

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

INCORPORAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE NA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* DO METACRILATO DE METILA PELA TÉCNICA DE SUSPENSÃO

JENIFFER KATARINE WANZELER FUCKNER

JOINVILLE – SC

2019

JENIFFER KATARINE WANZELER FUCKNER

INCORPORAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE NA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* DO METACRILATO DE METILA PELA TÉCNICA DE SUSPENSÃO

Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia de Processos da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE – como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia de processos.

Orientador: Prof. Dr. André Lourenço Nogueira
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula Testa Pezzin

JOINVILLE – SC

2019

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

Fuckner, Jeniffer Katarine Wanzeler

F951i Incorporação de nanocristais de celulose na polimerização *in situ* do metacrilato de metila pela técnica de suspensão/ Jeniffer Katarine Wanzeler Fuckner; orientador Dr. André Lourenço Nogueira, coorientadora Dra. Ana Paula Testa Pezzin. – Joinville: UNIVILLE, 2019.

91 p.: il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)

1. Polimerização. 2. Polímeros. 3. Metacrilato de metila. 4. Nanocristais de celulose. 5. Nanocompósitos (Materiais). I. Nogueira, André Lourenço (orient.). II. Pezzin, Ana Paula Testa (coorient.). III. Título.

CDD 668.9

Elaborada por Christiane de Viveiros Cardozo – CRB-14/778

Termo de Aprovação

“Incorporação de nanocristais de celulose na polimerização *in situ* do metacrilato de metila pela técnica de suspensão”

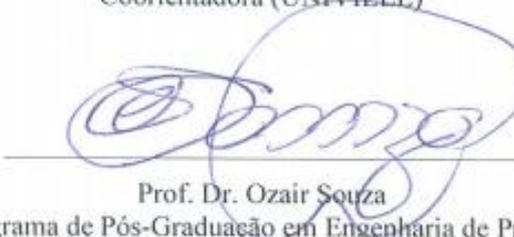
por

Jeniffer Katarine Wanzeler Fuckner

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos.

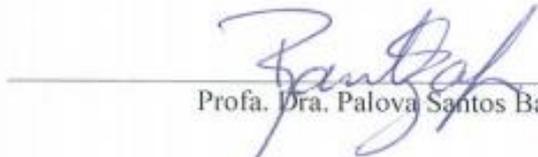


Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coorientadora (UNIVILLE)



Prof. Dr. Ozair Souza
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:


Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coorientadora (UNIVILLE)
Profa. Dra. Palova Santos Balzer
Profa. Dra. Noeli Sellin
(UNIVILLE)

Joinville, 29 de agosto de 2019.

"Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível."

(Charles Chaplin)

AGRADECIMENTOS

Começo este tópico agradecendo primeiramente Aquele que primeiro confiou em mim e me capacitou para que eu tivesse condições de chegar até aqui: Deus! Sem Ele, eu certamente não teria conseguido.

Agradeço aos meus pais, Marcus Vinicius Wanzeler de Oliveira e Renate Fuckner pela paciência, incentivo e encorajamento durante todo este percurso e por acreditarem que daria certo antes mesmo de eu acreditar.

Agradeço aos meus familiares por me direcionarem palavras confortantes e de incentivo, sempre me fazendo acreditar que ficaria tudo bem. Minha enorme gratidão aos meus amigos que tiveram papel fundamental durante toda esta trajetória, pois, em nenhum momento permitiram que eu fraquejasse, entenderam minha ausência em diversos momentos e sempre fizeram mais do que o possível para que eu conseguisse seguir adiante.

Um profundo agradecimento aos colegas de turma Adriano, Ana Cristina, Maria Isabel, Taise e Kathlen pelas noites compartilhadas e pelo incentivo durante toda essa jornada.

Agradeço aos meus orientadores, André Lourenço Nogueira e Ana Paula Pezzin, pelos puxões de orelha e disciplinas durante todo o curso, pelos ensinamentos compartilhados, pelos esclarecimentos, energia e disposição que sempre tiveram comigo. Por me fazerem acreditar que daria certo até quando eu mesma já havia perdido as esperanças.

