T _{onset} * (°C)	T _{máx} ** (°C)	Perda (%)
PLA	339,12	377,57	96,578
PGM1	334,52	378,57	97,852
PGM2	328,43	378,93	97,592
PGM3	298,14	367,68	98,434
PGA1	334,36	379,55	98,007
PGA2	327,00	377,69	100,00
PGA3	312,36	378,42	98,774
PGMA1	314,89	369,68	99,192
PGMA2	297,32	362,33	98,072
PGMA3	287,52	357,32	100,00

*Temperatura de início da perda de massa

**Temperatura final do evento térmico

A Figura 12 apresenta o comportamento térmico dos nanocompósitos e suas derivadas, sendo auxiliadas pela Tabela 3 a qual contém os dados de degradação.

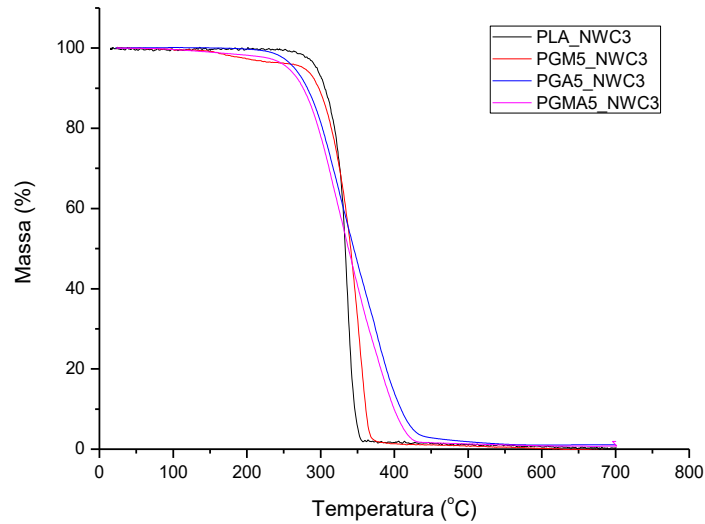


Figura 12. TG dos nanocompósitos

Tabela 3. Valores da degradação dos nanocompósitos

AMOSTRA	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	Perda (%)
PLA_NWC3	309,08	352,86	100,00
PGM5_NWC3	319,07	365,45	100,00
PGA5_NWC3	307,20	378,39	98,753
PGMA5_NWC3	313,71	370,98	99,245

*Temperatura de início da perda de massa

*Temperatura final do evento térmico

Com base nos dados de degradação (T_{onset}) os compósitos aumentaram em 10°C e 4°C a estabilidade térmica comparados à matriz, com exceção do PGA5_NWC3 que apresentou diminuição de estabilidade em relação à matriz de PLA_NWC, dessa forma a temperatura abaixo de 300°C seriam as indicadas para o processamento dessas amostras.

Assim como encontrado por Hossain *et al.* [83], a degradação térmica dos nanocompósitos de PLA e NWCs de celulose proveniente do algodão iniciou-se após cerca de 300°C indicando que a matriz de PLA influenciava na estabilidade do compósito, uma vez que as partículas puras de NWC degradavam em temperatura inferior, aproximadamente 210°C.

Resultado semelhante foi encontrado por Petersson, Kvien e Oksman [84], uma vez que os NWCs degradavam-se em temperaturas mais baixas quando não formavam compósitos com a matriz de PLA, comportamento possivelmente proveniente da hidrólise ácida a que foram submetidos

Uma vez que os NWCs do presente trabalho também foram obtidos via hidrólise ácida com H_2SO_4 , a diminuição de temperatura de degradação dos nanocompósitos pode estar relacionada a este fator, bem como ao processo de decomposição da celulose advinda do glicerol [85,86].

5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Por meio do DSC foi possível avaliar o comportamento térmico das blendas, PLA puro e nanocompósitos. Para tanto, foi considerado o segundo ciclo de aquecimento como forma de inibir a história térmica das amostras, evidenciando os picos endotérmicos e exotérmicos referentes às transições.

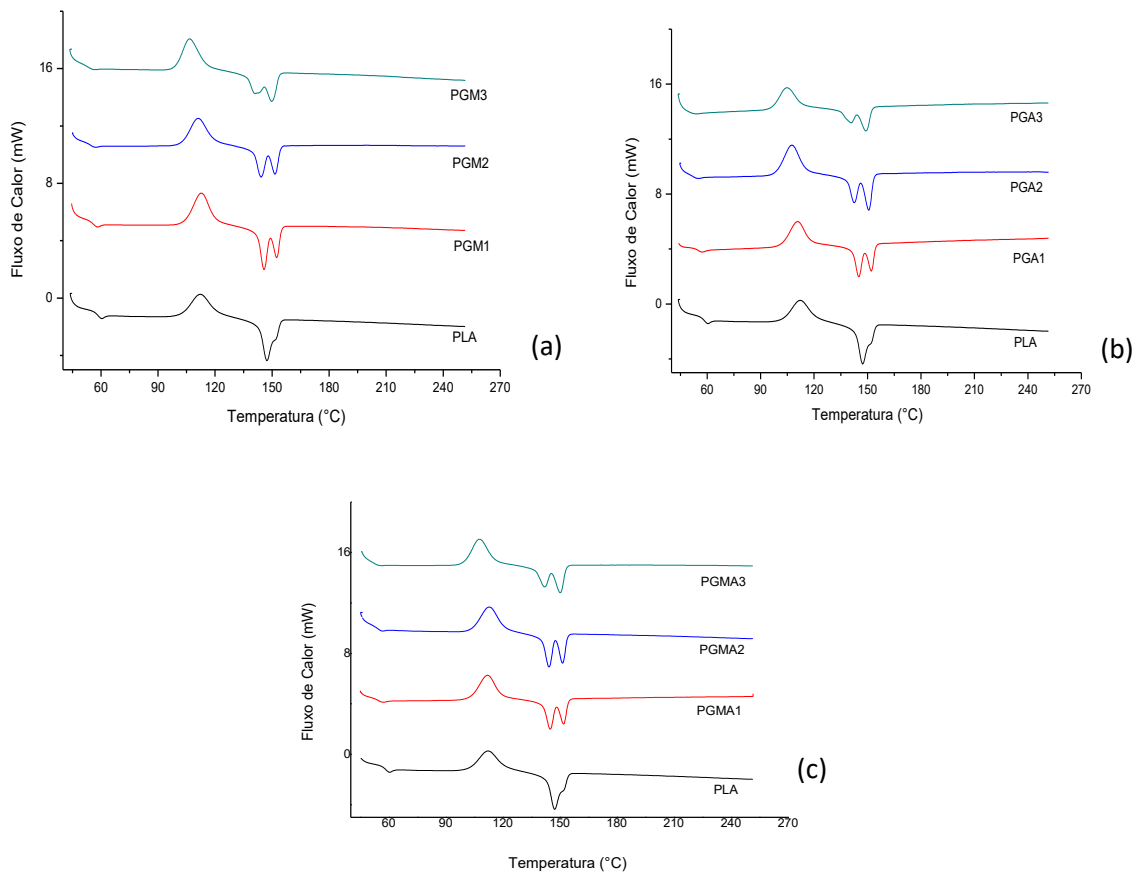


Figura 13. DSC das blendas de poli(glicerol maleato) - PGM e PLA puro (a), poli(glicerol adipato) - PGA e PLA puro (b) e copolímero de poli(glicerol maleato-co-adipato) -PGMA e PLA puro (c).

O PLA é um polímero termoplástico com picos de transformação térmica característicos. Uma evidência do PLA é a formação de um pico endotérmico em 60°C referente à sua Tg. O estudo de Figueiredo [85] apresenta o valor de 49°C correspondente à Tg do PGM, porém esta transição não ocorre em quaisquer composições.

