



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

LETÍCIA CRISTINA BACON

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA POROSAS  
DE PLA E TRIACETATO DE CELULOSE PELO MÉTODO  
“SALT- LEACHING”**

---

Londrina  
2026

LETÍCIA CRISTINA BACON

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA POROSAS  
DE PLA E TRIACETATO DE CELULOSE PELO MÉTODO  
“SALT- LEACHING”**

Dissertação de mestrado apresentada à  
Universidade Estadual de Londrina - UEL, como  
requisito para a obtenção do título de Mestre em  
Química.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gizilene Maria de  
Carvalho.

Londrina  
2026

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

B128t Bacon, Leticia Cristina .  
Preparo e caracterização de blendas porosas de PLA e Triacetato de Celulose pelo método "Salt- leaching" / Leticia Cristina Bacon. - Londrina, 2026.  
109 f.

Orientador: Gizilene Maria de Carvalho.  
Dissertação (Mestrado Profissional em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2026.  
Inclui bibliografia.

1. Blendas Poliméricas - Tese. 2. Miscibilidade de polímeros - Tese. 3. Regeneração óssea - Tese. 4. Biomateriais - Tese. I. Carvalho, Gizilene Maria de. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

LETÍCIA CRISTINA BACON

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA POROSAS  
DE PLA E TRIACETATO DE CELULOSE PELO MÉTODO  
“SALT- LEACHING”**

Dissertação de mestrado apresentada à  
Universidade Estadual de Londrina - UEL,  
como requisito para a obtenção do título de  
Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Gizilene Maria de  
Carvalho  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Dr. Bruno Luiz Santana Vicentin  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
UTFPR

---

Prof. Dr. Henrique Santana  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 25 de fevereiro de 2026.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por me dar força, sabedoria e discernimento para enfrentar os desafios dessa caminhada. Sem Sua presença e graça, nada disso teria sido possível.

À minha orientadora, Gizilene, por todo o suporte, paciência e dedicação ao longo dessa jornada. Seu incentivo, conhecimento e ensinamentos foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho e para o meu crescimento acadêmico e profissional.

Ao meu marido, Dirceu, que sempre me apoiou e incentivou, acreditando em mim e me dando forças nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Nelson e Maria, pelo amor incondicional, pelo apoio constante e por sempre acreditarem em mim, mesmo nos momentos mais difíceis. Vocês são minha base, meu exemplo e minha maior inspiração.

Ao meu irmão, Gabriel, e demais familiares que sempre estiveram ao meu lado, torcendo por mim, oferecendo apoio e incentivo em cada etapa desse caminho.

Ao meu querido amigo William Santos, que esteve comigo em cada etapa do mestrado, compartilhando desafios, conquistas e dificuldades. Sua companhia e apoio foram essenciais para tornar essa caminhada mais suportável e significativa.

Aos meus amigos de laboratório e curso, Vinícius, Julia, Franciscara, Paula, Marcela e Luan, por cada conversa, troca de conhecimento, ajuda nos momentos difíceis e, principalmente, pela parceria ao longo dessa jornada. O convívio com vocês tornou o caminho mais leve e motivador.

A cada um que, direta ou indiretamente, contribuiu para a realização deste trabalho, aos professores, coordenadores e secretárias do programa de pós-graduação em Química meu mais sincero agradecimento.

À Universidade Estadual de Londrina, aos Laboratórios Multiusuários e laboratório de Química e Prebiótica da UEL e ao Laboratório de Caracterização de materiais da UFU, campus Santa Mônica, pela realização das análises e caracterizações necessárias.

Muito obrigada!

**“As dificuldades preparam pessoas comuns  
para destinos extraordinários.”**

*C.S. Lewis*

## RESUMO

BACON, Letícia Cristina. **Preparo e caracterização de blendas porosas de PLA e triacetato de celulose pelo método “Salt-leaching”**. 2026. 105 páginas. Trabalho de Conclusão de Mestrado – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2026.

A crescente demanda por biomateriais porosos, biodegradáveis e bioabsorvíveis tem impulsionado o uso do poli(ácido láctico) (PLA) na bioengenharia de tecidos; entretanto, sua elevada rigidez e fragilidade mecânica limitam sua aplicação. Nesse contexto, o triacetato de celulose (TAC), polímero de origem renovável, surge como alternativa para modificar estruturalmente o PLA e ampliar sua interação com meios aquosos. Assim, o presente trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar blendas biodegradáveis de PLA/TAC obtidas pelo método de casting, avaliando o efeito da composição e do tipo de TAC - comercial (TAC-C) e obtido a partir de papel filtro acetilado (TAC-PF) - sobre as propriedades físico-químicas, térmicas, mecânicas e de interação com a água, visando aplicações biomédicas. As blendas foram preparadas nas proporções de 95/5, 85/15, 70/30 e 60/40 (% m/m) e caracterizadas por FTIR-ATR, DRX, TGA, viscosimetria diluída para avaliação da miscibilidade segundo o modelo de Flory–Huggins, microscopia óptica e eletrônica de varredura (MO e MEV), ensaios mecânicos de tração, testes de umidade, intumescimento, solubilidade em água, ângulo de contato e ensaio de crescimento de hidroxiapatita (HA) in vitro em fluido corporal simulado (SBF). Os resultados de FTIR-ATR confirmaram a acetilação da celulose, com graus de substituição de 2,88 para o TAC-PF e 2,32 para o TAC-C. A análise de miscibilidade indicou comportamento predominantemente imiscível para as blendas PLA/TAC, com separação de fases confirmada pelas análises morfológicas. As análises térmicas mostraram que a incorporação do TAC não comprometeu significativamente a estabilidade térmica do PLA, sendo o TAC-C mais estável que o TAC-PF. Observou-se ainda redução do módulo elástico e aumento da flexibilidade com o aumento da fração de TAC, além de maior hidrofiliabilidade superficial. Dentre as composições avaliadas, a blenda PLA/TAC-C 70/30 apresentou o melhor equilíbrio entre propriedades mecânicas, térmicas e de interação com a água e por isso, foi utilizada para os testes de crescimento de hidroxiapatita (HA) por imersão em meio simulado de plasma corporal. Após 7 dias de imersão em SBF, evidenciou-se a formação de depósitos minerais compatíveis com HA sobre a superfície do material, ausentes antes da imersão, indicando bioatividade e potencial para nucleação de fase mineral. Esses resultados demonstram que a blenda PLA/TAC-C 70/30 é promissora para aplicações biomédicas, especialmente como *scaffold* para regeneração óssea.

**Palavras-chave:** Biomateriais; Regeneração óssea; Polímeros; Blendas; Morfologia.

## ABSTRACT

BACON, Leticia Cristina. **Preparation and characterization of porous PLA/cellulose triacetate blends by the “Salt-leaching” method.** 2026. 105 pages. Master’s Thesis – Graduate Program in Chemistry, State University of Londrina, Londrina, 2026.

The growing demand for porous, biodegradable, and bioresorbable biomaterials has driven the use of poly(lactic acid) (PLA) in tissue bioengineering; however, its high stiffness and mechanical brittleness limit its applicability. In this context, cellulose triacetate (TAC), a polymer derived from renewable resources, emerges as an alternative to structurally modify PLA and enhance its interaction with aqueous environments. Therefore, the aim of this study was to produce and characterize biodegradable PLA/TAC blends obtained by the casting method, evaluating the effect of composition and TAC type—commercial TAC (TAC-C) and TAC obtained from acetylated filter paper (TAC-PF)—on their physicochemical, thermal, mechanical, and water-interaction properties, targeting biomedical applications. The blends were prepared at weight ratios of 95/5, 85/15, 70/30, and 60/40 (% w/w) and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), dilute-solution viscometry for miscibility assessment based on the Flory–Huggins model, optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), tensile mechanical testing, moisture uptake, swelling, water solubility, contact angle measurements, and in vitro hydroxyapatite (HA) growth tests using simulated body fluid (SBF). FTIR-ATR results confirmed cellulose acetylation, with degrees of substitution of 2.88 for TAC-PF and 2.32 for TAC-C. Miscibility analysis indicated a predominantly immiscible behavior for the PLA/TAC blends, with phase separation corroborated by morphological analyses. Thermal analyses showed that TAC incorporation did not significantly compromise the thermal stability of PLA, with TAC-C exhibiting higher thermal stability than TAC-PF. A reduction in elastic modulus and an increase in flexibility were also observed with increasing TAC content, along with enhanced surface hydrophilicity. Among the evaluated compositions, the PLA/TAC-C 70/30 blend exhibited the best balance between mechanical, thermal, and water-interaction properties and was therefore selected for hydroxyapatite growth tests by immersion in simulated body plasma. After 7 days of immersion in SBF, the formation of mineral deposits compatible with hydroxyapatite was observed on the material surface, which were absent prior to immersion, indicating bioactivity and potential for mineral phase nucleation. These results demonstrate that the PLA/TAC-C 70/30 blend is a promising candidate for biomedical applications, particularly as a scaffold for bone tissue regeneration.

**Key-words:** Biomaterials; Bone regeneration; Polymers; Blends; Morphology.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Classificação dos polímeros de acordo com a fonte dos monômeros .....	18
<b>Figura 2</b> – Esquema simplificado das possibilidades de síntese do PLA .....	23
<b>Figura 3</b> – Estereoisômeros do ácido láctico e do poli (ácido láctico).....	24
<b>Figura 4</b> – Ilustração das cadeias de celulose na parede celular vegetal .....	26
<b>Figura 5</b> – Obtenção do acetato de celulose a partir da celulose.....	27
<b>Figura 6</b> – Efeito da miscibilidade nas temperaturas de transição vítrea de misturas poliméricas.....	33
<b>Figura 7</b> – Fluxograma das etapas experimentais utilizadas na preparação e caracterização das blendas poliméricas de PLA/TAC.....	38
<b>Figura 8</b> – Materiais de partida: (a) Celulose de papel filtro moída, (b) triacetato de celulose de papel filtro (TAC-PF) e (c) triacetato de celulose comercial (TAC-C) .....	49
<b>Figura 9</b> – Mecanismo de acetilação homogênea da celulose .....	50
<b>Figura 10</b> – Espectros FTIR-ATR das amostras de celulose de papel filtro, do triacetato de celulose de papel filtro (TAC-PF) e do triacetato de celulose comercial (TAC-C) .....	51
<b>Figura 11</b> – Imagens de microscopia ótica (escala de 200 µm) de amostras de (a) celulose de papel filtro moído, (b) triacetato de celulose de papel filtro (TAC-PF) e (c) triacetato de celulose comercial (TAC-C) .....	53
<b>Figura 12</b> – Difratoograma DRX (a) da celulose, do triacetato de celulose de papel filtro (TAC-PF) produzido em pó e em filme dissolvido em clorofórmio e (b) do triacetato de celulose comercial (TAC-C) em pó e em filme dissolvido em clorofórmio .....	55
<b>Figura 13</b> – Difratoograma DRX de filme de PLA produzido por dissolução em clorofórmio .....	56
<b>Figura 14</b> – Gráficos deconvoluídos das amostras de celulose de papel filtro (a), TAC-PF em pó (b) e em filme (c) e TAC-C em pó (d) e em filme (e) .....	57
<b>Figura 15</b> – Blendas compactas produzidas com PLA e TAC-PF e PLA e TAC-C em diferentes composições (%m/m) dissolvidos em	

clorofórmio .....	59
<b>Figura 16</b> – Espectros de FTIR-ATR das blendas compactas em diferentes composições produzidas com o TAC-PF (a) e com o TAC-C (b).....	60
<b>Figura 17</b> – Curvas termogravimétricas (TG) e sua derivada (dTG) para amostras compactas de (a) PLA/TAC-PF e (b) PLA/TAC-C, em diferentes proporções (95/5, 85/15, 70/30 e 60/40 %m/m) .....	61
<b>Figura 18</b> – Resultados da análise de ângulo de contato das blendas compactas produzidas com PLA/TAC-PF e PLA/TAC-C em diferentes composições (%m/m) .....	65
<b>Figura 19</b> – Imagens de MEV das blendas compactas produzidas com PLA/TAC-PF em diferentes composições: 95/5, 85/15, 70/30 e 60/40 %m/m em corte transversal e superfície com aumento de 1000x e 5000x, respectivamente. ....	68
<b>Figura 20</b> – imagens de MEV das blendas compactas produzidas com PLA/TAC-C em diferentes composições: 95/5, 85/15, 70/30 e 60/40 %m/m em corte transversal e superfície com aumento de 1000x e 5000x, respectivamente .....	69
<b>Figura 21</b> – Imagens de MEV da amostra compacta de PLA/TAC-C 70/30 (%m/m), (a) e (b) superfície da criofratura e (c) e (d) superfície do material, com aumento de 1000 e 3000x, respectivamente .....	70
<b>Figura 22</b> – Resultados da análise de ensaio mecânico de tração, analisando os parâmetros de (a) tensão, (b) deformação e (c) módulo de Young (elasticidade) para as blendas compactas de PLA/TAC-PF e PLA/TAC-C em diferentes composições (%m/m).....	73
<b>Figura 23</b> – Resultados das análises de umidade (a), intumescimento (b) e solubilidade em água (c) das blendas compactas de PLA/TAC-PF e PLA/TAC-C em diferentes composições (%m/m).....	75
<b>Figura 24</b> – Análise do comportamento térmico e transições térmicas das blendas PLA/TAC para avaliação da miscibilidade .....	80
<b>Figura 25</b> – Difratograma DRX do sal CaCO <sub>3</sub> obtido método de precipitação via dupla troca iônica adaptado de Volodkin et. al. (2004).....	85
<b>Figura 26</b> – imagens de MEV do CaCO <sub>3</sub> com aumento de 800x, 1200x e 2400x, respectivamente .....	86
<b>Figura 27</b> – Imagens de MEV da amostra porosa de PLA/TAC-C 70/30	

(%m/m) em corte transversal com aumento de 500K, 1000k e 3000k, respectivamente ..... 88

**Figura 28** – Imagens de MEV da amostra porosa de PLA/TAC-C 70/30 (%m/m) após ensaio de crescimento de hidroxiapatita in vitro em fluído corporal simulado (SBP) por 7 dias ..... 89

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Classificação dos Biomateriais de acordo com Cao et al. (1996) e respectiva ligação com o tecido vivo .....	20
<b>Tabela 2</b> – Comparação dos métodos de obtenção de materiais poliméricos porosos .....	21
<b>Tabela 3</b> – Módulo de elasticidade (E), resistência a tração ( $\sigma_s$ ) e temperatura de fusão (Tm) de alguns polímeros .....	24
<b>Tabela 4</b> – Composição das blendas PLA/TAC contendo PEG (30% em relação à fração mássica de TAC) .....	40
<b>Tabela 5</b> – Concentrações de íons no SBF e no plasma sanguíneo humano acetila (%GA) e Grau de substituição (GS) para TAC-PF e o TAC-C .....	47
<b>Tabela 6</b> – Resultados da análise de determinação de porcentagem de grupos acetila (%GA) e Grau de substituição (GS) para o triacetato de celulose de papel filtro (TAC-PF) e triacetato de celulose comercial (TAC-C) .....	49
<b>Tabela 7</b> – Resultados das determinações de viscosidade para a celulose de papel filtro e para o triacetato de celulose de papel filtro (TAC-PF) e triacetato de celulose comercial (TAC-C) .....	53
<b>Tabela 8</b> – Índice de cristalinidade das amostras de celulose, TAC-PF e TAC-C nas formas de pó e filme determinado por deconvolução da análise de DRX .....	58
<b>Tabela 9</b> – Temperaturas correspondentes aos eventos de TGA e sua derivada de primeira ordem para as amostras de PLA, TAC-PF, TAC-C e suas blendas em diferentes composições .....	62
<b>Tabela 10</b> – Resultados da análise de ensaio mecânico de tração (tensão/deformação) para as blendas compactas de PLA/TAC-PF e PLA/TAC-C em diferentes composições (%m/m) .....	72
<b>Tabela 11</b> – Resultados das análises de umidade, intumescimento e solubilidade das blendas compactas de PLA/TAC-PF e PLA/TAC-C em diferentes composições (%m/m) .....	74
<b>Tabela 12</b> – Parâmetros termodinâmicos, de solubilidade de Hildebrand e propriedades físicas utilizados na avaliação teórica da	

miscibilidade das blendas PLA/TAC-PF e PLA/TAC-C .....	78
<b>Tabela 13</b> – Frações volumétricas, parâmetros de solubilidade de Hildebrand e parâmetro de interação de Flory–Huggins ( $\chi$ ) das blendas PLA/TAC-PF e PLA/TAC-C .....	78
<b>Tabela 14</b> – Parâmetros térmicos ( $T_g$ , $T_c$ e $T_m$ ) das amostras de PLA, TAC e das blendas PLA/TAC obtidos por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	78
<b>Tabela 15</b> – Parâmetros viscosimétricos e de interação teóricos e experimentais obtidos por viscosimetria em solução diluída para a avaliação da miscibilidade das blendas PLA/TAC .....	83

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1</b> –Equação da Energia de Gibbs .....	31
<b>Equação 2</b> –Equação de Flory- Huggins .....	32
<b>Equação 3</b> –Equação de parâmetro de interação de Flory-Huggins .....	32
<b>Equação 4</b> –Equação de parâmetro crítico de Flory-Huggins .....	33
<b>Equação 5</b> –Equação de determinação da Viscosidade Relativa .....	43
<b>Equação 6</b> –Equação de determinação da Viscosidade Específica.....	43
<b>Equação 7</b> –Equação de determinação da Viscosidade Reduzida .....	43
<b>Equação 8</b> –Equação de determinação da Viscosidade Intrínseca.....	43
<b>Equação 9</b> –Equação de Mark-Houwink-Sakurada.....	43
<b>Equação 10</b> – Equação de Huggins .....	44
<b>Equação 11</b> – Equação de determinação da viscosidade teórica .....	44
<b>Equação 12</b> – Equação de determinação do parâmetro de interação b .....	44
<b>Equação 13</b> – Equação de determinação do parâmetro de interação $\Delta B$ .....	44
<b>Equação 14</b> – Equação de determinação do parâmetro de interação $\mu$ .....	44
<b>Equação 15</b> – Equação de determinação da porcentagem de grupos acetila.....	45
<b>Equação 16</b> – Equação de determinação de grau de substituição .....	45
<b>Equação 17</b> – Equação de determinação da porcentagem de umidade .....	46
<b>Equação 18</b> – Equação de determinação da porcentagem de intumescimento .....	46
<b>Equação 19</b> – Equação de determinação da porcentagem de Solubilidade em água .....	46
<b>Equação 20</b> – Equação de determinação da Fração Cristalina.....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de Cálcio
CEL	Celulose
DRX	Difratograma de Raio-X
DSC	Calorimetria Exploratório Diferencial
ESPEC	Laboratório de Espectroscopia
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
%GA	Porcentagem de grupos acetila
GS	Grau de Substituição
HA	Hidroxiapatita
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
LMEM	Laboratório de microscopia eletrônica e microanálise
LQP	Laboratório de Química Prebiótica
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MO	Microscopia ótica
MPa	Mega Pascal
NaCl	Cloreto de sódio
PLA	Poli (ácido láctico)
PEG	Polietilenoglicol
SA	Solubilidade em água
TAC	Triacetato de celulose
TAC-C	Triacetato de celulose comercial
TAC-PF	Triacetato de celulose de papel filtro
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição Vítreá
TGA	Análise termogravimétrica
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	17
2.1.1	Objetivos específicos .....	17
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	18
<b>3.1</b>	<b>Biomateriais poliméricos porosos</b> .....	19
3.1.1	Poliácido lático .....	22
3.1.2	Acetato de celulose.....	25
<b>3.2</b>	<b>Blendas poliméricas</b> .....	29
<b>3.3</b>	<b>Miscibilidade e compatibilidade de cadeias poliméricas</b> .....	31
<b>3.4</b>	<b>Blendas poliméricas biocompatíveis e/ou porosas</b> .....	34
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	38
<b>4.1</b>	<b>Materiais utilizados</b> .....	39
<b>4.2</b>	<b>Obtenção e modificação química da celulose (processo de acetilação)</b> .....	39
<b>4.3</b>	<b>Síntese de partículas de carbonato de cálcio(CaCO<sub>3</sub>)</b> .....	39
<b>4.4</b>	<b>Produção de blendas poliméricas de PLA/TAC</b> .....	40
4.4.1	Blendas compactas.....	40
4.4.2	Blendas porosas .....	41
<b>4.5</b>	<b>Caracterização dos materiais</b> .....	41
4.5.1	Análise mecânica .....	41
4.5.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	41
4.5.3	Ângulo de contato .....	42
4.5.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	42
4.5.5	Determinação da massa molar viscosimétrica .....	42
4.5.6	Determinação do grau de substituição (GS) .....	45
4.5.7	Determinação do teor de umidade, solubilidade e intumescimento .....	45
4.5.8	Difração de raios X (DRX).....	46

4.5.9	Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (ftir).....	46
4.5.10	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	47
4.5.11	Microscopia óptica (MO) .....	47
4.5.12	Teste de simulação fisiológica de bioatividade .....	47
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>49</b>
<b>5.1</b>	<b>Modificação química e grau de substituição da celulose</b> .....	<b>49</b>
5.1.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	51
5.1.2	Massa molar viscosimétrica .....	53
5.1.3	Difração de raio X.....	54
<b>5.2</b>	<b>Caracterização das blendas compactas</b> .....	<b>59</b>
5.2.1	Espectroscopia no infravermelho das blendas compactas.....	60
5.2.2	Análise termogravimétrica .....	61
5.2.3	Ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura.....	64
5.2.4	Análise de propriedade mecânica .....	72
5.2.5	Análise de umidade, intumescimento e solubilidade em água .....	74
5.2.6	Análise da miscibilidade das blendas.....	77
5.2.7	Determinação da miscibilidade por calorimetria exploratória diferencial.....	79
5.2.8	Determinação da miscibilidade por viscosimetria.....	82
<b>5.3</b>	<b>Caracterização das blendas porosas</b> .....	<b>84</b>
5.3.1	Difração de raio X e microscopia eletrônica de varredura do CaCO <sub>3</sub> .....	84
5.3.2	Microscopia eletrônica de varredura das blendas porosas .....	87
5.3.3	Crescimento de Hidroxiapatita in vitro I.....	88
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>91</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>93</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A busca por soluções biomédicas eficazes, sustentáveis e bioabsorvíveis tem estimulado o avanço de pesquisas com polímeros biodegradáveis, especialmente no desenvolvimento de materiais voltados à engenharia de tecidos e regeneração óssea. Nesse cenário, destacam-se os biomateriais porosos, os quais, ao imitarem a arquitetura tridimensional do tecido ósseo, favorecem a adesão, proliferação celular, formação da matriz extracelular e revascularização do local implantado (RATNER et al., 2013; COLLINS, 2020; ZHANG et al. 2024; LI; WANG; ZHOU, 2024). Para que esses materiais apresentem desempenho satisfatório, suas propriedades físico-químicas, morfológicas e mecânicas devem ser cuidadosamente ajustadas para atender aos critérios de biocompatibilidade, porosidade interconectada e resistência à tração, fundamentais para suportar as cargas envolvidas no processo de osteogênese (YU, 2015; ASAD, 2020; KUMAR et al.,2025; SINGH; PANDEY, 2024).

Dentre os polímeros de origem renovável com amplo potencial biomédico, o poli(ácido láctico) (PLA) tem recebido destaque pela sua biocompatibilidade, bioabsorção, boas propriedades mecânicas e elevada processabilidade (KALYAN, 2022; MANAVITEHRANI et al., 2017; MARTINEZ, RUIZ, 2024). Amplamente utilizado na produção de suturas, parafusos ósseos e *scaffolds*, o PLA é um poliéster semicristalino que pode ser obtido por meio da fermentação de açúcares simples, cuja degradação no organismo gera subprodutos não tóxicos eliminados por vias naturais (MAQSOOD & SEIDE, 2020). Embora o PLA já seja empregado em suturas, fixadores e *scaffolds*, ainda apresenta limitações intrínsecas como elevada rigidez, baixa tenacidade e sensibilidade térmica, que reduzem sua capacidade de suportar cargas mais elevadas- especialmente em defeitos ósseos críticos (HAMMAD, 2010; COLTELLI et al., 2020).

Nesse contexto, a formulação de blendas poliméricas surge como estratégia eficiente para otimizar propriedades limitantes do PLA, viabilizando seu uso em ambientes biomecanicamente exigentes. Entre os polímeros celulósicos com potencial reforçador, destaca-se o triacetato de celulose (TAC), um derivado de elevada estabilidade térmica que apresenta características estruturais que favorecem a formação de filmes coesos e hidrofóbicos (TEDESCHI et al., 2018; AMARAL, 2019; ZHANG et al., 2024; GARCIA et al., 2024). Embora a literatura sugira que derivados

de celulose podem apresentar miscibilidade limitada com poliésteres semicristalinos, como o PLA, o TAC reúne características estruturais e térmicas que justificam sua investigação como fase reforçadora, pois em sistemas parcialmente miscíveis ou bifásicos, a presença de uma fase rígida bem dispersa pode contribuir para a modulação das propriedades mecânicas, desde que a morfologia e a adesão interfacial sejam adequadas, influenciando diretamente parâmetros como rigidez, resistência e comportamento de deformação do material.

Quando se pensa em materiais destinados à aplicação biomédica, os biomateriais porosos devido a sua arquitetura desempenham papel crucial na integração biológica, influenciando a migração celular, a vascularização e a formação de tecido mineralizado (RATNER et al., 2013; COLLINS, 2020; ZHANG *et al.* 2024; LI; WANG; ZHOU, 2024; IMRE & PUKÁNSZKY, 2015). Na bioengenharia de tecidos ósseos, os *scaffolds* ideais devem apresentar poros com diâmetro entre 100 e 400 µm, distribuídos de forma homogênea e interconectada, (YU, 2015; ASAD, 2020; WU et al., 2024). Diversos métodos têm sido propostos para obter tal morfologia, sendo a técnica de lixiviação de partículas uma das mais atrativas por sua simplicidade operacional, reprodutibilidade e controle sobre o tamanho e a interconectividade dos poros (BABAIE & BHADURI, 2018; MERCANTE *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2025).

Apesar das propriedades atrativas do PLA e do TAC, estudos sobre o uso de suas blendas na produção de *scaffolds* porosos destinados à regeneração óssea ainda é pouco explorado, especialmente considerando os desafios de miscibilidade, segregação de fases e cristalinidade que podem emergir durante o processamento. Embora exista um crescente interesse em biomateriais poliméricos porosos, há uma lacuna na literatura quanto ao estudo de blendas PLA/TAC aplicadas à engenharia de tecidos ósseos, pois a maioria das pesquisas concentra-se em filmes ou membranas voltadas para aplicações de barreira, transparência ou biodegradação controlada. Ademais, quase inexistem trabalhos que investiguem como o TAC pode alterar propriedades do PLA em *scaffolds* - como rigidez, tenacidade, estabilidade térmica e morfologia porosa- sobretudo quando combinados a técnicas de processamento como o casting e o *salt-leaching*.

Diante disso, a justificativa do presente trabalho baseia-se na necessidade de ampliar o desempenho e a aplicabilidade de biomateriais porosos biodegradáveis para regeneração óssea, particularmente em cenários nos quais a combinação entre porosidade interconectada e integridade mecânica é determinante

para o sucesso do implante. Embora o PLA apresente biocompatibilidade e boa processabilidade, suas limitações de tenacidade e estabilidade térmica podem restringir seu uso em ambientes biomecanicamente exigentes. Nesse contexto, o triacetato de celulose (TAC) surge como uma alternativa promissora para modular propriedades estruturais e mecânicas do sistema, ainda que a miscibilidade e a morfologia da blenda exerçam influência direta sobre o desempenho final. Assim, este trabalho propõe desenvolver e caracterizar blendas PLA/TAC na forma compacta e porosa, avaliando de maneira integrada suas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas, bem como seu potencial bioativo por meio do crescimento de hidroxiapatita *in vitro*.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho é produzir e caracterizar blendas porosas de PLA e TAC, obtidas pelo método de *Salt-Leaching* visando aprimorar suas propriedades mecânicas, térmicas e estruturais para potenciais aplicações biomédicas.

#### 2.1.1 Objetivos Específicos

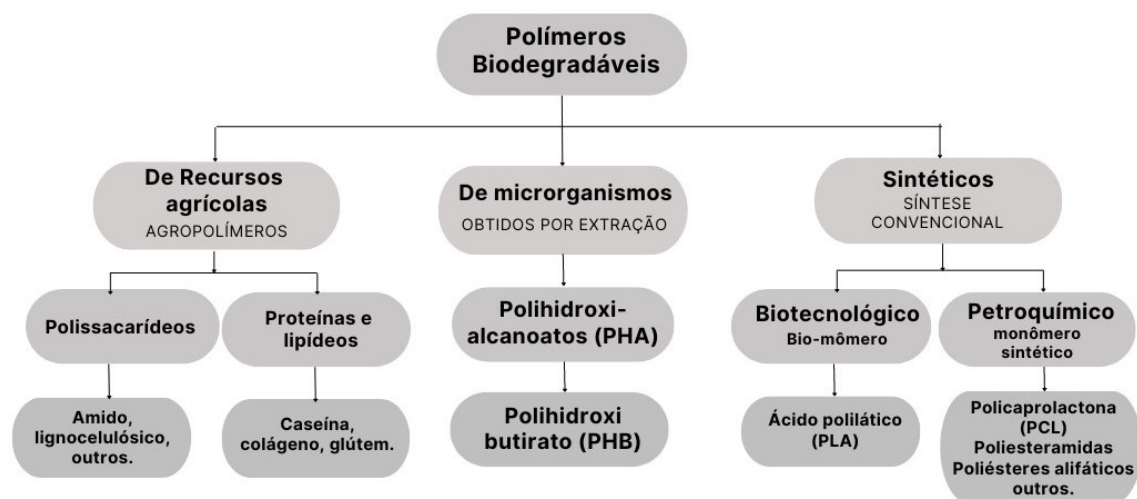
- Sintetizar TAC por meio da acetilação homogênea da celulose de papel filtro e comparar suas características físico-químicas com o TAC comercial por Análise de Grau de Substituição (GS); difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ART), massa molar viscosimétrica;
- Produzir blendas compactas de PLA/TAC com diferentes formulações;
- Avaliar a influência da composição e do tipo de TAC (sintetizado e comercial) sobre as propriedades mecânicas e físico-químicas das blendas compactas;
- Selecionar a composição com características promissoras ao setor biomédico, como maior flexibilidade e resistência a tração, para produzir blendas porosas utilizando diferentes concentrações de sal ( $\text{CaCO}_3$ ) como agente porogênico;
- Investigar as características morfológicas dos filmes produzidos através de microscopia óptica (MO) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Estudar as propriedades térmicas dos materiais produzidos por meio das técnicas: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).
- Avaliar o potencial de aplicação biomédica das blendas porosas por meio de ensaios *in vitro* de crescimento de hidroxiapatita como indicativo de bioatividade superficial.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os polímeros fazem parte da vida humana há séculos, sendo que os naturais foram os primeiros utilizados pelo homem. Descobertos na extração de resinas de árvores, eram utilizadas para fabricação de joias, cosméticos, colas, papeis e diversos outros utensílios (NEVES, 2011). Como exemplos de polímeros naturais pode-se citar a celulose, amido e a proteína, que são usados até hoje para diversos fins (SPERLING, 2006).

Segundo Avérous & Boquilon (2004) os polímeros podem ser classificados de acordo com a origem dos seus monômeros em quatro grupos: derivados de biomassa, sintetizados por microrganismo, obtidos por rota biotecnológica e polímeros petroquímico (Figura 1). Embora os polímeros petroquímicos ainda dominem o mercado devido à sua disponibilidade e baixo custo, polímeros biodegradáveis e/ou de fontes renováveis vêm ganhando destaque em resposta a demandas ambientais e biomédicas emergentes (SHAIKH, et. al. 2021; LOPES, 2024)

**Figura 1.** Classificação dos polímeros de acordo com a fonte dos monômeros



**Fonte:** adaptado de Avérous & Boquilon (2004).

Os polímeros, sejam naturais ou sintéticos, compõe a classe mais diversa de materiais, devido à grande variedade em suas composições e propriedades. Por apresentarem grande versatilidade de processabilidade, permitem potencializar ou atribuir novas propriedades aos materiais para diversas aplicações (AURAS, et. al. 2010). Além disso, do ponto de vista comercial, os polímeros

sintéticos dominam muitos mercados devido à sua disponibilidade e fácil de produção (DOMÍNGUEZ, 2022).

A produção sintética de materiais poliméricos iniciou-se no século XIX e percorre até os dias atuais. Para a humanidade moderna, os polímeros petroquímicos são considerados cada vez mais indispensáveis, devido a sua vasta aplicabilidade em diversos setores como de embalagens, agricultura, de alimentos, medicamentos, dispositivos médicos, construção civil, entre outros (SHAIKH *et. al.* 2021; ARAUJO *et. al.* 2015).

A União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC) (2008) define polímeros biodegradáveis como materiais poliméricos que estão sujeitos a degradação por meio a ação biológica. Todavia, essa categoria de materiais também pode ser definida de maneira mais ampla como substâncias cuja degradação completa ocorre devido a ação de microrganismos (fungos, bactérias e algas) gerando como produto dióxido de carbono, água e biomassa (BERNARDO, 2021; ORÉFICE, 2005).

Os polímeros biodegradáveis possuem uma vasta aplicação no mercado de embalagens e na agricultura, com a produção de proteções para os alimentos, encapsulação de sementes e sistemas de liberação de defensivos agrícolas (SANTOS, 2020). Além disso, pode-se destacar a utilização desses polímeros na produção de biomateriais, devido a boa biocompatibilidade. Na área biomédica, suas principais aplicações envolvem a produção de implantes temporários, como suturas, próteses ósseas, grampos, sistemas voltados à liberação controlada de fármacos e materiais porosos utilizados como suporte para crescimento de células ósseas (MANAVITEHRANI *et al.*, 2017; BRITO; SILVINO, 2021).

