



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

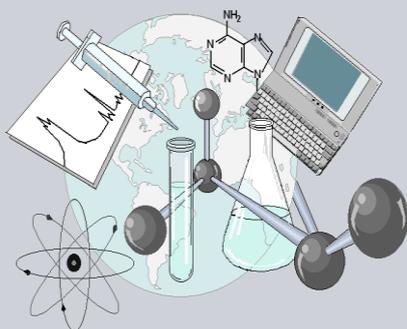
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**OBTENÇÃO, MODIFICAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE
NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Tese apresentada por **Cristiane Spagnol** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

CEE



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, SETEMBRO/2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PQU

OBTENÇÃO, MODIFICAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Doutoranda: Cristiane Spagnol

Orientador: Prof. Dr. Adley Forti Rubira

Maringá

2013

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Elisabete Lopes CRB 14/751

Spagnol, Cristiane

S733o Obtenção, modificação e utilização de nanocristais de
celulose / Cristiane Spagnol. Maringá: UEM , 2013.
139f.

Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de
Maringá. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação
em Química, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Adley Forti Rubira

1. Química 2. Celulose 3. Nanocristais 4. Modificação
química 5. Polímeros 6. Nanopartículas de prata
I. Rubira, Adley Forti, orient. II. Título

CDD 540



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Tese apresentada por **Cristiane Spagnol**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 13 de setembro de 2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Adley Forti Rubira
PRESIDENTE - DQI/UEM

Prof. Dr. Eduardo Radovanovic
MEMBRO - DQI/UEM

Prof. Dr. Edvani Curti Muniz
MEMBRO - DQI/UEM

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira
MEMBRO - UFC

Prof. Dr. Rafael da Silva
MEMBRO - LNNANO-MCT/SP

*Dedico este trabalho aos
meus pais Sadi e Sirlei,
e aos meus irmãos Ricardo e Carina*

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém ainda pensou
sobre aquilo que todo mundo vê.”*

Arthur Schopenhauer

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Adley Forti Rubira pela orientação, conhecimento transmitido, apoio na realização deste projeto e principalmente pelo carinho e amizade.

Aos meus pais, por todo incentivo e apoio dado durante esses anos de vida acadêmica.

À CAPES pela bolsa concedida.

Ao Prof. Dr. Marcos Kunita, Prof. Dr. Edvani Curti Muniz e ao Prof. Dr. Eduardo Radovanovic pela colaboração dada ao longo da realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Celso Nakamura pela realização das análises microbiológicas.

A Rutgers, The State University Of New Jersey e ao amigo Rafael da Silva pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

A todos os professores, colegas e amigos do Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos (GMPC), em especial a Thelma, Vanessa, Elizangela, Shirani, Rafael, Guilherme, Ernandes, Marcos Mauricio e Marcos Guilherme, pela amizade, pelos bons momentos desfrutados, pelos ótimos cafés e principalmente pela ajuda e atenção na realização de parte dos ensaios desse projeto.

Aos colegas do laboratório 18: André, Guilherme, Alessandro e ao Prof. Dr. Helder pela amizade, troca de conhecimento e parceria nos artigos. Ao Guilherme e Marília pela colaboração na execução dos ensaios de eletrofição.

Aos Secretários do Programa de Pós-Graduação em Química, Claudemir e Cristina, pela atenção, e aos técnicos Frimmel, Ivânia e Ana Maria pela colaboração com as análises térmicas, RMN e FTIR respectivamente.

A minha amiga Heveline agradeço por todos os momentos felizes, brincadeiras e risadas dadas; além da ajuda e troca de conhecimento.

Ao meu noivo Fabiano pela ajuda na análise estatística, pelo apoio durante toda execução e redação da tese, pelo carinho, amor e compreensão em todos os momentos.

E a todos que contribuíram e torceram pelo sucesso deste trabalho, obrigada!

SUMÁRIO

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUÇÃO GERAL	1
OBJETIVO GERAL	4
1. Capítulo I – Obtenção, modificação e caracterização de nanocristais de celulose, obtidos à partir da celulose do algodão	5
1.1 Revisão da literatura.....	5
1.1.1 Fontes de celulose	5
1.1.2 Celulose.....	5
1.1.3 Estrutura da celulose	6
1.1.4 Nanocristais de celulose (CW).....	10
1.1.5 Propriedades dos nanocristais de celulose	14
1.1.6 Modificações químicas das fibras/nanocristais de celulose.....	17
1.1.7 Síntese de ésteres de celulose	19
1.1.8 Aplicações dos nanocristais de celulose e nanocristais modificados.....	20
1.2 Objetivos Específicos	20
1.3 Materiais e Métodos	21
1.3.1 Materiais	21
1.3.2 Extração dos nanocristais de celulose.....	21
1.3.2.1 Pré-tratamento.....	21
1.3.2.2 Hidrólise da Celulose	21
1.3.3 Modificação química dos nanocristais de celulose.....	21
1.3.3.1 Síntese dos nanocristais de celulose modificados com anidrido malêico e anidrido succínico	21
1.3.3.2 Síntese dos nanocristais de celulose modificados com anidrido ftálico	22
1.3.3.3 Síntese dos nanocristais de celulose modificados com anidrido acético	22
1.3.4 Métodos de caracterização	23
1.3.4.1 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	23
1.3.4.2 Microscopia de força atômica (AFM).....	23
1.3.4.3 Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR- ATR).....	23
1.3.4.4 Ressonância magnética nuclear (RMN)	23
1.3.4.5 Termogravimetria (TGA/DTG).....	23
1.3.4.6 Difratomia de raios-X (DRX).....	23
1.3.4.7 Grau de polimerização (GP)	24
1.3.4.8 Determinação do grau de substituição (GS)	25
1.3.4.9 Estabilidade das dispersões dos nanocristais	26

1.4 Resultados e Discussões	27
1.4.1 Caracterização dos nanocristais de celulose	27
1.4.1.1 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	27
1.4.1.2 <i>Grau de polimerização (GP)</i>	29
1.4.1.3 <i>Determinação do grau de substituição (GS)</i>	30
1.4.1.4 <i>Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR- ATR)</i>	31
1.4.1.5 <i>Ressonância magnética nuclear de carbono (RMN)</i>	35
1.4.1.6 <i>Difratometria de raios-X (DRX)</i>	38
1.4.1.7 <i>Análises Termogravimétricas (TGA)</i>	41
1.4.1.8 <i>Estabilidade das dispersões dos nanocristais e nanocristais modificados</i>	43
1.5 Conclusões do capítulo I	45
2. Capítulo II - Nanocompósitos de PVA e nanocristais de celulose	46
2.1 Revisão da literatura.....	46
2.1.1 Nanocompósitos.....	46
2.1.2 Nanocompósitos à base de celulose	46
2.1.3 Poli (álcool vinílico) - (PVA)	48
2.1.4 Plastificantes	51
2.1.5 Método de preparação dos filmes	53
2.2 Objetivos Específicos	53
2.3 Materiais e Métodos	53
2.3.1 Materiais	53
2.3.2 Preparação dos filmes nanocompósitos	53
2.3.3 Métodos de caracterização	54
2.3.1.1 <i>Espectroscopia na região do infravermelha com transformada de Fourier (FTIR- ATR)</i>	54
2.3.1.2 <i>Termogravimetria (TGA)</i>	54
2.3.1.3 <i>Difratometria de raios-X (DRX)</i>	54
2.3.1.4 <i>Análise Dinâmico Mecânica (DMA)</i>	54
2.3.1.5 <i>Ensaio Mecânicos</i>	55
2.3.1.6 <i>Espessura dos filmes</i>	55
2.3.1.7 <i>Análise estatística</i>	56
2.4 Resultados e Discussões.....	56
2.4.1 Caracterizações dos filmes nanocompósitos.....	56
2.4.1.1 <i>Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR-ATR)</i>	56
2.4.1.2 <i>Espessura dos filmes</i>	57
2.4.1.3 <i>Difratometria de raios-X (DRX)</i>	57
2.4.1.4 <i>Análises Termogravimétricas (TGA)</i>	60
2.4.1.5 <i>Análise Dinâmico Mecânica (DMA)</i>	64
2.4.1.6 <i>Ensaio Mecânicos</i>	69
2.5 Conclusões do capítulo II.....	83
3. Capítulo III - Incorporação e Aplicação de nanopartículas de prata em nanocristais de celulose	84

3.1 Revisão da literatura.....	84
3.1.1 Prata e nanopartículas de prata	84
3.1.2 Síntese e caracterização de nanopartículas de prata por redução química de sais	85
3.1.3 Poli(N-Isopropilacrilamida).....	88
3.1.4 Nanocompósitos eletrofiados.....	89
3.1.5 Eletrofiação	89
3.2 Objetivos Específicos.....	92
3.3 Materiais e Métodos	92
3.3.1 Materiais	92
3.3.2 Sínteses para incorporação de nanopartículas de prata em nanocristais de celulose modificados.....	92
3.3.2.1 Desprotonação do CWAS (CWASc)	92
3.3.2.2 Incorporação de nanopartículas de prata aos CWASc - Síntese 1 (CWASc/Ag1).....	92
3.3.2.3 Incorporação de nanopartículas de prata aos CWASc - Síntese 2 (CWASc/Ag2).....	93
3.3.2.4 Incorporação de nanopartículas de prata aos CWASc - Síntese 3 (CWASc/Ag3).....	93
3.3.2.5 Incorporação de nanopartículas de prata aos CWASc - Síntese 4 (CWASc/Ag4).....	93
3.3.3 Preparação dos filmes nanocompósitos de PVA e PNIPAAm	93
3.3.4 Eletrofiação das Soluções de PVA	94
3.3.5 Métodos de Caracterização	94
3.3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).....	94
3.3.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	95
3.3.5.3 Termogravimetria (TGA).....	95
3.3.5.4 Difratomia de raios-X (DRX).....	95
3.3.5.5 Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR- ATR).....	96
3.3.5.6 Sonicação.....	96
3.3.5.7 Ensaio Microbiológicos	96
3.3.5.7.1 Preparação do inóculo	96
3.3.5.7.2 Avaliação da atividade antimicrobiana por difusão em disco das nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose e dos filmes com incorporação de CWASc/Ag4.	96
3.3.5.7.3 Determinação da concentração mínima inibitória (CMI) das nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose.	97
3.3.5.7.4 Determinação da concentração mínima bactericida (CMB) das nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose.	98
3.4 Resultados e Discussões.....	98
3.4.1 Caracterização das nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose modificados.....	98
3.4.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR- ATR).....	99
3.4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)	99
3.4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	104
3.4.1.4 Difratomia de raios-X (DRX).....	107
3.4.1.5 Análises Termogravimétricas (TGA).....	109
3.4.1.6 Avaliação da atividade bactericida das nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose modificados	110
3.4.2 Caracterização dos nanocompósitos de PVA contendo as nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose modificados (CWASc/Ag4).....	113

3.4.2.1 Difractometria de raios-X (DRX).....	113
3.4.2.2 Análises Termogravimétricas (TGA).....	115
3.4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)	117
3.4.2.4 Ensaaios Microbiológicos	120
3.4.3 Caracterização dos nanocompósitos de PNIPAAm contendo as nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose modificados (CWASc/Ag4).....	121
3.4.3.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR- ATR).....	121
3.4.3.2 Difractometria de raios-X (DRX).....	122
3.4.3.3 Análises Termogravimétricas (TGA).....	123
3.4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)	124
3.4.3.5 Ensaaios Microbiológicos	125
3.5 Conclusões do capítulo III.....	126
4. Referências	127

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- 2 θ – Ângulo de Bragg
- δ – Deformação angular
- v – Deformação axial ou estiramento
- AM – Anidrido malêico
- AS – Anidrido succínico
- AF – Anidrido ftálico
- AA – Anidrido acético
- AGU- Unidade anidroglucose
- AFM – Microscopia de força atômica
- ASTM – American standard test methods
- CW – Nanocristais de celulose
- CWAM – Nanocristais de celulose modificados com anidrido malêico
- CWAS – Nanocristais de celulose modificados com anidrido succínico
- CWAA – Nanocristais de celulose modificados com anidrido acético
- CWAF – Nanocristais de celulose modificados com anidrido ftálico
- CWASc – Nanocristais de celulose modificados com anidrido succínico desprotonados
- CWASc/Ag1 – Incorporação de nanopartículas de prata aos CWASc - Síntese 1
- CWASc/Ag2 – Incorporação de nanopartículas de prata aos CWASc - Síntese 2
- CWASc/Ag3 – Incorporação de nanopartículas de prata aos CWASc - Síntese 3
- CWASc/Ag4 – Incorporação de nanopartículas de prata aos CWASc - Síntese 4
- CMH – Caldo Muller-Hinton
- CMB – Concentração mínima bactericida
- CMI – Concentração mínima inibitória
- DMA – Análise Dinâmico Mecânica
- DRX – Difração de raios-X
- DP – Grau de polimerização
- DTG – Termogravimetria derivada
- E – Módulo de armazenamento
- EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
- FTIR-ATR - Infravermelho com transformada de Fourier - Reflexão total atenuada
- GS – Grau de substituição
- I_{AM} – Intensidade de difração em um ângulo 2 θ = 18° amorfo da celulose
- I₀₀₂ – Intensidade máxima do plano de difração 002 dos cristais de celulose

I_{Cr} – Índice de cristalinidade

kV – Kilo volt

L – Tamanho do cristalito

LCST – Temperatura crítica inferior de solubilização

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

M_w – Massa molecular

mm – Milímetros

nm – Nanômetros

PVA88 – Poli(álcool vinílico) 87-89% hidrolisado

PVA98 – Poli(álcool vinílico) 98% hidrolisado

PNIPAAm – Poli(N-Isopropilacrilamida)

RMN de ^{13}C – Ressonância magnética nuclear de carbono 13

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

TGA – Análises termogravimétricas

$T_{m\acute{a}x}$ – Temperatura na qual a velocidade de degradação térmica é máxima

T_{10} – Temperatura na qual as amostras perdem 10% da massa inicial

UFC – Unidade Formadora de Colônia

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Estrutura molecular da celulose, onde n representa o valor do grau de polimerização (DP) e m representa a unidade repetitiva da celulose a celobiose.....6
- Figura 1.2.** Representação da fonte de celulose (fibra) até a estrutura química da cadeia de celulose.7
- Figura 1.3.** Modelo da estrutura proposta para a celulose nativa: (a) triclínica, I_{α} e (b) monoclínica, I_{β}8
- Figura 1.4.** (a) Distância entre planos para a celulose I (nativa) e celulose II (mercerizada), (b) representação esquemática dos diferentes planos que constituem a célula unitária da celulose I.9
- Figura 1.5.** (a) projeção da estrutura cristalina ao longo do eixo da cadeia; (b) projeção da célula unitária para o plano de difração (100) para a celulose I_{β} e (010) para a celulose II; (c) as principais ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares..... 10
- Figura 1.6.** (a) Hidrólise ácida mostrando a quebra das regiões desordenadas e o isolamento dos CW, (b) os círculos pretos demonstram os locais com potencial de hidrólise, regiões de alta cristalinidade possuem menos locais e, portanto levam mais tempo para serem quebradas.11
- Figura 1.7.** Mecanismo da hidrólise da celulose em meio ácido.11
- Figura 1.8.** (a) fase isotrópica, (b) fase anisotrópica mostrando a torção helicoidal das camadas de CW ao longo do eixo colesterico, (c) fase vítrea birrefringência da suspensão de CW, (d) o padrão de birrefringência da suspensão de CW, (e) separação de fase da suspensão em isotrópica superior e fases nemáticas quirais inferiores..... 16
- Figura 1.9.** Micrografias de luz polarizada das suspensões de celulose. (a) hachura padrão da suspensão, (b) o padrão de impressão digital na fase nemática quiral da suspensão H_2SO_4 diretamente hidrolisado (escala 200 μm). 16
- Figura 1.10.** Rotas de síntese usadas para a obtenção dos nanocristais modificados. Síntese do CWAM a partir da reação com anidrido malêico (a), síntese do CWAS a partir da reação com anidrido succínico (b), síntese do CWAF a partir da reação com anidrido ftálico (c), síntese do CWAA a partir da reação com anidrido acético (d).....22
- Figura 1.11.** Imagens (a) e (b) de microscopia eletrônica de transmissão para os CW com escala de 200 nm.....27
- Figura 1.12.** Imagens de microscopia de força atômica para os CW com escala de 5 μm para (a) e 500 nm para (b).28

Figura 1.13. Espectro de FTIR-ATR para os CW.....	31
Figura 1.14. Espectro de FTIR-ATR para os CW (a) e CWAM (b).....	32
Figura 1.15. Espectro de FTIR-ATR para os CW (a) e CWAS (b).....	33
Figura 1.16. Espectro de FTIR-ATR para os CW (a) e CWAA (b).....	34
Figura 1.17. Espectro de FTIR-ATR para os CW (a) e CWAF (b).....	34
Figura 1.18. Espectro RMN ^{13}C CP/MAS para CW.....	35
Figura 1.19. Espectro RMN ^{13}C CP/MAS para CWAM.....	36
Figura 1.20. Espectro RMN ^{13}C CP/MAS para CWAS.....	36
Figura 1.21. Espectro RMN ^{13}C CP/MAS para CWAA.....	37
Figura 1.22. Espectro RMN ^{13}C CP/MAS para CWAF.....	37
Figura 1.23. Difractogramas de raios-X para CW (a), CWAM (b), CWAS (c), CWAA (d), CWAF (e) e algodão (f).....	39
Figura 1.24. Um modelo para a seção transversal dos planos cristalográficos das redes dos anéis glicosídicos da região do cristalito dos nanocristais de celulose.....	41
Figura 1.25. Curvas termogravimétricas para CW (—), CWAM (—), CWAS (—), CWAF (—) e CWAA (— —).....	41
Figura 1.26. Derivadas das curvas termogravimétricas para CW (—), CWAM (—), CWAS (—), CWAF (—) e CWAA (— —).....	42
Figura 1.27. Fotografias representativas das suspensões resultantes após sonicação dos nanocristais e nanocristais modificados em diferentes solventes, (A) água, (B) etanol, (C) acetona, (D) acetato de etila e (E) tolueno.....	44
Figura 2.1. Fórmula estrutural do PVA (a) parcialmente hidrolisado e (b) totalmente hidrolisado, onde n indica grau de polimerização da molécula.....	49
Figura 2.2. Ligação de hidrogênio no PVA (a) grau de hidrólise alto, ligações de hidrogênio secundárias podem ser estabelecidas, (b) grau de hidrólise baixo, grupos acetato funcionam como espaçadores e restringem o nível de ligação de hidrogênio.....	51
Figura 2.3. Fórmula estrutural da molécula de glicerol.....	52
Figura 2.4. Espectro de FTIR-ATR para (a) PVA 88 e (b) PVA 98.....	56
Figura 2.5. Difractogramas de raios-X para os filmes de PVA88 e PVA98.....	57

Figura 2.6. Difractogramas de raios-X para os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CW e (b) PVA88 com adição de CW.	58
Figura 2.7. Difractogramas de raios-X para os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CWAM e (b) PVA88 com adição de CWAM.....	58
Figura 2.8. Difractogramas de raios-X para os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CWAS e (b) PVA88 com adição de CWAS.	58
Figura 2.9. Difractogramas de raios-X para os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CWAA e (b) PVA88 com adição de CWAA.....	59
Figura 2.10. Difractogramas de raios-X para os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CWAF e (b) PVA88 com adição de CWAF.	59
Figura 2.11. Curvas termogravimétricas para os filmes de PVA 98 e PVA88.....	60
Figura 2.12. Curvas termogravimétricas para os todos os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CW e (b) PVA88 com adição de CW.	60
Figura 2.13. Curvas termogravimétricas para os todos os filmes compósitos (a) PVA98 com adição de CWAM e (b) PVA88 com adição de CWAM.....	61
Figura 2.14. Curvas termogravimétricas para os todos os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CWAS e (b) PVA88 com adição de CWAS.....	61
Figura 2.15. Curvas termogravimétricas para os todos os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CWAA e (b) PVA88 com adição de CWAA.....	61
Figura 2.16. Curvas termogravimétricas para os todos os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CWAF e (b) PVA88 com adição de CWAF.	62
Figura 2.17. Medida do módulo de armazenamento para os filmes nanocompósitos PVA98 e PVA88.....	65
Figura 2.18. Medida do módulo de armazenamento para os filmes nanocompósitos (a) PVA98CW e (b) PVA88CW.....	65
Figura 2.19. Medida do módulo de armazenamento para os filmes nanocompósitos (a) PVA98CWAS e (b) PVA88CWAS.	66
Figura 2.20. Medida do módulo de armazenamento para os filmes nanocompósitos (a) PVA98CWAA e (b) PVA88CWAA.....	66

Figura 2.21. Medida do módulo de armazenamento para os filmes nanocompósitos (a) PVA98CWAF e (b) PVA88CWAF.	66
Figura 2.22. Medida do módulo de armazenamento para os filmes nanocompósitos (a) PVA98CWAM e (b) PVA88CWAM.....	67
Figura 2.23. Representação do espaço ocupado no momento da aplicação da tensão entre a matriz (a) PVA98 e os CWAM e (b) PVA88 e os CWAM.....	69
Figura 2.24. Tensão na ruptura (a, b), módulo de elasticidade (c, d) e alongamento na ruptura (e, f) para os filmes nanocompósitos de PVA98 e PVA88, respectivamente com adição de CW.	70
Figura 2.25. Tensão na ruptura (a, b), módulo de elasticidade (c, d) e alongamento na ruptura (e, f) para os filmes nanocompósitos de PVA98 e PVA88, respectivamente com adição de CWAM.	72
Figura 2.26. Tensão na ruptura (a, b), módulo de elasticidade (c, d) e alongamento na ruptura (e, f) para os filmes nanocompósitos de PVA98 e PVA88, respectivamente com adição de CWAS.	74
Figura 2.27. Tensão na ruptura (a, b), módulo de elasticidade (c, d) e alongamento na ruptura (e, f) para os filmes nanocompósitos de PVA98 e PVA88, respectivamente com adição de CWAA.....	76
Figura 2.28. Tensão na ruptura (a, b), módulo de elasticidade (c, d) e alongamento na ruptura (e, f) para os filmes nanocompósitos de PVA98 e PVA88, respectivamente com adição de CWAF.	78
Figura 3.1. Representação de dois mecanismos existentes para a estabilização de nanopartículas. (a) estabilização por efeito estérico e (b) estabilização por forças eletrostática.	86
Figura 3.2. Fórmula estrutural da PNIPAAm.	88
Figura 3.3. Representação esquemática da aparelhagem usada para obter fibras poliméricas por eletrofiação a partir de soluções poliméricas.	90
Figura 3.4. Representação da formação de nanopartículas de prata na estrutura dos nanocristais de celulose modificados com CWASc.....	98
Figura 3.5. Espectro de FTIR-ATR dos CWAS (a) e CWASc (b).	99
Figura 3.6. Micrografia de MEV da superfície dos CWAS, com barra de escala de 2 μm (a) e espectro de EDS (b) para o pó CWAS.	100
Figura 3.7. Micrografia de MEV da superfície dos CWASc/Ag1 (a), espectro de EDS (b), micrografia de MEV para mapeamento (c) e mapeamento da distribuição atômica realizada pela técnica de MEV- <i>Mapping</i> para a prata (d) para o pó CWASc/Ag1.....	101

Figura 3.8. Micrografia de MEV da superfície do CWASc/Ag2, com barra de escala de 2 μm (a) e espectro de EDS (b) para o pó CWASc/Ag2.	102
Figura 3.9. Micrografia de MEV da superfície do CWASc/Ag3, com barra de escala de 2 μm (a), e espectro de EDS (b) para o pó CWASc/Ag3.	102
Figura 3.10. Micrografia de MEV da superfície dos CWASc/Ag4, com barra de escala de 2 μm (a) e espectro de EDS (b) para o pó CWASc/Ag4.....	103
Figura 3.11. Imagem de TEM dos CWASc/Ag1, com barra de escala de 200 nm (a), e histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas de prata (b).	104
Figura 3.12. Imagem de TEM (a) e (b) dos CWASc/Ag2, com barra de escala de 200 nm.....	105
Figura 3.13. Imagem de TEM dos CWASc/Ag3, com barra de escala de 200 nm (a), e histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de prata (b).....	105
Figura 3.14. Imagem de TEM dos CWASc/Ag4, com barra de escala de 50 nm (a), e histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de prata (b).	106
Figura 3.15. Difractogramas de raios-X para (a) CWASc/Ag1, (b) CWASc/Ag2, (c) CWASc/Ag3 e (d) CWASc/Ag4.....	108
Figura 3.16. Curvas termogravimétricas para CWAS (—), CWASc/Ag1 (—), CWASc/Ag2 (—), CWASc/Ag3 (—) e CWASc/Ag4 (— —).....	109
Figura 3.17. Fotografias mostrando os halos de inibição de crescimento de <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Bacillus subtilis</i> e <i>Candida albicans</i> para amostras de CWAS/Ag. Como controle foi usado o pó do CWASc (centro).	111
Figura 3.18. Difractogramas de raios-X para o PVaeletrofiado e PVaeletrofiado/Ag.	113
Figura 3.19. Difractogramas de raios-X para a PVA e PVA/Ag.....	114
Figura 3.20. Curvas termogravimétricas para o PVaeletrofiado e PVaeletrofiado/Ag.....	115
Figura 3.21. Curvas termogravimétricas para o PVA e PVA/Ag.	116
Figura 3.22. Micrografias de MEV das nanofibras de PVaeletrofiado, com barra de escala de 5 μm	117
Figura 3.23. Micrografias de MEV das nanofibras de PVaeletrofiado/Ag, com barra de escala de 5 μm (a), e espectro de EDS para as fibras PVaeletrofiado/Ag (b).	118

Figura 3.24. Micrografia de MEV da superfície do filme de PVA, com barra de escala de 10 μm	119
Figura 3.25. Micrografia de MEV da superfície do filme de PVA/Ag, com barra de escala de 20 μm (a), e espectro de EDS para o filme de PVA/Ag (b).	119
Figura 3.26. Fotografias das placas de Petri mostrando os halos de inibição de crescimento, dos filmes de PVA (controle) e PVA/Ag, também dos filmes de PV Aeletrofiado (controle) e PV Aeletrofiado/Ag, todos contra <i>Escherichia coli</i> e <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	121
Figura 3.27. Espectro de FTIR-ATR da PNIPAAm.	121
Figura 3.28. Difratoformas de raios-X para a PNIPAAm e PNIPAAm/Ag.	122
Figura 3.29. Curvas termogravimétricas para o PNIPAAm e PNIPAAm/Ag.	123
Figura 3.30. Micrografias de MEV da superfície de filmes de PNIPAAm, com barra de escala de 2 μm (a), e espectro de EDS para o filme de PNIPAAm (b).	124
Figura 3.31. Micrografias de MEV da superfície de filmes de PNIPAAm/Ag, com barra de escala de 1 μm (a), e espectro de EDS para o filme de PNIPAAm/Ag (b).	124
Figura 3.32. Fotografias das placas de Petri mostrando os halos de inibição de crescimento para os filmes de PNIPAAm (controle) e PNIPAAm/Ag, contra <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Dimensões dos CW preparados a partir de diferentes fontes.	12
Tabela 1.2 Determinação do grau de substituição dos nanocristais de celulose modificados.	30
Tabela 1.3. Atribuições do número de onda das bandas do espectro de FTIR-ATR dos nanocristais de celulose (Figura 1.13) e suas respectivas atribuições.	32
Tabela 1.4. Valores de cristalinidade ($\%I_{cr}$) e tamanho do cristalito (L).	40
Tabela 1.5. Temperatura na qual a taxa de degradação é máxima ($T_{m\acute{a}x}$) e seus percentuais de perdas de massa (Δm) para o nanocristais de celulose e os nanocristais de celulose modificados.	42
Tabela 2.1. Codificações dos filmes nanocompósitos formulados.	54
Tabela 2.2. Atribuições do número de onda para as bandas do espectro de FTIR-ATR do PVA (COSTA e MANSUR, 2008; BISPO et al., 2010; MORAES et al., 2008; PAL et al., 2006).	57
Tabela 2.3. Temperatura na qual as amostras perdem 10% da massa inicial (T_{10}) e a temperatura na qual a taxa de degradação é máxima para os filmes ($T_{m\acute{a}x}$).	62
Tabela 2.4. Resultados da análise do módulo de armazenamento do PVA puro e dos nanocompósitos.	68
Tabela 2.5. Módulo de elasticidade dos filmes de PVA98 com diferentes concentrações de CW.	71
Tabela 2.6. Tensão na ruptura dos filmes de PVA88 com diferentes concentrações de CWAM.	73
Tabela 2.7. Módulo de elasticidade e alongamento na ruptura dos filmes de PVA98 com diferentes concentrações de CWAM.	73
Tabela 2.8. Tensão na ruptura e alongamento na ruptura dos filmes de PVA88 com diferentes concentrações de CWAA.	77
Tabela 2.9. Módulo de elasticidade e alongamento na ruptura dos filmes de PVA98 com diferentes concentrações de CWAA.	77
Tabela 3.1. Tamanho do cristalito (L).	108
Tabela 3.2. Temperatura na qual as amostras perdem 10% da massa inicial (T_{10}) e, a percentagem de prata incorporada nos nanocristais de celulose ($Ag_{incorporada}$) calculada a partir do resíduo de Ag.	110
Tabela 3.3. Valores para CMI e CMB, realizadas com as diferentes amostras de nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose, contra <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Escherichia coli</i> e <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	112

Tabela 3.4. Temperatura na qual as amostras perdem 10% da massa inicial (T_{10}) e percentagem residual de Ag dos filmes eletrofiados.	115
Tabela 3.5. Temperatura na qual as amostras perdem 10% da massa inicial (T_{10}) e percentagem residual de Ag dos filmes obtidos por casting.....	116
Tabela 3.6. Halo de inibição de crescimento para o filme de PVA/Ag e das fibras PVAeletrofiado/Ag contra as bactérias <i>Escherichia coli</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Bacillus subtilis</i>	120
Tabela 3.7. Temperatura na qual as amostras perdem 10% da massa inicial (T_{10}) e percentagem residual de Ag dos filmes PNIPAAm e PNIPAAm/Ag.	123
Tabela 3.8. Halo de inibição de crescimento dos filmes de PNIPAAm/Ag contra as bactérias <i>Escherichia coli</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Candida albicans</i>	125

RESUMO

Neste trabalho, nanocristais de celulose foram preparados a partir de fibras de algodão por meio de hidrólise com ácido clorídrico. A superfície dos nanocristais de celulose foi modificada com os anidridos malêico, succínico, ftálico e acético. Os nanocristais de celulose e nanocristais de celulose modificados foram caracterizados por TEM, AFM, FTIR-ATR, RMN ^{13}C , DRX e TGA. Por meio da hidrólise ácida do algodão foi possível obter os nanocristais com razão de aspecto (L/D) de cerca 9 ± 3 . A modificação da superfície dos nanocristais com o uso de anidridos foi obtida através de uma rota simples, obtendo-se assim biopolímeros modificados com um grau de substituição médio de 1,22 que apresentam boa dispersão em solventes polares. Nanocristais de celulose e nanocristais de celulose modificados com os anidridos foram adicionados na proporção de 3, 6 e 9%, em poli(álcool vinílico) com diferentes graus de hidrólise (88% e 98% hidrolisado) plastificados com glicerol, obtendo-se filmes por casting, os quais foram caracterizados por DRX, TGA, DMA e ensaio mecânico. A adição de nanocristais de celulose modificados ao PVA98 gerou um aumento na temperatura de degradação térmica dos filmes compósitos. Os resultados dos ensaios mecânicos mostram que a adição de nanocristais e nanocristais modificados altera os valores da tensão na ruptura, módulo e elasticidade e o alongamento na ruptura dos filmes em relação aos filmes de PVA sem a adição dos biopolímeros. Os maiores aumentos na resistência a tração foram obtidos para os filmes utilizando PVA98, indicando que os biopolímeros tem um grande potencial de aplicação no reforço de polímero PVA. Também foram incorporadas nanopartículas de prata aos nanocristais de celulose modificados com anidrido succínico os quais serviram como sítios de ancoragem e estabilização na formação das nanopartículas de prata, o material produzido foi caracterizado por TEM, MEV, EDS, TGA, DRX e submetido à avaliação de atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* e *Candida albicans*, sendo que os resultados obtidos demonstram grande potencial de uso das nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose modificados. As nanopartículas incorporadas nos nanocristais foram utilizadas para produzir filmes nanocompósitos com PVA obtidos casting e eletrofiliação, através dos ensaios microbiológicos verificou-se que os filmes formados geraram halos de inibição de crescimento, comprovando a ação antimicrobiana dos filmes. Também as nanopartículas incorporadas nos nanocristais foram utilizadas para produzir filmes nanocompósitos com PNIPAAm, verificou-se pelos ensaios microbiológicos que os halos de inibição gerados foram menores do que os obtidos para os filmes de PVA, o que acarreta uma menor ação antimicrobiana dos filmes de PNIPAAm contendo as nanopartículas de prata.

Palavras Chave: Celulose. Nanocristais. Modificação química. Filmes nanocompósitos. Eletrofiliação. Nanopartículas de prata.

ABSTRACT

In this paper cellulose nanocrystals were prepared from cotton fibers by hydrolysis with hydrochloric acid. The surface of the nanocrystals cellulose was modified with maleic anhydride, succinic, phthalic and acetic. The nanocrystals of cellulose and modified cellulose nanocrystals were characterized by MET, AFM, FTIR, ¹³C NMR, XRD and TGA. By means of acid hydrolysis cotton was possible to obtain nanocrystals aspect ratio (L/D) of about 9 ± 3 . The surface modification of the nanocrystals with the use of anhydrides has been obtained by a simple route, thus obtaining modified biopolymers with average degree of substitution of 1.22 that have good dispersion in polar solvents. Cellulose nanocrystals and modified cellulose nanocrystals anhydrides were added at a ratio of 3, 6 and 9% poly(vinyl alcohol) with different degrees of hydrolysis (88% and 98% hydrolyzed) plasticized with glycerol, obtaining films by casting, which were characterized by XRD, TGA, DMA, and mechanical testing. The addition of the modified cellulose nanocrystals PVA98 generating an increase in thermal degradation of the composite film. The results of the mechanical tests show that the addition of nanocrystals modified nanocrystals and changes the values of tensile strength, modulus and elongation at break and elasticity of the films with respect to PVA films without the addition of biopolymers. The largest increases in tensile strength were obtained for the films using PVA98, indicating that the biopolymers has great potential application in enhancing polymer PVA. Were also incorporated silver nanoparticles on cellulose nanocrystals modified with succinic anhydride which served as sites for anchoring and stabilizing the formation of silver nanoparticles, the material produced was characterized by MET, SEM, EDX, TGA, XRD and submitted for assessment antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* and *Candida albicans*, and the results obtained demonstrate great potential for use of silver nanoparticles embedded in cellulose nanocrystals modified. The nanoparticles incorporated into the nanocrystals were used to produce nanocomposites films obtained with casting and PVA electrospinning, through microbiological testing showed that the films formed halos generated growth inhibition, demonstrating the antimicrobial activity of films. Also incorporated in the nanoparticles nanocrystals were used to produce nanocomposites films with PNIPAAm, it was found that by microbiological assays inhibition generated halos were lower than those obtained for the PVA film, which carries a lower antimicrobial activity of films containing the PNIPAAm silver nanoparticles.

Keywords: Cellulose. Nanocrystals. Chemical modification. Nanocomposites films. Electrospinning. Silver nanoparticles.

INTRODUÇÃO GERAL

Devido à abrangência do tema e a abordagem particular de algumas etapas, esta tese foi conduzida em três partes de estudo, os quais são apresentados em 3 capítulos. O capítulo I aborda a obtenção, modificação e caracterização dos nanocristais de celulose e nanocristais de celulose modificados com anidridos, obtidos a partir da hidrólise ácida da celulose presente no algodão. O capítulo II compreende o estudo da caracterização dos filmes nanocompósitos produzidos a partir de PVA de diferentes graus de hidrólise com a adição de 3, 6 e 9% de nanocristais e nanocristais modificados. O capítulo III abrange o estudo da incorporação de nanopartículas de prata nos nanocristais de celulose modificados com anidrido succínico e posterior aplicação deste material na produção de filmes nanocompósitos com atividade antibacteriana.

Cada um destes capítulos é composto por uma breve fundamentação teórica contendo os conceitos de maior relevância e revisão da literatura; objetivos específicos de cada capítulo; materiais e métodos utilizados; apresentação e discussão dos resultados obtidos e conclusões alcançadas. Encontra-se no final do trabalho as referências utilizadas.

A celulose é o biopolímero mais abundante na natureza, sendo considerada uma fonte de matéria prima inesgotável. Devido a essa disponibilidade, atenção especial tem sido dada as suas propriedades químicas e suas várias aplicações, buscando produzir materiais a partir de recursos sustentáveis e renováveis (DE MELO et al., 2009; FOLLAIN et al., 2010; KIM e KUGA, 2001; KLEMM et al., 2005).

A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas. Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. Devido às ligações de hidrogênio há uma forte tendência da celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (KLEMM et al., 2005; SILVA et al., 2009).

Por meio da hidrólise ácida suspensões aquosas de nanocristais oriundos de polissacarídeos como a celulose podem ser preparadas. Sob condições controladas, a hidrólise consiste na destruição das regiões amorfas ao redor e entre as microfibrilas de celulose, enquanto os segmentos cristalinos continuam intactos uma vez que a cinética da hidrólise da região amorfa é mais rápida do que da região cristalina devido a maior permeabilidade da região amorfa (SILVA et al., 2009). O resultado de tal processo é a obtenção de partículas coloidais comumente chamadas de nanocristais de celulose/nanowhiskers de celulose (CHEN et al., 2009; EICHHORN et al., 2012; LU et al., 2006), as quais são importantes estruturas de dimensões nanométricas presentes nas fibras de

celulose. As dimensões dos nanocristais dependem fundamentalmente das condições de hidrólise e da fonte de celulose. As fontes podem ser de origem vegetal como as fibras de algodão, que são umas das mais puras fontes de celulose, sendo composta de 90-95% de celulose (ZHANG et al, 2012; MWAIKAMBO e ANSELL, 2002), bem como, sisal, eucalipto, rami, palha de trigo, beterraba, bagaço de cana (SILVA et al., 2009, MARTIN et al., 2009; ABBOT e BISMARCK, 2010); as fontes de celulose também podem ser de origem animal como os tunicados (EICHHORN et al., 2012; EICHHORN, 2011) ou ainda de origem bacteriana.

Os nanocristais de celulose podem ser empregados na obtenção de muitos materiais compósitos, sendo usados em uma enorme quantidade de aplicações devido à sua versatilidade e ampla aplicabilidade, pois suas propriedades e comportamento podem ser facilmente ajustados pelas mudanças na composição do reforço e da matriz.

A modificação química da celulose e dos nanocristais, resultando na produção de derivados de celulose é um método para a obtenção de produtos de valor agregado (LIU et al., 2007). Na formação de compósitos, as modificações de superfície são realizadas nas fibras celulósicas na intenção de melhorar a compatibilidade com a matriz polimérica (SILVA et al., 2009). Muitos estudos têm sido dedicados à modificação da superfície dos nanocristais de celulose, a fim de torná-los hidrofóbicos ou mais hidrofílicos, sem afetar a integridade dos seus núcleos e assim manter as propriedades mecânicas iniciais dos nanocristais correspondentes. Por isso, modificações típicas variam entre sulfonação, carboxilação, nitração, acetilação, esterificação entre várias outras (FOLLAIN et al., 2010; KIM e KUGA, 2001; KLEMM et al., 2005; HEINZE e LIEBERT, 2001; OH et al., 2005; SINGH et al., 1996; EDGAR et al., 2001; GURGEL et al., 2008).

Neste estudo utilizou-se algodão como fonte de celulose para obtenção de nanocristais de celulose por meio da hidrólise ácida. Modificações na superfície dos nanocristais foram realizadas com anidridos orgânicos fundidos a fim de investigar as suas propriedades estruturais, comportamento térmico e estrutura cristalina. Os biopolímeros obtidos são preparados por uma metodologia simples a partir de uma matéria prima abundante, sem o uso de solventes orgânicos. A diminuição no uso de solventes pode reduzir os resíduos do processo, seguindo os fundamentos da química verde.

A confecção de matrizes nanocristais de celulose/polímeros é tema de várias linhas de pesquisas, sendo os nanocristais de celulose utilizados principalmente como reforço em diferentes polímeros, devidos às dimensões nanométricas e suas excelentes propriedades que são úteis como reforço de materiais compósitos. Atualmente, diferentes nanocompósitos poliméricos têm sido preparados com nanocristais de celulose por diferentes técnicas de processamento.

O PVA é um polímero sintético, produzido a partir da hidrólise do poli(acetato de vinila), sendo biodegradável, não tóxico, solúvel em água, e possui excelente propriedade formadora de

filme (MORAES et al., 2008; PERESIN et al., 2010; CHO e PARK , 2011). A relação entre o percentual de hidroxilas no copolímero final, após a reação de hidrólise, e o número total inicial de radical ácido acético representa o grau de hidrólise (GH) do PVA, o qual é importante na caracterização das propriedades deste polímero. Por suas excelentes propriedades, o PVA tem sido utilizado em um grande número de aplicações industriais. É um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas (PERESIN et al., 2010; ROOHANI et al., 2008; UDDIN et al., 2011), por isso importante matéria-prima para produção de filmes (ARANHA e LUCAS, 2001).

Para o presente estudo, a escolha do PVA baseou-se na sua compatibilidade com os nanocristais de celulose. O PVA e os nanocristais de celulose são polímeros polares, assim um nanocompósito de PVA e celulose é susceptível à produzir um material com excelentes propriedades mecânicas, além do PVA ser interessante para futuras aplicações, especialmente biomédica.

Recentemente tem surgido novos materiais baseados em matrizes poliméricas contendo nanopartículas. Dentre as nanopartículas com propriedades antimicrobianas destacam-se as nanopartículas de prata, por apresentarem uma ampla atividade antimicrobiana contra bactérias gram-positivas e gram-negativas (GUZMAN et al., 2012; FENG et al., 2000) além de serem pouco suscetível ao desenvolvimento de resistência bacteriana (RAI et al., 2009). As matrizes poliméricas contendo as nanopartículas de prata por apresentarem ação bactericida podem ser empregadas em aplicações médicas, biotecnológicas, na indústria têxtil e em várias outras (JUNG et al., 2009; HEBEISH et al., 2010).

Neste estudo foram focados métodos de síntese, ancoragem e estabilização de nanopartículas de prata com tamanho nanométrico utilizando nanocristais de celulose modificados com anidrido succínico como ponto de interação com as nanopartículas de prata. O material obtido foi incorporado em matrizes poliméricas com o intuito de se avaliar a ação antimicrobiana dos filmes nanocompósitos obtidos. A vantagem do uso de nanopartículas de prata impregnada em matriz polimérica é a liberação contínua dos íons prata, acentuando a eficácia antimicrobiana (RAI et al., 2009).

OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral a aplicação de nanocristais de celulose, preparados a partir da hidrólise ácida da celulose, na área de química de polímeros, modificação química de superfície e nanocompósitos.

1. Capítulo I – Obtenção, modificação e caracterização de nanocristais de celulose, obtidos à partir da celulose do algodão

1.1 Revisão da literatura

1.1.1 Fontes de celulose

Fibras provenientes de vegetais constituem a maior fonte de celulose, grande parte destas fibras provém do caule das árvores, como a madeira, palha de trigo e o bagaço de cana, podendo também ser obtida das folhas, como o sisal e o rami, ou dos frutos e sementes como o algodão, coco e beterraba (ZHANG et al., 2012; MWAIKAMBO e ANSELL, 2002; SILVA et al., 2009, MARTIN et al., 2009; ABBOT e BISMARCK, 2010). As fontes de celulose também podem ser de origem animal como os tunicados (EICHHORN et al., 2012; EICHHORN, 2011) ou ainda de origem bacteriana (SANZ et al., 2011; GEORGE et al., 2011).

A percentagem de celulose encontrada em cada espécie varia de acordo com suas características morfológicas. A percentagem de celulose para o algodão é em torno de 95-99%, para as plantas lenhosas (madeira) é de 40-50%, para o rami é de 80-90%, para a palha de trigo é 30%, para o bagaço de cana de açúcar é de 40-50%, para o sisal é de 66-82%, para as algas é de 1-10%, para as provenientes de bactérias é de 20-30% (FENGEL e WEGENER, 1989).

No presente trabalho utilizou-se a fibra de algodão como fonte de celulose, considerando a alta percentagem de celulose presente no algodão e sendo este uma fonte de celulose altamente pura, não necessitando de isolamento, purificação e separação de lignina e outros polissacarídeos (hemiceluloses).

1.1.2 Celulose

O estudo da química da celulose iniciou em 1838 com o químico francês Anselme Payen, descrevendo sobre uma fibra sólida surgida após o tratamento de tecidos de plantas com ácido ou amônia e posterior extração com água, álcool e éter. Ele mostrou por análise elementar que o tecido de plantas contém um componente majoritário com 44% de carbono, 6,2% de hidrogênio e 49,3% de oxigênio o que é equivalente a uma fórmula empírica de $C_6H_{10}O_5$ com massa molecular de 162 g mol^{-1} (KLEMM et al., 2005, apud PAYEN, 1838).

A Figura 1.1 mostrada à estrutura molecular da celulose como um carboidrato polimérico gerado pela repetição β -D-glucopiranosose, que estão covalentemente ligados através de funções acetais entre o grupo hidroxila (OH) equatorial do átomo de carbono quatro (C_4) e o átomo de carbono um (C_1), daí a denominação β -1,4-glucano que é a maneira na qual a celulose é biogeneticamente formada. Como resultado, a celulose é um polímero extenso de cadeia linear, com um grande número de grupos hidroxila, sendo três por unidade anidroglicose (AGU), presentes

numa conformação termodinamicamente preferida, 4C_1 (ligação entre o carbono quatro e o carbono um). Para acomodar os ângulos de ligação preferidos dos grupos acetais em pontes de hidrogênio, todo segundo anel de AGU é girado 180° no plano. Desta maneira, duas unidades estruturais adjacentes definem o dímero celobiose (Figura 1) que é a unidade repetitiva da celulose (KLEMM et al., 2005; SILVA et al., 2009; KALIA et al., 2011; KONTTURI, 2005).

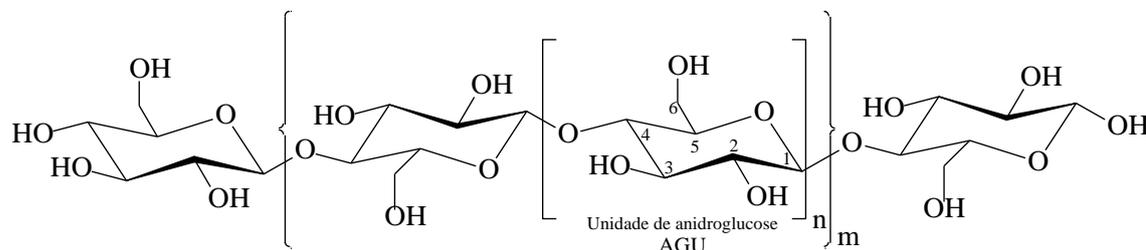


Figura 1.1. Estrutura molecular da celulose, onde n representa o valor do grau de polimerização (DP) e m representa a unidade repetitiva da celulose a celobiose.

O comprimento da cadeia de celulose é expresso em número de constituintes AGU (grau de polimerização, DP), e varia com a origem e tratamento da matéria-prima (SAMIR et al., 2005), sendo encontrados valores de DP para a celulose na ordem de 1000 até 25000 unidades de glicose. As cadeias de celulose são unidas por forças de Van der Waals e, principalmente, ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular, que promovem um arranjo cristalino altamente regular dessas cadeias (KONTTURI, 2005).

A estrutura molecular confere à celulose as seguintes propriedades: hidrofiliabilidade, quiralidade, degradabilidade e ampla variabilidade química iniciada pela alta reatividade dos grupos OH (KLEMM et al., 2005). Eles também são a base para extensas redes de ligações de hidrogênio entre os grupos OH, que dão à celulose uma ampla estrutura e morfologia de fibras parcialmente cristalinas. As propriedades da celulose são determinadas pela sua estrutura supramolecular e organização (KLEMM et al., 2005; KALIA et al., 2011).

1.1.3 Estrutura da celulose

A ligação beta da celulose possibilita uma rotação de 180° no plano das unidades alternadas de glicose o que torna possível uma cadeia linear capaz de se orientar em estruturas fibrosas e cristalinas com alta resistência mecânica.

Os grupos hidroxila presentes nas cadeias de celulose formam ligações de hidrogênio de dois tipos: intra e intermoleculares. As ligações intramoleculares ocorrem entre os grupos hidroxila de uma mesma cadeia, e são estas ligações que conferem rigidez às mesmas. As ligações intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes, e são responsáveis pela

formação da estrutura supramolecular de grande resistência à tração (FENGEL e WEGENER, 1989; HON e SHIRAIISHI, 2000).

Através das ligações de hidrogênio intermoleculares as cadeias de celulose se agregam formando as microfibrilas, que por sua vez se agregam para formar fibrilas, que se ordenam formando a parede celular da fibra (Figura 1.2).

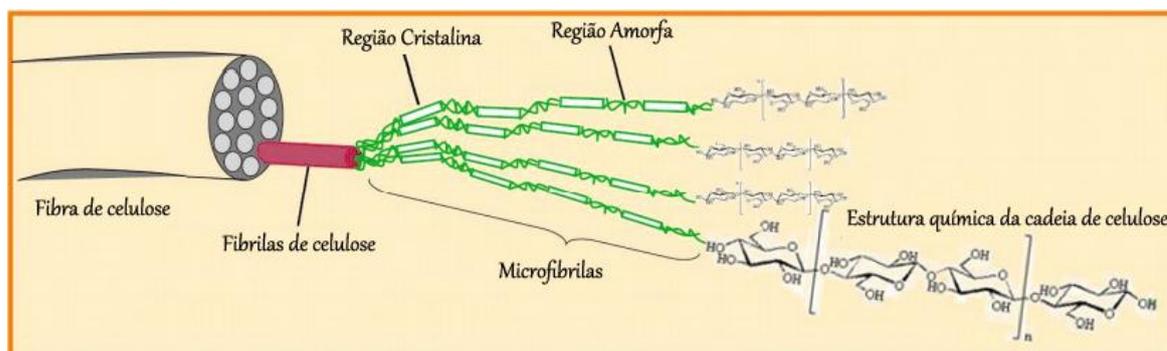


Figura 1.2. Representação da fonte de celulose (fibra) até a estrutura química da cadeia de celulose. Fonte: Modificado de Lavoine et al. (2012).

As microfibrilas não são completamente cristalinas, sendo formadas por duas regiões distintas. Uma destas regiões é formada por cadeias de celulose altamente ordenadas, chamadas de regiões cristalinas e a outra é constituída por cadeias menos ordenadas, chamadas de regiões amorfas, nas quais as cadeias de celulose se encontram mais afastadas. Na região cristalina a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e a solvatação. Conseqüentemente, devido à estrutura da fibra e da força das ligações de hidrogênio, a celulose é insolúvel na maioria dos solventes (KLEMM et al., 2005; SILVA et al., 2009).

A forma mais comum da celulose é denominada celulose I (celulose nativa) a única encontrada na natureza, as outras formas alotrópicas da celulose são denominadas de celulose II, III e IV.

A celulose I possui um arranjo cristalino com cadeias numa orientação paralela ao eixo da microfibrila, consistindo em duas formas cristalinas diferentes, sendo elas a celulose I_{α} e I_{β} . A celulose I_{α} possui uma estrutura cristalina triclinica (parâmetros de célula: $a = 6,717 \text{ \AA}$, $b = 5,962 \text{ \AA}$, $c = 10,400 \text{ \AA}$, $\alpha = 118,08^{\circ}$, $\beta = 114,80^{\circ}$ e $\gamma = 80,37^{\circ}$) contendo somente uma cadeia por célula unitária já a celulose I_{β} possui estrutura cristalina monoclinica (parâmetros de célula: $a = 7,784 \text{ \AA}$, $b = 8,201 \text{ \AA}$, $c = 10,38 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, e $\gamma = 96,5^{\circ}$) com duas cadeias de celulose por célula unitária (HON e SHIRAIISHI, 2000). As diferenças entre a estrutura monoclinica e triclinica estão ilustradas na Figura 1.3, indicando a existência de diferentes arranjos cristalográficos na matriz.

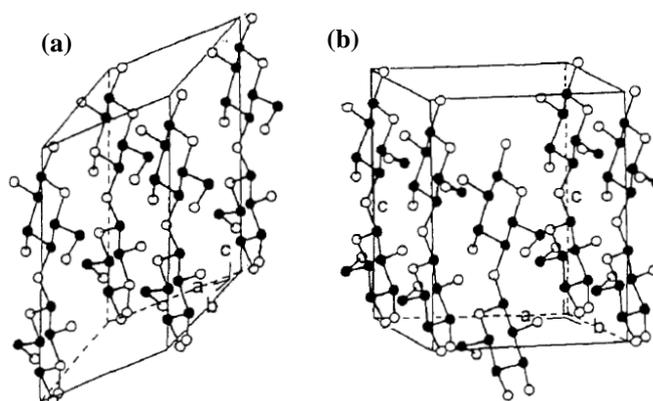


Figura 1.3. Modelo da estrutura proposta para a celulose nativa: (a) triclínica, I_{α} e (b) monoclínica, I_{β} .

Fonte: Hon e Shiraishi (2000).

Estes dois tipos de celulose podem ser encontradas não somente juntas na mesma amostra de celulose, mas também ao longo de uma dada microfibrila (HON e SHIRAISHI, 2000). A proporção entre a celulose I_{α} e I_{β} depende da origem da celulose. Celulose bacteriana e celulose de algas são predominantemente do tipo I_{α} , enquanto que a celulose presente no algodão, madeira, rami e tunicados são em geral do tipo I_{β} (KLEMM et al, 2002; SIQUEIRA et al., 2010; SAMIR et al., 2005; HON e SHIRAISHI, 2000; GUO e CATCHMARKA, 2012; OGEDA e PETRI, 2010).

A celulose nativa pode ser submetida a tratamento químico e/ou térmico, ocorrendo diferentes alterações nas dimensões da cela unitária e conseqüentemente, na sua estrutura cristalina, o que resulta em diferentes polimorfos de celulose. A celulose II é obtida a partir do tratamento da celulose nativa com solução alcalina, este processo é chamado de mercerização, ou também pode ser obtida por meio da dissolução da celulose nativa e sua posterior regeneração, por isso também conhecida como celulose regenerada (SIQUEIRA et al., 2010). A celulose II possui um arranjo cristalino com cadeias numa orientação antiparalelas ao eixo da microfibrila. A celulose do tipo III é obtida quando a celulose I e II é tratada com amônia líquida ou várias aminas, e a celulose IV é obtida a partir da celulose III tratada em glicerol a 260°C (KLEMM et al., 2002; ZUGENMAIER, 2008; LIMA e BORSALI, 2004).

A celulose I e II são as duas formas mais utilizadas, a diferença da distância entre planos para a celulose I e celulose II, além de um esquema com os diferentes planos que constituem a célula unitária da celulose I são representados na Figura 1.4.

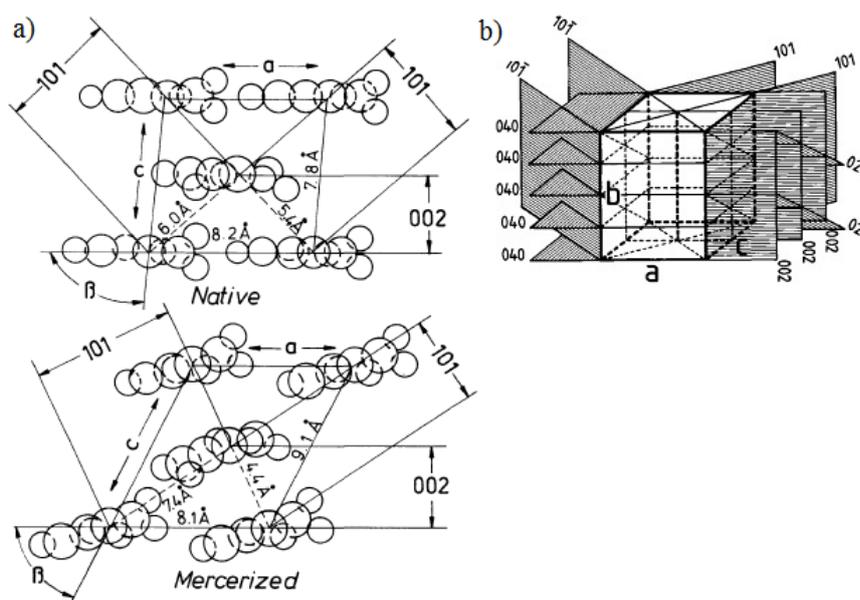


Figura 1.4. (a) Distância entre planos para a celulose I (nativa) e celulose II (mercerizada), (b) representação esquemática dos diferentes planos que constituem a célula unitária da celulose I.

Fonte: Klemm et al. (1998); Fengel e Wegener (1989).

A distinção entre celulose I_β e celulose II é mostrada na Figura 1.5, onde a Figura 1.5a apresenta uma representação esquemática da estrutura cristalina ao longo do eixo da cadeia de celulose; a Figura 1.5b mostra uma visão lateral das cadeias centrais de uma cela unitária; a Figura 1.5c mostra a representação das ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares.

A ligação de hidrogênio intramolecular dominante é a O(3)-H---O(5) que existe em ambos os polimorfos. É esta ligação de hidrogênio que é responsável pela forma rígida e linear da cadeia de celulose. A diferença aparece na ligação intermolecular: a ligação de hidrogênio dominante para a celulose I é a O(6)-H---O(3) enquanto celulose II é a O(6)-H---O(2). Além disso, a celulose II tem uma disposição na direção antiparalela ao passo que as cadeias de celulose I possuem uma disposição na direção paralela (KONTTURI, 2005; TASHIRO e KOBAYASHI, 1991; KLEMM et al., 1998).

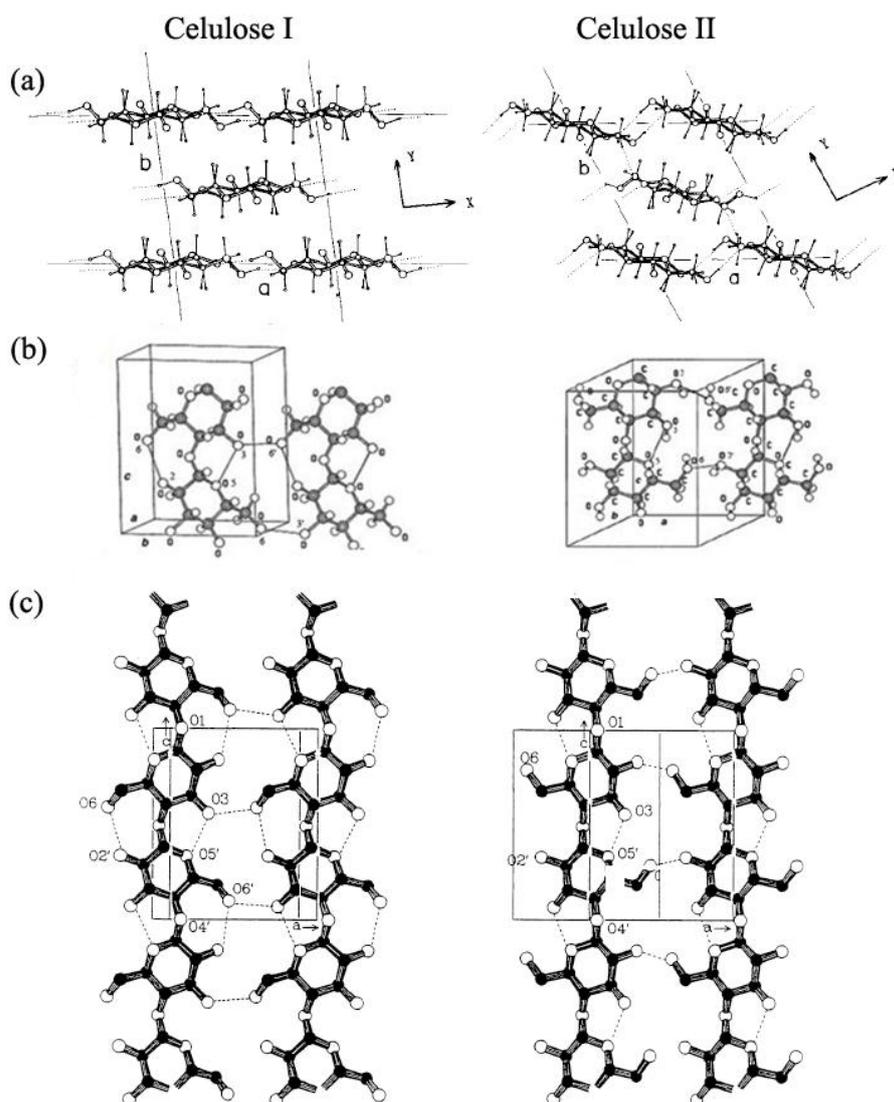


Figura 1.5. (a) projeção da estrutura cristalina ao longo do eixo da cadeia; (b) projeção da célula unitária para o plano de difração (100) para a celulose I_β e (010) para a celulose II; (c) as principais ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares.

Fonte: Tashiro e Kobayashi (1991); Klemm et al. (2005); Klemm et al. (1998); Kontturi (2005).

1.1.4 Nanocristais de celulose (CW)

Suspensões aquosas de nanocristais oriundos de polissacarídeos como a celulose podem ser preparadas por meio da hidrólise ácida. Sob condições controladas, a hidrólise consiste na destruição das regiões amorfas ao redor e entre as microfibrilas de celulose, enquanto os segmentos cristalinos continuam intactos uma vez que a cinética da hidrólise da região amorfa é mais rápida do que da região cristalina devido a maior permeabilidade da região amorfa (SILVA et al., 2009). Na Figura 1.6 é apresentado um esquema da hidrólise seletiva das fibrilas de celulose que resulta na formação dos nanocristais de celulose.