Na Figura 13 (a) nota-se a presença do pico atribuído à cristalização em todas as amostras, com deslocamento para menores valores à medida que aumenta a concentração de anidrido maleico na blenda. Esse deslocamento ocorre possivelmente pela dificuldade de organização de cristais diferentes na estrutura, corroborando a formação de pico duplo de fusão em temperaturas entre 145-150°C, segundo encontrado na literatura [39,87,88].

A formação do pico duplo presente no PLA, pode ser atribuída à história térmica do mesmo, o que determina seu polimorfismo. Assim, sugere-se que esses picos sejam provenientes da formação de fase β e fase α , ou ainda à uma fase desordenada chamada α' [39,51,89]. A fase β se funde em temperaturas mais elevadas e fase α em temperaturas mais baixas [11].

Yasuniwa *et al.* [90] indicam que cristais pequenos e imperfeitos são metaestáveis, se modificando por meio do mecanismo de fusão-recristalização.

Importante observar que os picos apresentados pelo PLA correspondem aos seus valores respectivos, assim, pode-se inferir que a presença de anidrido maleico não afetou significativamente nas transições térmicas das blendas PGM.

As Figura 13 (b) e (c) mostram respectivamente as curvas DSC de blendas de PLA com poli(glicerol adipato) e o poli(glicerol maleato-co-adipato). Nota-se uma intensa semelhança entre as curvas, bem como se comparadas à curva representada na Figura 13. No pico duplo relacionado à fusão do PGMA2 percebe-se que em cerca 145°C o pico é maior quando comparado ao segundo, em aproximadamente 151°C, fato contrário ao que ocorre para a mesma composição de PGA.

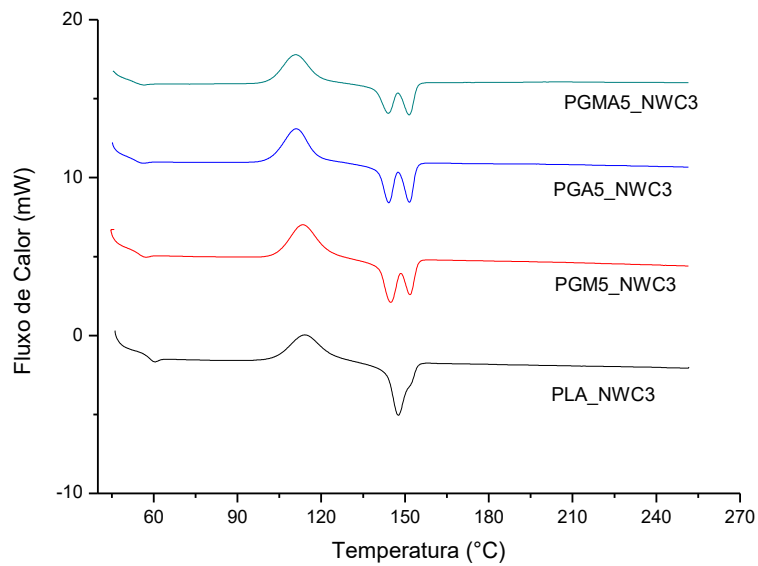


Figura 14. DSC do PLA, blendas e nanocompósitos com NWC

De acordo com a Figura 14 observa-se a relevância dos picos de transição do PLA, o que confirma o resultado de Medeiros *et al.* [78] onde a presença de NWC na constituição do copolímero não promoveu alteração térmica. Fato este, que deve ocorrer devido ao alto grau de reticulação da matriz polimérica.

Analisando o PLA puro e o PLA_NWC3 pode ser observado que neste último há uma menor formação do segundo pico de fusão, ou seja, possivelmente a presença de NWC inibiu a diferença de cristais da estrutura do PLA.

Para melhor efeito de comparação, são listados na Tabela 4 os valores da transição vítrea e fusão dos nanocompósitos e suas respectivas blendas de mesma concentração.

Tabela 4. Tg e Tm do PLA, blendas e nanocompósitos

POLÍMEROS	TG (°C)	TM (°C)	POLÍMEROS	TG (°C)	TM (°C)
PLA	60	145 e 150	PLA_NWC	60	147
PGM2	57	144 e 151	PGM5_NWC	57	144 e 151
PGA2	54	142 e 150	PGA5_NWC	55	144 e 151
PGMA2	57	144 e 151	PGMA5_NWC	55	143 e 150

5.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Nas figuras a seguir são apresentados os espectros correspondentes ao PLA e às blendas de PGM, PGA, PGMA nas concentrações correspondentes a 2,5; 5 e 10% em massa

de PLA. A Figura 18 mostra o espectro das blendas com na concentração de 5% em massa com a dição de 3% de NWC em massa do polímero de glicerol correspondente.

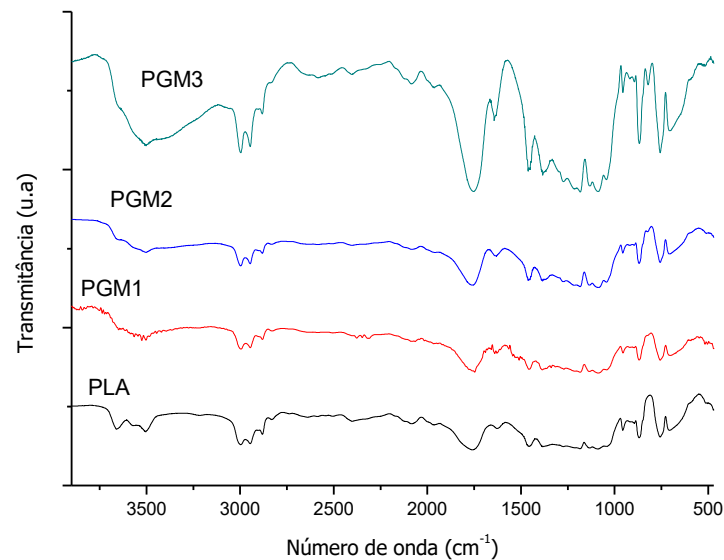


Figura 15. Espectros de FTIR de PLA puro e blendas de PLA e polímeros de glicerol obtidos com anidrido maleico

A partir dos espectros obtidos, verifica-se a formação de bandas em cerca de 3665 cm^{-1} e em 3500 cm^{-1} , sendo estas, características de ligações O-H que ocorrem entre $3200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, possivelmente advinda de água residual da reação [91]. Estas bandas formadas pela hidroxila, são observadas nas composições de PGM, sendo mais notável no PGM3.

O espectro mostra bandas características de ligações C-H, as quais ocorrem entre $2994\text{--}2882\text{ cm}^{-1}$. Em 1753 cm^{-1} pode ser vista uma banda referente à ligação C=O, esta apresenta-se mais intensa no PGM3. Nota-se a formação de banda em cerca de 1450 cm^{-1} característica da ligação metil CH_3 , e da ligação C-O em $870\text{--}757\text{ cm}^{-1}$ [91,92].

É possível afirmar, que de maneira geral a formação das blendas com o polímero de glicerol não afetou significativamente nas bandas referentes ao PLA puro, independente da concentração, uma vez que foram observadas as respectivas bandas deste material.