Dentre os polímeros de maior interesse comercial, o PLA (Poliácido láctico) recebe notável destaque devido a suas propriedades de fácil processabilidade, boa disponibilidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade e propriedades mecânicas superiores a outros polímeros biodegradáveis (KALYAN, 2022)

### **3.1 BIOMATERIAIS POLIMÉRICOS POROSOS**

Podem ser considerados como biomateriais, segundo a IUPAC, os produtos utilizados em contato com tecidos vivos, organismos ou microrganismos,

com finalidades aplicadas ou de pesquisa fundamental para compreender interações e perturbações recíprocas, com o objetivo de tratar ou aliviar uma enfermidade ou lesão (VERT, 2012). Podem ser metálicos, cerâmicos, poliméricos ou compósitos, cada qual com propriedades específicas de biocompatibilidade, resistência mecânica, reatividade e de integração tecidual (BIOMATERIALES, 2005; VERT, 2012; SALINAS,2013; ZHANG, 2018).

Para uso seguro, esses materiais devem atender às normas ISO 10993, garantindo ausência de toxicidade e compatibilidade biológica, não carcinogênico e livre de adversidades para o organismo (BIOMATERIALES, 2005; SALINAS,2013; ZHANG, 2018). Hench (1993) classificou os biomateriais como aqueles capazes de formar tecidos normais em sua superfície, aderindo ao meio onde foram inseridos e suportando as cargas e/ou funcionalidades do local do implante. Com isso, juntamente com Cao et.al (1996), classificaram esses materiais em quadro tipos, conforme evidenciado na tabela 1.

**Tabela 1.** Classificação dos Biomateriais de acordo com Cao et al. (1996) e respectiva ligação com o tecido vivo.

<b>Tipos de Biomateriais</b>	<b>Tipos de ligação com o tecido vivo</b>	<b>Exemplos</b>	<b>Referências</b>
<b>Quase Inerte</b>	Ligação mecânica (fixação morfológica)	Alumina, Zircônia, Polietileno (PE)	Cao (1996)
<b>Bioativo</b>	Ligação interfacial (fixação bioativa)	Hidroxiapatita (HA), Vitrocerâmicas Bioativas	Cao (1996); Oréfice (2005)
<b>Poroso</b>	Crescimento de tecidos nos poros (fixação biológica)	HA, Metais recobertos com HA	Cao (1996); Rodrigues (2013)
<b>Reabsorvível</b>	Troca por tecido vivo	Fosfato Tricálcico (TCP), Políácido láctico (PLA).	Pietrzak, et al., (1996) Rodrigues (2013)

Além disso, Cao et al. (1996) consideram em suas proposições a relevância e o comportamento dos biomateriais porosos quando utilizados em organismos vivos. De acordo com os autores, a porosidade dos materiais proporciona uma melhor fixação e permeabilidade, o que se denomina de fixação biológica. Ademais, quando se trata de materiais reabsorvíveis, a degradação será progressiva ao passo que um novo tecido se estabelece no local, sendo assim, de suma importância a porosidade, que induzirá a regeneração biológica entre os poros, evitando a movimentação e o afrouxamento do implante. Ainda, a presença de poros nos biomateriais também está relacionada a redução dos riscos de infecção, visto que

possibilita a maior vascularização da região (RATNER et al., 2013; IMRE & PUKÁNSZKY, 2015; COLLINS, 2020).

A produção de biomateriais porosos demanda atenção em relação a algumas concepções que devem ser consideradas, como a resistência mecânica específica para a sua aplicação, a interconectividade entre os poros, seu volume e quantidade (JONES, 2009; MONTEMEZZO et al., 2018; LEE; PARK, 2025). O tamanho e a interconectividade dos poros impactam diretamente o desempenho do implante; poros entre 100 e 400  $\mu\text{m}$  são considerados ideais para crescimento celular e formação de tecido mineralizado (YU, 2015; ASAD, 2020). No entanto, o aumento da porosidade tende a reduzir a resistência mecânica, devendo-se buscar um equilíbrio entre leveza, permeabilidade e suporte estrutural (SUMMER, 2015; COLLINS, 2021; ZHAO et al. 2018; WU et al., 2024).

Membranas poliméricas porosas compostas por celulose, Teflon e polipropileno são utilizadas em procedimentos de diálise, cujos poros são programados para a separação de células e macromoléculas (VIDAURRE, 2007). Além disso, implantes porosos de polietileno, poliuretano e polipropileno apresentam grande aplicabilidade na fixação de tecidos moles (BARBANTI, 2005). Assim como os scaffolds porosos de polímeros bioreabsorvíveis apresentam aplicações destaque na engenharia de tecidos (PEPONI et. al., 2018). Dentre eles destacam-se a poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), o poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA). Tais materiais, atuam como substratos para a proliferação, diferenciação celular e regeneração dos tecidos. (YEO, 2019).

Vários métodos de processamento podem ser utilizados para possibilitar a obtenção desses polímeros porosos (PEREIRA et al, 2024). A tabela 2 apresenta os métodos mais comuns de fabricação e a característica dos poros obtidos.

**Tabela 2.** Comparação dos métodos de obtenção de materiais poliméricos porosos

Método	Diâmetro de Poros ( $\mu\text{m}$ )	Porosidade (%)	Características	Referências
Lixiviação de partículas de sal	30- 300	20- 60	Poros esféricos interconectados	SILVA et al (2021); CHEN et al., 2025; ORÉFICE (2006)
<i>Freezer-Drying</i>	<200	<97	Macroporos	NOWAK et al

			interconectados e microporosidade presente	(2020); CHEN et al., 2025; ORÉFICE (2006)
<b>Utilização de agente expansor</b>	20- 500	<60	Poros não totalmente interconectados	LÓPEZ et al. (2012); CHEN et al., 2025; ORÉFICE (2006)
<b>Impressão tridimensional por prototipagem rápida</b>	45 -100	<60	Poros totalmente interconectados	EOM et al. (2024); CHEN et al., 2025; ORÉFICE (2006)

### 3.1.1 Poliacido Láctico

O poliacido láctico (PLA) é uma matéria prima de fonte renovável promissora na substituição de produtos sintéticos derivados do petróleo, tanto para a aplicação em embalagens quanto em produtos biomédicos (ICART *et. al.* 2018). O PLA é um poliéster alifático, semicristalino ou amorfo classificado como termoplástico, renovável e constituído por unidades de ácido láctico. A elevada massa molar, biocompatibilidade e bioabsorção desse polímero em sistemas biológicos conferem a ele características de interesse, aliados à sua rigidez, baixa elasticidade e capacidade de moldagem ao que se relaciona com próteses biomédicas (MAQSOOD & SEIDE, 2020; ZHOU et al, 2024).

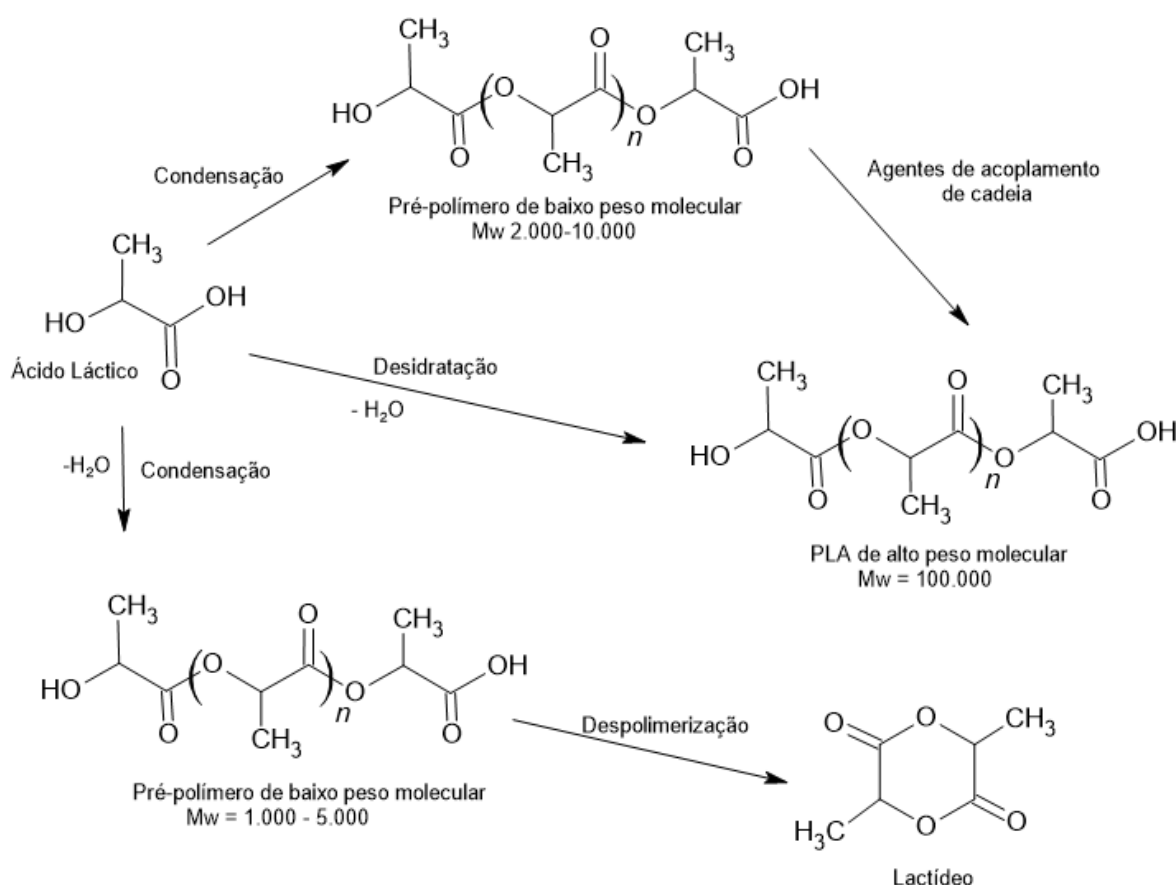
O PLA de baixa massa molecular foi sintetizado em 1932 por Carothers et al. (LIU & ZHANG, 2011), a partir do aquecimento de blocos de ácido láctico sob vácuo. Entretanto, com a aplicação de algumas técnicas inovadoras de polimerização tornou-se possível a obtenção do PLA de alta massa molar, o que intensificou sua aplicabilidade, desde embalagens até produtos de alta tecnologia (MAQSOOD & SEIDE, 2018).

O ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanóico), unidade monomérica formadora do PLA, é obtido predominantemente por meio da fermentação bacteriana de açúcares simples, como a glicose, maltose, sacarose e lactose. A polimerização do ácido láctico pode ocorrer pela abertura do anel do lactídeo (dímero desidratado do ácido) ou por meio da policondensação do ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanóico) (MAQSOOD & SEIDE, 2018), conforme mostrado na figura 2.SC

A molécula de ácido 2-hidroxiopropanóico é assimétrica e dessa forma

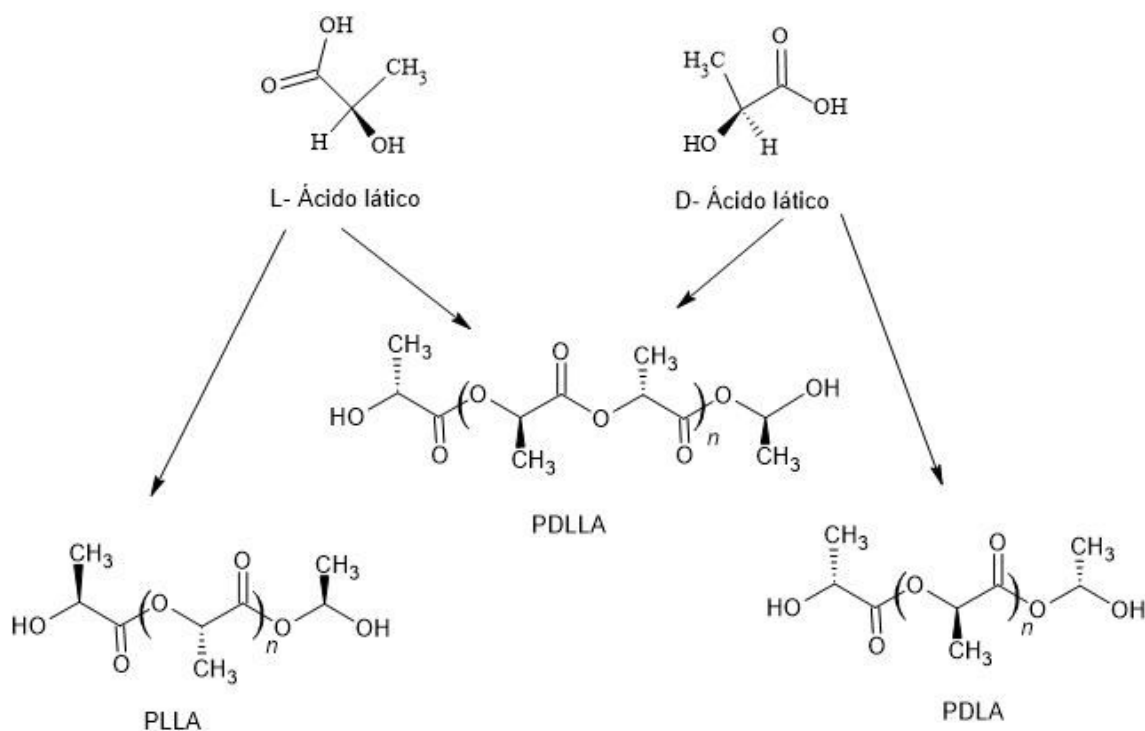
apresenta qualidade e atividade óptica, o que possibilita a existência dos enantiômeros: *L* e *D*-ácido láctico. Portanto, a síntese química desse composto proporciona a formação de uma mistura racêmica (Figura 3) e, em contrapartida, no processo biológico de fermentação a obtenção de *D* ou *L*-ácido láctico sujeita-se exclusivamente a cepa bacteriana utilizada (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016; SPIEGEL, 2018). As características estereoquímicas são fundamentais para determinar a cristalinidade do PLA, uma vez que o poli (ácido- *D*, *L*- láctico) (PDLLA) (mistura racêmica) é amorfo, enquanto o poli (ácido *L*- láctico) (PLLA) e o poli (ácido *D*-láctico) (PDLA) -individualmente- são classificados como semicristalinos (MAQSOOD & SEIDE, 2018).

**Figura 2.** Esquema simplificado das possibilidades de síntese do PLA



**Fonte:** Adaptado de Liu & Zang (2011).

**Figura 3.** Estereoisômeros do ácido láctico e do poli (ácido láctico)



Fonte: adaptado de Qi, Ren & Wang (2017).

O poli (ácido láctico) em comparação a outros polímeros biodegradáveis (Tabela 3) apresenta propriedades mecânicas e térmicas semelhantes ao PET, polímero de importante aplicação em diversos setores (SENA NETO et. al, 2015). Dentre as principais semelhanças podemos destacar a resistência a tração, alta rigidez e estabilidade dimensional em temperaturas moderadas. No entanto, é importante ressaltar que há diferenças significativas entre os dois polímeros em termos de origem, degradação e aplicações específicas. Deste modo, o PLA apresenta uma crescente utilização comercial em embalagens de uso único, como garrafas, copos para bebidas frias, filmes flexíveis, canudos e talheres, e no setor biomédico como biomaterial (suturas, fixadores e scaffolds para regeneração óssea, dispositivos de liberação controlada de fármacos e implantes temporários), por exemplo (SANCHES, 2024; SANTOS; SILVA 2024).

**Tabela 3.** Módulo de elasticidade (E), resistência a tração ( $\sigma_s$ ) e temperatura de fusão (Tm) de alguns polímeros

Polímero	E (Gpa)	$\sigma_s$ (Mpa)	Tm (°C)
Polietileno de baixa densidade	0,2 - 0,3	8,3 - 31,4	115
Polietileno de alta densidade	1,1	22,1 - 31	137
Polipropileno	1,1 - 1,6	31 - 41,4	175
Poliestireno Cristal	2,28 - 3,28	40 - 50	NA
Poliestireno de alto impacto	1,5 - 2,0	30- 50	NA

<b>Poliamida (Nylon 6.6)</b>	1,6 - 3,8	75,9 - 94,5	265
<b>Polietileno tereftálico (PET)</b>	2,8 - 4,1	48,3 - 72	265
<b>Poli (ácido láctico)</b>	1,2 - 3,0	28 - 50	175
<b>Poli (hidroxi butirato)</b>	2,5	36	171
<b>Poli (caprolactona)</b>	0,4	16	57

**Fonte:** SENA ET. AL, 2015; FERNANDES, 2012; LUNA, 2015.

Existem algumas desvantagens em relação ao uso do PLA puro no setor biomédico, tais como baixa taxa de cristalização, alta fragilidade e sensibilidade à umidade e a degradação em altas temperaturas, que limitam suas aplicações e comprometem seu desempenho e processamento (HAMMAD, 2010; COLTELLI et al., 2020; KIM et al, 2025). Santana (2018), realizou um estudo comparativo entre filamentos de PETG (Politereftalado de etilenoglicol) e o PLA utilizados para impressões 3D, com o intuito de analisar as propriedades térmicas, químicas e mecânicas. Como resultado, foi observado que embora o PLA disponha de uma superioridade mecânica e elevada rigidez, apresenta alterações significativas em sua estrutura após a elevação da temperatura, além da baixa flexibilidade.

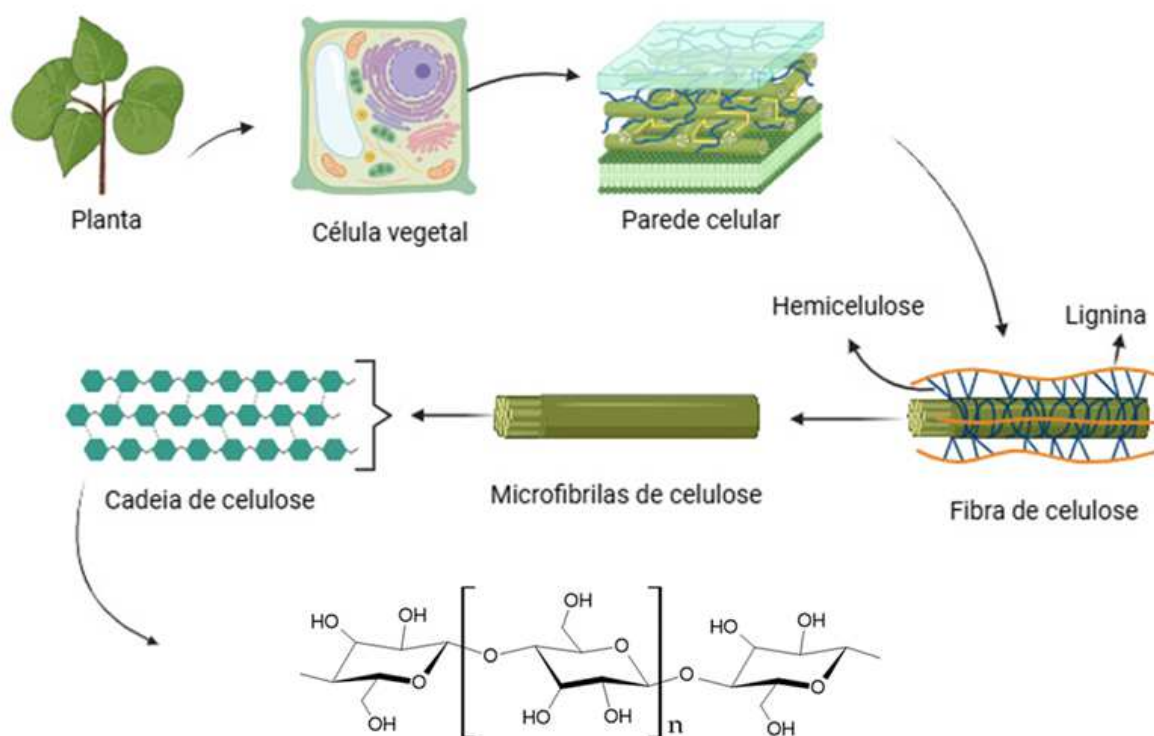
Em temperaturas moderadas, o PLA tende a amolecer e se tornar mais maleável, o que facilita processos de moldagem desse polímero. No entanto, ao atingir temperaturas mais elevadas, o PLA passa por um processo de degradação térmica, resultando na quebra das ligações químicas e na redução de suas propriedades mecânicas. Isso pode levar à perda de resistência mecânica, rigidez e tenacidade do material. Deste modo, em decorrência da baixa ductibilidade, algumas de suas aplicações, como na engenharia de tecidos e no desenvolvimento de materiais voltados a regeneração óssea, são limitadas (MARTINÉZ; RUIZ, 2024) . Por isso, pesquisas como Perez (2019) e Araujo *et. al.* (2015), tem se concentrado em melhorar as características mecânicas desse biopolímero por meio da formulação de blendas, da compatibilização com copolímeros e do estudo da morfologia dos materiais. As modificações desejadas podem ser realizadas por meio da copolimerização, pela adição de um agente plastificante (YEO *et. al.* 2018; PACHEKOSKI *et. al.* 2014), produção de blendas ou compósitos.

### 3.1.2 Acetato de Celulose

A celulose é o principal carboidrato estrutural das paredes celulares de plantas e vegetais. É um polímero natural, renovável, de fácil obtenção e

biodegradável, com alta massa molar e composto por unidades de D- glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ), ligadas linearmente pelo oxigênio unido ao C1 e o C4 do monômero, conhecido como ligações  $\beta$  1-4- glicosídicas (FRENCH, 2017; MARCHETTI et al., 2020). Além da celulose, a hemicelulose e a lignina também integram a estrutura física das plantas, formando fibras naturais de composição e organização complexas que variam conforme a espécie e o tecido de origem. Essas fibras são constituídas por nanofibrilas de celulose, que atuam como fase reforçadora, imersas em uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina, conforme ilustrado na Figura 4 (NORONHA et al., 2021).

**Figura 4.** Ilustração das cadeias de celulose na parede celular vegetal



**Fonte:** autor (2024).

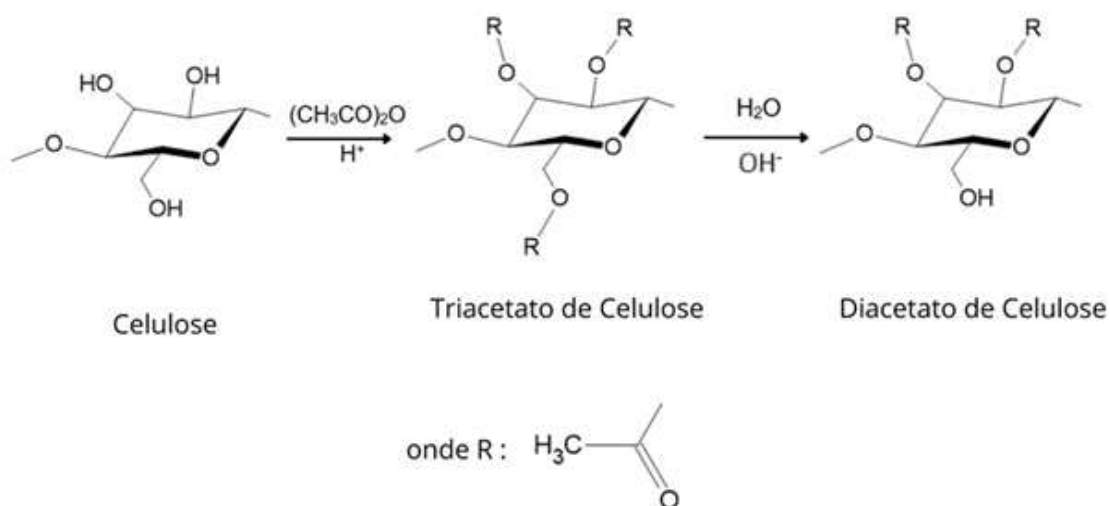
A celulose, como um dos principais componentes dessas fibras naturais, destaca-se como o biopolímero mais abundante do mundo. As fibras celulósicas ou lignocelulósicas apresentam propriedades mecânicas, térmicas e físicas singulares, influenciadas pela cristalinidade da fração de celulose (GONG et al., 2017). Ademais, modificações químicas, como a acetilação, originam derivados com propriedades distintas entre eles, como o monoacetato, o diacetato e o triacetato de celulose (AC, DAC e TAC, respectivamente). Esses materiais apresentam

solubilidade, cristalinidade, rigidez e estabilidade térmica diretamente associadas ao grau de substituição (GS) (TEDESCHI et al., 2018; AMARAL, 2019; EL-SHAFEI et al, 2024).

Segundo a literatura, o primeiro processo reportado de síntese do AC é datado de 1869, proposto por Schutzenberger, através da acetilação da celulose utilizando como solvente o ácido acético, porém, não obteve resultados satisfatórios (FEDERMAN, 2004). Todavia, Charles Cross e Edward Bevan propuseram mudanças ao modelo de Schutzenberger, por meio da adição de um agente acetilante, o anidrido acético, à reação, o que resultou na substituição dos três grupos hidroxilas da celulose (Figura 5) por grupos acetila (BORGES, 2018).

Após a obtenção do triacetato de celulose, Miles propôs, em 1904, introduzir o ácido sulfúrico como catalisador para a reação de acetilação, propondo uma hidrólise parcial do triacetato, com o objetivo de melhorar a solubilidade do material em solventes comuns (polares), visto que o triacetato não possuía essa capacidade no método anterior. Com isso, apenas dois grupos acetila foram substituídos, formando então o diacetato de celulose, conforme figura 5 (BORGES, 2018).

**Figura 5.** Obtenção do acetato de celulose a partir da celulose



**Fonte:** adaptado de SILVA, 2009.

A celulose possui três grupos hidroxila por unidade anidroglicose que são responsáveis pelas fortes interações intermoleculares desse polímero. Entretanto, quando ocorre a reação de acetilação esses grupos podem ser substituídos com um

grau de substituição (GS) que varia de zero (celulose) até três (triacetato de celulose). Essa modificação está diretamente relacionada com a solubilidade, as propriedades mecânicas e a compatibilidade desse composto com outros polímeros e solventes (SILVA, 2002; FERREIRA, 2022; YANG et al., 2024).

A solubilidade do AC em solventes polares diminui com o aumento do GS do material, enquanto a solubilidade em solventes apolares aumenta com o aumento dos grupos acetila (BORGES, 2018). O acetato de celulose com GS entre 0,5 e 1 é solúvel em soluções aquosas, enquanto com  $GS > 1$  tende a ser insolúvel em meio aquoso, mas solúvel na maioria dos solventes orgânicos (AMARAL, 2019; RIBEIRO, 2021; TEDESCHI et. al. 2018; EL-SHAFEI et al, 2024). Além disso, as características de uma cadeia polimérica também interferem na solubilidade, como composição química, estrutura, polaridade, interações inter e intramoleculares, distribuição da massa molar, assim como o tipo e as propriedades físicas do solvente utilizado. Desse modo, os solventes podem receber duas classificações: solventes básicos ou receptores de próton (ésteres, bases heterocíclicas e cetonas), os quais interagem principalmente com os grupos hidroxila do acetato de celulose; e solventes ácidos ou doadores de próton (água, cresóis, ácido acético, hidrocarbonetos clorados e ácido fórmico), que vão interagem com grupos acetila do polímero (AMARAL, 2019; RIBEIRO 2021; TEDESCHI et. al. 2018; EL-SHAFEI et al, 2024).

O acetato de celulose, devido aos seus diferentes graus de substituição, possui diversas vantagens que aumentam sua aplicação e interesse comercial, tornando seu uso atrativo, principalmente devido à sua abundância, biocompatibilidade (em  $GS < 2$ ), transparência, atoxicidade, elevada rigidez, alta estabilidade térmica (principalmente em  $GS > 2$ ), alta permeabilidade ao vapor de água e resistência ao impacto. De acordo com a literatura, os monoacetato e o diacetato de celulose apresentam potenciais aplicações biomédicas devido à sua maior quantidade de grupos hidroxila livres, que proporcionam maior hidrofiliidade, capacidade de intumescimento em água e interação favorável com moléculas polares e biológicas. Além disso, sua característica polar favorece a bioadesão, a interação celular e a possibilidade de funcionalização química, proporcionando boas aplicações em scaffolds para engenharia de tecidos, membranas para liberação de fármacos e materiais reabsorvíveis em implantes temporários (AMARAL, 2019; RIBEIRO, 2021; TEDESCHI et al., 2018; SATHYASEELAN, et al, 2022) . Ademais, destaca-se que em meios fisiológicos, a sua degradação tende a ser mais rápida em comparação ao

triacetato. Todavia, apresentam limitações, como menor estabilidade térmica, maior absorção de umidade, baixa resistência dimensional em ambientes aquosos e tendência à perda de integridade mecânica ao longo do tempo, fatores que podem restringir seu uso em dispositivos biomédicos de longa duração (MAHMOUD, K. A. et al., 2022; HASSAN, M. L. et al., 2023; SATHYASEELAN, et al., 2024; HASSAN, et al., 2024).

O triacetato de celulose apresenta diferentes propriedades devido ao alto grau de acetilação, como elevada estabilidade térmica, baixa permeabilidade ao vapor de água, maior rigidez mecânica e menor hidrofiliabilidade. Diversas pesquisas destacam tais características atrativas para a produção de filmes e membranas estáveis, sistemas de liberação controlada de fármacos, produção de scaffolds para regeneração óssea, parafusos e implantes dentários. Entretanto, a baixa hidrofiliabilidade e elasticidade, o menor intumescimento em água e a baixa degradação são limitações ao seu uso, embora seja um material atóxico (EL-SHAFEI, A. et al., 2022; MAHMOUD, K. A. et al., 2022). Devido a isso, alguns processos podem ser realizados na estrutura do AC visando uma melhor compatibilização e aplicação biomédica, como a desacetilação parcial, a formulação de blendas ou a enxertia de copolímeros à cadeia (TEDESCHI et al., 2018; YANG, X. et al., 2025).

### 3.2 BLENDA POLIMÉRICAS

As blendas são misturas físicas entre dois ou mais polímeros, ou copolímeros, com o intuito de promover a interação entre as cadeias, podendo ser realizada por mistura em solução (casting) ou mistura termomecânica (extrusão). O desenvolvimento de blendas poliméricas tem como objetivo atribuir propriedades físicas e mecânicas específicas a um material, em um processo economicamente mais viável em menor tempo (RIBEIRO, 2022; OLIVEIRA, 2015; DIAS, 2016). Além de moldar propriedades mecânicas e físicas do polímero, a formulação de blendas atua em um aspecto secundário, como a otimização de processos para aplicações específicas (NICOLINO, 2019; ZHANG, et al., 2024).

A produção de blendas poliméricas pode ser realizada por misturas não mecânicas, como soluções em solvente comum (casting) ou misturas mecânicas, como a homogeneização no estado fundido. O método de casting relaciona-se a produções em escala reduzida, especialmente para obtenção de filmes finos.

Entretanto, a mistura no estado fundido proporciona alta produtividade, em que os polímeros são submetidos a dois processos: a mistura dispersiva (intensiva), que após a aplicação de um campo de tensão e temperatura os domínios da fase dispersa são quebrados; e pela mistura distributiva (extensiva), em que ocorre a homogeneização do material fundido (UTRACKI, 2003; YUAN et al., 2019).

Os equipamentos utilizados para a produção de blendas por métodos mecânicos são os misturadores internos (produção em pequena escala) e extrusoras monorroscas e duplarroscas (produção em grande escala). Dentre estes, há maior destaque para a extrusora duplarroscas, devido a sua maior capacidade de fusão e mistura e comparado as extrusoras de rosca simples (FORMELA et al., 2018).

O método casting consiste na obtenção de filmes poliméricos por meio da evaporação do solvente de uma solução filmogênica, que é espalhada sobre uma superfície lisa (MOTTA *et. al*, 2020). Para que o processo seja bem-sucedido, é essencial conhecer a solubilidade do polímero utilizado (seja solúvel em água ou em um solvente orgânico adequado), formando uma solução estável com partículas e teor de sólidos mínimos. Além disso, a superfície utilizada deve permitir o desprendimento do filme seco, e o controle da espessura do material, dessa forma, o filme pode ser vertido em placas de Petri ou em lâminas de vidro com o auxílio de espalhadores com espaçamento conhecido ou pela gramatura desejada (DANGLAD-FLORES; EICKELMANN; RIEGLER, 2018; PAOLICELLI ET AL., 2018).

Todavia, fatores como a taxa de evaporação do solvente, a viscosidade da solução e o tempo de secagem influenciam diretamente na qualidade e uniformidade do filme obtido, visto que o tempo de secagem do material relaciona-se diretamente a cristalinidade da cadeia polimérica, o que pode influenciar na aplicação desejada. O método é caracterizado por sua simplicidade e por isso, sendo amplamente utilizado em escala laboratorial para testes preliminares (FELTON, 2013; VANDERLEI, 2019; KANG et al., 2025).

As propriedades das blendas são determinadas pela sua morfologia, a qual é influenciada diretamente pela natureza química dos polímeros envolvidos, sua proporção, compatibilidade e condições de produção. A morfologia de uma blenda é definida pela forma, dispersão de fases e tensão interfacial dos polímeros formadores. Deste modo, pode-se obter sistemas miscíveis, caracterizados pela formação de uma blenda homogênea, em que ocorrem interações intermoleculares entre as cadeias de polímeros, formando uma única fase, ou sistemas imiscíveis, cujas

blendas são heterogêneas e apresentam mais de uma fase (ALMEIDA, 2019; DIAS, 2016).