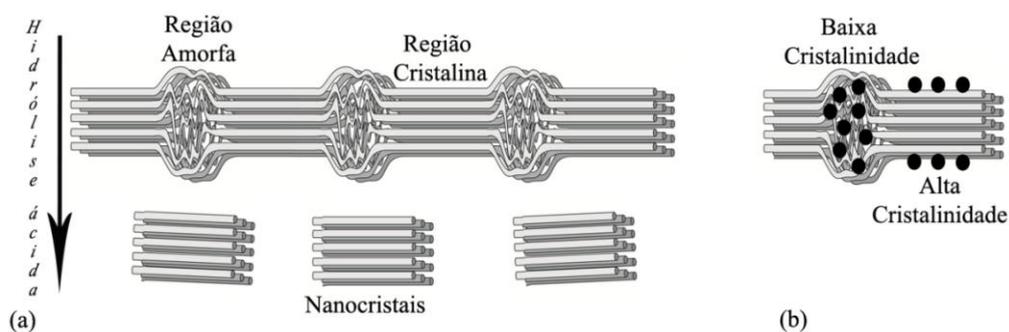


Figura 1.6. (a) Hidrólise ácida mostrando a quebra das regiões desordenadas e o isolamento dos CW, (b) os círculos pretos demonstram os locais com potencial de hidrólise, regiões de alta cristalinidade possuem menos locais e, portanto levam mais tempo para serem quebradas.

O mecanismo da hidrólise ácida é mostrado na Figura 1.7. A hidrólise ácida inicia com a protonação do oxigênio glicosídico (Figura 1.7a) com posterior quebra da ligação C_1-O (Figura 1.7b). O carbocátion gerado na etapa b é estabilizado pela deslocalização do par de elétrons existente sobre o oxigênio do anel glicosídico, adjacente ao C_1 . O ataque nucleofílico da água sobre o C_1 (Figura 1.7c) com regeneração do ácido (Figura 1.7d e 1.7e) encerra a etapa de despolimerização (se esta ocorrer no interior da cadeia da celulose, gerando novos terminais) ou de produção de glicose (quando ocorre hidrólise diretamente nos terminais) (OGEDA e PETRI, 2010).

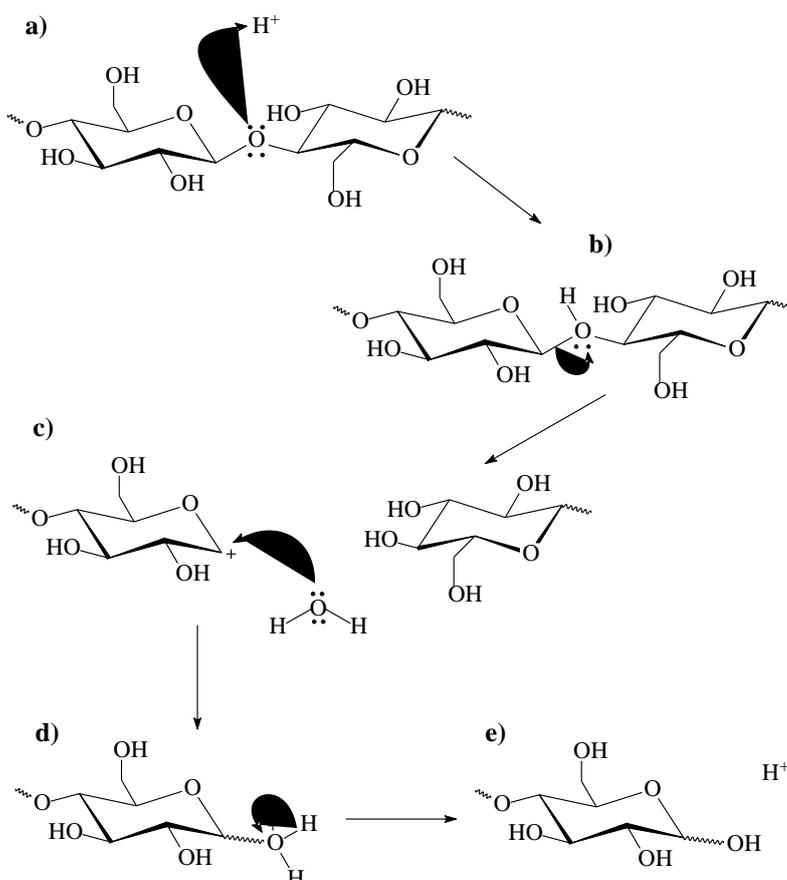


Figura 1.7. Mecanismo da hidrólise da celulose em meio ácido.

Fonte: Ogeda e Petri (2010), apud Daniel (1994).

O resultado de tal processo é a obtenção de partículas coloidais comumente chamadas de nanocristais de celulose, nanowhiskers de celulose, cristalitos de celulose, nanofibras de celulose, nanocelulose (CHEN et al., 2009; EICHHORN et al., 2012; LU et al., 2006; KLEMM et al., 2011), as quais são importantes estruturas de dimensões nanométricas presentes nas fibras de celulose. As dimensões dos nanocristais dependem fundamentalmente das condições de hidrólise como concentração e tipo do ácido, tempo, temperatura e a fonte de celulose.

Na Tabela 1.1 são mostrados o comprimento e a largura dos CW preparados com celulose de diferentes origens em diferentes condições de hidrólise. Como mostrado na Tabela 1.1, os CW podem ser preparados a partir de diferentes fontes de celulose.

Tabela 1.1 Dimensões dos CW preparados a partir de diferentes fontes.

Origem da celulose	Comprimento (nm)	Largura (nm)	Referência
Bactéria	470 - 1449	24-52	SANZ et al., 2011
Algodão	85-185	10-18	DE FIGUEIRÊDO et al., 2012
	25-350	6-70	ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2008
	308-492	15-30	LI et al., 2009
	100-200	9-19	TEIXEIRA et al., 2010
Celulose microcristalina	207-367	25-35	SATYAMURTHY et al., 2011
	35-265	16-32	ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2008
	200	5	PETERSSON et al., 2007
Bagaço de Mandioca	1150	15	PASQUINI et al. 2010
Bagaço de cana	200-310	4-8	TEIXEIRA et al., 2011
	84-102	4-12	BRAS et al., 2010
Rami	413-664	60-111	LU et al., 2006
	75-193	6-15	DE MENEZES et al., 2009
Fibra de coco	177-218	5-7	ROSA et al., 2010
Sisal	100-500	3-5	RODRIGUEZ et al., 2006
Capim Dourado	207-397	3-5	SIQUEIRA et al., 2010
Tunicados	vários μm	8-30	ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2008
	100- vários μm	10-20	FAVIER et al., 1995
Madeira	120-170	4,5-7,5	DE MESQUITA et al., 2010
	105-147	4-5	CANDANEDO et al., 2005

Os principais ácidos utilizados na hidrólise são o ácido sulfúrico e clorídrico, quando o ácido clorídrico é utilizado na obtenção dos CW, tem-se um material com carga superficial mínima, baixa estabilidade coloidal (KLEMM et al., 2011) que apresenta uma limitada dispersão em solução aquosa (ARAKI et al., 1998), uma vez que as partículas tendem a se agregar por meio da extensa possibilidade de ligações de hidrogênio. Por outro lado, quando ácido sulfúrico é utilizado na hidrólise ocorre além da hidrólise à reação direta entre o ácido e os grupos hidroxil, formando na superfície grupos sulfatos negativamente carregados. A presença das cargas na superfície gera repulsão eletrostática entre as nanopartículas que facilitam a dispersão em água. No entanto, a presença destes grupos na superfície dos CW diminui a estabilidade térmica dos nanocristais (ROMAN e WINTER, 2004; HERRERA et al., 2012; TEIXEIRA, et al., 2010; SANZ et al., 2011). O uso combinado dos dois ácidos também tem sido utilizado (TEIXEIRA, et al., 2010).

O isolamento dos nanocristais de celulose, utilizando hidrólise controlada com ácido sulfúrico a partir da celulose da madeira e algodão, foi inicialmente reportado por Rånby em 1951, quando foi produzida uma suspensão coloidal desses materiais (DONG et al., 1998).

Dong et al. (1998) estudaram o efeito das condições de hidrólise com ácido sulfúrico sobre as propriedades dos nanocristais de celulose resultantes preparados a partir de papel filtro. As propriedades dos nanocristais e a separação de fase das suspensões foram fortemente dependentes da temperatura, do tempo de hidrólise e da intensidade da irradiação de ultrassom utilizada para dispersar as partículas. Eles mostraram que o aumento no tempo de hidrólise leva a nanocristais mais curtos e também a um aumento de carga na superfície.

Sanz et al. (2011) analisaram em seu trabalho os diversos fatores que afetam a extração dos nanocristais de celulose obtidos a partir de celulose bacteriana, especificamente o efeito do tempo de hidrólise utilizando ácido sulfúrico e os tratamentos posteriores tais como neutralização e diálise sobre as propriedades das nanopartículas obtidas. Os autores observaram que quando se aumenta o tempo de hidrólise há uma diminuição no comprimento dos nanocristais. A partir dos índices de cristalinidade observaram que tempos de hidrólise mais longos são necessários quando se pretende obter um aumento na cristalinidade. Em geral, o tratamento com ácido sulfúrico mesmo com curto tempo de hidrólise, levou a uma diminuição notável na termoestabilidade dos materiais celulósicos.

Araki et al. (1998) realizaram um estudo com polpa kraft de madeira branqueada, avaliando o efeito do ácido empregado (ácido sulfúrico e ácido clorídrico) sobre as propriedades de dispersão das nanofibras de celulose. Após a hidrólise, a remoção do ácido clorídrico foi mais fácil do que o ácido sulfúrico, mas as dimensões das nanofibras foram semelhantes para os dois tratamentos. Utilizando a titulação condutimétrica, observaram que as nanofibras obtidas a partir do tratamento com ácido sulfúrico quando em suspensão, apresentaram carga superficial negativa devido à

introdução de grupos sulfatos, gerando dispersões aquosas mais estáveis, já as nanofibras obtidas pelo tratamento com ácido clorídrico não apresentaram carga superficial.

Teixeira et al. (2010) extraíram nanofibras do algodão comercial empregando ácido sulfúrico, ácido clorídrico e mistura (1:1; ácido sulfúrico: ácido clorídrico). Os resultados indicaram uma morfologia muito similar entre as nanofibras bem como a cristalinidade das mesmas, independentemente do ácido utilizado na hidrólise. A principal diferença encontrada foi em relação ao estado de agregação das nanofibras em suspensões que seguiu a ordem $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4:\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ devido ao aumento da carga superficial nesta ordem avaliada. A incorporação de HCl ao H_2SO_4 para a obtenção de nanofibras de celulose, revelou-se eficaz no aumento da estabilidade térmica das nanofibras comparada as extrações empregando-se somente H_2SO_4 , além de apresentarem uma melhor dispersão em relação as nanofibras obtidas somente o com uso de HCl.

1.1.5 Propriedades dos nanocristais de celulose

Os nanocristais de celulose possuem inúmeras vantagens em relação a outros materiais nanoestruturados, como a facilidade no processo de obtenção, o baixo custo da matéria-prima, as características diversificadas em função do substrato natural de origem, biodegradabilidade, superfície relativamente reativa que pode ser usada para a enxertia de grupos específicos (SIQUEIRA et al., 2010; PARALIKAR et al., 2008).

Devido às dimensões nanométricas e suas excelentes propriedades mecânicas os CW tornam-se candidatos ideais para melhorar as propriedades mecânicas de compósitos.

O desempenho mecânico de nanofibras de celulose em termos de resistência à tração e módulo de Young é comparável a outros materiais de engenharia tais como fibras de vidro, fibra de carbono e Kevlar 49® (WANG et al., 2007; EICHHORN e YOUNG, 2001; DURÁN et al., 2011). Portanto, as nanofibras de celulose podem ser consideradas um elemento estrutural importante da celulose natural que possui elevados números de aplicações, tais como reforço em polímeros (PERESIN et al., 2010; OKSMAN et al., 2006; PETERSSON et al., 2007; KADOKAWA et al., 2011; TEN et al., 2010).

Peresin et al. (2010) utilizaram nanocristais de celulose (0 a 15% de carga) para reforçar nanofibras compósitos produzidas através da eletrofiação de poli(vinil álcool) (PVA) 98% e 88% hidrolisado. Foram obtidas nanofibras mostrando propriedades termomecânicas melhoradas como um resultado da adição de nanocristais de celulose no polímero matriz. Nanocristais de celulose utilizados como reforço induziram a um aumento de 3 vezes no módulo de armazenamento do PVA 98% hidrolisado, este efeito não foi observado para o PVA 88% hidrolisado, resultado explicado pelas diferenças na rede de ligações de hidrogênio nos respectivos sistemas. Em geral, a existência

de uma forte interação entre a fase de reforço dos nanocristais de celulose e o PVA 98% hidrolisado foi observada.

Ten et al. (2010) reforçaram com nanocristais de celulose (1 a 5% em peso) o poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV). Os nanocristais de celulose foram preparados a partir de celulose microcristalina, através de hidrólise com ácido sulfúrico. A resistência à tração, módulo de elasticidade e o módulo de armazenamento do PHBV aumentou com o aumento da concentração de nanocristais de celulose, quando adicionado 5% de nanocristais de celulose os filmes mostraram uma melhoria de 77% no módulo de Young, um aumento de 35,5% da resistência à tração e aumento de 41% em módulo de armazenamento. Segundo os autores esse aumento pode ser atribuído às fortes interações entre estas duas fases.

Cho et al. (2011) estudaram as propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos de PVA reforçados com nanocelulose, isolada a partir da hidrólise da celulose microcristalina comercial utilizando ácido sulfúrico. Nanocompósitos foram preparados por casting com adição de 1, 3, 5 e 7% em peso de nanocelulose. O módulo de elasticidade, força e estabilidade térmica dos nanocompósitos foi melhorado com o aumento da quantidade de nanocelulose. Os resultados de DMA mostram um aumento significativo do módulo de armazenamento do nanocompósitos com adição de 3% de nanocelulose. Segundo os autores esses resultados indicam que a nanocelulose tem um grande potencial para reforçar polímeros de PVA.

George et al. (2011) prepararam nanocristais de celulose bacteriana que foram utilizados para preparar filmes nanocompósitos com PVA. A incorporação destes nanocristais na matriz de polímero resultou em uma notável melhoria na estabilidade térmica bem como nas propriedades mecânica dos filmes nanocompósito. A eficaz transferência da carga a partir de cadeias de polímeros para os nanocristais resultou numa resistência à tração melhorada de 62,5MPa para 128 MPa, e o módulo de elasticidade aumentou de 2 GPa para 3,4 GPa com a adição de apenas 4% em peso de nanocristais.

Além do ótimo desempenho mecânico os CW exibem propriedades líquido-cristalinas, devido à razão entre comprimento e largura, além da sua rigidez, assim os CW podem ser considerados hastes rígidas onde é esperado que sob certas condições, pode ocorrer um alinhamento destas estruturas (LIMA e BORSALI, 2004; SAMIR, et al., 2005).

Segundo Araki et al. (2000) uma investigação sobre estes sistemas revela que CW são orientados aleatoriamente no regime diluído (fase isotrópica) (Figura 1.8a e Figura 1.8c). Um alinhamento líquido nemático cristalino é adotado quando ocorre um aumento na concentração de CW (exemplo: evaporação do solvente), porque eles coalescem para formar uma fase anisotrópica que é caracterizada por uma unidirecional auto-orientação das hastes de CW (Figura 1.8b e Figura 1.8d). Quando as suspensões atingem uma concentração crítica de CW, elas formam uma fase

nemática quiral ordenada exibindo as linhas que são a assinatura de cristais líquidos colestéricos (Figura 1.9) (ARAKI et al., 2000; REVOL et al., 1992; EICHHORN, 2010). Acima da concentração crítica de formação de fase nemática quiral, suspensões aquosas CW produzem birrefringência de cisalhamento e em repouso podem separar-se espontaneamente em uma fase isotrópica superior e uma fase anisotrópica inferior (Figura 1.8e) (ARAKI et al., 2000).

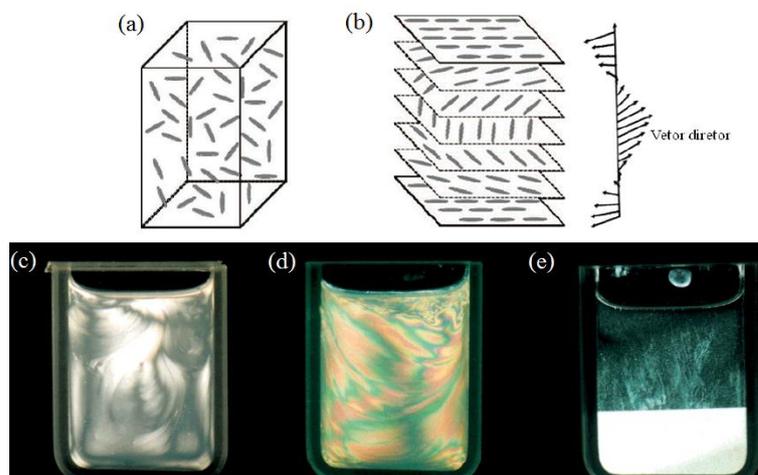


Figura 1.8. (a) fase isotrópica, (b) fase anisotrópica mostrando a torção helicoidal das camadas de CW ao longo do eixo colestérico, (c) fase vítrea birrefringência da suspensão de CW, (d) o padrão de birrefringência da suspensão de CW, (e) separação de fase da suspensão em isotrópica superior e fases nemáticas quirais inferiores.

Fonte: Araki et al. (2000).

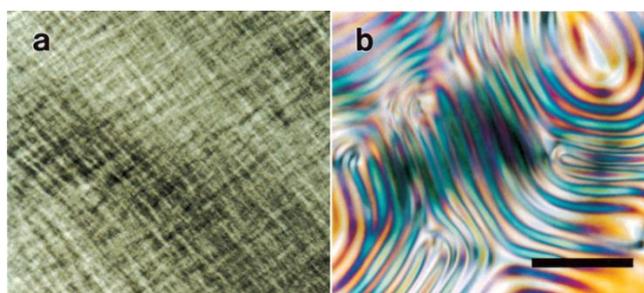


Figura 1.9. Micrografias de luz polarizada das suspensões de celulose. (a) hachura padrão da suspensão, (b) o padrão de impressão digital na fase nemática quiral da suspensão H_2SO_4 diretamente hidrolisado (escala 200 μm).

Fonte: Araki et al. (2000).

As propriedades líquido-cristalinas dos CW são mais facilmente observadas quando em baixas forças iônicas e em suspensões de nanocristais relativamente pequenos, isolados por hidrólise ácida. Suspensões de nanocristais maiores tendem a gelificar antes de atingir o equilíbrio líquido-cristalino (SAMIR, et al., 2005; HABIBI et al., 2010).

As propriedades ópticas que podem ser controladas pelo campo de fases colestéricos abrem mais um campo de aplicação importante, tais como pigmentos em tintas de carro, como a cor de proteção contra cópia de trabalhos/documentos (KLEMM et al., 2005).

Recentemente, o comportamento da montagem de CW sob campo externo, tais como campo elétrico de corrente alternada (AC) e campo magnético foram investigadas (FLEMING et al., 2000; BORDEL et al., 2006; CSOKA et al., 2011; KALIDINDI et al., 2010). O efeito do campo elétrico AC no alinhamento e orientação dos CW foi investigada por Habibi et al. (2008). Eles observaram que a aplicação de um campo elétrico AC, sobre suspensões de CW depositadas entre dois eletrodos metálicos resultaram no alinhamento homogêneo das moléculas de CW. Além disso, o alinhamento dos nanocristais de celulose gerando filmes foi influenciado pela frequência e intensidade do campo elétrico aplicado, enquanto que a orientação de nanocristais de celulose tornou-se mais homogênea com o aumento do campo elétrico.

Kvien e Oksman (2007), estudaram o alinhamento de nanocristais de celulose (2% em peso) em poli(vinil álcool) por casting com aplicação de forte campo magnético durante a secagem, obtendo assim um nanocompósito reforçado unidirecional. As análises de microscopia dos nanocompósitos preparados indicaram que os nanocristais de celulose foram orientados perpendicularmente à direção do campo magnético. O resultado da análise térmica dinâmico-mecânica reforça a ideia de alinhamento porque mostra que o módulo de elasticidade dinâmico do nanocompósito foi de cerca de 2 GPa superior à temperatura ambiente, o que indica a obtenção de nanocristais de celulose alinhados, que melhoram as propriedades mecânicas.

De uma maneira única, os nanocristais de celulose combinam importantes propriedades da celulose, tais como hidrofiliabilidade, ampla capacidade de modificação química e formação de versáteis morfologias de fibra, com características específicas de materiais em nanoescala gerada, principalmente, pela grande área superficial destes materiais.

1.1.6 Modificações químicas das fibras/nanocristais de celulose

As modificações da celulose podem ser realizadas através de reações heterogêneas (sem a solubilização da celulose) ou reações homogêneas (celulose dissolvida em algum solvente). Ambos os tipos de reações apresentam vantagens e limitações.

A insolubilidade da celulose em água e na maioria dos solventes orgânicos é causada pela sua estrutura supramolecular, devido a AGU ter três grupos hidroxilas disponíveis para a reação e a estabilidade dos grupos acetais formadores das cadeias serem limitadas frente a vários reagentes (KLEMM et al., 2005), sendo esta a razão pela qual todos os produtos comercialmente disponíveis serem geralmente produzidos, através de reações com celulose no estado sólido em meio heterogêneo, método considerado simples ao se comparar com o processo homogêneo.

No meio heterogêneo a celulose encontra-se suspensa na solução de reagentes e a reação ocorre lentamente, iniciando pela região amorfa mais acessível seguida das regiões cristalinas mais ordenadas e menos reativas devido à alta cristalinidade (TASKER e BADIYAL, 1994). Isto é a modificação é dependente da acessibilidade dos grupos hidroxilas (TASKER e BADIYAL, 1994; KLEMM et al., 2005).

Em condições homogêneas de reação a celulose é inicialmente solubilizada para posterior modificação, sob condições adequadas os grupos hidroxilas encontram-se igualmente acessíveis, pois a solubilização inicial causa a quebra das ligações intermoleculares. As limitações para reações em meio homogêneo são o alto custo dos reagentes e o consumo de energia para a reciclagem dos componentes dos solventes, o que faz com que esse tipo de reação não seja usado em escala industrial. Os principais sistemas de solventes utilizados para a celulose são LiCl/N,N-dimetilacetamida e mais recentemente líquidos iônicos.

As modificações em meio heterogêneo vão ao encontro da química verde, pois tem como objetivo diminuir o gasto de reagentes e de energia. Dessa maneira neste estudo as reações foram desenvolvidas em meio heterogêneo.

A modificação química da celulose e nanocristais de celulose, resultando na produção de derivados de celulose é um método para a produção de produtos de valor agregado (LIU et al, 2007), além de melhorar a sua capacidade de dispersão em solventes orgânicos e isto expande suas potenciais aplicações em diversos setores (PENG et al., 2011). Na formação de compósitos as modificações de superfície são realizadas nas fibras celulósicas, na intenção de melhorar a compatibilidade com a matriz polimérica (SILVA et al, 2009).

Muitos estudos têm sido dedicados à modificação da superfície dos nanocristais de celulose, que possuem uma vantagem natural devido a grande quantidade de grupos hidroxilas presentes na sua superfície, a fim de torná-los hidrofóbicos ou mais hidrofílicos sem afetar a integridade dos seus núcleos, preservando a morfologia original, mantendo a integridade dos cristais e mantendo as propriedades mecânicas iniciais dos nanocristais correspondentes.

Após as modificações, nanocristais hidrofóbicos se dispersam, sem flocular em solventes apolares e assim pode ser incorporados de forma homogênea na maioria dos polímeros (FOLLAIN et al., 2010). Por isso, modificações típicas variam entre sulfonação, eterificação, carboxilação, nitração, acetilação, sililação, oxidação, esterificação entre várias outras (HABIBI et al., 2010; FOLLAIN et al., 2010; KIM e KUGA, 2001; KLEMM et al., 2005; HEINZE e LIEBERT, 2001; OH et al, 2005; SINGH et al., 1996; EDGAR et al., 2001; GURGEL et al., 2008; DROGAT et al., 2011).

1.1.7 Síntese de ésteres de celulose

A modificação química da celulose através da reação com anidridos foi amplamente estudada (MALLON e HILL, 2002; GELLERSTEDT e GATENHOLM, 1999; KARNITZ et al., 2007; ALAÑÓN et al., 2010; LIU et al., 2007; DE MELO et al., 2009; PAPADOPOULOS e POUGIOULA, 2010; DE MELO et al., 2010; GELLERSTEDT et al., 2000; GURGEL et al., 2008; DE MELO et al., 2011; GURGEL e GIL, 2009; KARNITZ et al., 2007; MALLON e HILL, 2002; CHANG e CHANG, 2001; NENG et al., 2007).

As modificações da celulose com anidridos cíclicos como o anidrido succínico, malêico ou ftálico introduzem através de ligações covalentes, ésteres com função ácido carboxílico a superfície da celulose, promovendo sítios reativos adicionais os quais mais reações químicas podem ser possíveis, bem como a ocorrência de esterificação (intercruzamento) ou ligação de hidrogênio entre os nanocristais modificados e outras cadeias de celulose, ou com outros materiais de aplicação introduzindo novas propriedades aos nanocristais.

De Melo et al. (2009) estudaram a modificação química da celulose microcristalina com anidrido malêico, em meio heterogêneo visando testar a capacidade de adsorção de metais. Os maleatos de celulose obtidos apresentaram modificação de superfície com valores de $2,82 \pm 0,05$ mmol de modificador por grama de polímero sintetizado.

Chang e Chang (2001) compararam a estabilidade à luz da madeira tratada com anidrido acético, anidrido succínico, anidrido malêico e anidrido ftálico. Os resultados da modificação avaliados por análises de RMN ^{13}C revelaram que a esterificação da celulose ocorreu principalmente na posição do carbono 6 na região amorfa da celulose.

Liu et al. (2007) modificaram o bagaço de cana com anidrido succínico em meio de líquido iônico. Os derivados celulósicos succinilados foram preparados com um baixo grau de substituição variando de 0,071-0,22. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura de reação, a proporção molar de anidro succínico/AGU e o tempo de reação conduziram a um aumento no grau de substituição das amostras de celulose. Os dados também demonstram que a modificação homogênea de celulose com anidrido succínico utilizando líquido iônico resultou na produção de monoéster celulósico. A estabilidade térmica da celulose succinilada diminuiu pela modificação química.

Lin et al. (2011) desenvolveu um método fácil para a acetilação da superfície de nanocristais de celulose por reação com anidrido acético. Os nanocristais acetilados resultantes exibiram dispersão melhorada em vários solventes orgânicos e reduziram a polaridade em comparação com CW não modificados. Os CW modificados foram subsequentemente introduzidos em matriz polimérica de poli(ácido láctico) (PLA) para produzir nanocompósitos totalmente biodegradáveis, que mostraram superior performance mecânica e estabilidade térmica. Essa melhora foi atribuída

principalmente à dispersão uniforme dos nanocristais de celulose modificados e à aderência interfacial forte entre carga e matriz.

1.1.8 Aplicações dos nanocristais de celulose e nanocristais modificados

Devido às suas excelentes propriedades algumas aplicações têm sido propostas. Por exemplo, os CW têm sido estudados para aplicações em sistemas de entrega de drogas e fármacos (VILLANOVA et al., 2011; JACKSON et al., 2011) síntese e estabilização de nanopartículas de prata (DROGAT et al., 2011), embalagem, filmes de barreira (SIRO E PLACKETT, 2010; FUKUZUMI et al., 2009; AULIN et al., 2010; PARALIKAR et al., 2008), fotossensibilizadores (DROGAT et al., 2012), membranas para filtração (MA et al., 2011; CAO et al., 2013), biossensores para detecção de DNA (LIU et al., 2011; LIU et al., 2011) papel superhidrofóbico (ARBATAN et al., 2012), implantes médicos (CHERIAN et al., 2011; DUGAN et al., 2013), imobilização de enzimas (YANG et al., 2008; MAHMOUD et al., 2009), catálise (REDDY et al., 2006; ZHOU et al., 2012) e, especialmente como reforço em matrizes poliméricas (LU et al., 2006; TEN et al., 2010; GONG et al., 2011; CHO e PARK 2011; PARALIKAR et al., 2008; SPAGNOL et al., 2012).

Celulose modificada tem sido aplicada em muitas áreas tecnológicas, como na preparação de novos materiais quelantes para adsorção de metais pesados e cátions em solução aquosa (GURGEL et al., 2008; FILHO et al., 2006; FILHO et al., 2009; GURGEL et al., 2008; GURGEL e GIL, 2009; GURNANI et al., 2003), preparação de adsorvente para a remoção de corantes dispersos em água (FAN et al., 2010), preparação de compósitos hidrogéis superabsorventes (SPAGNOL et al., 2011), preparação de membranas para utilização em hemodiálise (PANICHI et al., 2006), fabricação de sensores de umidade capacitivo (DUCÉREÉ et al., 2005), preparação de materiais de reforço em compósitos (NISHINO et al., 2004; MIKKONEN et al., 2010; KADOKAWA et al., 2011; CHANG e CHANG, 2001), síntese de nanopartículas de prata (SON et al., 2006) e várias outras aplicações.

1.2 Objetivos Específicos

- Obter nanocristais de celulose a partir de fibras de algodão através da hidrólise utilizando ácido clorídrico.
- Modificar quimicamente os nanocristais de celulose utilizando os anidridos malêico, succínico ftálico e acético.
- Caracterizar os nanocristais de celulose e nanocristais modificados através de suas propriedades físico-químicas e morfológicas.

1.3 Materiais e Métodos

1.3.1 Materiais

Fibras de algodão foram gentilmente cedidas pela Cocamar (Cooperativa Agroindustrial de Maringá), Maringá – PR, Brasil. Ácido clorídrico (HCl 37%) – FMaia, anidrido malêico (AM) – Vetec, anidrido succínico (AS) – Aldrich, anidrido ftálico (AF) – Vetec, anidrido acético (AA) – Aldrich, N,N-dimetilacetamida (DMA) – Nuclear, hidróxido de sódio (NaOH) – Vetec, hidróxido cuproetilenodiamina (CUEN) – Aldrich. Os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

1.3.2 Extração dos nanocristais de celulose

1.3.2.1 Pré-tratamento

As fibras de algodão foram submetidas a um pré – tratamento para remover sujidades e ceras da superfície. O algodão foi imerso em solução de NaOH (2% m/v) por 1 hora com agitação, em seguida foi imerso em água destilada a 80°C por 1 hora com agitação, posteriormente foi filtrado e seco em estufa de ar circulante.

1.3.2.2 Hidrólise da Celulose

A polpa de algodão foi submetida à reação de hidrólise com objetivo de obter como resultado final partículas rígidas e cilíndricas de celulose cristalina com dimensões nanométricas.

A extração dos nanocristais de celulose (CW) foi feita por hidrólise ácida empregando-se solução de HCl (12M) a 45°C e sob agitação constante por 60 minutos (razão celulose:volume de HCl = 1 g:20 mL). A suspensão resultante foi submetida à centrifugação a 10000 rpm por 5 min, com sucessivas lavagens com água destilada para a remoção do excesso de ácido (pH entre 6 e 7). Em seguida o material obtido foi liofilizado.

1.3.3 Modificação química dos nanocristais de celulose

1.3.3.1 Síntese dos nanocristais de celulose modificados com anidrido malêico e anidrido succínico

Em um balão de reação, imerso em banho de óleo a 120°C para o AM ou 130°C para o AS, adicionou-se 8 g do AM ou AS. Após a total fusão do anidrido sob agitação adicionou-se 1 g de CW previamente seco em estufa a 110°C por 2 horas. O balão foi equipado com uma torre de sílica seca para reduzir a umidade que pode causar a hidrólise do anidrido, deixou-se reagir por 24 horas. Após 24 horas de reação adicionou-se 20 mL de DMA a mistura e filtrou-se a vácuo; lavou-se então os nanocristais modificados com anidrido malêico (CWAM) ou nanocristais modificados com anidrido succínico (CWAS) com água destilada, a fim de se remover o anidrido não reagido e o

solvente. Secou-se o material a 110°C por 24 horas. A rota de síntese para obter o CWAM e CWAS é mostrada na Figura 1.10.

1.3.3.2 Síntese dos nanocristais de celulose modificados com anidrido ftálico

Em um balão de reação, imerso em banho de óleo a 135°C, adicionou-se 9 g de AF, após a total fusão do AF sob agitação adicionou-se 8 mL de DMA e 0,8 g de CW previamente seco em estufa a 110°C por 2 horas. O balão foi equipado com uma torre de sílica seca para reduzir a umidade que pode causar a hidrólise do anidrido, deixou-se reagir por 20 horas. Após 20 horas de reação adicionou-se 20 mL de DMA a mistura e filtrou-se a vácuo; lavou-se então os nanocristais modificados com anidrido ftálico (CWF) com água destilada, a fim de se remover o anidrido não reagido e o solvente. Secou-se o material a 110°C por 24 horas. A rota de síntese para obter o CWF é mostrada na Figura 1.10.

1.3.3.3 Síntese dos nanocristais de celulose modificados com anidrido acético

Em um balão de reação com sistema de refluxo, imerso em banho de óleo a 110°C, adicionou-se 10 mL de AA, 1 g de CW previamente seco em estufa a 110°C por 2 horas, deixou-se reagir por 24 horas com agitação. Após 24 horas filtrou-se a vácuo; lavou-se então os nanocristais modificados com anidrido acético (CWAA) com água destilada. Secou-se o material a 110°C por 24 horas. A rota de síntese para obter o CWAA é mostrada na Figura 1.10.

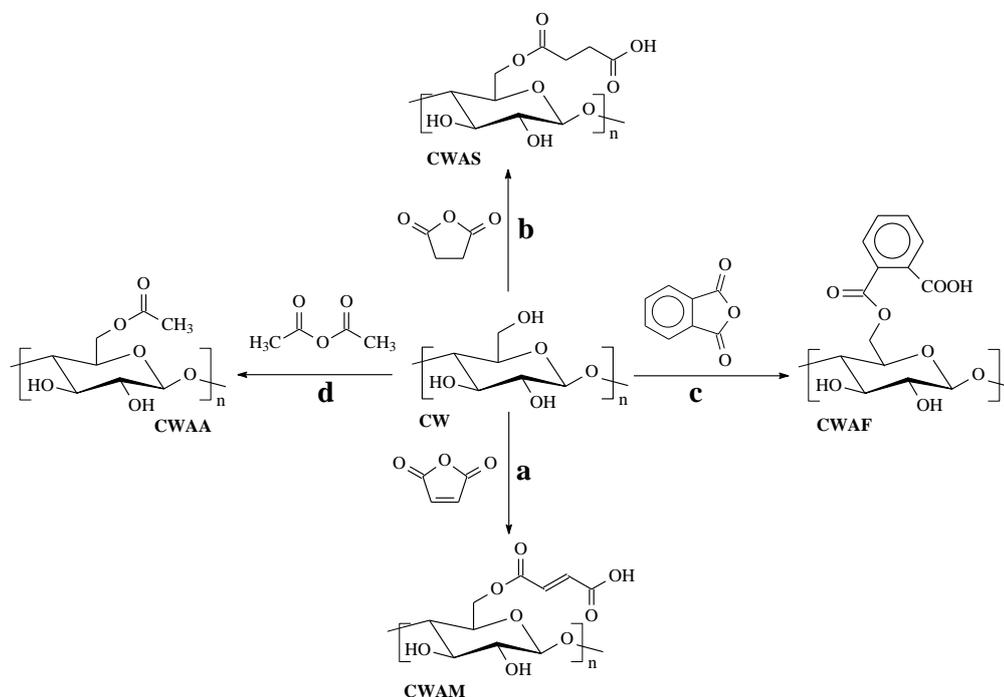


Figura 1.10. Rotas de síntese usadas para a obtenção dos nanocristais modificados. Síntese do CWAM a partir da reação com anidrido malêico (a), síntese do CWAS a partir da reação com anidrido succínico (b), síntese do CWF a partir da reação com anidrido ftálico (c), síntese do CWAA a partir da reação com anidrido acético (d).

1.3.4 Métodos de caracterização

1.3.4.1 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Uma suspensão de nanocristais em água deionizada foi preparada pela dispersão das mesmas em sonicador de banho Odontobras modelo Ultrasonic 1440D por 20 minutos. Uma gota desta suspensão foi colocada sobre suportes ultrafinos (“gripes”) de cobre revestido com carbono (400 mesh) e deixado secar a temperatura ambiente em dessecador. A caracterização dos nanocristais foi realizada pela análise do gripe em um microscópio eletrônico de transmissão TOPCON 002B utilizando uma voltagem de aceleração de 200kV.

1.3.4.2 Microscopia de força atômica (AFM)

Uma suspensão de nanocristais em água deionizada foi preparada pela dispersão das mesmas em sonicador de banho Odontobras modelo Ultrasonic 1440D por 20 minutos. Uma gota desta suspensão foi colocada sobre uma superfície de mica recém clivada e deixada secar no dessecador. A caracterização dos nanocristais foi realizada utilizando-se um microscópio de força atômica Shimadzu SPM-9500J3.

1.3.4.3 Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR- ATR)

A espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR- ATR) foi realizada em um espectrômetro BOMEM, modelo MB-100, acumulando 32 varreduras na faixa de 4000 a 630 cm^{-1} , com 4 cm^{-1} de resolução.

1.3.4.4 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido ^{13}C CP/MAS dos nanocristais foi efetuada em um espectrômetro Varian Mercury Plus BB 300 MHz, operando a 75,457 MHz para ^{13}C , tempo de contato de 3 ms, tempo de espera para reciclagem (d1) de 3s e acumulação de sinal de 1024 repetições.

1.3.4.5 Termogravimetria (TGA/DTG)

As curvas termogravimétricas (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG) dos nanocristais de celulose foram obtidas em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50. Amostras de nanocristais foram colocadas em porta amostra de platina e aquecidas de 25 até 700°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio.

1.3.4.6 Difratometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas dos nanocristais foram registrados em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000 utilizando radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. As medidas foram realizadas no modo de varredura contínuo com uma taxa de varredura de 2° min^{-1} no intervalo de ângulo de Bragg (2θ) de 10 a 80°.

O índice de cristalinidade para os nanocristais foi determinado pelo método empírico descrito por Segal (ABBOT e BISMARCK, 2010; HU e HSIEH, 1996; PULLAWAN et al., 2010; HE et al., 2008; GÜMÜSKAYA et al., 2003; CHEN et al., 2011) de acordo com a equação 1.

$$(\%)I_{cr} = \left[\frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \right] \times 100 \quad (1)$$

Onde: I_{002} é a intensidade máxima de difração correspondente aos planos 002 dos cristais de celulose (reflexão atribuída às zonas cristalinas; detectada a um ângulo $2\theta = 22,5^\circ$); I_{AM} é a intensidade de difração registrada a um ângulo $2\theta = 18^\circ$ (reflexão atribuída às zonas amorfas).

A variação do tamanho dos cristalitos de celulose foi avaliada usando a equação de Scherrer, equação 2.

$$L_{h,k,l} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Onde: $L_{h,k,l}$ é o tamanho do cristalito (nm), K é a constante de Scherrer (0,84 para a celulose) (ABBOT e BISMARCK, 2010; HE et al., 2008; GÜMÜSKAYA et al., 2003), λ é comprimento de onda de raios-X, θ é o ângulo de difração correspondente ao plano cristalino (002) e β é a largura à meia altura do ângulo do pico (002) do plano do cristal. Para eliminar possíveis erros advindos do equipamento utilizou-se a equação 3 de correção do β (REVOL et al., 1987).

$$\beta_{real} = \beta_{exp} - \beta_{inst} \quad (3)$$

Onde: β_{real} é a largura a meia altura corrigida, β_{exp} é a largura a meia altura medida obtida pelo ajuste de curva com função Lorentziana pelo MicrocalTM OriginTM e β_{inst} é a largura a meia altura do padrão de silício.

1.3.4.7 Grau de polimerização (GP)

O GP dos nanocristais de celulose foi determinado a partir da norma ABNT NBR 7730 pelos valores de viscosidade intrínseca determinados em cuproetilenodiamina (CUEN) com um viscosímetro Ostwald. Viscosidade intrínseca foi determinada pela equação 4 (LEE et al., 2009).

$$\eta_{int} = \sqrt{(2 \cdot (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})) / 0,005} \quad (4)$$

Onde, η_{int} é a viscosidade intrínseca da solução, η_{rel} é a viscosidade relativa calculada utilizando a equação $\eta_{rel} = t_{solução}/t_{solvente}$, η_{sp} é a viscosidade específica ($\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$) e 0,005 é a concentração das amostras de nanocristais de celulose. Todos os experimentos foram realizados a 25°C e em triplicata.

O grau de polimerização foi determinado pela equação 5.

$$GP = 10^{\frac{\log(0,75 \cdot \eta_{int})}{0,905}} \quad (5)$$

1.3.4.8 Determinação do grau de substituição (GS)

O grau de substituição dos nanocristais modificados CWAM, CWAS e CWAF foi determinado por titulação de retorno, 0,1 g de cada um dos derivados de celulose sintetizados, foi disperso em 100 mL de solução padronizada de NaOH ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), sob agitação a 50°C por 45 min, em seguida filtrou-se e titulou-se alíquotas de 25 mL do sobrenadante com uma solução padronizada de HCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) fazendo-se o controle de pH a cada volume de HCl adicionado com o auxílio de um pHmetro. Através da primeira derivada da curva de titulação obtiveram-se os pontos de inflexão utilizados para os cálculos do GS.

A quantidade de funções ácido carboxílico (n_{COOH}) foi obtida por meio da equação 6.

$$n_{\text{COOH}} = \frac{(C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} - 4 \times C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}})}{2} \quad (6)$$

Onde: C_{NaOH} é a concentração da solução de NaOH (mol L^{-1}), C_{HCl} a concentração da solução de HCl (mol L^{-1}), V_{NaOH} o volume de solução de NaOH (L), V_{HCl} o volume de solução de HCl (L) gasto na titulação, e 4 é a razão entre o volume total da solução (pois foram usadas alíquotas de 25 mL). As reações de hidrólise de ésteres são bem conhecidas na literatura (FILHO et al., 2009), assim, considerou-se a hidrólise dos materiais e com isso a divisão por 2.

O grau de substituição (GS) foi calculado pela equação 7.

$$\text{GS} = \frac{162 \times n_{\text{COOH}}}{m - Y \times n_{\text{COOH}}} \quad (7)$$

Onde: 162 g mol^{-1} é a massa molar de uma unidade anidroglicano, Y é 98 g mol^{-1} para o CWAM; 100 g mol^{-1} para o CWAS e 148 g mol^{-1} para o CWAF sendo estes os aumentos líquidos das massas para uma unidade anidroglicano para cada anidrido substituído, m é a massa da amostra analisada, e n_{COOH} é a quantidade de funções ácido carboxílico calculada a partir da equação 6.

A determinação do teor de grupos acetil no acetato de celulose (CWAA) foi feita segundo a norma ASTM D871-96 (ASTM INTERNATIONAL, 2004) como descrito a seguir. Foram pesados em erlenmeyer exatamente 0,5 g de CWAA seco em estufa por 2 horas a 105°C , em seguida adicionou-se 20 mL de solução etanol/água (75% v/v). Os frascos foram tampados e aquecidos por 30 minutos a 60°C , em seguida, adicionou-se 20 mL de solução de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) previamente padronizada. O meio reacional foi aquecido novamente por 15 minutos a 60°C e em seguida deixado reagir por 72 horas à temperatura ambiente. O excesso de NaOH foi titulado com solução padronizada de HCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) utilizando fenolftaleína como indicador. Adicionou-se um excesso de cerca de 1 mL de HCl e deixou-se em repouso por várias horas. Titulou-se o pequeno excesso de HCl com NaOH e fenolftaleína. Realizou-se o procedimento completo para o ensaio de um branco, incluindo a titulação de retorno.

A porcentagem de grupos acetil foi calculada usando a equação 8.

$$\% \text{ Acetil} = \frac{[(D - C) N_a + (A - B) N_b] \times 4,305}{m} \quad (8)$$

Onde: A é o volume de NaOH (mL) necessário para a titulação da amostra; B é o volume de NaOH (mL) necessário para a titulação do branco; N_b é a concentração da solução de NaOH; C é o volume de HCl (mL) necessário para a titulação da amostra; D é o volume de HCl (mL) necessário para a titulação do branco; N_a é a concentração da solução de HCl; m é a massa utilizada.

Utilizando a equação 9 determinou-se o grau de substituição (GS) do CWAA.

$$GS = \frac{162 \times \% \text{ Acetil}}{4300 - (42 \times \% \text{ Acetil})} \quad (9)$$

Onde: 162 g mol^{-1} é a massa molar de uma unidade anidroglicano, 4300 é a massa molar do acetil substituído multiplicado por 100, 42 g mol^{-1} é a massa do acetil menos 1 e porcentagem de acetil é a quantidade de funções acetil calculada a partir da equação 8.

1.3.4.9 Estabilidade das dispersões dos nanocristais

Para avaliar a estabilidade das dispersões dos nanocristais e nanocristais modificados preparou-se uma solução 0,5% m/v dos materiais em diferentes solventes como água, etanol, acetona, acetato de etila e tolueno, as amostras foram submetidas ao sonicador de banho Odontobras modelo Ultrasonic 1440D por sonicação por 30 minutos. Imediatamente após a sonicação as amostras foram fotografadas em diferentes tempos.

1.4 Resultados e Discussões

1.4.1 Caracterização dos nanocristais de celulose

1.4.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens de TEM e AFM dos CW são mostradas na Figura 1.11 e Figura 1.12.

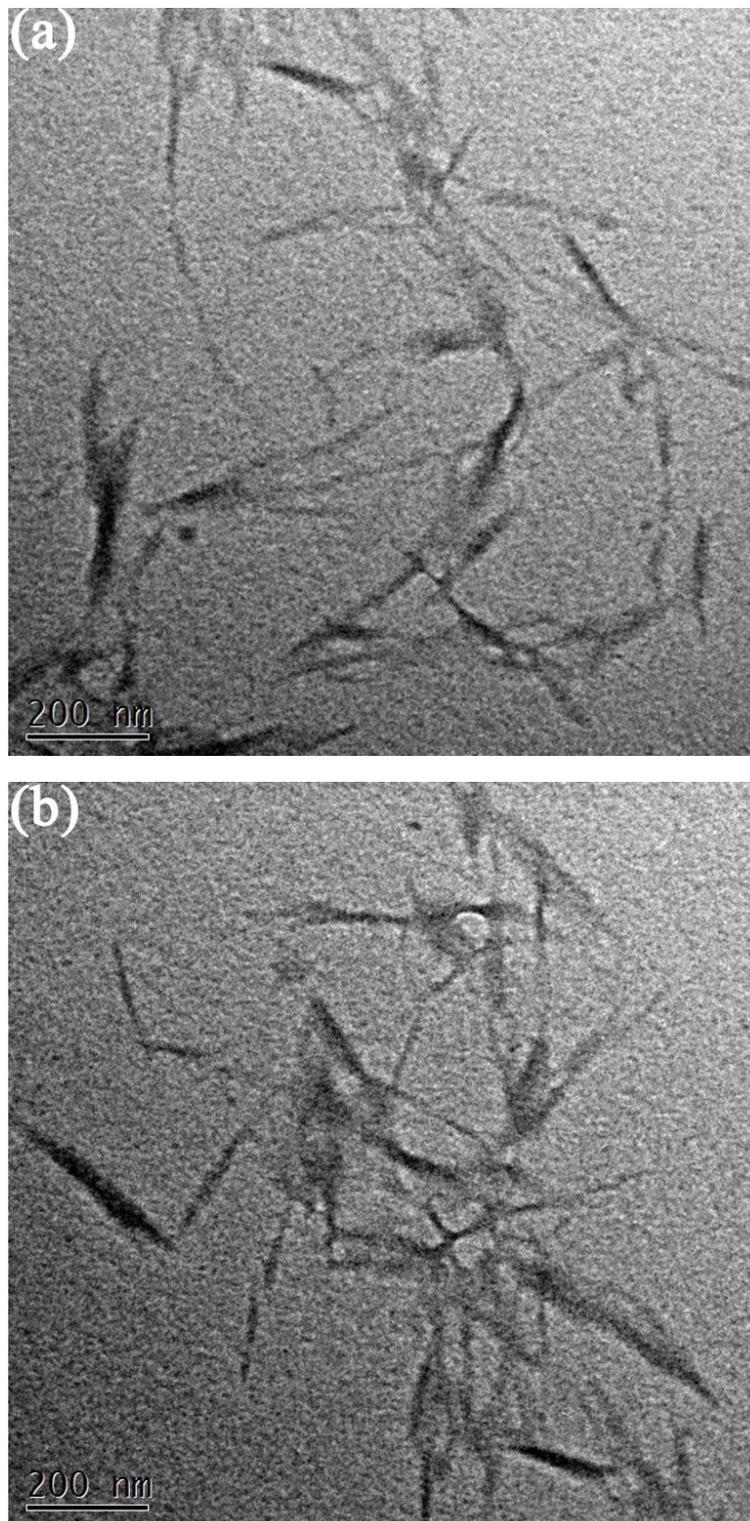


Figura 1.11. Imagens (a) e (b) de microscopia eletrônica de transmissão para os CW com escala de 200 nm.

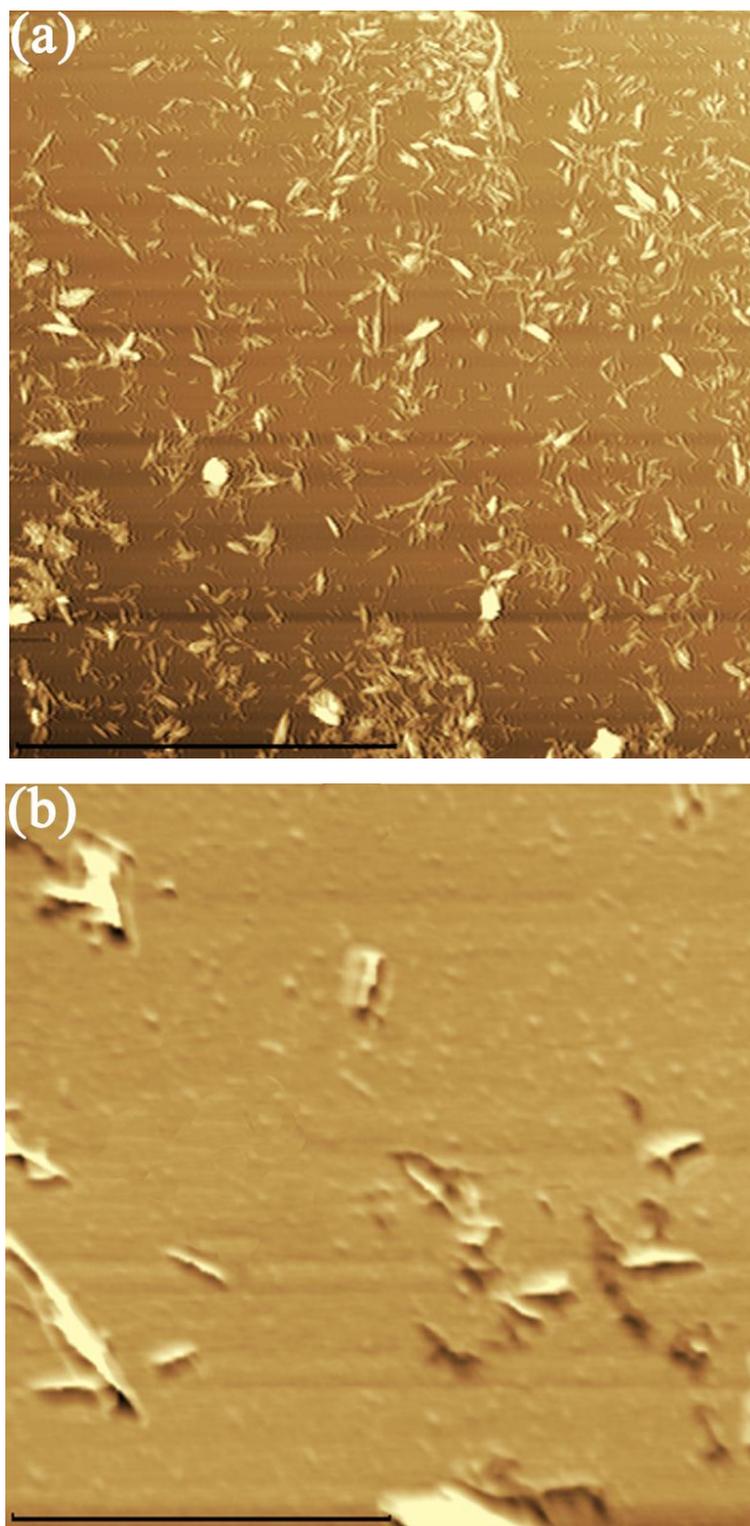


Figura 1.12. Imagens de microscopia de força atômica para os CW com escala de 5 μm para (a) e 500 nm para (b).

As imagens de TEM (Figura 1.11) e AFM (Figura 1.12) obtidas a partir das suspensões diluídas de CW mostram os nanocristais individuais e alguns agregados. Apesar da sonicação o aparecimento de agregados das suspensões é esperado, devido à alta área específica (DE

MESQUITA et al., 2010), as pontes de hidrogênio e atrações de Van der Waals entre os nanocristais de celulose (DE MESQUITA et al., 2010; WINTER et al., 2010).

Estes agregados podem existir mesmo em suspensão, mas quando o meio de dispersão é removido durante a secagem como acontece no caso da preparação da amostra de TEM e AFM, agregados de cristais capilares podem ser ainda mais numerosos do que as hastes individuais (DE MESQUITA et al., 2010), uma vez que a hidrólise utilizando ácido clorídrico gera nanocristais livres de cargas superficiais com baixa estabilidade coloidal, que agregam facilmente. Na hidrólise com ácido clorídrico não ocorre à inserção de grupos iônicos na estrutura dos nanocristais, diferente da hidrólise realizada com ácido sulfúrico que gera nanocristais com grupos sulfatos (SO_4^{2-}) na superfície que facilitam a dispersão. Apesar da utilização de ácido clorídrico na hidrólise gerar materiais com baixa estabilidade coloidal que agregam com facilidade, há a vantagem da obtenção de uma superfície neutra e favorável à modificação superficial, comparada aos métodos de hidrólise que utilizam ácido sulfúrico que geram materiais com cargas (grupos sulfatos) na superfície.

A partir das imagens de TEM (Figura 1.12), os valores médios do comprimento (L) e o diâmetro (D) dos CW isolados foram determinados como sendo 200 ± 45 nm e 23 ± 7 nm, respectivamente, dando uma razão de aspecto (L/D, onde L é o comprimento e D é o diâmetro) (L/D) de cerca 9 ± 3 . Valores estes compatíveis com os encontrados por Li et al. (2009) que obtiveram nanocristais de celulose com um valor de L/D de 16,7, obtidos a partir do algodão hidrolisado com ácido sulfúrico 30% a 60°C e agitação durante 6 horas; e os valores encontrados por De Figueirêdo et al. (2012), que obtiveram nanocristais de celulose com um valor de L/D de 11 ± 7 , obtidos a partir do algodão hidrolisado com ácido sulfúrico $6,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 45°C e agitação durante 75 min.

1.4.1.2 Grau de polimerização (GP)

O valor do GP para as cadeias de celulose de algodão são muito elevados com valores variando até 13000 como afirmam alguns autores (DE MELO et al., 2009; EICHHORN et al., 2010; SATYAMURTHY et al., 2011; FLEMING et al., 2001). Para o algodão utilizado foram obtidos valores de $\text{GP} = 1107$, já para os nanocristais de celulose obtidos pela hidrólise com ácido clorídrico obteve-se um $\text{GP} = 123$. A diminuição no GP comprova a eficiência da hidrólise, onde as cadeias de celulose podem ser quantitativamente decomposta em unidades D-glucose (KIM e KUGA, 2001) ocorrendo assim a diminuição do tamanho das cadeias de celulose.

1.4.1.3 Determinação do grau de substituição (GS)

A determinação do grau de substituição foi realizada pela titulação dos nanocristais modificados e os resultados dos graus de substituição são apresentados na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 Determinação do grau de substituição dos nanocristais de celulose modificados.

Nanocristais de celulose modificados	mmol g⁻¹ de funções COOH	Grau de substituição (GS)
CWAM	4,44 ± 0,06	1,28 ± 0,03
CWAS	4,18 ± 0,05	1,15 ± 0,01
CWAF	3,61 ± 0,09	1,25 ± 0,06

Nanocristais de celulose modificados	mmol g⁻¹ de funções acetato	Grau de substituição (GS)
CWAA	1,95 ± 0,10	0,35 ± 0,05

A reação dos nanocristais de celulose com os anidridos produzindo polissacarídeos quimicamente modificados mostrou um satisfatório grau de incorporação, devido à síntese dos nanocristais modificados ser realizada em meio heterogêneo, onde não há a presença de solventes para dissolver os nanocristais de celulose, ocorrendo somente a dispersão dos nanocristais nos anidridos fundidos, gerando assim uma superfície de nanocristais de celulose recoberta por modificações. Para as modificações realizadas com anidrido acético o grau de incorporação obtido é baixo, devido à reação de modificação não ter sido realizada com o uso de catalisadores da reação, gerando nanocristais modificados pouco substituídos. Para os nanocristais modificados com anidrido acético o grau de substituição é um parâmetro de extrema importância, pois afeta a cristalinidade do polímero ao qual possa vir a ser incorporado (PANICHI et al., 2006), o potencial de biodegradabilidade e a solubilidade em diferentes solventes, entre outras propriedades (CERQUEIRA et al., 2010). Desta forma, buscou-se um material com pouca substituição para manter os padrões de dispersibilidade (GS > 1,0 gera CWAA que tende a ser solúvel em diversos solventes orgânicos) e cristalinidade como nos demais nanocristais modificados.

1.4.1.4 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR- ATR)

Os espectros de infravermelho dos nanocristais e dos nanocristais modificados são mostrados nas Figuras 1.13 a 1.17.

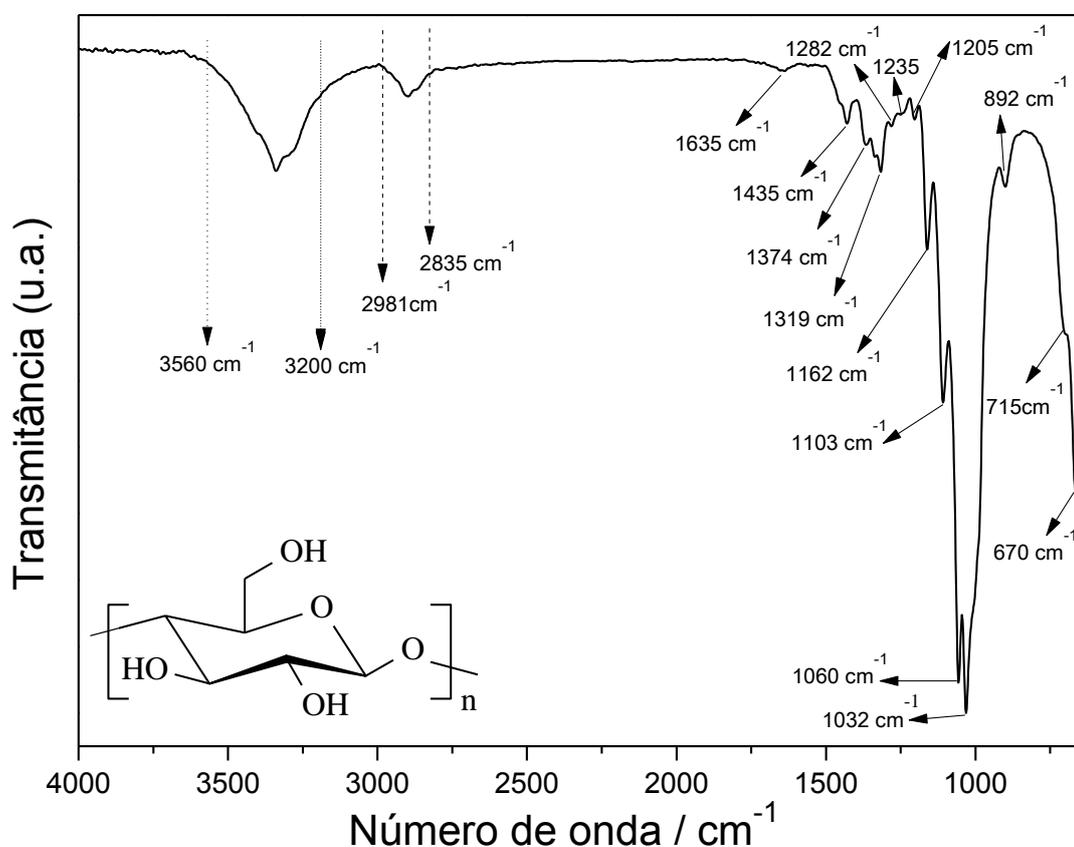


Figura 1.13. Espectro de FTIR-ATR para os CW.

Na Figura 1.13 é mostrado o FTIR-ATR dos nanocristais de celulose. A Tabela 1.3 evidencia os principais números de onda dos picos e bandas presentes no espectro de acordo com a literatura (ABBOT e BISMARCK, 2010; FOLLAIN et al., 2010; CHEN et al., 2011; SCHWANNINGER et al., 2004; LEUNG et al., 2011; SUN et al., 2004).

Tabela 1.3. Atribuições do número de onda das bandas do espectro de FTIR-ATR dos nanocristais de celulose (Figura 1.13) e suas respectivas atribuições.