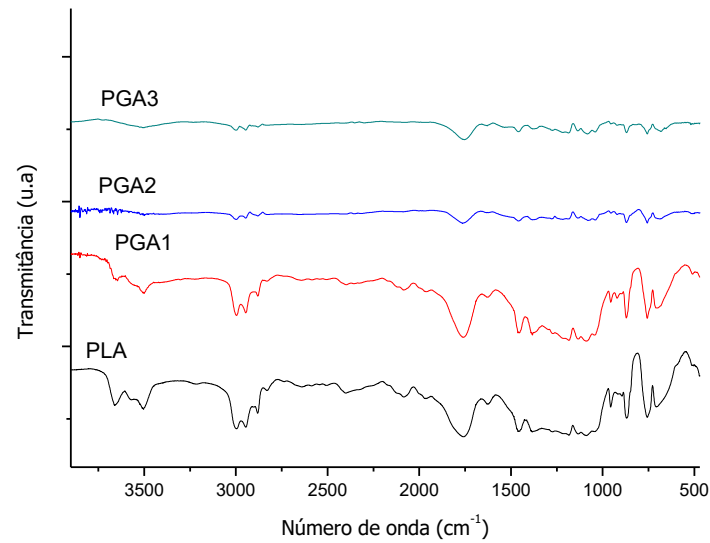


Figura 16. Espectros de FTIR de PLA puro e blends de PLA e polímeros de glicerol obtidos com ácido adípico

De acordo com os resultados evidenciados na Figura 16, nas composições de PGA observa-se a redução na intensidade das bandas entre $3500\text{-}3665\text{ cm}^{-1}$ referente às ligações O-H, além disso, pode-se observar uma maior diferença entre as bandas quando comparados PLA e PGA3, demonstrando assim, uma relação antagônica entre a presença de ligações O-H e a concentração de PGA. Nota-se ainda, que a reação do ácido adípico com o glicerol em concentrações 5% (PGA2) e 10% (PGA3) reagiram de forma a inibir a ligação C-H característica da banda em cerca de 3000 cm^{-1}

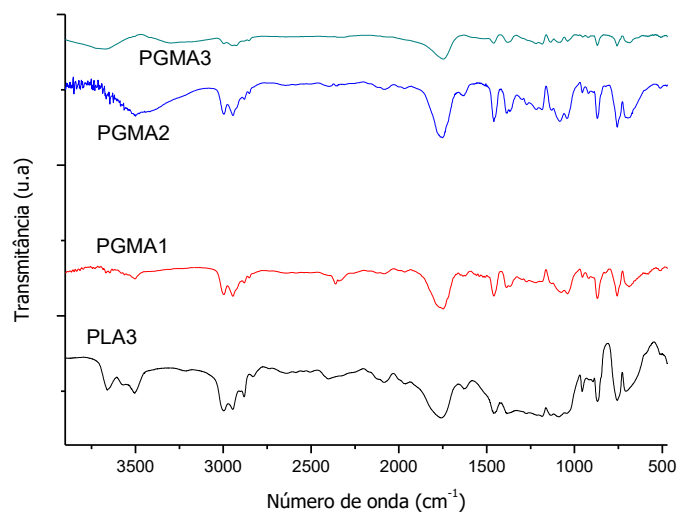


Figura 17. Espectros de FTIR de PLA puro e copolímeros obtidos com anidrido maleico e ácido adípico com adição de nanowhiskers

A partir da comparação entre PLA e o PGMA, percebe-se a diminuição gradativa das bandas próximas a 3000 cm^{-1} , características da ligação C-H, à medida que ocorre aumento das concentrações de PGMA.

O pico presente em PGMA2 entre 1500 e 2000 cm^{-1} , referente à ligação C=O, é mais intenso quando comparado ao PLA, PGMA1 e PGMA3. Sabendo que o PGM2 não apresentou tal comportamento, pode-se inferir que possivelmente, a formação de copolímero influenciou no aumento do pico.

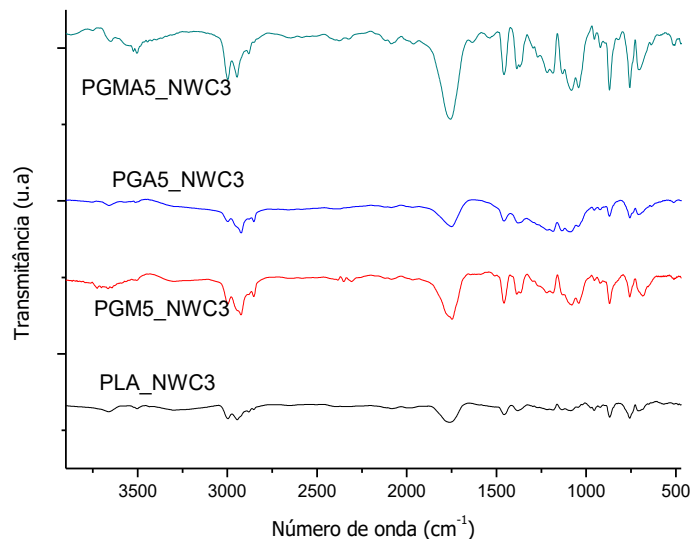


Figura 18. Espectros de FTIR de PLA puro, blends e copolímeros de PLA e polímeros de glicerol obtidos com anidrido maleico, ácido adípico, copolímero e adição de NWC

A Figura 18 apresenta o espectro FTIR correspondente aos compósitos de concentração 5% em massa de PLA e 3% de NWC. Percebe-se que todas as amostras apresentam as mesmas bandas de absorção em cerca de 3660 cm^{-1} e em 2943 cm^{-1} , correspondentes à água livre (O-H) e à ligação C-H, respectivamente. Ocorre também, uma banda comum às amostras em cerca de 1746 cm^{-1} caracterizando em geral a ligação C=O. A amostra PGMA5_NWC3 apresenta bandas entre $3526-3500\text{ cm}^{-1}$, possivelmente proveniente da reação com o glicerol. Em aproximadamente 1458 cm^{-1} a banda formada é atribuída a $-\text{CH}_2$. Entre $1038-1045\text{ cm}^{-1}$ nota-se que apenas PGM5_NWC3 e PGMA5_NWC3 apresentam a banda referente à ligação C-O nas posições 3 e 6 da estrutura da celulose, o que pode indicar que a presença do anidrido maleico afetou na formação do pico.

5.4 Ensaio de tração

Ao realizar o ensaio de tração houve dificuldade de fixação de algumas amostras nas garras do equipamento de tração, pois os corpos de prova (CPs) encontravam-se muito frágeis, possivelmente pela degradação causada pelos ciclos de composição bem como após a injeção, ou mesmo pela mudança da cristalinidade verificada na formação de dois picos de fusão, seja por diferentes tamanhos de cristais, ou pela formação de outra fase do polímero matriz.

O ensaio de tração para o PLA puro, blendas e nanocompósitos evidenciaram comportamento díspar ao estudo encontrado por exemplo, por Zhao *et al.* [12], onde analisaram a fusão de PLA e copolímero de ácido etileno acrílico, obtendo resultados mecânicos nos quais o valor de resistência à tração do PLA foi cerca de 80 MPa, com alta rigidez e baixa tenacidade, e as demais misturas apresentaram certa deformação plástica.

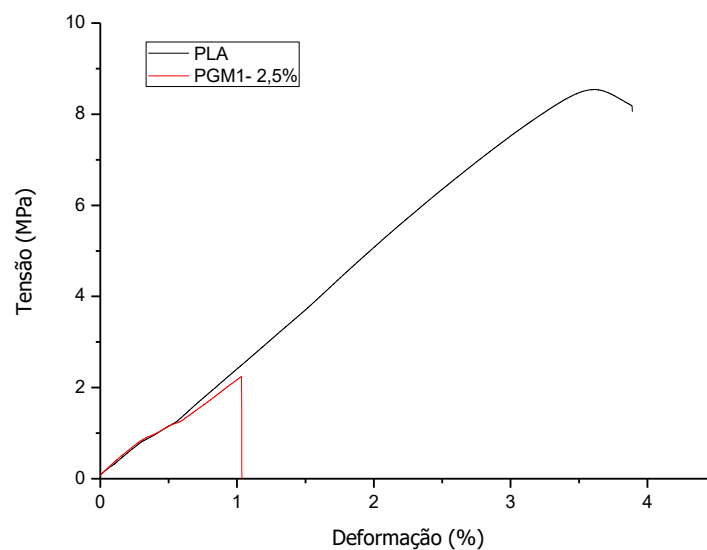


Figura 19. Resistência à tração do PLA e blendas de PGM

Como pode ser visto na Figura 19, apenas o PGM de concentração 2,5% foi submetido ao ensaio, pois os CPs das demais concentrações fraturaram à medida que eram fixados nas garras. Parte desta fragilidade, conforme será descrito a seguir, foi proveniente não apenas da mudança de fases no PLA como também pela presença de poros nas

amostras, resultantes do processo de liberação de água da cura dos polímeros de glicerol, os quais podem ser observados nos resultados de MEV.