A maioria das blendas poliméricas apresentam características imiscíveis. Contudo, mesmo em disposições heterogêneas, é possível obter materiais compatíveis, que possuam adesão entre fases, melhorando assim as possibilidades de aplicação. A compatibilidade entre os polímeros pode ser melhorada por meio da adição de um agente compatibilizante ou plastificante, proporcionando a melhor resistência ao impacto, melhor desempenho térmico e mecânico (CALLISTER & RETHWISCH, 2020; ALTAYAN & AL DAROUICH, 2022).

### 3.3 MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE DE CADEIAS POLIMÉRICAS

A miscibilidade de blendas poliméricas é de grande importância na ciência dos polímeros, pois influencia diretamente as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos materiais resultantes (STARÝ, 2015; UTRACKI, 2014). Em sistemas poliméricos, a miscibilidade refere-se à capacidade de dois ou mais polímeros formarem uma fase única homogênea em nível molecular. Entretanto, a miscibilidade total entre polímeros é dificultada devido à natureza complexa das interações intermoleculares e às limitações termodinâmicas envolvidas (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013).

A miscibilidade em blendas poliméricas pode ser analisada a partir do comportamento da energia livre de Gibbs de mistura ( $\Delta G_m$ ), que rege a espontaneidade do processo (THOMAS; GROHENS; JYOTISHKUMAR, 2015; LI; ZHOU, 2024). A equação fundamental que define essa relação (Energia de Gibbs) é dada por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (Eq. 1)$$

onde  $\Delta H_m$  é a variação de entalpia de mistura,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\Delta S_m$  a variação de entropia do sistema. Assim, para que a mistura seja termodinamicamente favorável, é necessário que  $\Delta G_m$  seja negativo ( $\Delta G_m < 0$ ) em toda a faixa de composição (MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, 2017). Esse critério indica que as interações entre os polímeros na mistura devem ser mais favoráveis do que as interações entre as cadeias dos polímeros puros, permitindo a formação de uma única fase (STARÝ, 2015; LI; ZHOU, 2024).

A entalpia de mistura ( $\Delta H_m$ ) pode ser positiva ou negativa, dependendo da natureza das interações intermoleculares (LIPATOV, 2002). Para polímeros apolares, a repulsão entre as cadeias frequentemente resulta em valores positivos de  $\Delta H_m$ , dificultando a miscibilidade. Por outro lado, polímeros que apresentam interações específicas, como ligações de hidrogênio ou interações dipolo-dipolo, podem exibir valores negativos de  $\Delta H_m$ , favorecendo a miscibilidade (ZENG; LI; DU, 2015).

A entropia de mistura ( $\Delta S_m$ ), por sua vez, é sempre positiva, pois a mistura de diferentes cadeias poliméricas tende a aumentar a desordem do sistema (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013). No entanto, devido à alta massa molecular dos polímeros, a contribuição entrópica para a miscibilidade é frequentemente pequena, tornando a miscibilidade dependente principalmente do termo entálpico (STARÝ, 2015).

A interação entre os polímeros pode ser descrita quantitativamente pelo parâmetro de interação de Flory-Huggins ( $\chi$ ), que expressa a afinidade entre as cadeias poliméricas (THOMAS; GROHENS; JYOTISHKUMAR, 2015). Um valor de  $\chi$  negativo ou próximo de zero indica forte interação entre os polímeros e, conseqüentemente, maior probabilidade de miscibilidade. Porém, já valores positivos elevados de  $\chi$  indicam segregação de fases, resultando em blendas imiscíveis (UTRACKI, 2014; LI; ZHOU, 2024). A equação 2, conhecida como equação de Flory Huggins é baseada na energia livre de mistura por unidade de volume.

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 + \chi \frac{\phi_1 \phi_2}{V} \quad (Eq. 2)$$

Onde,  $\Delta G_m$  é energia livre de Gibbs de mistura, R é constante dos gases ideais, T é temperatura absoluta (K),  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são as frações volumétricas dos componentes 1 e 2,  $V_1$  e  $V_2$  são os volumes molares dos polímeros 1 e 2; V é o volume molar médio do sistema e  $\chi$  é parâmetro de interação de Flory-Huggins, que representa a energia de interação entre os segmentos dos dois polímeros (Eq. 3)

$$\chi \approx \frac{V_{ref}}{RT} (\delta_{PLA} - \delta_{TAC})^2 \quad (Eq. 3)$$

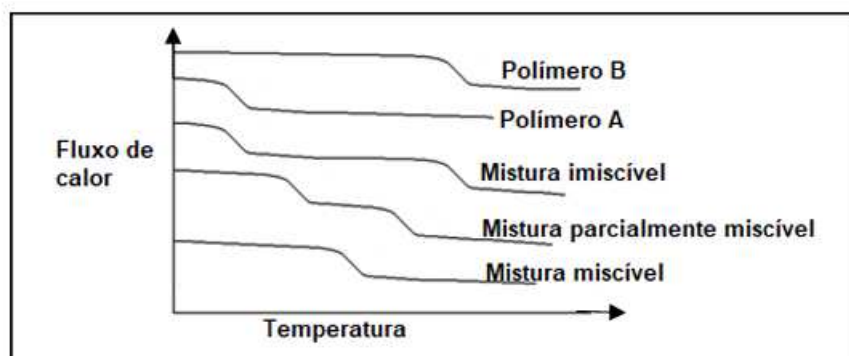
Onde,  $V_{ref}$  é volume molar de referência ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Para polímeros é comum usar o volume molar do segmento repetitivo do polímero de referência

Para sistemas poliméricos de alta massa molar, a miscibilidade depende não apenas do valor absoluto de  $\chi$ , mas também de sua relação com o parâmetro crítico de Flory–Huggins ( $\chi_{crit}$ ), que representa o limite máximo permitido para que a mistura permaneça termodinamicamente estável como fase única. O  $\chi_{crit}$  é inversamente proporcional ao grau de polimerização dos componentes (Eq. 4) e, portanto, assume valores extremamente baixos para polímeros longos—tipicamente entre  $10^{-3}$  e  $10^{-2}$ . Isso significa que, em blendas de polímeros de alto peso molecular, mesmo pequenas contribuições entálpicas desfavoráveis ( $\chi$  levemente positivo) já são suficientes para tornar a mistura imiscível. Assim, a proximidade entre  $\chi$  e  $\chi_{crit}$  é um indicador sensível da tendência à miscibilidade, destacando a natureza altamente restritiva das condições necessárias para que polímeros miscibilizem em nível molecular.

$$\chi_{crit} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{N_{PLA}}} + \frac{1}{\sqrt{N_{CTA}}} \right)^2 \quad (\text{Eq. 4})$$

A miscibilidade de blendas poliméricas pode ser avaliada por diversas técnicas, sendo a calorimetria diferencial de varredura (DSC) uma das mais utilizadas (LIPATOV, 2002). A partir da DSC, é possível analisar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material, um indicador direto da miscibilidade. Blendas miscíveis apresentam um único valor de  $T_g$ , intermediário aos polímeros puros, enquanto blendas imiscíveis mostram dois valores distintos, correspondentes às fases separadas de cada polímero, visto que cada material polimérico apresenta um domínio específico, conforme pode ser observado na Figura 6 (ZENG; LI; DU, 2015).

Figura 6: Efeito da miscibilidade nas temperaturas de transição vítrea de misturas poliméricas



Fonte: LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001.

Além da DSC, outras técnicas incluem a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), utilizada para detectar interações específicas entre as cadeias poliméricas, e a microscopia eletrônica de varredura (MEV), que permite visualizar a morfologia do sistema e confirmar a separação de fases em blendas imiscíveis (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013). Métodos mais avançados, como a dispersão de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e a ressonância magnética nuclear (RMN) de estado sólido, também têm sido utilizados para investigar a miscibilidade em escala molecular (STARÝ, 2015).

Ainda, a miscibilidade de blendas pode ser avaliada por meio de análises viscosimétricas em solução diluída, o que permite identificar interações intermoleculares a partir do comportamento da viscosidade intrínseca das misturas. Essa técnica é considerada sensível e direta, pois pequenas mudanças na conformação das cadeias, no empacotamento molecular ou na energia de interação entre os polímeros se refletem imediatamente no comportamento viscosimétrico. (FOX; FLORY, 1950; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ et al., 2022; GONZALEZ, 2024). Nesse método, determina-se as viscosidades intrínsecas dos polímeros puros e das blendas utilizando as equações de Huggins, obtendo o valor experimental da mistura ( $[\eta]_{\text{exp}}$ ) com o valor teórico ideal previsto pela soma ponderada das viscosidades intrínsecas dos componentes. Com isso, analisa-se a diferença entre o teórico e os valores dos parâmetros determinados experimentalmente ( $\Delta B$ ,  $b$  e  $\mu$ ), que quantificam o grau de interação entre as cadeias. Desse modo, desvios negativos indicam interação favorável e, portanto, maior miscibilidade, enquanto desvios positivos sugerem baixa compatibilidade (MISHRA; KRIGBAUM, 1967; PARK, 2025).

#### 3.4 BLENDA POLIMÉRICAS BIOCOMPATÍVEIS E/OU POROSAS

O PLA é amplamente estudado como biomaterial devido à sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e capacidade de ser absorvido pelo organismo sem gerar subprodutos tóxicos (PEREIRA, 2020). No entanto, sua fragilidade e baixo alongamento na ruptura limitam sua aplicação direta em estruturas tridimensionais para regeneração tecidual. Para superar essas limitações, diversas pesquisas têm explorado a formulação de blendas poliméricas, combinando o PLA com outros polímeros biodegradáveis ou derivados de fontes renováveis, com o objetivo de ajustar propriedades como resistência mecânica, elasticidade, porosidade e

estabilidade térmica (COLTELLI et al., 2019).

Ferreira, Zavaglia e Duek (2002) em seu trabalho avaliaram a capacidade de utilização, como materiais híbridos, de blendas de PLA/PHBV obtidas pela técnica de mistura em solução em diferentes composições. Após a realização de análises mecânicas, morfológicas e térmicas foi possível observar dois valores distintos de temperatura de transição vítrea para as blendas, o que indica a imiscibilidade das misturas. Todavia, as imagens de microscopia eletrônica de varredura demonstram que não há separação de fases e que há maior porosidade nas blendas com maior concentração de PLA.

Ademais, outro estudo realizado por Nanda, Misra e Mohanty (2011), com o intuito de avaliar as propriedades mecânicas da blenda composta por PLA/PHBV em diferentes proporções (30/70, 40/60 e 50/50 (m/m)) obteve os mesmos resultados de Ferreira, Zavaglia e Duek, destacando ainda que na análise térmica é possível constatar uma diminuição na cristalização do PLA com o aumento de PHBV na mistura. Com isso, demonstram que a utilização de polímeros de fontes renováveis na formulação de blendas apresenta elevado potencial para melhorar as características mecânicas.

Outra blenda polimérica biodegradável, desenvolvida e registrada pela BASF com o nome Ecovio®, é composta por PBAT/PLA ( poli(butileno adipato-co-tereftalato)/ poli ácido-lático). Esse material apresenta várias possibilidades de aplicação como: para utilização de mantas na agricultura, cápsulas de café, filmes plásticos, embalagens baseadas em papel e cartão, produção de sacolas plásticas compostáveis, e utensílios de mesa descartáveis e também para aplicação biomédica, sendo um produto versátil e biodegradável (BASF, 2020). Entretanto, vale ressaltar que a resistência mecânica do Ecovio® está relacionada a porcentagem de PLA no material, enquanto o comportamento elástico e maleável refere-se ao PBAT (FREITAS et al., 2017).

Paralelamente, o acetato de celulose (AC) e seus derivados, como o triacetato de celulose (TAC), vêm sendo explorados como reforços para compósitos biodegradáveis devido à sua elevada estabilidade térmica, resistência química, biocompatibilidade e possibilidade de modulação da porosidade. Rosa et al. (2007) prepararam blendas de acetato de celulose/ policaprolactona, em diferentes formulações, utilizando o método casting e o polietileno enxertado com metacrilato de glicidila (PE-g-GMA) como compatibilizante e, demonstraram, que blendas obtidas

apresentaram melhora na dispersão das fases, aumento do alongamento na ruptura e formação de estruturas porosas com potencial aplicação biomédica. Além disso, os autores destacam que o PE-g-GMA proporcionou uma melhor compatibilização para as blendas melhorando a dispersão do PCL, indicando maior interação entre as cadeias poliméricas.

Claro et. al (2016) estudou as características térmicas e mecânicas de blendas poliméricas constituídas de PLA/AC, pelo método de extrusão, em diferentes composições (100/0, 90/10, 80/20, 70/30 (%m/m)). As blendas apresentaram menores valores para o módulo de elasticidade e de resistência, quando comparados ao PLA puro, entretanto, com valores superiores de alongamento. O ensaio de tração evidenciou que o aumento de 10% de acetato de celulose na blenda provocou uma diminuição de 56% na resistência a tração, devido a imiscibilidade e incompatibilidade dos materiais, todavia a estabilidade térmica do PLA/AC melhorou em relação ao polímero puro.

Ogata et al. (2022) prepararam filmes de poli(ácido láctico)/diacetato de celulose plastificado, pelo método de casting e observaram que as propriedades mecânicas das misturas poderiam ser moduladas em função da composição. Em particular, os estudos de deformação demonstraram que a adição de AC ao PLA permitiu efetivamente a melhora da resistência em relação ao PLA. Além disso, Colteli e colaboradores (2019), produziram blendas semelhantes às de Ogata et. al (2022), por extrusão reativa, e concluíram que composições entre 20 e 25% de AC proporcionam melhores propriedades de impacto sem afetar significativamente o seu módulo de elasticidade e resistência à tração.

Em trabalhos com aplicação direta em scaffolds para regeneração óssea, Mao et al. (2018) utilizaram blendas de PLA/etilcelulose e hidroxiapatita, obtidas por solvente casting seguido de salt leaching, e observaram elevada porosidade (~84%), resistência mecânica compatível com tecidos porosos (~1,5 MPa) e formação de apatita em meio simulado. Radakisnin et al. (2021), utilizando a mesma técnica para preparar blendas de PLA com nanocelulose, relataram excelente estabilidade térmica e morfologia adequada para adesão celular, com elevado potencial para aplicações biomédicas de regeneração óssea. Além disso, Huang et al. (2014) mostraram que a técnica de casting associada a agentes porogênicos (NaCl) permite o controle da cristalização do PLA, gerando poros interconectados com diâmetro médio de ~250 µm, ideais para o crescimento celular.

Apesar do triacetato de celulose (TAC) apresentar propriedades desejáveis para engenharia de tecidos, sua utilização em blendas porosas com PLA é ainda pouco abordada na literatura. Recentemente, alguns estudos propuseram estratégias alternativas para combinar tais polímeros, como Yuan et al. (2019) investigaram blendas de PLA/TAC plastificado com triacetina, obtidas por processamento termoplástico, e observaram aumento significativo da ductilidade e da hidrofobicidade, características que favorecem o uso em implantes e liberação controlada.

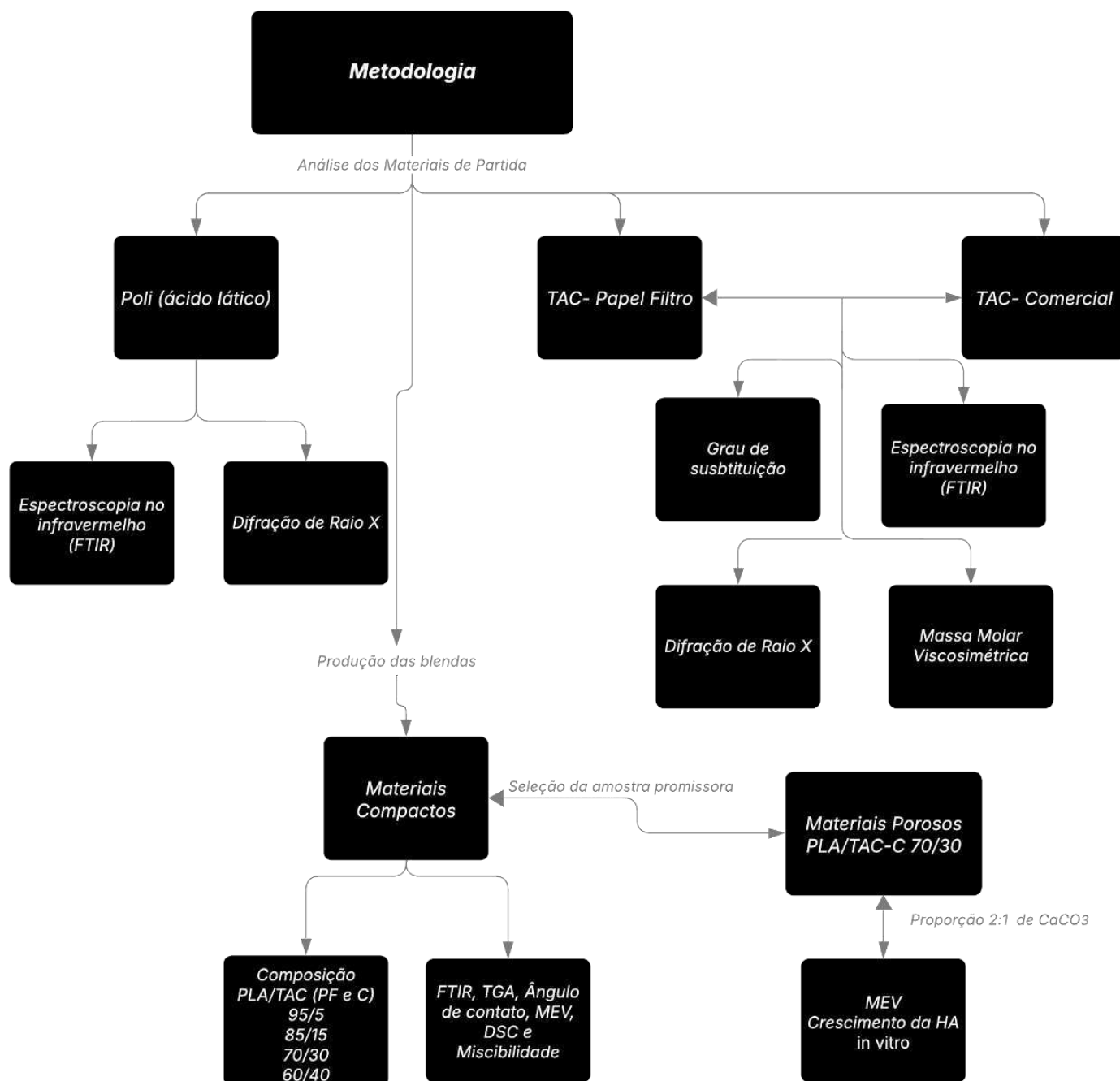
Além disso, Cao et al. (2021) utilizaram eletrofiação para produzir fibras de PLA/TAC com hidroxiapatita, evidenciando a formação de superfícies favoráveis à proliferação celular e deposição de apatita. Outros trabalhos também destacam a ação do TAC como reforço estrutural, incorporando fibras de TAC em matriz de PLA por extrusão com o intuito de produzirem placas para fixação óssea, obtendo materiais com maior módulo de elasticidade e microestrutura refinada (ZHANG E LOU, 2024).

Apesar dos avanços recentes, a literatura permanece limitada no que diz respeito ao desenvolvimento de blendas porosas de PLA e triacetato de celulose, especialmente produzidas por técnicas como *casting* e *salt leaching*, amplamente utilizadas na preparação de scaffolds para aplicações biomédicas. A maior parte dos estudos envolvendo PLA/TAC concentra-se em técnicas como eletrofiação, impressão 3D ou extrusão, abordando predominantemente modificações superficiais ou reforço estrutural, sem explorar a formação de arquiteturas tridimensionais porosas adequadas à regeneração óssea. Diante do exposto, destaca-se a necessidade de novas pesquisas relacionadas as blendas porosas de PLA/TAC e seu potencial como scaffolds bioativos para aplicações em regeneração óssea.

## 4 METODOLOGIA

O fluxograma apresentado na Figura 7 ilustra de forma esquemática as etapas metodológicas desenvolvidas neste trabalho, evidenciando a sequência dos procedimentos experimentais.

FIGURA 7: Fluxograma das etapas experimentais utilizadas na preparação e caracterização das blendas poliméricas de PLA/TAC.



#### 4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a realização desse estudo foram preparadas amostras de blendas poliméricas utilizando poli(ácido láctico) obtido da Hisun Revode201(PLA; Revode201; molecular weight of  $1.5 \times 10^4$  g/mol, supplied by HISUN Biomaterials Co., Ltd., China.), celulose de resíduo de papel filtro (Papel filtro qualitativo 80g/m<sup>2</sup> JProLab; Lote: 0560), triacetato de celulose comercial (Jinan MTLChemical CO.,Ltd; Lote: 20240122) clorofórmio (Synth, Brasil) e carbonato de cálcio. O polietilenoglicol 3500 (PEG) (Sigma®; Lote: 30k0160) foi usado como plastificante para o TAC.

#### 4.2 OBTENÇÃO E MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA CELULOSE (PROCESSO DE ACETILAÇÃO)

Foram utilizados dois triacetato de celulose nesse estudo: o primeiro é comercial da marca Jinan MTLChemical CO.,Ltd (TAC-C). O segundo TAC foi obtido por meio da acetilação homogênea da celulose do papel filtro (TAC-PF).

Inicialmente o papel filtro foi picado e moído em liquidificador até completa homogeneização e obtenção de um material de textura macia e fibrosa, similar ao algodão. A acetilação foi realizada conforme a metodologia de Rodrigues Filho e colaboradores (2008) adaptada, em que 5 gramas do papel filtro foram imersos em 100 mL de ácido acético glacial, permanecendo em repouso por 30 minutos a temperatura ambiente. Em seguida foi adicionada ao sistema uma solução de 0,3 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 17,5 mL de ácido acético glacial e a solução resultante ficou em repouso por 15 minutos. Decorrido esse tempo, 100 mL de anidrido acético foi adicionado ao sistema e a solução ficou em repouso durante 48 horas. Posteriormente foi adicionado água destilada para a precipitação e o material foi lavado até pH 6,5 – 7,0, filtrada a vácuo e seca durante 24 horas a 60°C.

#### 4.3 SÍNTESE DE PARTÍCULAS DE CARBONATO DE CÁLCIO(CACO<sub>3</sub>)

As partículas de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) foram obtidas pelo método de precipitação via dupla troca iônica, adaptado do protocolo descrito por Volodkin et. al. (2004). Inicialmente, prepararam-se soluções aquosas de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>), ambas na concentração de 0,33 mol·L<sup>-1</sup>, utilizando água destilada.

Para a síntese, volumes iguais das duas soluções foram rapidamente vertidos em um béquer de vidro limpo e seco, mantido à temperatura ambiente (25 °C). Imediatamente após a mistura, o sistema foi submetido à agitação magnética contínua em um agitador operando de forma intensa e vigorosa (aproximadamente 1000 rpm) , durante um período de 90 segundos. Essa etapa teve por objetivo promover a homogeneização eficiente do meio reacional e assegurar uma nucleação simultânea dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Ao término da agitação, a suspensão formada foi deixada em repouso por 5 minutos, a fim de permitir a sedimentação parcial do material precipitado. Em seguida, o precipitado foi filtrado a vácuo, lavado cuidadosamente com água destilada e etanol para remoção de impurezas iônicas residuais e seco em estufa a 60 °C por 30 minutos. O material seco foi armazenado em dessecador, até posterior utilização nas etapas de caracterização e incorporação a matriz polimérica.

#### 4.4 PRODUÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS DE PLA/TAC

##### 4.4.1 Blendas Compactas

Foram estudadas diferentes composições das blends (% massa/massa), produzidas com TAC-C e TAC-PF: 95% de PLA e 5% de TAC (95/5), 85% de PLA e 15% de TAC (85/15), e 70% de PLA e 30% de TAC (70/30), 60% de PLA e 40% de TAC (60/40), todas com 30% de PEG em relação a massa de TAC. Além disso, foram preparadas amostras individuais de cada polímero (PLA 100% e TAC-C 100% e TAC-PF 100%).

Tabela 4: Composição das blends PLA/TAC contendo PEG (30% em relação à fração mássica de TAC).

<b>Blenda (PLA/TAC)</b>	<b>Massa de PLA(g)</b>	<b>Massa de TAC (g)</b>	<b>Massa de PEG (g)</b>
<b>95/5</b>	2,85	0,15	0,045
<b>85/15</b>	2,55	0,45	0,135
<b>70/30</b>	2,10	0,90	0,270
<b>60/40</b>	1,80	1,20	0,360

Os polímeros (PLA e TAC) foram secos em estufa a 50°C por 2h. Para a produção das blends inicialmente o TAC e o PEG (plastificante) foram dissolvidos em clorofórmio por 1h sob agitação. Após esse período o PLA foi adicionado à

solução. Após a completa homogeneização (6h) a mistura foi vertida sobre uma placa de Petri para evaporação do solvente em temperatura ambiente (25°C) por 48 horas

#### 4.4.2 Blendas Porosas

As blendas porosas foram preparadas seguindo a mesma metodologia empregada para as amostras compactas. Entretanto, após 5 h de agitação da solução polimérica, foi adicionado carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) na razão de 2:1 (m/m) entre polímero e sal. A mistura foi novamente homogeneizada para garantir a dispersão uniforme das partículas de sal e, em seguida, vertida em placas de Petri, permanecendo até a completa evaporação do solvente. Após a secagem, as amostras foram submetidas ao processo de *salt leaching* (lixiviação), realizado em solução de ácido sulfúrico 5% (v/v) por 6 h, com troca de água a cada 1 h, visando à remoção do agente porogênico. Em seguida, as amostras foram lavadas com água destilada e secas em temperatura ambiente (27°C) por 48 h, obtendo-se as blendas com estrutura porosa.

## 4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 4.5.1 Análise Mecânica

Os testes de resistência à tração foram realizados com 10 corpos de prova de 10 cm de comprimento por 1 cm de largura, para cada amostra, em uma máquina universal de ensaio (marca Emic, modelo DL2000 e célula de carga de 50 N), segundo as especificações da norma ASTM D-638, com adaptação no corpo de prova. Foi analisada a tensão na força máxima, a deformação na ruptura e o módulo elástico. Os parâmetros determinados foram resistência à tração, TS (MPa) e alongamento à ruptura, E (%). A análise foi realizada no laboratório do Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina.

### 4.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA foi realizada em aparelho Shimadzu TGA 50 sob fluxo de

nitrogênio de  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . A massa de cada amostra foi de aproximadamente 15 mg. As medições foram realizadas aquecendo a amostra de 30 a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . A análise foi realizada no laboratório de espectroscopia (ESPEC) da Universidade Estadual de Londrina.

#### 4.5.3 Ângulo de Contato

A análise de ângulo de contato foi realizada em diferentes superfícies em que três gotas de água foram depositadas sobre diferentes pontos da amostra e o ângulo foi medido para cada lado da gota, visando a avaliação de seu caráter hidrofóbico ou hidrofílico. As seguintes superfícies foram analisadas: PLA puro, TAC-PF puro, TAC-C puro e para as blendas 95/5, 85/15, 70/30, 60/40 % m/m para as composições com ambos acetatos. Para o registro das imagens o equipamento foi projetado para acoplar um *smartphone* para fotografar a gota na superfície analisada. O tratamento das imagens foi feito com auxílio do *software* de licença gratuita ImageJ e os resultados apresentados correspondem à média aritmética dos valores obtidos para cada gota depositada sobre a amostra, seguidos de seus respectivos desvios padrão (DPs).

#### 4.5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica foi realizada por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em um equipamento da Shimadzu modelo DSC-60. Serão utilizados 5 mg de material, sendo realizadas as varreduras sob aquecimento da temperatura ambiente até  $350^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C/min}$  em atmosfera de nitrogênio. A análise foi realizada no laboratório de espectroscopia (ESPEC) da Universidade Estadual de Londrina.

#### 4.5.5 Determinação da Massa Molar Viscosimétrica

A massa molar viscosimétrica das amostras de celulose foi determinada por viscosimetria. Utilizando-se um viscosímetro de Ostwald-Fensk (Paragon Scientific Ltd-CFR150) e realizada de acordo com a metodologia descrita pela norma (ABNT-NBR-7730, 1998), foram preparadas soluções a uma concentração

de  $5 \times 10^{-3}$  g/L dos polímeros triacetato de celulose obtido do papel filtro (TAC-PF) e triacetato de celulose comercial (TAC-C), utilizando diclorometano/etanol (8:2) como solvente. O tempo de escoamento do solvente puro, bem como das soluções poliméricas foram medidas em triplicata, onde a viscosidade intrínseca ( $\eta$ ) foi determinada de acordo com a metodologia de ponto único. Segundo esse método, a viscosidade intrínseca é calculada por meio das equações a seguir:

$$\text{Viscosidade relativa} \quad \eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\text{Viscosidade específica} \quad \eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\text{Viscosidade reduzida} \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{c} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\text{Viscosidade intrínseca} \quad [\eta] = \sqrt{\frac{2 \times (\eta_{esp} - \ln \eta_{rel})}{c}} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$[\eta] = K \times (M_v)^a \quad (\text{Eq. 9})$$

Em que:

- $t$  e  $t_0$  são os tempos de escoamento da solução polimérica e da solução padrão, respectivamente;
- $\eta_{rel}$  é viscosidade relativa;
- $\eta_{esp}$  é viscosidade específica;
- $\eta_{red}$  é viscosidade reduzida;
- $[\eta]$  é viscosidade intrínseca;
- $C$  é concentração em g/L das soluções
- $K$  e  $a$  são constantes referentes ao polímero e ao solvente ( $K=13,9 \times 10^{-3}$  mL.g<sup>-1</sup> e  $a=0,834$ );
- $M_v$  é a massa molar viscosimétrica média;

#### 4.5.5.1 Determinação da Miscibilidade por Viscosimetria

A miscibilidade foi avaliada por meio de análises viscosimétricas em solução diluída, empregando o método capilar. As medições foram realizadas em viscosímetro do tipo Ostwald-Fenski (Paragon Scientific Ltd – CFR150), mantido a  $25 \pm 0,1$  °C, utilizando clorofórmio como solvente. Antes das medições, os solventes e as soluções foram mantidos em ambiente climatizado por 24 h. Então, as soluções dos polímeros puros (PLA e TAC) foram preparadas nas concentrações de 0,2; 0,4; 0,6;

0,8 e 1,0 g·dL<sup>-1</sup>. Para as blendas (95/5, 85/15, 70/30 e 60/40, m/m), utilizaram-se amostras previamente obtidas na forma sólida, dissolvidas diretamente no solvente sob agitação de 4 h, até completa homogeneização.

O tempo de escoamento do solvente puro ( $t_0$ ) foi determinado com cinco repetições, assim como o tempo de escoamento de cada solução ( $t$ ) por concentração. A partir dos tempos médios, calcularam-se os parâmetros viscosimétricos (viscosidade relativa, específica, reduzida e intrínseca). O comportamento das soluções diluídas foi descrito pela equação de Huggins, sendo o coeficiente de Huggins ( $k_H$ ) obtido pela inclinação da curva  $\eta_{red}$  pela concentração ( $C$ ) da solução:

$$\eta_{red} = [\eta] + b \cdot C \quad (Eq. 10)$$

Sendo  $[\eta]$  o intercepto da reta (viscosidade intrínseca) e  $b$  (experimental) o coeficiente de Huggins obtido pela inclinação da curva (slop).

A partir dos dados experimentais, determinou-se a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  de cada polímero e das blendas, permitindo inferir sobre a miscibilidade do sistema. A viscosidade teórica ( $[\eta]_{teo}$ ) da blenda foi estimada pela relação aditiva ponderada das frações mássicas dos componentes, conforme a Equação (9):

$$[\eta]_{teo} = W_1 \cdot [\eta]_1 + W_2 \cdot [\eta]_2 \quad (Eq. 11)$$

A comparação entre os valores experimentais ( $[\eta]_{exp}$ ) e teóricos ( $[\eta]_{teo}$ ) forneceu a indicação do grau de interação entre os polímeros. Adicionalmente, foram calculados os parâmetros de interação viscosimétrica  $b$ ,  $\Delta B$  e  $\mu$ , conforme as Equações 10, 11 e 12:

$$b_{teo} = c = W_1 \cdot b_{11} + W_2 \cdot b_{22} + 2 \cdot W_1 \cdot W_2 \cdot b_{12} \quad Eq. 12)$$

$$\Delta B = \frac{b_{exp} - c}{2 \cdot W_1 \cdot W_2} \quad (Eq. 13)$$

$$\mu = \frac{\Delta B}{([\eta]_1 - [\eta]_2)^2} \quad (Eq. 14)$$

Esses parâmetros permitiram avaliar o desvio entre a viscosidade experimental e a teórica, possibilitando determinar o grau de miscibilidade e interação molecular entre os componentes das blendas PLA/TAC, visto que valores de  $\mu$  positivos indicam interação favorável entre os componentes, enquanto valores de  $\mu$  negativos, sugerem baixa compatibilidade ou tendência de segregação.

#### 4.5.6 Determinação do Grau de Substituição (GS)

Para determinação do grau de substituição da celulose, uma alíquota de 0,1g do acetato de celulose foi imersa em 5 mL de hidróxido de sódio 0,25 M e 5 mL de etanol. Decorrido um repouso de 24 h, a solução recebeu a adição de 10 mL de ácido clorídrico 0,25M. Após 30 minutos a mistura foi retrotitulada com solução padrão de hidróxido de sódio (0,25M) utilizando fenolftaleína como indicador de viragem. Essa análise foi realizada para ambas as amostras de triacetato de celulose em triplicata.