Banda e número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3560	$\delta(\text{OH})$ de água adsorvida fracamente ligada
3460 - 3412	$\nu(\text{O-H})$
3455 - 3410	$\text{O}(2)\text{H}\dots\text{O}(6)$ intermolecular na celulose
3375 - 3340	$\text{O}(3)\text{H}\dots\text{O}(5)$ intermolecular na celulose
3310 - 3230	$\text{O}(6)\text{H}\dots\text{O}(3)$ intermolecular na celulose
3400 - 3200	Vibração de valência do hidrogênio ligado ao grupo O-H
2981 - 2835	Vibração de valência assimétrica do grupo CH_2 e CH_2OH para o C6
1635	$\delta(\text{OH})$ de água adsorvida
1435	$\delta(\text{C-O-H})$
1430	$\delta(\text{C-O-H})$ de álcoois no plano
~1374	$\delta(\text{C-H})$ por vibração
1365 - 1335	$\delta(\text{C-OH})$ no plano
1319	$\delta(\text{CH}_2)$ ("rocking")
~1282	$\delta(\text{C-H})$
~1235	$\delta(\text{OH})$ no plano, também COOH
~1205	$\delta(\text{OH})$ no plano
1162	(C-O-C) vibração de valência assimétrica
1120 - 1103	$\nu(\text{C-C})$ e $\nu(\text{C-O})$ assimétrico do anel pirano
1060 - 1015	Vibração de valência C-O da ligação C3-O3H
~1035	$\delta(\text{C-H})$ aromática no plano, $\delta(\text{C-O})$ de álcoois primários.
930 - 925	Vibrações do anel pirano
~892	Grupos carbonos anoméricos e deformação $\delta(\text{C1-H})$
715	$\delta(\text{CH}_2)$ na celulose I_β
670	$\delta(\text{C-OH})$ fora do plano

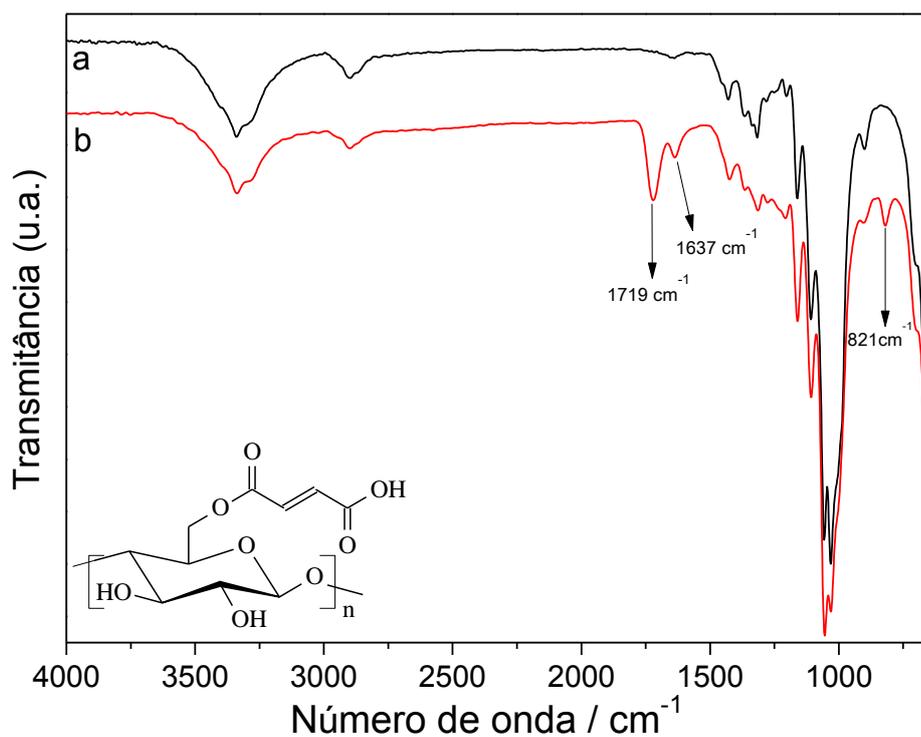


Figura 1.14. Espectro de FTIR-ATR para os CW (a) e CWAM (b).

Na Figura 1.14 é mostrado o espectro de FTIR-ATR para o CWAM. A banda em 1719 cm^{-1} é atribuída à superposição dos sinais da carbonila de éster e de ácido carboxílico que se apresentam na mesma região do espectro (CLEMONS et al., 1992; NISHINO et al., 2004). A banda em 1637 cm^{-1} é atribuída a $\nu(\alpha,\beta\text{ C=C})$ (DE MELO et al., 2009; CHANG e CHANG, 2001) e em 1235 cm^{-1} a $\nu(\text{CO-OH})$ (DE MELO et al., 2009). O aparecimento de uma nova banda em 821 cm^{-1} é atribuído à deformação fora do plano para os grupos carboxila (GURGEL et al., 2008). A ausência de banda em 1850 e 1780 cm^{-1} referente à deformação axial da carbonila do anidrido confirma que o produto não apresenta anidrido malêico que não reagiu (DE MELO et al., 2009).

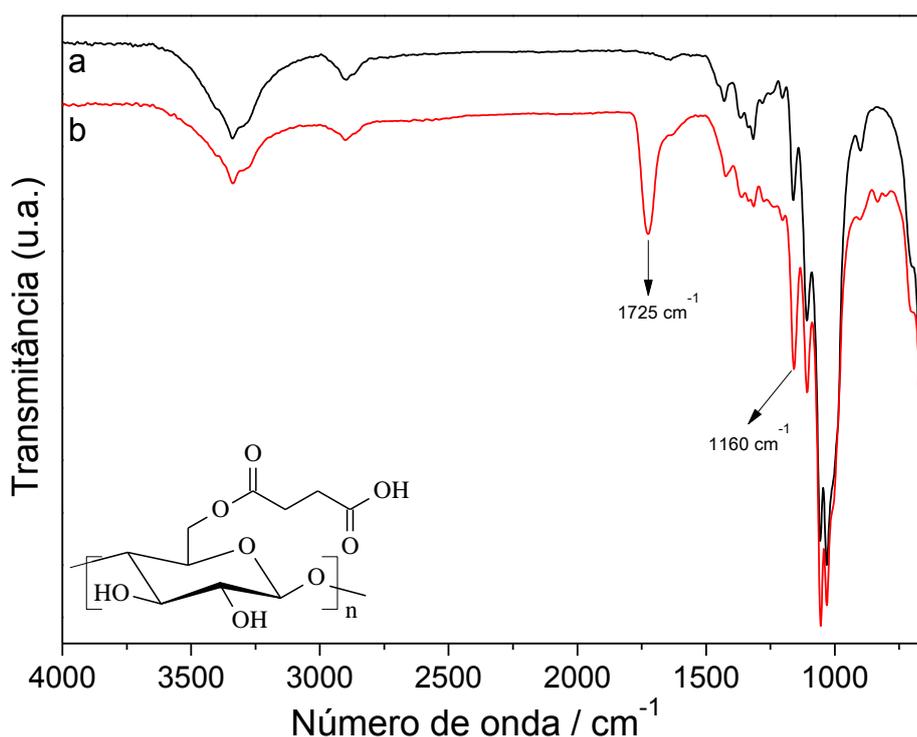


Figura 1.15. Espectro de FTIR-ATR para os CW (a) e CWAS (b).

A Figura 1.15 mostra o espectro de FTIR-ATR para o CWAS. O aparecimento da banda em $1740\text{-}1725\text{ cm}^{-1}$ é relativa à superposição dos sinais da carbonila de éster e de ácido carboxílico que se apresentam na mesma região do espectro (CLEMONS et al., 1992; CHANG e CHANG, 2001), o aumento da intensidade da banda em 1425 cm^{-1} é devido ao acoplamento $\nu(\text{C=O})$ e $\delta(\text{O-H})$ (DE MELO et al., 2009; CHANG e CHANG, 2001; CORTI et al., 2004). O aumento da banda em 1160 cm^{-1} corresponde aos estiramentos $\nu(\text{C=O})$ e $\nu(\text{O=C-O-R})$ de ésteres. A purificação do material foi bem sucedida, o que pode ser comprovada pela ausência da banda em $1860\text{-}1790\text{ cm}^{-1}$ referente à deformação axial da carbonila do anidrido que não reagiu (DE MELO et al., 2009).

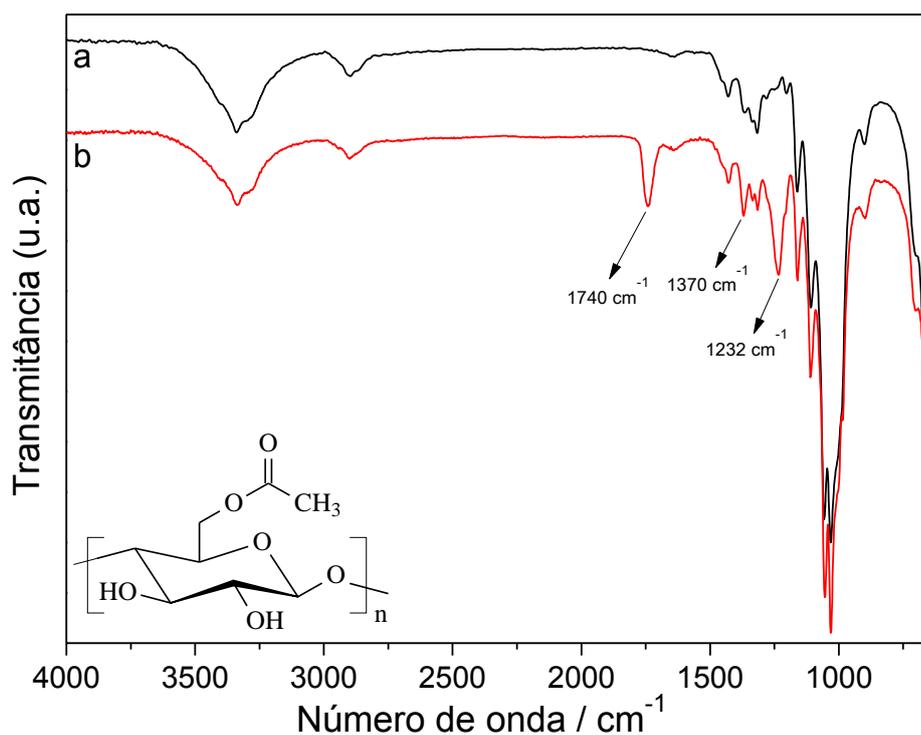


Figura 1.16. Espectro de FTIR-ATR para os CW (a) e CWAA (b).

A Figura 1.16 mostra o espectro de FTIR-ATR para os CWAA. A banda em 1740 cm⁻¹ é referente à carbonila de éster $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1232 cm⁻¹ da $\nu(\text{C}-\text{O})$ de acetato (CLEMONS et al., 1992; ÇETIN et al., 2009), e em 1370 cm⁻¹ do grupo $\delta(-\text{C}-\text{CH}_3)$ (FAN et al., 2010; NENG et al., 2007; LIN et al., 2011).

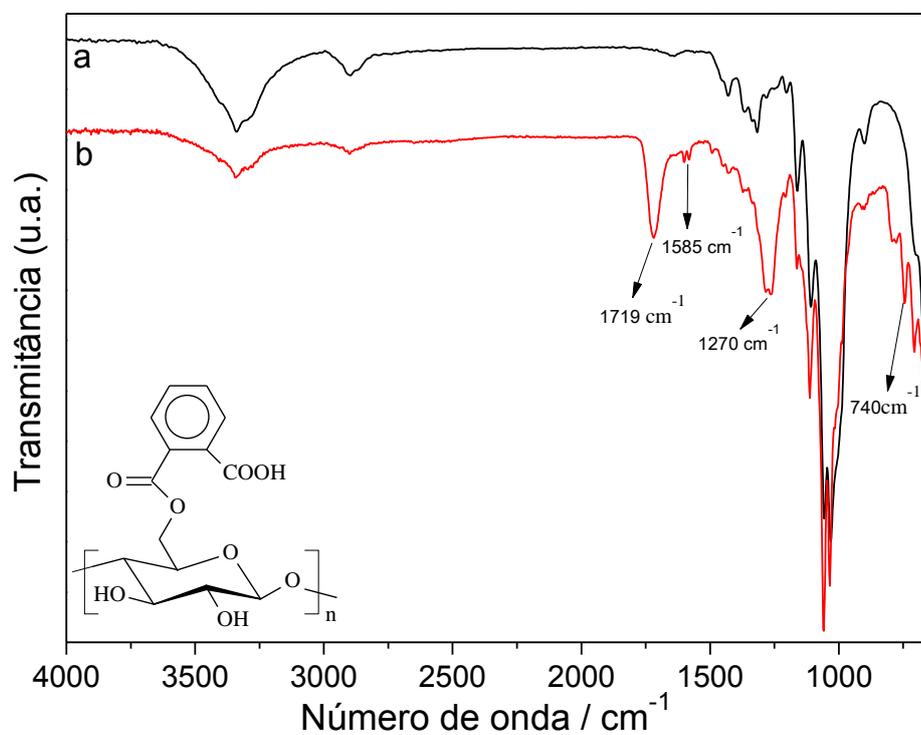


Figura 1.17. Espectro de FTIR-ATR para os CW (a) e CWAF (b).

A Figura 1.17 mostra o espectro de FTIR-ATR para o CWAF. O aparecimento da banda alargada em 1719 cm^{-1} é referente às vibrações de ésteres $\nu(\text{C}=\text{O})$ sobreposto a $\nu(\text{C}=\text{O})$ do ácido. A banda centrada em 1270 cm^{-1} corresponde a $\nu(\text{C}-\text{O})$ para o éster aromático e ácido carboxílico (DE MELO et al., 2010). A ausência de banda em 1800 e 1850 cm^{-1} confirma que o produto não apresenta anidrido ftálico que não reagiu (DE MELO et al., 2010). A banda em 1585 cm^{-1} é referente à $\nu(\text{C}=\text{C})$, e em 1450 cm^{-1} de $\delta(\text{C}-\text{H})$ do anel aromático. As bandas em 780 cm^{-1} e 740 cm^{-1} são referentes às vibrações das ligações C-H (fora do plano) de grupos aromáticos.

A análise dos espectros de FTIR-ATR para os nanocristais modificados discutidos anteriormente (Figura 1.14 a 1.17) mostraram que houve a incorporação dos anidridos aos nanocristais de celulose principalmente pelo aparecimento das bandas características de carbonila de éster e de ácido carboxílico presentes nos nanocristais modificados.

1.4.1.5 Ressonância magnética nuclear de carbono (RMN)

Os espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido para os nanocristais e nanocristais modificados são mostrados nas Figuras 1.18 a 1.22.

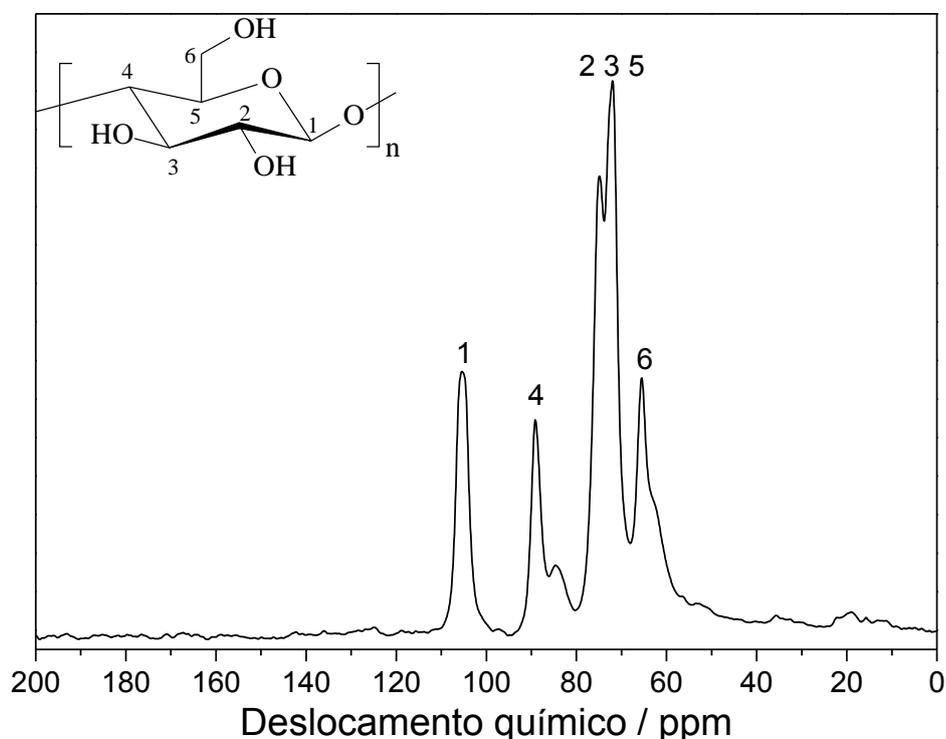


Figura 1.18. Espectro RMN ^{13}C CP/MAS para CW.

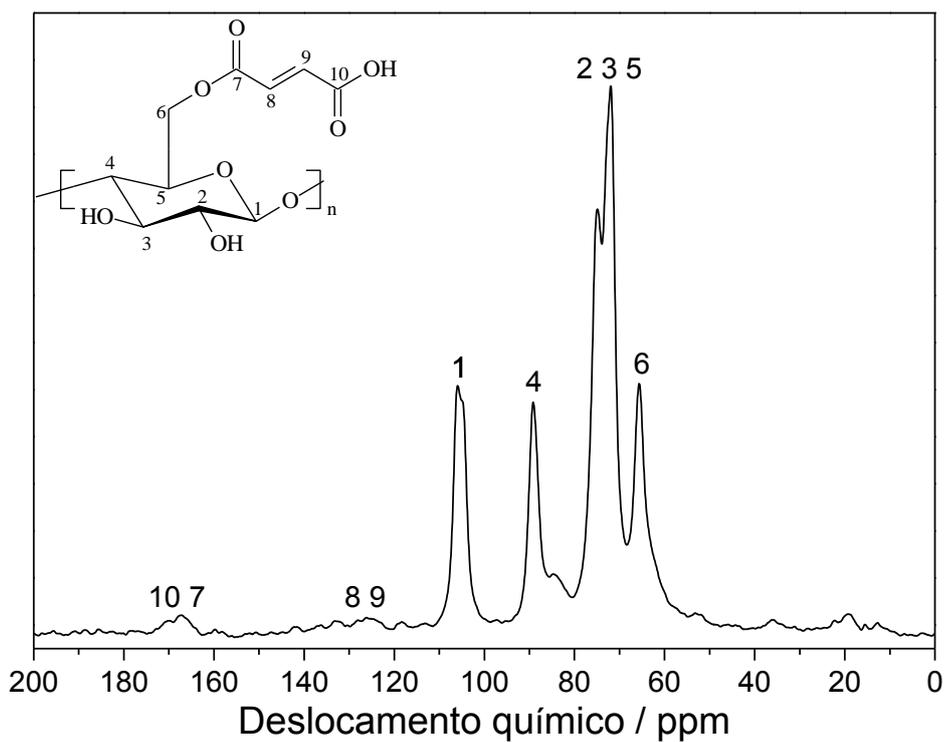


Figura 1.19. Espectro RMN ^{13}C CP/MAS para CWAM.

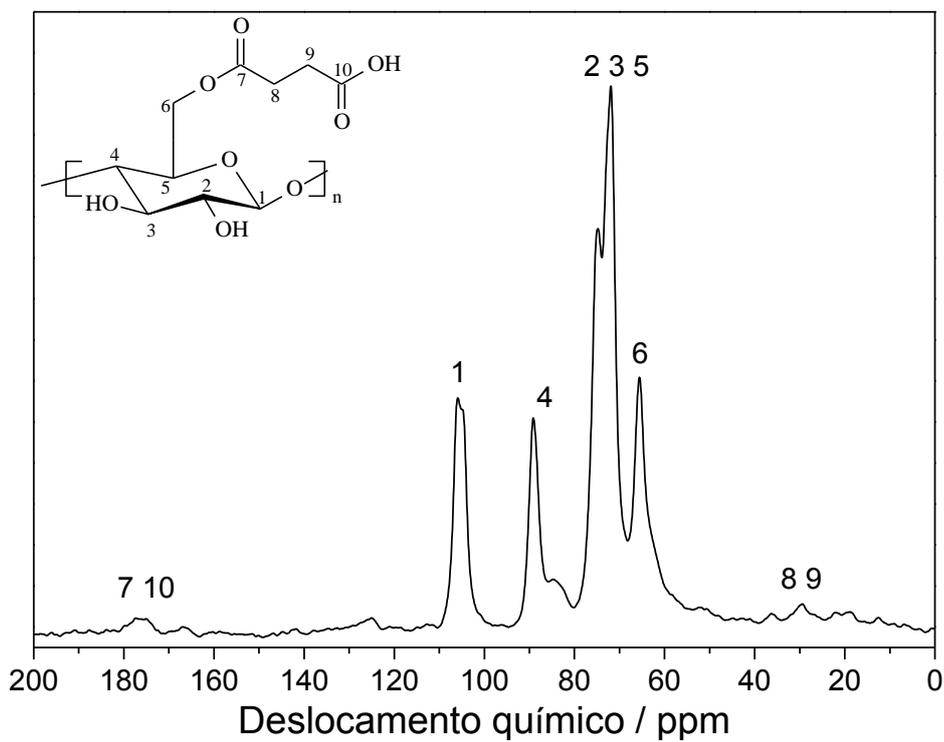


Figura 1.20. Espectro RMN ^{13}C CP/MAS para CWAS.

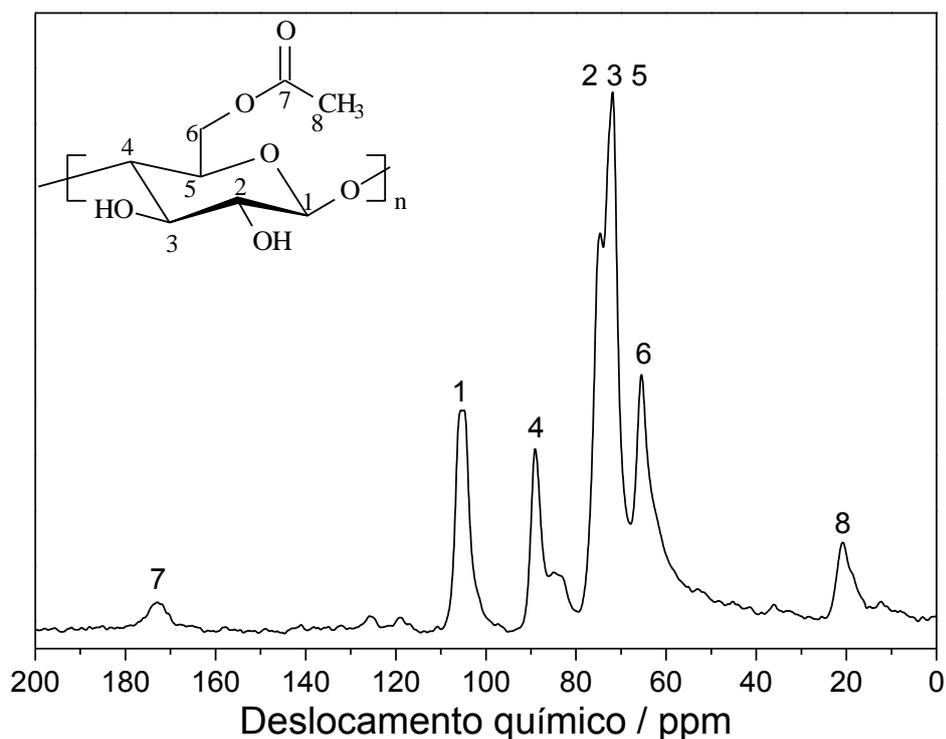


Figura 1.21. Espectro RMN ^{13}C CP/MAS para CWAA.

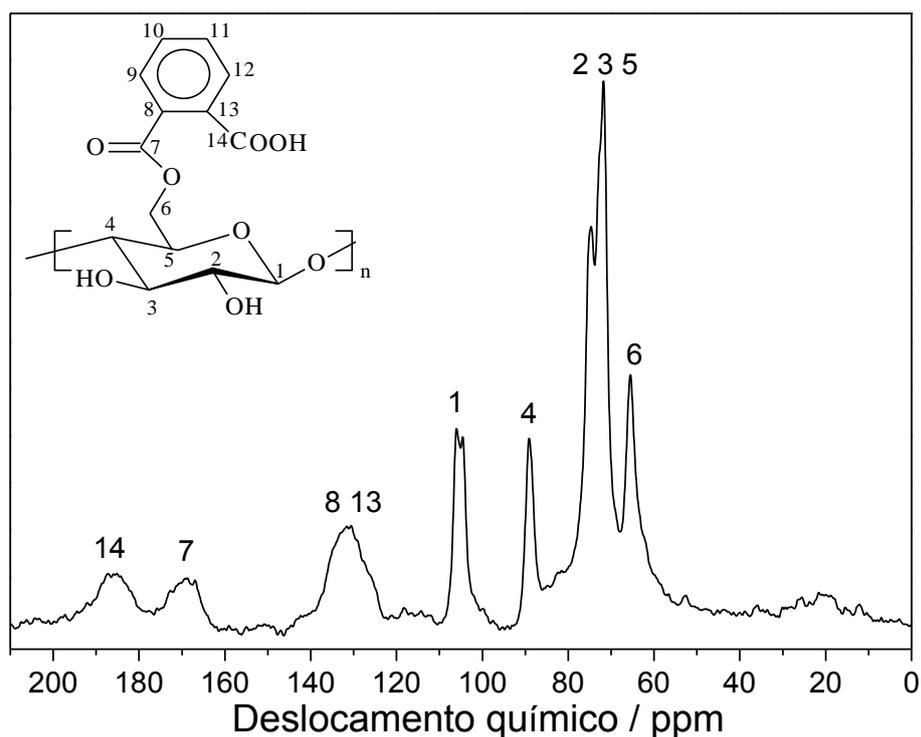


Figura 1.22. Espectro RMN ^{13}C CP/MAS para CWAF.

A partir dos espectros de RMN ^{13}C mostrados na Figura 1.18 pode-se investigar a mudança na cristalinidade através dos sinais dos carbonos 6 e 4. A intensidade relativa à banda em 65 ppm é atribuída ao C6 na fase cristalina e o ombro em 61,2 ppm é relativo ao C6 na fase amorfa (DE MELO et al, 2009; CHANG e CHANG, 2001). O ombro em 61,2 ppm é nítido no espectro dos

nanocristais não modificados (Figura 1.18), enquanto que nos espectros obtidos para os nanocristais modificados com os anidridos é possível verificar que a intensidade do ombro em 61,2 diminui (Figura 1.18 a 1.22), revelando que as esterificações ocorrem principalmente nos C6 amorfos. O sinal em 89 ppm é referente a uma região de C4 em fase cristalina enquanto o sinal em 83 ppm é referente ao C4 na fase amorfa. Assim como observado para C6, o sinal de C4 na fase amorfa tem sua intensidade reduzida pela modificação com os anidridos, o que também corrobora para uma reatividade maior da reação de modificação nas fases amorfas e superficiais das estruturas dos biopolímeros. A região entre 69 a 75 ppm refere-se aos carbonos C2, C3 e C5 e o sinal em 105 ppm refere-se ao C1.

Na Figura 1.19 é mostrado o espectro do CWAM. O sinal em 166 ppm está relacionado aos grupos carbonila e éster dos C7 e C10 e os sinais na região entre 125 e 132 ppm são relacionados aos α,β -insaturados C9 e C8. A Figura 1.20 mostra o espectro do CWAS. O sinal alargado em 174 ppm está relacionado aos grupos carbonila e éster dos C7 e C10 e o sinal em 29 ppm é relacionado ao (CH₂) dos C9 e C8. A Figura 1.21 mostra o espectro do CWAA. O sinal em 172 ppm está relacionado ao grupo éster do C7 e o sinal alargado em 20,6 ppm está relacionado ao grupo metila do C8. A Figura 1.22 mostra o espectro do CWAF. Os sinais em 184 e 173 ppm correspondem aos C14 dos grupos carbonila e C7 de éster, respectivamente, na região entre 124 e 137 ppm encontram os sinais correspondentes aos carbonos do anel aromático.

As análises dos espectros de RMN ¹³C (Figura 1.18 a 1.22) confirmam que houve a incorporação dos anidridos aos nanocristais de celulose devido ao aparecimento dos sinais característicos dos carbonos referentes aos anidridos incorporados aos nanocristais.

1.4.1.6 Difratometria de raios-X (DRX)

A caracterização dos nanocristais de celulose por DRX foi realizada com o intuito de determinar as orientações dos planos cristalográficos e a variação da cristalinidade dos biopolímeros sintetizados. Os difratogramas dos nanocristais de celulose e nanocristais de celulose modificados com os anidridos são mostrados na Figura 1.23. A Tabela 1.4 mostra o índice de cristalinidade e o tamanho do cristalito aplicando a equação de Scherrer, equação 2.

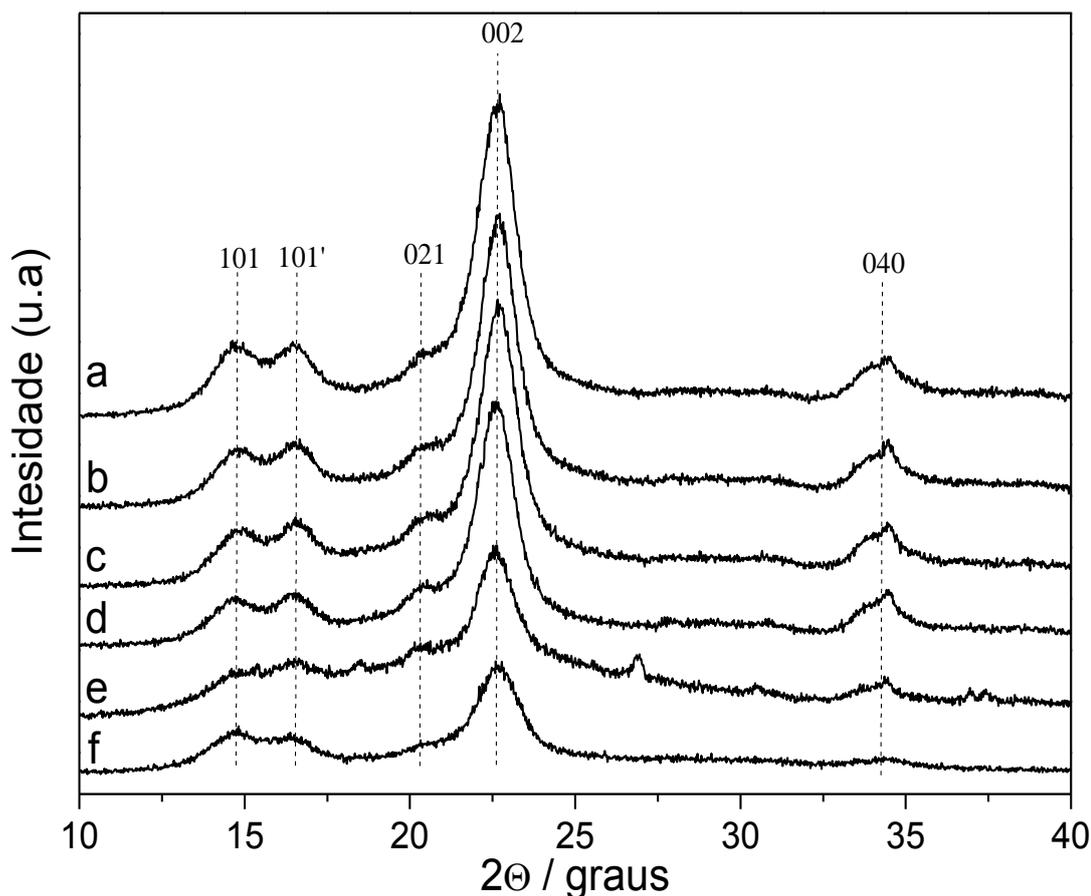


Figura 1.23. Difratogramas de raios-X para CW (a), CWAM (b), CWAS (c), CWAA (d), CWAF (e) e algodão (f).

Pode ser observada na Figura 1.23a, a presença dos picos referentes aos planos cristalográficos para os CW nos seguintes ângulos de Bragg em 2θ : $14,8^\circ$ (plano 101), $16,5^\circ$ (plano 101'), $20,4^\circ$ (plano 021), $22,6^\circ$ (plano 002) e $34,1^\circ$ (plano 040), típicos da forma cristalina da celulose I, sendo a reflexão no plano 002 a mais intensa em todas as amostras. Estes picos característicos aparecem também nos padrões de difração de raios-X dos nanocristais modificados Figura 1.23b, 1.23c, 1.23d e 1.23e, revelando que a reação de esterificação não altera a principal forma cristalina da celulose. Para os CWAF na Figura 1.23e o difratograma mostra alguns novos picos em 2θ : $18,4^\circ$; $26,8^\circ$ e $30,6^\circ$ esses novos planos nos cristais podem ser atribuídos a formação de uma superestrutura formada durante a síntese do material. A nova fase pode ter sido favorecida devido à presença do anel aromático na molécula do modificador.

Tabela 1.4. Valores de cristalinidade (%I_{cr}) e tamanho do cristalito (L).

Amostra	%I _{cr}	L ₀₀₂ (nm)	L ₁₀₁ (nm)	L _{101'} (nm)
Algodão	80,0	5,3	5,0	4,2
CW	90,3	6,1	6,7	4,9
CWAM	88,8	6,0	6,7	4,9
CWAS	88,1	6,0	6,6	4,7
CWAA	87,4	6,0	5,0	4,5
CWAF	73,8	5,8	3,1	4,0

Os valores de cristalinidade apresentados na Tabela 1.4 confirmam que o tratamento de hidrólise ácida aumenta o grau de cristalinidade das fibras de algodão de 80% para 90,3% após a obtenção dos CW, devido ao ataque ácido ser preferencial as regiões amorfas presentes na celulose, o que aumenta o teor de domínios cristalinos nos nanocristais obtidos. Enquanto isso, o grau de cristalinidade dos CWAM, CWAS e CWAA apresentaram uma pequena diminuição de cristalinidade em relação ao CW indicando a desorganização das cadeias externas e a diminuição do tamanho dos cristalitos (LEPPÄNEN et al., 2009; GARVEY et al., 2005). Já para os nanocristais de celulose modificados com CWAF a diminuição no valor de cristalinidade (73,8%) em relação ao algodão (80%), pode ter sido favorecida devido à síntese ocorrer em meio heterogêneo, ou seja, apenas a superfície dos nanocristais expostos à reação deveria ser modificada. No entanto essa redução na cristalinidade indica que a modificação não é apenas restrita a superfície dos nanocristais, mas sim a uma camada superficial a qual passa a ser mais desordenada e com característica amorfa após a modificação com anidrido ftálico. Este fato é devido à presença do anel aromático na molécula do modificador com grupos volumosos e rígidos, reduzindo a densidade de ligações hidrogênio, destruindo parcialmente a estrutura cristalina dos nanocristais de celulose modificados.

O tamanho do cristalito apresentado na Tabela 1.4, obtido a partir da equação de Scherrer para os planos cristalográficos 002, 101 e 101' correspondentes aos planos das redes dos anéis glicosídicos (LEE et al., 2009) ilustrados na Figura 1.24, mostram que há uma diminuição do tamanho do cristalito à medida que a cristalinidade diminui, devido ao fato de que quanto menor o tamanho do cristalito maior a área superficial e, portanto mais cadeias de celulose desordenadas estão presentes no interior do cristalito de celulose (GARVEY et al., 2005). Devido ao tratamento de hidrólise ácida essas regiões desordenadas são removidas e o tamanho do cristalito aumenta. Isto é observado para o tamanho do cristalito do algodão em relação ao CW, já para os nanocristais modificados observa-se uma diminuição do tamanho do cristalito. Provavelmente, devido ao fato das modificações desordenarem algumas regiões do cristalito, diminuindo o índice de cristalinidade.

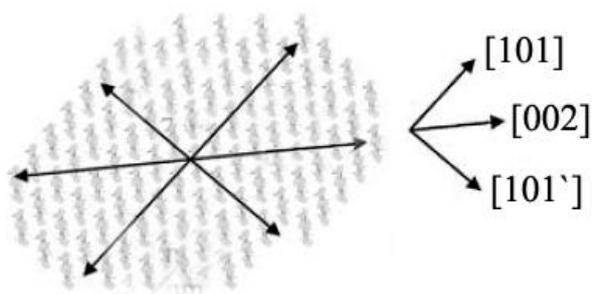


Figura 1.24. Um modelo para a seção transversal dos planos cristalográficos das redes dos anéis glicosídicos da região do cristalito dos nanocristais de celulose.

Fonte: adaptado de Leppänen et al. (2009); Garvey et al. (2005).

1.4.1.7 Análises Termogravimétricas (TGA)

As curvas termogravimétricas e as derivadas das curvas termogravimétricas dos nanocristais de celulose e nanocristais de celulose modificados são mostradas na Figura 1.25 e Figura 1.26. Os valores de perda de massa e a temperatura na qual a taxa de degradação é máxima estão sumarizados na Tabela 1.5.

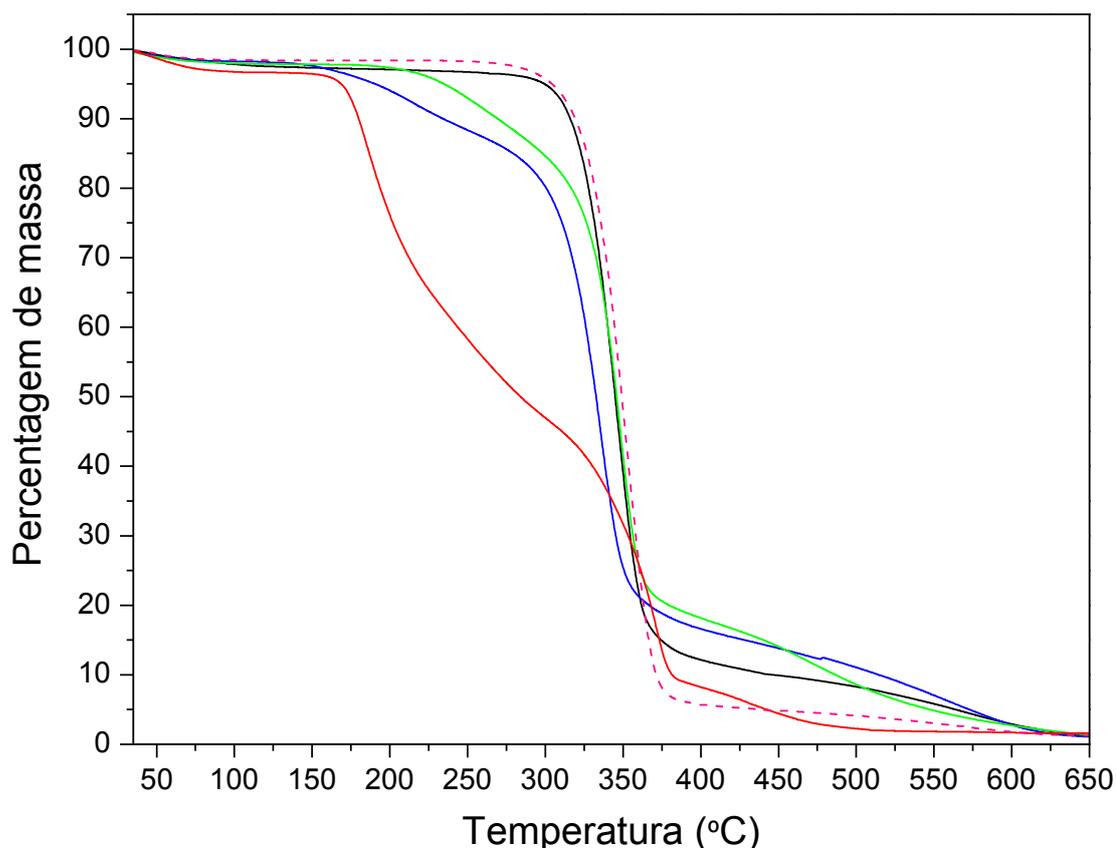


Figura 1.25. Curvas termogravimétricas para CW (—), CWAM (—), CWAS (—), CWAFF (—) e CWAA (- -).

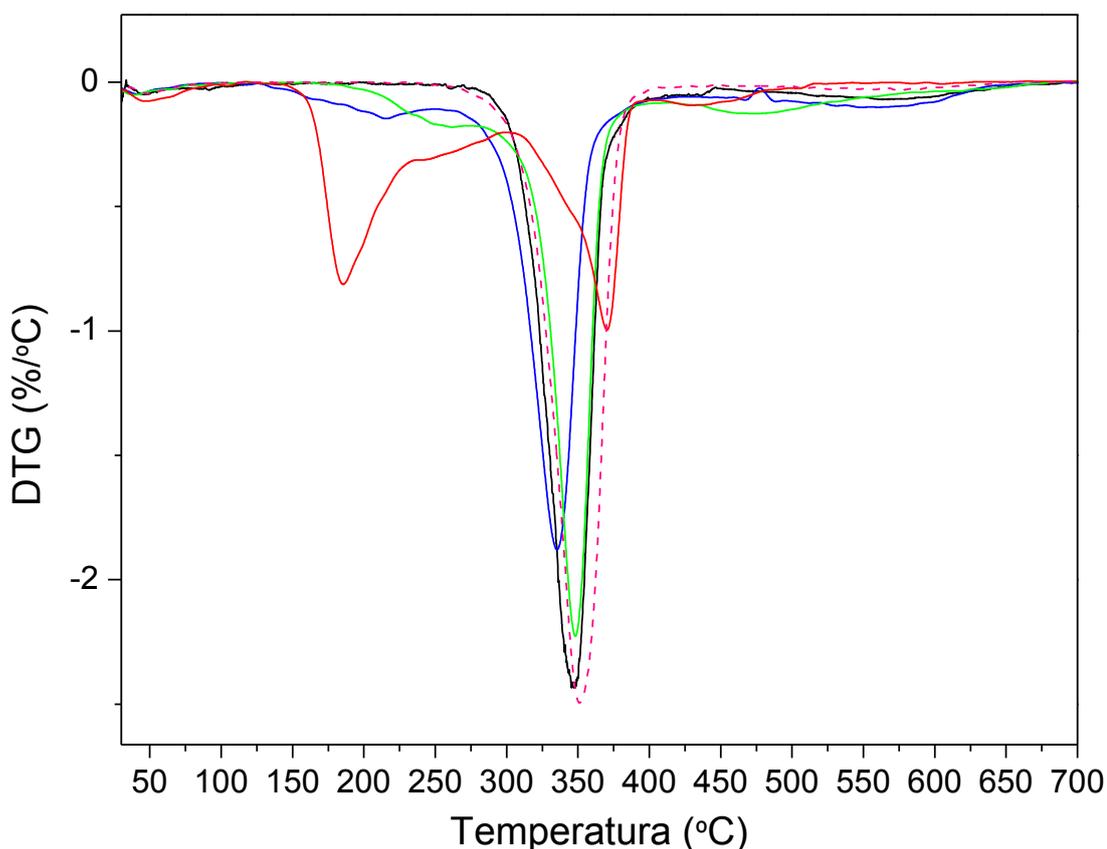


Figura 1.26. Derivadas das curvas termogravimétricas para CW (—), CWAM (—), CWAS (—), CWF (—) e CWAA (—).

Tabela 1.5. Temperatura na qual a taxa de degradação é máxima ($T_{\text{máx}}$) e seus percentuais de perdas de massa (Δm) para o nanocristais de celulose e os nanocristais de celulose modificados.

Material	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Δm (%)
CW	347	55,0
CWAM	335	54,2
CWAS	348	54,6
CWF	185	14,2
CWAA	370	81,6
CWAA	351	54,3

As curvas termogravimétricas (Figura 1.25) com o auxílio das suas derivadas (Figura 1.26) mostram para CW, CWAM, CWAS e CWAA a ocorrência de três eventos de decomposição. Estes eventos incluem a perda de água fisicamente adsorvida na superfície, a condensação das hidroxilas dos carbonos 2 e 3 e também a decomposição da fibra de celulose (DE MELO et al., 2009; DE MELO et al., 2010).

A curva termogravimétrica relativa à CWAF apresenta dois eventos de decomposição. O primeiro em torno de 185°C onde ocorre uma perda de massa de 14,2%, devido à liberação de aromáticos (DE MELO et al., 2010), o segundo evento em torno de 370°C é atribuído à decomposição do material, como ocorre para os demais biopolímeros.

As temperaturas de decomposição dos materiais modificados foram ligeiramente menores que a temperatura na qual os nanocristais se degradam. Esta tendência da temperatura de decomposição decrescente deve-se aos ésteres de celulose serem menos estáveis termicamente do que os nanocristais devido à facilidade da cadeia ligada quebrar durante o processo de aquecimento (DE MELO et al., 2009; LIU et al., 2007; DE MELO et al., 2010).

1.4.1.8 Estabilidade das dispersões dos nanocristais e nanocristais modificados

Na Figura 1.27 pode ser visualizado o efeito de diferentes solventes sobre a estabilidade das dispersões dos nanocristais e nanocristais modificados.

Avaliando a Figura 1.27 observa-se que os CW apresentam menor estabilidade de dispersão nos diferentes solventes em comparação aos nanocristais modificados, devido à forte interação das ligações de hidrogênio entre hidroxilas das cadeias de celulose, o que faz com que os solventes não sejam capazes de romper as pontes de hidrogênio formadas entre os agregados de celulose. Para os CWAM e CWAS após 30 minutos da sonicação a melhor estabilidade é apresentada em água > acetato de etila > acetona > etanol > tolueno. Para os CWAA a estabilidade segue a ordem, acetona = acetato de etila > água > etanol > tolueno. Já para os CWAF a estabilidade segue a seguinte ordem, acetato de etila > água > etanol = acetona > tolueno.

Para todos os nanocristais e nanocristais modificados imediatamente após a sonicação, quando em tolueno um solvente apolar, ocorre à separação de fase e a não dispersão dos materiais. Já para os solventes polares, se observa os melhores resultados de dispersão, devido os grupos hidroxila e os grupos carbonila dos nanocristais modificados terem uma forte afinidade por solventes polares e solventes polares hidroxílicos, que agem como agente de inchamento da celulose (HU e HSIEH, 1996). Dessa forma a distância entre as cadeias celulosídicas (espaços intersticiais) (HU e HSIEH, 1996) aumenta consideravelmente, além de ocorrer à formação de novas pontes de hidrogênio entre os solventes e os nanocristais modificados aumentando assim sua dispersão.



Figura 1.27. Fotografias representativas das suspensões resultantes após sonicação dos nanocristais e nanocristais modificados em diferentes solventes, (A) água, (B) etanol, (C) acetona, (D) acetato de etila e (E) tolueno.

1.5 Conclusões do capítulo I

O processo de hidrólise ácida das fibras de algodão para obtenção dos nanocristais de celulose foi realizado com sucesso, obtendo-se nanocristais de celulose com razão de aspecto (L/D) de cerca 9 ± 3 , apresentando baixo grau de polimerização e alta cristalinidade.

Os graus de incorporações obtidos juntamente com as análises de FTIR, RMN e DRX para os nanocristais modificados, com os anidridos em meio heterogêneo comprovam as modificações e a obtenção dos biopolímeros modificados.

A temperatura de degradação térmica dos biopolímeros modificados foi menor do que a temperatura de degradação dos nanocristais de celulose e, a melhor estabilidade de dispersão foi em solventes polares para os nanocristais modificados.

2. Capítulo II - Nanocompósitos de PVA e nanocristais de celulose

2.1 Revisão da literatura

2.1.1 Nanocompósitos

Os nanocompósitos poliméricos são definidos como uma classe de materiais que contêm materiais de enchimento/reforço com pelo menos uma dimensão menor do que 100 nm (SAMIR et al., 2005; OKSMAN et al., 2006; KALIA et al., 2011; ESTEVES et al., 2004; SCHADLER et al., 2007).

Ao contrário dos compósitos tradicionais, onde é necessário adicionar ao polímero elevadas quantidades de material de enchimento os nanocompósitos poliméricos geralmente envolvem baixo teor de nanopartículas bem dispersas. A razão principal é a elevada área superficial dos nanocompósitos, o que resulta em intensa interação entre a matriz e as nanopartículas (CHIVRAC et al., 2008).

Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica (ESTEVES et al., 2004). O interesse em nanocompósitos está relacionado a várias razões (SIQUEIRA et al., 2010). A primeira é o significativo interesse relacionado com a possibilidade de projetar e criar novos materiais e estruturas com propriedades físicas e flexibilidade sem precedentes. Em segundo lugar, enchimentos em nanoescala são quase livres de defeitos e sua aplicação na área de compósitos abre uma janela de oportunidade para superar as limitações da escala micrométrica tradicional. Por último, devido à elevada área específica de superfície, nanocompósitos apresentam um material com grande volume de matriz interfacial com propriedades diferentes dos compósitos tradicionais. Uma dispersão uniforme das nanopartículas conduz a uma matriz com grande área de enchimento-interfacial, mudando a mobilidade molecular, comportamento de relaxamento, seguida de propriedades térmicas e mecânicas (SCHADLER et al., 2007; AZEREDO, 2009).

2.1.2 Nanocompósitos à base de celulose

A utilização de nanopartículas de celulose como reforço em nanocompósitos é uma área de interesse relativamente nova. Além do baixo custo da matéria-prima, a utilização de partículas celulósicas como uma fase de reforço em nanocompósitos tem numerosas vantagens bem conhecidas, por exemplo: baixa densidade, natureza renovável, grande variedade de material de enchimento disponível, propriedades específicas elevadas, abrasividade baixa durante o processamento, baixo consumo de energia na fabricação, biodegradabilidade, superfície relativamente reativa que pode ser usada para a enxertia de grupos específicos (SIQUEIRA et al., 2010, PASQUINI et al., 2006; PARALIKAR et al., 2008). Para aplicações de reforço, dependendo

da matriz polimérica empregada, os nanocristais de celulose apresentam algumas desvantagens, por exemplo, a elevada higroscopicidade, a fraca adesão com matriz polimérica apolar causada pela sua superfície polar. Assim a modificação química dos nanocristais de celulose tem sido empregada para controlar estes problemas.

Segundo Kalia et al. (2011) o potencial de aplicabilidade da nanocelulose é muito grande. A nanocelulose é principalmente aplicada em produtos de papel e embalagem, construção, móveis, produtos automotivos, eletrônicos, farmácia e cosméticos. Segundo o autor hoje em dia o uso da nanocelulose tem sido muito discutido e pesquisado. A elevada resistência e rigidez, bem como as dimensões pequenas da nanocelulose conferem propriedades úteis para reforço de materiais compósitos, que podem ser utilizados em uma grande variedade de aplicações.

Atualmente diferentes nanocompósitos poliméricos têm sido preparados com nanocristais de celulose por diferentes técnicas de processamento, dentre elas podemos destacar a eletrofiação, casting, extrusão, processamento sol-gel, deposição camada por camada (layer-by-layer) (KLEMM et al., 2011).

Dentre as técnicas de processamento de nanocompósitos, a evaporação do solvente (casting) tem sido a mais utilizada para incorporar os nanocristais de celulose presentes em dispersões, em uma matriz polimérica orgânica (HABIBI et al., 2010). A boa dispersão dos nanocristais de celulose no polímero matriz, bem como no solvente utilizado no processamento é um pré-requisito para que sejam obtidos nanocompósitos polímero/nanocristais, que apresentem melhoras significativas nas propriedades mecânicas (HABIBI et al., 2010).

Favier et al. (1995) foram os primeiros a relatar a utilização de nanocristais de celulose como enchimentos de reforço em poli(estireno co-acrilato de butila). Desde então, numerosos materiais nanocompósitos foram desenvolvidos através da incorporação de nanocristais de celulose em uma ampla variedade de matrizes poliméricas.

Wang et al. (2006), estudaram o efeito da concentração de nanocristais de celulose obtidos por hidrólise do algodão, em filmes de proteína de soja termoplástica plastificados com glicerol nas características de resistências térmica, resistências mecânica e resistências à água. Estes autores encontraram que a resistência do filme passou de 5,8 MPa (0% de nanocristais) para 8,1 MPa (30% de nanocristais). Para o módulo de Young houve um aumento de 44,7 MPa para 133,2 MPa para as mesmas concentrações. À medida que a quantidade de nanocristais de celulose aumenta na matriz, os compósitos apresentaram maior resistência à água e aumento da estabilidade térmica.

Das et al. (2011) prepararam micro/nanofibras de juta por hidrólise ácida. As nanofibras foram caracterizadas e apresentaram um diâmetro de cerca de 8-10 nm. Foram preparados filmes biocompósitos de amido/poli (álcool vinílico) reforçados com 5, 10 e 15% em peso de nanofibrilas por casting, utilizado 30% de glicerol como plastificante. Os resultados obtidos pelos autores

revelaram que a resistência à tração dos filmes biocompósitos aumentaram 51% com adição de 5% de nanofibras, 130% com adição de 10% de nanofibras e 197% com adição de 15% de nanofibras.

Roohani et al. (2008) prepararam materiais nanocompósitos por casting a partir de PVA e de uma suspensão coloidal aquosa de nanocristais de celulose preparadas a partir do algodão. A adição de nanocristais de celulose variou em 3, 6, 9 e 12% em peso, o grau de hidrólise do PVA também foi variado, a fim de diferenciar o carácter hidrofílico e o grau de interação entre o material de reforço e a matriz polimérica, objetivando comparar as propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos. Todos os resultados mostram que a interação mais forte entre nanocristais/matriz polimérica ocorreu para o PVA totalmente hidrolisado em comparação com o parcialmente hidrolisado. Um efeito de reforço com a adição de nanocristais de celulose foi observado a partir de ensaios de DMA e ensaios de tração, sendo que o reforço dos nanocristais de celulose foi mais elevado com o aumento no grau de hidrólise do PVA.

Bras et al. (2010) isolaram nanocristais de celulose a partir de polpa kraft branqueada de bagaço de cana de açúcar. O comprimento dos nanocristais isolados foi de 84-102 nm com largura de 4-12 nm. Os nanocristais de celulose foram utilizados como elemento de reforço (0 a 12,5% em peso) em matriz de borracha natural. Foram estudadas a adição de nanocristais nas propriedades de tração, propriedades térmicas, sorção de umidade, permeabilidade de vapor de água e de biodegradação no solo. Melhoria significativa do módulo de Young e resistência à tração foram observadas como um resultado da adição de grandes quantidades de nanocristais. Análises de DMA e DSC não mostraram alteração na temperatura de transição vítrea (T_g) da borracha com a adição de nanocristais de celulose, mas os nanocristais de celulose apresentaram efeito de reforço sobre a borracha. Presença de nanocristais resultou num aumento de umidade de sorção de filmes de borracha até adição de 5% de nanocristais. Propriedades de barreira ao vapor de água diminuíram com o aumento da quantidade de nanocristais de celulose até 7,5%, em seguida aumentaram com aumento na quantidade de nanocristais. Presença de nanocristais de celulose no compósito aumentou a taxa de degradação da borracha no solo.

A fim de produzir nanocompósito biodegradáveis, a matriz polimérica escolhida neste trabalho foi o poli (álcool vinílico) (PVA), por ser um polímero solúvel em água, biodegradável, com uma natureza hidrofílica o que aumenta a compatibilidade interfacial entre os nanocristais de celulose e a matriz polimérica.

2.1.3 Poli (álcool vinílico) - (PVA)

O poli (álcool vinílico) (PVA) é um polímero sintético produzido pela reação de polimerização do acetato de vinila seguido de hidrólise. A relação entre o percentual de hidroxilas no copolímero final, após a reação de hidrólise e o número total inicial de grupos acetila representa

o grau de hidrólise (GH) do PVA. Na Figura 2 são apresentadas as estruturas do PVA totalmente hidrolisado e parcialmente hidrolisado.

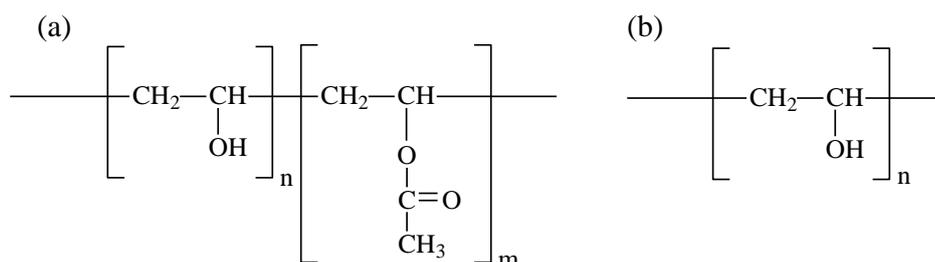


Figura 2.1. Fórmula estrutural do PVA (a) parcialmente hidrolisado e (b) totalmente hidrolisado, onde n indica grau de polimerização da molécula.

Fonte: Demerlis e Schoneker (2003).

O PVA é um polímero termoplástico que foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel pela hidrólise do poli(acetato de vinila), que é a forma de obtenção comercial utilizada até hoje (MARTEN, 1985). O PVA é um polímero hidrofílico solúvel em água, que possui excelente propriedade formadora de filme (MORAES et al., 2008; CHO e PARK, 2011; PAL et al., 2006; CHIellini et al., 2001; PERESIN et al., 2010; IBRAHIM et al., 2010; ROOHANI et al., 2008; MARIA et al., 2008), devido sua excelente resistência química, propriedades físicas e biodegradabilidade, tem sido utilizado em um grande número de aplicações industriais (MARTEN, 1985; TAO, SHIVKUMAR, 2007; BRYDSON, 1999). Este polímero é um excelente adesivo, possui boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência à passagem de oxigênio é superior a de qualquer polímero conhecido (HARPER e PETRIE, 2003; MARTEN, 1985).

O PVA é utilizado como um emulsionante e um estabilizador para suspensões coloidais (VILLANOVA e ORÉFICE, 2010), como um agente de colagem e de revestimento para as indústrias têxteis e de papel, como adesivo, além de ser importante como matéria-prima para filmes (ARANHA e LUCAS, 2001; BRISCOE, LUCKHAM, ZHU, 2000; ARANHA e LUCAS, 2001; DEMERLIS e SCHONEKER, 2003).

O PVA pode ser moldado como filme e aplicado como material funcional. Dentre suas aplicações, destaca-se sua utilização em biomateriais, devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, sendo muito utilizado na fabricação de hidrogéis, lentes de contato, membranas de diálise, membranas para a substituição de tecidos feridos, componentes artificiais do organismo e para a liberação controlada de substâncias ativas (VILLANOVA e ORÉFICE, 2010; MATSUYAMA et al., 1997; LI et al., 1998; DEMERLIS e SCHONEKER, 2003; YANG et al., 2007; KOBAYASHI et al., 2005; WANG et al., 2010; LI et al., 2012). As vastas aplicações biomédicas e farmacêuticas são devido às suas vantagens, por ser não tóxico, não carcinogênico, bioadesivo e hemocompatível, além da facilidade de processamento (TAO e SHIVKUMAR, 2007;

LI et al., 1998; DEMERLIS e SCHONEKER, 2003; BRIEGER e TOPOL, 1997; CASSU e FELISBERTI, 1997).

As propriedades básicas do PVA dependem do grau de polimerização (massa molecular) (MARTEN, 1985; BRISCOE, LUCKHAM, ZHU, 2000; DEMERLIS e SCHONEKER, 2003), sendo esses parâmetros importantes na caracterização das propriedades do polímero. As combinações dessas características influenciam a solubilidade, viscosidade, cristalinidade, poder de dispersão, adesão em superfícies, resistência mecânica, flexibilidade dentre outras propriedades.

Um aumento do GH implica em um aumento de cristalinidade, em redução da solubilidade em água e na flexibilidade, associada à estabilização energética promovida pelas ligações de hidrogênio intra e inter cadeias poliméricas e no aumento da adesão em superfícies hidrofílicas, da viscosidade e da resistência à tração (MARTEN, 1985; BRISCOE, LUCKHAM, ZHU, 2000; CHO e PARK, 2011; PAL et al., 2006; UDDIN et al., 2011). Um aumento da massa molecular implica em uma redução da solubilidade em água e na flexibilidade, no aumento da resistência de aderência, da viscosidade e da resistência à tração (MARTEN, 1985; BRISCOE, LUCKHAM, ZHU, 2000; BRYDSON, 1999).

Para o PVA com alto GH, o elevado número de hidroxilas (grupos hidrofílicos) conduz a formação de ligações de hidrogênio fortes entre os grupos de hidroxilas inter e intramoleculares, como ilustrado na Figura 2.2a. Como consequência, as cadeias poliméricas se alinham umas com as outras produzindo orientações, aumentando a cristalinidade e impedindo sua solubilidade em água fria. Por outro lado, os grupos acetato residuais no PVA parcialmente hidrolisado agem como espaçadores, enfraquecendo as ligações inter e intramoleculares dos grupos hidroxila vizinhos, limitando a cristalinidade e impedindo a aproximação das cadeias moleculares como ilustrado na Figura 2.2b e assim favorecendo a entrada de água nos novos poliméricos, e dessa forma aumentando a solubilidade em água, a frio.

A solubilização do PVA com alto GH em água requer temperaturas elevadas (MARTEN, 1985) devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina. O efeito da temperatura na solubilidade está vinculado à quebra das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Assim, com o aumento da temperatura, as ligações são rompidas, diminuindo as forças inter e intramoleculares, aumentando dessa forma a solubilidade. Após a dissolução, o PVA mantém-se estável em solução aquosa, mesmo em temperatura ambiente.

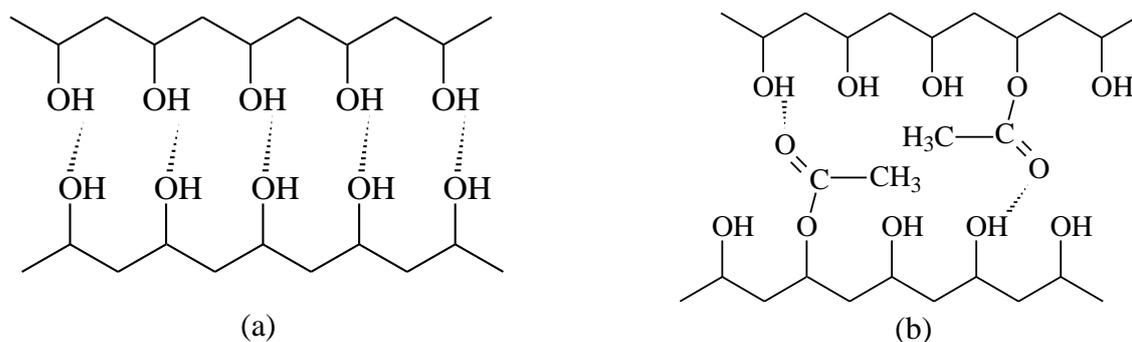


Figura 2.2. Ligação de hidrogênio no PVA (a) grau de hidrólise alto, ligações de hidrogênio secundárias podem ser estabelecidas, (b) grau de hidrólise baixo, grupos acetato funcionam como espaçadores e restringem o nível de ligação de hidrogênio.

Fonte: Feng e Dogan (2000).