Observando o comportamento do PLA, verifica-se que este obteve o valor de resistência à tração igual a 8,55 MPa (N/mm²) e apresenta curva característica de material tenaz.

Esperava-se que a adição dos polímeros de glicerol ao PLA pudesse aumentar a resistência à tração (no caso do PGM) e flexibilidade (no caso do PGA), resultado esperado quando comparado ao obtido por Placket [87] onde a redução da resistência à tração se deu pela baixa massa molar da blenda incorporada.

É possível que a formação de blendas em que se utilizou o anidrido maleico obteve esse comportamento mecânico, devido a reticulação do anidrido maleico junto com o PLA tornando os CPs mais rígidos, ao invés do esperado: melhorar a interface PLA-NWC. Sendo assim, pode ser explicado o maior pico característico da ligação C=O do PLA à medida que se aumenta a concentração de PGM no mesmo (Figura 15).

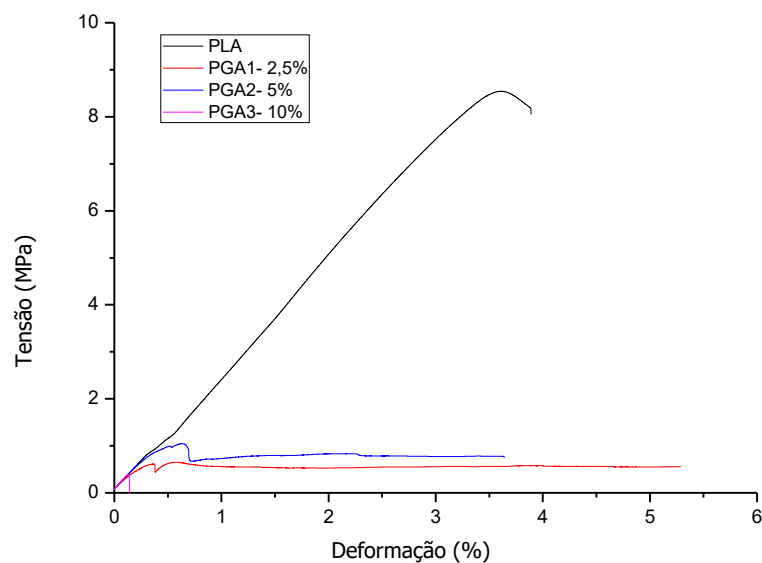


Figura 20. Resistência à tração do PLA e blendas de PGA

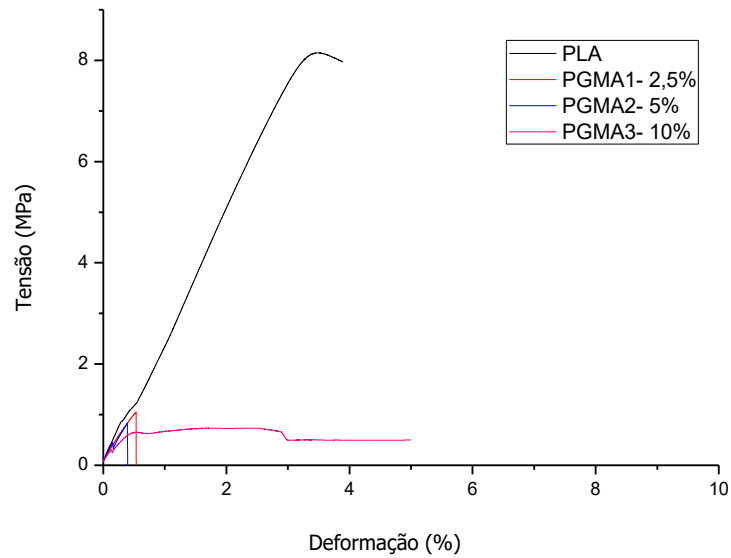


Figura 21. Resistência à tração do PLA e copolímeros de PGMA

Os CPs das amostras foram injetados em diferentes temperaturas, como exposto no procedimento experimental. Essa variação se deu pela incompleta fusão que ocorria à medida que eram submetidos à determinada temperatura. Dessa forma, é possível que a mesma tenha sido fator determinante quanto à resistência trativa dos materiais, uma vez que os CPs se apresentavam empenados (Figura 10) e quebradiços.

De acordo com Manrich [93], a alteração de alguns graus são suficientes para modificação das características do produto final do processo de injeção, visto que pressão e tempo são correlacionados à temperatura e em conjunto podem ser determinantes quanto tensões internas, contração e estabilidade dimensional dos CPs.

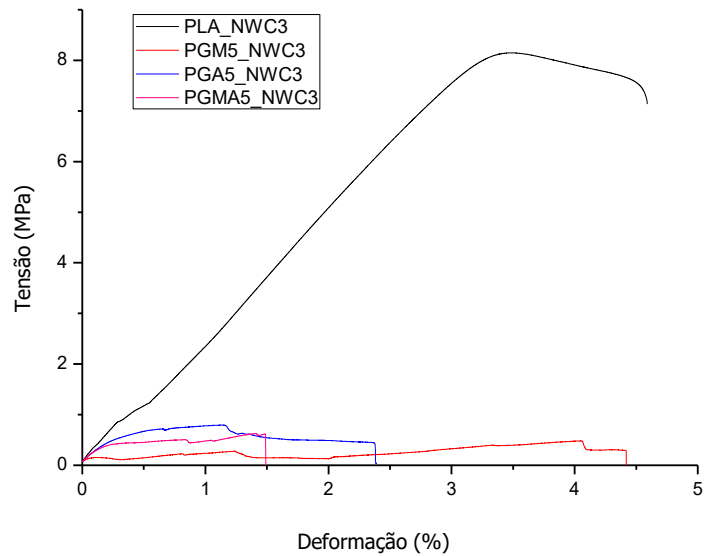


Figura 22. Resistência à tração do PLA com NWC e nanocompósitos

Para efeito de comparação, a Figura 23 representa o PLA puro e PLA com a presença de NWC.

Verifica-se que a presença de NWC na matriz de PLA não afetou significativamente no módulo de elasticidade, uma vez que este é medido por meio da inclinação da curva e estas apresentam-se sobrepostas. Percebe-se que o limite de resistência decai para o nanocompósito, sendo de aproximadamente 8,13 MPa em relação à 8,55 MPa do PLA puro.

Antes da ruptura completa, o PLA_NWC apresenta deformação, ou seja, menos frágil que a amostra pura. Em contrapartida, nas amostras de PLA e NWC obtidas por Hossain *et al.* [83] os valores de deformação dos nanocompósitos foram inferiores ao PLA puro.

Shumigin *et al.* [94] obtiveram compósitos de celulose com PLA onde houve redução do limite de resistência assim como diminuição da deformação, porém aumento no módulo de elasticidade comparados ao PLA puro. Esses resultados corroboram com o fato das partículas presentes na matriz restringirem a mobilidade das moléculas do polímero. Eram esperados resultados semelhantes aos observados na literatura.