Às meninas do laboratório, Cláudia Hack, Aline Sheller e Jamile por sempre estarem dispostas a resolver meus problemas como se fossem o delas, nos momentos em que mais precisei. Às professoras Denise Abati e Noeli Sellin pela ajuda com os resultados e discussão e correção da Qualificação.

Agradeço aos meus colegas de curso, engenharia química: Vinícius Macedo, Bruno Menelli e Milena Klein pelo companheirismo, força, parceria nas noites dormidas no laboratório, ombro de desabafos e risadas nos dias cinzentos.

Agradeço à Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE pelo apoio financeiro e bolsa de estudos e aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos pela ajuda e companheirismo.

RESUMO

Os avanços tecnológicos na área de engenharia de polímeros tem levado pesquisadores a buscarem alternativas mais ambientalmente corretas para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Os nanocristais de celulose (NCC) vem sendo cada vez mais utilizados no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos menos agressivos ao meio ambiente, por serem um material atóxico e oriundo de fontes renováveis. Contudo, a alta hidrofiliabilidade dos NCC aparece como um obstáculo para a dispersão e compatibilidade deste material natural em sistemas poliméricos organofílicos. Sendo assim, neste trabalho, os NCC foram modificados quimicamente mediante o uso de um organossilano bifuncional contendo ligação vinílica, o organossilano 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (MPS). Em seguida, os NCC funcionalizados foram incorporados na reação de polimerização em suspensão do metacrilato de metila (MMA) com o objetivo de produzir *in situ* partículas nanocompósitas de poli(metacrilato de metila) – PMMA-NCC. Distintos tempos reacionais (1, 2, 4, 6 e 10 h) foram testados na etapa de funcionalização dos NCC e, mediante caracterizações por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), análise elementar e microscopia de força atômica acoplada com infravermelho (AFM-IR), definiu-se o tempo de reação no qual foi possível atingir o maior grau de funcionalização dos NCC. Um estudo preliminar da polimerização do MMA puro pela técnica de suspensão foi realizado com o objetivo de determinar a condição operacional mais adequada (estável) para ser usada na produção dos nanocompósitos de PMMA-NCC avaliando-se o efeito da concentração do agente estabilizante poli(vinilpirrolidona) – PVP (0,5, 1,0 e 1,5 g/L), da concentração do iniciador peróxido de benzoíla – BPO (0,250, 0,375 e 0,500%) e da temperatura do meio reacional (70, 75 e 80 °C). Os NCC - não modificados e silanizados - foram incorporados na polimerização do MMA em quantidades equivalentes a 0,25 e 0,50% em relação à massa do monômero. O presente estudo demonstrou ser possível produzir *in situ* nanocompósitos de PMMA e NCC empregando-se a técnica de polimerização por suspensão. Análises de TGA mostraram que os nanocompósitos com NCC, silanizados e não silanizados, levaram a aumentos pouco significativos nas temperaturas de degradação com relação ao PMMA puro. Por outro lado, as análises de DSC mostraram que a temperatura de transição vítrea (T_g) aumentou nas amostras de PMMA produzidas na presença dos NCC silanizados. Análises granulométricas diferenciais mostraram que o uso dos NCC sem modificação química causou pouca influência nas características de tamanho das partículas de PMMA. Contudo, ao se utilizar os NCC silanizados, percebeu-se um significativo aumento no tamanho das partículas de PMMA-NCC em comparação às de PMMA puro. Os resultados obtidos são um indicativo de que os NCC silanizados podem ter atuado como um comonômero na polimerização do MMA, demonstrando a importância de se modificar adequadamente os NCC para se obter melhor dispersão e compatibilidade dos mesmos na matriz de PMMA.

Palavras-chave: Polimerização em suspensão, poli(metacrilato de metila), nanocristais de celulose, 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato, nanocompósitos.