Algumas das propriedades físicas do PVA são destacadas por Marten (1985). Para o PVA 98-99% hidrolisado a resistência à tração varia de 67–110 MPa, sendo que esta aumenta com o grau de cristalinidade (tratamento térmico) e massa molar, mas diminui com o aumento da umidade. Para o PVA 87-89% hidrolisado a resistência à tração varia de 24–79 MPa, aumentando com a massa molar e diminuindo com o aumento de umidade. O alongamento percentual varia de 0-300, aumentando com o aumento da umidade. Para o PVA 98–99% hidrolisado a transição vítrea e o ponto de fusão são respectivamente 85°C e 230°C, já para o PVA 87–89% hidrolisado a transição vítrea e o ponto de fusão são respectivamente 58°C e 180°C.

2.1.4 Plastificantes

O glicerol (propano-1,2,3-triol) é um composto orgânico pertencente à função álcool. É uma molécula hidrofílica pequena, com três grupos hidroxilas (Figura 2.3), é líquido à temperatura ambiente, higroscópico, inodoro e viscoso, sendo usado como plastificante.

Plastificantes como o glicerol são capazes de garantir boa qualidade no plástico biodegradável a ser produzido. O plastificante é uma molécula pequena, de baixa volatilidade e de natureza química similar a do polímero usado na constituição do filme. Quando adicionado à solução filmogênica ocupa os espaços intermoleculares entre as cadeias poliméricas, reduzindo as forças secundárias entre elas. Da mesma maneira, estas moléculas alteram a organização molecular dos polímeros, reduzindo a energia necessária para o movimento molecular e a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias. Como consequência, um aumento do volume livre e, na mobilidade molecular é observado (VIEIRA et al., 2011). Como os plastificantes diminuem as forças intermoleculares, a rede torna-se menos densa, melhorando a flexibilidade e extensibilidade dos filmes (VIEIRA et al., 2011), além da diminuição na resistência mecânica, temperatura de transição vítrea, barreira a gases e vapor de água.

O aumento da mobilidade ocorre em função das reduções intermoleculares das cadeias poliméricas, ou seja, o plastificante age como lubrificante, permitindo que as macromoléculas movimentem-se livremente (WYPYCH, 2004; RABELO, 2000).

Os plastificantes geralmente reduzem as temperaturas de transição vítrea e de fusão (SAKELLARIOU et al., 1993). Além disso, afetam as propriedades mecânicas e físicas sem alterar a natureza química das macromoléculas. A atuação dos plastificantes nos polímeros envolve, além da redução, a neutralização das forças intermoleculares (RABELO, 2000).

O plastificante deve ser compatível com o polímero em escala molecular, ter uma Tg suficientemente baixa de forma a diminuir a Tg do polímero, deve existir uma similaridade de forças intermoleculares dos dois componentes (VIEIRA et al., 2011). Compostos hidrofílicos como polióis (glicerol, sorbitol e polietileno glicol) são normalmente utilizados como plastificantes na formação de filmes hidrofílicos, devido a sua habilidade em reduzir as ligações de hidrogênio, ao mesmo tempo em que aumenta os espaços internos.

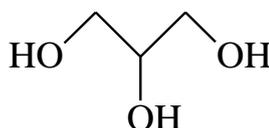


Figura 2.3. Fórmula estrutural da molécula de glicerol.

Liang et al. (2009) procuraram analisar a microestrutura e a interação molecular da quitosana/PVA plastificado com glicerol, tendo observado que o comportamento do tamanho e agregação das partículas está intimamente relacionado com o conteúdo de glicerol. O grau de cristalinidade relativo do PVA diminuiu com o aumento de glicerol na mistura. Os valores da Tg sugerem que a presença de glicerol melhora significativamente a miscibilidade da mistura. Além disso, a evidência mais interessante sobre o efeito de glicerol na mistura é obtida monitorando a evolução da estrutura da mistura usando microscopia de força atômica. A formação de fortes ligações de hidrogênio entre as moléculas de glicerol e da matriz de polímero causando um efeito de emaranhamento entre as cadeias poliméricas foi considerada como a principal força para resultar em mudanças na microestrutura e miscibilidade da mistura.

Chiellini et al. (2001) estudaram a produção de materiais compósitos de PVA a partir da incorporação de resíduos de materiais agrícolas como fibras de cana-de-açúcar, maçã e laranja para enchimentos em uma matriz de PVA. Glicerol e ureia foram adicionados como agentes plastificantes, em misturas com base em uma proporção de 50/50 PVA/fibra e foram obtidos filmes flexíveis.

No caso do glicerol, o tamanho pequeno da sua molécula facilita a sua inserção no meio das cadeias do PVA. Os grupos polares (-OH) da molécula do plastificante desenvolvem interações tipo

plastificante-polímero diminuindo a densidade das interações polímero-polímero e aumentando a mobilidade das cadeias tornando os filmes menos resistentes e mais deformáveis (CUQ et al., 1997) em comparação a filmes sem adição de plastificante.

Não foi estudado o efeito do plastificante nos filmes nanocompósitos devido todos os filmes serem produzidos com adição da mesma proporção/quantidade de plastificante.

2.1.5 Método de preparação dos filmes

Para produção de filmes poliméricos finos e homogêneos, um dos processos mais utilizados é a técnica denominada “casting”. Neste método a solução polimérica é espalhada sobre um substrato desejado, em seguida, o solvente é eliminado por evaporação, resultando na formação de uma película (ou filme) do material desejado. Embora simples de ser realizada, a qualidade dos filmes formados depende fortemente de parâmetros como a temperatura, a taxa de aquecimento, a concentração da solução e o solvente utilizado. A vantagem desse método é a obtenção de filmes uniformes com espessuras variadas.

2.2 Objetivos Específicos

- Preparar filmes nanocompósitos biodegradáveis de poli(álcool vinílico) 87-89% e 98% hidrolisado com adição de diferentes proporções de nanocristais de celulose e nanocristais de celulose modificados.
- Caracterizar os filmes nanocompósitos.
- Estudar o efeito do grau de hidrólise do poli(álcool vinílico) nas propriedades físicas e mecânicas dos filmes biodegradáveis à base de nanocompósitos PVA/nanocristais de celulose ou PVA/nanocristais de celulose modificados.

2.3 Materiais e Métodos

2.3.1 Materiais

Poli(álcool vinílico) 87-89% hidrolisado (M_w 13000-23000 $g\ mol^{-1}$) – Aldrich, poli(álcool vinílico) 98% hidrolisado (M_w 13000-23000 $g\ mol^{-1}$) – Aldrich, glicerol 99% PA – Aldrich.

2.3.2 Preparação dos filmes nanocompósitos

Os filmes nanocompósitos foram preparados pela técnica de casting. Primeiramente preparou-se 100 mL de solução 60 $g\ L^{-1}$ de PVA (88% ou 98% hidrolisado). Em seguida adicionou-se 8% m/m de glicerol utilizado como plastificante em relação à massa do PVA. Após 10 minutos de agitação adicionou-se 3, 6 ou 9% m/m de nanocristais de celulose ou nanocristais de celulose

modificados em relação à massa do PVA, que foram deixados em agitação por mais 15 minutos. Na sequência a solução foi sonicada por 2 minutos e transferida para uma placa de vidro retangular (15 x 24 cm) que foi colocada em estufa de ar circulante a 35°C por 24 h para secagem. Também foram produzidos filmes de PVA com glicerol sem adição de nanocristais. Foram atribuídas codificações, conforme as formulações dos filmes nanocompósitos elaboradas, variando o tipo de PVA e a percentagem de nanocristais e nanocristais modificados conforme mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Codificações dos filmes nanocompósitos formulados.

	PVA 98% hidrolisado			PVA 88% hidrolisado		
	3%	6%	9%	3%	6%	9%
CW	PVA98CW3	PVA98CW6	PVA98CW9	PVA88CW3	PVA88CW6	PVA88CW9
CWAM	PVA98CWAM3	PVA98CWAM6	PVA98CWAM9	PVA88CWAM3	PVA88CWAM6	PVA88CWAM9
CWAS	PVA98CWAS3	PVA98CWAS6	PVA98CWAS9	PVA88CWAS3	PVA88CWAS6	PVA88CWAS9
CWAA	PVA98CWAA3	PVA98CWAA6	PVA98CWAA9	PVA88CWAA3	PVA88CWAA6	PVA88CWAA9
CWAF	PVA98CWAF3	PVA98CWAF6	PVA98CWAF9	PVA88CWAF3	PVA88CWAF6	PVA88CWAF9

2.3.3 Métodos de caracterização

2.3.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR- ATR)

A espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR- ATR) foi realizada em um espectrômetro BOMEM, modelo MB-100, acumulando 32 varreduras na faixa de 4000 a 630 cm^{-1} , com 4 cm^{-1} de resolução.

2.3.1.2 Termogravimetria (TGA)

As curvas termogravimétricas dos filmes nanocompósitos foram obtidas em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50. Amostras de filmes nanocompósitos foram colocadas em porta amostra de platina e aquecidas de 25 até 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio.

2.3.1.3 Difratometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas dos nanocristais foram registrados em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000 utilizando radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. As medidas foram realizadas no modo de varredura contínuo com uma taxa de varredura de 2° min^{-1} no intervalo de ângulo de Bragg (2θ) de 10 a 80°.

2.3.1.4 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As análises dinâmico-mecânica foram realizadas usando um analisador Dinâmico-Mecânico TA Instruments DMA, modelo Q800, em módulo de tração, seguindo a norma ASTM D5026-01 – *Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Tension, 2001*. As condições do ensaio foram as seguintes: frequência de 1 Hz, amplitude de 30 μm , faixa de

temperatura de 27°C até 200°C, taxa de aquecimento de 5°C/min. Os filmes poliméricos foram produzidos de maneira já descrita, porém com uma adaptação de corte para utilização no aparelho (25 mm × 7 mm).

2.3.1.5 Ensaios Mecânicos

Os testes para a avaliação do desempenho mecânico através de ensaios de tração foram baseados na norma ASTM D882-10. Os ensaios foram realizados no Texturômetro, modelo TA-XTplus - *Texture Analyser*. Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios de tensão-deformação foram acondicionados em umidade relativa de 58% (dessecador com solução saturada de brometo de sódio) a temperatura ambiente, durante três dias antes do ensaio. Os filmes foram tracionados a uma velocidade de 0,8 mm/s, partindo de uma separação inicial de garras de 20 mm, a temperatura ambiente. Os corpos-de-prova (50 mm de comprimento x 10 mm de largura) foram avaliados através de curvas tensão-deformação. Dez corpos de prova foram testados para cada composição.

A tensão (σ) é a razão entre a carga ou força máxima de tração (F) e a área de seção transversal inicial do corpo de prova (A) (equação 10), expressa em Pa.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (10)$$

Elongação (l) é o incremento do comprimento entre marcas produzido no corpo de prova pelo carregamento sob tração, sendo também chamado de extensão e expresso em milímetros.

A percentagem de alongamento (L) do corpo de prova no ponto de ruptura dos filmes é determinada pela equação 11.

$$L = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \times 100 \quad (11)$$

onde: l_f é o comprimento final após o ensaio da região útil do corpo de prova e l_0 é o comprimento inicial antes do ensaio da região útil do corpo de prova.

O módulo elástico (E) ou módulo de Young é a razão entre a tensão e a deformação correspondente e é tomado como a inclinação da curva tensão versus deformação para baixas tensões e deformações (CANEVAROLO, 2006).

2.3.1.6 Espessura dos filmes

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro digital ($\pm 0,001$ mm) da Mitutoyo, modelo IP65. A espessura do filme é média de dez leituras por filme.

2.3.1.7 Análise estatística

Os dados dos ensaios mecânicos foram submetidos à análise de variância e ao teste de média de Tukey a 5% de probabilidade, com o auxílio do software StatView Version 5.0.1 (SAS Institute Inc. Cary, NC, USA).

2.4 Resultados e Discussões

2.4.1 Caracterizações dos filmes nanocompósitos

2.4.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR-ATR)

Na Figura 2.4 são apresentados os espectros de infravermelho do PVA e na Tabela 2.2 são apresentadas as atribuições das bandas características do espectro de infravermelho para o PVA de acordo com a literatura.

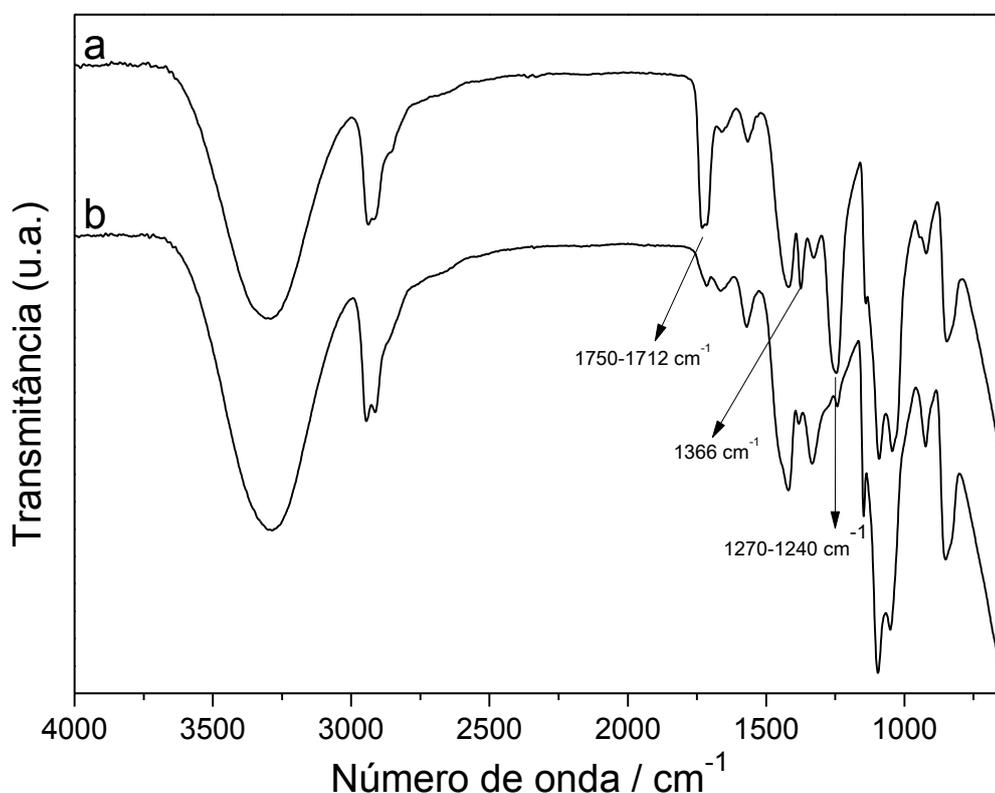


Figura 2.4. Espectro de FTIR-ATR para (a) PVA 88 e (b) PVA 98.

A partir dos espectros apresentados na Figura 2.4 e fazendo o uso da Tabela 2.2 é possível observar as principais diferenças nos espectros referentes ao PVA98 e PVA88.

No espectro do PVA88 é possível observar a banda em 1750-1712 cm⁻¹ referente à $\nu(\text{C=O})$ de acetato, a banda em 1270-1240 cm⁻¹ referente à $\nu(\text{=CO-C})$ de acetato e, o pico em 1366 cm⁻¹ de $\delta(\text{CH-R-CH}_3)$, as mesmas bandas no espectro do PVA98 aparece com uma intensidade muito menor, devido ao fato do PVA98 apresentar em sua estrutura concentração baixa (2%) de grupos acetato, enquanto o PVA88 apresenta uma concentração maior (12%) de grupos acetato.

Tabela 2.2. Atribuições do número de onda para as bandas do espectro de FTIR-ATR do PVA (COSTA e MANSUR, 2008; BISPO et al., 2010; MORAES et al., 2008; PAL et al., 2006).

Banda e número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3600 – 3200	$\nu(\text{OH})$ OH...OH de álcoois primários, secundários e terciários
2937 – 2870	$\nu(\text{CH})$
1750 – 1712	$\nu(\text{C}=\text{O})$ de acetato
1650 – 1630	$\delta(\text{OH})$ de álcool
1461 – 1417	$\delta(\text{CH})\text{-CH}_2$
1270-1240	$\nu(\text{C}=\text{O}-\text{C})$ de acetato
1142-1144	$\nu(\text{C}-\text{O})/\delta(\text{OH})$ de acetato e álcool
1366	$\delta(\text{CH}-\text{R}-\text{CH}_3)$
1329	$\delta(\text{C}-\text{OH})$ de álcoois secundários
1084	$\nu(\text{C}-\text{O})\text{-C}-\text{OH}$
1019	$\nu(\text{C}-\text{O}/\text{C}-\text{C})$ de acetato e alcano
995	$\delta(\text{C}-\text{OH})$ de álcool primário
922	$\delta(\text{CH})\text{-CH}_2$
842, 922	$\nu(\text{C}-\text{C})$

Os espectros de FTIR-ATR para os filmes de PVA com adição dos nanocristais de celulose e nanocristais de celulose modificados não foram aqui apresentados devido ao fato de todos os espectros apresentarem as mesmas bandas dos filmes de PVA puro, não aparecendo novas bandas que caracterizem a presença dos nanocristais de celulose.

2.4.1.2 Espessura dos filmes

As espessuras médias dos filmes foram de $0,183 \pm 0,020$ mm. Todos os filmes produzidos se mostraram homogêneos, contínuos sem rachaduras ou poros, podendo ser facilmente removidos das placas.

2.4.1.3 Difratometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos filmes nanocompósitos de PVA com nanocristais de celulose e nanocristais de celulose modificados são apresentados nas Figuras 2.5 a 2.10.

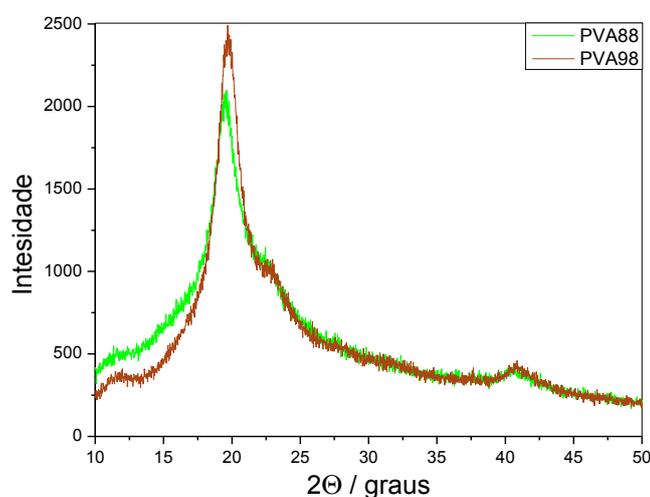


Figura 2.5. Difratomogramas de raios-X para os filmes de PVA88 e PVA98.

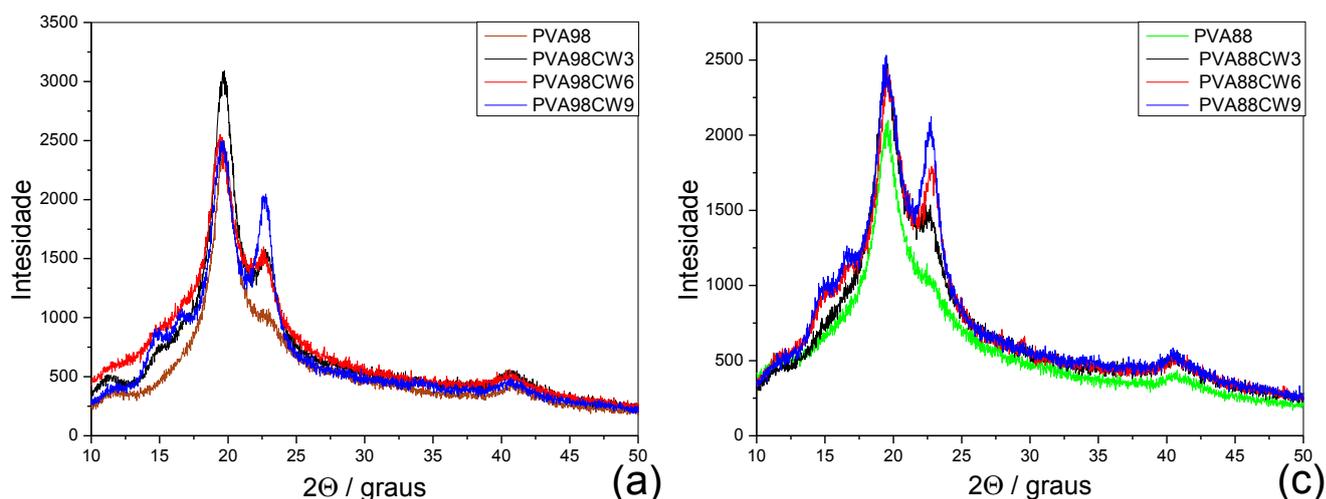


Figura 2.6. Difratogramas de raios-X para os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CW e (b) PVA88 com adição de CW.

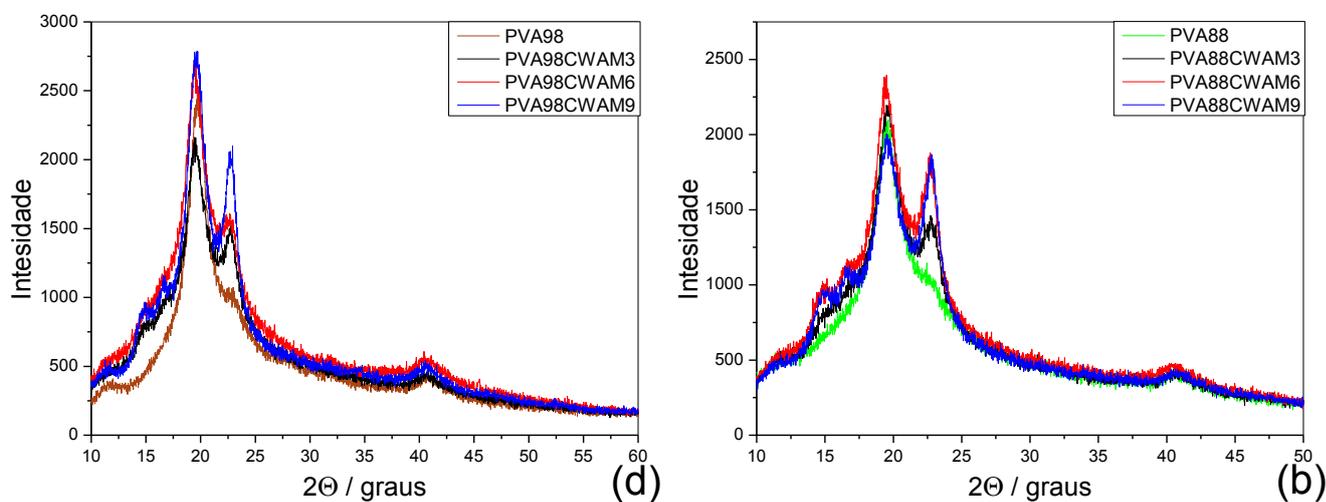


Figura 2.7. Difratogramas de raios-X para os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CWAM e (b) PVA88 com adição de CWAM.

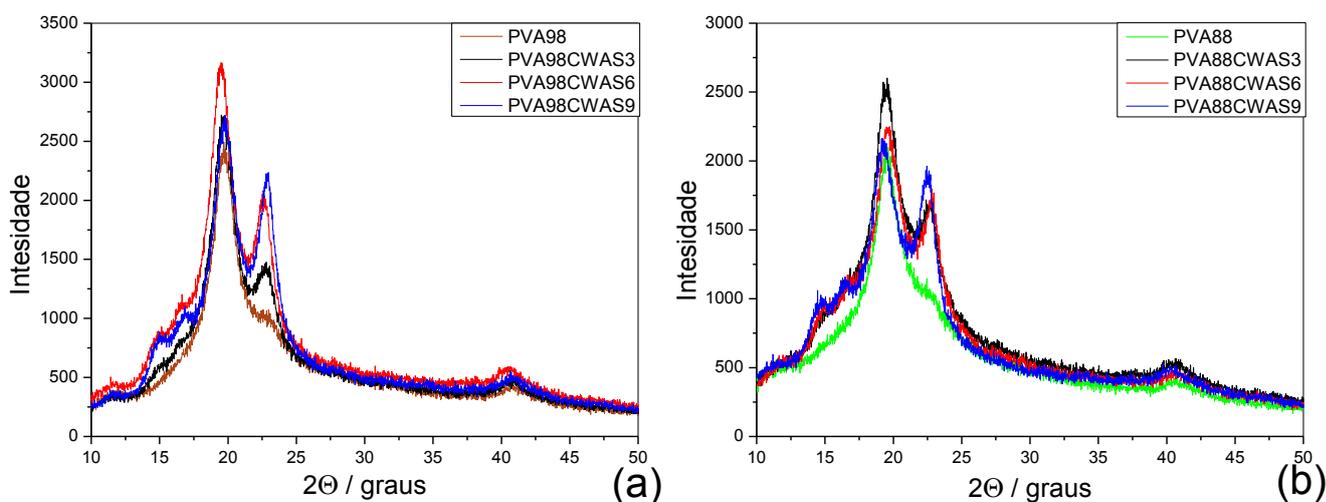


Figura 2.8. Difratogramas de raios-X para os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CWAS e (b) PVA88 com adição de CWAS.

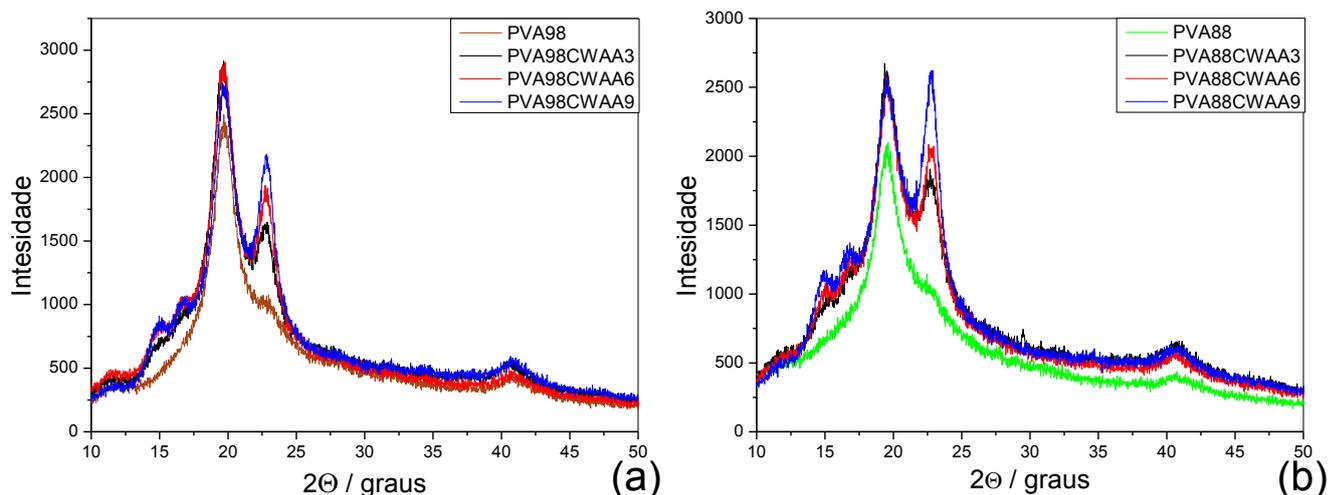


Figura 2.9. Difratoqramas de raios-X para os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CWAA e (b) PVA88 com adição de CWAA.

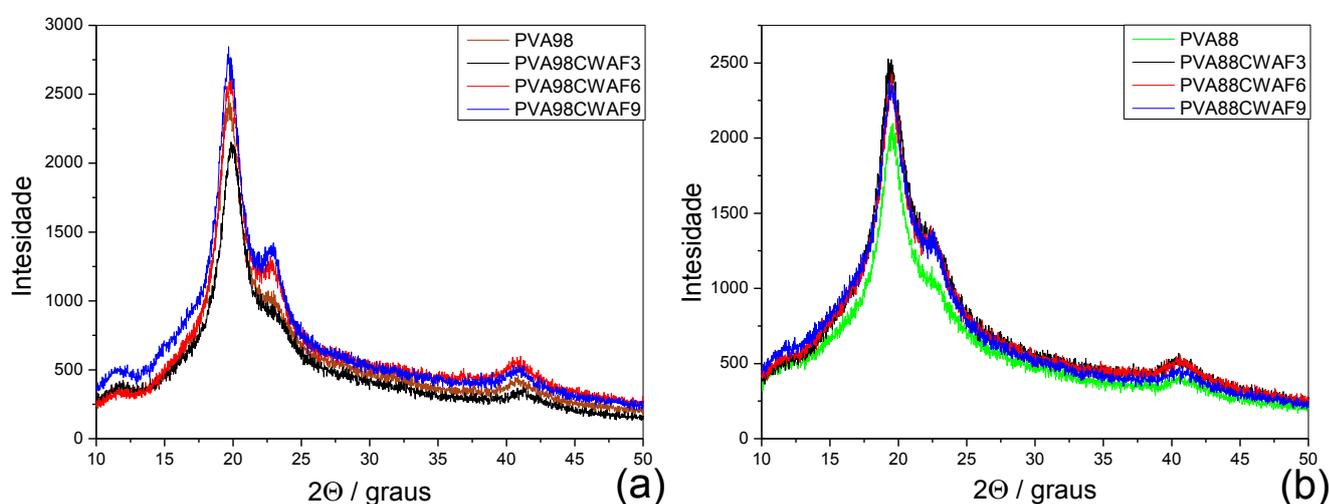


Figura 2.10. Difratoqramas de raios-X para os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CWF e (b) PVA88 com adição de CWF.

Os DRX dos filmes de PVA98 e PVA88 (Figura 2.5) apresentam quatro picos de difração característicos de estrutura ordenada em $2\theta = 12,5^\circ$ (menor intensidade), $19,35^\circ$ (alta intensidade), $22,47^\circ$ (menos definido) e $40,28^\circ$ (menor intensidade) e uma ampla faixa abaixo dos picos, onde predomina a forma amorfa do material (FRONE et al., 2011).

Para os filmes nanocompósitos contendo os nanocristais de celulose (Figura 2.6) e nanocristais de celulose modificados com CWAM, CWAS, CWAA (Figuras 2.7, 2.8 e 2.9) há um pequeno deslocamento no pico $2\theta = 22,47^\circ$ para $22,6^\circ$ com um aumento na intensidade com o aumento da adição dos nanocristais. Para a adição de 6% e 9% dos biopolímero há o aparecimento dos picos de difração em $14,8^\circ$ e $16,5^\circ$, característicos dos nanocristais o que comprova a adição dos biopolímeros ao compósito. Já para os filmes nanocompósitos apresentados na Figura 2.10, com a adição de 3, 6 e 9% de CWF não há um aumento significativo na intensidade do pico $2\theta =$

22,6°, além do não aparecimento dos picos de difração em 14,8° e 16,5°, devido ao fato do CWF (Figura 1.23e e Tabela 1.4) ser um material com baixa cristalinidade que tende a ter os picos de difração em 14,8° e 16,5° com menores intensidades.

2.4.1.4 Análises Termogravimétricas (TGA)

A estabilidade térmica dos filmes nanocompósitos foi examinada usando TGA e as curvas são mostradas nas Figuras 2.11 a 2.16. Os dados dos termogramas são sumarizados na Tabela 2.3.

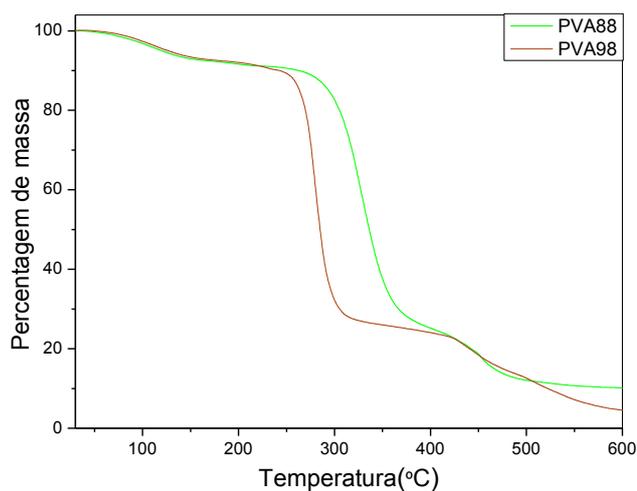


Figura 2.11. Curvas termogravimétricas para os filmes de PVA 98 e PVA88.

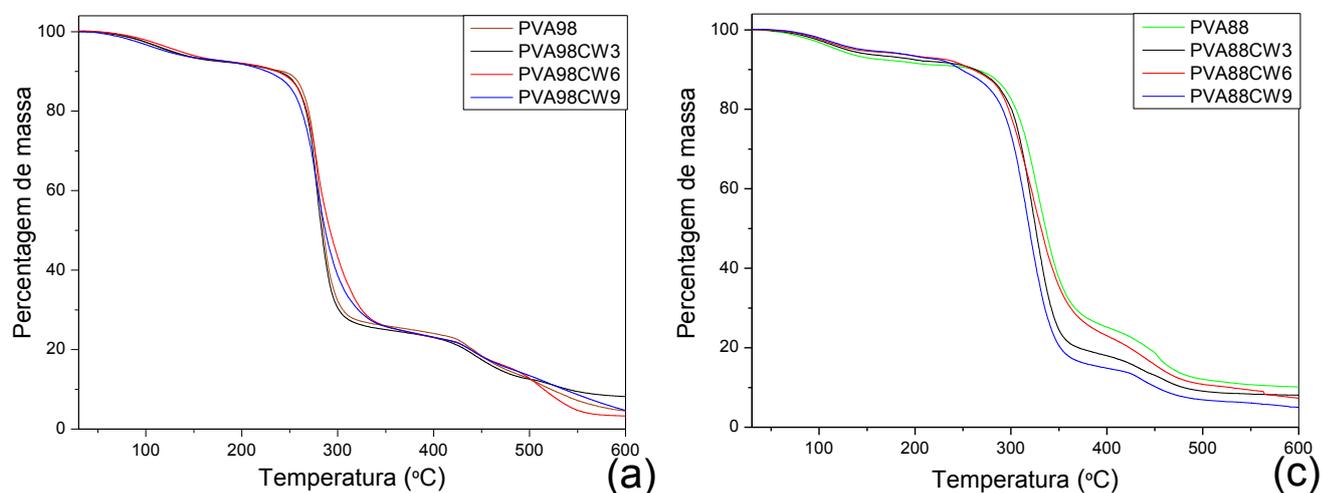


Figura 2.12. Curvas termogravimétricas para os todos os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CW e (b) PVA88 com adição de CW.

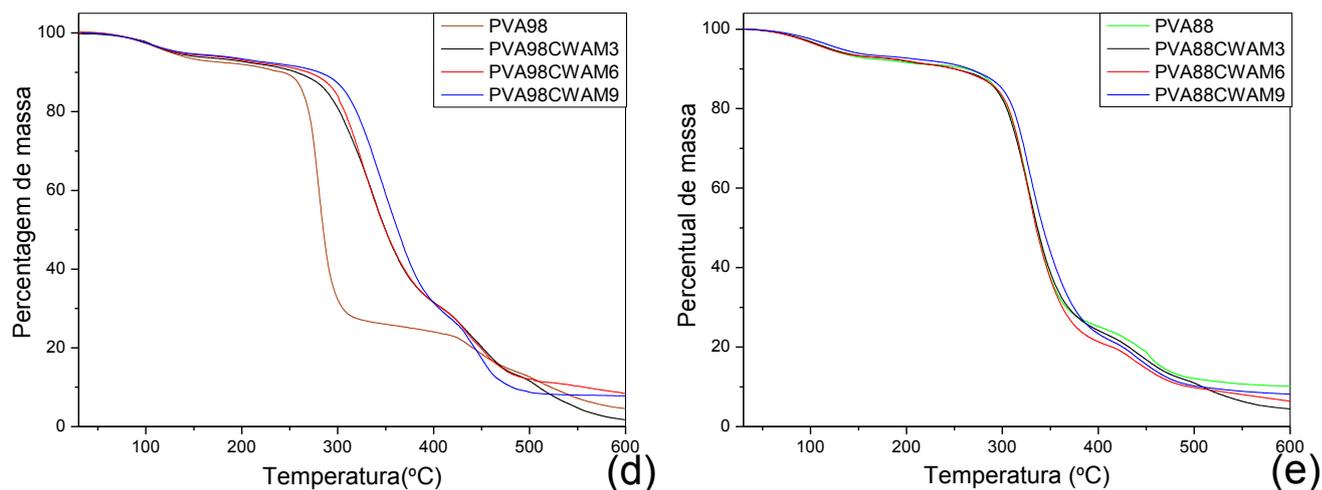


Figura 2.13. Curvas termogravimétricas para os todos os filmes compósitos (a) PVA98 com adição de CWAM e (b) PVA88 com adição de CWAM.

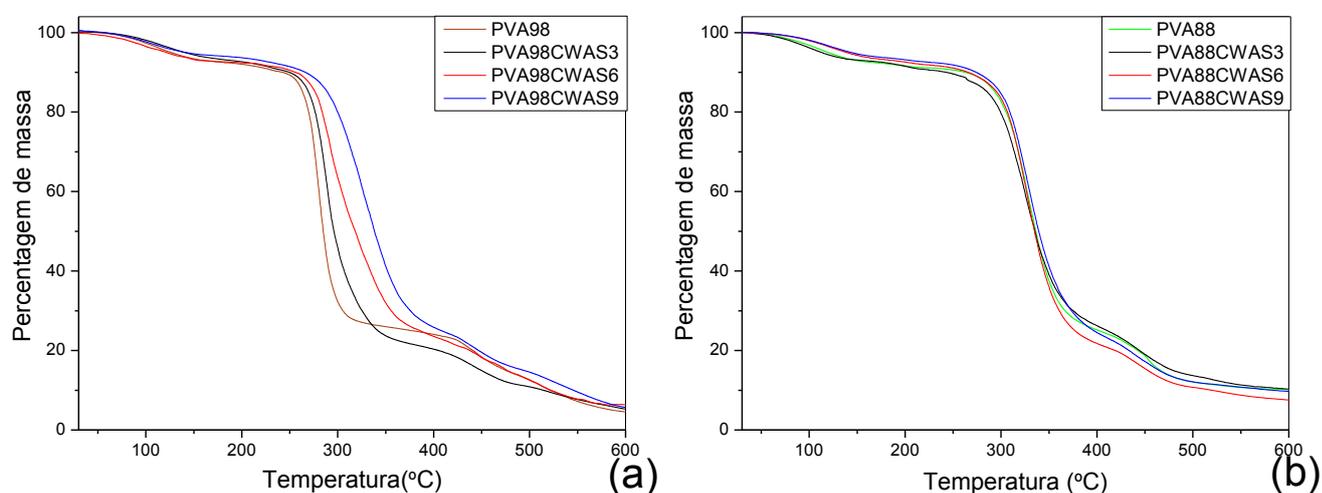


Figura 2.14. Curvas termogravimétricas para os todos os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CWAS e (b) PVA88 com adição de CWAS.

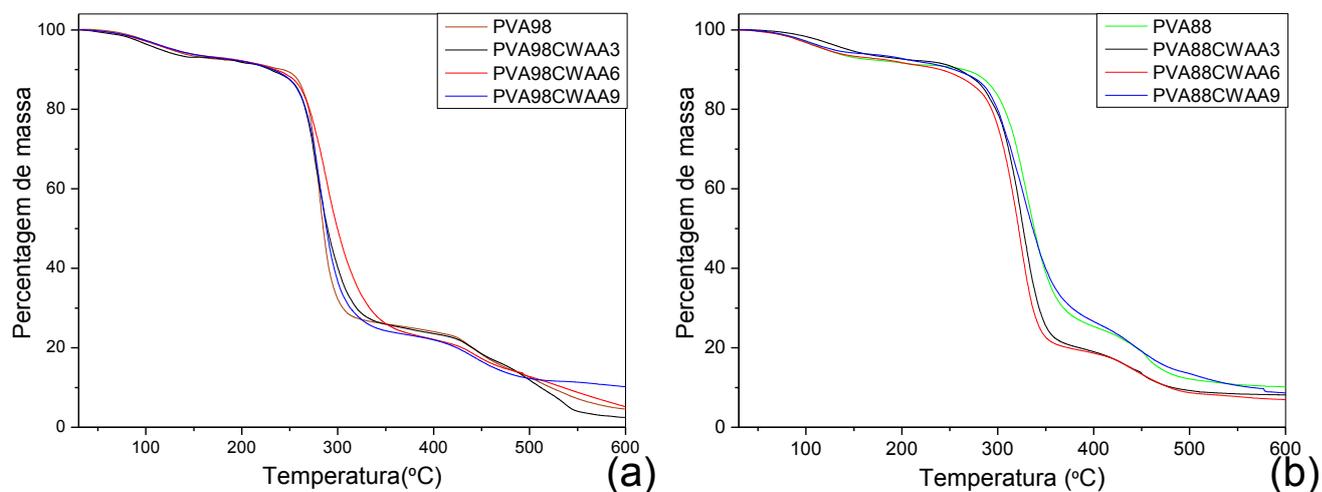


Figura 2.15. Curvas termogravimétricas para os todos os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CWAA e (b) PVA88 com adição de CWAA.

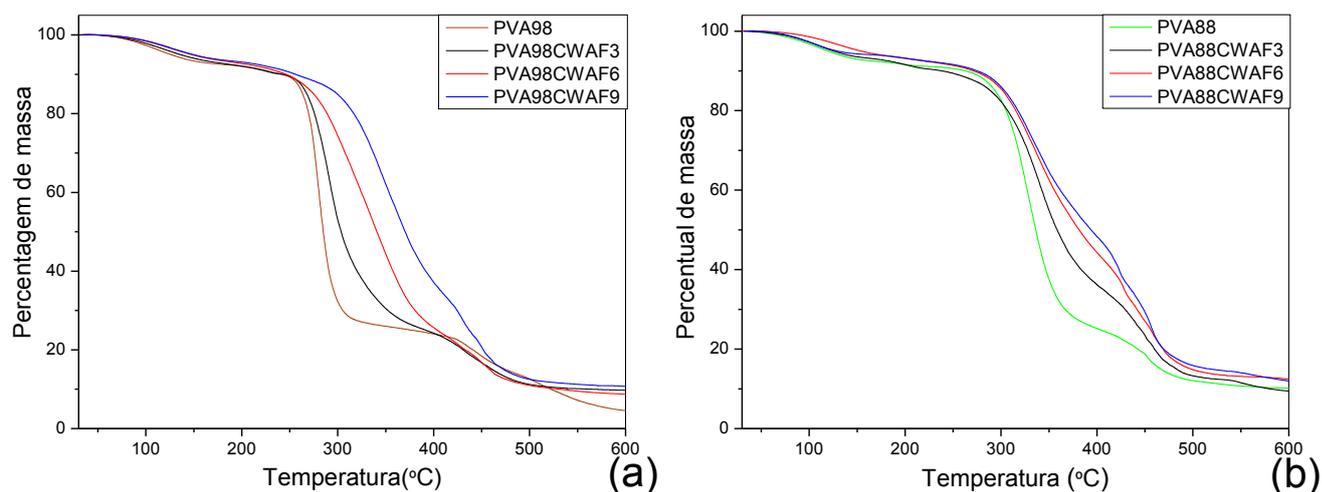


Figura 2.16. Curvas termogravimétricas para os todos os filmes nanocompósitos (a) PVA98 com adição de CWF e (b) PVA88 com adição de CWF.

Tabela 2.3. Temperatura na qual as amostras perdem 10% da massa inicial (T_{10}) e a temperatura na qual a taxa de degradação é máxima para os filmes ($T_{máx}$).

Compósito	T_{10} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	Compósito	T_{10} (°C)	$T_{máx}$ (°C)
PVA98	242	281	PVA88	264	329
PVA98CW3	237	281	PVA88CW3	263	325
PVA98CW6	236	279	PVA88CW6	260	322
PVA98CW9	226	277	PVA88CW9	248	319
PVA98CWAM3	256	334	PVA88CWAM3	250	326
PVA98CWAM6	269	328	PVA88CWAM6	250	325
PVA98CWAM9	281	348	PVA88CWAM9	266	332
PVA98CWAS3	249	289	PVA88CWAS3	243	325
PVA98CWAS6	256	300	PVA88CWAS6	266	326
PVA98CWAS9	266	328	PVA88CWAS9	274	328
PVA98CWAA3	229	277	PVA88CWAA3	260	327
PVA98CWAA6	235	287	PVA88CWAA6	240	322
PVA98CWAA9	232	283	PVA88CWAA9	254	328
PVA98CWAF3	241	291	PVA88CWAF3	238	340
PVA98CWAF6	246	331	PVA88CWAF6	271	335
PVA98CWAF9	256	350	PVA88CWAF9	275	337

Nos termogramas dos filmes nanocompósitos apresentados na Figura 2.11 a 2.16, notam-se três regiões principais de perda de massa.

Pode ser observado na Figura 2.11, para os filmes de PVA98 que o primeiro estágio de perda de massa ocorre na região de 87 a 130°C, o segundo estágio de perda de massa está situado

entre 246 a 327°C e o terceiro estágio de perda de massa ocorre acima de 400°C. Para os filmes de PVA88 o primeiro estágio de perda de massa ocorre na região de 73 a 145°C, o segundo estágio de perda de massa está situado entre 257 a 384°C e o terceiro estágio de perda de massa ocorre acima de 400°C. A razão para diferentes valores de temperatura de perda de massa para PVA98 e PVA88 é devido à diferença de estrutura molecular entre eles (LEWANDOWSKA, 2009), já que a massa molecular dos dois PVA é igual.

De uma forma geral o primeiro estágio de perda de massa está envolvido com a perda de água fisicamente e quimicamente ligada ao PVA e ao resíduo de ácido acético (RAHMAN et al., 2010). O segundo estágio de perda de massa envolve a degradação estrutural do PVA (UDDIN et al., 2011; PANAITESCU et al., 2008; LEE et al., 2009) envolvendo principalmente reações de desidratação e a formação de produtos voláteis (FRONE et al., 2011) e para os filmes que contém os biopolímeros também estão relacionados à pirólise das fibras de celulose (PANAITESCU et al., 2008). O terceiro estágio de perda de massa envolve degradação de resíduos polieno produzindo carbono e hidrocarbonetos (LEWANDOWSKA, 2009; LU et al., 2008) consistindo assim da decomposição de matéria carbonácea (UDDIN et al., 2011; LEE et al., 2009).

Pode ser observado na Figura 2.12a e 2.12b que as diferenças nas curvas de TGA são desprezíveis para os filmes de PVA com a adição de CW. Na Tabela 2.3 pode ser observado que com 10% de perda de massa inicial as temperaturas tendem a diminuir com a adição de 3, 6 e 9% de CW em relação ao PVA puro, o mesmo é observado para a temperatura na qual a taxa de degradação é máxima.

A adição de CW diminui a estabilidade térmica dos filmes devido ao fato do material adicionado, apesar de fazer ligações de hidrogênio com o PVA, gerar uma desorganização intermolecular das ligações de hidrogênio existentes entre as cadeias do PVA antes da adição do modificador.

Na Figura 2.13a com adição de CWAM, Figura 2.14a com adição de CWAS e Figura 2.16a com adição de CWAF, observa-se para os filmes de PVA98 com a adição dos biopolímeros que houve influência significativa na estabilidade térmica dos filmes. Na Tabela 2.3 pode ser observado que com 10% de perda de massa inicial as temperaturas aumentam com a adição de 3, 6 e 9% desses biopolímeros em relação ao PVA puro, o mesmo é observado para a temperatura na qual a taxa de degradação é máxima. A estabilidade térmica é melhorada devido às interações entre o polímero e os biopolímeros, sendo que as hidroxilas do PVA98 interagem com a superfície dos nanocristais modificados, levando a fortes ligações de hidrogênio (LEE et al., 2009).

Já na Figura 2.15a para o PVA98 e 2.15b para o PVA88, há uma diminuição na estabilidade térmica com 10% de perda de massa inicial para a adição de CWAA, devido ao maior espaço

gerado pelos grupos acetato dentro da matriz do polímero o que dificulta as interações entre o PVA e os grupos acetato presentes no CWAA.

Na Figura 2.13b com adição de CWAM e na Figura 2.14b com adição de CWAS. Observa-se que para os filmes de PVA88 com a adição dos biopolímeros não houve nenhuma mudança significativa na estabilidade térmica. Este fato pode estar relacionado à presença de grupos acetato no PVA88 que não interagem com os biopolímeros de forma tão efetiva quanto o PVA98. Por meio da Tabela 2.3 pode ser observado um pequeno aumento nas temperaturas para 10% de perda de massa inicial com a adição de 9% dos biopolímeros. No entanto na Figura 2.16b com adição de CWAF ao PVA88 a estabilidade térmica tende a aumentar com o aumento da adição de CWAF o mesmo é observado na Figura 2.16a com adição de CWAF ao PVA98. Esse comportamento pode estar relacionado à presença do anel aromático do CWAF, que devido à ressonância eletrônica e por apresentar a capacidade de empilhamento- π , no qual os anéis podem se dispor paralelamente uns aos outros podendo contribuir para a geração de locais de dissipação de calor, aumentando assim a estabilidade térmica do material.

2.4.1.5 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As Figuras 2.17 a 2.22 e Tabela 2.4 mostram o módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, avaliado por medidas de DMA no modo de tração para os filmes de PVA98 e PVA88 com adição dos nanocristais de celulose ou nanocristais de celulose modificados. O valor do E' está diretamente relacionado com a capacidade do material em suportar cargas mecânicas com deformação recuperável (MONTEIRO et al., 2008).

A curva do E' do PVA puro apresenta comportamento típico de polímero semicristalino com duas zonas de transição, o que está em concordância com os dados de Uddin et al. (2011). A primeira queda do módulo foi observada de 30-60°C, associados com a transição de vítreo-borracha da fase do PVA amorfo (UDDIN et al., 2011). Na faixa de temperatura de 60-200°C o valor de E' diminui lentamente, a temperaturas mais elevadas, em torno de 200°C ocorre à ruptura do filme devido à fusão das regiões cristalinas do PVA (UDDIN et al., 2011).

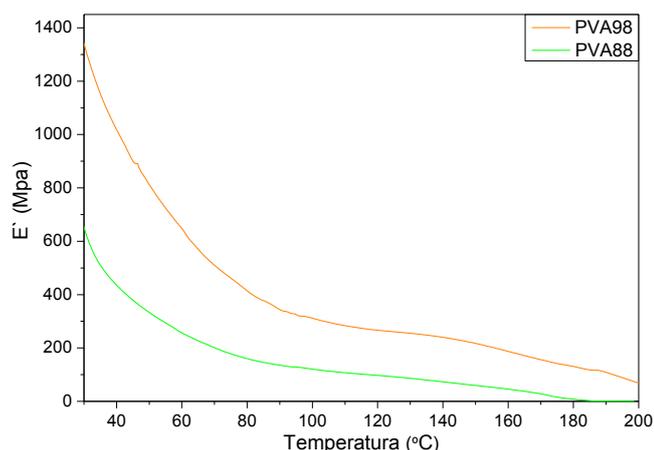


Figura 2.17. Medida do módulo de armazenamento para os filmes nanocompósitos PVA98 e PVA88.

Observa-se na Figura 2.17 e fazendo o uso da Tabela 2.4 que na temperatura de 30°C o filme de PVA98 apresentou um módulo de armazenamento 2,06 vezes maior que o filme de PVA88. O mesmo comportamento foi observado para a temperatura de 100°C onde o aumento no módulo de armazenamento foi 2,6 vezes maior para o filme de PVA98.

Podemos concluir que o filme de PVA98 é mais rígido que o filme de PVA88, pois a força suportada para sua deformação com o aumento da temperatura foi maior, devido à maior interação gerada pelo elevado número de hidroxilas presentes nas cadeias do PVA com maior grau de hidrólise (FENG e DOGAN, 2000; ROOHANI et al., 2008).

Nas Figuras 2.18 a 2.21 é possível visualizar que com a adição de nanocristais de celulose ou nanocristais de celulose modificados houve um aumento no módulo de armazenamento (E'), e de forma geral este incremento foi maior com o aumento das quantidades adicionadas de biopolímeros. Além disso, verificou-se que com o aumento nas adições dos biopolímeros os filmes formados geraram módulos de armazenamento elevados, mesmo em altas temperaturas.

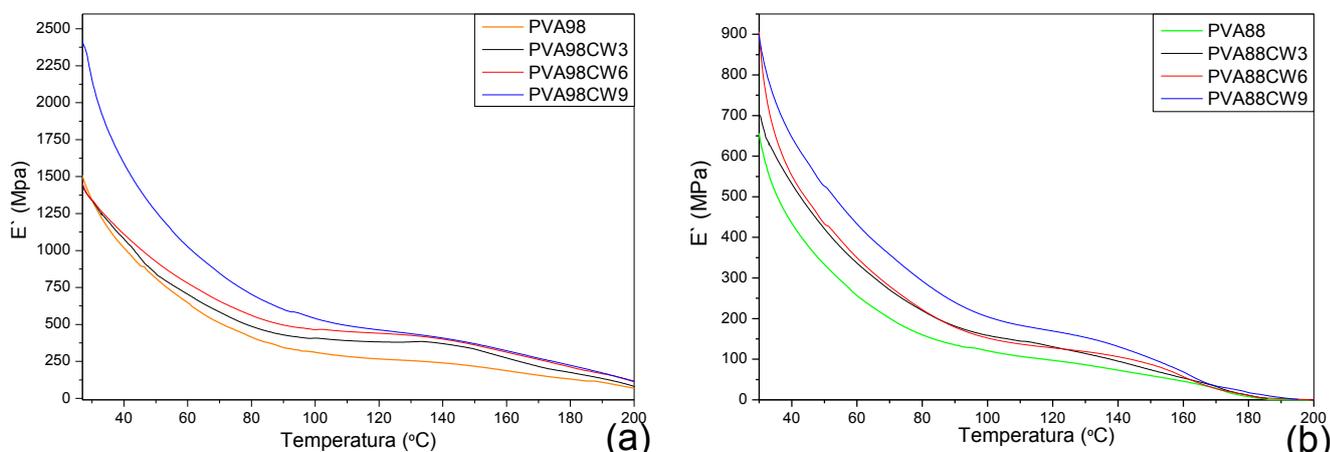


Figura 2.18. Medida do módulo de armazenamento para os filmes nanocompósitos (a) PVA98CW e (b) PVA88CW.

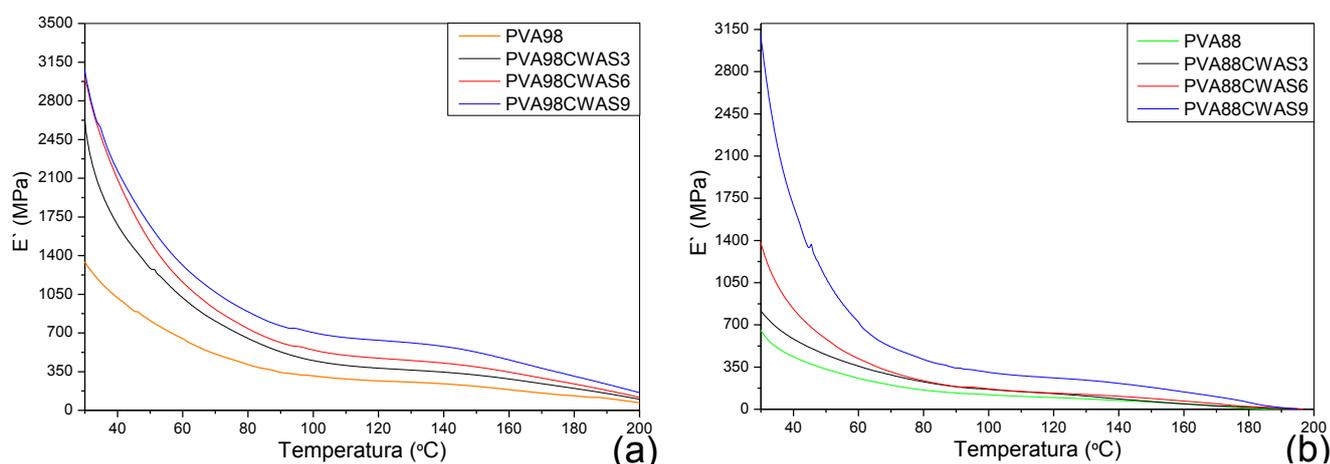


Figura 2.19. Medida do módulo de armazenamento para os filmes nanocompósitos (a) PVA98CWAS e (b) PVA88CWAS.

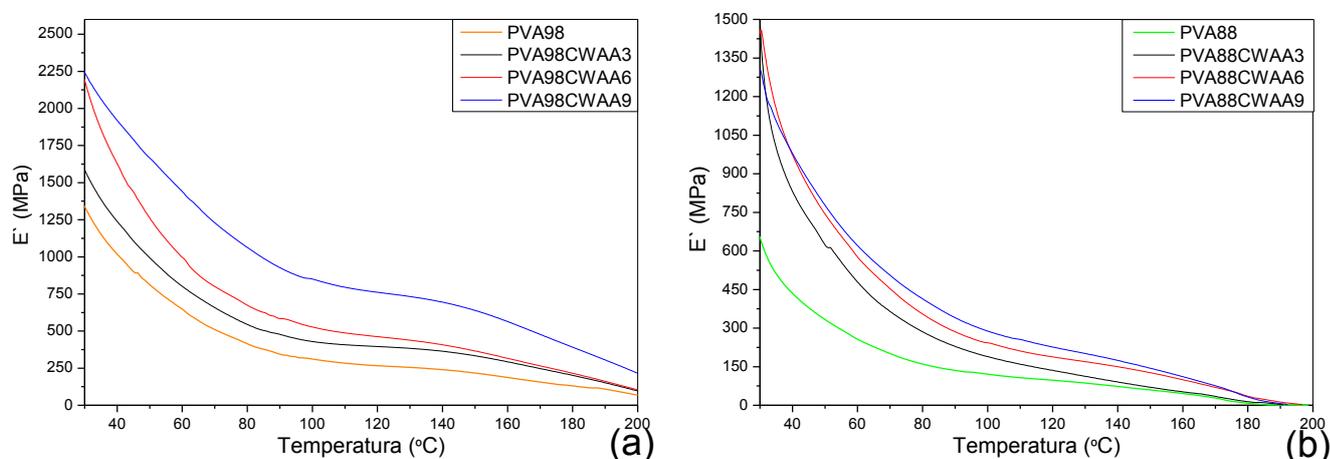


Figura 2.20. Medida do módulo de armazenamento para os filmes nanocompósitos (a) PVA98CWAA e (b) PVA88CWAA.

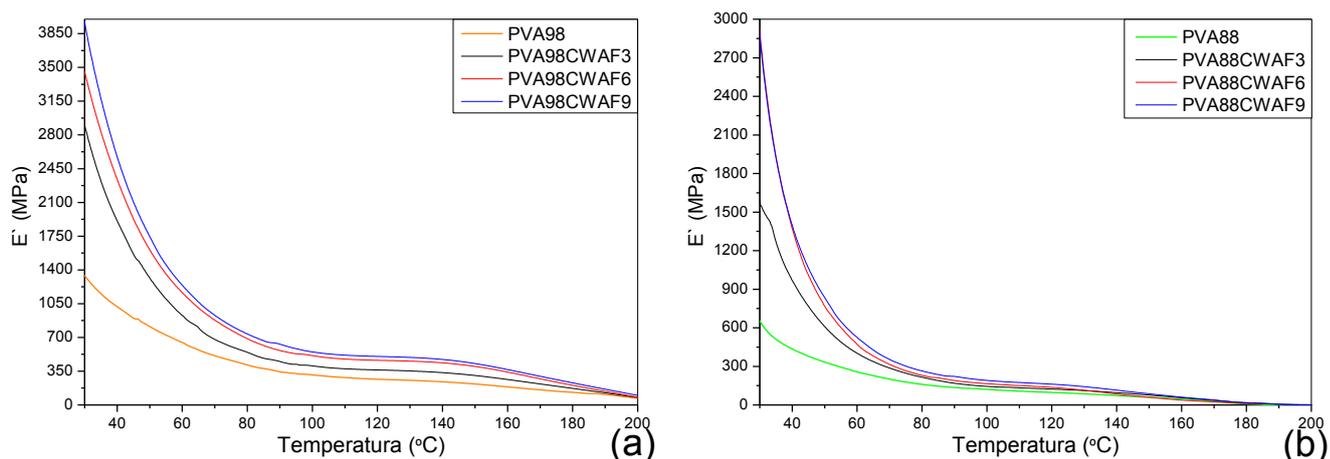


Figura 2.21. Medida do módulo de armazenamento para os filmes nanocompósitos (a) PVA98CWAF e (b) PVA88CWAF.

Na temperatura de 30°C os filmes de PVA98 com adição de 9% de CW, CWAS, CWAA e CWAF geraram um aumento no módulo de armazenamento de 1,6 vezes, 2,3 vezes, 1,7 vezes e 2,9 vezes, respectivamente, em relação ao filme de PVA98 (Tabela 2.4).

Para os filmes de PVA88 na temperatura de 30°C com adição 9% de CW, CWAS, CWAA e CWAF houve um aumento no módulo de armazenamento de 1,4 vezes, 4,7 vezes, 2,0 vezes e 4,4 vezes, respectivamente, em relação ao filme de PVA88 (Tabela 2.4).

Os filmes de PVA98 com adição de CWAM apresentaram comportamento diferente do encontrado para os outros biopolímeros. Na Figura 2.22a e fazendo o uso da Tabela 2.4, observa-se que na temperatura de 30°C com adição de 6 e 9% de CWAM houve uma diminuição nos valores de módulo de armazenamento de 1,3 vezes e 1,6 vezes respectivamente, em relação ao filme de PVA98. A diminuição no módulo de armazenamento com a adição de CWAM é observada, mesmo em altas temperaturas. Podemos concluir que a adição de 6 e 9% de CWAM ao PVA98 deixa o filme menos rígido, pois a força suportada para sua deformação foi menor que para o filme de PVA98 sem adição de CWAM.