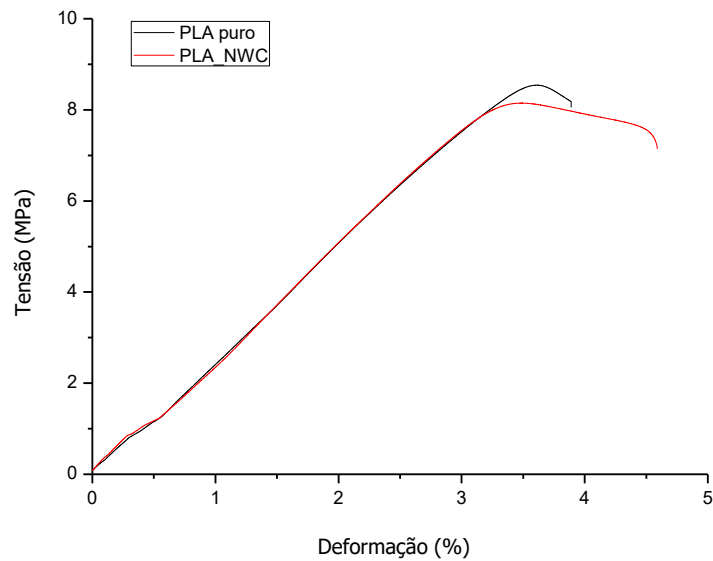


Figura 23. Resistência à tração do PLA puro e com NWC

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Ao serem imersas em nitrogênio líquido para a análise da superfície de fratura, algumas amostras trincavam por completo, fato este que dá suporte ao efeito relacionado às possíveis tensões internas causadas pelas diferenças de temperatura para obtenção dos CPs.

Na Figura 24 são apresentadas imagens das superfícies de fratura do PLA puro e as composições de PGM, PGA e PGMA.

Para o estudo da morfologia foram obtidas micrografias de MEV, onde pode se identificar que a amostra de PLA apresenta aspecto de fratura dúctil, ainda que fraturado em meio criogênico, resultado que discorda com o encontrado por Brito *et al.* [52] e Cunha *et al.* [95] onde a micrografia do PLA apresentou característica frágil sem deformação plástica visível.

Ao comparar a micrografia do PLA com as blendas, observa-se que as ranhuras ocorrem em todos os casos, além da presença de poros (ou cavitações) nas composições de maior quantidade de polímeros de glicerol. Estas, ocorrem, em geral em polímeros de matriz dúctil. É possível que estes poros sejam provenientes da evaporação da água residual da condensação e que evaporou durante a cura dos polímeros.

Em todas as micrografias das blendas verifica-se que se apresentam uniformes, indicando que houve formação de blendas de PLA e polímeros de glicerol independentes da concentração.

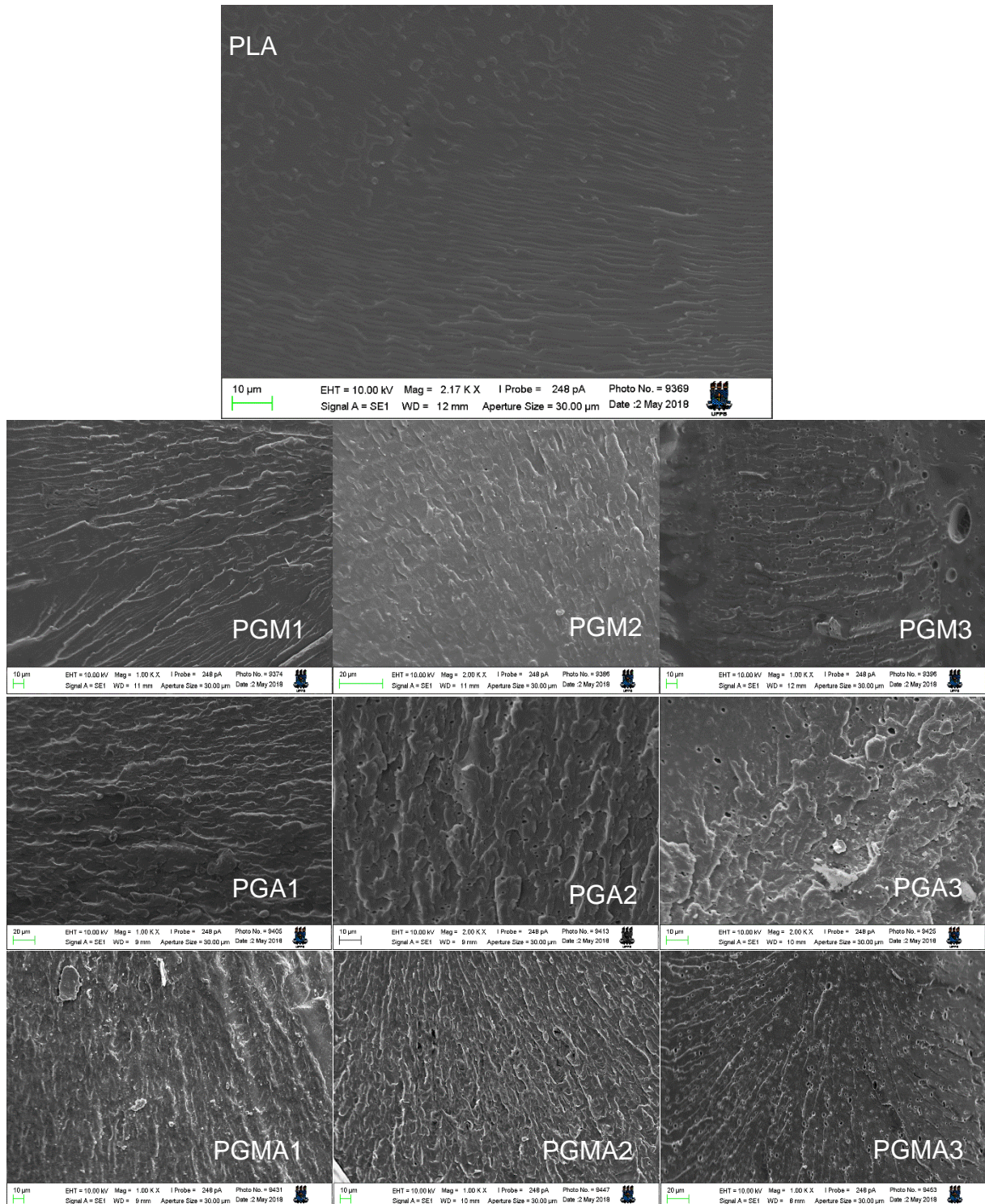


Figura 24. MEV das amostras de PLA puro e concentrações de PGM, PGA E PGMA.

O aspecto de fratura dúctil das blendas era esperado, corroborando aos resultados encontrados na literatura no estudo de Brito *et al.* [52], assim como a característica frágil da fratura do PLA, fato contrário ao obtido no presente estudo.

Na Figura 25 são mostradas as imagens de MEV do PLA, PGM, PGA e PGMA em concentrações 5% e adicionados 3% de NWC. Observa-se que além da deformação de característica plástica, as blendas com NWC apresentam elevada porosidade, mas não exibem fases distintas. Confirmando o resultado encontrado por Figueiredo [85] e em concordância com o aspecto visual obtido na Figura 10, uma vez que quanto maior a presença de poros mais translúcido e opaco é o material.