ABSTRACT

Technological advances in polymer engineering have led researchers to seek more environmentally friendly alternatives for the development of polymeric nanocomposites. Cellulose nanocrystals (CNN) have been increasingly used in the development of green polymeric nanocomposites because they are non-toxic and from renewable sources. However, the high hydrophilicity of CNNs appears as an obstacle to the dispersion and compatibility of this natural material in organophilic polymer systems. Thus, in this work, CNNs were initially chemically modified using a bifunctional organosilane containing a vinyl bond, the organosilane 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate (MPS). The functionalized CNNs were then incorporated into the suspension polymerization reaction of methyl methacrylate (MMA) in order to produce *in situ* nanocomposite poly (methyl methacrylate) particles - PMMA-CNN. Different reaction times (1, 2, 4, 6 and 10 h) were tested in the CNN functionalization stage and, through characterization by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), elemental analysis and Infrared-coupled atomic force microscopy (AFM-IR) determined the reaction time in which it was possible to achieve the highest degree of functionalization of the CNN. A preliminary study of pure MMA polymerization by the suspension technique was carried out to determine a more suitable (stable) operating condition to be used in the production of PMMA-CNN nanocomposites by assessing the effect of the stabilizing agent concentration poly(vinylpyrrolidone) - PVP (0.5, 1.0 and 1.5 g / L), the concentration of the benzoyl peroxide initiator - BPO (0.250, 0.375 and 0.500%) and the temperature of the reaction medium (70, 75 and 80 ° C). Unmodified and silanized CNNs were incorporated into the MMA polymerization in amounts equivalent to 0.25 and 0.50% relative to the monomer mass. Thus, the present study demonstrated that it is possible to produce PMOC and CNN nanocomposites *in situ* using the suspension technique. TGA analysis showed that silanized and unsilanized CNN nanocomposites led to minor increases in degradation temperatures than pure PMMA. On the other hand, DSC analyzes showed that the glass transition temperature (T_g) increased in PMMA samples produced in the presence of silanized CNN. Differential particle size analysis showed that the use of CNN without chemical modification had little influence on PMMA particle size characteristics. However, using silanized CNNs, a significant increase in PMMA-CNN particle size compared to pure PMMA was observed. The results obtained are indicative that the silanized CNN may have acted as a comonomer in MMA polymerization, demonstrating the importance of properly modifying the CNN to achieve better dispersion and compatibility in the PMMA matrix.

Keywords: Suspension polymerization, poly(methyl methacrylate), cellulose nanocrystals, 3- (trimethoxysilyl) propyl methacrylate, nanocomposites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Mecanismo reacional básico da reação de polimerização do MMA em suspensão.....	27
Figura 2: Representação da estrutura dos nanocompósitos reforçados.....	29
Figura 3: Representação esquemática da estrutura química, ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose cristalina, e unidade de repetição.....	31
Figura 4: Estrutura da celulose destacando as regiões cristalinas e amorfas.....	31
Figura 5: Esquema do mecanismo reacional da funcionalização da celulose com o organosilano 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (MPS).....	34
Figura 6: Estrutura molecular do organosilano 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (MPS).....	37
Figura 7: Sistema reacional utilizado nas reações de funcionalização dos nanocristais de celulose.....	38
Figura 8: Fluxograma das etapas do processo de funcionalização dos NCC.....	39
Figura 9: Esquema de fluxograma das etapas empregadas na polimerização do MMA.....	41
Figura 10: Sistema reacional utilizado nas reações de polimerização do MMA.....	42
Figura 11: Espectros de FTIR das amostras de NCC antes e após a funcionalização com distintos tempos de reação.....	48
Figura 12: Espectros de FTIR das amostras de NCC antes e após a funcionalização na faixa de 1900 a 1300 cm^{-1}	48
Figura 13: Curvas termogravimétricas (TG) das amostras dos nanocristais de celulose antes e depois da silanização em distintos tempos de reação do NCC com o MPS.....	51
Figura 14: Curvas da primeira derivada (DTG) de perda de massa das amostras de celulose nanocristalina antes e depois da silanização em distintos tempos de reação dos NCC com o MPS.....	51
Figura 15: Imagens de AFM-IR: (a) NCC puro, (b) NCC MPS e (c) espectro IR vibracional nos pontos 1 e 2 obtidos em 1730 cm^{-1} , correspondente à absorção do grupo C=O nas amostras.....	54