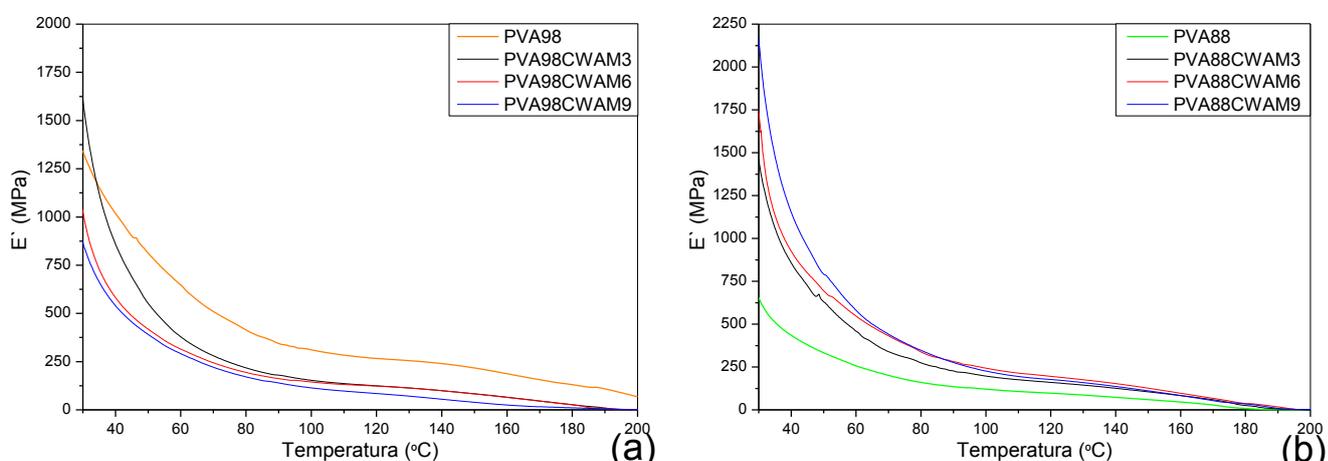


Figura 2.22. Medida do módulo de armazenamento para os filmes nanocompósitos (a) PVA98CWAM e (b) PVA88CWAM.

Na Figura 2.22b é possível observar que com a adição de CWAM ao filme de PVA88 houve um aumento no módulo de armazenamento (E'), e de forma geral este incremento foi maior com o aumento das quantidades adicionadas de CWAM, gerando filmes mais rígidos. Para a temperatura de 30°C com adição de 9% de CWAM houve um aumento no módulo de armazenamento de 3,3 vezes em relação ao filme de PVA88 (Tabela 2.4).

Tabela 2.4. Resultados da análise do módulo de armazenamento do PVA puro e dos nanocompósitos.

Compósito	E' (MPa)		Compósito	E' (MPa)	
	30°C	100°C		30°C	100°C
PVA98	1347	311	PVA88	654	120
PVA98CW3	1347	406	PVA88CW3	710	158
PVA98CW6	1347	466	PVA88CW6	893	152
PVA98CW9	2159	538	PVA88CW9	903	204
PVA98CWAM3	1601	159	PVA88CWAM3	1470	197
PVA98CWAM6	1047	145	PVA88CWAM6	1680	225
PVA98CWAM9	871	113	PVA88CWAM9	2146	242
PVA98CWAS3	2598	450	PVA88CWAS3	817	164
PVA98CWAS6	2985	545	PVA88CWAS6	1388	171
PVA98CWAS9	3054	703	PVA88CWAS9	3086	307
PVA98CWAA3	1587	431	PVA88CWAA3	1469	188
PVA98CWAA6	2199	528	PVA88CWAA6	1460	242
PVA98CWAA9	2250	851	PVA88CWAA9	1303	289
PVA98CWAF3	2918	404	PVA88CWAF3	1574	144
PVA98CWAF6	3476	511	PVA88CWAF6	2876	164
PVA98CWAF9	3953	548	PVA88CWAF9	2877	190

O valor de E' está diretamente relacionado com a capacidade de o material suportar cargas mecânicas com deformação recuperável (MONTEIRO et al., 2008). Podemos verificar pelas Figuras 2.17 a 2.22, e também pelos valores de E' de 30°C e 100°C mostrados na Tabela 2.4, que o módulo de armazenamento de todas as amostras diminui com o aumento da temperatura. Contudo, os filmes de PVA98 e PVA88 com a adição de nanocristais de celulose e nanocristais de celulose modificados apresentam um aumento no módulo de armazenamento em relação aos filmes de PVA98 e PVA88 sem adição dos biopolímeros. Isto indica que um forte efeito de reforço foi conseguido através da adição de CW na matriz PVA (LI et al., 2012). Neste caso, o aumento na quantidade de nanocristais propicia maior interação dos nanocristais com as cadeias poliméricas (GEORGE et al., 2011; MONTEIRO et al., 2008), restringindo assim os movimentos das cadeias de PVA (GEORGE et al., 2011) o que diminui a mobilidade e tende a ampliar a rigidez do compósito.

O aumento da rigidez da matriz associado ao efeito de reforço fornecido pelos nanocristais de celulose (CAO et al., 2013; LI et al., 2012) e nanocristais de celulose modificados, suporta alta tensão interfacial com a matriz de PVA, o que acarreta maior grau de transferência de esforços da matriz para os nanocristais de celulose através da interface (MONTEIRO et al., 2008; PERESIN et

al., 2010; GEORGE et al., 2011) no momento da aplicação da tensão. Fortes interações de carga de enchimento, bem como compatibilidade entre os nanocristais e os nanocristais modificados com o PVA, desempenham um papel importante no caso.

Para os filmes de PVA98 com adição de nanocristais de celulose modificados com anidrido malêico (Figura 2.22a), houve uma diminuição nos valores de E' devido à diminuição na adesão interfacial entre os CWAM e a matriz de PVA98. Quando átomos de carbono estão unidos por duplas ligações como acontece na molécula de CWAM, a possibilidade de rotação em torno da ligação é impedida e por este motivo o plano no espaço fica definido, fazendo com que as ligações de hidrogênio sejam dificultadas entre os CWAM e a matriz de PVA98 no momento da aplicação da tensão, gerando maior mobilidade entre as cadeias poliméricas, diferente do que acontece para os outros nanocristais modificados. Segundo Canevarolo (2006), a redução na densidade de ligações cruzadas deixa o sistema cada vez mais móvel e com isto o valor do módulo de elasticidade decai. Da mesma forma, a diminuição das ligações intermoleculares deixa as cadeias poliméricas com maior mobilidade, fazendo com que o módulo de elasticidade diminua. Já para a matriz de PVA88 devido à presença de mais grupos acetato, ocorre uma melhor distribuição dos CWAM na matriz polimérica no momento da aplicação da tensão, os CWAM acabam ocupando locais mais internos dentro da matriz polimérica, fazendo com que ocorram mais facilmente às ligações de hidrogênio como representado na Figura 2.23.

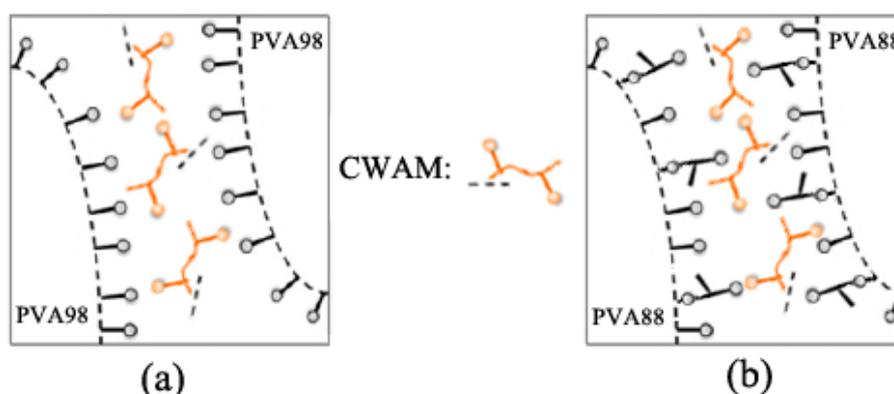


Figura 2.23. Representação do espaço ocupado no momento da aplicação da tensão entre a matriz (a) PVA98 e os CWAM e (b) PVA88 e os CWAM.

2.4.1.6 Ensaios Mecânicos

Com os dados foi possível estabelecer um modelo linear ($P < 0,01$) para as medidas de tensão na ruptura e alongamento na ruptura para o PVA98 e as medidas de tensão na ruptura, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura para o PVA88 com adição de 3, 6 e 9% de CW (Figura 2.24). Não foi possível ajustar nenhum modelo ao módulo de elasticidade para o PVA98. Dessa forma os resultados obtidos para o módulo de elasticidade foram avaliados pelo teste de média (Tabela 2.5).

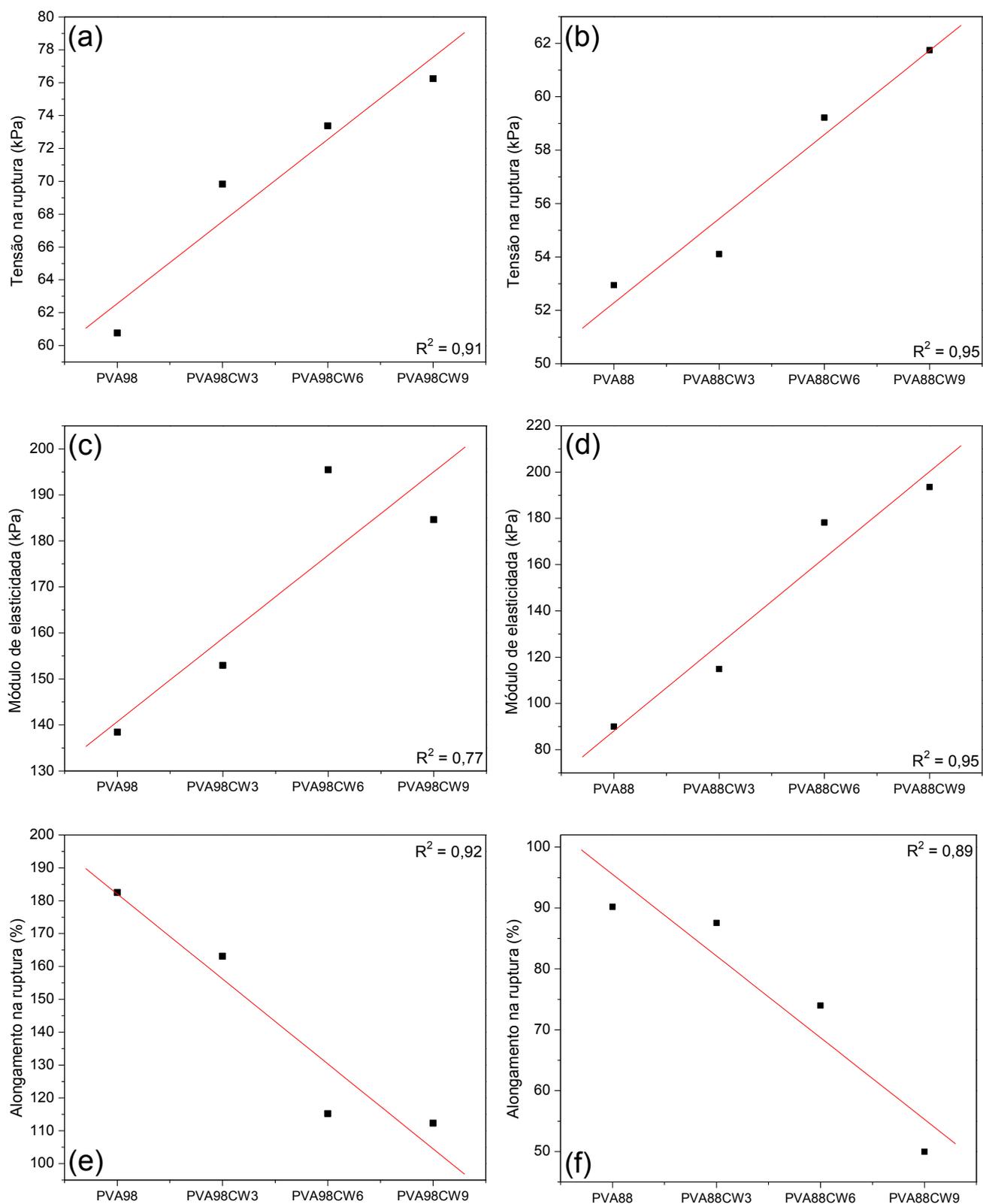


Figura 2.24. Tensão na ruptura (a, b), módulo de elasticidade (c, d) e alongamento na ruptura (e, f) para os filmes nanocompósitos de PVA98 e PVA88, respectivamente com adição de CW.

Os maiores aumentos de tensão na ruptura foram obtidos para os filmes de PVA98 com inserção de CW. Com a adição de 9% o aumento foi de 1,25 vezes (25,4%). A mesma adição acarreta um aumento menor no PVA88 de 1,16 vezes (16,6%).

Diminuições no alongamento na ruptura foram obtidas para os filmes de PVA98 e PVA88 com o acréscimo de CW. As maiores diminuições foram obtidas para os filmes de PVA88. A adição de 9% de CW reduz em 1,81 vezes (44,5%) o alongamento.

Para o módulo de elasticidade os maiores aumentos foram obtidos para os filmes de PVA88 com adição de CW. Com a adição de 9% obtém-se um aumento de 2,15 vezes (115%). A adição de 3% de CW ao PVA98 não apresentou aumento no módulo de elasticidade. No entanto, adições a partir de 6% de CW ocasionaram aumento no módulo de elasticidade (Tabela 2.5).

Tabela 2.5. Módulo de elasticidade dos filmes de PVA98 com diferentes concentrações de CW.

Amostras	Módulo de Elasticidade (kPa)
PVA98	138,5 ^a
PVA98CW3	152,9 ^a
PVA98CW6	195,5 ^b
PVA98CW9	184,6 ^b

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5% ($P < 0,05$).

Com os dados foi possível estabelecer um modelo linear ($P < 0,01$) para as medidas de tensão na ruptura para o PVA98 e módulo de elasticidade e alongamento na ruptura para o PVA88 com adição de 3, 6 e 9% de CWAM (Figura 2.25).

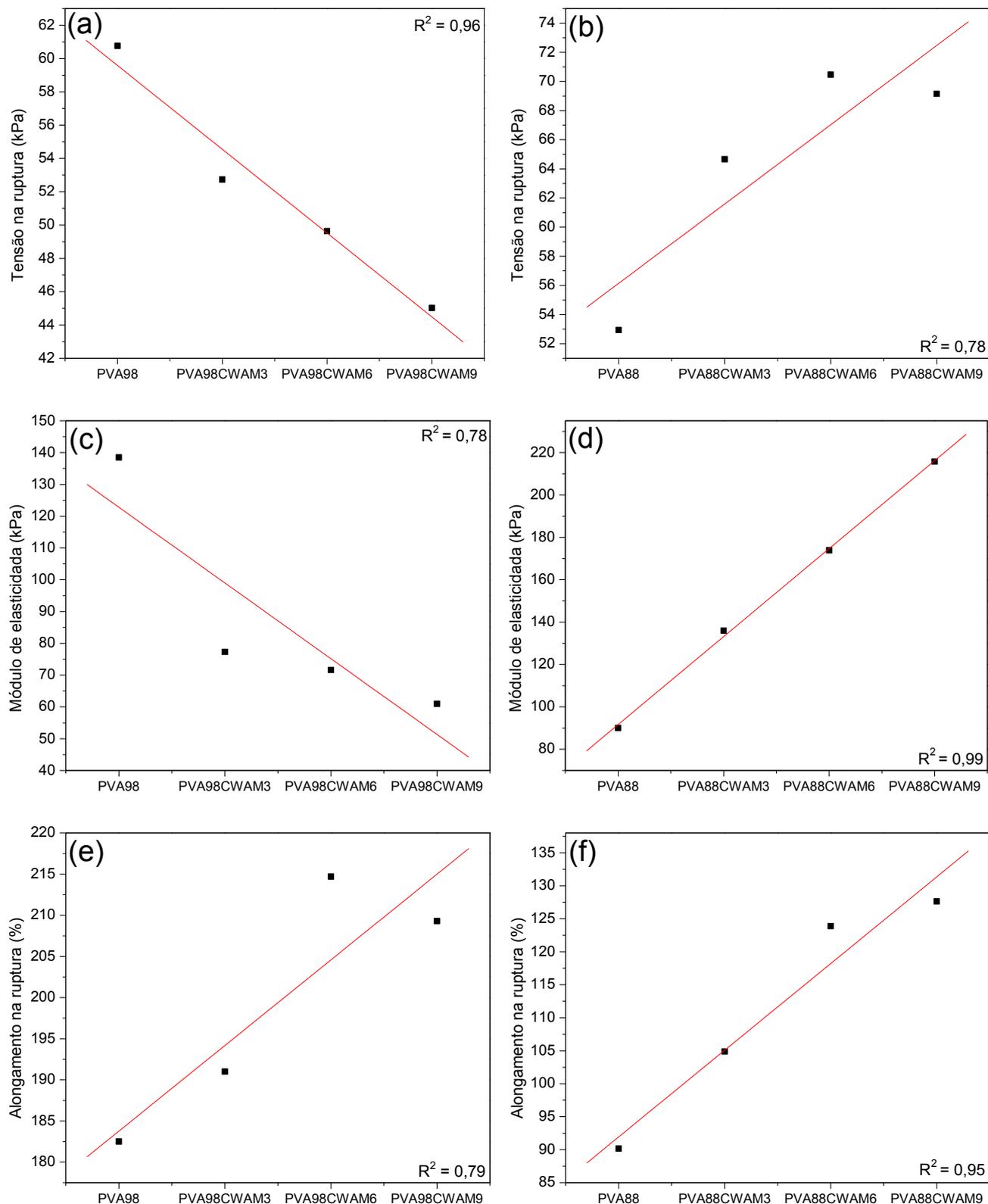


Figura 2.25. Tensão na ruptura (a, b), módulo de elasticidade (c, d) e alongamento na ruptura (e, f) para os filmes nanocompósitos de PVA98 e PVA88, respectivamente com adição de CWAM.

Não foi possível ajustar nenhum modelo à tensão na ruptura para o PVA88 e módulo de elasticidade e alongamento na ruptura para o PVA98 com adição de CWAM. Dessa forma, os resultados obtidos foram avaliados pelo teste de média (Tabela 2.6 e Tabela 2.7).

A adição de CWAM ao PVA98 e PVA88 gerou respostas diferentes para a tensão na ruptura. Para o PVA98 houve uma diminuição da tensão com a adição de CWAM. A adição de 9% reduz em 1,35 vezes (25,9%) a tensão. Entretanto para o PVA88 houve um aumento na tensão na ruptura. A adição de 6% de CWAM apresentou um aumento em torno de 1,33 vezes (33,1%) em relação ao PVA88, sendo semelhante à adição de 3% e 9% (Tabela 2.6).

Tabela 2.6. Tensão na ruptura dos filmes de PVA88 com diferentes concentrações de CWAM.

Amostras	Tensão na Ruptura (kPa)
PVA88	52,9 ^a
PVA88CWAM3	64,7 ^b
PVA88CWAM6	70,5 ^b
PVA88CWAM9	69,2 ^b

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5% ($P < 0,05$).

A adição de CWAM ao PVA98 e PVA88 gerou respostas diferentes também para o módulo de elasticidade. Para o PVA98 houve uma diminuição no módulo de elasticidade com a adição de CWAM. A adição de 9% reduz o módulo de elasticidade em 2,27 vezes (56%) em relação ao PVA98, sendo semelhante à adição de 6% (Tabela 2.7). No entanto para o PVA88 houve um aumento no módulo de elasticidade com a adição de CWAM, este acréscimo foi de 2,40 vezes (140%) com a adição de 9%.

Tabela 2.7. Módulo de elasticidade e alongamento na ruptura dos filmes de PVA98 com diferentes concentrações de CWAM.

Amostras	Módulo de Elasticidade (kPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PVA98	138,5 ^a	182,5 ^a
PVA98CWAM3	77,3 ^b	191,0 ^{ab}
PVA98CWAM6	71,6 ^{bc}	214,7 ^c
PVA98CWAM9	60,9 ^c	209,3 ^{bc}

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5% ($P < 0,05$).

Os maiores aumentos de alongamento na ruptura foram obtidos para os filmes de PVA88 com adição de CWAM. Com a adição de 9% o aumento no alongamento foi de 1,42 vezes (41,5%). A adição de 3% de CWAM ao PVA98 não apresentou aumento no alongamento na ruptura. No entanto, adições a partir de 6% de CWAM ocasionaram um aumento de 1,18 vezes (17,6%), sendo semelhante à adição de 9% (Tabela 2.7).

Com os dados foi possível estabelecer um modelo linear ($P < 0,01$) para as medidas de tensão na ruptura, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura com adição de 3, 6 e 9% de CWAS ao PVA98 e PVA88 (Figura 2.26).

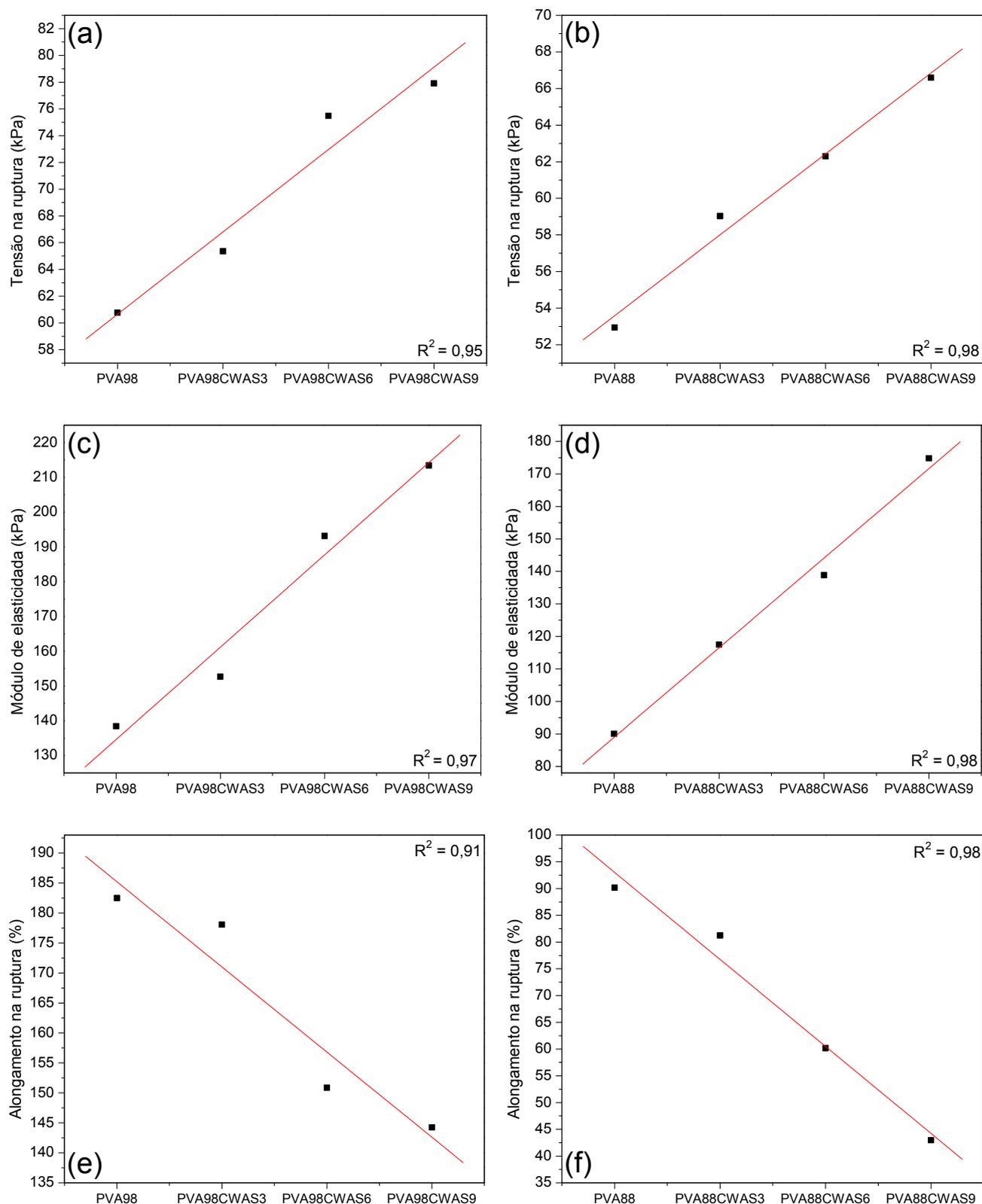


Figura 2.26. Tensão na ruptura (a, b), módulo de elasticidade (c, d) e alongamento na ruptura (e, f) para os filmes nanocompósitos de PVA98 e PVA88, respectivamente com adição de CWAS.

Para os filmes de PVA98 e PVA88 com a adição de 3, 6 e 9% de CWAS foi observado aumento nos valores de força de ruptura e módulo de elasticidade com diminuição no alongamento na ruptura (Figura 2.26). Os maiores aumentos de tensão na ruptura foram obtidos para os filmes de PVA98 com incorporação de CWAS. A adição de 9% de CWAS propicia um aumento na tensão de 1,29 vezes (28,2%). Este acréscimo é muito semelhante ao aumento de 1,26 vezes (25,8%) obtido para os filmes de PVA88 com 9% de CWAS.

Os filmes de PVA88 com adição de CWAS apresentaram os maiores aumentos de módulo de elasticidade. Com a adição de 9% foi observado um aumento de 1,9 vezes (94%). Para os filmes de PVA98 com a adição de 9% o aumento foi de 1,54 vezes (54%).

Para o alongamento na ruptura as maiores diminuições foram para os filmes de PVA88 com adição de CWAS. A adição de 9% reduziu 2,09 vezes (52,4%) o alongamento na ruptura. Enquanto que para o PVA98 o alongamento na ruptura diminuiu só 1,27 vezes (21%) com a adição de 9%.

Com os dados foi possível estabelecer um modelo linear ($P < 0,01$) para as medidas de tensão na ruptura para o PVA98 e módulo de elasticidade para o PVA88 com adição de 3, 6 e 9% de CWAA (Figura 2.27).

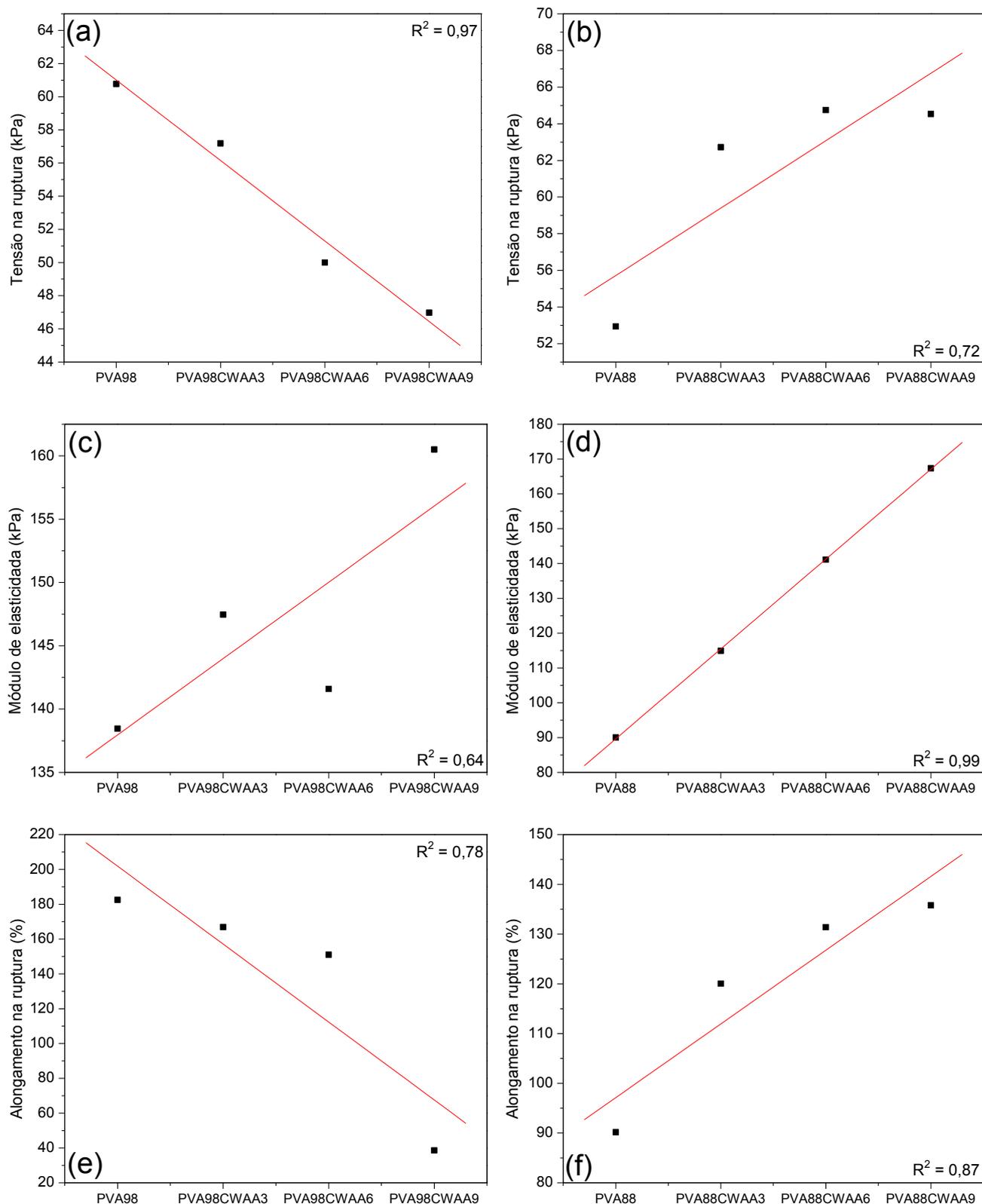


Figura 2.27. Tensão na ruptura (a, b), módulo de elasticidade (c, d) e alongamento na ruptura (e, f) para os filmes nanocompósitos de PVA98 e PVA88, respectivamente com adição de CWAA.

Não foi possível ajustar nenhum modelo ao módulo de elasticidade e alongamento na ruptura para o PVA98 e tensão de ruptura e alongamento na ruptura para o PVA88 com adição de CWAA. Dessa forma os resultados obtidos foram avaliados pelo teste de média (Tabela 2.8 e Tabela 2.9).

A adição de CWAA ao PVA98 e PVA88 gerou respostas diferentes para a tensão na ruptura. Para o PVA98 houve uma diminuição da tensão com o acréscimo de CWAA. A adição de 9% diminuiu a tensão em 1,22 vezes (22,7%). Entretanto para o PVA88 houve um aumento na tensão na ruptura. A adição de 9% de CWAA apresentou um aumento em torno de 1,22 vezes (22,3%) maior que o PVA88, sendo semelhante à adição de 3% e 6% (Tabela 2.8).

Tabela 2.8. Tensão na ruptura e alongamento na ruptura dos filmes de PVA88 com diferentes concentrações de CWAA.

Amostras	Tensão na Ruptura (kPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PVA88	52,9 ^a	90,2 ^a
PVA88CWAA3	62,7 ^b	120,1 ^b
PVA88CWAA6	64,5 ^b	131,4 ^b
PVA88CWAA9	64,8 ^b	135,8 ^b

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5% ($P < 0,05$).

O acréscimo de CWAA ao PVA98 e PVA88 gerou respostas diferentes também para o alongamento na ruptura. Para o PVA98 com adição de 3 e 6% de CWAA não houve redução no alongamento na ruptura. Somente a adição de 9% de CWAA apresentou uma diminuição de 4,7 vezes (79%) em relação ao PVA98 (Tabela 2.9). Entretanto para o PVA88 houve um aumento semelhante no alongamento na ruptura com adição de 3, 6 e 9% de CWAA (Tabela 2.8).

Tabela 2.9. Módulo de elasticidade e alongamento na ruptura dos filmes de PVA98 com diferentes concentrações de CWAA.

Amostras	Módulo de Elasticidade (kPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PVA98	138,5 ^a	182,5 ^a
PVA98CWAA3	147,5 ^{ab}	166,9 ^a
PVA98CWAA6	141,6 ^a	151,0 ^a
PVA98CWAA9	160,5 ^b	38,6 ^b

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5% ($P < 0,05$).

Houve um aumento no módulo de elasticidade para os filmes de PVA98 e PVA88 com a adição de CWAA. Para o PVA98 a adição de 3 e 6% de CWAA não apresentou aumento no módulo de elasticidade, já a inserção de 9% ocasionou um aumento de 1,16 vezes (16%) (Tabela 2.9). Para o PVA88 a adição de 9% de CWAA acarreta um maior aumento no módulo de elasticidade que foi de 1,86 vezes (85,9%).

Com os dados foi possível estabelecer um modelo linear ($P < 0,01$) para as medidas de tensão na ruptura, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura com adição de 3, 6 e 9% de CWF a PVA98 e PVA88 (Figura 2.28).

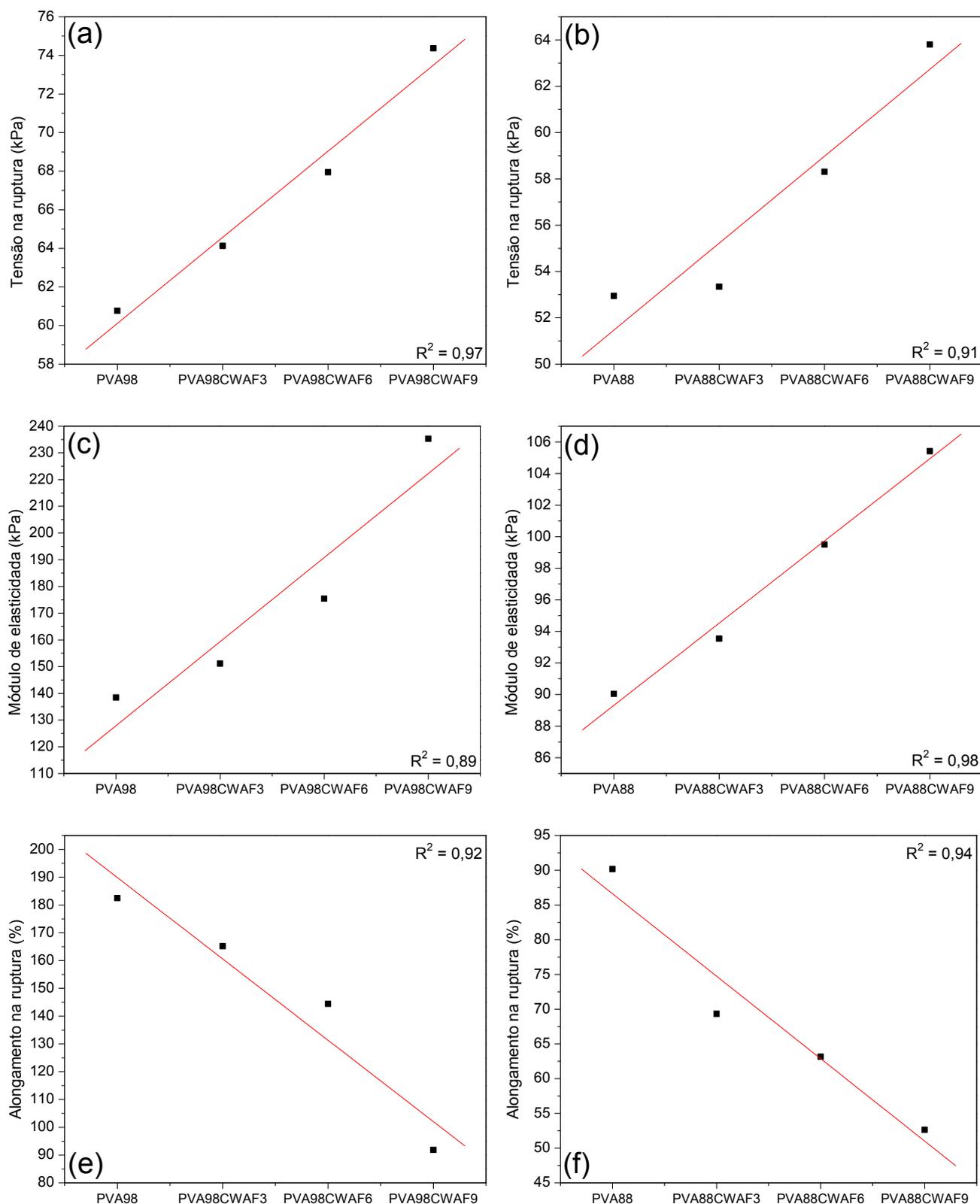


Figura 2.28. Tensão na ruptura (a, b), módulo de elasticidade (c, d) e alongamento na ruptura (e, f) para os filmes nanocompósitos de PVA98 e PVA88, respectivamente com adição de CWF.

Para os filmes de PVA98 e PVA88 com a adição de 3, 6 e 9% de CWAF foi observado um aumento nos valores de força de ruptura e módulo de elasticidade com diminuição no alongamento na ruptura (Figura 2.28). Os maiores aumentos de tensão na ruptura foram obtidos para os filmes de PVA98 com inserção de CWAF. Com adição de 9% o aumento foi de 1,22 vezes (22,4%).

Os filmes de PVA98 com adição de CWAF apresentaram os maiores aumentos de módulo de elasticidade. A adição de 9% eleva em 1,69 vezes (70%) o módulo de elasticidade. Para o PVA88 o módulo de elasticidade com a adição de 9% aumenta 1,17 vezes (17,1%).

Para o alongamento na ruptura as maiores diminuições foram para os filmes de PVA98 com adição de CWAF. Com a adição de 9% ocorre uma diminuição de 1,99 vezes (49,6%). Já para os filmes de PVA88 a adição de 9% diminuiu 1,71 vezes (41,6%) o alongamento.

De forma geral os filmes nanocompósitos com adição de nanocristais e nanocristais modificados apresentaram propriedades mecânicas diferentes dos filmes puros, sem a adição de biopolímeros. Foi mencionado por Fu et al. (2008) que as propriedades mecânicas dos polímeros compósitos dependem fortemente do tamanho da partícula adicionada ao polímero, da adesão da interface da partícula-matriz e da quantidade de partículas.

O tamanho das partículas tem um efeito óbvio sobre as propriedades mecânicas (FU et al., 2008). Pukanszky e Vörös (1993) mencionaram que a força geralmente aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. Isto indica que a resistência aumenta com o aumento da área superficial das partículas através de uma transferência mais eficaz do mecanismo de tensão.

Nos resultados obtidos para os ensaios mecânicos o filme com maior GH (PVA98), apresentou os maiores valores de tensão na ruptura, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura em comparação aos filmes com menor GH (PVA88).

Estudos realizados por Roohani et al. (2008) e Moraes et al. (2008) mostram que o GH do PVA pode afetar as propriedades mecânicas dos filmes, sendo que maiores GH proporcionariam filmes mais resistentes, com maiores módulos de elasticidade. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento do GH da matriz polimérica, com o aumento do GH aumenta o número de grupos hidroxila e conseqüentemente o número de ligações de hidrogênio aumenta. Mas segundo Roohani et al. (2008) é evidente que este efeito de reforço pode ser afetado por fatores tais como grau de cristalinidade e temperatura de transição vítrea da matriz.

Os resultados para a tensão na ruptura dos filmes nanocompósitos de PVA98 e PVA88 foram influenciados pela adição de CW, CWAS e CWAF, de forma que o aumento da adição dos biopolímeros aumentou a tensão na ruptura, gerando filmes com melhora na resistência à tração. O aumento da tensão na ruptura dos filmes nanocompósitos pode ser devido à melhora da adesão

(IBRAHIM et al., 2010) entre nanocristais ou nanocristais modificados e a matriz polimérica de PVA. No momento da aplicação da tensão há uma melhor transferência de tensão a partir da matriz para o material de enchimento levando a uma distribuição de tensão mais uniforme, minimizando a concentração de áreas de tensão (KHAN et al., 2012).

Khan et al. (2012) relatam que o aumento nos valores da resistência à tração dos filmes de quitosana reforçados com celulose nanocristalina, podem ser atribuídos a fatores, tais como, (1) favoráveis interações entre os nanocristais e o polímero e (2) o efeito de reforço por meio de transferência de tensão efetiva na interface dos nanocristais-polímero.

Frone et al. (2011) relatam a melhora nas propriedades mecânicas de filmes compósitos de PVA/nanocelulose em comparação ao PVA puro, devido o resultado da boa adesão entre a interface enchimento/matriz. As ligações de hidrogênio entre os grupos OH da celulose e grupos similares do PVA é a principal razão para a melhora da aderência entre as fases, resultando na melhoria das propriedades mecânicas. Além disso, incremento nas propriedades de tração com nanocristais de celulose como reforço em PVA foi observado por Roohani et al. (2008) e este aumento foi atribuído as fortes interações entre a matriz de PVA e nanocristais de celulose através de ligações de hidrogênio.

A adição de CW, CWAS e CWAF, nos filmes de PVA98 e PVA88 geraram filmes nanocompósitos com módulo de elasticidade maior, caracterizando filmes mais rígidos (KHAN et al., 2012; NETO et al., 2012) com o aumento da concentração dos biopolímeros. Este efeito é observado devido à distribuição homogênea dos biopolímeros usados como reforços cristalinos dentro da matriz, e pelas fortes interações entre os nanocristais e o polímero (ROOHANI et al., 2008) que reduzem a mobilidade dos segmentos do polímero (NETO et al., 2012) no momento da aplicação da tensão. Fu et al. (2008) mencionaram que a rigidez pode ser facilmente melhorada adicionando micro ou nanopartículas ao polímero. Lee et al. (2009) relatam que o aumento no módulo de elasticidade pode ser relacionado ao aumento da rigidez e fragilidade dos filmes compósitos por adição de nanocelulose.

Os mesmos CW utilizados neste estudo foram utilizados em diferentes concentrações para produzir nanocompósitos hidrogel de amido-g-poli(acrilato de sódio) no estudo realizado por Spagnol et al. (2012). No estudo observou-se que altas concentrações de CW atuam como material de enchimento eficiente e contribuíram para melhorar a resistência mecânica contra a tensão de compressão, sendo que o elevado teor de CW evita que grandes quantidades de água sejam absorvidas para dentro da matriz de hidrogel, o que contribui para manter a rigidez do material.

Para os filmes de PVA98 e PVA88 com adição de CW, CWAS e CWAF observou-se que com o aumento da concentração de biopolímero houve uma diminuição no alongamento dos filmes, (flexibilidade) sendo que a redução da mobilidade dos segmentos do polímero gerada pelas fortes

interações entre os nanocristais e o polímero diminui o alongamento à ruptura (GEORGE et al., 2011; NETO et al., 2012). Filmes com enchimento de reforço geralmente tendem a se tornar mais quebradiço com o aumento da concentração das partículas de reforço (LEE et al., 2004; RHIM, 2011). Este comportamento também é comumente observado para filmes nanocompósitos (KHAN et al., 2012).

Em resumo, para todos os filmes a incorporação de CW, CWAS e CWAF contribuiu para aumentar a tensão na ruptura e o módulo de elasticidade, ou seja, a rigidez do material. A deformação sofreu uma considerável diminuição à medida que a quantidade de CW, CWAS e CWAF aumentou nos filmes. O aumento na rigidez dos filmes pode estar associado às fortes interações entre os biopolímeros e a matriz polimérica, que restringe a mobilidade das cadeias poliméricas. Este resultado está em concordância com os dados obtidos pelas análises de DMA.

A adição de CWAM ao PVA98 diminuiu o valor da tensão, fez com que a rigidez diminuísse ao passo que a deformação nos filmes aumentou quando comparado com filmes com outros biopolímeros. Assim como observado nos ensaios de DMA (Figura 2.19a) e exemplificado na Figura 2.23, o CWAM ao ser adicionado ao PVA98 diminuiu a adesão interfacial com a matriz polimérica (SUGIYAMA et al., 1998) no momento da aplicação da tensão, devido à diminuição das ligações intermoleculares e redução das forças coesivas, o que propicia mobilidade entre as cadeias poliméricas gerando filmes nanocompósitos menos rígidos (KRUMOVA et al., 2000). Já a adição de CWAM ao PVA88 aumentou o valor da tensão, fez com que a rigidez e a deformação aumentassem. Este fato é devido a maior interação e aumento das forças coesivas entre as cadeias do polímero matriz e o CWAM, geradas pela melhor distribuição do biopolímero nos espaços dispostos pela matriz de PVA88, assim como observado nos resultados obtidos nos ensaios de DMA e representados na Figura 2.23.

A adição de CWAA ao PVA98 diminuiu o valor da tensão, fez com que a rigidez aumentasse ao passo que a deformação diminuiu. A diminuição na tensão na ruptura pode estar relacionada à introdução dos CWAA que possuem em sua estrutura grupos acetil (OCOCH_3) que agem como espaçadores e restringem o nível das ligações de hidrogênio (CASSU e FELISBERTI, 1997; BRISCOE, LUCKHAM, ZHU, 2000; PERESIN et al., 2010), dificultando a transferência de tensão efetiva para a interface nanocristais-polímero, o que diminui o efeito de reforço. Quando se adicionou 9% de CWAA ao filme de PVA98 foram obtidos resultados significativos no aumento da rigidez e diminuição do alongamento, provavelmente devido o aumento da quantidade de CWAA adicionada gerar uma melhor distribuição dentro da matriz polimérica de PVA98, o que faz com que as ligações de hidrogênio entre os CWAA e o polímero se tornem mais efetivas, reduzindo a mobilidade do polímero.

No caso de CWAA, a adição ao PVA88 aumentou o valor da tensão e fez com que a rigidez e a deformação aumentassem. O aumento na tensão na ruptura e na rigidez pode estar relacionado à maior interação entre as cadeias de PVA88 que possui mais grupos acetil em sua estrutura, e os CWAA que também possuem em sua estrutura à presença de grupos acetil. Neste caso, no momento da aplicação da tensão os grupos acetil passam a preencher os espaços gerados dentro da matriz polimérica, fazendo com que aumente as interações geradas pelas ligações de hidrogênio, aumentando o efeito de reforço. Também se observou que houve um aumento no alongamento dos filmes (flexibilidade), mostrando assim que o CWAA agiu como um plastificante (CUQ et al., 1997) nos filmes de PVA88, tornando-os mais deformáveis.

2.5 Conclusões do capítulo II

Foram obtidos por casting, filmes nanocompósitos homogêneos de PVA de diferentes graus de hidrólise (88% e 98%) contendo 3, 6 e 9% de nanocristais de celulose e nanocristais de celulose modificados.

Os filmes nanocompósitos de PVA98 com adição de nanocristais de celulose modificados foram os que apresentaram as maiores temperaturas de degradação térmica.

Os filmes de PVA98 e PVA88 com a adição de nanocristais de celulose e nanocristais de celulose modificados apresentam um aumento no módulo de armazenamento em relação aos filmes de PVA98 e PVA88 sem adição dos biopolímeros. Os melhores aumentos obtidos para o módulo de armazenamento em relação aos filmes de PVA foram para os filmes nanocompósitos de PVA88 com adição de CWAF.

Os resultados dos ensaios mecânicos para os filmes de PVA98 e PVA88 com a adição de nanocristais de celulose e nanocristais de celulose modificados, apresentam respostas diferentes variando-se o biopolímero utilizado e o grau de hidrólise do PVA.

De um modo geral os filmes com adição dos biopolímeros CW, CWAS e CWAF apresentaram mesmo comportamento como agentes de reforço, com acentuado aumento nas propriedades mecânicas com o aumento da adição dos biopolímeros, apresentando maiores valores de resistência à tração, módulo de elasticidade maior e um alongamento na ruptura menor, caracterizando filmes mais rígidos. Os maiores aumentos na resistência a tração foram obtidos para os filmes utilizando PVA98, devido as fortes interações entre os biopolímeros e o PVA totalmente hidrolisado.

Os filmes com adição dos biopolímeros CWAM e CWAA apresentaram propriedades mecânicas diferentes para resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura dependendo do grau de hidrólise do PVA utilizado. O aumento na resistência a tração foi obtido somente para os filmes de PVA88, devido a melhor distribuição desses biopolímeros nos espaços gerados pela matriz polimérica do PVA88.

Estes resultados indicam que os biopolímeros tem um grande potencial de aplicação no reforço de polímeros de PVA com diferentes graus de hidrólise.

3. Capítulo III - Incorporação e Aplicação de nanopartículas de prata em nanocristais de celulose

3.1 Revisão da literatura

3.1.1 Prata e nanopartículas de prata

Dentre os diferentes agentes antimicrobianos, a prata e seus compostos são utilizados há muito tempo, seu efeito medicinal é conhecido desde 1000 a.C., e antes dessa época vasos de prata eram utilizados para conservar a potabilidade da água (RUSSELL, 1994; RAI et al., 2009). A propriedade antibacteriana, antifúngica e antiviral dos íons prata, dos compostos de prata e das nanopartículas de prata tem sido amplamente pesquisadas e são bem conhecidos por terem fortes efeitos de inibição bactericida, bem como um amplo espectro de atividades antimicrobianas.

A prata tem a vantagem de possuir uma ampla atividade antimicrobiana contra bactérias gram-positivas e gram-negativas (GUZMAN et al., 2012; FENG et al., 2000; KHALIL-ABAD e YAZDANSHENAS, 2010) e ser pouco suscetível ao desenvolvimento de resistência bacteriana (RAI et al., 2009).

Devido ao aumento da resistência das bactérias aos antibióticos (RAI et al., 2009), aumentou-se o interesse nas pesquisas com nanopartículas de prata. Além da propriedade bactericida, estes materiais possuem também boa estabilidade química, boa condutividade elétrica e alta atividade catalítica (EL-NOUR et al., 2010; TOLAYMAT et al., 2010; KHANNA et al., 2005).

Devido a essas propriedades, vários autores têm utilizado as nanopartículas de prata, os íons prata e, outros compostos de prata em várias aplicações. Produtos contendo prata são numerosos, principalmente como agente biocida ou antimicrobiano.

Compostos de prata e nanopartículas de prata têm sido usados em várias aplicações biomédicas tais como materiais curativos na confecção de ataduras para ferimentos (bandaid), tecidos, filtros antimicrobianos e em revestimentos para equipamentos médicos (SILVER, 2003), também são usados na área médica para tratar queimaduras e uma variedade de infecções (SILVER, 2003; MORONES et al., 2005). A sulfadiazina de prata é uma pomada indicada para tratar queimaduras e 1º e 2º grau, com ação antibacteriana e anti-infecciosa (SILVER, 2003). Tecidos impregnados com prata são usados na fabricação de equipamentos esportivos como sacos de dormir e meias esportivas (SILVER, 2003; HONG et al., 2006). No México, Microdyn® uma solução de prata coloidal é vendida em supermercados para desinfetar vegetais e água potável. Tintas com nanopartículas de prata apresentam excelente atividade antimicrobiana para proteger inúmeras superfícies (KUMAR et al., 2008; MAGDASSI et al., 2003). Nanopartículas de prata também estão sendo utilizadas em embalagens ativas (MOURA et al., 2012; QUINTAVALLA e VICINI, 2002).

Os mecanismos de ação de um metal bactericida geralmente são três, porém os mesmos não são perfeitamente compreendidos. O primeiro é o efeito que os metais exercem sobre as proteínas, onde podem unir-se a parede da bactéria produzindo mudanças na integridade da membrana citoplasmática, inibindo as enzimas da membrana pela interação com grupos tiol, causando assim danos na estrutura da membrana. A união dos metais com grupos tiol inativa as proteínas, podendo afetar a cadeia respiratória da bactéria (RUSSELL, 2002). O segundo efeito é a ação que os metais exercem sobre os ácidos nucleicos, interagindo com estes através de grupos fosfatos, causando a inativação da bactéria. No terceiro efeito, o metal age de forma a desequilibrar o processo de autorregulação que mantém a estabilidade funcional na bactéria, processo este conhecido como homeostase (RUSSELL, 2002).

Prata metálica é inerte na presença de tecidos humanos, mas ioniza na presença de fluidos corporais, humidade e secreções para liberar os biologicamente ativos íons prata que agem contra microrganismos de diversas maneiras: interagem com os grupos tiol de enzimas e proteínas, que são importantes para a respiração bacteriana e para o transporte de substâncias através da membrana celular, e dentro da célula ligam-se à parede da célula bacteriana alterando a função da sua membrana celular (RUSSELL e HUGO, 1994; LANSDOWN, 2010).

3.1.2 Síntese e caracterização de nanopartículas de prata por redução química de sais

As nanopartículas podem ser sintetizadas a partir de vários precursores e diferentes rotas de síntese. Geralmente utilizam-se como precursores sais de prata tais como: nitrato de prata, iodeto de prata, hexafluorofosfato de prata, tetrafluorborato de prata e perclorato de prata (KIM et al., 2001; TOLAYMAT et al., 2010). Neste trabalho utilizou-se o nitrato de prata (AgNO_3) como material de partida para obtenção de nanopartículas de prata.

Muitos métodos de redução têm sido usados para a síntese de nanopartículas de prata derivadas de sais, onde a prata pode ser reduzida por uma gama de agentes redutores tais como ácido tartárico, ácido ascórbico, hidrazina, borohidreto de sódio, citrato de sódio, entre outros. Os métodos de redução podem variar tanto no tipo do agente redutor como na quantidade e concentração destes, bem como a temperatura de reação, velocidade de agitação, controle do pH e duração do processo de redução. Os diâmetros das partículas de prata resultantes da síntese dependem dessas condições.

A nucleação das partículas e seu crescimento estão intimamente ligados ao agente redutor e as condições da reação. Agentes fortemente redutores como o borohidreto de sódio, geralmente favorecem a velocidade da reação tornando-a mais veloz, proporcionando assim, partículas menores em comparação a agentes redutores mais fracos como o ácido ascórbico (TOLAYMAT et al., 2010; MENG et al., 2010).

Partículas em escala nanométricas devido à sua grande área superficial frequentemente se aglomeram, formando partículas secundárias a fim de minimizar a área total e com isso diminuir a energia de superfície do sistema. Quando as partículas juntam-se, formam aglomerados também chamados de agregados.

Na literatura é mostrado que o tamanho da partícula de prata é inversamente proporcional ao seu efeito bactericida (MORONES et al., 2005; GUZMAN et al., 2012; MOURA et al., 2012; RAI et al., 2009), no entanto mesmo partículas de diâmetro médio maiores são efetivas contra agentes patológicos (KHALIL-ABAD e YAZDANSHENAS, 2010).

A fim de evitar o fenômeno de aglomeração, as nanopartículas devem ser estabilizadas de alguma forma durante a síntese. A estabilidade pode ser atingida por meio de interações eletrostáticas, na qual a estabilização ocorre por meio de cargas na superfície das nanopartículas, pois durante a estabilização eletrostática as nanopartículas se repelem devido às cargas iguais, pois possuem suas superfícies carregadas eletricamente (Figura 3.1b). A estabilização também pode ser por efeito estérico, onde não há carga na superfície das nanopartículas e a aproximação entre elas são limitadas pela presença de grandes moléculas ligadas às nanopartículas (Figura 3.1a). Para esse tipo de estabilização, pode ser utilizado algum tipo de molécula orgânica como polímeros/biopolímeros tais como polivinilpirrolidona (ZHANG et al., 1996; CHOU e REN, 2000; EL-NOUR et al., 2010; KHANNA et al., 2005), álcool polivinílico (ZIELINSKA et al., 2009; VEGERA e ZIMON, 2006; CHOU e REN, 2000; KHANNA et al., 2005), carboximetilcelulose (MAGDASSI et al., 2003) e gelatina (YIWEI et al., 2007; OLUWAFEMI et al., 2013) que limitem a superfícies das partículas evitando o seu contato.

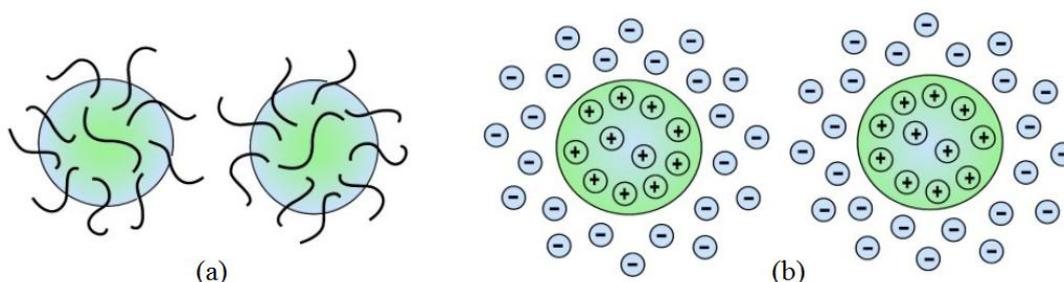


Figura 3.1. Representação de dois mecanismos existentes para a estabilização de nanopartículas. (a) estabilização por efeito estérico e (b) estabilização por forças eletrostática.

Fonte: De Andrade (2008).

Vegera e Zimon (2006), por redução do nitrato de prata com borohidreto de sódio sintetizaram nanopartículas de prata utilizando gelatina como agente de estabilização. A gelatina previne substancialmente a agregação das nanopartículas de prata e reduz o tamanho médio das partículas.

Maria et al. (2010) desenvolveram um método simples para acumular uma grande quantidade de nanopartículas de prata na superfície da celulose bacteriana. Devido à celulose apresentar em sua constituição, uma elevada quantidade de oxigênio rico em elétrons e possuir uma grande área superficial, a técnica de metalização direta *in situ* foi usada, onde as membranas de celulose impregnadas com Ag^+ foram tratadas com diferentes agentes redutores e com uso de polivinilpirrolidona e gelatina como protetores de colóide. Os autores observaram que a distribuição e os tamanhos das partículas de prata nos compósitos dependem da combinação do tipo de agente redutor e do protetor de colóide utilizado durante a síntese. A gelatina como protetor de colóide teve papel importante na manutenção do controle de tamanho das nanopartículas ancoradas na celulose bacteriana quando utilizado hidroxilamina como agente redutor obtendo-se nanopartículas com diâmetro médio de 30 nm. Os compósitos mostraram atividade antibacteriana de quase 100% contra *Escherichia coli*.

Drogat et al. (2011) descrevem uma nova abordagem para a formação de nanopartículas de prata usando nanocristais de celulose. O processo envolve a oxidação com periodato dos nanocristais de celulose gerando funções aldeído, que por sua vez são usados para reduzir Ag^+ em Ag^0 em condições moderadamente alcalinas. Os ensaios antibacterianos foram realizados com *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* mostrando resultados de inibição favoráveis.

Jung et al. (2009) estudaram as nanopartículas de prata incorporadas em membranas de celulose através do método de redução química, utilizando nitrato de prata e borohidreto de sódio. As nanopartículas de prata foram uniformemente depositas sobre a superfície das nanofibrilas de celulose sem agregação, possuindo uma forma esférica com um tamanho uniforme que lhes permitiu exibir uma atividade antimicrobiana de mais de 99,99% contra *Escherichia coli* e de *Staphylococcus aureus*.

Hebeish et al. (2010) prepararam, a partir de algodão, a carboximetilcelulose (CMC) com diferentes graus de substituição. A CMC foi utilizada para a preparação de nanopartículas de prata a partir de nitrato de prata em diferentes condições de pH, temperatura e tempo de reação. Os espectros de UV-vis da solução de prata coloidal revelam, que o aumento do pH provoca alterações apreciáveis no espectro de absorção e atinge o seu máximo a pH 12,5 indicando a redução completa de íons prata. Prolongando o tempo de reação de 30-60 min ocorre um aumento notável na intensidade da banda de plasmon indicando a redução de maiores quantidades de íons prata, a transformação completa de íons prata em nanopartículas de prata ocorre a 70°C . O grau de substituição da CMC tem efeito significativo sobre a eficiência da redução, tamanho e estabilização das partículas.

Hong et al. (2006) preparam por eletrofiação nanofibras de PVA contendo nanopartículas de prata pelo controle de temperatura e irradiação UV, a atividade antimicrobiana foi investigada para

aplicações como curativo, já que o PVA é um polímero solúvel em água e biocompatível. As nanofibras de PVA contendo nanopartículas de Ag mostraram uma forte atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus* e *Klebsiella pneumoniae*.

Costa et al. (2010) prepararam fibras nanocompósitos de poli (álcool vinílico)/prata por um processo em eletrofição sem tratamento com UV ou de recozimento. Os padrões de difração de raios-X, o espectro de EDS e de UV-Vis confirmaram a presença das nanopartículas de prata sobre as fibras. Estas nanofibras mostraram bons valores de atividade antibacteriana contra *Staphylococcus aureus* (87,8%) e *Escherichia coli* (85,0%).

3.1.3 Poli(N-Isopropilacrilamida)

Os derivados da acrilamida destacam-se como um dos diversos polímeros que apresentam uma transição de fase dependente da variação da temperatura. A sensibilidade à temperatura é uma das propriedades mais interessantes de polímeros estímulos-responsivos (WEI et al., 2009; GU et al., 2010).

Dos polímeros de acrilamida N-substituída, a Poli(N-Isopropilacrilamida) (PNIPAAm) é um dos mais populares polímeros estímulos-responsivos, com uma baixa temperatura crítica de solubilização (LCST) de cerca de 32-33°C em água (WEI et al., 2009; GU et al., 2010; SCHILD, 1992; RUBIRA et al., 2009; QIAO e ZHANG, 2007; BRANDL et al., 2011), além de ser um polímero não tóxico (MOURA et al., 2008). A Figura 3.2 apresenta a representação estrutural da PNIPAAm.

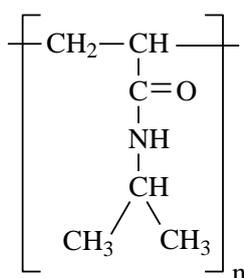


Figura 3.2. Fórmula estrutural da PNIPAAm.

Segundo Gu et al. (2010) a PNIPAAm apresenta separação de fase em solução aquosa acima da LCST, que é causada pela competição das contribuições entrópicas e entálpicas para a energia livre das cadeias de PNIPAAm. Abaixo da LCST, as contribuições entálpicas ultrapassam as contribuições entrópicas, o polímero interage facilmente com água, C=O e os grupos N-H hidrofílicos na cadeia de PNIPAAm interagem facilmente com as moléculas de água para formar ligações de hidrogênio intermoleculares, fazendo com que a PNIPAAm se dissolva em água formando soluções homogêneas transparentes. Mas acima da LCST, as contribuições entrópicas são muito maiores do que as contribuições entálpicas, a cadeia de PNIPAAm é mais favorável para

formar ligações de hidrogênio intramolecular entre C=O e os grupos N-H, assim o polímero condensa e expulsa a água.