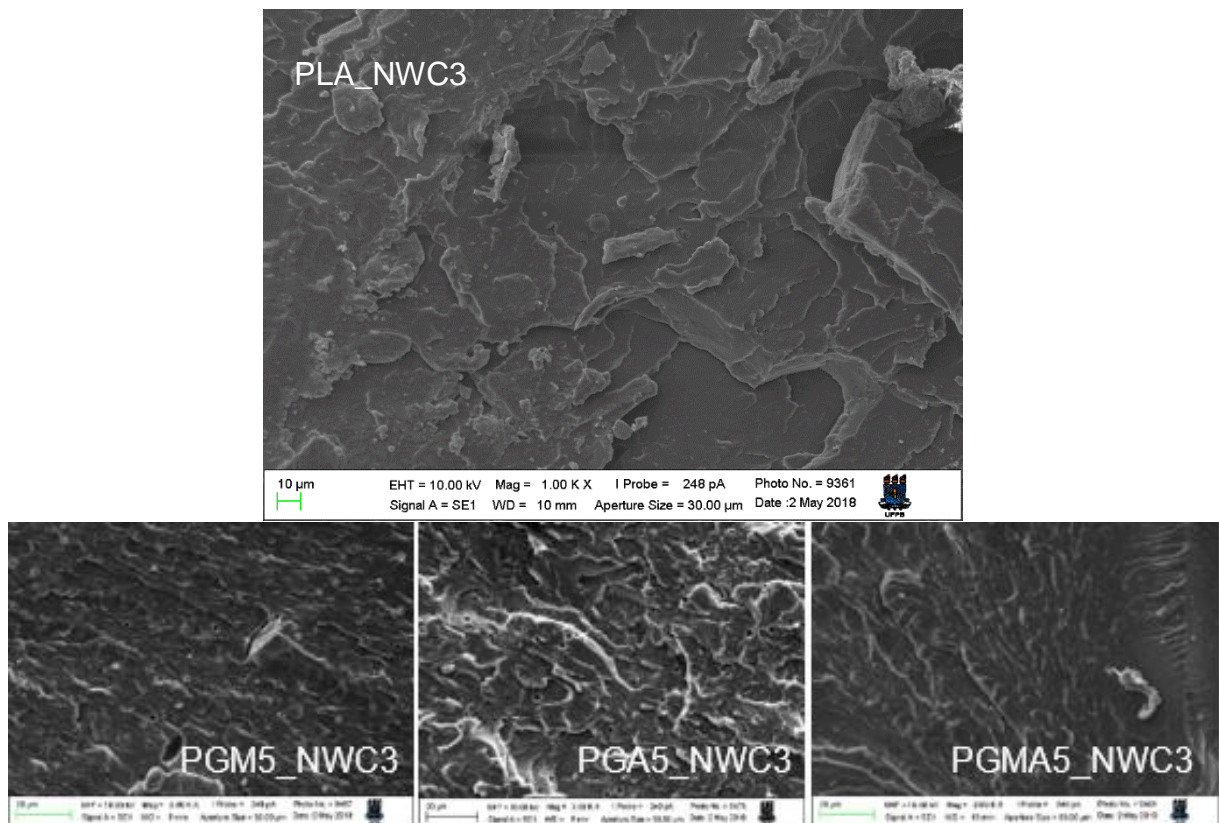


Figura 25. MEV das amostras de PLA, PGM, PGA e PGMA em concentrações 5% com NWC 3%

6 CONCLUSÕES

Foi possível obter blendas de PLA com polímeros de glicerol, bem como os nanocompósitos com NWC. desenvolvimento de nanocompósitos utilizando NWCs.

A partir dos resultados obtidos, observou-se que o aumento da concentração de polímeros de glicerol no PLA diminuiu a temperatura de degradação das blendas tanto para os polímeros de glicerol sintetizados com anidrido maleico, quanto para aqueles sintetizados com ácido adípico e copolímero entre eles. O mesmo comportamento ainda foi visto nas amostras com adição de NWC.

A adição dos polímeros de glicerol no PLA possivelmente acarretou na liberação de subprodutos de baixa massa molar (água), gerando poros no processamento diminuindo as propriedades mecânicas.

Verificou-se que para todas as composições de blendas e nanocompósitos foi formada uma segunda fase, gerando amostras de fases cristalinas diferentes, que conjuntamente com a porosidade tornaram os CPs mais frágeis.

Sugere-se que novos estudos sejam realizados utilizando a mesma temperatura de injeção para todas as amostras a fim de se obter uma melhor avaliação do comportamento mecânico das blendas e nanocompósitos. Além disso, recomenda-se também a formação das blendas utilizando diferentes graus de reticulação e tipos de polímeros de glicerol aos utilizados neste trabalho como forma de analisar a compatibilização entre os mesmos e a matriz de PLA.

REFERÊNCIAS

1. Bilgen, S. et al. Global warming and renewable energy sources for sustainable development: A case study in Turkey. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2008**, *12*, 372–396, doi:10.1016/j.rser.2006.07.016.
2. Daniel, R. J.; Sarroub, B. F.; Fiorilo, R.; Silva, S. S. Da Glicerol de biodiesel: Estratégias Biotecnológicas para o Aproveitamento do Glicerol Gerado da Produção de Biodiesel. *Biotechnol. Ciência Desenvolv.* **2007**, *37*, 44–51.
3. Pascoal, H. D. Síntese e caracterização de poliésteres de glicerol e ácido adípico.pdf 2013, 83f.
4. Ayoub, M.; Abdullah, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 2671–2686, doi:10.1016/j.rser.2012.01.054.
5. Mota, C. J. A., et al. *Quim. Nova.* **2013**, *32*, 639–648, doi:http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000800018.
6. Zhou, C-H., et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 527–549, doi:10.1039/B707343G.
7. Mariano-torres, J. A.; López-marure, A.; Domiguez-sánchez, M. Á. Synthesis and characterization of polymers based on citric acid and glycerol : Its application in non-biodegradable polymers Síntesis y caracterización de polímeros a base de ácido cítrico y glicerol : Su aplicación en polímeros no biodegradables. **2015**, *82*, 53–59.
8. Machado, R.; Lima, F. De; Fino, O. Polímeros Biodegradáveis: Aplicação na Agricultura e sua Utilização como Alternativa para a Proteção Ambiental. **2011**, 75–82.
9. Brito, G. F.; Agrawal, P.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* **2011**, *6*, 127–139, doi:1809-8797.
10. Sinclair, R. G. The Case for Polylactic Acid as a Commodity Packaging Plastic. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **1996**, 585–597.
11. Araújo, J. P.; Agrawal, P.; De Mélo, T. J. A. Blendas PLA/PEgAA: Avaliação da reatividade entre os polímeros e da concentração de PEgAA nas propriedades e na morfologia. *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* **2015**, *3*, 118–127.
12. Zhao, Y.-Q.; Chen, F.-Q.; Wu, Z.-H.; Feng, Y.-H.; Qu, J.-P. Morphology, mechanical, and rheological properties of poly(lactic acid)/ethylene acrylic acid copolymer blends processing via vane extruder. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, n/a-n/a, doi:10.1002/app.40146.
13. Silva, M. C.; Oliveira, S. V. De; Araújo, E. M. Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT / PLA. **2014**, *2*, 112–117.
14. Franchetti, S. M. M.; Marconato, J. C. Polímeros biodegradáveis - Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Quim. Nova* **2006**, *29*, 811–816, doi:10.1590/S0100-40422006000400031.
15. Datta, R., Henry, M. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies – a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2006**, *81*, 1119–1129, doi:10.1002/jctb.1486.
16. Goetz, L.; Mathew, A.; Oksman, K.; Gatenholm, P.; Ragauskas, A. J. A novel nanocomposite film prepared from crosslinked cellulosic whiskers. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75*, 85–89, doi:10.1016/j.carbpol.2008.06.017.
17. Ghanbarzadeh, B.; Almasi, H. Biodegradable Polymers. *Biodegrad. - Life Sci.* **2013**,