Para determinar o grau de substituição (GS) foi utilizado o valor de %GA calculado pela Equação 13 e 14.

$$\%GA = \frac{\{(V_b + V_{bt}) \times \mu_b\} - (V_a \times \mu_a) \times 43 \times 100}{m_{AC}} \quad (Eq. 15)$$

$$GS = \frac{162 \times \%GA}{(43 \times 100) - 42 \times \%GA} \quad (Eq. 16)$$

Em que:

- %GA é a porcentagem de grupos acetila;
- $V_b$  é o volume de hidróxido de sódio adicionado;
- $V_{bt}$  é o volume de hidróxido de sódio gasto na titulação
- $\mu_b$  é a molaridade do hidróxido de sódio;
- $V_a$  é o volume de ácido clorídrico adicionado;
- $\mu_a$  é a molaridade do ácido clorídrico;
- $m_{AC}$  é a massa de acetato de celulose utilizada.

#### 4.5.7 Determinação do Teor de Umidade, Solubilidade em Água (SA) e Grau de Intumescimento

A determinação do teor de umidade, intumescimento e solubilidade dos materiais foram realizadas de acordo com Souza et al. (2017) com algumas modificações. Os materiais foram pesados ( $m_1$ ), sendo em seguida secos a 105°C por 24 h e pesados novamente ( $m_2$ ), obtendo-se assim a umidade. Em seguida, os materiais secos ( $m_2$ ) foram adicionados em béqueres de 150 mL contendo 50 mL de

água destilada à temperatura ambiente por 48 h, após esse período as amostras foram então removidas dos béqueres, sendo retirado o excesso de água e pesadas novamente ( $m_3$ ), para a determinação do intumescimento. Após imersão, os materiais foram secos novamente a 105°C por 24 h para obtenção da massa seca final ( $m_4$ ) e cálculo da solubilidade. O procedimento foi realizado em triplicata. Os parâmetros foram calculados usando as seguintes equações:

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (\text{Eq. 17})$$

$$\text{Intumescimento (\%)} = \frac{(m_3 - m_2)}{m_2} \times 100 \quad (\text{Eq. 18})$$

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{(m_2 - m_4)}{m_2} \times 100 \quad (\text{Eq. 19})$$

#### 4.5.8 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada para as todas amostras de celulose e para as blendas em um difratômetro de raios-X (PANanalytical, X'Pert PRO), detector monocromador de xenônio, ângulo de 2-60°, passo angular de 0,05° e passo tempo de 2 segundos.

Para determinar a fração cristalina das amostras, os difratograma foram processados no software OriginPro. Inicialmente, foi realizada a correção da linha de base dos difratograma, em seguida, foi aplicada a deconvolução dos picos na região entre  $2\theta = 10 - 40^\circ$ , em ângulos característicos da estrutura da celulose cristalina, utilizando funções de perfil do tipo Voigt, as quais representam as convoluções de componentes gaussianas e lorentzianas. Após o ajuste, a contribuição da área cristalina ( $A_c$ ) em relação à fração amorfa ( $A_{am}$ ) foi determinada conforme equação 20, de acordo com o método descrito por Park et al. (2010):

$$\%XC = \frac{[Ac]}{(Ac+Am)} \times 100 \quad (\text{Eq. 20})$$

#### 4.5.9 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

As análises de FTIR-ATR foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (Bruker Vertex 70); com faixa espectral de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 16 varreduras e laser de He - Ne com sistema óptico composto por feixe único localizado no Laboratório de Química Prebiótica (LQP) da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

#### 4.5.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV foi realizada no Laboratório de Microscopia eletrônica e Microanálise (LMEM) da central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da Universidade Estadual de Londrina. A morfologia topográfica e das criofaturas dos materiais foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no microscópio FEI modelo Quanta 200. Cada amostra foi coberta por uma fina camada de ouro (cerca de 15nm), utilizando um metalizador SCD 050 (Baltec-Balzares). A tensão de aceleração utilizada foi de 15 Kv.

As micrografias das amostras porosas foram analisadas na Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Campus Santa Mônica, em microscópio eletrônico de Varredura da marca Tescan, modelo VEJA 3 LMU, nas mesmas condições utilizadas na LMEM.

#### 4.5.11 Microscopia Óptica (MO)

Para a obtenção de informações morfológicas da superfície das membranas produzidas, foi utilizado um microscópio ótico – Microscopia Óptica (MO), utilizando o Microscópio Fotônico Axio Zeiss do Laboratório de Microscopia eletrônica e Microanálise (LMEM) da central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

#### 4.5.12 Teste de Simulação Fisiológica de Bioatividade (Crescimento de Hidroxiapatita)

A capacidade de bioatividade das amostras foi avaliada por meio da imersão em fluido corporal simulado (SBF), preparado de acordo com o protocolo proposto por Kokubo e Takadama (2006), que reproduz a composição iônica do plasma sanguíneo humano. A Tabela 5 apresenta as concentrações nominais de íons presentes na solução de SBF, comparadas às do plasma humano.

Tabela 5. Concentrações de íons no SBF e no plasma sanguíneo humano.

Íon	Concentrações de íons (mm)	
	Plasma sanguíneo	SBF
Na <sup>+</sup>	142.0	142.0
K <sup>+</sup>	5.0	5.0
Magnésio <sup>2+</sup>	1.5	1.5

<b>Ca<sup>2+</sup></b>	2.5	2.5
<b>Cl<sup>-</sup></b>	103.0	147.8
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	27.0	4.2
<b>HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	1.0	1.0
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0.5	0.5
<b>pH</b>	7.2–7.4	7.40

A solução de SBF foi preparada dissolvendo-se sequencialmente os sais NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em água destilada sob agitação à 36,5 ± 0,5 °C. Em seguida, adicionou-se Tris-(hidroximetil)-aminometano- hidroclorídrico (Tris) para tamponamento e o pH foi ajustado para 7,40 ± 0,01 com solução 1 M de HCl. O preparo foi conduzido em recipiente plástico liso, para evitar nucleação indesejada, e a solução obtida foi armazenada entre 5 e 10 °C por até 30 dias.

As amostras porosas previamente secas foram imersas em 30 mL de SBF, mantendo-se a 37 °C por períodos de 7, 14, 21 e 28 dias. Durante o ensaio, o meio foi renovado a cada 48 h para preservar a composição iônica. Após cada intervalo de imersão, as amostras foram cuidadosamente retiradas, lavadas com água destilada e secas em estufa a 37 °C por 24 h.

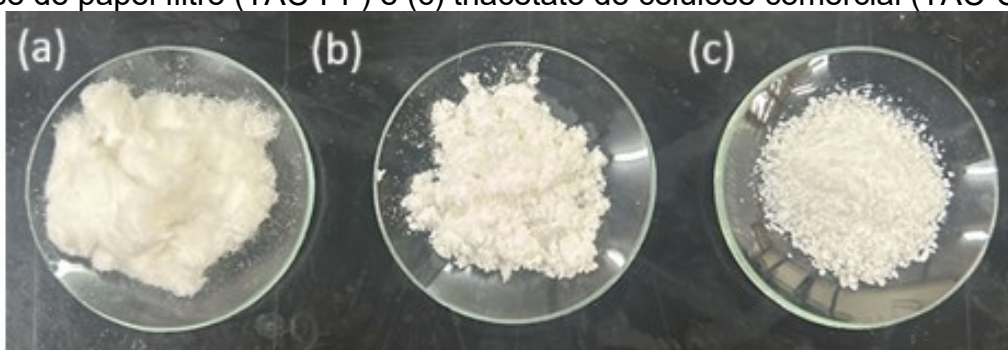
A formação de fases minerais sobre a superfície das blendas foi posteriormente avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), verificando a deposição de apatita de cálcio para indicativo da bioatividade do material.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 MODIFICAÇÃO QUÍMICA E GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DA CELULOSE

Neste trabalho foram utilizadas duas fontes de triacetato de celulose: o triacetato comercial (TAC-C) e a celulose de papel filtro quimicamente modificadas através da reação de acetilação homogênea (TAC-PF). A Figura 7 apresenta as imagens digitais das amostras utilizadas nesse trabalho.

Figura 8: Materiais de partida: (a) Celulose de papel filtro moída, (b) triacetato de celulose de papel filtro (TAC-PF) e (c) triacetato de celulose comercial (TAC-C).



Fonte: o autor (2025).

A Tabela 6 traz os resultados da análise de grau de substituição do material produzido.

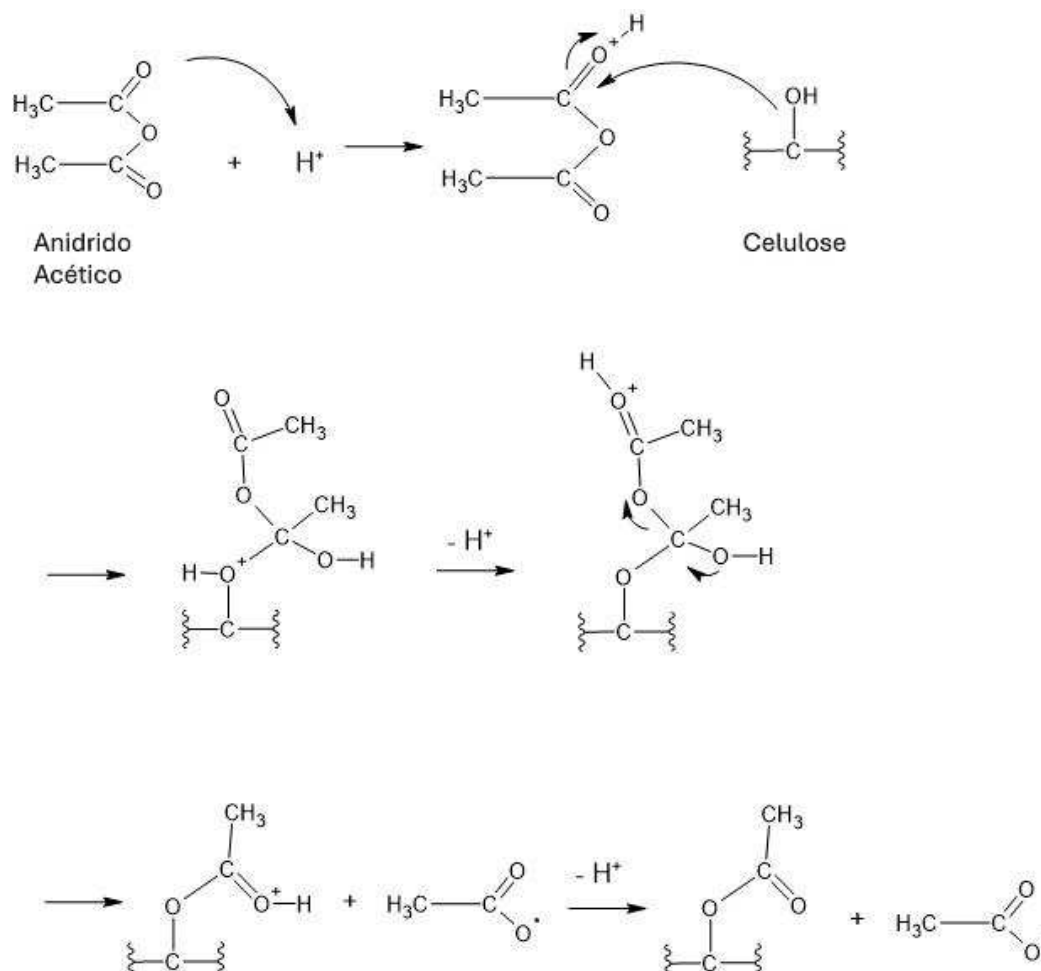
Tabela 6: Resultados da análise de determinação de porcentagem de grupos acetila (%GA) e Grau de substituição (GS) para o triacetato de celulose de papel filtro (TAC-PF) e triacetato de celulose comercial (TAC-C)

Amostra	Porcentagem de grupos acetila (%GA)	Grau de substituição (GS)
TAC-PF	43,47±1,05	2,88±0,07
TAC-C	38,43±1,00	2,32±0,09

Por meio das equações 15 e 16 (página 44) o material modificado (TAC-PF) foi caracterizado, obtendo valores de %GA de 43,47 e GS de 2,88±0,07. O TAC-C também foi caracterizado e apresentou %GA de em média 38,43 e GS de 2,32±0,09. Os valores indicam a substituição de três hidroxilas do monômero de glicose, por três grupos acetato. Sendo assim, o material triacetilado apresenta-se solúvel em clorofórmio e diclorometano, solventes apolares.

O mecanismo da reação de acetilação homogênea da celulose de papel filtro é descrito na Figura 9.

Figura 9: Mecanismo de acetilação homogênea da celulose



Fonte: O autor (2025).

Na reação de acetilação da celulose, o anidrido acético reage com a celulose na presença de um catalizador ácido (ácido sulfúrico). Inicialmente, o anidrido é protonado ao entrar em contato com o ácido sulfúrico. Com a protonação, o carbono ligado ao oxigênio no grupo carbonila do anidrido torna-se mais eletrofílico, favorecendo o ataque nucleofílico, em que o oxigênio presente no grupo  $-\text{OH}$  do monômero de glicose da celulose ataca o carbono do grupo carbonílico do anidrido acético. Posteriormente, o composto intermediário formado é então estabilizado por meio da eliminação do subproduto – ácido acético- resultando na formação de uma ligação éster (DA CRUZ, 2010).

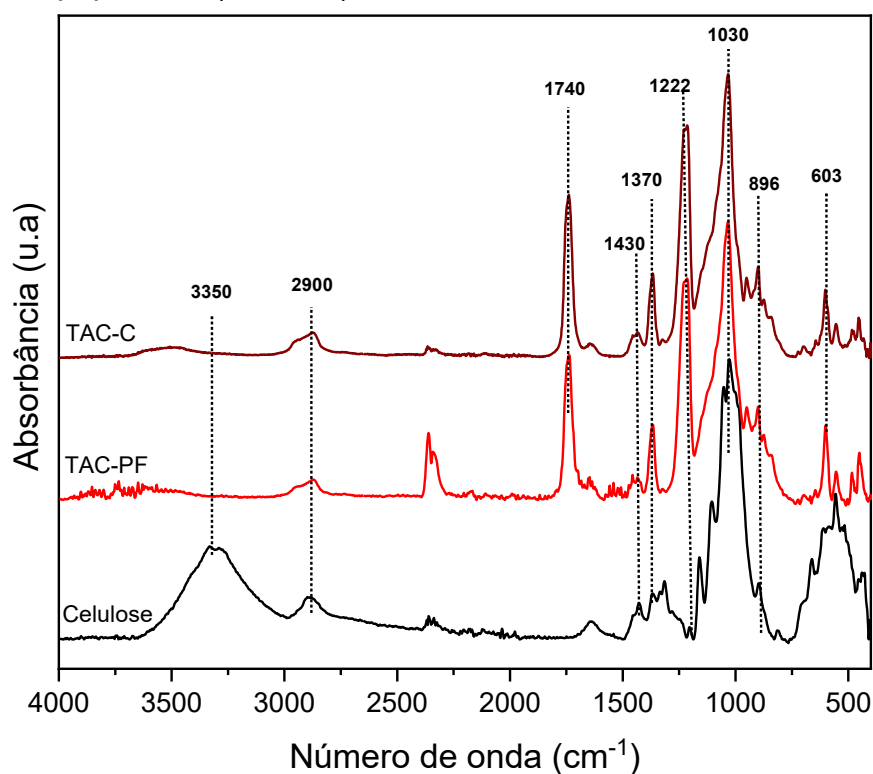
Durante a acetilação, as propriedades do polímero sofrem alterações,

formando um material de maior hidrofobicidade. Com isso, as ligações de hidrogênio polímero-solvente e polímero- polímero tornam-se menos importantes na solubilização do material, visto que ocorre a formação de interações de dipolo, devido a diminuição de hidroxilas ao longo da cadeia (MARSON, 1999).

### 5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

O espectro de absorção do FTIR-ATR da celulose, do TAC-PF e do TAC-C estão apresentados na Figura 10, com as principais bandas características atribuídas à celulose e ao acetato de celulose.

Figura 10: Espectro FTIR-ATR das amostras de celulose de papel filtro, do triacetato de celulose de papel filtro (TAC-PF) e do triacetato de celulose comercial (TAC-C)



Observa-se ao analisar o espectro da celulose a existência de bandas bem definidas, como de grupos hidroxila (estiramento OH) em  $3350\text{ cm}^{-1}$ , estiramento CH de carbono  $\text{sp}^3$  em  $2900\text{ cm}^{-1}$ , deformações assimétricas de  $\text{CH}_2$  em  $1430$ , estiramento C-O-C assimétrico que representa a vibração do anel de piranose em  $1162\text{ cm}^{-1}$ , e ligações  $\beta$ -glicosídicas entre as unidades glicanas em  $896\text{ cm}^{-1}$ .

Comparando os espectros e analisando o acetato de celulose de papel filtro é possível observar bandas semelhantes entre o material inicial e o

acetilado. Entretanto, o aparecimento de uma banda intensa em  $1740\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento de grupos carbonila de ésteres (C=O), evidencia que a modificação química da celulose ocorreu de maneira satisfatória. Cerqueira (2009) produzindo acetato de celulose observou o aparecimento da mesma banda carbonila em  $1750\text{ cm}^{-1}$ .

Foi possível verificar também a diminuição significativa da banda  $3350\text{ cm}^{-1}$ , devido a substituição dos grupos hidroxila pelos grupos acetila na cadeia celulósica. Outras evidências que comprovam a acetilação é a banda  $1370\text{ cm}^{-1}$  de deformação assimétrica de carbono  $\text{CH}_3$ , em  $1222\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-O dos grupos acetato e a banda em  $603\text{ cm}^{-1}$ , referente a vibração dos grupamentos acetila. Com esses resultados pode-se afirmar que o processo de acetilação da celulose foi eficaz para a produção de TAC-PF.

Comparando os espectros de FTIR-ATR do TAC-PF e do TAC-C na figura 10, é possível observar diversas semelhanças estruturais, confirmando que ambos os materiais passaram pelo processo de acetilação. As bandas características dos grupos acetato estão presentes nos dois espectros, como o estiramento da carbonila de éster em  $1740\text{ cm}^{-1}$  para o TAC-PF e  $1736\text{ cm}^{-1}$  para o TAC-C, bem como a banda do estiramento C-O dos grupos acetato em  $1222\text{ cm}^{-1}$  e  $1218\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, que reforça a alta incorporação de grupos acetila em ambos os materiais. Além disso, as bandas em  $1448\text{ cm}^{-1}$  (TAC-PF) e  $1452\text{ cm}^{-1}$  (TAC-C), associadas à deformação angular do grupo  $\text{CH}_2$ , e em  $1370\text{ cm}^{-1}$  (TAC-PF) e  $1357\text{ cm}^{-1}$  (TAC-C), relacionadas à deformação do grupo  $\text{CH}_3$ , apresentam valores próximos e compatíveis com a estrutura dos triacetatos.

Além disso, as bandas em  $1037\text{ cm}^{-1}$  (TAC-PF) e  $1030\text{ cm}^{-1}$  (TAC-C) estão relacionadas ao estiramento C–O de carbonos secundários, enquanto a banda em  $896\text{ cm}^{-1}$  (observada em ambos) é atribuída ao estiramento C–O–C das ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas do esqueleto celulósico, preservadas mesmo após a modificação química.

Embora as bandas estejam presentes em ambos os materiais, é possível notar pequenos deslocamentos nas frequências vibracionais, como nas bandas de carbonila e C–O, o que pode ser atribuído a diferenças no grau de substituição (GS) e na organização molecular. Um GS mais elevado tende a reduzir a quantidade de hidroxilas livres e aumentar a simetria local, o que pode afetar ligeiramente a posição das bandas. Essas diferenças vibracionais também podem

refletir variações na polaridade local, no empacotamento das cadeias poliméricas e na densidade de interações intermoleculares.

### 5.1.2 Massa molar viscosimétrica

A análise viscosimétrica dos materiais TAC-C e TAC-PF demonstrou diferenças significativas na viscosidade intrínseca e na massa molar viscosimétrica média ( $M_v$ ), conforme pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados das determinações de viscosidade para a celulose de papel filtro e para o triacetato de celulose de papel filtro (TAC-PF) e triacetato de celulose comercial (TAC-C)

Viscosidades	Celulose	TAC-PF	TAC-C
Viscosidade relativa	5,02 <sup>a</sup> ± 0,06	1,48 <sup>c</sup> ± 0,20	2,20 <sup>b</sup> ± 0,40
Viscosidade específica	4,02 <sup>a</sup> ± 0,06	0,48 <sup>c</sup> ± 0,20	1,20 <sup>b</sup> ± 0,40
Viscosidade reduzida (mL/g)	805,20 <sup>a</sup> ± 0,06	96,60 <sup>c</sup> ± 0,20	240,13 <sup>b</sup> ± 0,40
Viscosidade Intrínseca (mL/g)	439,09 <sup>a</sup> ± 0,06	84,34 <sup>c</sup> ± 0,20	181,44 <sup>b</sup> ± 0,40
Massa molecular viscosimétrica média (g/mol)	98040,78 <sup>a</sup> ± 0,06	37318,97 <sup>c</sup> ± 0,20	86.630,50 <sup>b</sup> ± 0,40

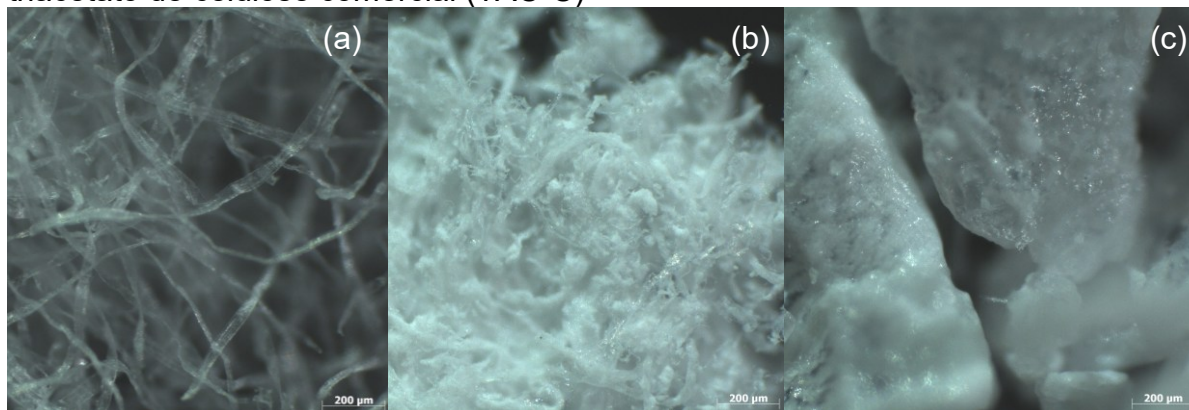
\*Constantes  $K = 13,9 \times 10^3 \text{ ml.g}^{-1}$  e  $a = 0,834$  (solventes diclorometano/etanol 8:2)

O TAC-C apresentou maior tempo de escoamento (36,21s) em relação ao TAC-PF (24,40s), resultando em maior viscosidade relativa ( $\eta_{rel} = 2,20$  contra  $\eta_{rel} = 1,483$ ), o que sugere que suas cadeias poliméricas são maiores e possuem maior resistência ao fluxo. Desse modo, esse comportamento está diretamente relacionado ao maior grau de polimerização ou a interações intermoleculares mais intensas.

A viscosidade intrínseca ( $[\eta]$ ) foi significativamente maior no TAC-C (181,44 mL/g) em comparação ao TAC-PF (84,34 mL/g), indicando que o primeiro possui cadeias poliméricas mais longas e maior resistência hidrodinâmica em solução. Além disso, esse resultado reflete-se na massa molar viscosimétrica média, que foi 86,6 kDa para o TAC-C e 37,3 kDa para o TAC-PF. A menor viscosidade intrínseca e a menor  $M_v$  do TAC-PF podem estar relacionados a um processo de degradação química durante sua obtenção, resultando em cadeias poliméricas mais curtas. Na Figura 11, temos as imagens de microscopia ótica dos triacetatos e da celulose, é possível observar que a celulose de papel filtro apresenta aspecto fibroso e após a acetilação suas fibras são menores, indicando uma degradação química durante o processo de acetilação. Entretanto, o TAC-C devido a sua estrutura granular não

apresenta a mesma característica.

Figura 11: Imagens de microscopia ótica (escala de 200  $\mu\text{m}$ ) de amostras de (a) celulose de papel filtro moído, (b) triacetato de celulose de papel filtro (TAC-PF) e (c) triacetato de celulose comercial (TAC-C)



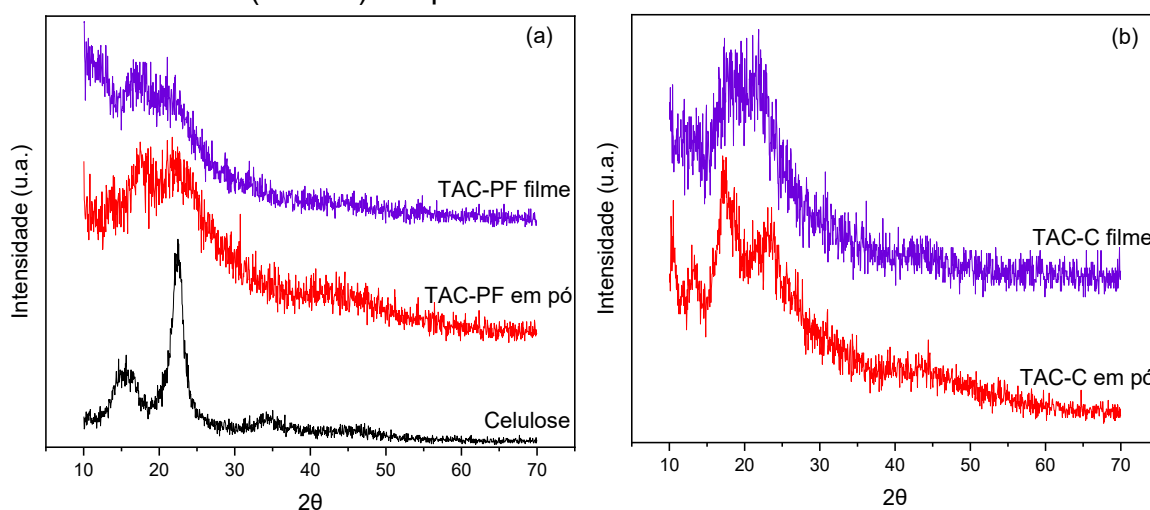
A equação de Mark-Houwink permitiu estabelecer a correlação entre viscosidade e massa molar, confirmando que polímeros com maior viscosidade intrínseca possuem maior  $M_v$ . Como esperado, um aumento na viscosidade específica e reduzida reflete em um aumento na viscosidade intrínseca, que por sua vez resultou em uma maior massa molar. Comportamento típico de polímeros em solução diluída e indica que a estrutura molecular do TAC-C é maior em comparação com a do TAC-PF.

Na formulação de blendas poliméricas, a escolha entre um polímero com maior ou menor  $M_v$  e viscosidade intrínseca afeta diretamente a compatibilidade e a processabilidade do sistema. Assim, o TAC-C, com maior massa molar e viscosidade, pode conferir maior resistência mecânica e térmica às blendas, mas pode apresentar dificuldades de miscibilidade com polímeros de menor  $M_v$ . Todavia, o TAC-PF, com menor viscosidade intrínseca e menor massa molar, pode favorecer a miscibilidade e facilitar o processamento.

### 5.1.3 Difração de Raio X

A Figura 12 apresenta os difratogramas de DRX da celulose juntamente com o TAC-PF em pó e em filme (a) e os difratograma de DRX do TAC-C em pó e em filme (b). O difratograma de DRX do PLA em filme está apresentado na Figura 13.

Figura 12: Difratoograma DRX (a) da celulose, do triacetato de celulose de papel filtro (TAC-PF) produzido em pó e em filme dissolvido em clorofórmio e (b) do triacetato de celulose comercial (TAC-C) em pó e em filme dissolvido em clorofórmio



O difratograma de raios X da celulose (Figura 10a) utilizada como precursor do TAC, proveniente de papel filtro moído, revelou picos intensos e bem definidos em  $2\theta \approx 15,5^\circ$ ,  $16,5^\circ$  e  $22,5^\circ$ , atribuídos aos planos cristalinos (1-10), (110) e (200), respectivamente, característicos da forma cristalina tipo I $\beta$ , predominante em celulose vegetal. A elevada cristalinidade observada é atribuída à organização tridimensional rígida do material, sustentada por ligações de hidrogênio entre as cadeias.

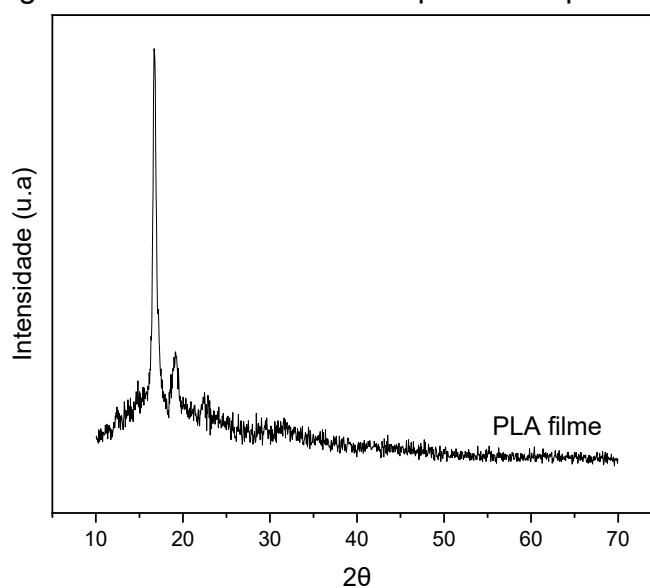
Após acetilação homogênea, o TAC-PF apresentou perfil alterado, com picos mais largos e menos intensos em  $2\theta \approx 13,5^\circ$ ,  $17,5^\circ$ ,  $21,9^\circ$ ,  $26,6^\circ$  e  $28,9^\circ$ , correspondentes aos planos (010), (100), (020), (110) e (120), respectivamente indicando que o material possui menor ordenamento (Figura 12a). A substituição das hidroxilas por grupos acetato rompeu as interações intermoleculares originais, favorecendo o surgimento de zonas amorfas. Entretanto, o filme obtido por dissolução do TAC-PF em clorofórmio mostrou perfil ainda mais amorfo, sugerindo reorganização molecular limitada durante a secagem.

O TAC comercial (Figura 12b) apresentou difratograma com picos nítidos em  $2\theta \approx 10,1^\circ$ ,  $13,4^\circ$ ,  $17,5^\circ$  e  $23,1^\circ$ , atribuídos aos planos (001), (010), (100) e (020), respectivamente, indicativo de uma estrutura mais ordenada que do TAC-PF. Após o processo de dissolução, o filme obtido do TAC-C, também apresentou um perfil mais amorfo, semelhante ao TAC - PF.

Além disso, os diferentes graus de substituição entre os TACs analisados influenciaram os perfis difratométricos observados. O TAC-PF, com grau

de substituição de 2,88, apresentou estrutura predominantemente amorfa, reflexo da alta acetilação e da conseqüente perda das ligações de hidrogênio responsáveis pela ordem cristalina da celulose original. Todavia, o TAC-C, com GS de 2,32, manteve traços da estrutura cristalina da celulose, com a presença residual de hidroxilas, conforme observado na análise de FTIR-ATR do TAC-C que ainda mantém bandas em  $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ , que permitem interações intermoleculares e favorecem a organização das cadeias, mesmo após processo de dissolução.