A PNIPAAm pode ser utilizada para preparação de hidrogéis (MOURA et al., 2008; RUBIRA et al., 2009), micelas (WEI et al., 2009), copolímeros (VASILE et al., 2004) e nanopartículas (QIAO e ZHANG, 2007), sendo muito usada para aplicação em superfícies de resposta térmica (GU et al., 2010; BRANDL et al., 2011), biomateriais e liberação de fármacos.

3.1.4 Nanocompósitos eletrofiados

As pesquisas com nanocompósitos visa o desenvolvimento de materiais com propriedades novas, intermediárias ou superiores às aquelas observadas nos seus constituintes puros (HUANG et al., 2003). A mudança da escala micrométrica para a escala nanométrica no caso de uma fibra, confere-lhe ótimas características, tais como, alta razão área superficial/volume, flexibilidade na funcionalidade da superfície e boas propriedades mecânicas. A melhoria nas propriedades das fibras devido à escala nanométrica faz com que muitos grupos de pesquisa utilizem a eletrofiliação como técnica de preparação de nanocompósitos (DUAN et al., 2007; LEE et al., 2002; JHANG, 2009; IGNATOVA et al., 2012; LI et al., 2005)

Recentemente, a incorporação de nanopartículas metálicas em nanofibras de polímero tem atraído uma grande atenção, porque estas nanopartículas metálicas podem dotar as nanofibras de polímeros com propriedades distintas, como propriedades ópticas, eletrônicas, catalíticas e antimicrobianas que lhes permitem serem usados em novas aplicações (JIN et al., 2007).

3.1.5 Eletrofiliação

Eletrofiliação é uma tecnologia amplamente utilizada para a formação de fibras contínuas de diâmetro que variam de 2 nm a vários micrômetros a partir de soluções poliméricas (IGNATOVA et al., 2009; LANNUTTI et al., 2007; LI et al., 2005; BHARDWAJ e KUNDU, 2010). O processo de eletrofiliação (em inglês electrospinning) utiliza um campo elétrico de alta intensidade para controlar a formação e deposição de fibras de polímero em um substrato.

O processo de eletrofiliação chamou muita atenção na última década, não só devido à sua versatilidade na filiação de uma grande variedade de fibras poliméricas, mas também devido à sua capacidade para produzir consistentemente fibras na faixa sub-micrométrica.

Basicamente o arranjo experimental utilizado em eletrofiliação consiste de um sistema de injeção da solução polimérica, uma fonte de alta tensão e um coletor metálico com sistema de aterramento (COSTA et al., 2012). No processo de eletrofiliação, a solução polimérica flui através de um capilar (formado por uma seringa e agulha) e sob a influência da tensão superficial, forma-se uma gota na ponta do capilar. Quando o campo elétrico (gerado por uma fonte de alta voltagem) é

aplicado à extremidade do tubo capilar, isso induz o surgimento de cargas elétricas no fluido polimérico (BHARDWAJ e KUNDU, 2010; HUANG et al., 2003). À medida que a intensidade do campo elétrico é aumentada, a superfície hemisférica do fluido na extremidade do tubo capilar, alonga-se ou deforma-se para criar uma forma cônica conhecida como cone de Taylor (Figura 3.3), em que é alcançada a condição de equilíbrio entre a tensão superficial e o campo elétrico aplicado (HUANG et al., 2003; BHARDWAJ e KUNDU, 2010). Quando o campo elétrico aplicado atinge um valor crítico, as forças elétricas repulsivas superam as forças de tensão superficial da solução polimérica, fazendo com que um jato fino carregado eletricamente seja ejetado da extremidade do cone de Taylor em direção ao coletor. O jato da solução polimérica, livre sofre um processo de alongação e instabilidade conhecido por “chicoteamento” (BHARDWAJ e KUNDU, 2010), que permite o jato tornar-se muito comprido e fino. Enquanto isso, o solvente evapora deixando a fibra polimérica para trás. Assim, o processo de eletrofiação oferece uma técnica simplificada para a formação de fibras (BHARDWAJ e KUNDU, 2010; CHRONAKIS, 2005). A Figura 3.3 mostra um esquema de um sistema de eletrofiação.

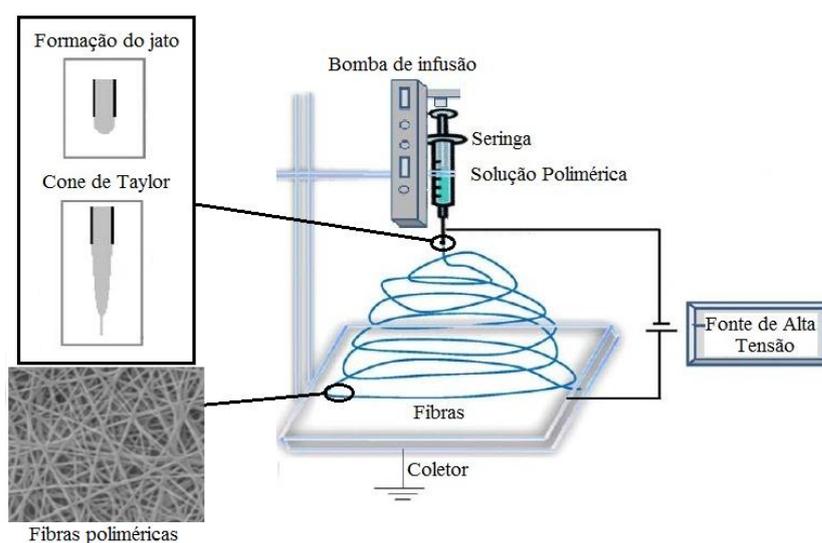


Figura 3.3. Representação esquemática da aparelhagem usada para obter fibras poliméricas por eletrofiação a partir de soluções poliméricas.

Fonte: Modificado de Bhardwaj e Kundu (2010).

A manipulação apropriada das variáveis envolvidas no processo (tensão, distância entre agulha-coletor, viscosidade, condutividade elétrica e tensão superficial da solução, tipo de solvente, forma e movimento do coletor, parâmetros ambientais, etc.), influenciam diretamente na morfologia e na geometria das nanofibras, permitindo o controle da espessura, homogeneidade e orientação das fibras (COSTA et al., 2012).

A concentração do polímero e conseqüentemente a viscoelasticidade da solução, é um parâmetro de fundamental importância na eletrofiação (COSTA et al., 2012). Para se obter nanofibras uniformes é necessário que se tenha um grau de emaranhamento de cadeias na solução

polimérica, a qual corresponde a um valor de concentração (viscoelasticidade) mínimo (WANG et al., 2009).

A formação do cone de Taylor está diretamente relacionada à tensão superficial, pois este fenômeno ocorre quando a voltagem aplicada é suficientemente alta para fazer com que as forças eletrostáticas superem a tensão superficial da gota (COSTA et al., 2012). A partir da voltagem crítica, inicia-se o processo de fiação, sendo que a diminuição da tensão superficial pode favorecer a formação das fibras (FONG et al., 1999; LEE et al., 2002; WANG et al., 2009).

A morfologia das fibras produzidas é também influenciada pela condutividade elétrica da solução (COSTA et al., 2012). Em geral, a adição de um sal à solução faz com que a condutividade elétrica da solução aumente, resultando em uma maior mobilidade dos íons em solução. Com a aplicação de um campo elétrico externo, estas cargas se orientam permitindo que a gota sofra um maior alongamento, resultando em segmentos menos espessos com diminuição no diâmetro das fibras (DUAN et al., 2007; CHRONAKIS, 2005; COSTA et al., 2012) e favorecendo a formação de fibras sem aglomerados (FONG et al., 1999). A adição de nanopartículas metálicas ou nanotubos de carbono à solução também permite que o processo de eletrofiação produza nanofibras mais uniformes, com poucas, ou nenhuma conta (COSTA et al., 2012; LU et al., 2010).

A distância de trabalho, ou seja, a distância entre a ponta do bico injetor e o coletor, deve ter um valor mínimo para garantir a total evaporação do solvente (HUANG et al., 2003), e um valor máximo para que o campo elétrico seja efetivo na estabilização do cone de Taylor para a formação das nanofibras (BHARDWAJ e KUNDU, 2010; COSTA et al., 2012).

As fibras produzidas pelo processo de eletrofiação diferem das produzidas pelos processos convencionais em dois principais fatores: as fibras eletrofiadas possuem dimensões bem menores da ordem de nanômetros e são interligadas. Devido a estes fatores, são conhecidas como mantas não tecidas ou membranas (SANTOS et al., 2011). A elevada área superficial, elevada razão de aspecto, maleabilidade para estar em conformidade com uma grande variedade de tamanhos e formas, capacidade de se controlar a composição das nanofibras, para alcançar os resultados desejados a partir das suas propriedades e funcionalidade favorecem as fibras variadas aplicações, dentre elas: nanocatálise, roupas protetoras, materiais de engenharia de tecidos, filtração, materiais biomédicos, farmacêuticos, entre outras aplicações (BHARDWAJ e KUNDU, 2010; SANTOS et al., 2011; HUANG et al., 2003).

Há uma vasta gama de polímeros sintéticos, polímeros naturais ou da mistura de ambos que são utilizados para eletrofiação, e são detalhados nos trabalhos de Bhardwaj e Kundu, (2010) e Huang et al. (2003), capazes de formar nanofibras que podem ser utilizados para variadas aplicações.

3.2 Objetivos Específicos

- Incorporar nanopartículas de prata em nanocristais de celulose para aplicação antibacteriana.
- Caracterizar as nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose.
- Avaliar a atividade antibacteriana das nanopartículas de prata incorporadas aos nanocristais de celulose.
- Aplicar as nanopartículas de prata incorporadas aos nanocristais de celulose em poli(álcool vinílico) através da técnica de casting e eletrofiação.
- Aplicar as nanopartículas de prata incorporadas aos nanocristais de celulose em poli(N-Isopropilacrilamida) através da técnica de casting.
- Avaliar a atividade antibacteriana das nanopartículas de prata incorporadas nas diferentes matrizes poliméricas.

3.3 Materiais e Métodos

3.3.1 Materiais

Nitrato de prata (AgNO_3) – Aldrich, borohidreto de sódio (NaBH_4) – Aldrich, bicarbonato de sódio (NaHCO_3) – FMaia, hidróxido de sódio (NaOH) – Vetec, poli(álcool vinílico) 87-89% hidrolisado ($\text{Mw } 13000\text{-}23000 \text{ g mol}^{-1}$) – Aldrich, poli(álcool vinílico) 88% hidrolisado ($\text{Mw } 88000 \text{ g mol}^{-1}$) – Aldrich, glicerol 99% PA – Aldrich, poli(N-Isopropilacrilamida) ($\text{Mw } 8,7 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) – cedida pelo grupo GMPC.

3.3.2 Sínteses para incorporação de nanopartículas de prata em nanocristais de celulose modificados.

3.3.2.1 Desprotonação do CWAS (CWASc)

Em um béquer adicionou-se 2 g de CWAS e 150 mL de solução aquosa de bicarbonato de sódio saturada, deixou-se em agitação por 30 minutos, em seguida o material foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa.

3.3.2.2 Incorporação de nanopartículas de prata aos CWASc - Síntese 1 (CWASc/AgI)

Em um béquer adicionou-se 0,5 g de CWASc, 30 mL de AgNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ deixou-se em agitação por 15 horas ao abrigo de luz. A amostra impregnada com íons Ag^+ foi filtrada, lavada com excesso de água destilada. À amostra impregnada com íons Ag^+ adicionou-se 15 mL de gelatina 0,2% m/v, adicionou-se algumas gotas de NaOH para tornar o meio básico (pH 10-11), manteve-se em agitação por 15 minutos, em seguida adicionou-se 0,4 mL de NaBH_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Deixou-se em agitação por mais 24 horas, em seguida o material foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa.

3.3.2.3 Incorporação de nanopartículas de prata aos CWASc - Síntese 2 (CWASc/Ag2)

Em um béquer adicionou-se 0,5 g de CWASc, 20 mL de AgNO_3 $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, deixou-se em agitação por 1 hora ao abrigo de luz. Em seguida adicionou-se algumas gotas de NaOH para tornar o meio básico (pH 10-11) e adicionou-se 0,1 mL de NaBH_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Deixou-se em agitação por mais 30 minutos, em seguida o material foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa.

3.3.2.4 Incorporação de nanopartículas de prata aos CWASc - Síntese 3 (CWASc/Ag3)

Em um béquer adicionou-se 0,5 g de CWASc, 30 mL de AgNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ deixou-se em agitação por 20 horas ao abrigo de luz. A amostra impregnada com íons Ag^+ foi filtrada, lavada com excesso de água destilada. A amostra impregnada com íons Ag^+ adicionou-se 15 mL de água destilada, adicionou-se algumas gotas de NaOH para tornar o meio básico (pH 10-11), em seguida adicionou-se 0,6 mL de NaBH_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Deixou-se em agitação por mais 24 horas, em seguida o material foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa.

3.3.2.5 Incorporação de nanopartículas de prata aos CWASc - Síntese 4 (CWASc/Ag4)

Em um béquer adicionou-se 0,5 g de CWASc, 30 mL de AgNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ deixou-se em agitação por 15 horas ao abrigo de luz. A amostra impregnada com íons Ag^+ foi filtrada, lavada com excesso de água destilada. A amostra impregnada com íons Ag^+ adicionou-se 15 mL de água destilada, adicionou-se algumas gotas de NaOH para tornar o meio básico (pH 10-11), em seguida adicionou-se 0,4 mL de NaBH_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Deixou-se em agitação por mais 1 hora, em seguida o material foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa.

3.3.3 Preparação dos filmes nanocompósitos de PVA e PNIPAAm

Foram preparados nanocompósitos de PVA contendo CWASc/Ag4 pela técnica casting e por eletrofição. Para isso utilizou-se o PVA 88% hidrolisado com diferentes massas moleculares, devido as necessidades de cada técnica utilizada para a preparação dos filmes.

Para a preparação dos nanocompósitos por casting: primeiramente preparou-se 15 mL de solução 60 g L^{-1} de PVA 88% hidrolisado (M_w 13000-23000 g mol^{-1}), em seguida adicionou-se 8% m/m de glicerol utilizado como plastificante em relação à massa do PVA. Após 10 minutos de agitação adicionou-se 30% m/m de CWASc/Ag4 em relação à massa do PVA, que foram deixados em agitação por mais 15 minutos. Em seguida a solução foi sonicada por 2 minutos em sonificador digital e transferida para uma placa de teflon que foi colocada em estufa de ar circulante a 35°C por 24 horas para secagem, os filmes foram nomeados de PVA/Ag. Também foram produzidos filmes de PVA sem adição de nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose, nomeados de PVA.

Para a preparação dos nanocompósitos por eletrofição (nanofibras): primeiramente preparou-se 10 mL de solução 60 g L⁻¹ de PVA 88% hidrolisado (Mw 88000 g mol⁻¹). Adicionou-se 30% m/m de CWASc/Ag4 e em relação à massa do PVA, que foram deixados em agitação por mais 15 minutos. Em seguida a solução foi sonicada por 5 minutos em sonicador digital e levada para a eletrofição, os filmes foram nomeados de PVAeletrofiado/Ag. Também foram eletrofiados filmes de PVA sem adição de nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose, nomeados de PVAeletrofiado.

Os filmes nanocompósitos de PNIPAAm (Mw 8,7x10⁵ g mol⁻¹) contendo CWASc/Ag4, foram preparados pela técnica de casting.

Primeiramente preparou-se 15 mL de solução de PNIPAAm 8% m/v em etanol. Após 10 minutos de agitação adicionou-se 30% m/m de CWASc/Ag4 em relação à massa da PNIPAAm, que foram deixados em agitação por mais 15 minutos. Em seguida a solução foi sonicada por 2 minutos em sonicador digital e transferida para uma placa de teflon que foi colocada em estufa de ar circulante a 35°C por 24 horas para secagem, os filmes foram nomeados de PNIPAAm/Ag. Também foram produzidos filmes de PNIPAAm sem adição de nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose, nomeados de PNIPAAm.

3.3.4 Eletrofição das Soluções de PVA

A eletrofição (obtenção das nanofibras) foi realizada utilizando-se um sistema constituído por uma fonte de alta tensão, um coletor constituído por uma placa metálica coberta com folha de papel alumínio sob aterramento, e uma seringa de vidro de 20 mL, com agulha de diâmetro de 1,5 mm e comprimento de 30 mm. A eletrofição foi realizada a temperatura ambiente, utilizando as soluções de PVA. As amostras foram eletrofiadas nas tensões de 15 kV, com taxa de infusão de 0,3 mL/h. A distância de trabalho entre a ponta da agulha e o coletor foi de 15 cm.

3.3.5 Métodos de Caracterização

3.3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

As medidas de MEV foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura acoplado com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan. As micrografias foram obtidas utilizando o pó das nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose que foram metalizadas com uma fina camada de ouro.

Os mapas químicos que possibilitam o estudo da distribuição atômica foram realizados pela técnica conhecida como “*Mapping*”, onde as micrografias são mostradas em cores para cada elemento presente nas fases resultantes das amostras. Neste caso, são previamente selecionados os

elementos constituintes da amostra atribuindo uma cor a cada um deles e o programa faz um mapeamento permitindo ter uma visão geral da distribuição atômica da amostra analisada.

3.3.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Uma suspensão de nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose em água deionizada foi preparada, pela dispersão das mesmas em sonificador de banho Odontobras modelo Ultrasonic 1440D por 20 minutos. Uma gota desta suspensão foi colocada sobre suportes ultrafinos (“grides”) de cobre revestido com carbono (400 mesh) e deixado secar a temperatura ambiente em dessecador. A caracterização dos nanocristais foi realizada pela análise do gripe em um microscópio eletrônico de transmissão TOPCON 002B utilizando uma voltagem de aceleração de 200 kV.

3.3.5.3 Termogravimetria (TGA)

As curvas termogravimétricas dos nanocristais de celulose foram obtidas em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50. Amostras de nanocristais foram colocadas em porta amostra de platina e aquecidas de 25 até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio.

3.3.5.4 Difratomia de raios-X (DRX)

Os difratogramas dos nanocristais foram registrados em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000 utilizando radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. As medidas foram realizadas no modo de varredura contínuo com uma taxa de varredura de 2° min^{-1} no intervalo de ângulo de Bragg (2θ) de 10° a 80° .

A variação do tamanho do cristalito das nanopartículas de prata foi avaliada usando a equação de Scherrer, equação 12.

$$L_{h,k,l} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

Onde: $L_{h,k,l}$ é o tamanho do cristalito (nm), K é 0,9 a constante de Scherrer (PAUL et al., 2012), λ é comprimento de onda de raios-X, θ é o ângulo de difração correspondente ao plano cristalino (111) e β é a largura à meia altura do ângulo do pico (111). Para eliminar possíveis erros advindos do equipamento utilizou-se a equação 13 de correção do β (REVOL et al., 1987).

$$\beta_{\text{real}} = \beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{inst}} \quad (13)$$

Onde: β_{real} é a largura a meia altura corrigida, β_{exp} é a largura a meia altura medida obtida pelo ajuste de curva com função Lorentziana pelo MicrocalTM OriginTM e β_{inst} é a largura a meia altura do padrão de silício.

3.3.5.5 Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR- ATR)

A espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR- ATR) foi realizada em um espectrômetro BOMEM, modelo MB-100, acumulando 32 varreduras na faixa de 4000 a 630 cm^{-1} , com 4 cm^{-1} de resolução.

3.3.5.6 Sonicação

A sonicação dos filmes foi realizada em um sonicador digital ultrassom de ponta marca Cole-Parmer® 500, modelo EW-04711-40, com potência de 60 Hz.

3.3.5.7 Ensaios Microbiológicos

A atividade antimicrobiana das nanopartículas de prata incorporada nos nanocristais de celulose foi testada frente às espécies bacterianas Gram-positivas e Gram-negativas: *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC25923, *Bacillus subtilis* ATCC 6623, e para a levedura *Candida albicans* ATCC 10231.

As bactérias foram cultivadas em caldo nutriente a 37°C e estocadas em ágar nutriente inclinado a 4°C. As leveduras foram cultivadas e estocadas em ágar Sabouraud inclinado.

3.3.5.7.1 Preparação do inóculo

Para cada amostra bacteriana foi preparada uma suspensão padronizada a partir da cultura de 24 h em caldo Muller-Hinton (CMH). Em um tubo contendo solução salina estéril (NaCl - 0,9%) foi adicionada a cultura de bactéria gota a gota, até a obtenção de uma turvação idêntica àquela comparada ao tubo 0,5 da escala de McFarland (que corresponde a $1,5 \times 10^8$ Unidade Formadora de Colônia (UFC)/mL).

As leveduras foram padronizadas a partir da cultura de 48 h em caldo Sabouraud. Em um tubo contendo solução salina estéril foi adicionada, gota a gota, a suspensão de levedura até a obtenção de uma turvação, padronizada de acordo com o tubo 0,5 da escala de McFarland ($1,5 \times 10^8$ UFC/mL).

Essas soluções de inóculo foram utilizadas para preparação das placas de petri para difusão em disco e concentração mínima bactericida, também para a determinação da concentração inibitória mínima.

3.3.5.7.2 Avaliação da atividade antimicrobiana por difusão em disco das nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose e dos filmes com incorporação de CWASc/Ag4.

A detecção de atividade antimicrobiana do pó das nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose e, dos filmes com a incorporação de CWASc/Ag4 sobre as bactérias testadas, foram realizados através do método de difusão em disco (CLSI, 2009).

A suspensão do inóculo descrita no item 3.3.5.7.1 foi utilizada para inocular placas de ágar Muller-Hinton ou Sabouraud, utilizando-se um swab estéril. Após a inoculação das suspensões dos microrganismos em placas de petri, para o pó das nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose: foram colocadas equidistantes, cinco amostras diferentes de cada amostra de pó (10 mg), sobre a superfície do meio com a ajuda de um disco de vidro estéril (que posteriormente foi retirado); para as amostras dos filmes: foram colocados 4 discos do filme (diâmetro de 7 mm) assepticamente, equidistantes, sobre a superfície do meio.

Incubou-se a 37°C durante 24 h. Avaliou-se a atividade antibacteriana pela formação de halos de inibição, os quais foram medidos e expressos em milímetros.

3.3.5.7.3 Determinação da concentração mínima inibitória (CMI) das nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose.

Utilizou-se as suspensões do inóculo descrita no item 3.3.5.7.1, através destas foi feita uma diluição 1:10 em meio CMH, de modo a obter uma suspensão bacteriana de $1,5 \times 10^7$ UFC/mL, cujo inóculo foi utilizado para determinação da concentração inibitória mínima (CMI).

Para determinação da CMI, inicialmente foram preparadas soluções estoque de 20 mg/mL das nanopartículas de prata incorporada nos nanocristais de celulose dispersas em soluções 10% de DMSO. Em seguida, foi realizada uma diluição 1:10 em CMH e outra com caldo Sabouraud.

Utilizando-se uma microplaca com 96 poços, foram adicionados 100 µL de meio de cultura (CMH ou caldo Sabouraud) em todos os poços. Em seguida foram pipetados 100 µL das soluções estoque (1:10) no primeiro poço, onde foi obtida uma concentração inicial de 1000 µg/mL. Foi realizada a partir do primeiro poço uma diluição seriada na faixa de 1000 µg/mL a 15,6 µg/mL, homogeneizando e transferindo 100 µL do primeiro poço para o segundo, do segundo para o terceiro e assim sucessivamente até o sétimo poço.

Volumes de 5 µL da suspensão de bactérias preparadas como descrito anteriormente (10^7 UFC/mL) ou de leveduras (10^7 UFC/mL) foram adicionadas em cada poço. As microplacas foram incubadas para as bactérias em câmara úmida a 37°C por 24 h e para as leveduras em câmara úmida a 37°C por 48 h.

Posteriormente os tubos foram examinados pela turbidez visível das soluções. A CMI foi definida como a maior diluição onde houve inibição do crescimento, ou seja, ausência de turvação visível (DAMYANOVA et al., 2000; TOLEDO et al., 2011).

3.3.5.7.4 Determinação da concentração mínima bactericida (CMB) das nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose.

Para determinar a CMB das nanopartículas de prata incorporada nos nanocristais de celulose, aplicou-se 10 μL da cultura do poço da maior até a menor concentração, de nanopartículas de prata incorporada nos nanocristais de celulose capaz de inibir o crescimento microbiano, em placas de petri contendo as bactérias em meio de cultura CMH ou levedura em caldo Sabouraud. Incubou-se a 37°C durante 24 h. Realizou-se a leitura através da verificação do crescimento, pela formação de colônias. A CMB foi definida como a menor concentração de cada amostra que impediu totalmente o crescimento microbiano nas placas.

3.4 Resultados e Discussões

3.4.1 Caracterização das nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose modificados.

Na Figura 3.4 é mostrada uma representação esquemática do procedimento de preparação de nanocristais de celulose modificados com CWASc revestidos com nanopartículas de prata.

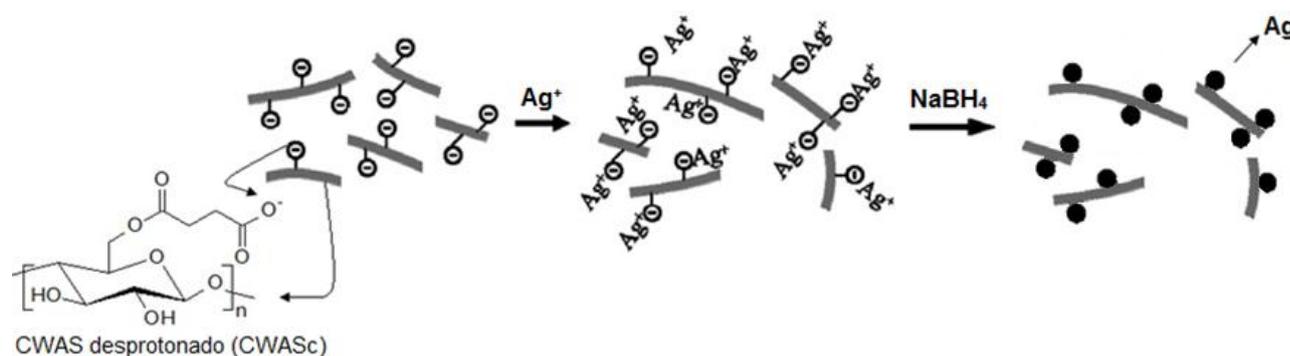


Figura 3.4. Representação da formação de nanopartículas de prata na estrutura dos nanocristais de celulose modificados com CWASc.

Os CWASc negativamente carregados atraem os íons Ag^+ via interações eletrostáticas e, assim os íons Ag^+ podem ser mantidos estáveis e uniformemente distribuídos na superfície dos nanocristais de celulose. Quando os CWASc contendo os íons Ag^+ são imersos em uma solução de agente redutor, os íons Ag^+ são reduzidos a partículas de Ag^0 que são estabilizadas nos sítios seletivos da superfície dos nanocristais sem coagularem (HE et al., 2003; MARIA et al., 2009).

Nas sínteses foi realizado ajuste para meio alcalino, pois a adição de íons OH^- tem um importante papel na reação de redução de íons metálicos. A presença de íons OH^- catalisa a reação de redução de íons metálicos, ou seja, os íons OH^- são capazes de diminuir a barreira energética da reação de redução (MARIA et al., 2009; CHOU e REN, 2000; HEBEISH et al., 2010).

3.4.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR-ATR)

O espectro de FTIR-ATR dos nanocristais modificados com anidrido succínico e nanocristais modificados com anidrido succínico desprotonados são mostrados na Figura 3.5.

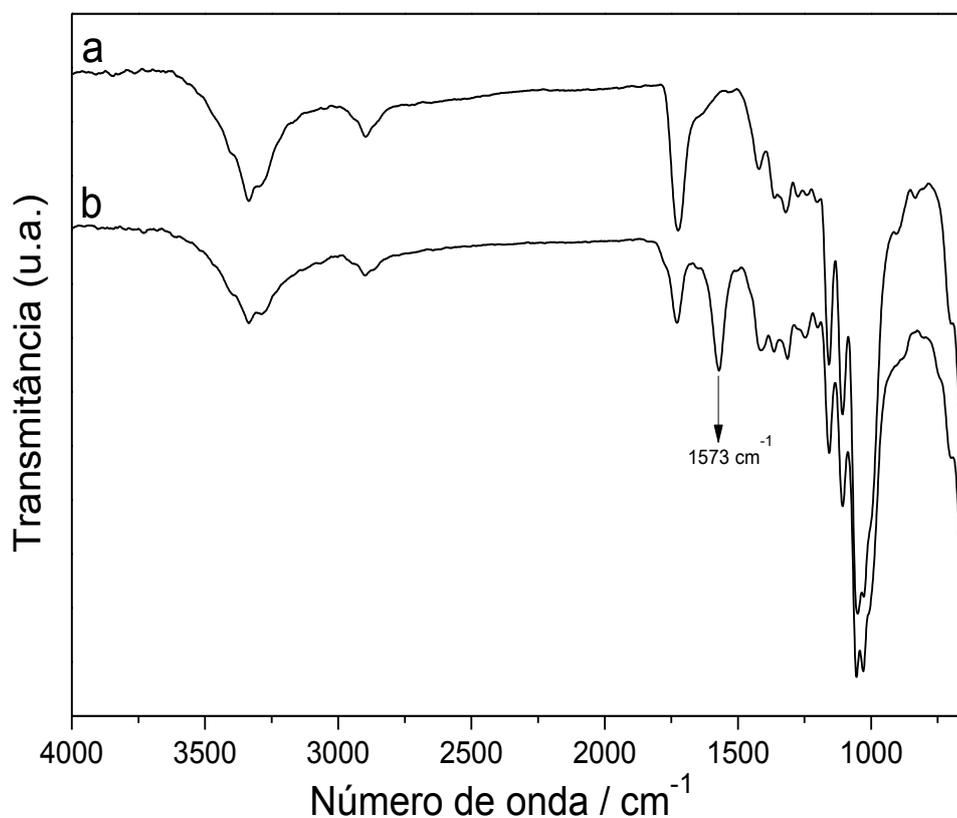


Figura 3.5. Espectro de FTIR-ATR dos CWAS (a) e CWASc (b).

A Figura 3.5a mostra o espectro de FTIR-ATR para o CWAS já discutido anteriormente no capítulo I na Figura 1.15. Na Figura 3.5b para CWASc, há o aparecimento de uma banda em 1573 cm^{-1} de $\nu(\text{COO}^-)$ característico de carboxilato, a diminuição mas permanência da banda em $1740\text{-}1725\text{ cm}^{-1}$ é relativa a carbonila de éster e de ácido carboxílico que pode não ter sido desprotonado.

3.4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

As análises das micrografias de MEV permitiram observar o tamanho, formato e dispersão das nanopartículas formadas. A composição das nanopartículas foi obtida através da técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) realizada durante os ensaios de MEV. As Figuras 3.6 a 3.10 mostram a morfologia e distribuição das partículas de prata nos nanocristais de celulose modificados e seus respectivos espectros de EDS.

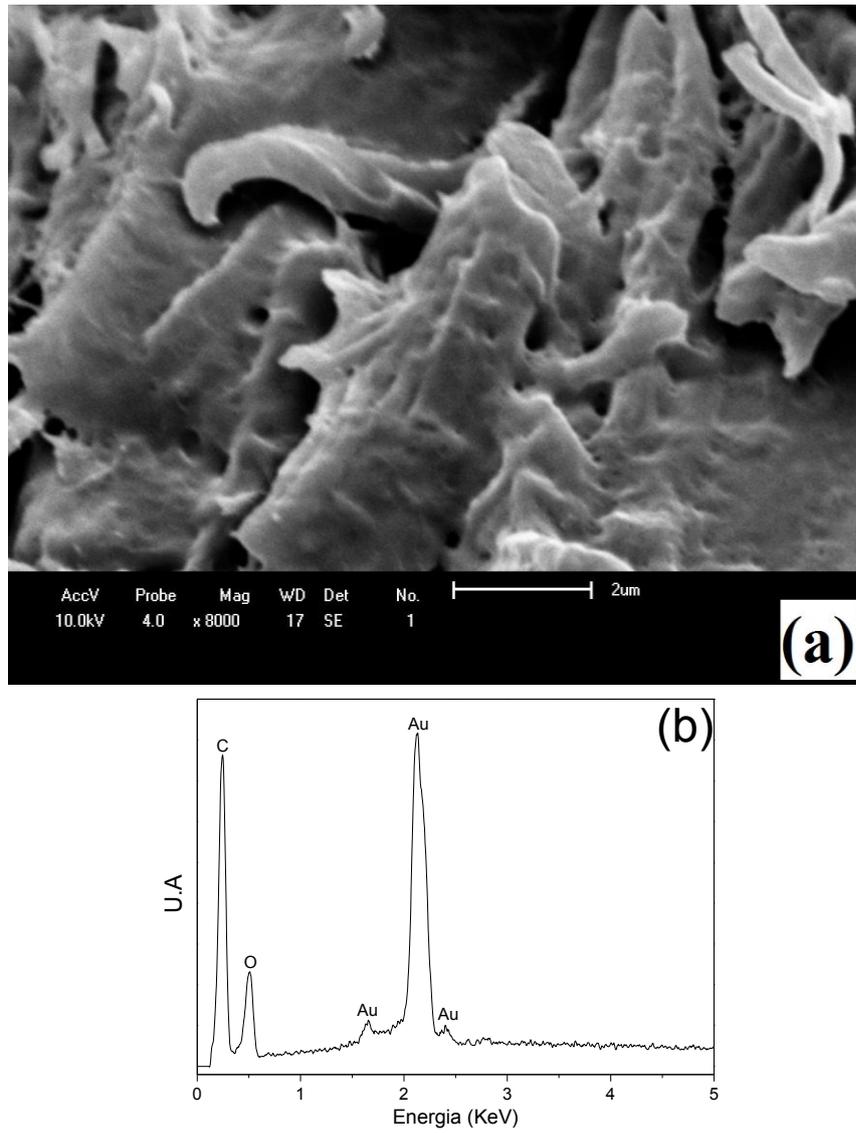


Figura 3.6. Micrografia de MEV da superfície dos CWAS, com barra de escala de 2 μm (a) e espectro de EDS (b) para o pó CWAS.

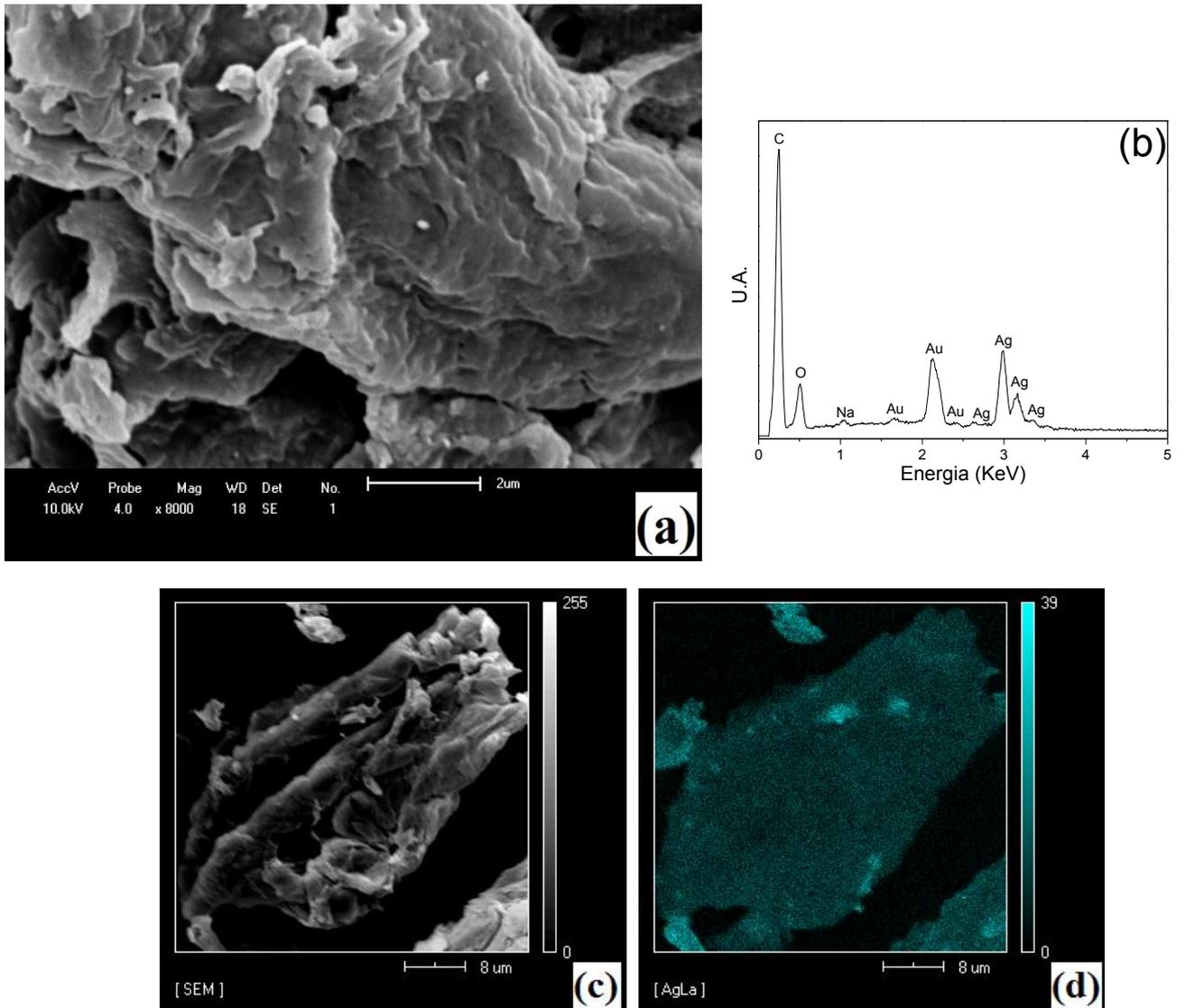


Figura 3.7. Micrografia de MEV da superfície dos CWASc/Ag1 (a), espectro de EDS (b), micrografia de MEV para mapeamento (c) e mapeamento da distribuição atômica realizada pela técnica de MEV-*Mapping* para a prata (d) para o pó CWASc/Ag1.

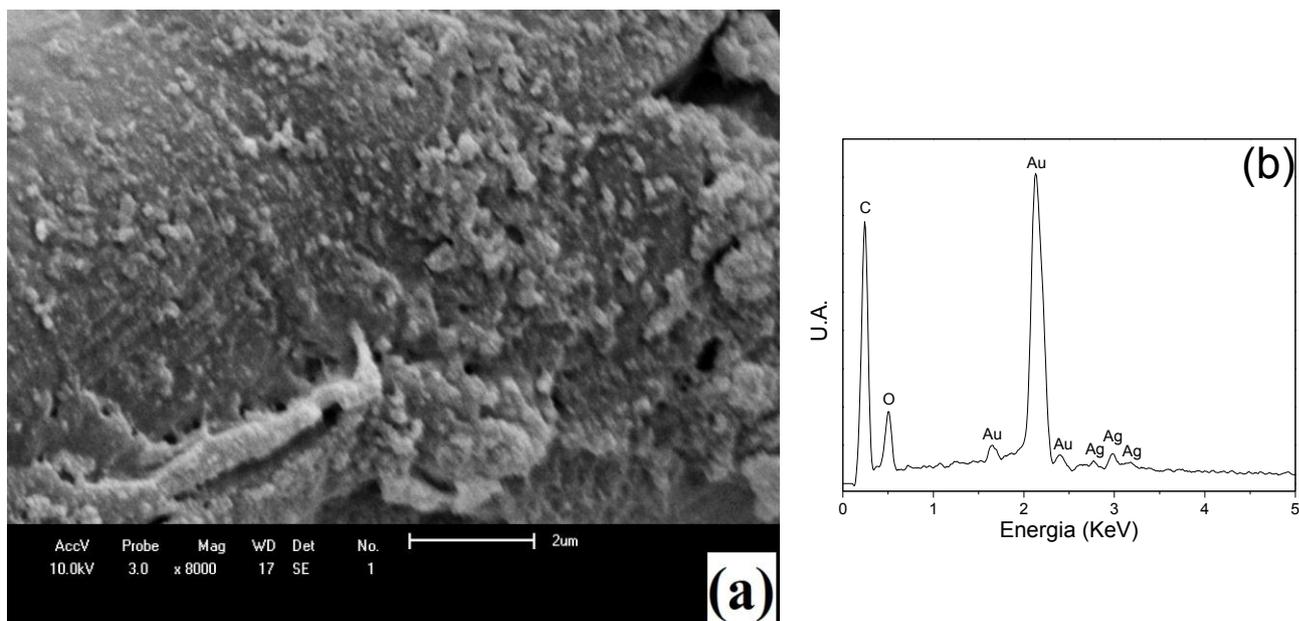


Figura 3.8. Micrografia de MEV da superfície do CWASc/Ag2, com barra de escala de 2 μm (a) e espectro de EDS (b) para o pó CWASc/Ag2.

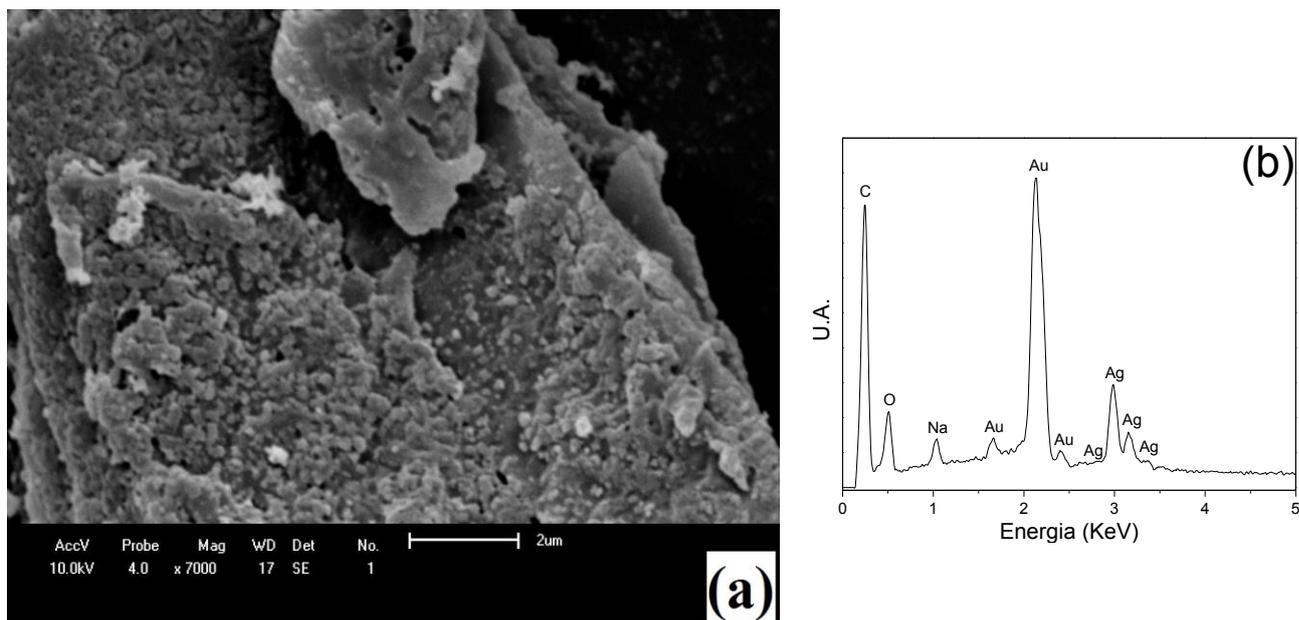


Figura 3.9. Micrografia de MEV da superfície do CWASc/Ag3, com barra de escala de 2 μm (a), e espectro de EDS (b) para o pó CWASc/Ag3.

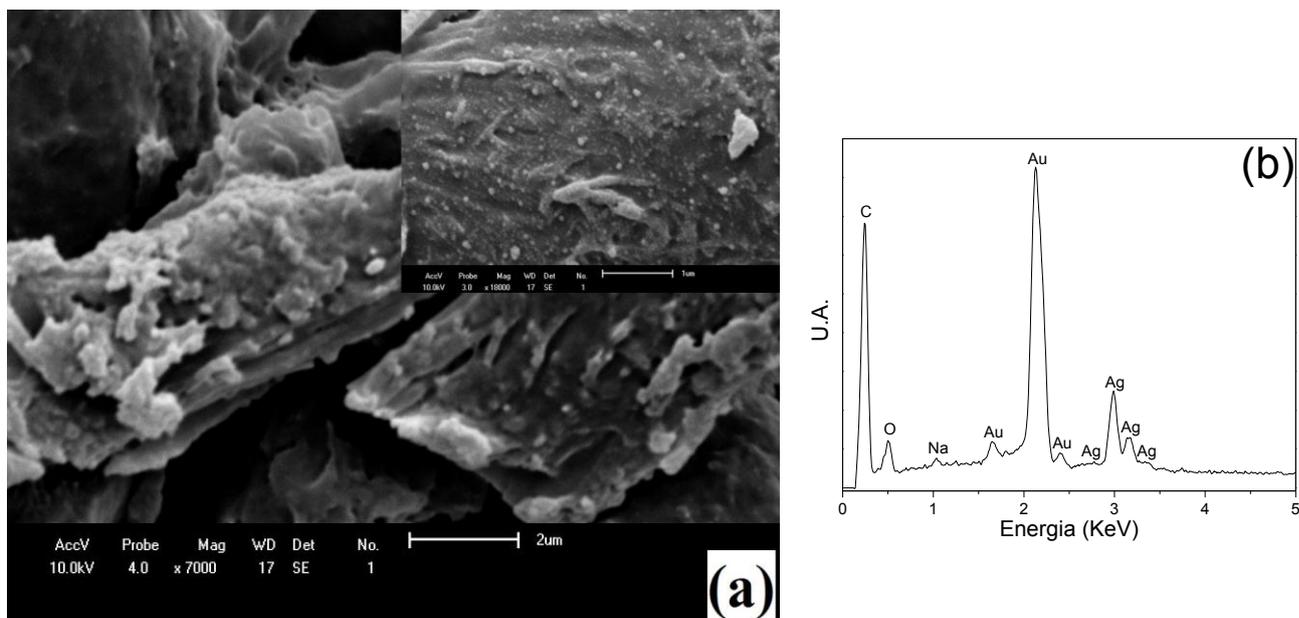


Figura 3.10. Micrografia de MEV da superfície dos CWASc/Ag4, com barra de escala de 2 μm (a) e espectro de EDS (b) para o pó CWASc/Ag4.

Na Figura 3.5 observa-se pela micrografia de MEV para o CWAS uma altamente texturizada, com o espectro de EDS apresentando somente carbono e oxigênio.

Na Figura 3.6a e 3.6c são apresentadas as micrografia de MEV para o CWASc/Ag1, onde nenhuma mudança morfológica visual pode ser observada em relação à Figura 3.5 do CWAS. No entanto, fazendo um mapeamento da composição química da amostra é possível observar a presença de prata em toda a superfície da amostra, como mostrado na Figura 3.6d. A presença de prata também é observada no espectro de EDS na Figura 3.6b, com a presença de um pico característico a um nível de energia de 3 keV (JUNG et al., 2009) que comprova a incorporação de nanopartículas de prata nos CWASc. A presença do protetor de colóide (gelatina) na síntese das nanopartículas estabiliza as partículas, evitando que elas se agreguem e cresçam descontroladamente. A proteção desempenhada pela gelatina no processo de formação das partículas de prata esta relacionada à sua estrutura que contém muitos grupos $-\text{COOH}$ e $-\text{NH}_2$. Os pares de elétrons não ligantes dos átomos de oxigênio e nitrogênio podem ocupar dois orbitais sp dos íons prata para formar um complexo (MARIA et al., 2010). Esse complexo de coordenação entre os íons prata e a gelatina produz uma camada coloidal protetora, impedindo a aglomeração dessas partículas (MARIA et al., 2010; YIWEI et al., 2007; RUJITANAROJ et al., 2008).

Ao contrário da superfície lisa e limpa dos CWAS (Figura 3.5), a superfície das amostras CWASc/Ag2 apresentadas na Figura 3.7a, CWASc/Ag3 apresentadas na Figura 3.8a e CWASc/Ag4 apresentadas na Figura 3.9a, apresentam mudança morfológica com o aparecimento de partículas de prata recobrendo a superfície dos nanocristais, o que é confirmado pela presença de prata nos espectros de EDS. As sínteses dos CWASc/Ag2, CWASc/Ag3 e CWASc/Ag4 sem

utilização de protetor de colóide gerou partículas de tamanho maior, com população de partículas e distribuição diferindo de forma significativa. As partículas de prata tornaram-se mais numerosas e até mesmo não esféricas, possivelmente devido à agregação de partículas menores as quais não foram visualizadas por MEV.

O pico presente em todos os espectros de EDS referente ao ouro é devido à metalização feita sobre a amostra, já o pico referente ao sódio presente em alguns espectros de EDS é devido a resíduo do agente redutor utilizado (NaBH_4).

A presença das partículas de prata foi verificada por MEV e EDS, mas devido a dificuldade de definir o seu tamanho exato e distribuição sobre a superfície dos CWASc, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão para comprovar o tamanho do material.

3.4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A distribuição de tamanho das nanopartículas de prata formadas nas diferentes rotas de síntese sobre os CWASc, foram analisadas por meio de microscopia de transmissão eletrônica (TEM) mostradas nas Figuras 3.11 a 3.14, com seus respectivos histogramas com base nas imagens de TEM, ilustrando o seu tamanho médio e distribuição de tamanho.

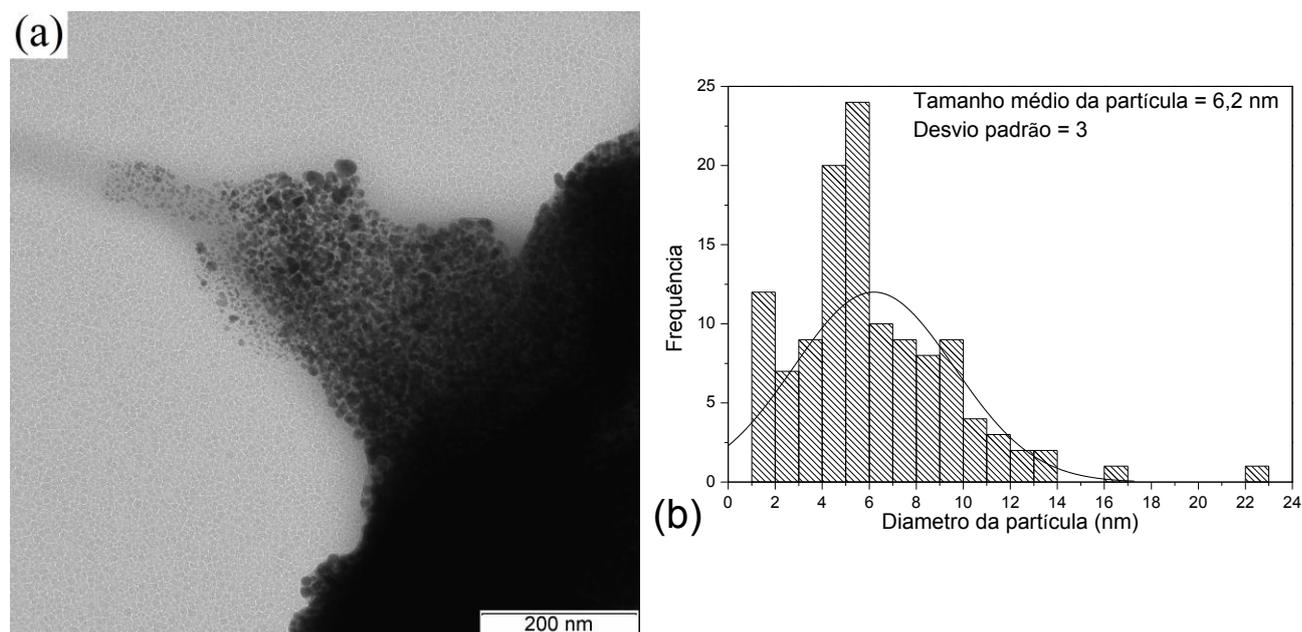


Figura 3.11. Imagem de TEM dos CWASc/Ag1, com barra de escala de 200 nm (a), e histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas de prata (b).

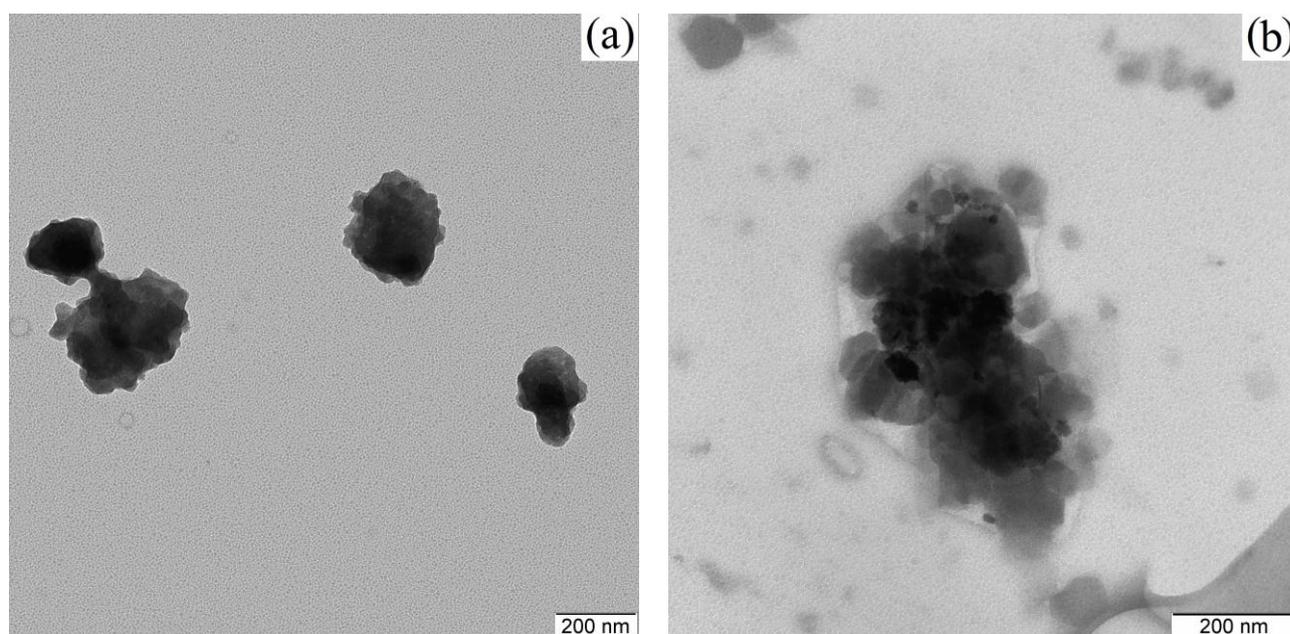


Figura 3.12. Imagem de TEM (a) e (b) dos CWASc/Ag2, com barra de escala de 200 nm.

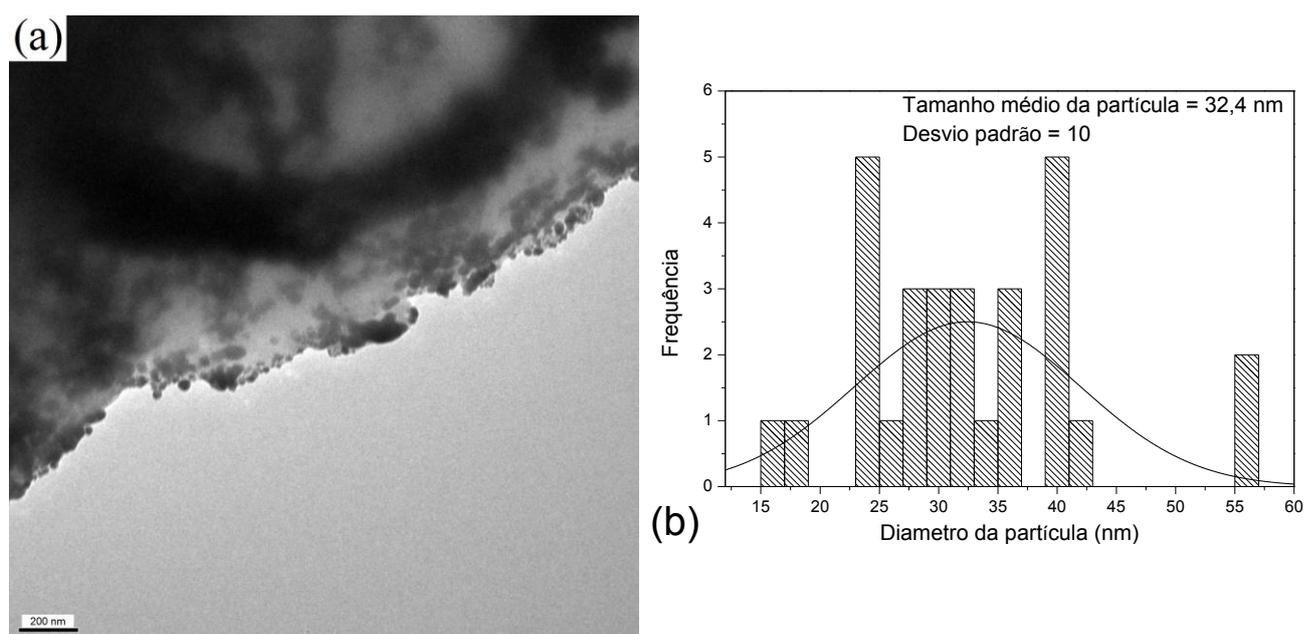


Figura 3.13. Imagem de TEM dos CWASc/Ag3, com barra de escala de 200 nm (a), e histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de prata (b).

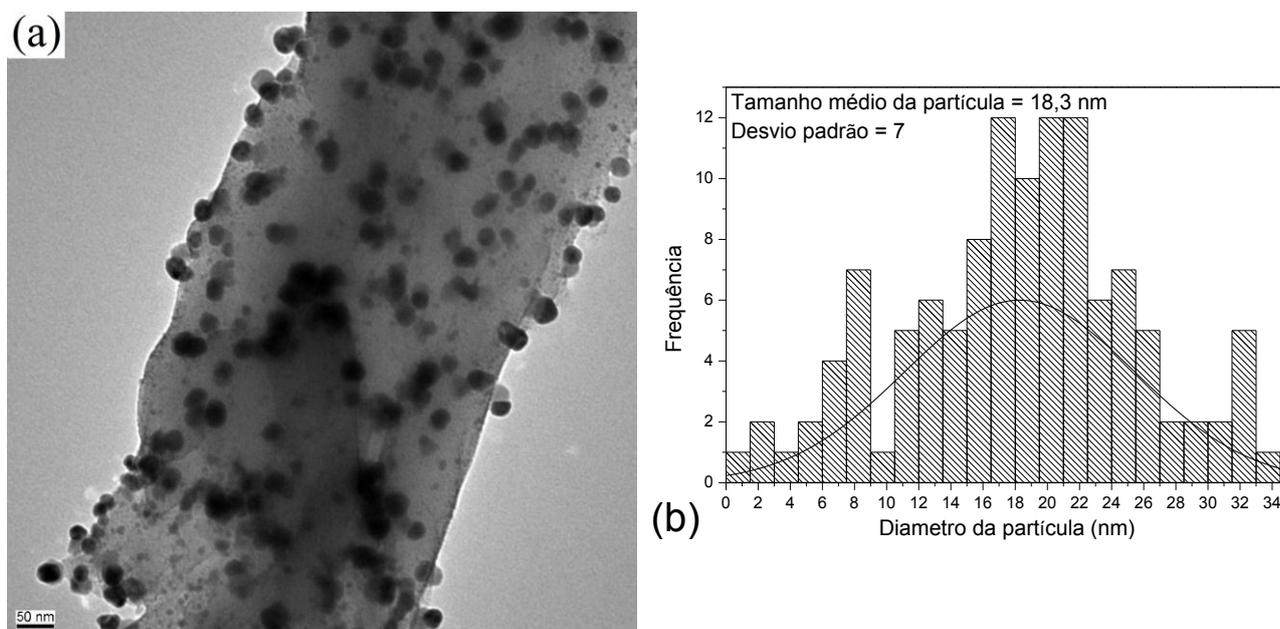


Figura 3.14. Imagem de TEM dos CWASc/Ag4, com barra de escala de 50 nm (a), e histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de prata (b).

Como pode ser visto na Figura 3.11 as nanopartículas de prata formadas na síntese CWASc/Ag1, exibiram um tamanho pequeno e uma distribuição de tamanho estreita. Os dados da distribuição de tamanhos das partículas revelou a presença de nanopartículas de prata com faixa de tamanho de 1-16 nm, com um tamanho médio de $6,2 \pm 3,0$ nm, com nanopartículas de prata uniformes e esféricas, confirmando o efeito da combinação do protetor de colóide com os CWASc na obtenção de partículas nanométricas. Os autores Vegeira e Zimon (2006); Yiwei et al. (2007) e Rujitanaroj et al. (2008) ao utilizarem gelatina como protetor de colóide, observaram a diminuição do tamanho das nanopartículas de prata, devido ao efeito do protetor de colóide.

Já sem a utilização de gelatina as partículas de prata apresentaram um tamanho médio maior, como é observada nas Figuras 3.12 a 3.14.

Para a amostra CWASc/Ag2 apresentada na Figura 3.12a, o tamanho das nanopartículas de prata foram maiores de 200 nm com partículas de prata uniformes, observando a Figura 3.12b observa-se que as partículas de prata foram formadas pela aglomeração/agregação de partículas menores de tamanho que variam de 35 a 80 nm. Isto demonstra que a síntese dos CWASc/Ag2 não foi eficiente na formação de nanopartículas de tamanho reduzido e os CWASc não atuaram nesta rota de síntese como barreira contra a agregação, sendo que houve a formação e crescimento de agregados, gerados por nanopartículas de prata menores.

Para a amostra CWASc/Ag3 apresentada na Figura 3.13 e para a amostra CWASc/Ag4 apresentada na Figura 3.14, observa-se as nanopartículas de prata incorporadas na superfície dos CWASc. Os dados da distribuição de tamanho da partícula revelou a presença de nanopartículas de prata com gama de tamanho de 1-55 nm, com um tamanho médio de $32,4 \pm 10$ nm com

nanopartículas de prata uniformes possuindo poucos locais de agregação para a amostra CWASc/Ag3. Para a amostra CWASc/Ag4 foi obtido um tamanho médio de $18,3 \pm 7$ nm com nanopartículas de prata uniformes e esféricas, confirmando o efeito da rota de síntese e da desprotonação dos CWAS em sítios de ancoragem para a prata, favorecendo a obtenção de partículas nanométricas.