- doi:10.5772/56230.
18. Iwata, T. Biodegradable and bio-based polymers: Future prospects of eco-friendly plastics. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 3210–3215, doi:10.1002/anie.201410770.
 19. Kolybaba, M.; Tabil, L. G.; Panigrahi, S.; Crerar, W. J.; Powell, T.; Wang, B.; Inn, Q.; North, A.; Dakota, N. Biodegradable Polymers : Past , Present , and Future. *Biodegradation* **2003**, *300*, 1–15, doi:10.13031/2013.41300.
 20. Mariano-Torres, J. A.; López-Marure, A.; Domiguez-Sánchez, M. Á. Synthesis and characterization of polymers based on citric acid and glycerol: Its application in non-biodegradable polymers TT - Síntesis y caracterización de polímeros a base de ácido cítrico y glicerol: Su aplicación en polímeros no biodegradables. *Dyna* **2015**, *82*, 53–59, doi:10.15446/dyna.v82n190.42718.
 21. Council, E. and plastics industry Biodegradable Polymers : a review. *Enviromental Plast. Ind. Counc.* **2000**, 1–11, doi:10.1002/mabi.201100324.
 22. Demirbas, A. *Biodiesel: a realistic fuel alternative foor diesel engines*; 1st ed.; Springer-Verlag London Limited, 2008; ISBN 9781846289941.
 23. Gandini, A.; Lacerda, T. M.; Carvalho, A. J. F.; Trovatti, E. Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1637–1669, doi:10.1021/acs.chemrev.5b00264.
 24. Steluti, A. J. C.; da Motta Lima, O. C.; Pereira, N. C. Influência da temperatura na reologia do biodiesel e da mistura biodiesel-glicerina-etanol. *Acta Sci. - Technol.* **2012**, *34*, 9–12, doi:10.4025/actascitechnol.v34i1.8067.
 25. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis Available online: <http://www.anp.gov.br>.
 26. Pascol, H. D., Araújo, O. A. Investigação das reações de policondensação do glicerol com ácidos dicarboxílicos 2–7.
 27. ZHOU, C.-H. C. et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *v. 37*, 527–549.
 28. Beatriz, A.; Araújo, Y. J. K.; De Lima, D. P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Quim. Nova* **2011**, *34*, 306–319, doi:10.1590/S0100-40422011000200025.
 29. Castelló, M. L. Estudo da glicerina por análises térmicas., Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
 30. Quispe, C. A. G.; Coronado, C. J. R.; Carvalho, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *27*, 475–493, doi:10.1016/j.rser.2013.06.017.
 31. Rahmat, N.; Abdullah, A. Z.; Mohamed, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 987–1000, doi:10.1016/j.rser.2009.11.010.
 32. Behr, A.; Eilting, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J.; Lindner, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chem.* **2008**, *10*, 13–30, doi:10.1039/B710561D.
 33. Leoneti, A. B.; Aragão-Leoneti, V.; de Oliveira, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renew. Energy* **2012**, *45*, 138–145, doi:10.1016/j.renene.2012.02.032.
 34. Iglesias, L. E. et al. A simple enzymatic procedure for the synthesis of a hydroxylated polyester from glycerol and adipic acid. *Biotechnol. Tech.* **1999**, *13*, 923–926, doi:10.1023/A:1008958212814.
 35. Moura, C. V. R., et al. Synthesis and Characterization of Polyesters from Glycerol by-Product of Biodiesel Production. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 1226–1231.

36. Gandini, A.; Lacerda, T. M.; Carvalho, A. J. F.; Trovatti, E. Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1637–1669, doi:10.1021/acs.chemrev.5b00264.
37. Wyatt, V. T.; Strahan, G. D. Degree of branching in hyperbranched poly(glycerol-co-diacid)s synthesized in toluene. *Polymers (Basel)*. **2012**, *4*, 396–407, doi:10.3390/polym4010396.
38. Bresciani, D. et al. Síntese e caracterização de poliésteres a partir do glicerol, co-produto da produção do biodiesel e de ácidos dicarboxílicos. *An. Congr.* 2007, *9*.
39. Auras, R. et al. *Poly(lactic acid) : synthesis, structures, properties, processing, and applications*; 2010; ISBN 9780470293669.
40. Lasprilla, A. J. R. et al. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices - A review. *Biotechnol. Adv.* **2012**, *30*, 321–328, doi:10.1016/j.biotechadv.2011.06.019.
41. Jahno, V. D. et al. Chemical synthesis and in vitro biocompatibility tests of poly (L-lactic acid). *J Biomed Mater Res A*. **2007**, *83*, 209–15, doi:10.1002/jbm.a.
42. Marques, D. A. S.; Jarmelo, S.; G. Baptista, C. M. S.; Gil, M. H. Poly(lactic acid) Synthesis in Solution Polymerization. *Macromol. Symp.* **2010**, *296*, 63–71, doi:10.1002/masy.201051010.
43. 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. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1187–1192, doi:10.1016/j.compscitech.2009.02.022.
44. Jamshidian, M.; Tehrany, E. A.; Imran, M.; Jacquot, M.; Desobry, S. Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2010**, *9*, 552–571, doi:10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x.
45. Pachekoski, W. M.; Dalmolin, C.; Agnelli, J. A. M. Blendas poliméricas biodegradáveis de PHB e PLA para fabricação de filmes. *Polímeros* **2014**, *24*, 501–507, doi:10.1590/0104-1428.1489.
46. Rudnik, E. Compostable Polymer Materials: Definitions, Structures, and Methods of Preparation. Definitions, Structures, and Methods of Preparation. In *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*; Elsevier, 2013; pp. 189–211 ISBN 9781455730032.
47. Drumond, W. S.; Wang, S. H.; Politécnica, E. Síntese e Caracterização do Copolímero Poli (Ácido Láctico- B -Glicol Etilênico). **2004**, *14*, 74–79.
48. Carrasco, F.; Pagès, P.; Gámez-Pérez, J.; Santana, O. O.; Maspoch, M. L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 116–125, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045.
49. Al-Itry, R.; Lamnawar, K.; Maazouz, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 1898–1914, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028.
50. Qin, L.; Qiu, J.; Liu, M.; Ding, S.; Shao, L.; Lü, S.; Zhang, G.; Zhao, Y.; Fu, X. Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate). *Chem. Eng. J.* **2011**, *166*, 772–778, doi:10.1016/j.cej.2010.11.039.
51. Pereira, R. B.; Morales, A. R. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. *Polímeros Ciência e Tecnol.* **2014**, *24*, 198–202, doi:10.4322/polimeros.2014.042.
52. Brito, G. F.; Agrawal, P.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A. De Tenacificação do Poli (