Figura 13: Difratoograma DRX de filme de PLA produzido por dissolução em clorofórmio

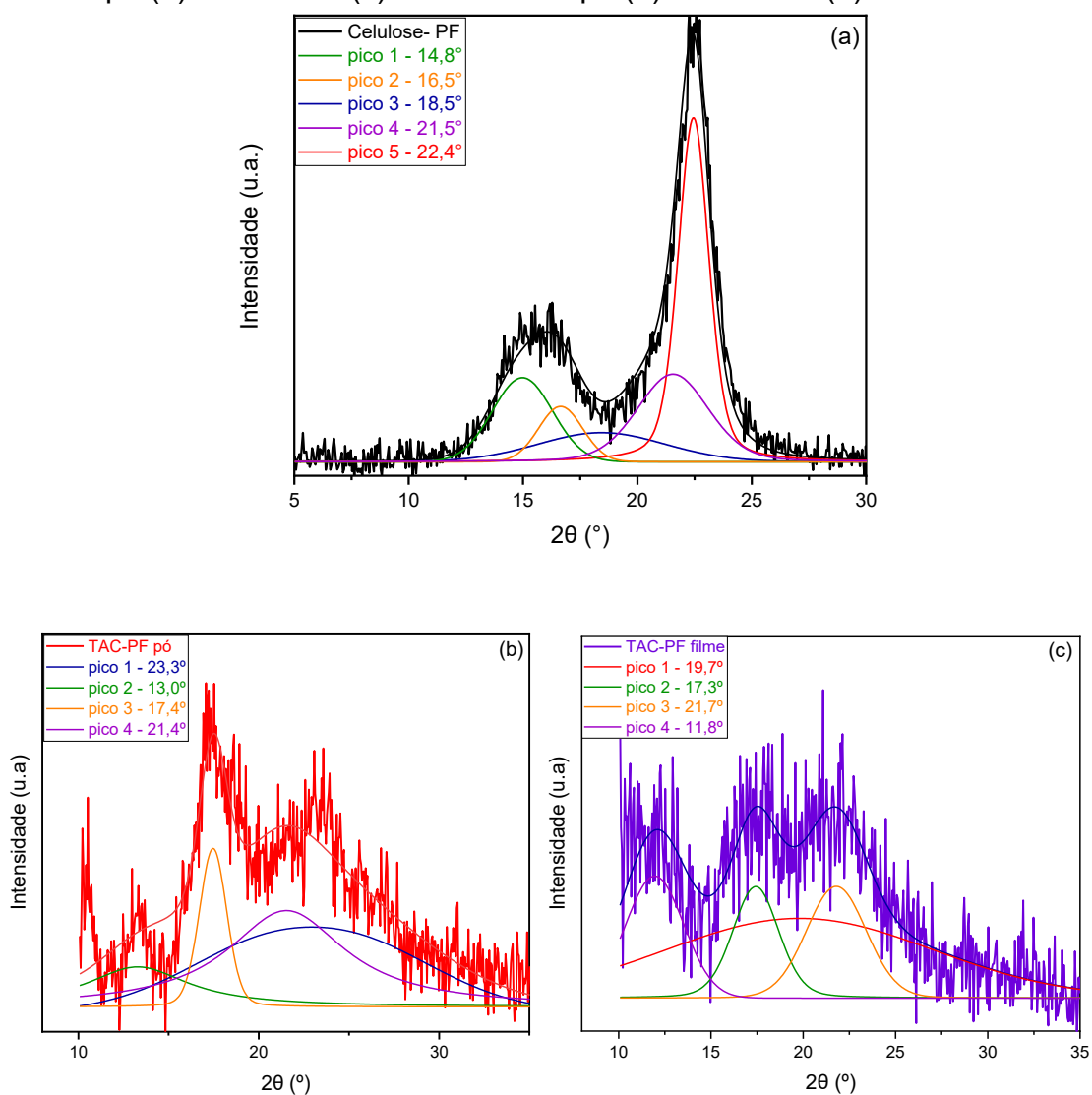


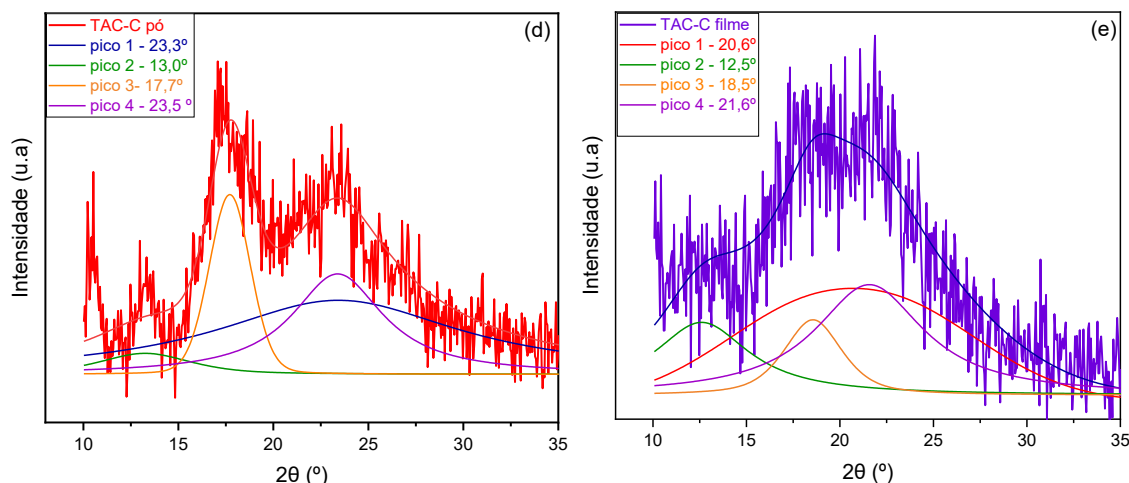
O difratograma de DRX do filme de PLA obtido por casting a partir de solução em clorofórmio (Figura 13) apresentou reflexos de difração característicos de uma estrutura semicristalina, com dois picos mais pronunciados localizados em  $2\theta \approx 16,6^\circ$  e  $19,0^\circ$ , atribuídos aos planos cristalinos (110/200) e (203), respectivamente. Esses reflexos são compatíveis com a modificação cristalina  $\alpha$  do PLA, cuja estrutura é baseada em cadeias helicoidais com empacotamento regular. Além desses, foram observados outros reflexos de menor intensidade em  $2\theta \approx 22,7^\circ$ ,  $29,5^\circ$  e  $31,4^\circ$ , indicando a presença de domínios cristalinos adicionais, embora com menor grau de organização. O padrão obtido evidencia que o PLA manteve um certo grau de cristalinidade após o processamento, característica diretamente relacionada às suas propriedades mecânicas elevadas, como alta rigidez, resistência à tração e elevado módulo de elasticidade.

### 5.1.3.1 Determinação do índice de cristalinidade das amostras

Os difratogramas de raios X deconvoluídos para as amostras de celulose de papel filtro (a), TAC-PF em pó (b) e em filme (c) e TAC-C em pó (d) e em filme (e) estão apresentados na Figura 14.

Figura 14: Gráficos deconvoluído das amostras de celulose de papel filtro (a), TAC-PF em pó (b) e em filme (c) e TAC-C em pó (d) e em filme (e)





A deconvolução permitiu separar as contribuições associadas às regiões cristalinas e à fração amorfa, possibilitando a determinação da cristalinidade aparente de cada amostra pela razão entre a área cristalina e a área total do ajuste, conforme calculado pela Equação 20 (página 45). Os valores obtidos para a cristalinidade estão resumidos na Tabela 8.

Tabela 8: Índice de cristalinidade das amostras de celulose, TAC-PF e TAC-C nas formas de pó e filme determinado por deconvolução da análise de DRX

Amostra	Cristalinidade (%)
Celulose	87,5
TAC-PF pó	69,1
TAC-PF filme	48,1
TAC-C pó	65,9
TAC-C filme	46,6

A celulose apresentou picos bem definidos em  $2\theta \approx 14,8^\circ$ ,  $16,5^\circ$  e  $22,4^\circ$ , correspondentes aos planos cristalinos (1–10), (110) e (200) da celulose tipo I $\beta$ , confirmando sua estrutura semicristalina típica e elevada cristalinidade aparente (87,5%). Após a acetilação, o TAC-PF em pó exibiu amplo halo amorfo entre  $10^\circ$  e  $25^\circ$ , com diminuição da intensidade dos picos e cristalinidade reduzida para 69,1%, o que demonstra a desorganização da rede de ligações de hidrogênio e a formação de regiões de empacotamento menos regular para as cadeias.

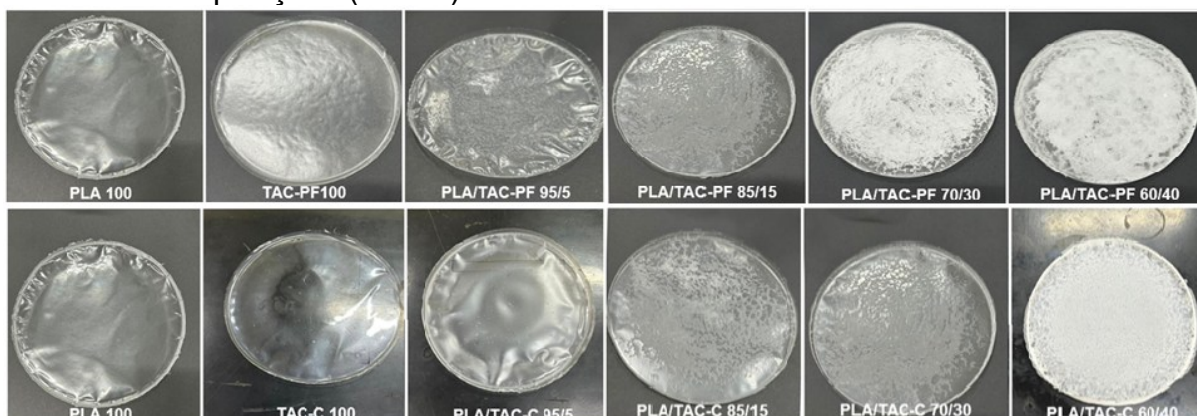
O TAC-PF dissolvido em clorofórmio para obtenção do filme apresentou uma intensificação da banda amorfa e diminuição da intensidade dos picos, com cristalinidade de 48,1%, indicando que o processamento em solução favoreceu a desordem das cadeias. Por outro lado, o TAC-C em pó apresentou picos

mais nítidos em torno de  $2\theta \approx 13,0^\circ$ ,  $17,7^\circ$  e  $23,5^\circ$ , atribuídos aos planos (100), (110) e (200) do triacetato de celulose, caracterizando domínios cristalinos bem definidos, com  $X_c$  de 65,91%, indicando maior grau de ordenação estrutural do material comercial, decorrente do controle industrial de processamento e do menor grau de substituição. Após a dissolução do TAC-C em filme, observou-se a redução da cristalinidade para 46,6%, sugerindo que o processo de dissolução em clorofórmio seguido da evaporação do solvente promoveu desorganização parcial das cadeias poliméricas e diminuição da fração ordenada. Assim, embora o TAC-C apresente picos mais definidos que o TAC-PF, indicando melhor ordem estrutural local, sua fração cristalina global é menor, pois o método de deconvolução considera a área relativa dos picos cristalinos em relação ao halo amorfo.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA COMPACTAS

Na Figura 15, são apresentadas fotos das blendas compactas produzidas, utilizando PLA/TAC-PF e PLA/TAC-C. O material compacto foi elaborado com o objetivo de avaliar as interações entre os polímeros e o impacto da composição sobre as propriedades mecânicas e físico-químicas.

Figura 15: Blendas compactas produzidas com PLA e TAC-PF e PLA e TAC-C em diferentes composições (%m/m) dissolvidos em clorofórmio



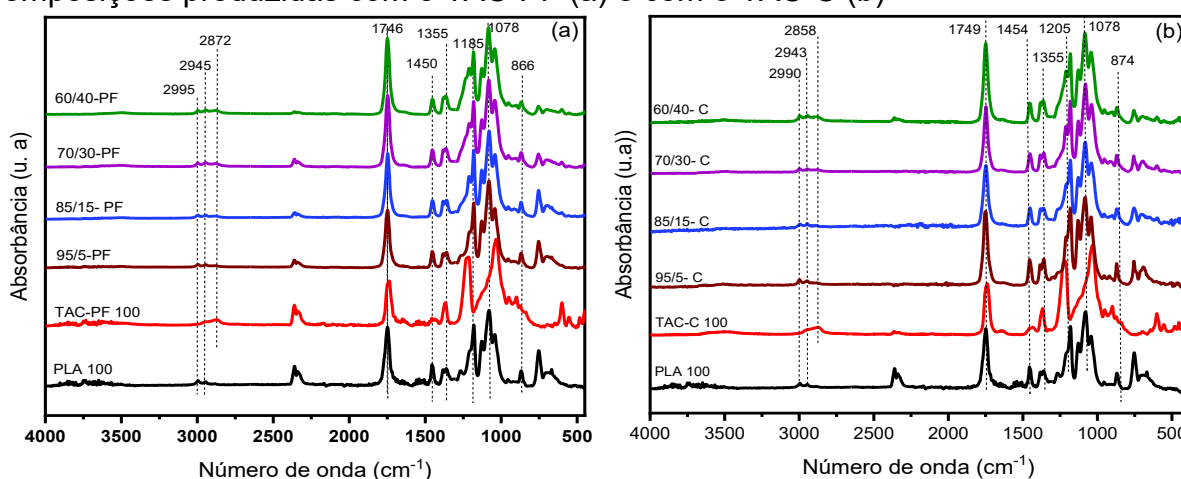
Nas imagens são mostrados os filmes obtidos das blendas de PLA com triacetato de celulose comercial (TAC-C) e derivado de papel filtro (TAC-PF), nas proporções PLA/TAC 95/5, 85/15, 70/30 e 60/40 (%m/m). O PLA puro exibe superfície homogênea e transparente, entretanto, com a adição de TAC-PF observa-se aumento da heterogeneidade superficial, rugosidades e opacidades nas maiores proporções

de acetato, sugerindo uma tendência a separação de fases entre os polímeros. Ademais, os filmes com TAC-C apresentam maior uniformidade visual, especialmente nas composições 95/5 e 85/15. A blenda PLA/TAC-C 70/30 destacou-se pela aparência contínua e menor evidência de separação de fases, enquanto a 60/40 apresentou opacidade intensa e textura irregular.

### 5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier das blendas compactas

Os espectros do PLA 100, TAC-PF 100, TAC-C 100 e das composições 95/5, 85/15, 70/30 e 60/40 (PLA/TAC %m/m/) para cada triacetato de celulose estão apresentados na Figura 16.

Figura 16: Espectros de FTIR-ATR das blendas compactas em diferentes composições produzidas com o TAC-PF (a) e com o TAC-C (b)



O espectro do PLA apresenta banda em  $2995\text{ cm}^{-1}$ , pertencentes ao estiramento assimétrico  $\text{CH}_3$ , em  $1746\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento da carbonila  $\text{C}=\text{O}$  do grupo éster, em  $1450\text{ cm}^{-1}$  e  $1355\text{ cm}^{-1}$  relacionam-se a flexão e deformação angular da ligação  $\text{C}-\text{H}$  e  $\text{CH}_3$  e em  $1185\text{ cm}^{-1}$  e em  $1078\text{ cm}^{-1}$  associadas aos estiramentos  $\text{C}-\text{O}$  e  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  de ésteres. Além disso, é possível observar que as blendas apresentaram banda de vibração de ambos os polímeros (PLA e TAC), sendo que, a intensidade dessas bandas sofreu uma variação conforme modificou-se a proporção de cada polímero na blenda polimérica.

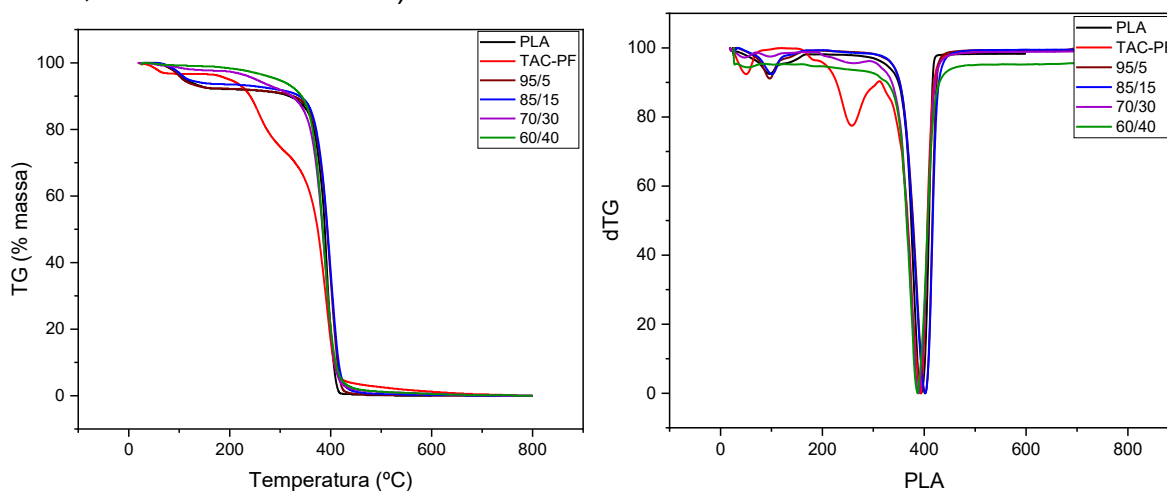
Os espectros de FTIR das blendas de PLA com TAC-PF e PLA com TAC-C evidenciaram bandas características dos polímeros constituintes, confirmando

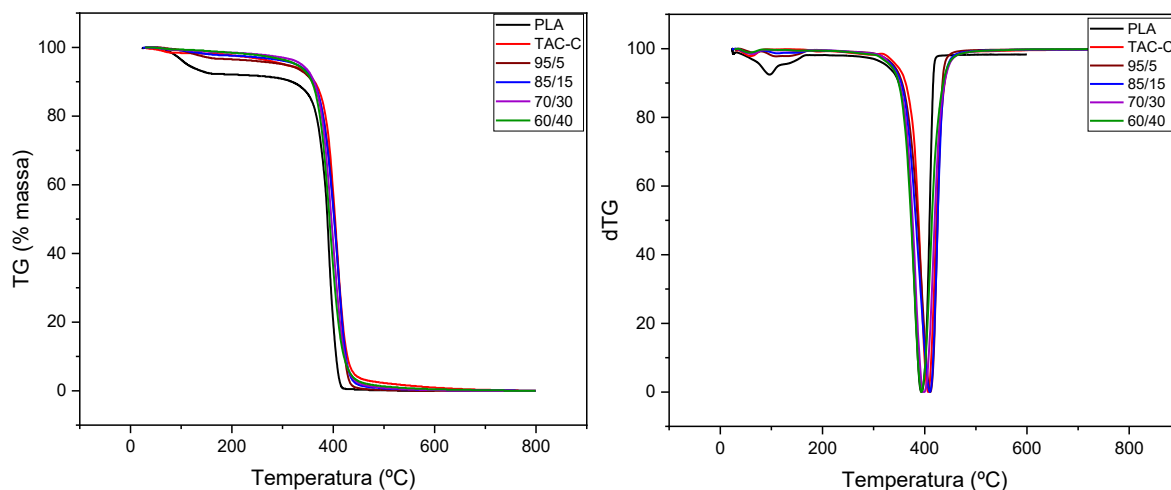
a preservação das estruturas químicas dos materiais de partida nas formulações preparadas. As bandas observadas em  $2995\text{ cm}^{-1}$  (blendas com TAC-PF) e  $2945\text{ cm}^{-1}$  (blendas com TAC-C) correspondem ao estiramento C–H de carbonos  $\text{sp}^3$ , indicando a presença das cadeias alifáticas comuns ao PLA e ao TAC. A banda intensa em  $1746\text{ cm}^{-1}$  para as blendas com TAC-PF e com TAC-C está associada ao estiramento da carbonila (C=O) dos grupos éster, apresenta-se em ambos os polímeros. As bandas em  $1450\text{ cm}^{-1}$  (blendas com TAC-PF) e  $1454\text{ cm}^{-1}$  (blendas com TAC-C), assim como as bandas em  $1355\text{ cm}^{-1}$  (blendas com TAC-PF) e  $1355\text{ cm}^{-1}$  (blendas com TAC-C), referem-se às deformações angulares dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , respectivamente, sendo típicas de estruturas alifáticas e indicativas de possíveis variações na organização molecular entre as composições.

### 5.2.2 Análise termogravimétrica

A análise de TG foi realizada para avaliar a estabilidade térmica e o comportamento de decomposição das amostras de PLA, TAC-PF, TAC-C e das respectivas blendas compactas de PLA/TAC em diferentes composições. As curvas obtidas permitem determinar os parâmetros característicos de degradação térmica, como a temperatura do início da degradação ( $T_{\text{onset}}$ ) e a temperatura correspondente à perda de 10% da massa inicial do material ( $T_{90}$ ). A Figura 17 apresenta as curvas de TG e sua derivada (dTG) para os materiais compactos produzidos.

Figura 17: Curvas termogravimétricas (TG) e sua derivada (dTG) para amostras compactas de (a) PLA/TAC-PF e (b) PLA/TAC-C, em diferentes proporções (95/5, 85/15, 70/30 e 60/40 %m/m).





A Tabela 9, apresenta os valores das temperaturas correspondente as etapas de degradação do material e de perda de massa.

Tabela 9: Temperaturas correspondentes aos eventos de TGA e sua derivada de primeira ordem para as amostras de PLA, TAC-PF, TAC-C e suas blends em diferentes composições

Análise de TG				
Amostra	T <sub>90%</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)		
PLA	313,55	357,37		
TAC-PF	239,43	338,21		
PLA/TAC-PF 95/5	321,23	370,28		
PLA/TAC-PF 85/15	335,25	371,46		
PLA/TAC-PF 70/30	320,04	355,54		
PLA/TAC-PF 60/40	340,90	356,88		
TAC-C	363,06	364,08		
PLA/TAC-C 95/5	358,47	330,82		
PLA/TAC-C 85/15	361,77	352,96		
PLA/TAC-C 70/30	362,19	346,31		
PLA/TAC-C 60/40	357,60	346,88		
Análise de dTGA				
Amostra	Temperatura 1º Evento (°C)	Temperatura 2º Evento (°C)	Temperatura 3º Evento (°C)	Temperatura máxima (°C)
PLA	96,39	134,78	-	393,48
TAC-PF	50,86	185,11	258,31	392,97
PLA/TAC-PF 95/5	96,80	136,77	-	401,77
PLA/TAC-PF 85/15	101,61	142,74	264,84	401,34
PLA/TAC-PF 70/30	47,64	98,80	261,23	389,36
PLA/TAC-PF 60/40	54,17	181,64	-	386,93

<b>TAC-C</b>	60,42	190,84	301,38	406,96
<b>PLA/TAC-C 95/5</b>	66,97	108,14	131,06	411,03
<b>PLA/TAC-C 85/15</b>	60,05	111,56	145,36	410,06
<b>PLA/TAC-C 70/30</b>	63,03	160,10	-	397,73
<b>PLA/TAC-C 60/40</b>	56,55	153,17	-	393,66

O PLA apresentou um único estágio de decomposição com  $T_{\text{onset}}$  em 357 °C e  $T_{90}$  em 313 °C, indicando um comportamento de degradação unimodal típico de polímeros semicristalinos homogêneos. A perda de massa acentuada observada nessa faixa é atribuída à clivagem das ligações éster, com formação de lactídeos e fragmentos voláteis, confirmando a estabilidade térmica do PLA.

O TAC-PF apresentou  $T_{\text{onset}}$  em 338 °C e  $T_{90}$  em 239 °C, indicando menor estabilidade térmica em relação ao PLA. Essa diferença está associada à heterogeneidade estrutural e ao maior grau de substituição (GS) do TAC obtido a partir do papel filtro, que leva à presença de regiões com diferentes níveis de acetilação e menor regularidade. Entretanto, o TAC comercial (TAC-C), apresentou  $T_{\text{onset}}$  mais elevado (364 °C) e  $T_{90}$  em 363 °C, evidenciando maior estabilidade térmica, provavelmente devido à estrutura mais ordenada e à presença de cadeias com menor GS, que favorecem interações intermoleculares mais fortes, como ligações de hidrogênio.

Nas blendas contendo TAC-PF, as curvas de TG apresentaram comportamento intermediário entre os polímeros puros, com  $T_{\text{onset}}$  variando de 355 a 371 °C. Esse resultado indica que a incorporação do TAC-PF não compromete significativamente a estabilidade térmica do PLA, sugerindo uma possível interação parcial entre as fases. Todavia, para as blendas com TAC-C, observou-se variações de  $T_{\text{onset}}$  para temperaturas menores (330–353 °C), o que pode estar relacionado à maior heterogeneidade da blenda, favorecendo a degradação em temperaturas menores. Porém, ainda assim, todas as blendas apresentaram degradação principal acima de 330 °C, demonstrando boa estabilidade térmica e potencial de processamento em temperaturas moderadas.

Na análise de dTG, o PLA apresentou três eventos de degradação, sendo os dois primeiros, próximos de 96 °C e 135 °C, correspondem à eliminação de umidade e solventes residuais retidos durante o processamento por *casting*. O terceiro evento, com  $T_{\text{max}}$  em 393 °C, representa a degradação principal, associada à quebra das ligações éster e formação de lactídeos voláteis, típica de polímeros

semicristalinos. Além disso, o TAC-PF exibiu três picos de decomposição em 51 °C, 185 °C e 258 °C, e  $T_{max}$  em 393 °C, que estão relacionados à perda de umidade, à desacetilação das cadeias celulósicas e à degradação da estrutura principal do triacetato, respectivamente. Ademais, pode-se relacionar a existência de várias temperaturas de degradação a heterogeneidade estrutural e o maior GS do TAC-PF, que gera regiões com diferentes energias de ligação e distintas temperaturas de decomposição.




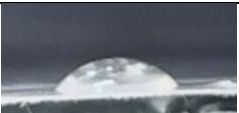


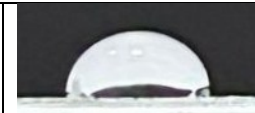




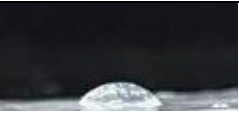
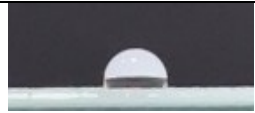
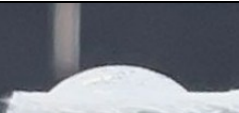





As blendas contendo TAC-PF apresentam dois ou três eventos principais, conforme dados da Tabela 5, dependendo da proporção de TAC. As etapas iniciais (50–100 °C) estão ligadas à perda de umidade e voláteis, enquanto os eventos intermediários e finais (130–400 °C) envolvem a desacetilação e a degradação da matriz de PLA. A sobreposição dos valores dos picos indica certa interação entre as fases, mantendo  $T_{max}$  entre 386 °C e 401 °C, o que demonstra que o TAC-PF não reduz significativamente a estabilidade térmica do PLA.

Todavia, o TAC-C apresentou eventos em 60 °C, 190 °C e 301 °C, com  $T_{max}$  de 406 °C, evidenciando maior estabilidade térmica que o TAC-PF. Essa diferença é atribuída à estrutura mais uniforme e menor GS do TAC comercial, proporcionando maior coesão entre as cadeias e diminuindo a decomposição. Além disso, as blendas com TAC-C mostraram comportamento similar, com  $T_{max}$  entre 393 °C e 411 °C e eventos menores associados à desacetilação e à decomposição do PLA. A leve redução de  $T_{onset}$  observada pode estar relacionada à heterogeneidade interfacial gerada pela incorporação do TAC, mas sem comprometer a estabilidade global.

### 5.2.3 Ângulo De Contato e Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de ângulo de contato, possibilita realizar a medição do comportamento de molhabilidade das superfícies dos materiais, o que fornece informações valiosas sobre as propriedades interfaciais, como a adesão e a energia superficial. A imagem a seguir (Figura 18) apresenta as imagens e valores dos ângulos de contato das amostras analisadas, na interface polímero/ar (superior) e polímero/placa (inferior).

Figura 18: Resultados da análise de ângulo de contato das blendas compactas produzidas com PLA/TAC-PF e PLA/TAC-C em diferentes composições (%m/m)

PLA		TAC-PF		TAC-C	
					
90,91 ± 1,47		52,39 ± 2,15		60,82 ± 0,10	
Superior	Inferior	Superior	inferior	Superior	inferior
PLA/TAC-PF 95/5			PLA/TAC-PF 85/15		
					
68,47 ± 1,06	89,92 ± 1,84	63,19 ± 1,44	87,82 ± 1,88		
PLA/TAC-PF 70/30			PLA/TAC-PF 60/40		
					
62,54 ± 0,94	73,47 ± 1,41	51,39 ± 0,23	68,99 ± 0,21		
PLA/TAC-C 95/5			PLA/TAC-C 85/15		
					
72,10 ± 0,52	90,62 ± 1,08	66,71 ± 1,32	87,13 ± 1,67		
PLA/TAC-C 70/30			PLA/TAC-C 60/40		
					
64,41 ± 0,20	69,95 ± 1,01	61,14 ± 0,19	70,86 ± 1,54		

O PLA puro apresentou o maior ângulo de contato entre as amostras analisadas (90,91°), indicando uma superfície menos hidrofílica. Esse comportamento é esperado, pois o PLA é um polímero relativamente hidrofóbico, caracterizado por cadeias poliméricas apolares. Uma superfície com baixa molhabilidade pode ter implicações negativas em aplicações biomédicas que exigem maior adesão aos tecidos vivos.

Todavia, o TAC-PF e o TAC-C, com um ângulo de contato de 52,39° e 60,82°, respectivamente, demonstram ser materiais significativamente mais hidrofílicos em comparação ao PLA. O TAC apresenta uma maior interação superficial com a água, esse comportamento é compatível e relevante em suas aplicações em membranas filtrantes, filmes de liberação controlada de fármacos e materiais biomédicos, como suturas e implantes.

Uma redução moderada no ângulo de contato é observada com a adição de 5% de TAC. Esse valor intermediário entre o PLA puro e o TAC indica que, embora o PLA ainda seja predominante na blenda, a adição de uma pequena quantidade de TAC já promove uma maior interação com água, aumentando a polaridade da superfície. Além disso, é possível observar o mesmo comportamento com as demais amostras, visto que a adição de mais TAC provoca uma diminuição ainda maior no ângulo de contato, sugerindo que a presença de TAC se torna mais significativa na superfície da blenda.

O mesmo comportamento é observado na blenda 70/30, entretanto de forma menos acentuada. Esse comportamento mostra que o equilíbrio entre os componentes da blenda começa a favorecer a natureza mais hidrofílica do TAC. Todavia, com 40% de TAC, o ângulo de contato praticamente se iguala ao valor do TAC puro, apresentando valor de 51,39° para o TAC-PF e 61,14° para o TAC-C, sugerindo que a superfície do material se comporta de forma bastante similar ao triacetato de celulose puro, o que pode ser relacionado à distribuição dos dois componentes na matriz polimérica, sugerindo que o TAC tende a migrar para a superfície à medida que sua concentração aumenta, sendo um fator relevante na otimização de blendas para aplicações no setor biomédico, especialmente na regeneração óssea, visto que adesão ao sistema biológico é indispensável.

Diante da análise do ângulo de contato da interface inferior da blenda (polímero/placa) observou-se que os valores são maiores em comparação a região superior (polímero/ar), assemelhando-se ao ângulo do PLA puro, e sofrendo pequena redução do valor como aumento de TAC na matriz. Essa diferença entre as duas superfícies demonstra que os filmes não são quimicamente homogêneos em espessura, havendo um gradiente de concentração de TAC, com maior concentração localizada na parte superior e maior quantidade de PLA localizada na parte inferior da blenda. Com isso, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de comprovar a hipótese sugerida pelo ângulo de contato das amostras.

As Figuras 19 e 20 apresentam as imagens de MEV das amostras compactas de PLA/TAC em diferentes composições massa/massa, em corte transversal e superfície, com aumento de 1000k e 5000k, respectivamente.

Figura 19: imagens de MEV das blendas compactas produzidas com PLA/TAC-PF em diferentes composições: 95/5, 85/15, 70/30 e 60/40 % (m/m) em corte transversal e superfície com aumento de 1000x e 5000x, respectivamente.