Devido ao reduzido tamanho das nanopartículas de prata obtidas nas diferentes sínteses, podemos postular que os nanocristais de celulose modificados com anidrido succínico e posteriormente desprotonados serviram como sítios de ancoragem e estabilização na formação das nanopartículas de prata, e dependendo da síntese utilizada inpediram a agregação. É relatado na literatura (MANEERUNG et al., 2008; JUNG et al., 2009; YANG et al., 2012) que, quando a celulose bacteriana foi imersa em AgNO_3 aquosa, íons de prata penetraram na celulose através da estrutura porosa e se ligaram as microfibrilas. Esta ligação foi provavelmente através de interações eletrostáticas, geradas pelos átomos de oxigênio dos grupos hidroxilas ricos em elétrons, que agem como sítios ativos para interagir com cátions eletropositivos dos metais de transição. Após a reação com NaBH_4 aquoso, os íons prata foram reduzidos para formar nanopartículas de prata. Uma vez que a estrutura de celulose bacteriana forma redes tridimensionais composta de grande quantidade de poros, os poros nanométricos apenas atuaram como nanoreatores para a nucleação e crescimento das partículas de prata, podendo restringir o crescimento das partículas dentro dos poros, ajudando na obtenção de nanopartículas.

3.4.1.4 Difractometria de raios-X (DRX)

Na Figura 3.15 podem ser visualizados os difratogramas das amostras de CWASc/Ag preparados por diferentes métodos de síntese.

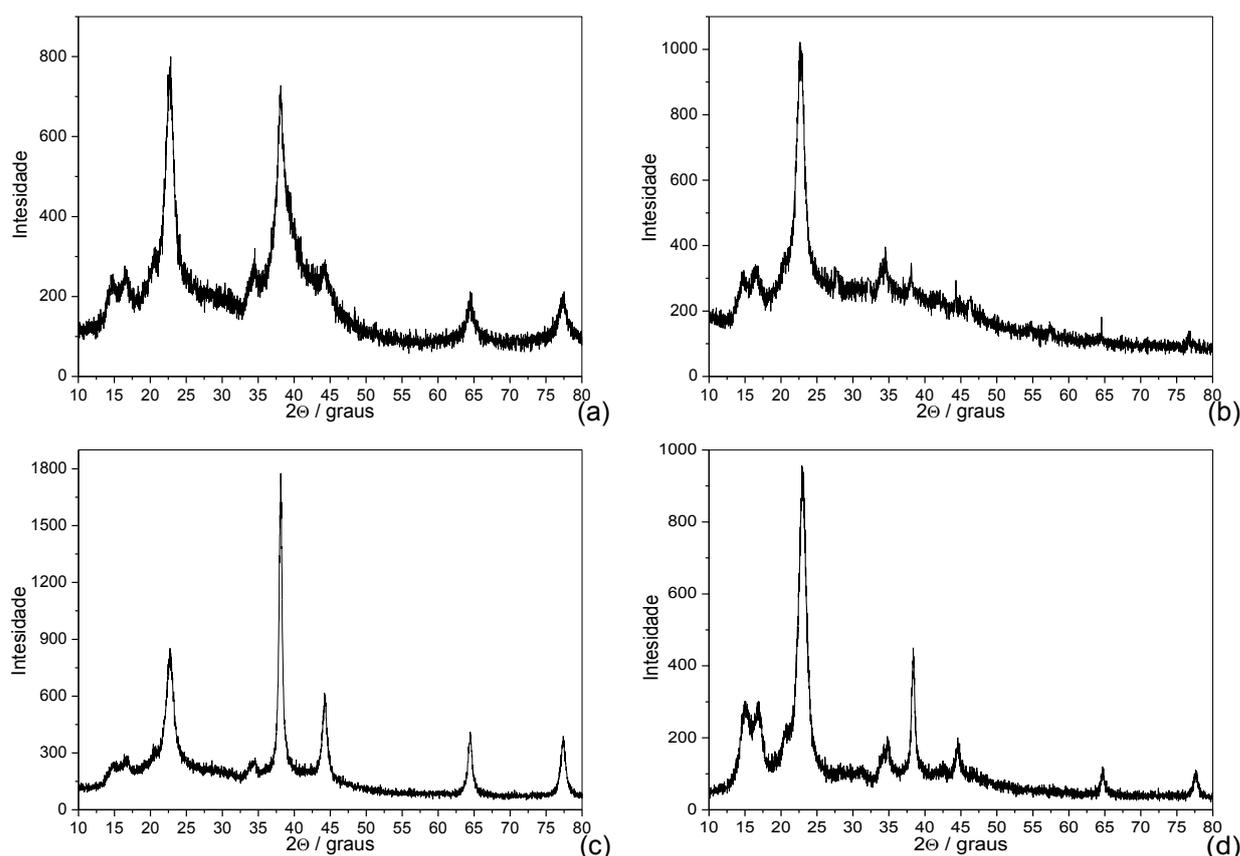


Figura 3.15. Difratoigramas de raios-X para (a) CWASc/Ag1, (b) CWASc/Ag2, (c) CWASc/Ag3 e (d) CWASc/Ag4.

Os DRX dos nanocristais de celulose contendo partículas de prata incorporadas apresentados na Figura 3.15 confirmam a formação das partículas de prata. A fase cúbica da prata foi claramente identificada através dos picos de difração, em 2θ : $38,1^\circ$; $44,3^\circ$; $64,4^\circ$ e $77,4^\circ$ referentes aos planos cristalográficos (111), (200), (220) e (311) respectivamente, indicando que as partículas de prata tem uma estrutura cubica de face centrada (CFC) (MANEERUNG et al., 2008; MARIA et al., 2010; RUJITANAROJ et al., 2008; LIU et al., 2011). A diferença nas larguras e intensidades dos picos de difração esta relacionada ao tamanho das partículas de prata e a cristalinidade. Na Tabela 3.1 são apresentados os valores do tamanho do cristalito calculado utilizando a equação de Scherrer para o plano cristalográfico (111).

Tabela 3.1. Tamanho do cristalito (L).

Amostra	$L_{111}(\text{nm})$
CWASc/Ag1	6
CWASc/Ag2	101
CWASc/Ag3	21
CWASc/Ag4	14

Para as nanopartículas de prata o menor tamanho do cristalito obtido, foi para a amostra CWASc/Ag1, o que é também observado pela análise de TEM onde foram obtidas nanopartículas de prata com tamanho médio de 6,2 nm. Para a amostra CWASc/Ag2 obteve-se o maior tamanho de cristalito com um valor de 101 nm, nas imagens de TEM o tamanho médio das nanopartículas de CWASc/Ag2 foram de 200 nm devido a aglomeração/agregação de partículas menores. Para a amostra CWASc/Ag3 o tamanho do cristalito foi de 21 nm e para a amostra CWASc/Ag4 foi de 14 nm. Pela imagem de TEM das amostras CWASc/Ag3 e CWASc/Ag4 observa-se partículas com tamanho médio de 32 nm e 18 nm respectivamente.

3.4.1.5 Análises Termogravimétricas (TGA)

A Figura 3.16 mostra o TGA para as nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose modificados. A Tabela 3.2 mostra a quantidade percentual de prata presente nos nanocristais de celulose modificados estimada por cálculos dos resíduos obtidos por termogravimetria.

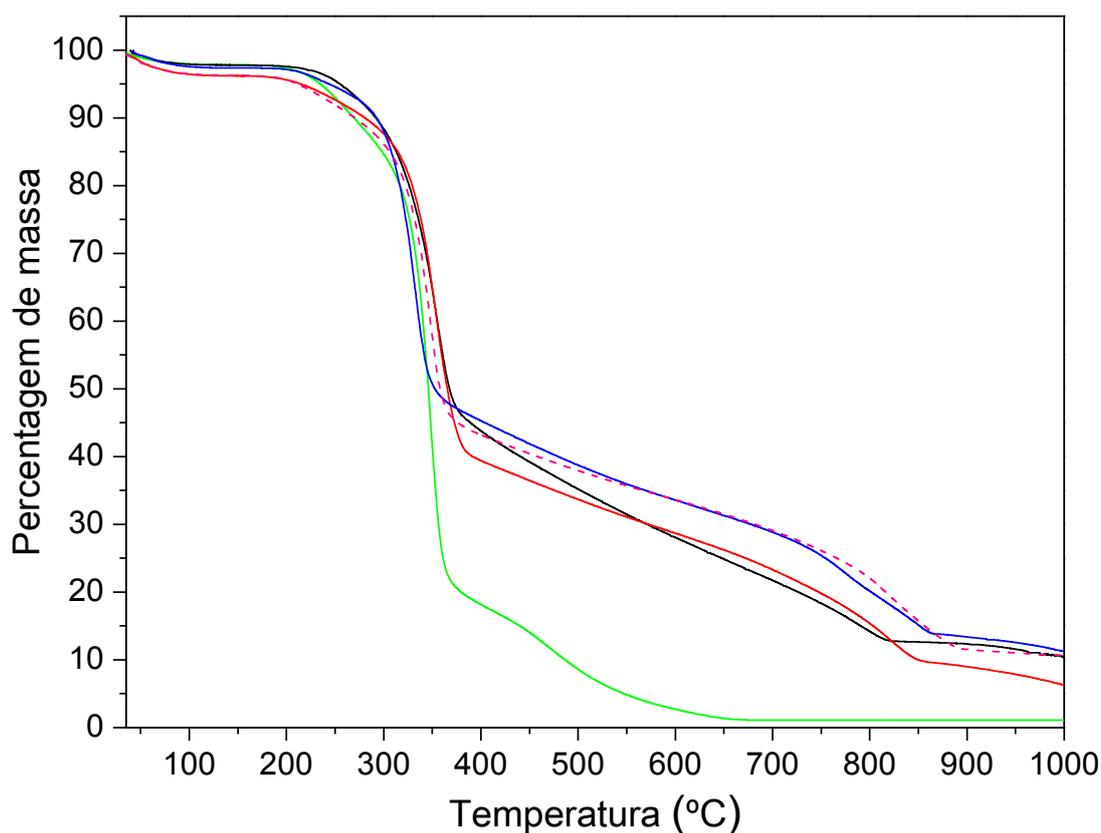


Figura 3.16. Curvas termogravimétricas para CWAS (—), CWASc/Ag1 (—), CWASc/Ag2 (—), CWASc/Ag3 (—) e CWASc/Ag4 (—).

Tabela 3.2. Temperatura na qual as amostras perdem 10% da massa inicial (T_{10}) e, a percentagem de prata incorporada nos nanocristais de celulose ($Ag_{\text{incorporada}}$) calculada a partir do resíduo de Ag.

Amostra	T_{10} (°C)	$Ag_{\text{incorporada}}$ (%)
CWAS	269,3	-
CWASc/Ag1	291,7	13,9
CWASc/Ag2	280,3	6,4
CWASc/Ag3	292,7	14,7
CWASc/Ag4	270,3	13,9

As curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 3.16 juntamente com os dados da Tabela 3.2, mostram que os CWAS/Ag, têm maior estabilidade térmica do que os CWAS. Os materiais apresentam apenas um evento de decomposição correspondente à degradação do CWAS, sendo que o produto final após a pirólise para todas as amostras está relacionado aos resíduos de prata.

Através do resultado de cada análise de TGA e utilizando as concentrações utilizadas para a preparação das soluções de $AgNO_3$ para cada síntese, realizou-se cálculos para estimar a quantidade de prata incorporada nos CWAS. Para as sínteses CWASc/Ag1, CWASc/Ag3 e CWASc/Ag4, se toda a prata fosse reduzida resultaria em 32% de prata nos CWAS, mas pelos resultados obtidos por TGA estima-se que só 13,9% de prata está presente na amostra CWASc/Ag1, 14,7% de prata está presente na amostra CWASc/Ag3 e 13,9% de prata está presente na amostra CWASc/Ag4. Para a síntese CWASc/Ag2 se toda a prata fosse reduzida resultaria em 10% de prata nos CWAS, mas pelos resultados obtidos por TGA estima-se que só 6,4% de prata está presente na amostra CWASc/Ag2.

A diferença de incorporação de prata prevista e obtida, pode ser devido a alguns fatores, dentre eles: nem todo o $AgNO_3$ foi reduzido pelo agente redutor e ocorrência de perdas durante o processo de síntese. A amostra CWASc/Ag2 apresentou menor percentagem de prata pois na sua síntese foi utilizada uma concentração menor de $AgNO_3$. Para as amostras CWASc/Ag1, CWASc/Ag3 e CWASc/Ag4 apesar de serem obtidas com algumas variações na síntese (como tempo de agitação e quantidade de agente redutor), todas apresentaram percentagem de prata semelhantes devido a quantidade e concentração de $AgNO_3$ ter sido igual em todas as sínteses.

3.4.1.6 Avaliação da atividade bactericida das nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose modificados

Na Figura 3.17 é apresentado o método da difusão em disco que é de fácil aplicação e utiliza pequena quantidade de amostra, podendo ser utilizado como um teste qualitativo o qual pode

indicar rapidamente se as nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose exibem algum tipo de atividade antimicrobiana.

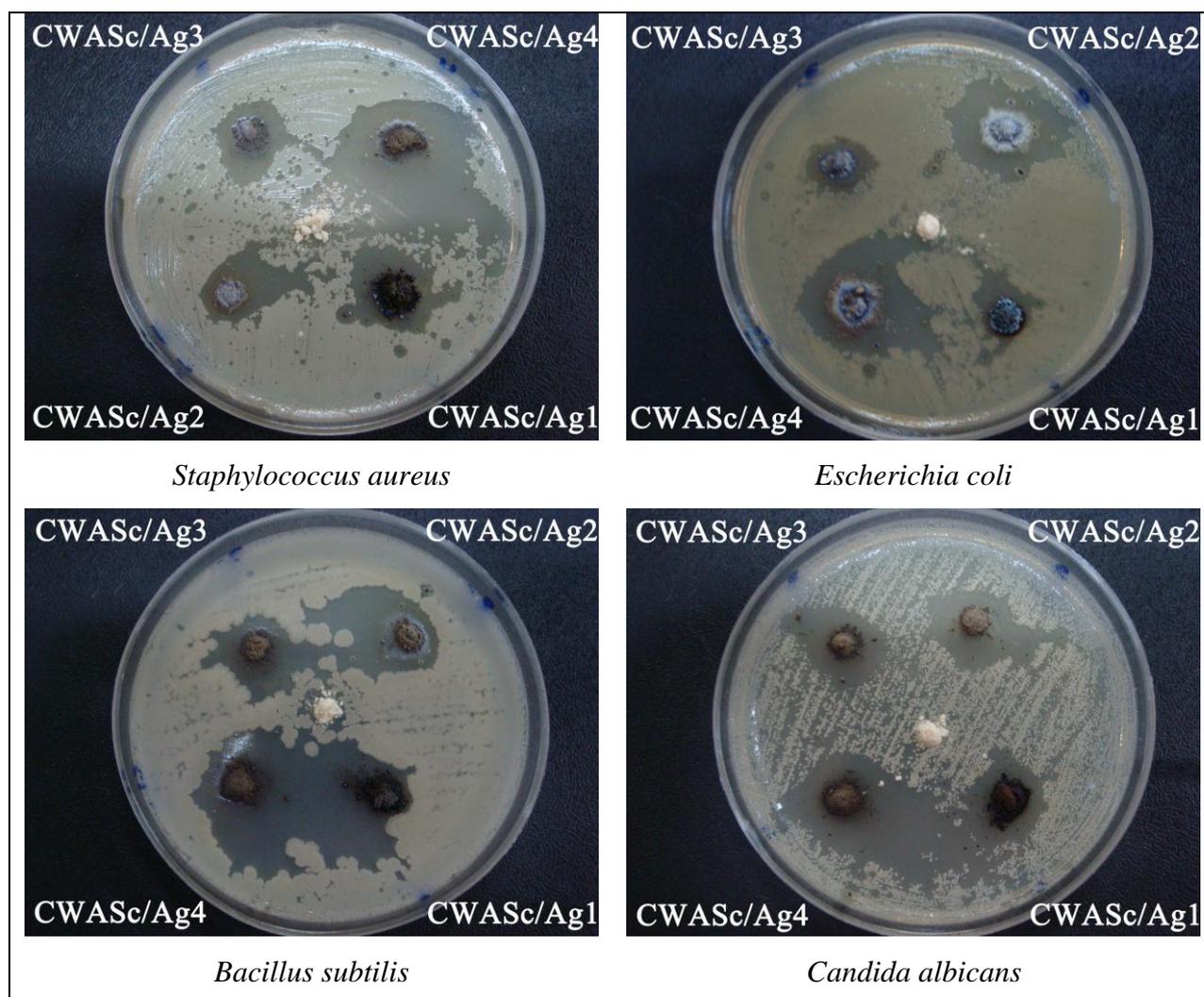


Figura 3.17. Fotografias mostrando os halos de inibição de crescimento de *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* e *Candida albicans* para amostras de CWASc/Ag. Como controle foi usado o pó do CWASc (centro).

Devido as detectáveis áreas de inibição em torno dos halos, pode-se concluir que todas as amostras de nanocristais de celulose modificados contendo nanopartículas de prata inibiram o crescimento dos *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* e *Candida albicans*. Considerando que outros fatores, como carga antibacteriana, difusibilidade, etc., intervêm na formação dos halos, um halo de inibição maior que outro não indica propriamente uma maior atividade do antibacteriano sobre os microorganismos em teste. Portanto, após observar a inibição do crescimento dos microorganismos pelo teste qualitativo, realizaram-se os testes quantitativos de concentração mínima inibitória (CMI) e concentração mínima bactericida (CMB). Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Valores para CMI e CMB, realizadas com as diferentes amostras de nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose, contra *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*.

Amostra	<i>Escherichia coli</i>		<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Bacillus subtilis</i>	
	CMI	CMB	CMI	CMB	CMI	CMB	CMI	CMB
	µg/mL	µg/mL	µg/mL	µg/mL	µg/mL	µg/mL	µg/mL	µg/mL
CWAS (controle)	-	-	-	-	-	-	-	-
CWASc/Ag1	125	125	250	250	250	500	15,6	15,6
CWASc/Ag2	250	250	250	500	500	1000	250	250
CWASc/Ag3	500	500	1000	1000	-	-	500	500
CWASc/Ag4	125	125	125	250	250	500	15,6	15,6

A concentração mínima inibitória (CMI) é obtida pela observação, da ausência de crescimento na menor concentração das amostras de nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose, capaz de inibir o crescimento microbiano *in vitro*. O valor da concentração mínima bactericida (CMB) é definido como a menor concentração das amostras de nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose capaz de matar 99,9% das bactérias presentes.

Para todas as amostras de nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose estudadas, obteve-se valores da CMI e CMB ótimos para os microrganismos estudados, sendo que os melhores resultados foram obtidos para as amostras CWASc/Ag1 onde o tamanho das nanopartículas apresentaram tamanho na faixa de 6 nm e CWASc/Ag4 onde o tamanho das nanopartículas apresentaram tamanho na faixa de 18 nm.

Para as amostras que apresentam tamanho de nanopartículas maiores (CWASc/Ag2 e CWASc/Ag3), pode-se considerar a possibilidade de ter ocorrido uma maior dificuldade de penetração das nanopartículas nas células dos microrganismos, o que poderia explicar a redução de sua efetividade. Trabalhos na literatura também relatam que o tamanho das nanopartículas de Ag interfere em sua ação antimicrobiana (MORONES et al., 2005; MARIA et al., 2010). Dessa forma, embora a taxa de liberação tenha sido provavelmente semelhante para ambos os tamanhos das nanopartículas, a maior efetividade antimicrobiana do nanocompósito contendo nanopartículas de menor tamanho poderia estar relacionada com sua maior facilidade de penetração nas células dos microrganismos. Este mesmo tipo de comportamento foi observado no estudo de Morones et al. (2005), eles observaram que as nanopartículas de Ag com tamanhos inferiores a 10 nm apresentaram uma ação mais direta na penetração da membrana das bactérias.

A amostra de CWAS utilizada como controle nos testes realizados demonstrou que a atividade antimicrobiana só existe devido à nanopartículas de prata impregnadas nos nanocristais de celulose e não devido aos nanocristais em si.

Devido aos bons resultados obtidos com o CWASc/Ag4 para CMI e CMB e ainda devido ao tamanho reduzido obtido nesta síntese sem o uso de protetor de colóide, utilizou-se para a preparação dos nanocompósitos de PVA e PNIPAAm o CWASc/Ag4.

3.4.2 Caracterização dos nanocompósitos de PVA contendo as nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose modificados (CWASc/Ag4)

3.4.2.1 Difratometria de raios-X (DRX)

Para confirmar a presença do CWASc/Ag4 nos filmes nanocompósitos de PVA obtidos pela técnica de casting e por eletrofição, foram realizados os DRX dos filmes nanocompósitos que são apresentados nas Figuras 3.18 e 3.19.

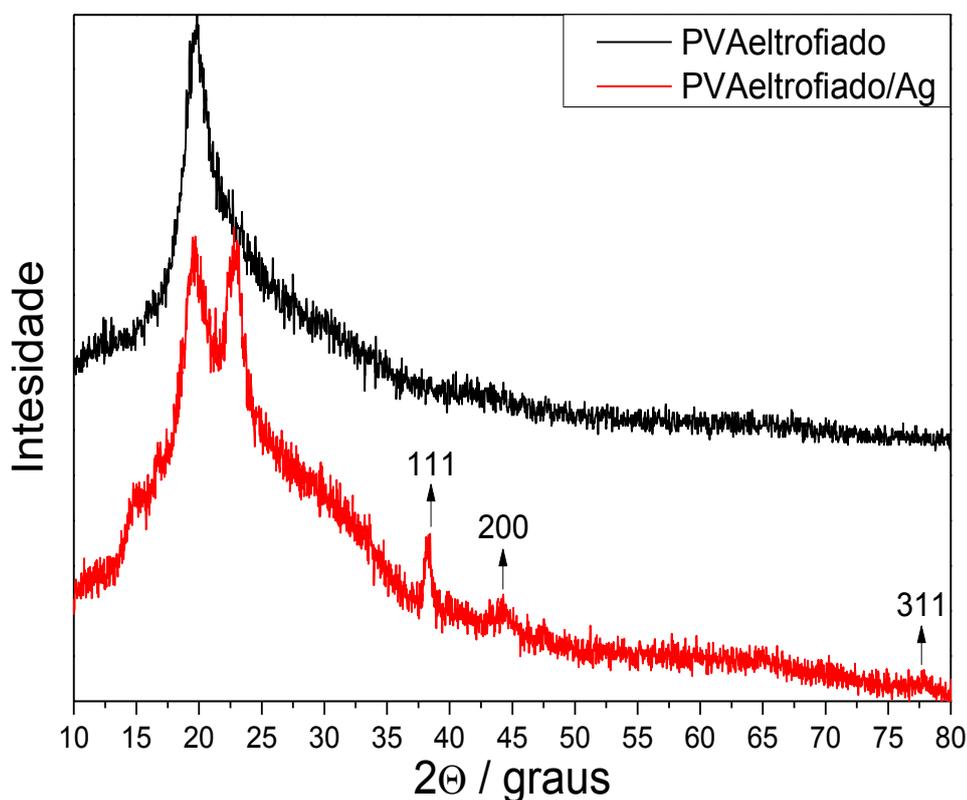


Figura 3.18. Difratogramas de raios-X para o PVAeletrofiado e PVAeletrofiado/Ag.

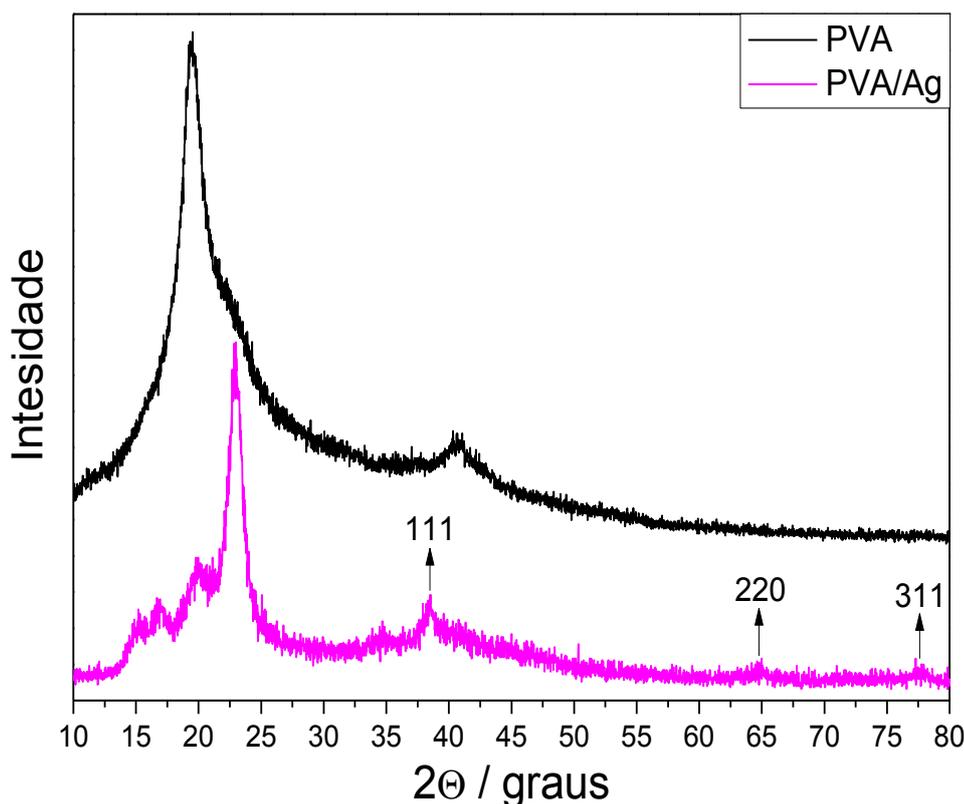


Figura 3.19. Difratoogramas de raios-X para a PVA e PVA/Ag.

O DRX das nanofibras de PVAEletrofiado observado na Figura 3.18 apresenta quatro picos de difração característicos em $2\theta = 12,5^\circ, 19,3^\circ, 22,4^\circ$ e $40,2^\circ$ e uma ampla faixa abaixo dos picos, onde predomina a forma amorfa do material. Já no DRX do PVAEletrofiado/Ag observa-se o aparecimento dos picos referentes aos planos cristalográficos dos nanocristais de celulose em $15,1^\circ, 16,7^\circ, 22,6^\circ, 34,1^\circ$ e, os planos referentes aos planos cristalográficos das nanopartículas de prata em $38,4^\circ, 44,3^\circ$ e $77,2^\circ$ representando os planos cristalográficos (111), (200) e (311) (KHANNA et al., 2005; COSTA et al., 2010) confirmando assim a presença das nanopartículas de prata nos filmes obtidos por eletrofição.

O DRX do filme de PVA observado na Figura 3.19 apresenta quatro picos de difração característicos de cristalinidade em $2\theta = 12,5^\circ, 19,35^\circ, 22,47^\circ$ e $40,28^\circ$ e uma ampla faixa abaixo dos picos, onde predomina a forma amorfa do material. Já no DRX do PVA/Ag observa-se o aparecimento de novos picos referentes aos planos cristalográficos dos nanocristais de celulose em $15,1^\circ, 16,7^\circ, 22,9^\circ, 34,1^\circ$ e, os planos referentes aos planos cristalográficos das nanopartículas de prata em $38,4^\circ, 64,9^\circ$ e $77,2^\circ$ representando os planos cristalográficos (111), (220) e (311) (KHANNA et al., 2005; COSTA et al., 2010) confirmando assim a presença das nanopartículas de prata nos filmes obtidos por casting.

3.4.2.2 Análises Termogravimétricas (TGA)

As curvas termogravimétricas dos filmes nanocompósitos de PVA com CWASc/Ag₄, obtidos pela técnica de casting e por eletrofição são mostradas na Figura 3.20 e Figura 3.21. A temperatura na qual as amostras perdem 10% da massa inicial, e os valores da percentagem residual de Ag obtidas no final da análise, estão sumarizados na Tabela 3.4 e Tabela 3.5.

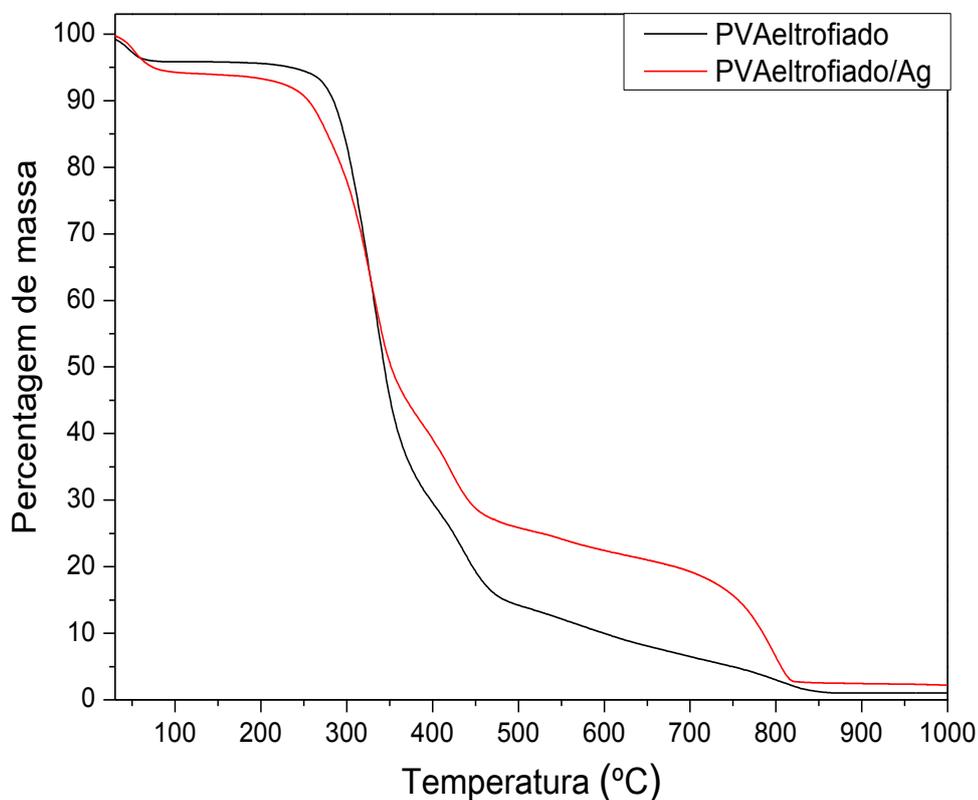


Figura 3.20. Curvas termogravimétricas para o PVAeletrofiado e PVAeletrofiado/Ag.

Tabela 3.4. Temperatura na qual as amostras perdem 10% da massa inicial (T_{10}) e percentagem residual de Ag dos filmes eletrofiados.

Amostra	T_{10} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	Ag (%) residual
PVAeletrofiado	284	331	-
PVAeletrofiado/Ag	254	329	2,3

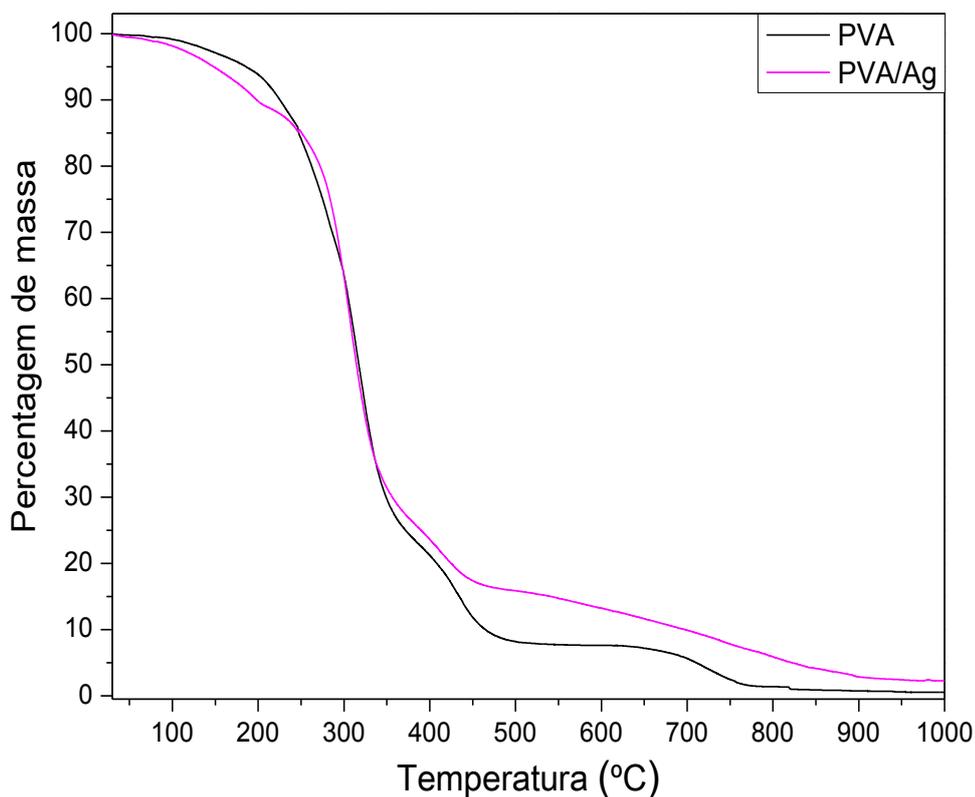


Figura 3.21. Curvas termogravimétricas para o PVA e PVA/Ag.

Tabela 3.5. Temperatura na qual as amostras perdem 10% da massa inicial (T_{10}) e percentagem residual de Ag dos filmes obtidos por casting.

Amostra	T_{10} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	Ag (%) residual
PVA	225	317	-
PVA/Ag	197	307	2,4

Pode ser observado na Figura 3.20 para os filmes eletrofiados e Figura 3.21 para os filmes obtidos por casting, que um primeiro estágio de perda de massa ocorre na região de 30 a 100°C, o segundo estágio de perda de massa está situado entre 203 a 384°C, e o terceiro estágio de perda de massa ocorre acima de 400°C.

De uma forma geral o primeiro estágio de perda de massa está relacionado à perda de água fisicamente ligada ao PVA e ao resíduo de ácido acético. O segundo estágio de perda de massa envolve a degradação estrutural do PVA (UDDIN et al., 2011; PANAITESCU et al., 2008; LEE et al., 2009) envolvendo principalmente reações de desidratação e a formação de produtos voláteis (FRONE et al., 2011) e, para os filmes PVA eletrofiado/Ag que contém os nanocristais de celulose, também estão relacionados à pirólise das fibras de celulose (PANAITESCU et al., 2008). O terceiro estágio de perda de massa envolve degradação de resíduos polímeros produzindo carbono e hidrocarbonetos (LEWANDOWSKA, 2009; LU et al., 2008), consistindo assim da decomposição

de matéria carbonácea (UDDIN et al., 2011; LEE et al., 2009), O resíduo final após a pirólise está relacionado a prata.

As curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 3.20 juntamente com os dados da Tabela 3.4, mostram uma temperatura de degradação máxima de 331°C para o filme de PVAEletrofiado e uma temperatura de degradação máxima de 329°C para o filme de PVAEletrofiado/Ag. A incorporação do CWASc/Ag4 no PVAEletrofiado diminuiu a temperatura de degradação, diminuindo a estabilidade térmica dos filmes. Comportamento semelhante é observado na Figura 3.21 juntamente com os dados da Tabela 3.5. A temperatura de degradação máxima para o filme de PVA é de 317°C, e a temperatura de degradação máxima para o filme de PVA/Ag é de 307°C, mostrando que a incorporação do CWASc/Ag4 no PVA diminuiu a temperatura de degradação, diminuindo a estabilidade térmica dos filmes. A percentagem residual de 2,4% corresponde ao resíduo referente à Ag presente nas amostras. Maiores temperaturas de degradação máxima são obtidas para os filmes de PVAEletrofiado devido a maior massa molecular destes, em comparação aos filmes de PVA (CALLISTER, 2007).

3.4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

A morfologia e distribuição das nanofibras de PVAEletrofiado e PVAEletrofiado/Ag e seus espectros de EDS são mostradas nas Figuras 3.22 e 3.23.

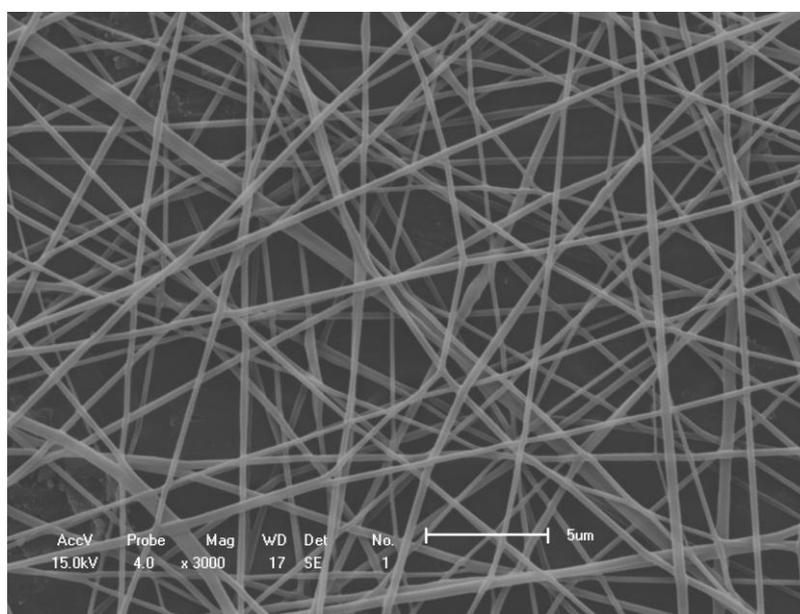


Figura 3.22. Micrografias de MEV das nanofibras de PVAEletrofiado, com barra de escala de 5 µm.

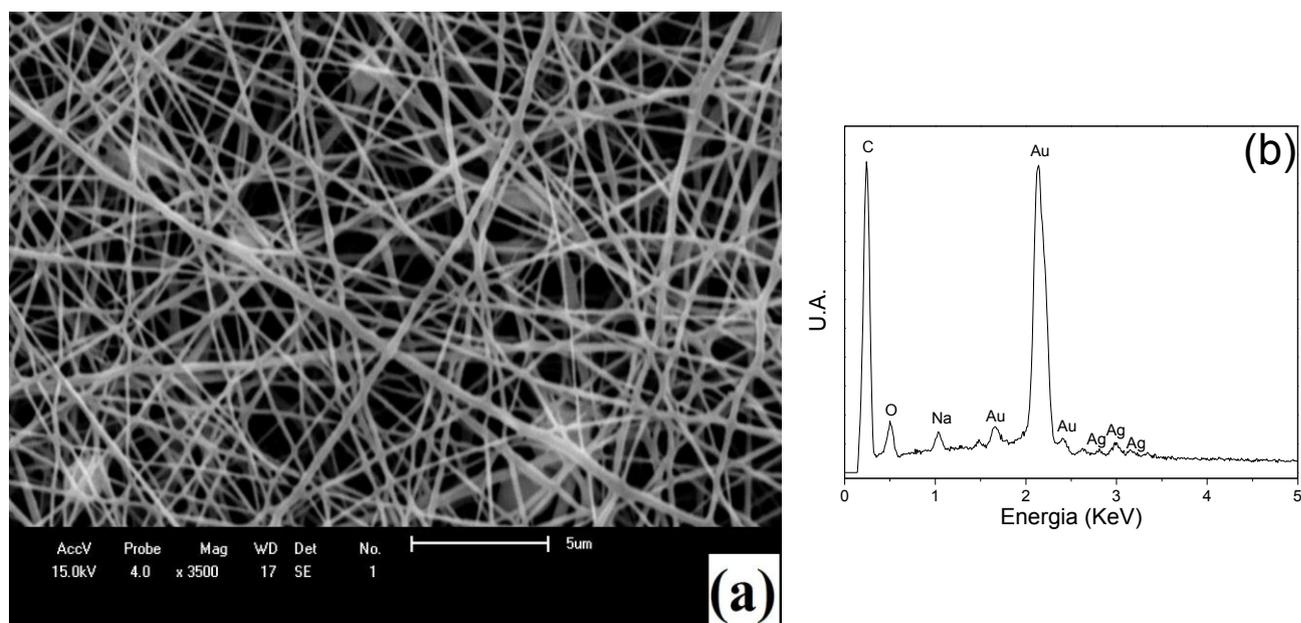


Figura 3.23. Micrografias de MEV das nanofibras de PVAc eletrofiado/Ag, com barra de escala de 5 μm (a), e espectro de EDS para as fibras PVAc eletrofiado/Ag (b).

Através da imagem de MEV das fibras de PVAc eletrofiado (Figura 3.22) é possível observar uma boa distribuição de tamanho, sendo obtidas fibras uniformes, sem a formação de agregados, com diâmetros de 313 ± 90 nm.

No caso das fibras de PVAc eletrofiado/Ag (Figura 3.23), observa-se a formação de agregados (“beads”) em alguns locais da manta não tecida de fibras. Foram obtidas fibras com diâmetros de 234 ± 74 nm, mostrando que a incorporação da CWASc/Ag4 gera fibras de diâmetros menores. A razão para a diminuição no diâmetros das fibras pode estar relacionada com os nanocristais de celulose e a prata, presente nas amostras de CWASc/Ag4 contidas na solução de PVA, que provavelmente possui uma maior condutividade elétrica do jato (LU et al., 2010), e como resultado, maior força eletrostática é aplicada ao jato no processo de eletrofiação, resultando em fibras menos espessas (FONG et al., 1999). O espectro de EDS (Figura 3.23b) confirma a presença de prata nas fibras.

Esses resultados mostram que as condições utilizadas para a eletrofiação, do nanocompósito formado por PVA e CWASc/Ag4, foram adequadas gerando uma manta não tecida de fibras de diâmetros nanométricos.

A morfologia dos filmes de PVA e PVA/Ag e seus espectros de EDS são mostrados nas Figuras 3.24 e 3.25.

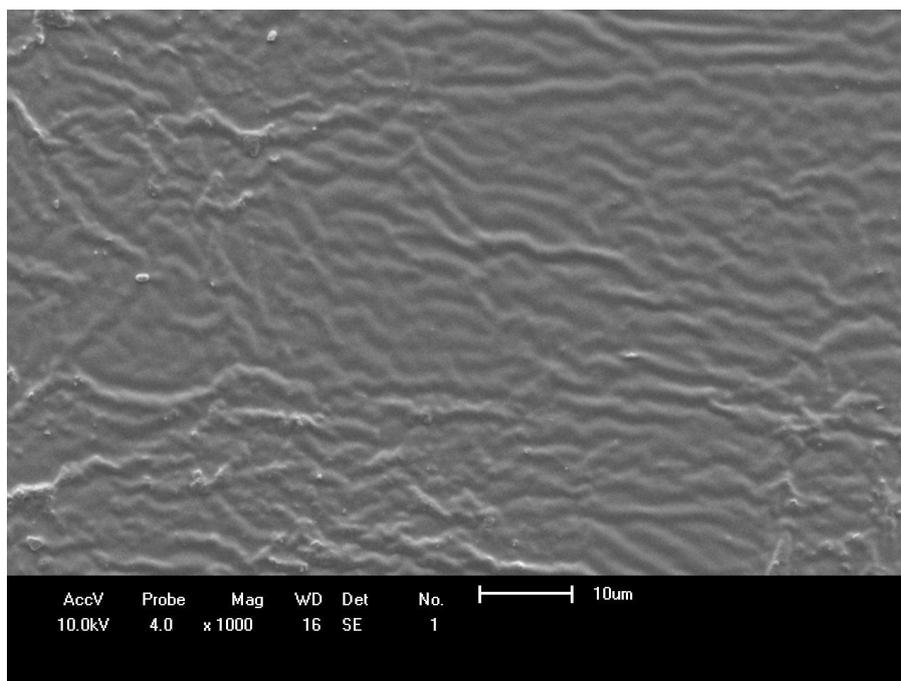


Figura 3.24. Micrografia de MEV da superfície do filme de PVA, com barra de escala de 10 μm.

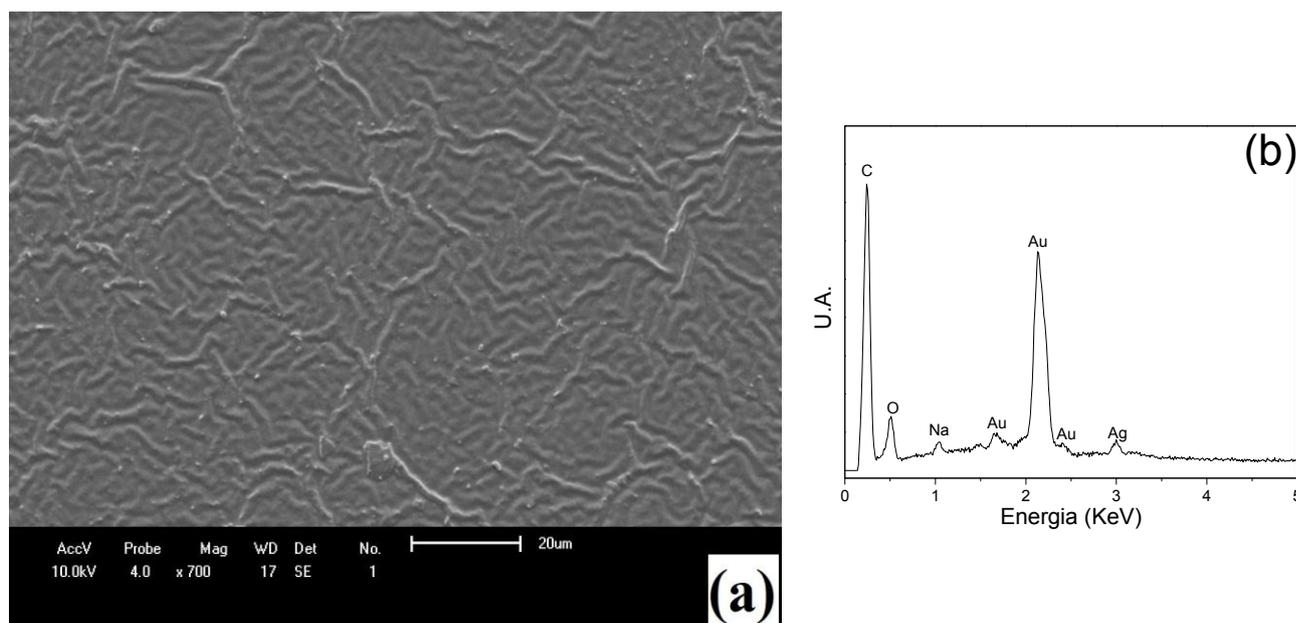


Figura 3.25. Micrografia de MEV da superfície do filme de PVA/Ag, com barra de escala de 20 μm (a), e espectro de EDS para o filme de PVA/Ag (b).

Através da imagem de MEV dos filmes de PVA (Figura 3.24) e PVA/Ag (Figura 3.25) é possível observar uma superfície rugosa devido ao processo de secagem do material na placa de teflon, mas sem nenhum local de agregação. O espectro de EDS (Figura 3.25b) confirma a presença de prata nos filmes.

3.4.2.4 Ensaios Microbiológicos

Na Tabela 3.6 são mostrados os valores dos halos de inibição de crescimento, obtidos através do uso da técnica de difusão em disco contra alguns microorganismos, para os filmes de PVAEletrofiado/Ag e PVA/Ag. Na Figura 3.26 são apresentadas algumas fotografias mostrando os halos de inibição de crescimento para os filmes PVA/Ag e das fibras PVAEletrofiado/Ag.

Tabela 3.6. Halo de inibição de crescimento para o filme de PVA/Ag e das fibras PVAEletrofiado/Ag contra as bactérias *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis*.

	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
Amostras	Diâmetro do halo de inibição em mm			
PVAEletrofiado (controle)	-	-	-	-
PVAEletrofiado/Ag	4	7	5	3
PVA (controle)	-	-	-	-
PVA/Ag	5	9	11	6

Por meio dos dados dispostos na Tabela 3.6, fica claro que os filmes nanocompósitos contendo nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose apresentam a capacidade de inibir o crescimento microbiano para os microorganismos estudados. Também, verifica-se que halos de inibição maiores foram obtidos para os filmes de PVA/Ag em comparação com os filmes PVAEletrofiado/Ag, devido os filmes de PVA/Ag possuírem massa molecular de 13000 a 23000 g mol⁻¹, o que torna os filmes mais solúveis no meio de ágar que é preparado com água, facilitando assim a difusão das nanopartículas de prata nos meios de ensaio, que agem como agente antimicrobiano gerando halos de inibição maiores. Já os filmes de PVAEletrofiado/Ag possuem massa molecular de 88000 g mol⁻¹, o que dificulta sua solubilidade no meio de ágar dificultando a difusão das nanopartículas de prata nos meios de ensaio.

Pela avaliação das fotos apresentadas na Figura 3.26 é evidente que o PVA e PVA/Ag (menor massa molecular) acabaram sendo dissolvidos e difundidos no meio, pois as amostras dos dois nanocompósitos obtidos por casting ou por eletrofição antes de serem colocadas nas placas possuíam o mesmo diâmetro de 7 mm, após a incubação das placas o diâmetro dos filmes de PVA/Ag e PVA foram de 10 mm.

Verificou-se que a incorporação dos CWASc/Ag4 nas matrizes poliméricas de PVA e PVAEletrofiado proporciona características antimicrobianas ao sistema, sugerindo assim a possibilidade de aplicação desses nanocompósitos com ação antimicrobiana.

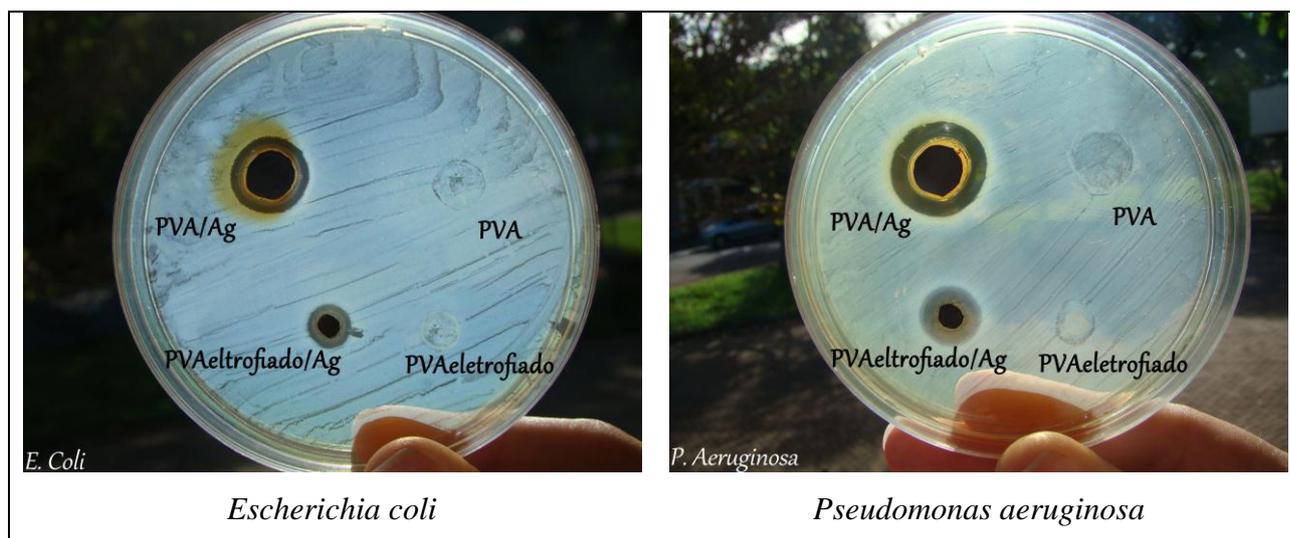


Figura 3.26. Fotografias das placas de Petri mostrando os halos de inibição de crescimento, dos filmes de PVA (controle) e PVA/Ag, também dos filmes de PVAeletrofiado (controle) e PVAeletrofiado/Ag, todos contra *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*.

Nos testes realizados, os filmes de PVA e PVAeletrofiado foram utilizados como controle por não possuírem adição de CWASc/Ag4 e serem constituídos de PVA puro. Nas fotografias mostradas acima é possível observar, que os filmes de PVA e PVAeletrofiado utilizados como controle não apresentaram halo de inibição, sendo que o crescimento de microrganismos ocorreu sobre os filmes, mostrando a não atuação do PVA como agente antimicrobiano.

3.4.3 Caracterização dos nanocompósitos de PNIPAAm contendo as nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose modificados (CWASc/Ag4)

3.4.3.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR-ATR)

O espectro de infravermelho da PNIPAAm é apresentado na Figura 3.27.

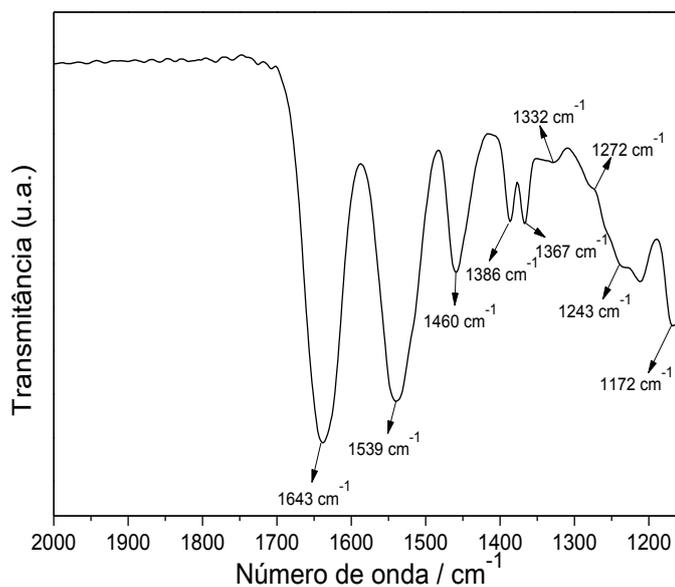


Figura 3.27. Espectro de FTIR-ATR da PNIPAAm.

No espectro referente à PNIPAAm na Figura 3.27 observa-se uma banda em 1643 cm^{-1} referente à elongação do grupo C=O de amida; uma banda em 1539 cm^{-1} atribuída a vibração de deformação da ligação N-H característica de amida secundária, a banda em 1460 cm^{-1} é atribuída ao estiramento referente ao grupamento CH_2 . Os picos em 1386 e 1367 cm^{-1} indicam a vibração de flexão idênticas dos grupos metil na PNIPAAm. Os picos a 1332 e 1272 cm^{-1} representam o duplete de sobreposição C-N e C-H. Além disso, a banda em 1459 cm^{-1} refere-se à deformação do CH_3 e a banda em 1243 cm^{-1} e 1172 cm^{-1} ao alongamento de N-C (GU et al., 2010).

3.4.3.2 Difratomia de raios-X (DRX)

Para confirmar a presença do CWASc/Ag4 nos filmes nanocompósitos de PNIPAAm, foi realizado os DRX do filme compósito que é apresentados na Figuras 3.28.

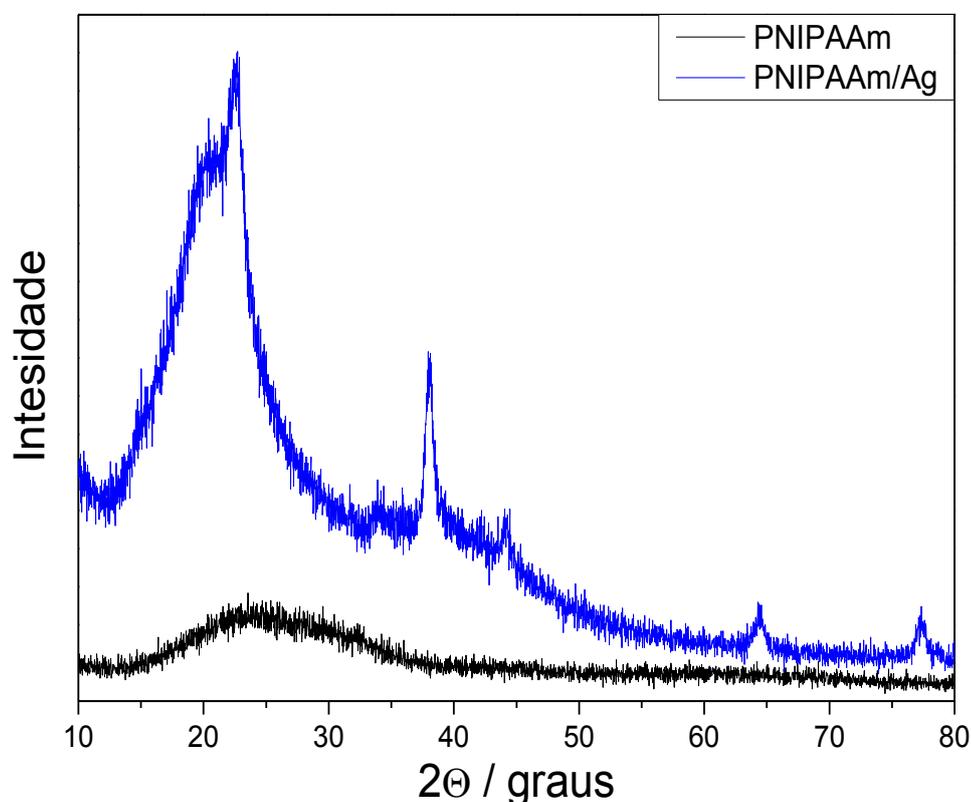


Figura 3.28. Difratogramas de raios-X para a PNIPAAm e PNIPAAm/Ag.

Na Figura 3.28 são observados os DRX para a PNIPAAm onde é possível observar apenas um amplo halo amorfo. Para a PNIPAAm/Ag podemos observar o surgimento do pico em $22,6^\circ$ e $34,1^\circ$ referentes aos planos cristalográficos dos nanocristais de celulose e os picos em $38,1^\circ$, $44,3^\circ$, $64,4^\circ$ e $77,4^\circ$ referentes aos planos cristalográficos da prata, confirmando assim a presença das nanopartículas de prata nos filmes.

3.4.3.3 Análises Termogravimétricas (TGA)

As curvas termogravimétricas dos filmes nanocompósitos de PNIPAAm e PNIPAAm/Ag são mostradas na Figura 3.29. A temperatura na qual as amostras perdem 10% da massa inicial, e os valores da percentagem residual de Ag obtidas no final da análise, estão sumarizados na Tabela 3.7.

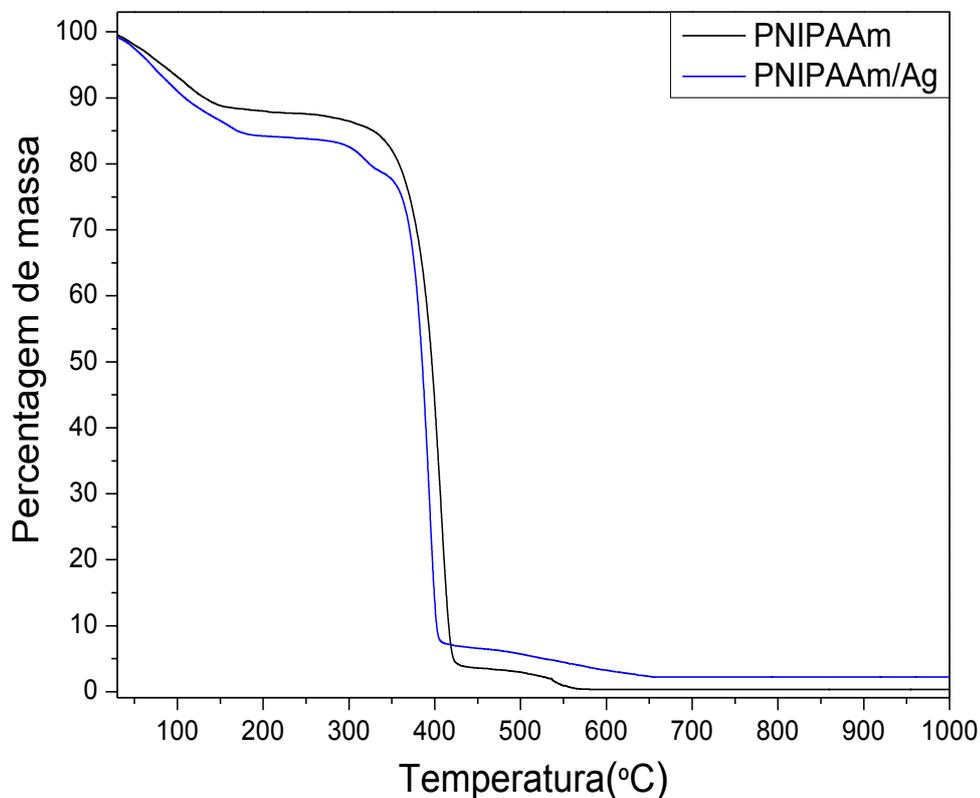


Figura 3.29. Curvas termogravimétricas para o PNIPAAm e PNIPAAm/Ag.

Tabela 3.7. Temperatura na qual as amostras perdem 10% da massa inicial (T_{10}) e percentagem residual de Ag dos filmes PNIPAAm e PNIPAAm/Ag.

Amostra	T_{10} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	Ag (%) residual
PNIPAAm	132	409	-
PNIPAAm/Ag	108	395	2,3

Pode ser observado na Figura 3.29 para os filmes de PNIPAAm e PNIPAAm/Ag, que um primeiro estágio de perda de massa ocorre na região de 30°C a 160°C, e o segundo estágio de perda de massa esta situado entre 340°C a 420°C.

De uma forma geral o primeiro estágio de perda de massa esta envolvido, com a perda de água adsorvida nos filmes (GARAY et al., 1997; SAEED et al., 2010). O segundo estágio de perda de massa envolve a degradação estrutural dos grupos de N-isopropilacrilamida (SOUSA et al., 1998; SAEED et al., 2010).

As curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 3.29 juntamente com os dados da Tabela 3.7, mostram uma temperatura de degradação máxima de 409°C para o filme de PNIPAAm e uma temperatura de degradação máxima de 395°C para o filme de PNIPAAm/Ag, mostrando que a incorporação do CWASc/Ag4 na PNIPAAm diminui a estabilidade térmica dos filmes. A percentagem residual de 2,3% corresponde ao resíduo referente à Ag presente na amostra.