- Ácido Lático) pela Adição do Terpolímero (Etileno / Acrilato de Metila / Metacrilato de Glicidila). *Polímeros* 3–8.
53. Zhao, Y.-Q.; Chen, F.-Q.; Wu, Z.-H.; Feng, Y.-H.; Qu, J.-P. Morphology, mechanical, and rheological properties of poly(lactic acid)/ethylene acrylic acid copolymer blends processing via vane extruder. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, n/a-n/a, doi:10.1002/app.40146.
 54. Dobircau, L. et al. Molecular mobility and physical ageing of plasticized poly(lactide). *Polym. Eng. Sci.* 2015, *55*, 858–865.
 55. Lim, L. T.; Auras, R.; Rubino, M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 820–852, doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.
 56. Santos, F. a; Tavares, M. I. B. Preparo e Caracterização de Filmes Obtidos a Partir de Poli (Ácido Lático) e Celulose Microcristalina. *Polímeros* **2013**, *23*, 229–235, doi:10.1590/S0104-14282013005000021.
 57. Silva, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Quim. Nov.* **2009**, *32*, 661–671, doi:http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000800018.
 58. Chang, H.; Luo, J.; Liu, H. C.; Bakhtiary Davijani, A. A.; Wang, P. H.; Kumar, S. Orientation and interfacial stress transfer of cellulose nanocrystal nanocomposite fibers. *Polym. (United Kingdom)* **2017**, *110*, 228–234, doi:10.1016/j.polymer.2017.01.015.
 59. Costa, L. A. D. S.; Fonseca, A. F.; Pereira, F. V; Druzian, J. I. Extraction and Characterization of Cellulose. *Cellul. Chem. Technol.* **2015**, *49*, 127–133.
 60. Abbate, F.; Santos, D.; Iulianelli, G. C. V; Inês, M.; Tavares, B. The Use of Cellulose Nanofillers in Obtaining Polymer Nanocomposites: Properties, Processing, and Applications. *Mater. Sci. Appl.* **2016**, *7*, 257–294, doi:10.4236/msa.2016.75026.
 61. Dufresne, A. Nanocellulose: Potential Reinforcement in Composites. In *Natural Polymers : Volume 2: Nanocomposites*; Royal Society of Chemistry, 2012; Vol. 2, pp. 1–32 ISBN 9781849735315.
 62. Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*; 2011; Vol. 40; ISBN 1765496829.
 63. De Jesus Silva, D.; D’Almeida, M. L. O. Nanocristais de celulose. *O Pap.* **2009**, *70*, 34–52, doi:10.1002/marc.200300268.
 64. Jayavani S., Harekrishna Deka, T.O. Varghese, S. K. N. Recent Development and Future Trends in Coir Fiber-Reinforced Green Polymer Composites: Review and Evaluation. *Polym. Compos.* **2016**, *37*, 3296–3309, doi:10.1002/pc.
 65. Carvalho, W.; Carrilha, L.; Ferraz, A.; Milagres, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2191–2195, doi:10.1590/S0100-40422009000800033.
 66. Klock, U.; Andrade, A. S. Química da Madeira. In *4ª edição revisada*; Curitiba, 2013; p. 85.
 67. Hubbe, M. a.; Rojas, O. J.; Lucia, L. a.; Sain, M. Cellulosic Nanocomposites: a Review. *BioResources* **2008**, *3*, 929–980, doi:10.15376/biores.3.3.929-980.
 68. George, J. Cellulose nanocrystals : synthesis , functional properties , and applications. *Nanotechnol. Sci. Appl.* **2015**, *8*, 45–54.
 69. Mesquita, J. P. Nanocristais de Celulose para Preparação de Bionanocompósitos com Quitosana e Carbonos Nanoestruturados para Aplicações Tecnológicas e Ambientais. *Univ. Fed. Minas Gerais.* **2012**, 189.
 70. Favier, V.; Canova, G. R.; Shrivastava, S. C.; Cavailié, J. Y. Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37*, 1732–1739,

- doi:10.1002/pen.11821.
71. Taipina, M. O., Ferrarezi, M. M. F., Gonçalves, M. C. Whiskers de celulose: preparação, caracterização e modificação de superfície. In *11º Congresso Brasileiro de Polímeros*; Campos do Jordão - SP, 2011; pp. 3391–3396.
 72. Mauricio, M. R.; Da Costa, P. G.; Haraguchi, S. K.; Guilherme, M. R.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F. Synthesis of a microhydrogel composite from cellulose nanowhiskers and starch for drug delivery. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *115*, 715–722, doi:10.1016/j.carbpol.2014.07.063.
 73. Guan, Q.; Naguib, H. E. Fabrication and Characterization of PLA/PHBV-Chitin Nanocomposites and Their Foams. *J. Polym. Environ.* **2014**, *22*, 119–130, doi:10.1007/s10924-013-0625-8.
 74. Liu, D.; Yuan, X.; Bhattacharyya, D. The effects of cellulose nanowhiskers on electrospun poly (lactic acid) nanofibres. *Springer* **2012**, *47*, 3159–3165, doi:10.1007/s10853-011-6150-z.
 75. Khoo, R. Z.; Ismail, H.; Chow, W. S. Thermal and Morphological Properties of Poly (Lactic Acid)/Nanocellulose Nanocomposites. *Procedia Chem.* **2016**, *19*, 788–794, doi:10.1016/j.proche.2016.03.086.
 76. Espino-Pérez, E. et al. Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 3144–3154, doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.07.017.
 77. Raquez, J. M.; Habibi, Y.; Murariu, M.; Dubois, P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1504–1542, doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014.
 78. Medeiros, E. S. et al. Synthesis , Characterization and Nanocomposite Formation of Poly (glycerol succinate-co-maleate) with Nanocrystalline Cellulose. *J Polym Env.* **2014**, *22*, 219–226, doi:10.1007/s10924-014-0643-1.
 79. Rosa, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *81*, 83–92, doi:10.1016/j.carbpol.2010.01.059.
 80. Zhang, D.; Zhang, Q.; Gao, X.; Piao, G. A nanocellulose polypyrrole composite based on tunicate cellulose. *Int. J. Polym. Sci.* **2013**, *2013*, doi:10.1155/2013/175609.
 81. Ten, E. et al. Effects of cellulose nanowhiskers on mechanical, dielectric, and rheological properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisler composites. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 2941–2951, doi:10.1021/ie2023367.
 82. Bijarimi, M.; Ahmad, S.; Rasid, R. Mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/epoxidized natural rubber blends. *J. Elastomers Plast.* **2014**, *46*, 338–354, doi:10.1177/0095244312468442.
 83. Hossain, K. M. Z. et al Physico-chemical and mechanical properties of nanocomposites prepared using cellulose nanowhiskers and poly (lactic acid). *J Mater Sci* **2012**, 2675–2686, doi:10.1007/s10853-011-6093-4.
 84. Petersson, L.; Kvien, I.; Oksman, K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 2535–2544, doi:10.1016/j.compscitech.2006.12.012.
 85. Figueiredo, L. R. F. Propriedades adesivas de polímeros biodegradáveis derivados do glicerol com adição de nanowhiskers de celulose., UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, 2017.
 86. Schlemmer, D.; Sales, M. J. A. Preparação , Caracterização e Degradação de Blendas PS / TPS Usando Glicerol e Óleo de Buriti como Plastificantes. *Polímeros Ciência e*

- Tecnol.* **2010**, *20*, 6–13.
87. Plackett, D. Maleated polylactide as an interfacial compatibilizer in biocomposites. *J. Polym. Environ.* **2004**, *12*, 131–138, doi:10.1023/B:JOOE.0000038544.75554.0e.
 88. Gregorova, A. Application of Differential Scanning Calorimetry to the Characterization of Biopolymers. In *Application of Differential Scanning Calorimetry to the Characterization of Biopolymers*; 2013; pp. 3–20.
 89. Di Lorenzo, M. L.; Cocca, M.; Malinconico, M. Crystal polymorphism of poly(l-lactic acid) and its influence on thermal properties. *Thermochim. Acta* **2011**, *522*, 110–117, doi:10.1016/j.tca.2010.12.027.
 90. Yasuniwa, M.; Tsubakihara, S.; Sugimoto, Y.; Nakafuku, C. Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2004**, *42*, 25–32, doi:10.1002/polb.10674.
 91. Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies*; 3rd ed.; JOHN WILEY & SONS, LTD Chichester., 2004; ISBN 978-0-470-09307-8.
 92. Meislich, H. Espectroscopia e estrutura. In *Química Orgânica*; 1981; p. 547.
 93. Manrich, S. Injeção de Termoplásticos. In *Processamento de Termoplásticos. Rosca única, Extrusão e Matrizes, Injeção e Matrizes*; 2005; p. 431.
 94. Shumigin, D. et al. Rheological and Mechanical Properties of Poly (lactic) Acid / Cellulose and LDPE / Cellulose Composites. *Mater. Sci.* **2011**, *17*, 32–37.
 95. Cunha, B. B. et al. Influência de argila organofílica e de modificadores poliméricos nas propriedades do biopolímero poli (ácido láctico) - PLA. 2014, 7317–7324.