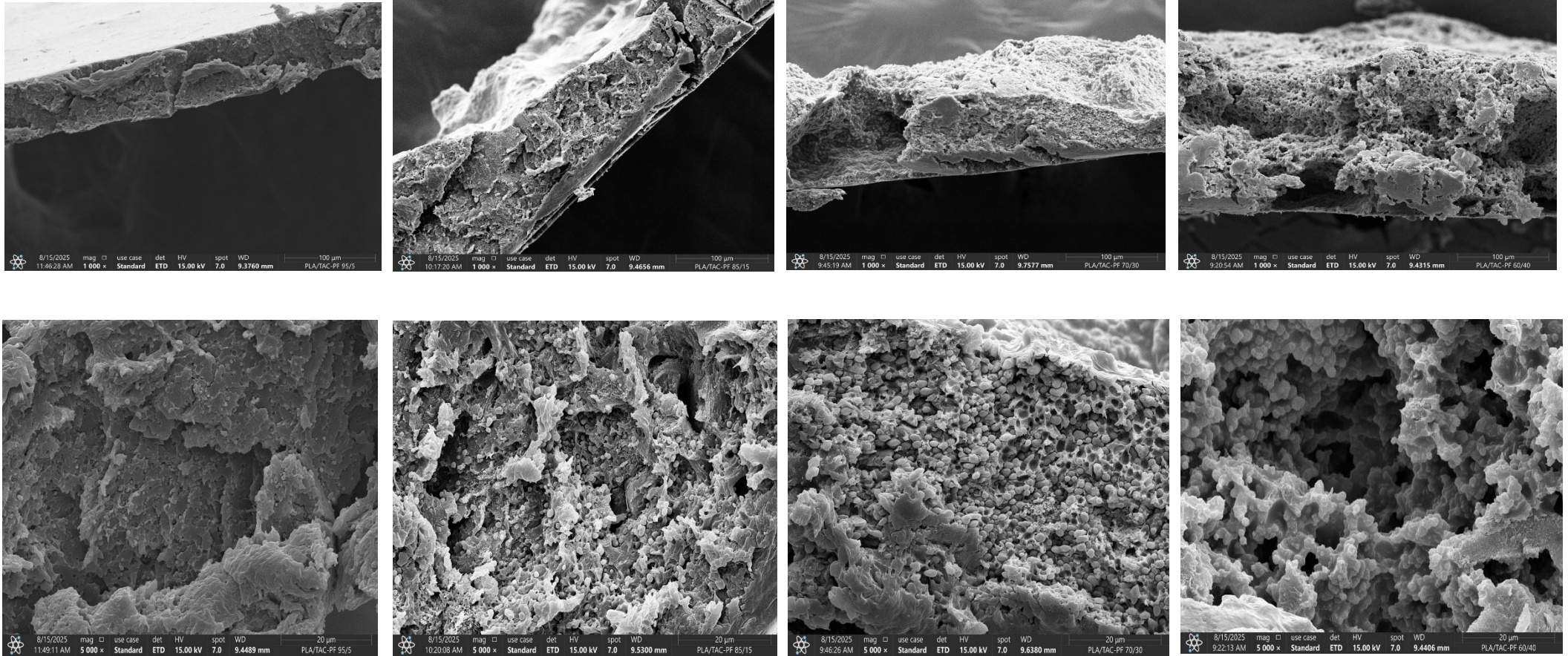
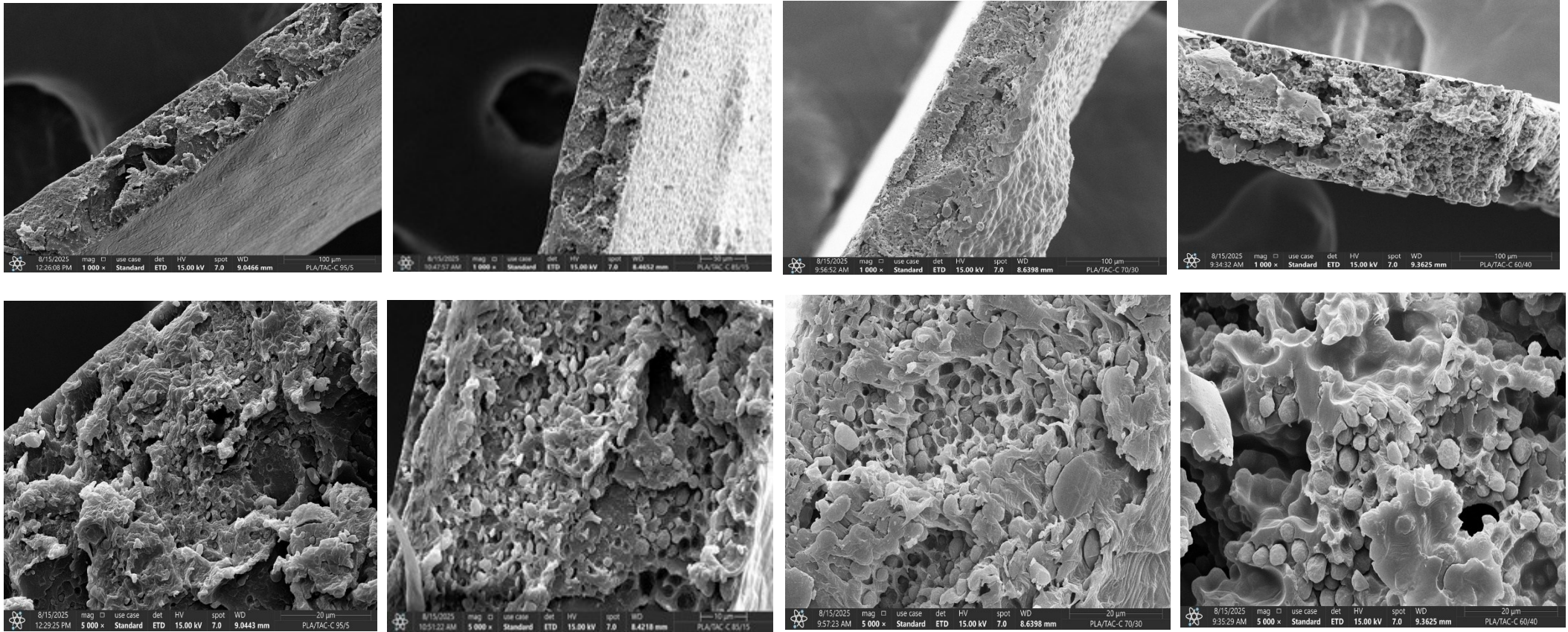


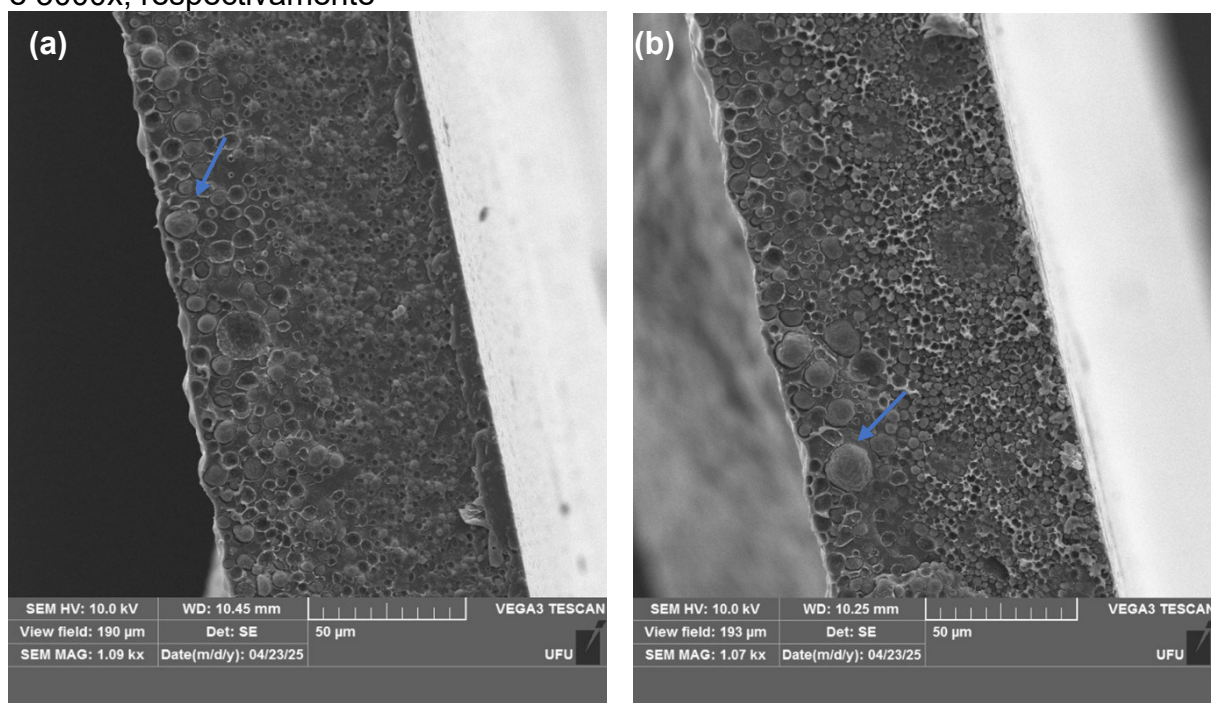
Figura 20: imagens de MEV das blendas compactas produzidas com PLA/TAC-C em diferentes composições: 95/5, 85/15, 70/30 e 60/40 % (m/m) em corte transversal e superfície com aumento de 1000x e 5000x, respectivamente.

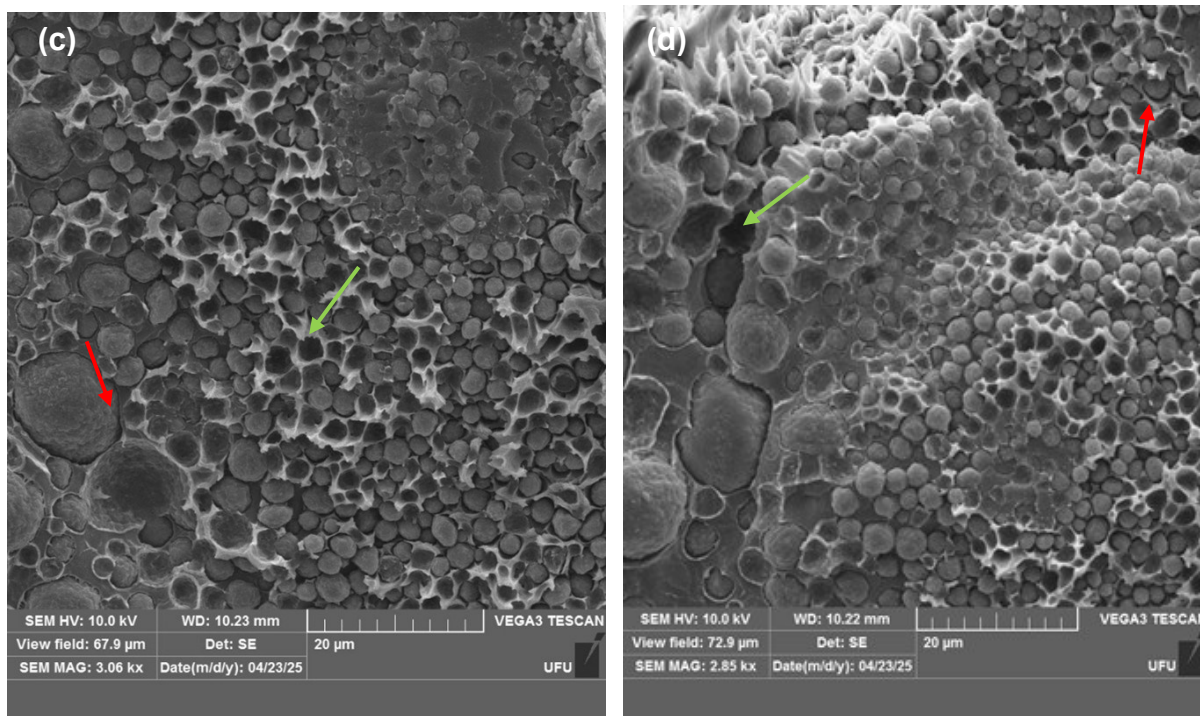


As micrografias de MEV apresentadas nas Figuras 19 e 20 revelam diferenças estruturais relevantes entre as composições de PLA/TAC-C e PLA/TAC-PF. Podemos observar um gradiente de concentração nas amostras com TAC mais evidente na superfície das amostras, indicando que essa fase tende a migrar para as regiões externas durante o processo de evaporação do solvente, conforme observado na análise de ângulo de contato. Entretanto, com o aumento da proporção de TAC nas blendas, essa transição entre as fases apresenta-se de forma menos acentuada, proporcionando uma morfologia mais uniforme, porém com maior rugosidade da superfície. As amostras com menores porcentagens de TAC (95/5 e 85/15) exibem superfície mais contínua e homogênea, para ambos os acetatos, enquanto as de maior porcentagem (70/30 e 60/40) apresentam estrutura mais porosa e heterogênea.

A Figura 21 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra PLA/TAC-C 70/30 (%m/m), devido à sua melhor característica mecânica.

Figura 21: Imagens de MEV da amostra compacta de PLA/TAC-C 70/30 (%m/m), (a) e (b) superfície da criofratura e (c) e (d) superfície do material, com aumento de 1000x e 3000x, respectivamente





Por meio da análise de MEV é possível observar que as imagens em corte transversal (Figura 21a e 21b) revelam uma matriz contínua de PLA, na qual se encontram dispersas esferas atribuídas ao TAC-C. Além disso, observa-se uma maior concentração dessas estruturas na região próxima à superfície, indicando uma possível migração do TAC-C durante o processo de formação e secagem da blenda. Essa hipótese corrobora com os resultados da análise de ângulo de contato apresentadas anteriormente, que demonstrou maior hidrofiliabilidade superficial nas amostras com maior concentração de TAC.

A morfologia observada indica uma blenda imiscível, com fases distintas visivelmente separadas: A ausência de transição gradual entre as fases e a definição clara das esferas de TAC-C em meio à matriz de PLA (indicadas na imagem pelas setas azuis) são características típicas de sistemas poliméricos com baixa compatibilidade. Além disso, a imiscibilidade observada pode afetar diretamente as propriedades mecânicas e térmicas do material, além de influenciar aspectos morfológicos relevantes para aplicações biomédicas, como a interação célula-material. Ainda assim, a distribuição relativamente uniforme dos domínios ao longo da matriz sugere uma dispersão controlada da fase dispersa, possivelmente favorecida pelas condições de processamento utilizadas.

Em maiores ampliações (3,06 e 2,85 kx), na superfície do material, é possível identificar uma descontinuidade interfacial (indicadas na imagem pelas setas vermelhas), caracterizada pelos contornos nítidos ao redor das esferas de TAC-C,

indicando baixa adesão entre as fases e reforçando a imiscibilidade da blenda. Da mesma forma, é visível a existência de vazios e microcrateras (indicadas na imagem pelas setas verdes) entre os domínios esféricos, o que pode ter origem na evaporação do solvente, retração diferencial entre as fases ou tensão superficial desfavorável durante a secagem da blenda, proporcionando a remoção das esferas de TAC e originando as microcrateras. Ademais, as descontinuidades na matriz são relevantes, pois podem comprometer a integridade estrutural da blenda ou, por outro lado, favorecer a formação de uma estrutura porosa desejável para aplicações voltadas a regeneração óssea. Além disso, não foram observadas trincas evidentes na matriz de PLA, sugerindo que, apesar da imiscibilidade, a estrutura geral do material apresenta boa coesão na região contínua da matriz.

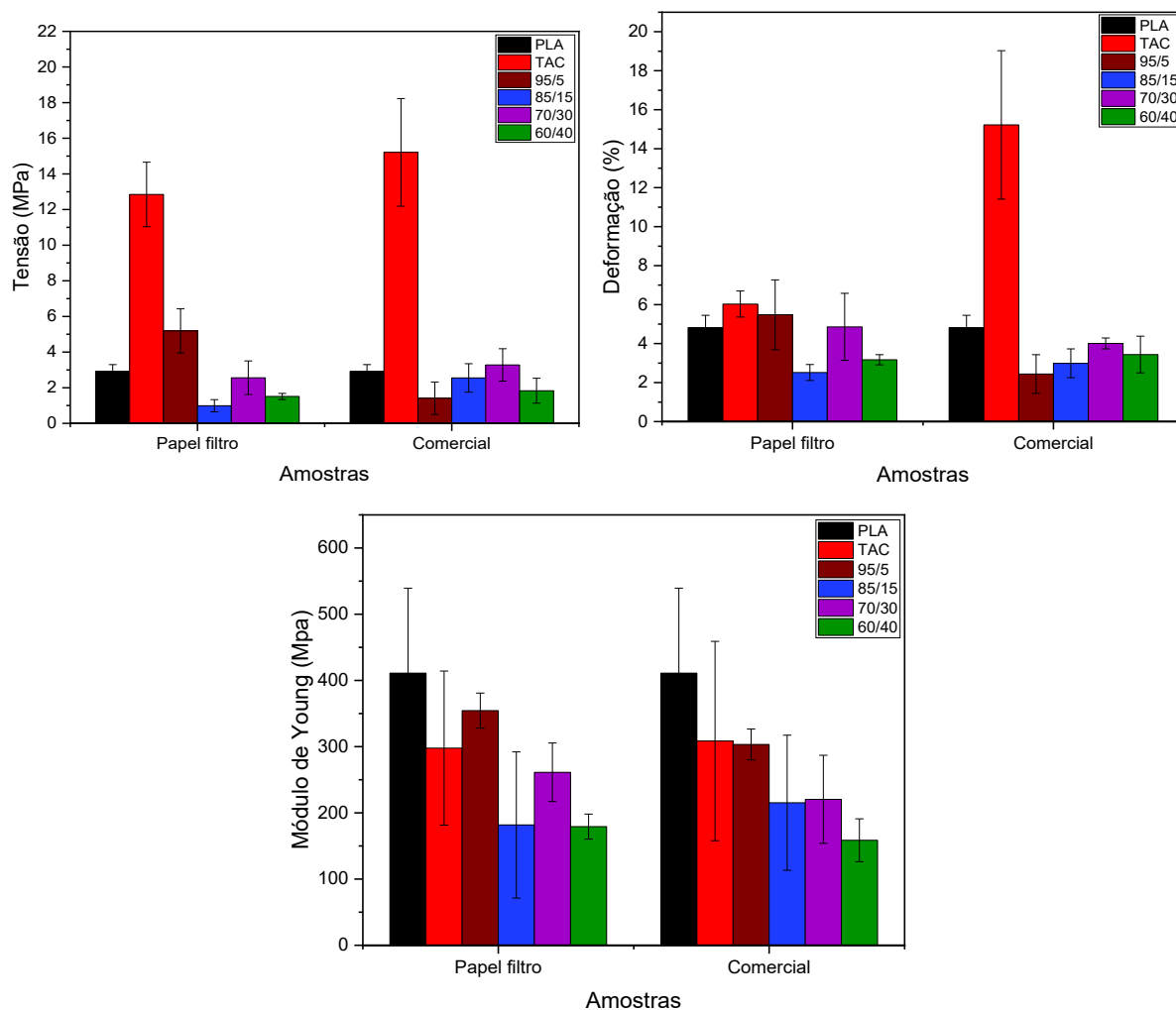
#### 5.2.4 Análise de Propriedade Mecânica

A Tabela 10 apresenta os valores de tensão na força máxima, deformação na ruptura e módulo de Young (ou módulo de elasticidade longitudinal) para as blendas analisadas e a Figura 22 apresenta as representações gráficas.

Tabela 10: Resultados da análise de ensaio mecânico de tração (tensão/deformação) para as blendas compactas de PLA/TAC-PF e PLA/TAC-C em diferentes composições (%m/m)

Amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação Rupt (%)	Mód Young (MPa)
PLA	2,91 <sup>cde</sup> ± 0,39	4,82 <sup>bcd</sup> ± 0,63	411,06 <sup>a</sup> ± 128,24
TAC-PF	12,85 <sup>b</sup> ± 1,81	6,03 <sup>b</sup> ± 0,67	297,85 <sup>ab</sup> ± 116,33
PLA/TAC-PF 95/5	5,19 <sup>c</sup> ± 1,24	5,48 <sup>bc</sup> ± 1,79	354,39 <sup>a</sup> ± 26,54
PLA/TAC-PF 85/15	0,99 <sup>e</sup> ± 0,34	2,52 <sup>e</sup> ± 0,41	181,75 <sup>ab</sup> ± 110,43
PLA/TAC-PF 70/30	2,56 <sup>de</sup> ± 0,94	4,86 <sup>bcd</sup> ± 1,72	261,24 <sup>ab</sup> ± 44,20
PLA/TAC-PF 60/40	1,51 <sup>de</sup> ± 0,17	3,17 <sup>cde</sup> ± 0,26	179,22 <sup>b</sup> ± 18,95
TAC-C	15,21 <sup>a</sup> ± 3,02	15,22 <sup>a</sup> ± 3,81	308,43 <sup>ab</sup> ± 150,57
PLA/TAC-C 95/5	1,41 <sup>de</sup> ± 0,91	2,44 <sup>de</sup> ± 0,99	303,34 <sup>ab</sup> ± 23,30
PLA/TAC-C 85/15	2,55 <sup>de</sup> ± 0,80	2,99 <sup>de</sup> ± 0,74	215,17 <sup>ab</sup> ± 102,02
PLA/TAC-C 70/30	3,28 <sup>cd</sup> ± 0,91	4,01 <sup>bcd</sup> ± 0,28	220,44 <sup>ab</sup> ± 66,48
PLA/TAC-C 60/40	1,83 <sup>de</sup> ± 0,70	3,44 <sup>cde</sup> ± 0,94	158,62 <sup>ab</sup> ± 32,30

Figura 22: Resultados da análise de ensaio mecânico de tração, analisando os parâmetros de (a) tensão, (b) deformação e (c) módulo de Young (elasticidade) para as blendas compactas de PLA/TAC-PF e PLA/TAC-C em diferentes composições (%m/m)



A análise das propriedades mecânicas dos materiais indica que o PLA é o mais rígido entre as amostras testadas, apresentando um módulo de Young de 411,06 MPa, baixa deformação na ruptura (4,82%) e tensão na força máxima. O triacetato de celulose obtido de papel filtro (TAC-PF) apresenta módulo de Young de 297,85 MPa, deformação na ruptura de 6,03% e uma tensão na força máxima 4 vezes maior que o PLA, sugerindo que esse material é mais flexível em relação ao PLA, mas ainda mantém uma resistência significativa. O TAC comercial (TAC-C) apresentou maior flexibilidade entre os materiais puros, com uma tensão na força máxima 5x maior em relação ao PLA, deformação na ruptura de 15,22% e módulo de Young, estatisticamente similar ao TAC-PF, de 308,43 MPa.

As blendas produzidas evidenciaram uma tendência de redução da rigidez e aumento da flexibilidade conforme a concentração de TAC aumenta. Nas misturas com TAC-PF, o Módulo de Young diminui à medida que a porcentagem de TAC-PF foi aumentada, indo de 354,39 MPa na blenda 95-5 para 179,22 MPa na 60-40. Todavia, houve uma melhora na flexibilidade na blenda 70-30, com uma

deformação na ruptura de 4,86%. Além disso, nas blendas contendo TAC-C, a redução da rigidez foi maior, com o Módulo de Young caindo de 303,34 MPa em 95-5-C para 158,62 MPa em 60-40-C. Com isso, a blenda 70-30-C se destacou com a maior deformação (4,01%) e menor rigidez (220,44 MPa), indicando um bom equilíbrio entre flexibilidade e resistência mecânica com a mistura dos polímeros.

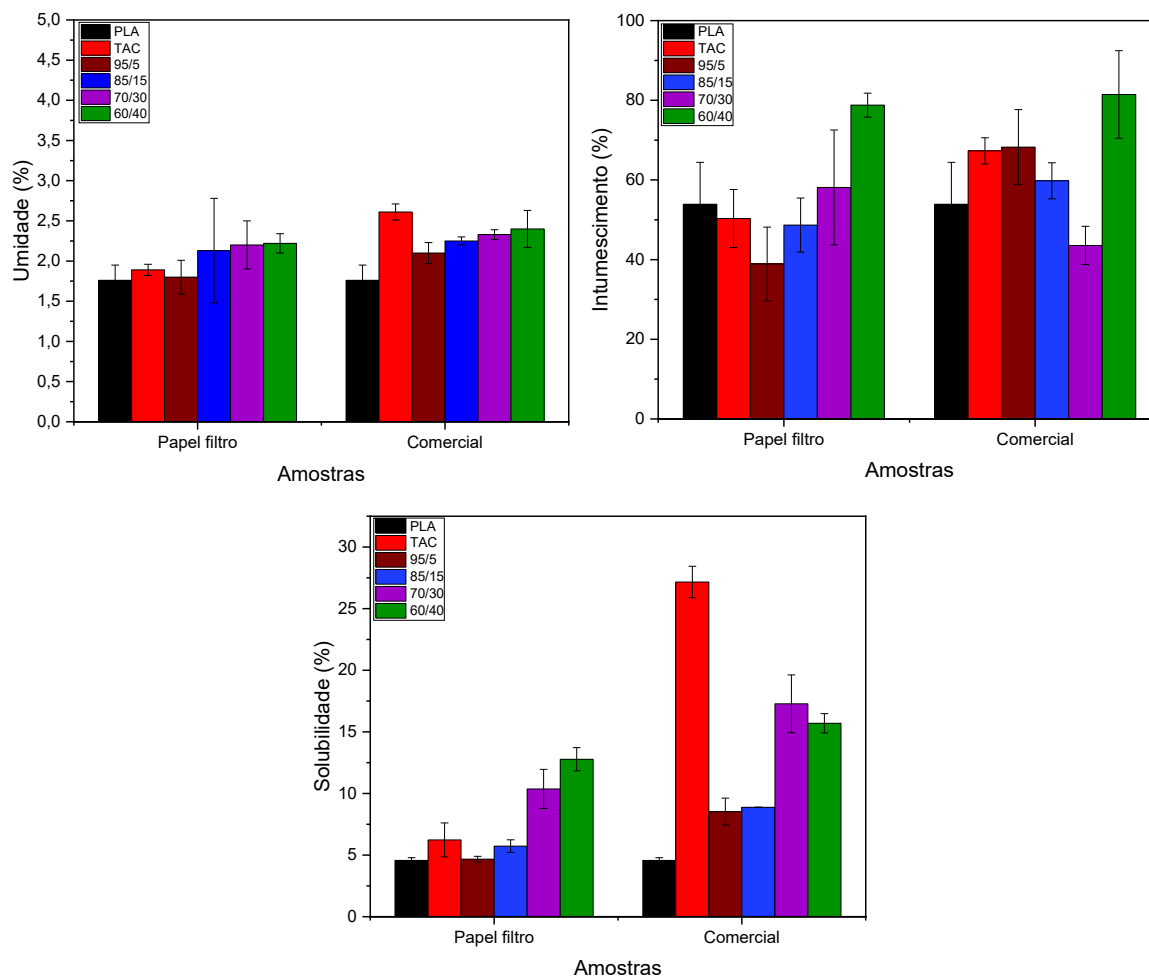
### 5.2.5 Análise de umidade, intumescimento e solubilidade em água

A Tabela 11 apresenta os valores da análise de umidade, intumescimento e solubilidade em água das blendas e suas representações gráficas estão dispostas na Figura 23.

Tabela 11: Resultados das análises de umidade, intumescimento e solubilidade das blendas compactas de PLA/TAC-PF e PLA/TAC-C em diferentes composições (%m/m)

Amostra	Umidade (%)	Intumescimento (%)	Solubilidade em água (%)
PLA	1,76 <sup>b</sup> ± 0,19	53,89 <sup>bcd</sup> ± 10,53	4,57 <sup>g</sup> ± 0,22
TAC-PF	1,89 <sup>ab</sup> ± 0,07	50,32 <sup>cd</sup> ± 7,28	6,23 <sup>fg</sup> ± 1,38
95/5-PF	1,8 <sup>ab</sup> ± 0,21	38,91 <sup>c</sup> ± 9,25	4,67 <sup>g</sup> ± 0,23
85/15-PF	2,13 <sup>ab</sup> ± 0,65	48,66 <sup>cd</sup> ± 6,79	5,73 <sup>fg</sup> ± 0,51
70/30-PF	2,20 <sup>ab</sup> ± 0,30	58,11 <sup>abcd</sup> ± 14,42	10,37 <sup>de</sup> ± 1,59
60/40-PF	2,22 <sup>ab</sup> ± 0,12	78,78 <sup>ab</sup> ± 3,02	12,78 <sup>cd</sup> ± 0,94
TAC-C	2,61 <sup>a</sup> ± 0,10	67,31 <sup>d</sup> ± 3,28	27,16 <sup>a</sup> ± 1,28
95/5-C	2,10 <sup>ab</sup> ± 0,13	68,24 <sup>abd</sup> ± 9,41	8,53 <sup>ef</sup> ± 1,09
85/15-C	2,25 <sup>ab</sup> ± 0,05	59,78 <sup>abcd</sup> ± 4,52	8,88 <sup>ef</sup> ± 0,02
70/30-C	2,33 <sup>ab</sup> ± 0,06	43,56 <sup>cd</sup> ± 4,80	17,28 <sup>b</sup> ± 2,34
60/40-C	2,40 <sup>a</sup> ± 0,23	81,45 <sup>a</sup> ± 11,00	15,70 <sup>bc</sup> ± 0,78

Figura 23: Resultados das análises de umidade (a), intumescimento (b) e solubilidade em água (c) das blendas compactas de PLA/TAC-PF e PLA/TAC-C em diferentes composições (%m/m)



O TAC-PF apresentou menor teor de umidade ( $1,89 \pm 0,07$ ) em comparação ao TAC-C ( $2,61 \pm 0,10$ ), o que está de acordo com seus respectivos graus de substituição. O TAC-PF possui GS de 2,88, mais próximo da substituição total, o que indica menor quantidade de grupos hidroxila livres e, portanto, menor afinidade com a água. Entretanto, o TAC-C, com GS de 2,32, contém mais grupos hidroxila disponíveis para interação com moléculas de água, justificando sua maior retenção aquosa.

O PLA puro apresentou umidade de  $1,76 \pm 0,19$ , valor consistente com sua natureza hidrofóbica. Além disso, seu valor de umidade foi inferior ao de todas as blendas, evidenciando que a adição de TAC, seja comercial ou laboratorial, contribui para o aumento da captação de água nos materiais.

As blendas com TAC-PF, apresentaram um perfil mais uniforme e com uma tendência a menores valores de umidade em comparação às blendas com TAC-C. As umidades foram de  $1,80 \pm 0,21$  para 95/5-PF,  $2,13 \pm 0,65$  para 85/15-PF,  $2,20 \pm 0,30$  para 70/30-PF e  $2,22 \pm 0,12$  para 60/40-PF. Apesar do leve aumento com a elevação da proporção de TAC-PF, os valores permanecem inferiores aos das

blendas equivalentes com TAC-C, assim, o resultado reforça o efeito do maior grau de substituição do TAC-PF na tendência de redução da afinidade por água e, conseqüentemente, na diminuição da umidade absorvida pelas blendas.

Todavia, entre as blendas com TAC-C observou-se um aumento progressivo na umidade com a alteração da concentração. A blenda 95/5-C apresentou teor de  $2,10 \pm 0,13$ , valor inferior aos encontrados em 85/15-C ( $2,25 \pm 0,05$ ), 70/30-C ( $2,33 \pm 0,06$ ) e 60/40-C ( $2,40 \pm 0,23$ ). Esse comportamento é coerente com a maior proporção de TAC-C, cuja estrutura menos acetilada favorece a interação com a água, devido às hidroxilas residuais que interagem por ligação de hidrogênio. Assim como evidenciado na análise de ângulo de contato, a adição crescente de TAC-C torna a matriz mais hidrofílica, permitindo maior interação com a água, especialmente nas proporções mais elevadas.

A análise de intumescimento demonstra a capacidade dos materiais de absorverem água aumentando assim o seu volume. É um parâmetro relevante para materiais de aplicação biomédica visto que afeta diretamente propriedades como biocompatibilidade, taxa de manipulação, capacidade de liberação controlada de fármacos e interação com tecidos e pode ser influenciada por fatores como grau de substituição (GS), cristalinidade e porosidade. Os triacetatos estudados apresentaram comportamentos distintos: o TAC-C (GS = 2,32) demonstrou maior intumescimento ( $67,31 \pm 3,28$ ) devido à maior quantidade de grupos hidroxila livres, que facilitam as interações com a água. Em contrapartida, o TAC-PF (GS = 2,88) exibiu menor intumescimento ( $50,32 \pm 7,28$ ), corroborando com a estrutura mais acetilada e menos hidrofílica, embora a porosidade de sua estrutura tenha contribuído para a absorção de líquidos. O PLA, mais hidrofóbico, apresentou menor intumescimento, atuando como matriz compatível para controle dessas propriedades nas blendas.

Nas misturas, o intumescimento varia de acordo com o tipo e a proporção do triacetato. Blendas com TAC-C apresentaram maior intumescimento em proporções crescentes, como em 60/40-C ( $81,45 \pm 11,00$ ), devido à predominância e maior contribuição do TAC-C nas propriedades da blenda. Já as blendas com TAC-PF mostraram valores mais moderados e consistentes, como em 95/5-PF ( $38,91 \pm 9,25$ ), refletindo a maior compatibilidade estrutural entre o PLA e o TAC-PF, que leva uma matriz mais compacta, organizada e menos propensa a inchar. Além disso, esses resultados são cruciais para o setor biomédico, permitindo ajustar a absorção de líquidos e as taxas de manipulação para aplicações como curativos, dispositivos

implantáveis e sistemas de liberação de fármacos, conforme a proporção e o tipo de TAC utilizado.

A solubilidade fornece informações sobre a estabilidade química, a interação com fluidos corporais e a manipulação do material. A análise demonstrou que o TAC-C, com menor grau de substituição ( $GS = 2,32$ ), possui alta solubilidade ( $27,16 \pm 1,28$ ), devido à maior presença de grupos hidroxila livres, que facilitam a interação com solventes polares. Por outro lado, o TAC-PF, com maior  $GS$  ( $2,88$ ), apresenta solubilidade significativamente menor ( $6,23 \pm 1,38$ ), evidenciando sua maior resistência química. Todavia, o PLA, por ser parcialmente hidrofóbico, mostrou baixa solubilidade ( $4,57 \pm 0,22$ ). Assim, os comportamentos dos materiais puros demonstram que os diferentes níveis de interação com líquidos, sendo o TAC-C mais suscetível e o TAC-PF mais resistente.

Entretanto, quando analisamos as blendas, é possível evidenciar que blendas com TAC-C apresentaram maior solubilidade, especialmente em proporções intermediárias, como em 70/30-C ( $17,28 \pm 2,34$ ), tornando-as adequadas para aplicações biomédicas. Em contrapartida, as blendas com TAC-PF exibiram solubilidade mais controlada, como em 70/30-PF ( $10,37 \pm 1,59$ ), sendo indicadas para dispositivos que requerem maior resistência em ambientes fisiológicos.

## 5.2.6 Análise da Miscibilidade das Blendas

### 5.2.6.1 Determinação da Miscibilidade das Blendas PLA/TAC por Parâmetros de Solubilidade e Flory–Huggins

A Tabela 12 apresenta os parâmetros termodinâmicos utilizados para a determinação teórica da miscibilidade entre o PLA e o TAC, considerando os parâmetros de solubilidade de Flory-Huggins e a Tabela 13 apresenta os valores encontrados para as frações volumétricas, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand e parâmetro de interação de Flory–Huggins.

Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos, de solubilidade de Hildebrand e propriedades físicas utilizados na avaliação teórica da miscibilidade das blendas de PLA/TAC-PF e PLA/TAC-C

Parâmetro	TAC-PF	TAC-C
Temperatura (T) K	298	
Constante dos gases (R) J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	8,314	
Densidade do PLA ( $\rho_{PLA}$ ) g·cm <sup>-3</sup>	1,25	
Densidade do TAC ( $\rho_{TAC}$ ) g·cm <sup>-3</sup>	1,29	
Solubilidade Hildebrand PLA ( $\delta_{PLA}$ ) MPa <sup>1/2</sup>	19,5	
Volume molar da unidade repetitiva PLA ( $M_o$ ) g·mol <sup>-1</sup>	72,06	
Volume molar de referência PLA cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	57,7	
Solubilidade Hildebrand TAC ( $\delta_{PLA}$ ) MPa <sup>1/2</sup>	21,8	24,14
Diferença de solubilidade ( $\Delta\delta$ ) MPa <sup>1/2</sup>	2,30	4,64
Parâmetro Flory–Huggins ( $\chi$ )	0,123	0,502

Fonte: BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999.