3.4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

A morfologia dos filmes de PNIPAAm e PNIPAAm/Ag e seus respectivos espectros de EDS são mostradas nas Figuras 3.30 e 3.31.

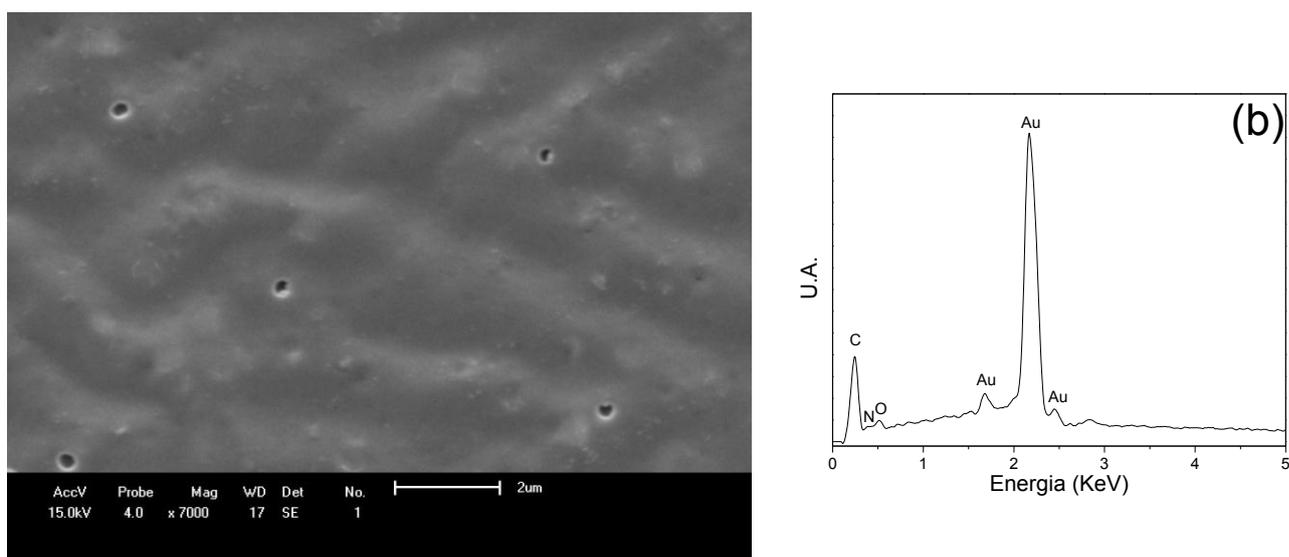


Figura 3.30. Micrografias de MEV da superfície de filmes de PNIPAAm, com barra de escala de 2 µm (a), e espectro de EDS para o filme de PNIPAAm (b).

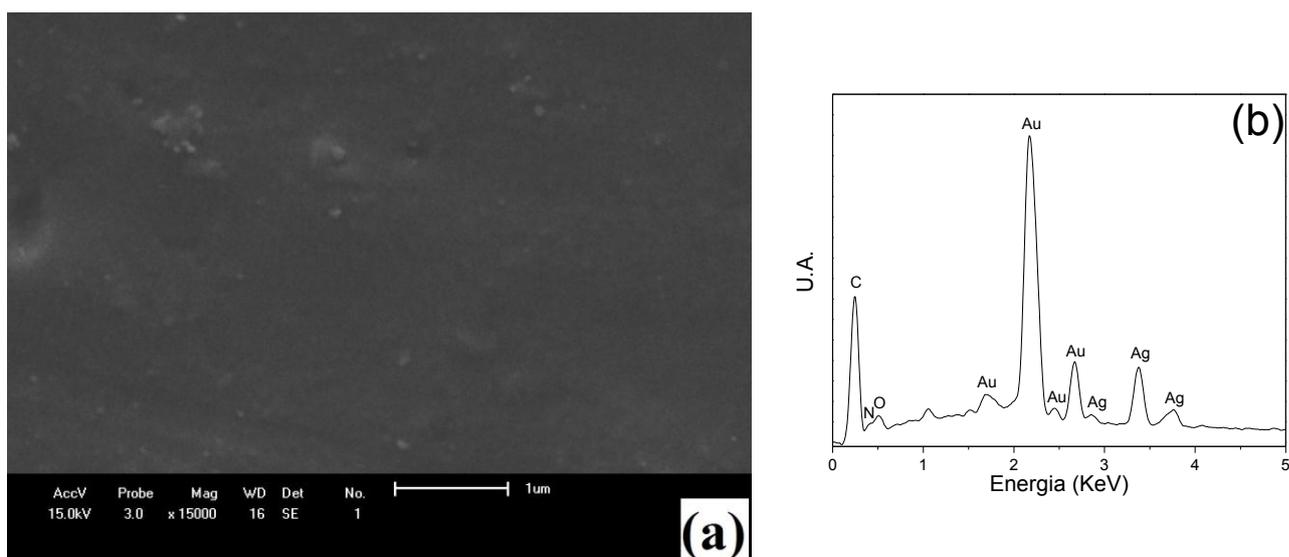


Figura 3.31. Micrografias de MEV da superfície de filmes de PNIPAAm/Ag, com barra de escala de 1 µm (a), e espectro de EDS para o filme de PNIPAAm/Ag (b).

Através da imagem de MEV dos filmes de PNIPAAm (Figura 3.30) é possível observar alguns buracos na superfície dos filmes, gerados pela temperatura de secagem e saída rápida do etanol utilizado para solubilizar a PNIPAAm. Já para os filmes de PNIPAAm/Ag (Figura 3.31), observa-se uma superfície lisa e sem local de agregação. O espectro de EDS (Figura 3.31b) confirma a presença de prata no filme.

3.4.3.5 Ensaios Microbiológicos

Na Tabela 3.8 são mostrados os valores dos halos de inibição de crescimento, obtidos através do uso da técnica de difusão em disco contra alguns microrganismos, para os filmes de PNIPAAm/Ag. Na Figura 3.32 são apresentadas algumas fotografias mostrando os halos de inibição de crescimento dos filmes PNIPAAm/Ag.

Tabela 3.8. Halo de inibição de crescimento dos filmes de PNIPAAm/Ag contra as bactérias *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* e *Candida albicans*.

	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
Amostras	Diâmetro do halo de inibição em mm			
PNIPAAm (controle)	-	-	-	-
PNIPAAm/Ag	0,85	0,95	0,6	0,3

Os dados da Tabela 3.8 mostram, que os halos de inibição obtidos para os filmes de PNIPAAm/Ag apresentaram diâmetros bem reduzidos, sendo esses evidenciados nas fotos mostradas na Figura 3.32. Os diâmetros de halo menores para o compósito de PNIPAAm/Ag, pode estar relacionado com a insolubilidade da PNIPAAm em temperaturas acima de 32-33°C. Uma vez que as placas de petri com os microrganismos e as amostras são incubadas na temperatura de ensaio a 37°C, a PNIPAAm que esta acima da sua LCST se torna insolúvel na água presente no meio ágar, o que ocasiona uma diminuição da difusão da prata, gerando um halo muito menor que os comparados com os nanocompósitos de PVA/Ag e PVAcetrofiado/Ag.

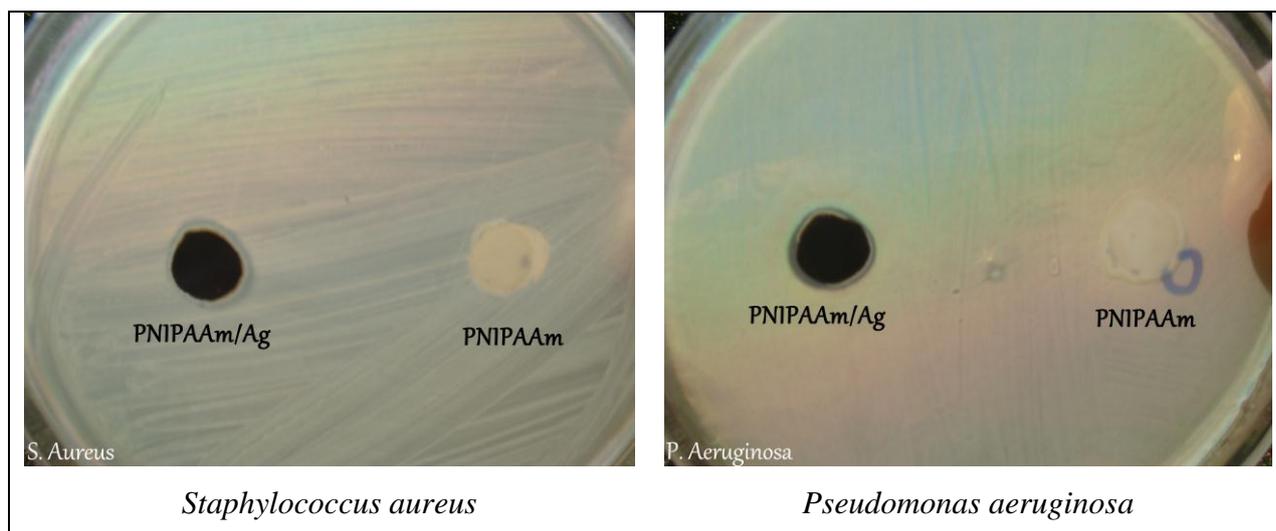


Figura 3.32. Fotografias das placas de Petri mostrando os halos de inibição de crescimento para os filmes de PNIPAAm (controle) e PNIPAAm/Ag, contra *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*.

3.5 Conclusões do capítulo III

Foi possível, através de diferentes métodos de síntese, incorporação de nanopartículas de prata aos nanocristais de celulose modificados com CWAS, que foram sintetizadas a partir de solução aquosa de AgNO_3 e redução com NaBH_4 , na presença ou ausência de protetor de colóide (gelatina).

O protetor de colóide (gelatina) bem como os CWASc tem um papel importante na manutenção das partículas de prata sem coalescência e, no controle do tamanho das nanopartículas de prata obtidas.

A atividade antimicrobiana das nanopartículas de prata incorporadas nos nanocristais de celulose modificados foi verificada contra *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* e *Candida albicans* mostrando bons resultados para atividade antimicrobiana, atribuídos à ação das nanopartículas de prata.

As condições utilizadas para a preparação dos nanocompósitos de PVA e CWASc/Ag4 por casting e eletrofição foram adequadas, obtendo-se filmes nanocompósitos que apresentaram bons resultados de inibição bacteriana contra *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* e *Pseudomonas aeruginosa*.

Os filmes nanocompósitos de PNIPAAm com CWASc/Ag4 apresentaram halo de inibição bacteriana bem reduzido contra *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* e *Pseudomonas aeruginosa*, devido a insolubilidade em água da PNIPAAm na temperatura em estudo.

4. Referências

- ABBOT, A.; BISMARCK, A. Self-reinforced cellulose nanocomposites. *Cellulose*. 17, 779–791, 2010.
- ALANÓN, M.E.; RUBIO, H.; MAROTO, M.C.D-; COELLO, M.S.P-. Monosaccharide anhydrides, new markers of toasted oak wood used for ageing wines and distillates. *Food Chemistry*. 119, 505–512, 2010.
- ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 142, 1, 75-82, 1998.
- ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Birefringent glassy phase of a cellulose microcrystal suspension. *Langmuir*. 16, 2413-2415, 2000.
- ARANHA, I.B., LUCAS, E.F. Poli(Álcool Vinílico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: Avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 11, 4, 174-181, 2001.
- ARBATAN, T.; ZHANG, L.; FANG, X.-Y.; SHEN, W. Cellulose nanofibers as binder for fabrication of superhydrophobic paper. *Chemical Engineering Journal*. 210, 74–79, 2012.
- AULIN, C.; GÄLLSTEDT, M.; LINDSTRÖM, T. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose*. 17, 559–574, 2010.
- ASTM INTERNATIONAL - “ASTM D871-96”, Pennsylvania (2004).
- AZEREDO, M.C. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Res. Int.* 42, 1240-1253, 2009.
- BISPO, V.M.; MANSUR, A.A.P.; BARBOSA-STANCIOLI, E.F.; et al., Biocompatibility of nanostructured chitosan/poly(vinyl alcohol) blends chemically cross linked with genipin for biomedical applications. *Jornal of biomedical nanotechnology*. 6, 2, 166-175, 2010.
- BORDEL, D.; PUTAUX, J.; HEUX, L. Orientation of Native Cellulose in an Electric Field. *Langmuir*. 22, 4899–4901, 2006.
- BHARDWAJ, N.; KUNDU, S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*. 28, 325–347, 2010.
- BRANDL, C.; GREINER, A.; AGARWAL, S. Quick Polymerization from Electrospun Macroinitiators for Making Thermoresponsive Nanofibers. *Macromol. Mater. Eng.* 296, 858–864, 2011.
- BRAS, J.; HASSAN, M.L.; BRUZESSE, C.; HASSAN, E.A.; EL-WAKIL, N.A.; DUFRESNE, A. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. *Industrial Crops and Products*. 32, 627–633, 2010.
- BRIEGER, D., TOPOL, E. Local drug delivery systems and prevention of restenosis. *Cardiovascular Research*. 35, 405-413, 1997.
- BRISCOE, B.; LUCKHAM, P.; ZHU, S. The effects of hydrogen bonding upon the viscosity of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions. *Polymer*. 41, 3851-3860, 2000.
- BRYDSON, J. *Plastics Materials*, Butterworth-Heinemann Ltd: Oxford, 7 ed., 1999; p. 389-391.
- CALLISTER, W.D.Jr. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING An Introduction*. John Wiley & Sons, Inc., 7 ed., New York, NY, 2007.
- CAO, X.; XU, C.; LIU, Y.; CHEN, Y. Preparation and properties of carboxylated styrene-butadiene rubber/cellulose nanocrystals composites. *Carbohydrate Polymers*. 92, 69–76, 2013.
- CAO, X.; WANG, X.; DING, B.; YU, J.; SUN, G. Novel spider-web-like nanoporous networks based on jute cellulose nanowhiskers. *Carbohydrate Polymers*. 92, 2041–2047, 2013.
- CANDANEDO, S.B-; ROMAN, M.; GRAY, D.G.; Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Biomacromolecules*. 6, 1048-1054, 2005.
- CANEVAROLO, Jr., S.V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Artliber: São Paulo, 2 ed. 2006.
- CASSU, S.N.; FELISBERTI, M.I., Poly(vinylalcohol) and poly(vinylpirrolidone) blends: miscibility, microheterogeneity and free volume change. *Polymer*, 38, 3907-3911, 1997.

- CERQUEIRA, D.A.; FILHO, G.R.; CARVALHO, R.A.; VALENTE, A.J.M. Caracterização de Acetato de Celulose Obtido a partir do Bagaço de Cana-de-Açúcar por 1H-RMN. *Polímeros*. 20, 85-91, 2010.
- CHANG, S.-T.; CHANG, H.-T. Comparisons of the photostability of esterified wood. *Polymer Degradation and Stability*. 71, 261-266, 2001.
- CHEN, Y.; LIU, C.; CHANG, P.R.; CAO, X.; ANDERSON, D.P. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers*. 76, 607-615, 2009.
- CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; CHEN, P.; ZHANG, M.; HAI, Y. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydr Polym*. 83, 1804-1811, 2011.
- CHERIAN, B.M.; LEÃO, A.L.; SOUZA, S.F.; COSTA, L.M.M.; OLYVEIRA, G.M.; KOTTAISAMY, M.; NAGARAJAN, E.R.; THOMAS, S. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. *Carbohydrate Polymers*. 86, 1790-1798, 2011.
- CHIELLINI, E.; CINELLI, P.; IMAM, S.H.; MAO, L. Composite Films Based on Biorelated Agro-Industrial Waste and Poly(vinyl alcohol). Preparation and Mechanical Properties Characterization. *Biomacromolecules*. 2, 1029-1037, 2001.
- CHIVRAC, F.; GUEGUEN, O.; POLLET, E.; AHZI, S.; MAKRADI, A.; AVEROUS, L. Micromechanical modeling and characterization of the effective properties in starchbased nanobiocomposites. *Acta Biomaterialia*. 4, 1707-1714, 2008.
- CHO, M.-J.; PARK, B.-D. Tensile and thermal properties of nanocellulose-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 17, 36-40, 2011.
- CHOU, K.S.; REN, C.Y. Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method. *Materials Chemistry and Physics*. 64, 241-246, 2000.
- CHRONAKIS, I.S. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process—A review. *Journal of Materials Processing Technology*. 167, 283-293, 2005.
- CLSI. Clinical and Laboratory Standards Institute. Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests; Approved Standard – Tenth Edition. CLSI document M2-A10 [ISBN 1-56238-688-3]. CLSI, 950 West Valley Road, Suite 2500, Wayne, PA 19087 USA, 2009.
- CLEMONS, C.; YOUNG, R.A.; ROWELL, R.M; Moisture sorption properties of composite boards from esterified aspen fiber. *Wood Fiber Sci*. 24, 353-363, 1992.
- COSTA, JR. E.S.; MANSUR, H.S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. *Química Nova*. 31, 1460-1466, 2008.
- COSTA, R.G.F.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L.H.C. Preparation and Characterization of PVA–Ag Nanocomposite Fibers with Antibacterial Activities. *Science of Advanced Materials*. 2, 157-162, 2010.
- COSTA, R.G.F.; OLIVEIRA, J.E.; PAULA, G.F.; PICCIANI, P.H.S.; MEDEIROS, E.S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L.H.C. Eletrofiiação de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica. *Polímeros*. 22, 2, 170-177, 2012.
- CORTI, G.S.; BOTARO, V.R.; GIL, L.F. Estudo da capacidade de complexação de íons Cu^{2+} em solução aquosa usando celulose modificada com anidrido succínico e com poliaminas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 14, 5, 313-317, 2004.
- CSOKA, L.; HOEGER, I.C.; PERALTA, P.; PESZLEN, I.; ROJAS, O.J. Dielectrophoresis of cellulose nanocrystals and alignment in ultrathin films by electric field-assisted shear assembly. *Journal of Colloid and Interface Science*. 363, 206-212, 2011.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.-L.; GUILBERT, S. Selected Functional Properties of Fish Myofibrillar Protein-Based Films As Affected by Hydrophilic Plasticizers. *J. Agric. Food Chem*. 45, 622-626, 1997.

- ÇETIN, N.S.; TINGAUT, P.; ÖZMEN, N.; HENRY, N.; HARPER, D.; DADMUN, M.; SÈBE, G. Acetylation of Cellulose Nanowhiskers with Vinyl Acetate under Moderate Conditions. *Macromol. Biosci.* 9, 997–1003, 2009.
- DAMYANOVA S., GOMEZ L.M., BANARES M.A., FIERRO J.L.G. Preparation and characterization of silver-modified poly(vinyl alcohol). *Chem Mater.* 12, 501, 2000.
- DAS, K.; RAY, D.; BANDYOPADHYAY, N.R.; SAHOO, S.; MOHANTY, A.K.; MISRA, M. Physico-mechanical properties of the jute micro/nanofibril reinforced starch/polyvinyl alcohol biocomposite films. *Composites: Part B.* 42, 376–381, 2011.
- DE ANDRADE, J.E. Síntese, caracterização e modificação de nanopartículas de prata com 5-fluorouracil sob a influência do pH. Dissertação de Mestrado - Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, Sergipe. 2008.
- DE FIGUEIRÊDO, M.C.B.; ROSA, M.F.; UGAYA, C.M.L.; FILHO, M.S.M.S.; BRAID, A.C.C.S.; DE MELO, L.F.L. Life cycle assessment of cellulose nanowhiskers. *Journal of Cleaner Production.* 35, 130-139, 2012.
- DE MELO, J.C.P.; FILHO, E.C.S.; SANTANA, S.A.A.; AIROLDI, C. Synthesized cellulose/succinic anhydride as an ion exchanger. *Calorimetry of divalent cations in aqueous suspension. Thermochimica Acta.* 524, 29–34, 2011.
- DE MELO, J.C.P.; Da SILVA, E.C.F.; SANTANA, S.A.A.; AIROLDI, C. Exploring the favorable ion-exchange ability of phthalylated cellulose biopolymer using thermodynamic data. *Carbohydr Res.* 345, 1914–1921, 2010.
- DE MELO, J.C.P.; DA SILVA, E.C.F.; SANTANA, S.A.A.; AIROLDI, C. Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamics of cation-exchange process at the solid/liquid interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 346, 138-145, 2009.
- DE MENEZES, A.J.; SIQUEIRA, G.; CURVELO, A.A.S.; DUFRESNE, A. Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer.* 50, 4552–4563, 2009.
- DE MESQUITA, J.P.; DONNICI, C.L.; PEREIRA, F.V. Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan. *Biomacromolecules.* 11, 473–480, 2010.
- DEMERLIS, C.C.; SCHONEKER, D.R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and Chemical Toxicology.* 41, 319–326, 2003.
- DONG, X.M.; REVOL, J.F.; GRAY, D. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose.* 5, 19-32, 1998.
- DROGAT, N.; GRANET, R.; SOL, V.; MEMMI, A.; SAAD, N.; KOERKAMP, C.K.; BRESSOLLIER, P.; KRAUSZ, P. Antimicrobial silver nanoparticles generated on cellulose nanocrystals. *J. Nanopart. Res.* 13, 1557–1562, 2011.
- DROGAT, N.; GRANET, R.; LE MORVAN, C.; GRIMAUD, G. B-; KRAUSZ, P.; SOL, V. Chlorin-PEI-labeled cellulose nanocrystals: Synthesis, characterization and potential application in PDT. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.* 22, 3648–3652, 2012.
- DUAN, Y.-Y.; JIA, J.; WANG, S.-H.; YAN, W.; JIN, L.; WANG, Z.Y. Preparation of Antimicrobial Poly(ϵ -caprolactone) Electrospun Nanofibers Containing Silver-Loaded Zirconium Phosphate Nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science.* 106, 1208–1214, 2007.
- DUGAN, J.M.; COLLINS, R.F.; GOUGH, J.E.; EICHHORN, S.J. Oriented surfaces of adsorbed cellulose nanowhiskers promote skeletal muscle myogenesis. *Acta Biomaterialia.* 9, 4707–4715, 2013.
- DUCÉRE, V.; BERNÈS, A.; LACABANNE, C. A capacitive humidity sensor using cross-linked cellulose acetate butyrate. *Sens. Actuators B.* 106, 331–334, 2005.
- EDGAR, K.J.; BUCHANAN, C.M.; DEBENHAM, J.S.; RUNDQUIST, P.A.; SEILER, B.D.; SHELTON, M.C.; TINDALL, D. Advances in cellulose ester performance and application. *Prog. Polym. Sci.* 26, 1605-1688, 2001.
- ELAZZOUZI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J.-L.; HEUX, L.; DUBREUIL, F.; ROCHAS, C. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. *Biomacromolecules.* 9, 57-65, 2008.

- EICHHORN, S.J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. *Soft Matter*. 7, 2, 303-315, 2010.
- EICHHORN, S.J.; et al., Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J Mater Sci*. 45, 1–33, 2010.
- EICHHORN, S.J.; YOUNG, R.J. The Young's modulus of a microcrystalline cellulose. *Cellulose*. 8, 3, 197-207, 2001
- EL-NOUR, K.M.M.A.; EFTAIHA, A.; WARTHAN, A.A.-; AMMAR, R.A.A. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*. 3, 135–140, 2010.
- ESTEVES, A.C.C., BARROS-TIMMONS, A., TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos, *Química Nova*, 27, 5, 798-806, 2004.
- FAN, X.; LIU, Z.-T.; LIU, Z.-W. Preparation and application of cellulose triacetate microspheres. *Journal of Hazardous Materials*. 177, 452–457, 2010.
- FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLÉ, J.-Y. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*. 28, 6365-6367, 1995.
- FENG, Q.L; WU, J.; CHEN, G.Q.; CUI, F.Z.; KIM, T.N.; KIM, J.O. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *J. Biomed. Mater. Res*. 52, 662–8, 2000.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood: Chemistry ultrastructure reactions*. New York: Walter de Gruyter-Berlin. 1989. p. 67, 84.
- FENG, J.-H.; DOGAN, F. Aqueous processing and mechanical properties of PLZT green tapes. *Materials Science and Engineering A283*, 56–64, 2000.
- FILHO, E.C.S.; MELO, J.C.P.; DA FONSECA, M.G.; AIROLDI, C. Cation removal using cellulose chemically modified by a schiff base procedure applying green principles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 340, 8–15, 2009.
- FILHO, E.C.S.; MELO, J.C.P.; AIROLDI, C. Preparation of ethylenediamine-anchored cellulose and determination of thermochemical data for the interaction between cations and basic centers at the solid/liquid interface. *Carbohydrate Research*. 341, 2842–2850, 2006.
- FLEMING, K.; GRAY, D.G.; MATTHEWS, S. Cellulose Crystallites. *Chem. Eur. J*. 7, 9, 1831-1835, 2001.
- FLEMING, K.; GRAY, D.G.; PRASANNAN, S.; MATTHEWS, S. Cellulose Crystallites: A New and Robust Liquid Crystalline Medium for the Measurement of Residual Dipolar Couplings. *J. Am. Chem. Soc*. 122, 5224–5225, 2000.
- FOLLAIN, N.; MARAIS, M. F.; MONTANARI, S.; VIGNON, M. R. Coupling onto surface carboxylated cellulose nanocrystals. *Polymer*. 51, 5332-5344, 2010.
- FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D.H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*. 40, 4585–4592, 1999.
- FRANGIONI, S.; FILIPPI, C.; CARPI, A. C-reactive protein in patients on chronic hemodialysis with different techniques and different membranes. *Biomed. Pharm*. 60, 14-17, 2006.
- FRONE, A.N.; PANAITESCU, D.M.; DONESCU, D.; SPATARU, C.I.; RADOVICI, C.; TRUSCA, R.; SOMOGHI, R. Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication. *BioResources*. 6, 1, 487-512. 2011.
- FU, S.-Y.; FENG, X.-Q.; LAUKE, B.; MAI, Y.-W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites: Part B*. 39, 933–961, 2008.
- FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; IWATA, T.; KUMAMOTO, Y.; ISOGAI, A. Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation. *Biomacromolecules*. 10, 162–165, 2009.
- GARAY, M.T.; LIAMAS, M.C.; IGLESIAS, E. Study of polymer–polymer complexes and blends of poly(N-isopropylacrylamide) with poly(carboxylic acid): 1. Poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid). *Polymer*. 38, 5091–5096, 1997.

- GARVEY, C.J.; PARKER, I.H.; SIMON, G.P. On the Interpretation of X-Ray Diffraction Powder Patterns in Terms of the Nanostructure of Cellulose I Fibres. *Macromol. Chem. Phys.* 206, 1568–1575, 2005.
- GELLERSTEDT, F.; WÅGBERG, L.; GATENHOLM, P. Swelling behaviour of succinylated fibers. *Cellulose*. 7, 67–86, 2000.
- GELLERSTEDT, F.; GATENHOLM, P. Surface properties of lignocellulosic fibers bearing carboxylic groups. *Cellulose*. 6, 103–121, 1999.
- GEORGE, J.; RAMANA, K.V.; BAWA, A.S.; SIDDARAMAIAH. Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*. 48, 50–57, 2011.
- GONG, G., MATHEW, A.P.; OKSMAN, K. Toughening Effect of Cellulose Nanowhiskers on Polyvinyl Acetate: Fracture Toughness and Viscoelastic Analysis. *Polymer Composites*. 32, 1492–1498, 2011.
- GURGEL, L.V.A.; KARNITZ JÚNIOR, O.; GIL, R.P.F.; GIL, L.F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. *Bioresource Technology*. 99, 3077–3083, 2008.
- GURGEL, L.V.A.; GIL, L.F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated mercerized cellulose modified with triethylenetetramine. *Carbohydrate Polymers*. 77, 142–149, 2009.
- GURGEL, L.V.A.; FREITAS, R.P.; GIL, L.F. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. *Carbohydr. Polym.* 74, 922–929, 2008.
- GURNANI, V.; SINGH, A.K.; VENKATARAMANI, B. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry. *Anal., Chim. Acta*. 485, 221, 2003.
- GUZMAN, M.; DILLE, J.; GODET, S. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*. 8, 37–45, 2012.
- GÜMÜSKAYA, E.; USTA, M.; KIRCI, H.S. The effects of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters. *Polymer Degradation and Stability*. 81, 559–564, 2003.
- GU, S.-Y.; WANG, Z.-M.; LI, J.-B.; REN, J. Switchable Wettability of Thermo-Responsive Biocompatible Nanofibrous Films Created by Electrospinning. *Macromol. Mater. Eng.* 295, 32–36, 2010.
- GUO, J.; CATCHMARKA, J.M. Surface area and porosity of acid hydrolyzed cellulose nanowhiskers and cellulose produced by *Gluconacetobacter xylinus*. *Carbohydrate Polymers*. 87, 1026–1037, 2012.
- HABIBI, Y.; LUCIA, L.A.; ROJAS, O.J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*. 110, 3479–3500, 2010.
- HARPER, C.A.; PETRIE, E.M. *Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia*, John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2003; p. 451–452.
- HE, J.; KUNITAKE, T.; NAKAO, A. Facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibers. *Chem. Mater.* 15, 23, 4401–4406, 2003.
- HE, J.; CUI, S.; WANG, S.-Y. Preparation and Crystalline Analysis of High-Grade Bamboo Dissolving Pulp for Cellulose Acetate. *J Appl Polym Sci*. 107, 1029–1038, 2008.
- HEBEISH, A.A.; EI-RAFIE, M.H.; ABDEL-MOHDY, F.A.; ABDEL-HALIM, E.S.; EMAM, H.E. Carboxymethyl cellulose for green synthesis and stabilization of silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*. 82, 933–941, 2010.
- HEINZE, T.; LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. *Prog. Polym. Sci.* 26, 1689–1762, 2001.

- HERRERA, M.A.; MATHEW, A.P.; OKSMAN, K. Comparison of cellulose nanowhiskers extracted from industrial bio-residue and commercial microcrystalline cellulose. *Materials Letters*. 71, 28–31, 2012.
- HON, D.N.-S.; SHIRAIISHI, N. *Wood and cellulosic chemistry*. New York: Marcel Dekker, Inc. 2 ed, 2000.
- HONG, K.H.; PARK, J.L.; SUL, I.H.; YOUK, J.H.; KANG, T.J. Preparation of Antimicrobial Poly(vinyl alcohol) Nanofibers Containing Silver Nanoparticles. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 44, 2468–2474, 2006.
- HU, X.-P.; HSIEH, Y.-L. Crystalline Structure of Developing Cotton Fibers. *J Polym Sci Part. B: Polym Phys*. 34, 1451-1459, 1996.
- HUANG, Z.-M.; ZHANG, Y.-Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 63, 2223–2253, 2003.
- IBRAHIM, M.M.; DUFRESNE, A.; EL-ZAWAWY, W.K.; AGBLEVOR, F.A. Banana fibers and microfibrils as lignocellulosic reinforcements in polymer composites. *Carbohydrate Polymers*. 81, 811–819, 2010.
- IBRAHIM, M.M.; EL-ZAWAWY, W.K.; NASSAR, M.A. Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol/nanospherical cellulose particle films. *Carbohydrate Polymers*. 79, 694–699, 2010.
- IGNATOVA, M.; STOILOVA, O.; MANOLOVA, N.; MITA, D.G.; DIANO, N.; NICOLUCCI, C.; RASHKOV, I. Electrospun microfibrinous poly(styrene-alt-maleic anhydride)/poly(styrene-co-maleic anhydride) mats tailored for enzymatic remediation of waters polluted by endocrine disruptors. *European Polymer Journal*. 45, 2494–2504, 2009.
- JACKSON, J.K.; LETCHFORD, K.; WASSERMAN, B.Z.; YE, L., HAMAD, W.Y.; BURT, H.M. The use of nanocrystalline cellulose for the binding and controlled release of drugs. *Int. J. Nanomed*. 6, 321–330, 2011.
- JIN, W.-J.; H.J. JEON, KIM, J.H.; YOUK, J.H. A study on the preparation of poly(vinyl alcohol) nanofibers containing silver nanoparticles. *Synthetic Metals*. 157, 454–459, 2007.
- JUNG, R.; KIM, Y.; KIM, H.-S.; JIN, H.-J. Antimicrobial properties of hydrated cellulose membranes with silver nanoparticles. *Journal of Biomaterials Science*. 20, 311-324, 2009.
- KALIA, S., DUFRESNE, A., CHERIAN, B.M.; KAITH, B.S.; AVÉÉROUS, L.; NJUGUNA, J.; NASSIOPOULOS, E. Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review. *International Journal of Polymer Science*. 1-35, 2011.
- KADOKAWA, J.-I.; TAKEGAWA, A.; MINE, S.; PRASAD, K. Preparation of chitin nanowhiskers using an ionic liquid and their composite materials with poly(vinyl alcohol). *Carbohydrate Polymers*. 84, 1408–1412, 2011.
- KALIDINDI, S.; OUNAIES, Z.; KADDAMI, H. Toward the preparation of nanocomposites with oriented fillers: electric field-manipulation of cellulose whiskers in silicone oil. *Smart Mater. Struct*. 19, 2010.
- KARNITZ, O.J.; GURGEL, L.V.A.; MELO, J.C.P.; BOTARO, V.R.; MELO, T.M.S.; GIL, R.P.F. Laurent Frédéric Gil. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*. 98, 1291–1297, 2007.
- KHALIL-ABAD, M.S.; YAZDANSHENAS, M.E. Superhydrophobic antibacterial cotton textiles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 351, 293–298, 2010.
- KHAN, A.; KHAN, R.A.; SALMIERI, S.; TIEN, C.L.; RIEDL, B.; BOUCHARD, J.; CHAUVE, G.; TAN, V.; KAMAL, M.R.; LACROIX, M. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*. 90, 1601– 1608, 2012.
- KHANNA, P.K.; SINGH, N.; CHARAN, S.; SUBBARAO, V.V.V.S.; GOKHALE, R.; MULIK, U.P. Synthesis and characterization of Ag/PVA nanocomposite by chemical reduction method. *Materials Chemistry and Physics*. 93, 117–121, 2005.

- KLEMM, D., PHILIPP, B., HEINZE, T. HEINZE, U. *Comprehensive Cellulose Chemistry – Fundamentals and Analytical Methods*. Chichester, Wiley-VCH. 1998. p 14-17.
- KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.-P.; BOHN, A. *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 3358-3393, 2005.
- KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. *Nanocelluloses: A new family of nature-based materials.* *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 5438–5466, 2011.
- KIM, U.-J.; KUGA, S. *Thermal decomposition of dialdehyde cellulose and its nitrogen-containing derivatives.* *Thermochimica Acta.* 369, 79-85, 2001.
- KIM, H.S.; RYU, J.H.; JOSE, B.; LEE, B.G.; AHM, B.S.; KANG, Y.S. *Formation of silver nanoparticles induced by poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide).* *Langmuir.* 17, 5817-5820, 2001.
- KOBAYASHI, M.; CHANG, Y.-S.; OKA, M. *A two year in vivo study of polyvinyl alcohol-hydrogel (PVA-H) artificial meniscus.* *Biomaterials.* 26, 3243–3248, 2005.
- KONTTURI, E.J. *Surface chemistry of cellulose: from natural fibres to model surfaces.* Finland: Eindhoven Technische Universiteit Eindhoven, 2005.
- KRUMOVA, M.; LÓPEZ, D.; BENAVENTE, R.; MIJANGOS, C.; PERENÁ, J.M. *Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol).* *Polymer.* 41, 9265–9272, 2000.
- KUMAR, A.; VEMULA, P.K.; AJAYAN, P.M.; JOHN, G. *Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil.* *Nature Materials.* 7, 236-241, 2008.
- KVIEN, I.; OKSMAN, K. *Orientation of cellulose nanowhiskers in polyvinyl alcohol.* *Appl. Phys. A.* 87, 641–643, 2007.
- LANSDOWN, A.B.G. *A Pharmacological and Toxicological Profile of Silver as an Antimicrobial Agent in Medical Devices.* *Advances in Pharmacological Sciences.* 1-16, 2010.
- LANNUTTI, J.; RENEKER, D.; MA, T.; TOMASKO, D.; FARSON, D. *Electrospinning for tissue engineering scaffolds.* *Mater Sci Eng C.* 27, 504–9, 2007.
- LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. *Microfibrillated cellulose-its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review, carbohydrate polymers.* 2012.
- LEPPÄNEN, K.; ANDERSSON, S.; TORKKELI, M.; KNAAPILA, M.; KOTELNIKOVA, N.; SERIMAA, R. *Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species, cotton and flax studied by X-ray scattering.* *Cellulose.* 16, 999–1015, 2009.
- LEUNG, A.C.W.; HRAPOVIC, S.; LAM, E.; LIU, Y.; MALE, K.B.; MAHMOUD, K.A.; LUONG, J.H.T. *Characteristics and Properties of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Prepared from a Novel One-Step Procedure.* *Small.* 7, 302–305. 2011.
- LEWANDOWSKA, K. *Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol)/chitosan mixtures.* *Thermochimica Acta.* 493, 42–48. 2009.
- LEE, K. H.; KIM, H. Y.; LA, Y. M.; LEE, D. R.; SUNG, N. H.-J. *Influence of a Mixing Solvent with Tetrahydrofuran and N,N-Dimethylformamide on Electrospun Poly(vinyl chloride) Nonwoven Mats.* *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics.* 40, 2259-2268, 2002.
- LEE, S.Y.; YANG, H.S.; KIM, H.J.; JEONG, C.S.; LIM, B.S.; LEE, J.L. *Creep behavior and manufacturing parameters of wood flour filled polypropylene composites.* *Composite Structures.* 65, 459–469, 2004.
- LEE, S.-Y.; MOHAN, D. J.; KANG, I.-A.; DOH, G.-H.; LEE, S.; HAN, S.O. *Nanocellulose Reinforced PVA Composite Films: Effects of Acid Treatment and Filler Loading.* *Fibers and Polymers.* 10, 1, 77-82. 2009.
- LI, J.K.; WANG, N.; WU, X.S. *Poly(vinyl alcohol) nanoparticles prepared by freezing–thawing process for protein/peptide drug delivery.* *Journal of Controlled Release* 56,117–126, 1998.
- LI, M.; MONDRINOS, M.J.; GANDHI, M.R.; KO, F.K.; WEISS, A.S.; LELKES, P.I. *Electrospun protein fibers as matrices for tissue engineering.* *Biomaterials.* 26, 5999–6008, 2005.
- LI, Q.; ZHOU, J.; ZHANG, L. *Structure and properties of the nanocomposites films of chitosan reinforced with cellulose whiskers.* *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* 47, 1069-1077, 2009.

- LI, W.; YUE, J.; LIU, S. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly(vinyl alcohol) composites. *Ultrasonics Sonochemistry*. 19, 479–485, 2012.
- LIANG, S.; HUANG, Q.; LIU, L.; YAM, K.L. Microstructure and Molecular Interaction in Glycerol Plasticized Chitosan/Poly(vinyl alcohol) Blending Films. *Macromol. Chem. Phys.* 210, 832–839, 2009.
- LIMA, M.M.S.; BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. *Macromol. Rapid Commun.* 25, 771–787, 2004.
- LIN, N.; HUANG, J.; CHANG, P.R.; FENG, J.; YU, J. Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid). *Carbohydrate Polymers* 83, 1834–1842, 2011.
- LIU, C.F.; SUN, R.C.; ZHANG, A.P.; REN, J.L.; WANG, X.A.; QIN, M.H.; CHAO Z.N.; LUO, W. Homogeneous modification of sugarcane bagasse cellulose with succinic anhydride using a ionic liquid as reaction medium. *Carbohydrate Research*. 342, 919–926, 2007.
- LIU, H.; WANG, D.; SONG, Z.; SHANG, S. Preparation of silver nanoparticles on cellulose nanocrystals and the application in electrochemical detection of DNA hybridization. *Cellulose*. 18, 67–74, 2011.
- LIU, H.; WANG, D.; SHANG, S.; SONG, Z. Synthesis and characterization of Ag-Pd alloy nanoparticles/carboxylated cellulose nanocrystals nanocomposites. *Carbohydr. Polym.* 83, 38–43, 2011.
- LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 63, 198–204, 2006.
- LU, J.; WANG, T.; DRZAL, L.T. Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. *Composites: Part A*. 39, 738–746, 2008.
- LU, P.; HSIEH, Y.-L.; Multiwalled Carbon Nanotube (MWCNT) Reinforced Cellulose Fibers by Electrospinning. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2, 8, 2413–2420, 2010.
- MA, H. Y.; BURGER, C.; HSIAO, B. S.; CHU, B. Ultrafine polysaccharide nanofibrous membranes for water purification. *Biomacromolecules*. 12, 970–976, 2011.
- MAGDASSI, S.; BASSA, A.; VINETSKY, Y.; KAMYSHNY, A. Silver Nanoparticles as Pigments for Water-Based Ink-Jet Inks. *Chemistry of Materials*. 15, 2208, 2003.
- MAHMOUD, K.A. MALE, K.B.; HRAPOVIC, S.; LUONG, J.H.T. Cellulose nanocrystal/gold nanoparticle composite as a matrix for enzyme immobilization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1, 1383–1386, 2009.
- MALLON, S.; HILL, C.A.S. Covalent bonding of wood through chemical activation. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 22, 465–469, 2002.
- MANEERUNG, T.; TOKURA, S.; RUJIRAVANIT, R. Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing. *Carbohydrate Polymers*. 72, 43–51, 2008.
- MARIA, T.M.C.; DE CARVALHO, R.A.; SOBRAL, P.J.A.; HABITANTE, A.M.B.Q.; FERIA, J.S. The effect of the degree of hydrolysis of the PVA and the plasticizer concentration on the color, opacity, and thermal and mechanical properties of films based on PVA and gelatin blends. *Journal of Food Engineering*. 87, 191–199, 2008.
- MARIA, L.C.S.; SANTOS, A.L.C.; OLIVEIRA, P.C.; BARUD, H.S.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Synthesis and characterization of silver nanoparticles impregnated into bacterial cellulose. *Materials Letters*. 63, 797–799, 2009.
- MARIA, L.C.S.; SANTOS, A.L.C.; OLIVEIRA, P.C.; VALLE, A.S.S.; BARUD, H.S.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Preparation and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Impregnated in Bacterial Cellulose. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 20, 72–77, 2010.
- MARTEN, F.L. Vinyl alcohol polymers, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 17, H. F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger & G. Menges (eds.), John-Wiley, New York, 1985.
- MARTIN, A.R.; MARTINS, M.A.; MATTOSO, L.H.C.; SILVA, O.R.R.F. Caracterização Química e Estrutural de Fibra de Sisal da Variedade Agave sisalana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 19, 40–46, 2009.

- MATSUYAMA, H.; TERAMOTO, M.; URANO, H. Analysis of solute diffusion in poly(vinyl alcohol) hydrogel membrane. *Journal of Membrane Science*. 126, 151-160, 1997.
- MWAIKAMBO, L.Y.; ANSELL, M.P. Chemical Modification of Hemp, Sisal, Jute, and Kapok Fibers by Alkalization. *Journal of Applied Polymer Science*. 84, 2222–2234, 2002.
- MENG, X.K.; TANG, S.C.; VONGEHR, S. A Review on Diverse Silver Nanostructures. *J. Mater. Sci. Technol.* 26, 487-522, 2010.
- MIKKONEN, K.S.; MATHEW, A.P.; PIRKKALAINEN, K.; SERIMAA, R.; XU, C.; WILLFÖR, S.; OKSMAN, K.; TENKANEN, M. Glucomannan composite films with cellulose nanowhiskers. *Cellulose*. 17, 69–81, 2010.
- MONTEIRO, S.N.; RODRIGUEZ, R.J.S.; LOPES, F.P.D.; SOARES, B.G. Efeito da incorporação de fibras de coco no comportamento dinâmico-mecânico de compósitos com matriz poliéster. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*. 5, 111-115, 2008.
- MORAES, I.C.; SILVA, G.G.D.; CARVALHO, R.A.; HABITANTE, A.M.Q.B.; BERGO, P.V.A.; CHO SOBRAL, P.J.A. Influência do grau de hidrólise do poli(vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli(vinil álcool) plastificados com glicerol. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 28, 738-745, 2008.
- MORONES, J.R.; ELECHIGUERRA, J.L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J.B.; RAMIREZ, J.T.; YACAMAN, M.J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*. 16, 2346-2353, 2005.
- MOURA, M.R.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C. Hidrogéis Semi-IPN Baseados em Rede de Alginato-Ca²⁺ com PNIPAAm Entrelaçado: Propriedades Hidrofílicas, Morfológicas e Mecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 18, 132-137, 2008.
- MOURA, M.R.; MATTOSO, L.H.C.; ZUCOLOTTI, V. Development of cellulose-based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging. *Journal of Food Engineering*. 109, 520–524, 2012.
- NENG, W.; ENYONG, D.; RONGSHI, C. Surface modification of cellulose nanocrystals. *Front Chem Eng China*. 1, 228–232, 2007.
- NETO, W.P.F.; SILVÉRIO, H.A.; VIEIRA, J.G.; ALVES, H.C.S.; PASQUINI, D.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; DANTAS, N.O. Preparation and Characterization of Nanocomposites of Carboxymethyl Cellulose Reinforced with Cellulose Nanocrystals. *Macromol. Symp.* 319, 93–98, 2012.
- OGEDA, L.T.; PETRI, D.F.S. HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE BIOMASSA. *Quim. Nova*, 33, 1549-1558, 2010.
- OH, S.Y.; YOO, D.I.; SHIN, Y.; KIM, H.Y.; KIM, H.C.; CHUNG, Y.S.; PARK, W.H.; YOUK, J.H. Preparation of Regenerated Cellulose Fiber via Carbonation (II) - Spinning and Characterization, *Fibers and Polymers*. 6, 95-102, 2005.
- OKSMAN, K.; MATHEW, A.P.; BONDESON, D.; KVIEN, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Compos Sci Technol*. 66, 2776-2784, 2006.
- OLUWAFEMI, O.S.; LUCWABA, Y.; GURA, A.; MASABEYA, M.; NCAPAYI, V.; OLUJIMI, O.O.; SONGCA, S.P. A facile completely 'green' size tunable synthesis of maltose-reduced silver nanoparticles without the use of any accelerator. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 102, 718–723, 2013.
- PAL, K.; BANTHIA, A.K.; MAJUMDAR, D.K. Polyvinyl Alcohol-Gelatin Patches of Salicylic Acid: Preparation Characterization and Drug Release Studies. *J Biomater Appl*. 21, 75-91. 2006.
- PANAITESCU, D.M.; VULUGA, D.M.; PAVEN, H.; IORGA, M.D.; GHIUREA, M.; MATASARU, I.; NECHITA, P. Properties of polymer composites with cellulose microfibrils. *Molecular crystals and liquid crystals*. 484, 452-464, 2008.
- PANICHI, V.; RIZZA, G.M.; TACCOLA, D.; PAOLETTI, S.; MANTUANO, E.; MIGLIORI, M.; NISHINO, T.; MATSUDA, I.; HIRAO, K. All-Cellulose Composite. *Macromolecules*. 37, 7683-7687, 2004.
- PAPADOPOULOS, A.N.; POUGIOULA, G. Mechanical behaviour of pine wood chemically modified with a homologous series of linear chain carboxylic acid anhydrides. *Bioresource Technology*. 101, 6147–6150, 2010.

- PARALIKAR, S.A.; SIMONSEN, J.; LOMBARDI, J. Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Science*. 320, 248–258, 2008.
- PASQUINI, D.; BELGACEM, M.N.; GANDINI, A.; CURVELO, A.A.D. Surface esterification of cellulose fibers: Characterization by DRIFT and contact angle measurements. *J. Colloid Interface Sci.* 295, 79-83, 2006.
- PASQUINI, D.; TEIXEIRA, E.M.; CURVELO, A.A.S.; BELGACEM, M.N.; DUFRESNE, A. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. *Industrial Crops and Products*. 32, 486–490, 2010.
- PAUL, G.; SARKAR, S.; PAL, T.; DAS, P.K.; MANNA, I. Concentration and size dependence of nano-silver dispersed water based nanofluids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 371, 20–27, 2012.
- PENG, B.L.; DHAR, N.; LIU, H.L.; TAM, K.C. Chemistry and Applications of Nanocrystalline Cellulose and its Derivatives: a Nanotechnology Perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*. 363, 206–212, 2011.
- PERESIN, M.S.; HABIBI, Y.; ZOPPE, J.O.; PAWLAK, J.J.; ROJAS, O. J. Nanofiber Composites of Polyvinyl Alcohol and Cellulose Nanocrystals: Manufacture and Characterization. *Biomacromolecules*. 11, 674–681, 2010.
- PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Composites Science and Technology*. 67, 2535–2544, 2007.
- PUKANSZKY, B.; VOROS, G. Mechanism of interfacial interactions in particulate filled composites. *Composites Interfaces*. 1, 411–427, 1993.
- PULLAWAN, T.; WILKINSON, A.N.; EICHHORN, S.J. Discrimination of matrix–fibre interactions in all-cellulose nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 70, 2325–2330, 2010.
- QIAO, X.; ZHANG, Z. The pH influence of the yield and properties of photochemically synthesized poly(N-isopropylacrylamide) nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 190, 15–21, 2007.
- QUINTAVALLA, S.; VICINI, L. Antimicrobial food packaging in meat industry. *Meat Science* 62, 373–380, 2002.
- RABELO, M. Aditivação de polímeros. São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2000. p. 242.
- RAHMAN, W.A.W.A.; SIN, L.T.; RAHMAT, A.R.; SAMAD, A.A. Thermal behaviour and interactions of cassava starch filled with glycerol plasticized polyvinyl alcohol blends. *Carbohydrate Polymers*. 81, 805–810, 2010.
- RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A. Silver nanoparticles as new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*. 27, 76-83, 2009.
- REDDY, K.R.; KUMAR, N.S.; REDDY, P.S.; SREEDHAR, B.; KANTAM, M.L. Cellulose supported palladium(0) catalyst for Heck and Sonogashira coupling reactions. *J. Mol. Catal. A Chem.* 252, 12–16, 2006.
- REVOL, J.F.; DIETRICH, A.; GORING, D.A.J. Effect of mercerization on the crystallite size and crystallinity index in cellulose from different sources. *Can J Chem* 65, 1724-1725. 1987.
- REVOL, J.F., BRADFORD, H.; GIASSON, J.; MARCHESSAULT, R.H.; GRAY, D.G. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *International Journal of Biological Macromolecules*. 14, 3, 170-172, 1992.
- RHIM, J.-W. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*. 86, 691-699, 2011.
- RODRIGUEZ, N.L.G.; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose*. 13, 261-270, 2006.
- ROMAN, M.; WINTER, W.T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*. 5, 1671-1677, 2004.

- ROOHANI, M.; HABIBI, Y.; BELGACEM, N.M.; EBRAHIM, G.; KARIMI, A.N.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European Polymer Journal*. 44, 2489–2498, 2008.
- ROSA, M.F.; MEDEIROS, E.S.; MALMONGE, J.A.; GREGORSKI, K.S.; WOOD, D.F.; MATTOSSO, L.H.C.; GLENN, G.; ORTS, W.J.; IMAM, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*. 81, 83–92, 2010.
- RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C.; GUILHERME, M.R.; PAULINO, A.T.; TAMBOURGI, E.B. Morfologia de Hidrogéis-IPN Termo-sensíveis e pH-responsivos para Aplicação como Biomaterial na Cultura de Células. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 19, 105-110, 2009.
- RUJITANAROJ, P.; PIMPHA, N.; SUPAPHOL, P. Wound-dressing materials with antibacterial activity from electrospun gelatin fiber mats containing silver nanoparticles. *Polymer*. 49, 4723-4732, 2008.
- RUSSELL, A.D.; HUGO, W.B. Antimicrobial activity and actions of silver. *Progress in medicinal chemistry*, v.31, p. 351-370, 1994.
- SAEED, A.; GEORGET, D.M.R.; MAYES, A.G. Solid-State Thermal Stability and Degradation of a Family of Poly(N-isopropylacrylamide-co-hydroxymethylacrylamide) Copolymers. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 48, 5848–5855, 2010.
- SAKELLARIOU, P.; HASSAN, A.; ROWE, R.C. Plasticization of aqueous poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl methylcellulose with polyethylene glycols and glycerol. *Eur. Polym. J.* 29, 937-943, 1993.
- SAMIR, M.A.S.A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*. 6, 612-626, 2005.
- SANTOS, C.R.; BRETAS, R.E.S.; BRANCIFORTI, M.C.; CANOVA, T. Preparação e Caracterização de Nanofibras de Nanocompósitos de Poliamida 6,6 e Argila Montmorilonita. *Polímeros*. 21, 398-408, 2011.
- SANZ, M.M.-; RUBIO, A.L.-; LAGARON, J.M. Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. *Carbohydrate Polymers*. 85, 228–236, 2011.
- SATYAMURTHY, P.; JAIN, P.; BALASUBRAMANYA, R.H.; VIGNESHWARAN, N. Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*. 83, 122–129, 2011.
- SCHADLER, L.S.; BRINSON, L.C.; SAWYER, W.G. Polymer nanocomposites: A small part of the story. *Nanocomposite Materials*. 59, 50-58, 2007.
- SCHILD, H.G. Poly(N-Isopropylacrylamide): Experiment, Theory And Application. *Prog. Polym. Sci.* 17, 163-249, 1992.
- SCHWANNINGER, M.; RODRIGUES, J.C.; PEREIRA, H.; HINTERSTOISSER, B. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy*. 36, 23, 2004.
- SEAL B.L., OTERO T.C.; Review: Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration; *Materials Science and Engineering*, 34, 147-230, 2001.
- SILVER, S. Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds. *FEMS Microbiology Reviews*. 27, 341-353, 2003.
- SILVA, R.; HARAGUCHI, S.K.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*. 32, 3, 661-671, 2009.
- SINGH, R.; ARORA, S.; LAL, K. Thermal and spectral studies on cellulose modified with various cresyldichlorothiophosphates. *Thermochimica Acta*. 289, 9-21, 1996.
- SIQUEIRA, G.; ABDILLAH, H.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). *Cellulose*. 17, 289–298, 2010.
- SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation properties and applications. *Polymers*. 2, 728-765, 2010.

- SIRO, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose*. 17, 459–494, 2010.
- SON, W.K.; YOUK, J.H.; PARK, W.H. Antimicrobial cellulose acetate nanofibers containing silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*. 65, 430–434, 2006.
- SOUSA, R.G.; MAGALHÃES, W.F.; FREITAS, R.F.S. Glass transition and thermal stability of poly(N-isopropylacrylamide) gels and some of their copolymers with acrylamide. *Polymer Degradation and Stability*. 61, 275–281, 1998.
- SPAGNOL, C.; RODRIGUES, F.H.A.; PEREIRA, A.G.B.; FAJARDO, A.R.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C. Superabsorbent hydrogel nanocomposites based on starch-g-poly(sodium acrylate) matrix filled with cellulose nanowhiskers. *Cellulose*. 19, 1225–1237, 2012.
- SPAGNOL, C.; RODRIGUES, F.H.A.; PEREIRA, A.G.B.; FAJARDO, A.R.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C. Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose nanofibrils and chitosan-graft-poly(acrylic acid). *Carbohydrate Polymers*. 87, 2038–2045, 2012.
- SUGIYAMA, M.; OBATAYA, E.; NORIMOTO, M. Viscoelastic properties of the matrix substance of chemically treated wood. *Journal of Materials Science*. 33, 3505–3510, 1998.
- SUN, J.X.; SUN, X.F.; ZHAO, H.; SUN, R.C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*. 84, 331–339, 2004.
- TASHIRO, K.; KOBAYASHI, M. Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds. *Polymer*. 32, 8, 1516–1526, 1991.
- TASKER, S.; BADYAL, J.P.S. Influence of Cross-Linking upon the Macroscopic Pore Structure of Cellulose. *J. Phys. Chem.* 98, 7599–7601, 1994.
- TAO, J.; SHIVKUMAR, S. Molecular weight dependent structural regimes during the electrospinning of PVA. *Materials Letters*. 61, 11, 2325–2328, 2007.
- TEIXEIRA, E.M.; DE OLIVEIRA, C.R.; MATTOSO, L.H.C.; CORRÊA, A.C.; PALADIN, P.D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. *Polímeros*. 20, 4, 264–268, 2010.
- TEIXEIRA, E.M.; BONDANCIA, T.J.; TEODORO, K.B.R.; CORREA, A.C.; MARCONCINI, J.M.; MATTOSO, L.H.C. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. *Industrial Crops and Products*. 33, 63–66, 2011.
- TEN, E.; TURTLE, J.; BAHR, D.; JIANG, L.; WOLCOTT, M. Thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites. *Polymer*. 51, 2652–2660, 2010.
- TOLAYMAT, T.M., BADAWY, A.M.E.; GENAIDY, A.; SCHECKEL, K.G.; LUXTON, T.P.; SUIDAN, M. An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. *Science of the Total Environment*. 408, 999–1006, 2010.
- TOLEDO, C.E.M.; BRITTA, E.A.; CEOLE, L.F.; SILVA, E.R.; MELLO, J.C.P.; FILHO, B.P.D.; NAKAMURA, C.V.; NAKAMURA, T.U-. Antimicrobial and cytotoxic activities of medicinal plants of the Brazilian cerrado, using Brazilian cachaça as extractor liquid. *Journal of Ethnopharmacology*. 133, 420–425, 2011.
- UDDIN, A.J.; ARAKI, J.; GOTOH, Y. Toward strong green nanocomposites: Polyvinyl alcohol reinforced with extremely oriented cellulose whiskers. *Biomacromolecules*. 12, 617–624, 2011.
- UDDIN, A.J., ARAKI, J., GOTOH, Y. Characterization of the poly(vinyl alcohol)/cellulose whisker gel spun fibers. *Composites: Part A*. 42, 741–747, 2011.
- VASILE, C.; BUMBU, G.G.; DUMITRIU, R.P.; STAIKOS, G. Comparative study of the behavior of carboxymethyl cellulose-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers and their equivalent physical blends. *European Polymer Journal*. 40, 1209–1215, 2004.
- VEGERA, A.V.; ZIMON, A.D. Synthesis and Physicochemical Properties of Silver Nanoparticles Stabilized by Acid Gelatin. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 79, 9, 1403–1406, 2006.
- VIEIRA, M.G.A.; DA SILVA, M.A.; DOS SANTOS, L.O.; BEPPU, M.M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*. 47, 254–263, 2011.

- VILLANOVA, J.C.O.; ORÉFICE, R.L.; CUNHA, A.S. Aplicações Farmacêuticas de Polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 20, 1, 51-64, 2010.
- VILLANOVA, J. C. O., AYRES, E., CARVALHO, S. M., PATRÍCIO, P. S., PEREIRA, F. V., ORÉFICE, R. L. Pharmaceutical acrylic beads obtained by suspension polymerization containing cellulose nanowhiskers. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 42, 406–415, 2011.
- WANG, Y.; CAO, X.; ZHANG, L. Effects of Cellulose Whiskers on Properties of Soy Protein Thermoplastics. *Macromolecular Bioscience*. 6, 524-531, 2006.
- WANG, B.; SAIN, M.; OKSMAN, K. Study of Structural Morphology of Hemp Fiber from the Micro to the Nanoscale. *Appl Compos Mater*. 14:89–103, 2007.
- WANG, C.; CHIEN, H.-S.; YAN, K.-W.; HUNG, C.-L.; HUNG, K.-L.; TSAI, S.-J. JHANG, H.-J. Correlation between processing parameters and microstructure of electrospun poly(D,L-lactic acid) nanofibers. *Polymer*. 50, 6100–6110, 2009.
- WANG, J.; GAO, C.; ZHANG, Y.; WAN, Y. Preparation and in vitro characterization of BC/PVA hydrogel composite for its potential use as artificial cornea biomaterial., *Materials Science and Engineering C*, 30, 214–218, 2010.
- WEI, H.; CHENG, S.-X.; ZHANG, X.-Z.; ZHUO, R.-X. Thermo-sensitive polymeric micelles based on poly(N-isopropylacrylamide) as drug carriers. *Progress in Polymer Science*. 34, 893–910, 2009.
- WINTER, H.T.; CERCLIER, C.; DELORME, N. et al., Improved colloidal stability of bacterial cellulose nanocrystal suspensions for the elaboration of spin-coated cellulose-based model surfaces. *Biomacromolecules*. 11, 3144–3151, 2010.
- WYPYCH, G. Handbook of plasticizers. William Andrew Publishing, New York, 2004.
- YANG, D.; LI, Y.; NIE, J. Preparation of gelatin/PVA nanofibers and their potential application in controlled release of drugs. *Carbohydrate Polymers*. 69, 538–543, 2007.
- YANG, G.; XIE, J.; HONG, F.; CAO, Z.; YANG, X. Antimicrobial activity of silver nanoparticle impregnated bacterial cellulose membrane: Effect of fermentation carbon sources of bacterial cellulose. *Carbohydrate Polymers*. 87, 839– 845, 2012.
- YANG, R.; TAN, H.; WEI, F.; WANG, S. Peroxidase conjugate of cellulose nanocrystals for the removal of chlorinated phenolic compounds in aqueous solution. *Biotechnology*. 7, 233–241, 2008.
- YIWEI, A.; YUNXIA, Y.; SHUANGLONG, Y.; LIHUA, D.; GUORONG, C. Preparation of spherical silver particles for solar cell electronic paste with gelatin protection. *Materials Chemistry and Physics*. 104, 158-161, 2007.
- ZHANG, Z.; ZHAO, B.; HU, L. PVP Protective Mechanism of Ultrafine Silver Powder Synthesized by Chemical Reduction Processes. *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*. 121, 105–110, 1996.
- ZHANG, Z.; FLETCHER, I.W.; HURLEY, C.R.; BOARDMAN, C.; DOYLE, P.; LEGGETT, G.J. Morphological and quantitative frictional measurements of cotton fibres using friction force microscopy. *Journal of Materials Chemistry*. 20, 8531-8538, 2010.
- ZIELINSKA, A.; SKWAREK, E.; ZALESKA, A.; GAZDA, M.; HUPKA, J. Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size. *Procedia Chemistry* 1, 1560–1566, 2009.
- ZUGENMAIER, P. Crystalline cellulose and derivatives: Characterization and structures. Springer Series in Wood Science. Springer–Verlag, Berlin, 2008.