Figura 16: Propriedades de tamanho das partículas de PMMA puro produzidas com diferentes concentrações de PVP (80 °C e 0,375% BPO): a) histogramas das DTP's; b) diâmetros médios de Sauter e seus respectivos desvios padrão das partículas do PMMA.....	55
Figura 17: Propriedades de tamanho das partículas de PMMA puro produzidas com diferentes concentrações de BPO (80 °C e 1,5 g/L PVP): a) histogramas das DTP's; b) diâmetros médios de Sauter e seus respectivos desvios padrão das partículas do PMMA.....	58
Figura 18: Propriedades de tamanho das partículas de PMMA puro produzidas com diferentes temperaturas (0,375% BPO e 1,5 g/L PVP): a) histograma das DTP's; b) diâmetros médios de Sauter e seus respectivos desvios padrão das partículas do PMMA.....	60
Figura 19: Resultados de TGA das partículas de PMMA produzidas com distintas concentrações de iniciador: (a) curvas termogravimétricas (TG) e (b) primeira derivada da curva de perda de massa (DTG).....	62
Figura 20: Curvas obtidas por TGA das amostras de PMMA com variação de temperatura: (a) curvas termogravimétricas (TG) e (b) primeira derivada da curva de perda de massa (DTG).....	63
Figura 21: Curvas do segundo aquecimento das análises de DSC para as amostras de PMMA obtidas através das concentrações de 0,250, 0,375 e 0,500% de BPO (a) e em distintas temperaturas 70 °C, 75 °C e 80 °C (b).....	66
Figura 22: Espectro de FTIR da amostra de PMMA.....	68
Figura 23: Propriedades de tamanho das partículas de PMMA puro e seus nanocompósitos obtidos com 0,25% de NCC (puro e funcionalizado): a) histograma das DTP's; b) diâmetros médios de Sauter e seus respectivos desvios padrão das partículas obtidas.....	71
Figura 24: Propriedades de tamanho das partículas de PMMA puro e seus nanocompósitos obtidos com 0,50% de NCC (puro e funcionalizado): a) histograma das DTP's; b) diâmetros médios de Sauter e seus respectivos desvios padrão das partículas obtidas.....	72
Figura 25: Partículas de PMMA obtidas pela polimerização em suspensão in situ do MMA com NCC funcionalizado nas concentrações de a) 0,25% e b) 0,50% em massa do monômero.....	73

Figura 26: Resultados de TG e DTG das partículas de PMMA puro e PMMA com 0,25% e 0,50% de celulose nanocristalina pura.....	74
Figura 27: Resultados de TG e DTG das partículas de PMMA puro e PMMA com 0,25% e 0,50% de celulose nanocristalina silanizada.....	75
Figura 28: Curvas do segundo aquecimento das análises de DSC para as amostras de PMMA puro, PMMA-NCC 0,25% e PMMA-NCC-Sil 0,25%.....	77
Figura 29: Curvas do segundo aquecimento das análises de DSC para as amostras de PMMA puro, PMMA-NCC 0,50% e PMMA-NCC-Sil 0,50%.....	78
Figura 30: Espectros de FTIR das amostras de PMMA puro, PMMA-NCC e PMMA-NCC-Sil 0,25% e 0,50%.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições operacionais das polimerizações em suspensão do MMA.....	43
Tabela 2: Faixas dos espectros de FTIR de NCC puro e NCC funcionalizados.....	49
Tabela 3: Regiões do espectro de FTIR nas quais as ligações organossilânicas características foram sobrepostas por bandas de NCC.....	49
Tabela 4: Temperaturas máximas de degradação ($T_{máx}$) e perdas de massa das amostras silanizadas com MPS obtidas a partir das curvas termogravimétricas.....	52
Tabela 5: Composição elementar das amostras de celulose silanizadas com MPS.....	53
Tabela 6: Valores do diâmetro médio de Sauter e seus respectivos desvios padrão em função da concentração de PVP usada nas reações.....	56
Tabela 7: Valores do diâmetro médio de Sauter e seus respectivos desvios padrão em função da concentração de BPO usada nas reações.....	58
Tabela 8: Valores do diâmetro médio de Sauter e seus respectivos desvios padrão em função da concentração de BPO usada nas reações.....	61
Tabela 9: Temperaturas máximas de degradação determinadas a partir das curvas de DTG das amostras.....	64
Tabela 10: Temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras de PMMA produzidas variando-se a concentração de BPO e a temperatura do meio reacional.....	66
Tabela 11: Faixas infravermelhas principais do PMMA.....	68
Tabela 12: Valores do diâmetro médio de Sauter e seus respectivos desvios padrão para o PMMA puro e seus nanocompósitos utilizando 0,25% de CNC (pura e funcionalizada).....	71
Tabela 13: Valores do diâmetro médio de Sauter e seus respectivos desvios padrão para o PMMA puro e seus nanocompósitos utilizando 0,50% de CNC (pura e funcionalizada).....	72
Tabela 14: Temperaturas máximas de degradação determinadas a partir das curvas de DTG e perdas de massa das amostras obtidas a partir das curvas termogravimétricas.....	74