Tabela 13: Frações volumétricas, parâmetros de solubilidade de Hildebrand e parâmetro de interação de Flory–Huggins ( $\chi$ ) das blendas PLA/TAC-PF e PLA/TAC-C

Composição (PLA/TAC-PF, % m/m)	$\phi_{PLA}$	$\phi_{TAC}$	$\delta_{mix}$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\Delta\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\chi$ (298 K)
95/5- PF	0,9515	0,0485	19,61	2,30	0,123
85/15- PF	0,8540	0,1460	19,84	2,30	0,123
70/30- PF	0,7066	0,2934	20,17	2,30	0,123
60/40- PF	0,6075	0,3925	20,40	2,30	0,123
95/5- C	0,9515	0,0485	19,73	4,64	0,502
85/15- C	0,8540	0,1460	20,18	4,64	0,502
70/30- C	0,7066	0,2934	20,86	4,64	0,502
60/40- C	0,6075	0,3925	21,32	4,64	0,502

A miscibilidade das blendas PLA/TAC foi avaliada por meio da estimativa do parâmetro de interação de Flory–Huggins ( $\chi$ ), empregando a aproximação baseada nos parâmetros de solubilidade de Hildebrand, conforme equações 2, 3 e 4 (página 33 e 34). Inicialmente, as composições contendo TAC-PF foram analisadas considerando um valor médio de parâmetro de solubilidade do triacetato de celulose ( $\delta = 21,8$  MPa<sup>1/2</sup>- BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999), o que resultou em valores constantes de  $\chi \approx 0,123$  para todas as proporções avaliadas (95/5, 85/15, 70/30 e 60/40). Além disso, o parâmetro de solubilidade da mistura ( $\delta_{mix}$ ) apresentou aumento progressivo em detrimento do aumento de TAC-PF na mistura, enquanto o valor de  $\chi$  permaneceu inalterado por depender exclusivamente

da diferença entre os parâmetros de solubilidade dos polímeros puros.

Em termos termodinâmicos, embora o valor de  $\chi$  obtido para as blendas PLA/TAC-PF seja relativamente baixo, ele é significativamente superior ao valor crítico de Flory–Huggins ( $\chi_{crit}$ ) esperado para sistemas poliméricos de alta massa molar, geralmente na ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$ . Deste modo, podemos inferir que a miscibilidade molecular completa não é favorecida, sendo mais provável a formação de sistemas imiscíveis com separação de fases.

Para analisar as blendas compostas por PLA e TAC-C, os cálculos foram refinados considerando as características específicas do TAC-C, em especial seu menor grau de substituição ( $GS = 2,32$ ), o que resulta em maior polaridade e, conseqüentemente, em um parâmetro de solubilidade mais elevado ( $\delta = 24,14 \text{ MPa}^{1/2}$  BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999). Nesse caso, observou-se um aumento expressivo da diferença de solubilidade em relação ao PLA ( $\Delta\delta = 4,64 \text{ MPa}^{1/2}$ ), refletindo em maior valor do parâmetro de interação ( $\chi \approx 0,502$ ) para todas as composições avaliadas. Esses valores, por sua vez, indicam interações ainda mais desfavoráveis e reforçam a previsão de imiscibilidade termodinâmica para o sistema PLA/TAC-C, independentemente da fração mássica utilizada.

Diante do exposto, a análise teórica da miscibilidade, baseada no modelo de Flory–Huggins, indica que as blendas PLA/TAC apresentam tendência geral à separação de fases em todas as composições avaliadas. Os valores positivos e significativamente superiores ao parâmetro crítico de Flory–Huggins, obtidos para ambos os tipos de triacetato de celulose, evidenciam que a miscibilidade molecular completa não é termodinamicamente favorecida, o que resulta em sistemas imiscíveis.

#### 5.2.7 Determinação da miscibilidade por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para investigar o comportamento térmico das blendas PLA/TAC e avaliar a miscibilidade entre os componentes, foram analisadas as transições térmicas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As curvas de aquecimento permitiram a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), bem como a análise dos eventos de cristalização e fusão das amostras, como apresentadas na Figura 24 e na Tabela 14.

Figura 24: Análise do comportamento térmico e transições térmicas das blendas PLA/TAC para avaliação da miscibilidade

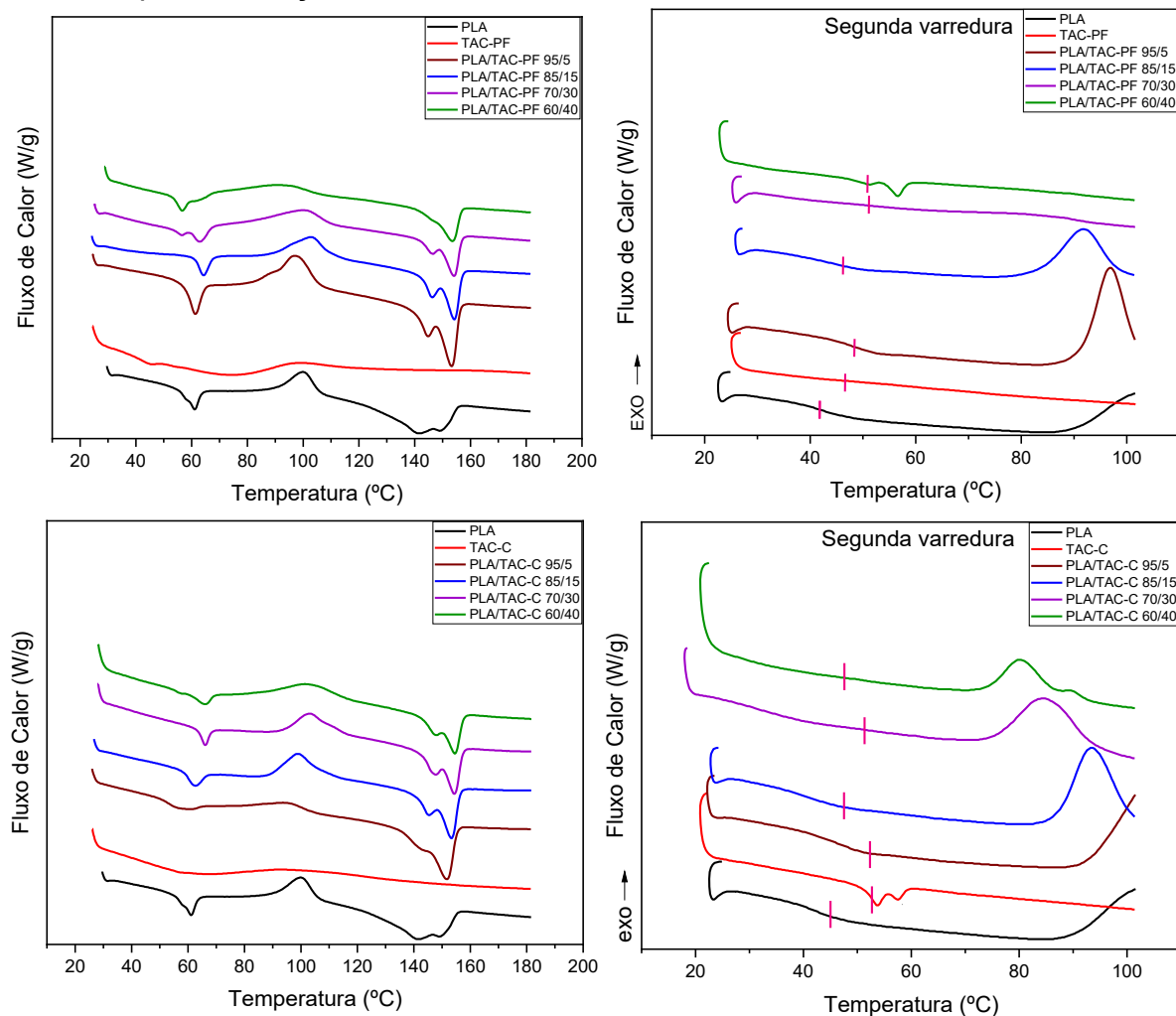


Tabela 14: Parâmetros térmicos ( $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_m$ ) das amostras de PLA, TAC e das blendas PLA/TAC obtidos por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Amostra	Temperatura de transição vítrea $-T_g$ (°C)	Temperatura de Cristalização (°C)	Temperatura de Fusão (°C)	Temperatura de Fusão (°C)
PLA	45,07	99,8	141,43	150,0
TAC-PF	47,66	75,62	100,10	-
PLA/TAC-PF 95/5	48,08	96,81	145,2	153,56
PLA/TAC-PF 85/15	46,43	102,87	146,24	154,56
PLA/TAC-PF 70/30	51,15	100,10	146,24	154,29
PLA/TAC-PF 60/40	50,64	91,52	146,24	153,56
TAC-C	54,66	93,52	-	-
PLA/TAC-C 95/5	52,25	95,29	142,42	452,04
PLA/TAC-C 85/15	47,61	98,58	145,20	153,56
PLA/TAC-C 70/30	51,79	102,61	147,49	154,29
PLA/TAC-C 60/40	47,41	101,36	147,75	154,29

O comportamento térmico das amostras também foi analisado por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), técnica que permitiu identificar com precisão as principais transições térmicas associadas ao PLA, ao TAC (comercial e obtido de papel filtro) e às respectivas blendas. Além disso, os dados referentes à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização a frio ( $T_c$ ) e fusão ( $T_m$ ) possibilitam compreender a mobilidade segmentar, a cristalinidade e as interações intermoleculares presentes no sistema.

O PLA puro apresentou  $T_g$  em torno de 45,07 °C, valor condizente com seu caráter semicristalino e representativo da transição entre o estado vítreo (em que a mobilidade segmentar é restrita) e o estado borrachoso. O TAC-PF apresentou  $T_g$  ligeiramente superior (47,66 °C), enquanto o TAC-C exibiu  $T_g$  ainda mais elevada (54,66 °C), o que pode estar associado às diferenças estruturais entre os materiais, como grau de acetilação, presença de grupos hidroxila residuais e organização das cadeias poliméricas, visto que o GS influencia diretamente a mobilidade segmentar e justifica temperaturas de transição vítrea distintas para os polímeros puros.

Nas blendas, observou-se apenas um evento de  $T_g$ , com valores distribuídos entre 46 e 52 °C. Todavia, os valores não são intermediários, permanecendo próximo ao PLA ou ao TAC a depender da composição. Desse modo, a ausência de uma  $T_g$  intermediária bem definida, conforme previsto pelos modelos de Fox ou Gordon–Taylor, aliada ao comportamento irregular das  $T_g$  das blendas, indica imiscibilidade entre as fases dos polímeros. O deslocamento moderado dos valores reflete interações intermoleculares limitadas, capazes de modificar, mas não suprimir, a imiscibilidade das cadeias nas condições do processamento.

A cristalização ( $T_c$ ) também apresentou variações relevantes. O PLA cristalizou em torno de 99,8 °C, fenômeno característico de materiais semicristalinos preparados por evaporação de solvente, nos quais a cristalização não ocorre de forma plena durante o processamento. As blendas contendo TAC-PF apresentaram  $T_c$  reduzida (na faixa de 91,52 a 102,87 °C), o que indica que esse material, devido ao maior grau de acetilação (2,88) e, conseqüentemente, maior caráter hidrofóbico e menor número de grupos polares disponíveis, tende a interferir menos nas interações PLA–TAC e não restringe de maneira significativa a mobilidade segmentar do PLA, permitindo que a reorganização cristalina ocorra em temperaturas mais baixas. Em contraste, as blendas com TAC-C exibiram  $T_c$  mais elevadas e próximas ao valor do PLA puro (93,52 a 102,61 °C), comportamento associado ao menor grau de acetilação

do TAC-C (2,32), que resulta em maior presença de grupos hidroxila residuais, aumento da polaridade e maior capacidade de interação intermolecular com o PLA, restringindo o rearranjo das cadeias e deslocando a cristalização a frio para temperaturas superiores.

Os eventos de fusão ( $T_m$ ) mantiveram o comportamento característico do PLA, apresentando dois picos endotérmicos entre 141,43 e 154,56 °C. Essa duplicidade, descrita na literatura, está relacionada à fusão inicial de cristalitos menos estáveis seguida da fusão de cristalitos reorganizados durante o aquecimento. Além disso, vale destacar que as blendas preservaram essa característica, indicando que o PLA mantém sua estrutura semicristalina mesmo na presença de TAC. Contudo, deslocamentos e alargamentos de picos foram observados: nas blendas com TAC-PF, os picos de fusão tendem a ocorrer em temperaturas ligeiramente superiores, sugerindo cristalitos mais estáveis; nas blendas com TAC-C, o segundo pico de fusão aparece ligeiramente reduzido, refletindo cristalitos de menor perfeição, evidenciando maior interferência do TAC comercial na organização lamelar do PLA.

A comparação entre a primeira e a segunda varredura reforça essas interpretações, pois, a primeira varredura contém efeitos vinculados à história térmica, como remoção de umidade no TAC-PF, recristalização mais intensa e fusão de cristalitos heterogêneos. Todavia, a segunda varredura elimina esses efeitos, permitindo observar as propriedades intrínsecas do material após relaxamento completo, resultando em  $T_g$  mais definida e  $T_c/T_m$  mais consistentes.

De modo geral, percebe-se que os resultados de DSC indicam que as blendas PLA/TAC não apresentam o comportamento típico de sistemas miscíveis, preservam a semicristalinidade do PLA e apresentam alterações nas transições térmicas conforme o tipo e a proporção de TAC utilizado.

#### 5.2.8 Determinação da miscibilidade por viscosimetria

A miscibilidade das blendas PLA/TAC em solução diluída foi avaliada por viscosimetria capilar, utilizando o modelo de Huggins e o parâmetro de interação  $\mu$ , conforme proposto na literatura para sistemas poliméricos binários, utilizando as equações 10, 11, 12, 13 e 14 (página 43). A Tabela 15 apresenta os valores teóricos e experimentais dos parâmetros de miscibilidade para as blendas de PLA/TAC-PF e

## PLA/TAC-C.

Tabela 15: Parâmetros viscosimétricos e de interação teóricos e experimentais obtidos por viscosimetria em solução diluída para a avaliação da miscibilidade das blendas PLA/TAC

Amostra	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	[ $\eta$ ] <sub>exp</sub>	[ $\eta$ ] <sub>teo</sub>	b <sub>exp</sub>	b <sub>teo</sub> (c)	$\Delta B$	$\mu$	Interpretação
PLA	-	-	0,292	-	0,350	-	-	-	-
TAC-PF	-	-	0,023	-	0,715	-	-	-	-
TAC-C	-	-	0,475	-	1,775	-	-	-	-
95/5-PF	0.95	0.05	0.051	0.279	0.239	0.368	-1.361	-18.80	Imiscível
85/15-PF	0.85	0.15	0.016	0.252	0.296	0.405	-0.426	-5.89	Imiscível
70/30-PF	0.70	0.30	0.051	0.211	0.306	0.459	-0.365	-5.05	Imiscível
60/40-PF	0.60	0.40	0.169	0.184	0.229	0.496	-0.556	-7.69	Imiscível
95/5-C	0.95	0.05	0.244	0.301	0.103	0.421	-3.346	-99.91	Imiscível
85/15-C	0.85	0.15	0.314	0.319	0.118	0.564	-1.748	-52.20	Imiscível
70/30-C	0.70	0.30	0.386	0.347	0.286	0.777	-1.171	-34.98	Imiscível
60/40-C	0.6	0.4	0.32	0.365	0.503	0.92	-0.869	-25.94	Imiscível

A partir dos valores experimentais de viscosidade reduzida plotados em função da concentração, foram obtidos os parâmetros intrínsecos [ $\eta$ ] e os coeficientes de Huggins (b<sub>exp</sub>) para os polímeros puros e para cada uma das composições estudadas. Os valores de [ $\eta$ ] dos materiais puros diferiram significativamente entre si, pois o PLA apresentou [ $\eta$ ] de 0,292 dL·g<sup>-1</sup>, TAC-PF apenas 0,023 dL·g<sup>-1</sup>, enquanto TAC-C apresentou valor superior (0,475 dL·g<sup>-1</sup>), refletindo diferenças na rigidez das cadeias, massa molar e conformação em solução.

Para as blendas PLA/TAC-PF, observou-se que os valores experimentais de viscosidade intrínseca ([ $\eta$ ]<sub>exp</sub>) foram substancialmente inferiores aos valores teóricos calculados pela regra aditiva ([ $\eta$ ]<sub>teo</sub>), indicando forte desvio negativo da idealidade. Além disso, as composições 95/5-PF, 85/15-PF e 70/30-PF apresentaram reduções superiores a 70%, enquanto apenas a blenda 60/40-PF mostrou um desvio moderado ( $\approx -8,5\%$ ). Esses resultados sugerem que a presença crescente de TAC-PF diminui a viscosidade do sistema, possivelmente em razão da baixa massa molar do TAC-PF e da limitada interação entre as cadeias. Ademais, a análise dos parâmetros de interação confirma essa tendência: em todas as composições PLA/TAC-PF, os valores de  $\mu$  foram negativos, o que, segundo o critério de Chee, caracteriza sistemas imiscíveis ou com baixa compatibilidade em solução.

As blendas PLA/TAC-C apresentaram comportamento semelhante. Embora as composições 85/15-C e 70/30-C exibam valores de [ $\eta$ ]<sub>exp</sub> relativamente próximos aos teóricos (desvios de  $-1,6\%$  e  $+11,3\%$ , respectivamente), os parâmetros

$\mu$  também foram negativos para todas as composições, reforçando a interpretação de que as misturas PLA/TAC-C também são predominantemente imiscíveis em solução. Entretanto, podemos destacar que a proximidade entre  $[\eta]_{\text{exp}}$  e  $[\eta]_{\text{teo}}$  nessas composições indica que a redução da viscosidade tem menor intensidade comparada às blendas com TAC-PF, possivelmente devido à maior massa molar e rigidez do TAC-C, que limita a compactação das cadeias em solução.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA POROSAS

Dentre as amostras analisadas, a blenda PLA/TAC-C 70/30 (% m/m) se destacou por apresentar um equilíbrio satisfatório entre resistência mecânica, flexibilidade, comportamento hidrofílico e morfologia superficial contínua. A análise de MEV revelou que, apesar da imiscibilidade entre as fases, a dispersão do TAC-C na matriz de PLA foi homogênea e bem distribuída, com evidências de migração da fase mais hidrofílica para a superfície, comportamento corroborado pela redução do ângulo de contato. Além disso, a amostra apresentou índices intermediários de umidade, intumescimento e solubilidade, favorecendo sua aplicação em materiais biomédicos que exigem certa absorção de fluidos, porém com integridade estrutural preservada.

Diante do exposto, a blenda PLA/TAC-C 70/30 foi selecionada como a formulação mais promissora para produção de materiais porosos.

#### 5.3.1 Difração de Raio X e Microscopia Eletrônica de Varredura do $\text{CaCO}_3$

A Figura 25 apresenta o difratograma de DRX do  $\text{CaCO}_3$  produzido e utilizado como agente porogênico da blenda de PLA/TAC 70/30 (%m/m). As micrografias de MEV está apresentada na Figura 26.

Figura 25: Difratograma DRX do sal  $\text{CaCO}_3$  obtido método de precipitação via dupla troca iônica adaptado de Volodkin et. al. (2004)

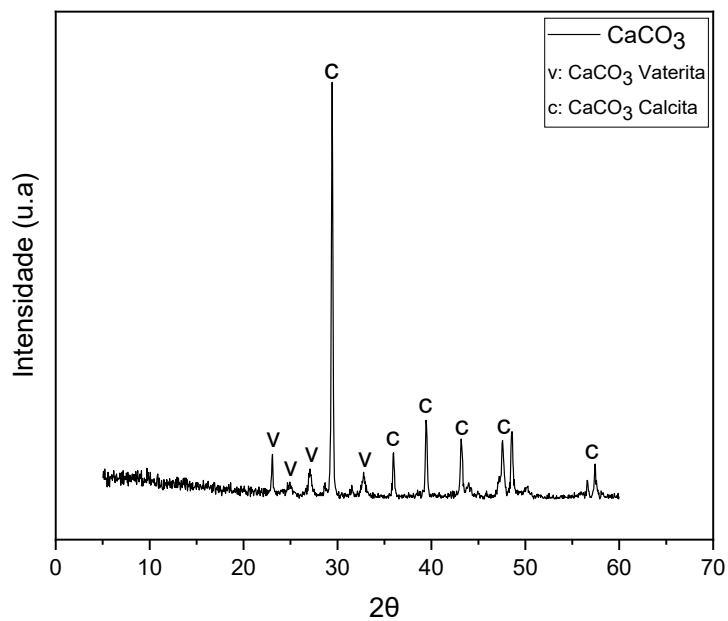
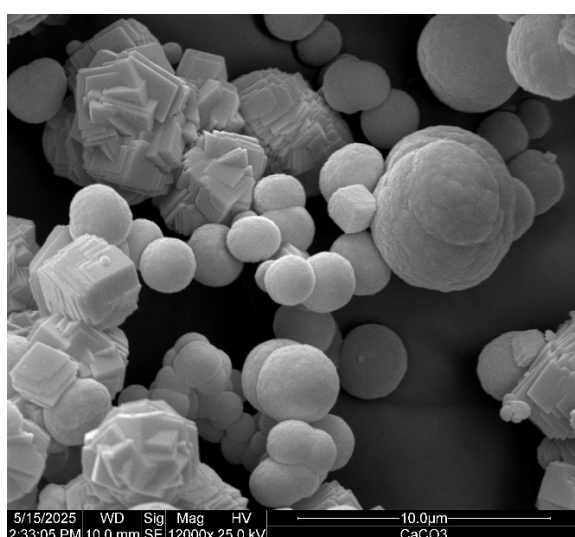
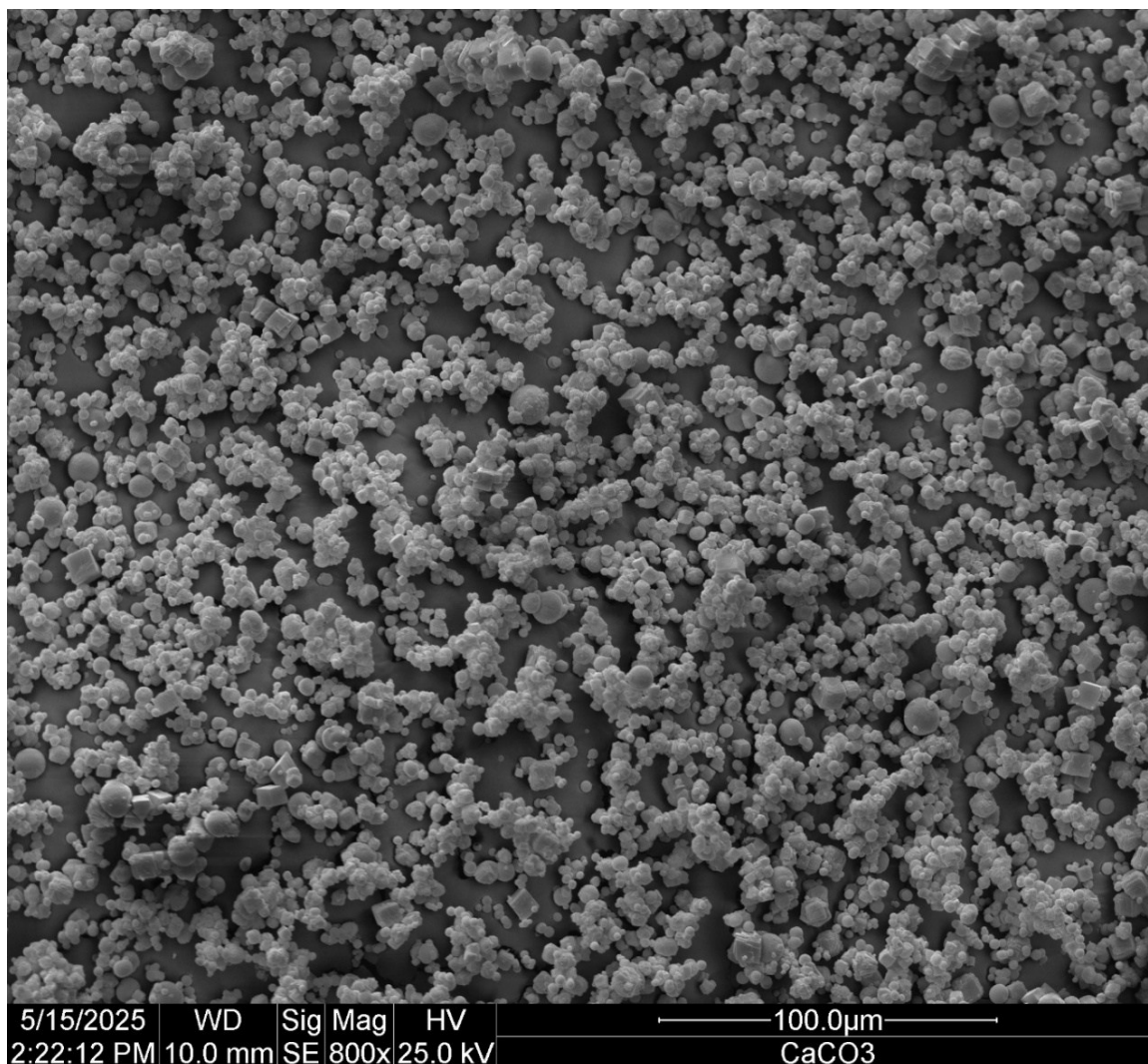


Figura 26: imagens de MEV do CaCO<sub>3</sub> com aumento de 800x, 1200x e 2400x, respectivamente.



O difratograma de raios X do CaCO<sub>3</sub> evidencia a presença de duas fases cristalinas, calcita e vaterita, confirmando que o sal empregado não é monofásico. A calcita é identificada pelo pico mais intenso em  $2\theta \approx 29,38^\circ$ , atribuído

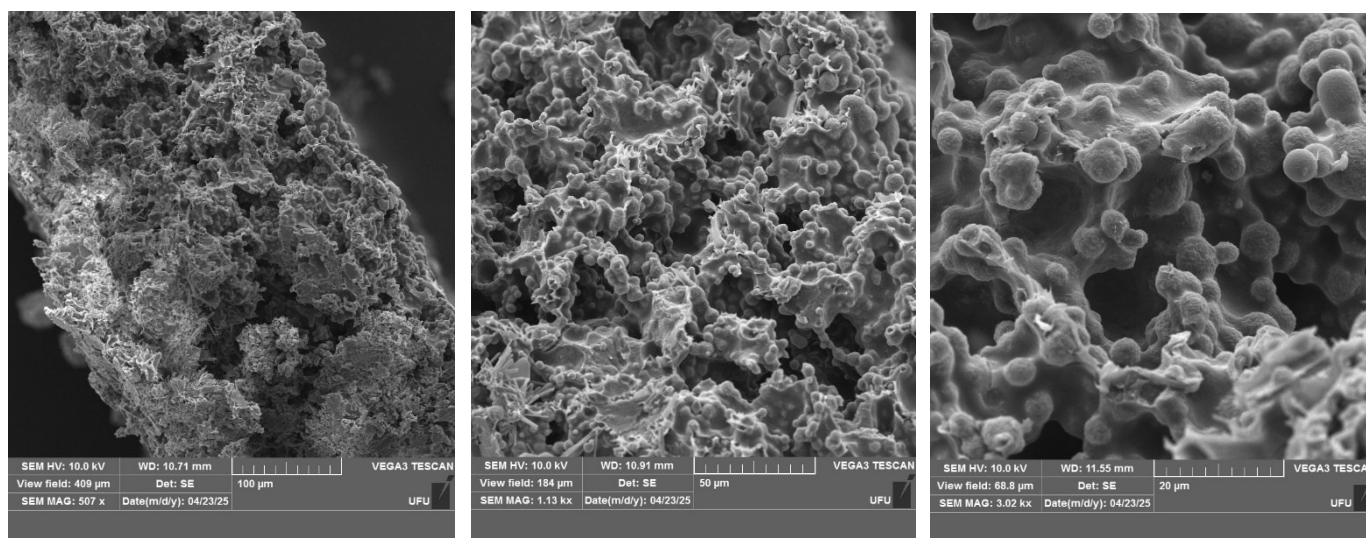
ao plano cristalino (104), acompanhado por reflexões adicionais em  $2\theta \approx 35,97^\circ$  (110),  $39,50^\circ$  (113),  $43,12^\circ$  (202),  $47,68^\circ$  (018),  $48,61^\circ$  (116) e  $57,34^\circ$  (122), que são típicas desse polimorfo. Em paralelo, a vaterita é confirmada pela ocorrência de picos característicos em  $2\theta \approx 22,9^\circ$  (102),  $25,0^\circ$  (110),  $27,14^\circ$  (112) e  $33,00^\circ$  (114/300), compatíveis com reflexões atribuídas a essa fase metastável. Assim, o conjunto de picos e suas intensidades relativas sustentam um cenário de mistura calcita/vaterita, o que é consistente com o comportamento de  $\text{CaCO}_3$  obtido sob condições que favorecem nucleação rápida e presença de fases metaestáveis.

As micrografias de MEV, presentes na Figura 25, corroboram com o resultado do DRX, visto que se observa uma quantidade significativa de partículas esféricas atribuídas à vaterita, coexistindo com partículas de morfologia rômica, típicas da calcita. Além disso, em materiais destinados a regeneração óssea, a presença de vaterita é particularmente relevante, pois, essa fase metaestável apresenta maior tendência à dissolução comparada à calcita, o que favorece a liberação de  $\text{Ca}^{2+}$ , criando sítios ativos para nucleação e crescimento de fosfatos de cálcio (como apatita) em meios fisiológicos. Ademais, vale ressaltar que a morfologia esférica contribui no processo *salt-leaching* para a obtenção de microporos beneficiando a adesão celular e migração de fluidos e gases.

### 5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura das blendas porosas

A Figura 27 apresenta as imagens de MEV da amostra porosa na composição PLA/TAC-C 70/30 (%m/m), em corte transversal criogênico, com aumento de 500K, 1000k e 3000k, respectivamente.

Figura 27: Imagens de MEV da amostra porosa de PLA/TAC-C 70/30 (%m/m) em corte transversal com aumento de 500K, 1000k e 3000k, respectivamente.



As micrografias de MEV da blenda porosa PLA/TAC-C 70/30 (% m/m) revelam uma estrutura heterogênea, composta por regiões densas intercaladas com áreas porosas formadas pelo processo de *salt-leaching*. No aumento de 500k, observa-se a presença de partículas com aspecto cristalino distribuídas ao longo da matriz, compatíveis com resíduos de carbonato de cálcio propositalmente mantidos, uma vez que esse material atua como precursor para a futura nucleação e crescimento de hidroxiapatita nos ensaios *in vitro*. Além disso, permanência dessas partículas altera a distribuição dos vazios e contribui para obstruções locais, resultando em poros irregulares e em zonas de compactação polimérica ao redor dos aglomerados de  $\text{CaCO}_3$ .

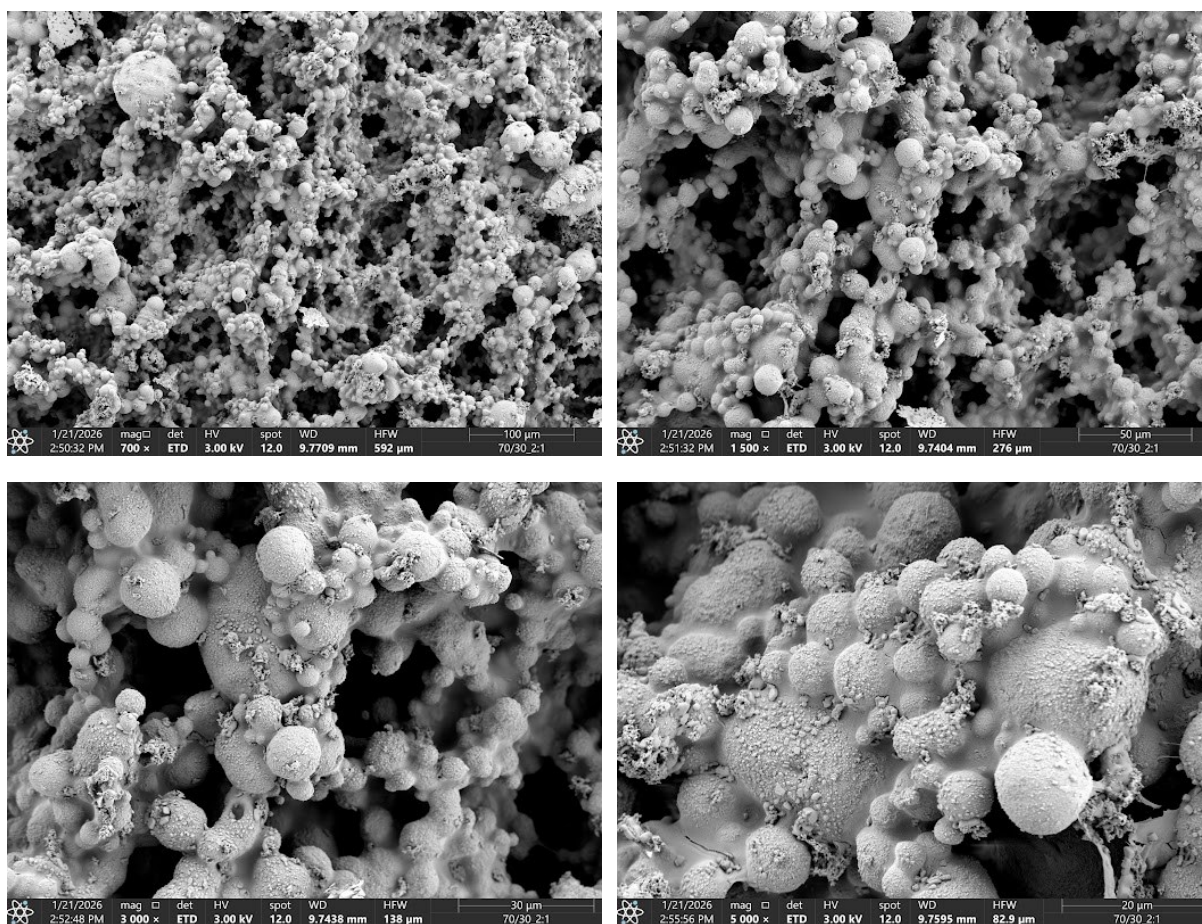
Em maiores ampliações, a matriz evidencia poros de tamanhos variados, paredes colapsadas e superfícies com textura nodular. Ademais, a morfologia rugosa das paredes porosas apresenta aglomerados esféricos compatíveis com superfícies de TAC-C com de sal aderido. Entretanto, pode-se observar que os poros formados são interconectados, mas apresentam interrupções e preenchimentos parciais.

### 5.3.3 Crescimento de Hidroxiapatita *in vitro* em Meio Simulado de Plasma Corporal

As micrografias de MEV da amostra PLA/TAC-C 70/30 (%m/m) que

foi submetida ao teste de crescimento de hidroxiapatita *in vitro* por meio da imersão em fluido corporal simulado (SBF) no período de 7 dias, na temperatura de 37°C, estão dispostas na Figura 28, com ampliação de 700x, 1500x, 3000x e 5000x, respectivamente.

Figura 28: Imagens de MEV da amostra porosa de PLA/TAC-C 70/30 (%m/m) após ensaio de crescimento de hidroxiapatita *in vitro* em fluido corporal simulado (SBP) por 7 dias.



A Figura 28 evidencia a presença de estruturas granulares e aglomerados esféricos distribuídos ao longo da superfície e dos poros da blenda, com organização em aglomerados coalescidos, característica típica do crescimento de fosfatos de cálcio do tipo hidroxiapatita em condições *in vitro*. A comparação entre as superfícies antes e após o ensaio evidencia um aumento expressivo da rugosidade e a formação de uma nova fase inorgânica, confirmando que a superfície originalmente polimérica passou a atuar como substrato ativo para a nucleação mineral, comportamento amplamente reportado na literatura como um indicativo de bioatividade, uma vez que a formação de hidroxiapatita em SBF é resultante da

interação entre a superfície do material e os íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) presentes no meio.

O mecanismo de formação dessas estruturas está associado à nucleação heterogênea promovida pela superfície do material, que atua como sítio ligante preferencial para a adsorção de íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Ademais, o aumento local de cálcio favorece a incorporação de íons fosfato, levando à precipitação de fosfatos de cálcio amorfos, os quais evoluem, ao longo do tempo de imersão, para fases mais organizadas e termodinamicamente estáveis, como a hidroxiapatita carbonatada. A transição de uma superfície polimérica contínua para uma superfície recoberta por aglomerados minerais confirma a capacidade do material de induzir a formação de uma camada bioativa. Embora o ensaio em SBF não substitua avaliações biológicas *in vivo*, a formação de hidroxiapatita é amplamente reconhecida como um indicativo de potencial bioativo, reforçando a adequação desse material para aplicações em scaffolds destinados à engenharia de tecidos ósseos.

## 6 CONCLUSÃO

A caracterização química, estrutural, térmica, morfológica, superficial e mecânica dos materiais desenvolvidos permitiu uma compreensão aprofundada do comportamento das blendas de PLA, TAC-PF e TAC-C. A modificação química da celulose mostrou-se eficiente, resultando em um triacetato com elevado grau de substituição ( $GS = 2,88$ ), conforme evidenciado pelas análises de FTIR e DRX. Entretanto, os resultados de viscosimetria indicaram que o TAC-PF apresentou menor massa molar viscosimétrica e menor viscosidade intrínseca quando comparado ao TAC-C, sugerindo a ocorrência de degradação química parcial das cadeias poliméricas durante o processo de acetilação, o que impactou diretamente a miscibilidade com PLA e o desempenho global das blendas, limitando aplicações que exijam maior estabilidade mecânica e estrutural.

A análise teórica da miscibilidade, baseada no modelo de Flory–Huggins, indicou que todas as blendas PLA/TAC apresentam tendência à imiscibilidade e à separação de fases, resultado coerente com as diferenças de polaridade e estrutura molecular entre os componentes. Ademais, os dados teóricos foram corroborados pelas análises térmicas e morfológicas, pois as curvas de DSC evidenciaram valores de temperatura de transição vítrea próximas aos polímeros puros, entretanto sem deslocamentos significativos que indicassem miscibilidade, enquanto os ensaios de TGA demonstraram que a incorporação do TAC não comprometeu a estabilidade térmica global das blendas, mantendo valores de  $T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{max}}$  compatíveis com materiais destinados a aplicações biomédicas.

Dentre as formulações avaliadas, a blenda PLA/TAC-C 70/30 (% m/m) destacou-se por apresentar o melhor equilíbrio entre propriedades mecânicas, comportamento térmico, características superficiais e morfologia. A análise de MEV revelou que, apesar da imiscibilidade entre as fases, a dispersão do TAC-C na matriz de PLA foi homogênea e bem distribuída, com evidências de migração da fase mais hidrofílica para a superfície, comportamento corroborado pela redução do ângulo de contato, indicando aumento da molhabilidade superficial, fator relevante para aplicações biomédicas. Além disso, a amostra apresentou valores intermediários de umidade, intumescimento e solubilidade, características desejáveis para materiais que necessitam interagir com fluidos biológicos sem perda significativa de integridade estrutural.

De forma complementar, o ensaio de crescimento de hidroxiapatita *in vitro* em fluido corporal simulado (SBF) evidenciou a bioatividade da blenda PLA/TAC-C 70/30 (%m/m). As micrografias obtidas após o ensaio mostraram a formação de depósitos minerais compatíveis com hidroxiapatita, ausentes na amostra porosa antes da imersão, indicando que a composição química e a morfologia superficial do material favoreceram a nucleação e o crescimento de uma nova fase mineral. Diante do exposto, o presente trabalho demonstra que, mesmo em sistemas imiscíveis, a combinação entre composição adequada, controle morfológico e arquitetura porosa pode resultar em blendas PLA/TAC com desempenho funcional e potencial bioativo para aplicações em regeneração óssea.

## REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri: Manole, 2006.
- ALMEIDA, L. J. de. **Propriedades mecânicas e térmicas de blenda de poliamida 6/rejeitos de ionômero Surlyn®**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2019.
- ALTAYAN, M. M.; AL DAROUICH, T. Toward reducing the food packaging waste impact: a study on the effect of starch type and PE type in thermoplastic starch–polyethylene blends. **Chemical Papers**, Bratislava, v. 76, p. 2447–2457, 2022.
- AMARAL, H. R.; CIPRIANO, D. F.; SANTOS, M. S.; SCHETTINO JR., M. A.; FERRETI, J. V. T.; MEIRELLES, C. S.; PEREIRA, V. S.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; FREITAS, J. C. C. Production of high-purity cellulose, cellulose acetate and cellulose–silica composite from babassu coconut shells. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 210, p. 127–134, 2019.
- ARAÚJO, J. P.; AGRAWAL, P. A.; MÉLO, T. J. A. Blendas PLA/PEgAA: avaliação da reatividade entre os polímeros e da concentração de PEgAA nas propriedades e na morfologia. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 10, n. 3, p. 118–127, 2015.
- ASADI, N.; DEL BAKHSHAYESH, A. R.; DAVARAN, S.; AKBARZADEH, A. Common biocompatible polymeric materials for tissue engineering and regenerative medicine. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v. 242, p. 122528, 2020.
- AURAS, R.; LIM, L.; SELKE, S. E. M.; TJUDI, H. **Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.
- AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 56, p. 111–122, 2004.
- BABAIE, E.; BHADURI, S. B. Fabrication aspects of porous biomaterials in orthopedic applications: a review. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, Washington, v. 4, n. 1, p. 1–39, 2018.
- BARBANTI, S. H. et al. Polímeros bioreabsorvíveis na engenharia de tecidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 1, p. 13–21, 2005.
- BASF. **Ecovio®: biodegradable polymer for compostable plastics**. Ludwigshafen: BASF SE, 2020.

BERNARDO, M. P.; PASCHOALIN, R. T.; SANTOS, D. M. D.; BILATTO, S.; FARINAS, C. S.; CORREA, D. S.; MATTOSO, L. H. C. Processamento e aplicação de biomateriais poliméricos: avanços recentes e perspectivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 44, p. 1311–1327, 2021.

BIOMATERIALES. **Biomateriales**. Madrid: Sociedad Española de Biomateriales, 2005.

BORGES, M. F. **Desenvolvimento de membranas de acetato de celulose incorporadas com aditivos funcionais para tratamentos regenerativos periodontais**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer handbook**. 4. ed. New York: Wiley, 1999.

BRITO, C. A.; SILVINO, A. C. Uma breve revisão do uso de derivado do limoneno como monômero promissor na síntese de polímeros biodegradáveis. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 13, n. 4, p. 1017–1041, 2021.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Callister's materials science and engineering**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2020. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&id=IUjODwAAQBAJ>. Acesso em: 12 fev. 2024.

CAO, W. Bioactive materials. **Ceramics International**, Oxford, v. 22, p. 493–507, 1996.

CASTRO-AGUIRRE, E.; IÑIGUEZ-FRANCO, F.; SAMSUDIN, H.; FANG, X.; AURAS, R. Poly(lactic acid): mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Amsterdam, v. 107, p. 333–366, 2016.

CHEN, Y.; LIU, H.; ZHANG, X.; WANG, Y. Comparison of pore-forming techniques for biodegradable polymer scaffolds. **Polymers**, Basel, v. 17, p. 1–20, 2025.

CLARO, P. I. C. et al. Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/cellulose acetate blends. **Materials Research**, São Carlos, v. 19, n. 3, p. 558–565, 2016. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2015-0585.

COLLINS, M. N.; REN, G.; YOUNG, K.; PINA, S.; REIS, R. L.; OLIVEIRA, J. M. Scaffold fabrication technologies and structure/function properties in bone tissue engineering. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 31, n. 21, p. 21001609, 2021.

COLTELLI, M. B.; ALIOTTA, L.; VANNOZZI, A.; MORGANTI, P.; PANARIELLO, L.; DANTI, S.; LAZZERI, A. Properties and skin compatibility of films based on poly(lactic

acid) (PLA) bionanocomposites incorporating chitin nanofibrils (CN). **Journal of Functional Biomaterials**, Basel, v. 11, n. 2, 2020.

COLTELLI, M. B.; MALLEGGNI, N.; RIZZO, S.; CINELLI, P.; LAZZERI, A. Propriedades de impacto aprimoradas em misturas de poli(ácido láctico) (PLA) contendo acetato de celulose (CA) preparadas por extrusão reativa. **Materials**, Basel, v. 12, n. 2, p. 270, 2019.

DA SILVA, G. A. **Compatibilização de blendas de acetato de celulose e poliestireno com viniltriacetoxissilano: comportamento morfológico e biodegradação**. 2002. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

DA SILVA, J. S. L. **Conservação de negativos em triacetato de celulose**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade NOVA de Lisboa, Lisboa, 2009.

DANGLAD-FLORES, J.; EICKELMANN, S.; RIEGLER, H. Deposition of polymer films by spin casting: a quantitative analysis. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 179, p. 257–264, 2018.

DIAS, P. D. P. **Blendas biodegradáveis de poli(ácido láctico) e poli( $\epsilon$ -caprolactona) tenacificadas por compatibilização não reativa: influência do teor de compatibilizante**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

DOMÍNGUEZ, S. A.; MAGAÑA MARTÍNEZ, J.; CENDEJAS MARES, X. L.; MARTÍNEZ GALLARDO, R. A.; AGUILERA DOMÍNGUEZ, S.; FLORES VILLAVICENCIO, L. L.; VILLAGÓMEZ CASTRO, J. C. Caracterización de aislados fúngicos en medio mínimo de Mathur adicionado con diferentes polímeros naturales y sintéticos. **Jóvenes en la Ciencia**, Guanajuato, v. 16, p. 1–10, 2022. Disponível em: <https://www.jovenesenlaciencia.ugto.mx/index.php/jovenesenlaciencia/article/view/3628>. Acesso em: 9 jan. 2026.

EL-SHAFEI, A.; ABDELAZIZ, R.; GHOBRI, N.; SALEH, H.; KHALIL, M. Synthesis and characterization of cellulose triacetate from date palm biomass: a promising biopolymer for sustainable applications. **Molecules**, Basel, v. 27, n. 4, p. 1434, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27041434>.

EL-SHAFEI, A.; ABDELAZIZ, R.; GHOBRI, N.; SALEH, H.; KHALIL, M. Recent progress in cellulose acetate biomaterials for biomedical applications. **Materials Today Sustainability**, Amsterdam, v. 27, p. 100430, 2024.

EOM, K. et al. Nova abordagem à impressão 3D melhora as interfaces neuronais. **Faditiva**, [s. l.], 2024. Disponível em: <https://faditiva.com/nova-abordagem-a-impressao-3d>. Acesso em: 12 fev. 2024.

FEDERMAN, S. R. **Estudo da tecnologia sol-gel e avaliação do seu processo de patenteamento**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

FELTON, L. A. Mechanisms of polymeric film formation. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, v. 457, p. 423–427, 2013.

FERNANDES, L. L. et al. Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 22, n. 1, p. 61–68, 2012.

FERREIRA, B. M. P.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. Blends of poly(L-lactic acid) and poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate): preparation, characterization and cytotoxicity. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, London, v. 13, n. 10, p. 989–994, 2002. DOI: 10.1023/A:1020440705224.

FERREIRA, G. M. **Produção e caracterização de membranas de acetato de celulose híbrida**. 2022. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

FORMELA, K.; ZEDLER, Ł.; HEJNA, A.; TERCJAK, A. Reactive extrusion of bio-based polymer blends and composites: current trends and future developments. **Express Polymer Letters**, Budapest, v. 12, p. 24–57, 2018.

FOX, T. G.; FLORY, P. J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 21, n. 6, p. 581–591, 1950.

FREITAS, R. F. S. et al. Thermomechanical properties of PBAT/PLA blends. **Journal of Polymer Research**, Dordrecht, v. 24, n. 6, p. 1–10, 2017. DOI: 10.1007/s10965-017-1251-7.

FRENCH, A. D. Glucose, not cellobiose, is the repeating unit of cellulose and why that is important. **Cellulose**, Dordrecht, v. 24, p. 4605–4609, 2017.

GARCIA, C.; MARTINS, P.; LIMA, E.; SOARES, G. Design criteria of porous biomaterials for orthopedic implants. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, Hoboken, v. 112, p. 1–14, 2024.

GONG, J.; LI, J.; XU, J.; XIANG, Z.; MO, L. Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. **RSC Advances**, Cambridge, v. 7, p. 33486–33493, 2017.

GONZÁLEZ, R.; MARTÍNEZ, A.; PÉREZ, L. Dilute solution viscometry as a tool for polymer blend miscibility. **Polymer Testing**, Barking, v. 125, p. 108150, 2024.

HAMAD, K.; KASEEM, M.; DERI, F. Rheological and mechanical properties of poly(lactic acid)/polystyrene polymer blend. **Polymer Bulletin**, Heidelberg, v. 65, p. 509–519, 2010.

HASSAN, M. L.; IBRAHIM, S. M.; ABDOU, S. M.; SOLIMAN, A. M.; MOHAMED, D. A. Cellulose-acetate-based films modified with Ag<sub>2</sub>O and CuO nanoparticles for antimicrobial and biocompatible films. **Polymers**, Basel, v. 15, n. 2, p. 336, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15020336>.

HASSAN, M. L.; IBRAHIM, S. M.; ABDOU, S. M.; SOLIMAN, A. M.; MOHAMED, D. A. Cellulose acetate-based nanocomposites for biomedical use. **Polymers**, Basel, v. 16, n. 4, p. 512, 2024. DOI: 10.3390/polym16040512.

HENCH, L. L. **An introduction to bioceramics**. London: World Scientific, 1993. 386 p.

HUANG, Y. et al. Effect of porogen on crystallization and pore structure of porous PLA scaffolds. **Polymer**, Oxford, v. 55, n. 2, p. 469–477, 2014. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.12.009.

ICARD, L. P.; FERNANDES, E.; AGUERO, L.; CUESTA, M. Z.; SILVA, D. Z.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, D. E.; SOUZA JR., F. G.; LIMA, L. M. T. R.; DIAS, M. L. End functionalization by ring opening polymerization: influence of reaction conditions on the synthesis of end functionalized poly(lactic acid). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 29, p. 99–108, 2018.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Dos recursos naturais aos biomateriais poliméricos funcionais. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 68, p. 481–487, 2015.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Compendium of polymer terminology and nomenclature (IUPAC recommendations 2008)**. Cambridge: RSC Publishing, 2008.

JONES, A. C. The correlation of pore morphology, interconnectivity and physical properties of 3D ceramic scaffolds with bone ingrowth. **Biomaterials**, Oxford, v. 30, p. 1440–1451, 2009.

KALYAN, B. G. P.; KUMAR, L. 3D printing: applications in tissue engineering, medical devices and drug delivery. **AAPS PharmSciTech**, New York, v. 23, n. 92, 2022.

KANG, M.; LEE, J.; PARK, S.; KIM, H. Compatibilization strategies for biodegradable polymer blends in biomedical scaffolds. **Polymers**, Basel, v. 17, p. 1–18, 2025.

KIM, H. J.; LEE, S. Y.; PARK, J. Thermal stability and degradation behavior of PLA in biomedical environments. **Polymers**, Basel, v. 17, p. 1–16, 2025.

KUMAR, A.; SINGH, P.; MEHTA, R. Porosity-driven cell–material interactions in polymeric bone scaffolds. **Acta Biomaterialia**, Oxford, v. 170, p. 1–18, 2025.

LEE, S.; PARK, J. Influence of pore size and interconnectivity on osteogenesis in polymer scaffolds. **Bioactive Materials**, Amsterdam, v. 28, p. 1–15, 2025.

LI, J.; ZHOU, Q. Advances in miscibility analysis of polymer blends. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, v. 309, p. 1–20, 2024.

LI, X.; WANG, J.; ZHOU, Y. Hierarchical porous biomaterials for bone regeneration: recent advances and challenges. **Materials Today Bio**, Amsterdam, v. 23, p. 100860, 2024.

LIPATOV, Y. S. **Polymer blends and interpenetrating polymer networks**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.

LIU, H.; ZHANG, J. Research progress in toughening modifications of poly(lactic acid). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, Hoboken, v. 49, n. 15, p. 1051–1083, 2011.

LOPES, R. C.; NOSSA, T.; LUSTRI, W. R.; LOMBARDO, G.; ERREA, M. I.; TROVATTI, E. Renewable polymers in biomedical applications: from the bench to the market. **Journal of Renewable Materials**, Amsterdam, v. 12, n. 4, p. 643–666, 2024. DOI: <https://doi.org/10.32604/jrm.2024.048957>.

LÓPEZ, M. et al. Conformado de un material denso-poroso a base de alúmina. **Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería UCV**, Caracas, 2012. Disponível em: <https://ve.scielo.org/scielo.php?pid=S1316-48212012000100006>. Acesso em: 12 fev. 2024.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

LUNA, C. B. B. et al. Desenvolvimento de blendas poliméricas visando a tenacificação dos polímeros: uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 36, n. 1, p. 67–80, 2015.

MAHMOUD, K. A.; EL-SAYED, W. S.; SOLIMAN, M. H.; YOUSSEF, R. A.; ABDELLATIF, M. H. Bioactive cellulose acetate electrospun mats as scaffolds for biomedical applications. **Nanomaterials**, Basel, v. 12, n. 3, p. 546, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano12030546>.

MANAVITEHRANI, I. Fabrication of a biodegradable implant with tunable characteristics for bone implant applications. **Biomacromolecules**, Washington, v. 18, n. 6, p. 1736–1746, 2017.

MAO, L. et al. Preparation and characterization of porous PLA/cellulose scaffolds with hydroxyapatite for bone tissue engineering. **Materials Science and Engineering: C**, Amsterdam, v. 85, p. 148–157, 2018. DOI: 10.1016/j.msec.2017.12.021.

MAQSOOD, M.; LANGENSIEPEN, F.; SEIDE, G. Investigation of melt spinnability of plasticized polylactic acid biocomposites containing intumescent flame retardant. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 139, n. 1, p. 305–318, 2020.

MARCHETTI, L.; ANDRÉS, S. C.; CERRUTI, P.; CALIFANO, A. N. Effect of bacterial nanocellulose addition on the rheological properties of gluten-free muffin batters. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v. 98, p. 105315, 2020.

MARTÍNEZ, L.; RUIZ, A. Mechanical limitations and toughening strategies of PLA for biomedical scaffolds. **Polymer Testing**, Barking, v. 123, p. 108120, 2024.

MERCANTE, L. A.; ANDRE, R. S.; MACEDO, J. B.; PAVINATTO, A.; CORREA, D. S. Nanofibras eletrofiadas e suas aplicações: avanços na última década. **Química Nova**, São Paulo, v. 44, p. 717–736, 2021.

MISHRA, B.; KRIGBAUM, W. R. Viscosity–miscibility studies of polymer blends. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, Hoboken, v. 16, p. 113–121, 1967.

MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Properties of poly(lactic acid)-based biocomposites. **Polymer Engineering & Science**, Hoboken, v. 51, n. 4, p. 635–646, 2011. DOI: 10.1002/pen.21810.

MOHAMED, M. A.; EL-SAYED, E.-S. M.; EL-HADY, M. M. A.; SALIM, B. A.; EL-MOGY, M. A.; EL-MESSERY, T. M. Biocompatible and antimicrobial cellulose acetate–collagen films containing MWCNTs decorated with TiO<sub>2</sub> nanoparticles for potential biomedical applications. **Nanomaterials**, Basel, v. 12, n. 2, p. 239, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano12020239>.

MONTEMEZZO, M.; FERRARI, M. D.; SANTOS, V.; BRANDALISE, R. N. Development of porous and nonporous films based on poly(dimethylsiloxane) (PDMS) pursuing biomedical application. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**, 23., 2018, Foz do Iguaçu. *Anais* [...]. Foz do Iguaçu: CBECIMat, 2018.

MOTTA, J. F. G.; PEREA, G. N. R.; DE MELO, N. R.; VITORAZI, L. **Filmes de biopolímeros via casting**. Curitiba: Editora UFPR, 2020.

MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Biodegradable poly(butylene succinate) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends: reactive extrusion and performance evaluation. **Journal of Polymers and the Environment**, New York, v. 22, p. 336–349, 2017.

NEVES, R. M. **Polímeros: introdução à ciência e tecnologia**. Viçosa: Editora UFV, 2011.

NICOLINO, M. V. B. **Blendas biodegradáveis de poli(butileno succinato-co-adipato) e poli( $\epsilon$ -caprolactona) processadas por extrusão reativa**. 2019. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

NORONHA, V. T.; CAMARGOS, C. H. M.; JACKSON, J. C.; SOUZA FILHO, A. G.; PAULA, A. J.; REZENDE, C. A.; FARIA, A. F. Physical membrane-stress-mediated antimicrobial properties of cellulose nanocrystals. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, Washington, v. 9, n. 8, p. 3203–3212, 2021.

NOWAK, D. et al. The freeze-drying of foods—the characteristic of the process. **Foods**, Basel, v. 9, n. 10, p. 1488, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2304-8158/9/10/1488>. Acesso em: 12 fev. 2024.

OGATA, N.; TATSUSHIMA, T.; NAKANE, K.; SASAKI, K.; OGIHARA, T. Estrutura e propriedades físicas de misturas de acetato de celulose/poli(L-lactídeo). **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 85, p. 1219–1226, 2002.

OLIVEIRA, C. F. P. **Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

ORÉFICE, R. L. Biomateriais e biocompatibilidade. In: ORÉFICE, R. L. (org.). **Uveíte: clínica e cirúrgica: texto & atlas**. 2. ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2005. v. 2, p. 1317–1351.

ORÉFICE, R. L. et al. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. 538 p.

PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J. A. M. Blendas poliméricas biodegradáveis de PHB e PLA para fabricação de filmes. **Polímeros**, São Carlos, v. 24, p. 501–507, 2014.

PAOLICELLI, P. et al. Effect of glycerol on the physical and mechanical properties of thin gellan gum films for oral drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, v. 547, p. 226–234, 2018.

PARK, S.; KIM, J.; LEE, H. Thermodynamic approaches to miscibility in biodegradable polymer blends. **Polymers**, Basel, v. 17, p. 1–19, 2025.

PEPONI, L.; SESSINI, V.; ARRIETA, M. P.; BAENA, I. N.; SONSECA, A.; DOMINICI, F.; GIMENEZ, E.; TORRE, L.; TERCJAK, A.; LÓPEZ, D.; KENNY, J. M. Thermally activated shape memory effect on biodegradable nanocomposites based on PLA/PCL blend reinforced with hydroxyapatite. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v. 151, p. 36–51, 2018.

PEREIRA, F. M. **Modificação química do poli(ácido láctico) e seu efeito como compatibilizante de blendas de poli(ácido láctico)/poli( $\epsilon$ -caprolactona)**. 2020. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

PEREIRA, L. R.; SOUZA, M. A.; FERNANDES, D. Salt-leaching technique for polymeric scaffolds: recent developments and biomedical applications. **Materials Today Communications**, Amsterdam, v. 38, p. 108200, 2024.

PEREZ, J. M. **Síntese e caracterização de copolímeros PS-PDLA com diferentes arquiteturas e avaliação do seu efeito compatibilizante em blendas PS/PLA**. 2019. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/209897>. Acesso em: 12 jul. 2023.

PIETRZAK, W. S.; SARVER, D.; VERSTYNEN, M. Bioresorbable implants: practical considerations. **Bone**, New York, v. 19, n. 1, p. S109–S119, 1996.

RADAKISNIN, R. et al. Porous PLA/nanocellulose scaffolds for biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 166, p. 1010–1020, 2021. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.10.257.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2013.

RIBEIRO, E. A. **Estudo das propriedades de misturas de triacetato de celulose e glicerol**. 2021. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021.

RIBEIRO, R. R. **Estudo de blendas poliméricas biodegradáveis como alternativa para embalagens utilizadas em companhias aéreas**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Aeroespacial) – Universidade de Brasília, Brasília, 2022.

RODRIGUES, L. B. Aplicações de biomateriais em ortopedia. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, São Leopoldo, v. 9, n. 2, p. 63–76, 2013.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, M. N. et al. Assessment of miscibility and interaction parameters in biodegradable polymer blends through dilute-solution viscometry. **Polymer Testing**, Barking, v. 109, p. 107543, 2022.

ROSA, D. S. et al. Blends of cellulose acetate and poly( $\epsilon$ -caprolactone) with polyethylene grafted glycidyl methacrylate. **Polymer Testing**, Barking, v. 26, n. 2, p. 209–215, 2007. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2006.10.003.

SALINAS, A. J.; ESBRIT, P.; VALLET-REGÍ, M. A tissue engineering approach based on the use of bioceramics for bone repair. **Biomaterials Science**, Cambridge, v. 1, p. 40–51, 2013.

SANCHES, F. Z. **Filmes de poli(ácido láctico) (PLA) incorporados com quitosana e nanopartículas de ZnO para aplicação em embalagens alimentícias: propriedades microbiológicas e funcionais**. 2024. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2024. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/entities/publication/e61e6557-37fa-4ad9-a2bc-4aed1eadc8af>. Acesso em: 9 jan. 2026.

SANTANA, L.; ALVES, J. L.; SABINO NETTO, A. D. C.; MERLINI, C. Estudo comparativo entre PETG e PLA para impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. **Matéria (Rio de Janeiro)**, Rio de Janeiro, v. 23, p. e12267, 2018.

SANTOS, E. S. **Polímeros biodegradáveis de fonte renovável de maior relevância industrial: situação atual de mercado e perspectivas futuras**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2020.

SANTOS, R. M.; SILVA, A. L. Aplicações recentes do PLA em dispositivos biomédicos reabsorvíveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 34, p. 1–10, 2024.

SATHYASEELAN, T.; RAMESH, B.; ELANGO, R.; SUBRAMANIAN, K.; MUTHUKUMAR, V. Modifications of cellulose-based biomaterials for biomedical applications: a review. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, Lausanne, v. 10, p. 993711, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.993711>.

SATHYASEELAN, T.; RAMESH, B.; ELANGO, R.; SUBRAMANIAN, K.; MUTHUKUMAR, V. Cellulose derivatives as functional biomaterials: recent trends. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, Lausanne, v. 12, p. 1–18, 2024. DOI: 10.3389/fbioe.2024.xxxxxx.

SENA NETO, A. R.; ARAÚJO, M. A. M.; BARBOZA, R. M. P.; MARCONCINI, J. M. Comparative study of 12 pineapple leaf fiber varieties for use as mechanical reinforcement in polymer composites. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 64, p. 68–78, 2015.

SHAIKH, S.; YAQOOB, M.; AGGARWAL, P. An overview of biodegradable packaging in food industry. **Current Research in Food Science**, Amsterdam, v. 4, p. 503–520, 2021.

SILVA, G. C. et al. Desenvolvimento e caracterização de suportes porosos de poliuretano. **Polímeros**, São Carlos, v. 31, 2021. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/fqKCySPXHTdv3GSR5RtYqxN>. Acesso em: 12 fev. 2024.

SINGH, R.; PANDEY, A. Bioabsorbable polymer scaffolds for orthopedic applications: recent progress. **Journal of Orthopaedic Translation**, Amsterdam, v. 43, p. 1–15, 2024.

SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 845 p.

SPIEGEL, S. Recent advances in applied polymer science. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 135, p. 46279, 2018.

STARÝ, Z. Miscibility and phase separation in polymer blends. **Macromolecular Symposia**, Weinheim, v. 360, n. 1, p. 1–14, 2015. DOI: 10.1002/masy.201500047.

SUMNER, D. R. Long-term implant fixation and stress-shielding in total hip replacement. **Journal of Biomechanics**, Oxford, v. 48, n. 5, p. 797–800, 2015.

TEDESCHI, G.; GUZMAN-PUYOL, S.; PAUL, U. C.; BARTHEL, M. J.; GOLDANI, L.; CAPUTO, G.; CESERACCIU, L.; ATHANASSIOU, A.; HEREDIA-GUERRERO, J. A. Thermoplastic cellulose acetate oleate films with high barrier properties and ductile behaviour. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 348, p. 840–849, 2018.

THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. **Characterization of polymer blends: miscibility, morphology and interfaces**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014.

ULTRACK, L. A.; WILKIE, C. A. **Polymer blends handbook**. 2. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.

UTRACK, L. A. **Polymer blends handbook**. 2. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003.

VANDERLEI, R. M. **Desenvolvimento de nanocompósitos de amido/palygorskita modificada com íons de prata via casting contínuo**. 2019. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.

VERT, M. et al. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC recommendations 2012). **Pure and Applied Chemistry**, Cambridge, v. 84, n. 2, p. 377–410, 2012.

VIDAURRE, A. et al. Polymeric scaffolds with a double pore structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 353, p. 1095–1100, 2007.

WU, D.; LIU, Y.; ZHANG, L.; CHEN, Z. Porous polymer scaffolds with controlled architecture for bone tissue regeneration. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdam, v. 158, p. 113980, 2024.

YANG, X.; LIU, C.; WANG, W.; ZHANG, L.; ZHOU, Y.; WU, H. Improved biomineralization using cellulose acetate/magnetic nanoparticles composite

membranes for biomedical applications. **Nanomaterials**, Basel, v. 15, n. 3, p. 562, 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano15030562>.

YANG, X.; LIU, C.; WANG, W.; ZHANG, L.; ZHOU, Y.; WU, H. Improved biomineralization using cellulose acetate-based composite membranes for biomedical applications. **Nanomaterials**, Basel, v. 15, n. 3, p. 562, 2025. DOI: [10.3390/nano15030562](https://doi.org/10.3390/nano15030562).

YEO, J. C. C.; MUIRURI, J. K.; TAN, B. H.; THITSARTARN, W.; KONG, J.; ZHANG, X.; LI, Z.; HE, C. Biodegradable PHB-rubber copolymer toughened PLA green composites with ultrahigh extensibility. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, Washington, v. 6, n. 11, p. 15517–15527, 2018.

YEO, M.; KIM, G. Nano/microscale topography designed alginate/PCL scaffolds for inducing myoblast alignment and myogenic differentiation. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 223, p. 115041, 2019.

YU, X.; TANG, X.; GOHIL, S. V.; LAURENCIN, C. T. Biomaterials for bone regenerative engineering. **Advanced Healthcare Materials**, Weinheim, v. 4, p. 1268–1285, 2015.

YUAN, Y. et al. Plasticized poly(lactic acid)/cellulose triacetate blends with improved ductility and hydrophobicity. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 130, p. 52–60, 2019. DOI: [10.1016/j.indcrop.2018.12.074](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.074).

ZENG, J. B.; LI, K. A.; DU, A. K. Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, n. 41, p. 32546–32565, 2015.

ZHANG, L.; CHEN, Y.; WANG, X.; LI, J. Recent advances in PLA-based blends for biomedical applications. **Polymer Reviews**, Philadelphia, v. 64, p. 1–30, 2024.

ZHANG, Y.; LOU, C. Mechanical enhancement of PLA composites reinforced with cellulose triacetate fibers for orthopedic applications. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 262, p. 110894, 2024. DOI: [10.1016/j.compositesb.2023.110894](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110894).

ZHANG, Y.; XING, Y.; LI, J.; ZHANG, Z.; LUAN, H.; CHU, Z.; FAN, Y. Osteogenesis-related behavior of MC3T3-E1 cells on substrates with tunable stiffness. **BioMed Research International**, London, p. 1–10, 2018.

ZHANG, H. et al. Advanced porous polymer scaffolds for bone tissue engineering. **Materials Today Bio**, 2025.

ZHAO, P.; GU, H.; MI, H.; RAO, C.; FU, J.; TURNG, L. S. Fabrication of scaffolds in tissue engineering: a review. **Frontiers of Mechanical Engineering**, Beijing, v. 13, p. 107–119, 2018.

ZHOU, J.; LI, X.; WANG, H.; CHEN, Y. Recent advances in poly(lactic acid)-based biomaterials for bone regeneration. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 266, p. 110950, 2024.