Tabela 15: Temperaturas máximas de degradação determinadas a partir das curvas de DTG e perdas de massa das amostras obtidas a partir das curvas termogravimétricas.....	76
Tabela 16: Temperatura de transição vítrea (Tg) das amostras obtidas.....	78
Tabela 17: Faixas infravermelhas principais das amostras de PMMA puro e seus nanocompósitos.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM-IR	Microscopia de força atômica acoplada com infravermelho
ATR	Reflexão total atenuada
BPO	Peróxido de benzoíla
CHN	Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
CNF	Celulose nanofibrilada
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
DTP	Distribuição do tamanho das partículas
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
MMA	Metacrilato de metila
MPS	Trimetoxisilipropil metacrilato
M_w	Massa molecular
NaCl	Cloreto de sódio
NCC	Nanocristais de celulose
OH	Hidroxilas
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PVP	Poli(vinil pirrolidona)
TGA	Análise termogravimétrica
T_{max}	Temperatura na qual a taxa de degradação é máxima

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
1. OBJETIVOS	20
1.1 OBJETIVO GERAL.....	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
2. REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO.....	21
2.2 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA.....	27
2.3 NANOCOMPÓSITOS.....	28
2.4 NANOCRISTAIS DE CELULOSE.....	30
2.5 NANOCOMPÓSITOS COM CELULOSE NANOCRISTALINA.....	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE.....	37
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE FUNCIONALIZADOS.....	39
3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	39
3.2.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	39
3.2.3 Análise elementar de CHN.....	40
3.2.4 Microscopia de força atômica com espectroscopia no infravermelho (AFM- IR).....	40
3.3 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO PARA OBTENÇÃO DO PMMA.....	40
3.3.1 Ensaios preliminares: avaliação da influência das condições operacionais.....	40
3.3.2 Incorporação da CNC pura e funcionalizada (silanizada) na polimerização <i>in situ</i> do MMA pela técnica de suspensão.....	43
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO POLI(METACRILATO DE METILA) E SEUS NANOCOMPÓSITOS.....	44
3.4.1 Análise granulométrica diferencial (peneiramento).....	44
3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	45
3.4.3 Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	45
3.4.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	45

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE (NCC).....	47
4.1.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	47
4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	50
4.1.3 Análise elementar de CHN.....	52
4.1.4 Microscopia de força atômica acoplada com infravermelho (AFM-IR).....	53
4.2 ENSAIOS PRELIMINARES: AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NAS PROPRIEDADES DO PMMA PURO.....	55
4.2.1 Análise granulométrica diferencial (peneiramento).....	55
4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA) – PMMA puro.....	61
4.2.3 Calorimetria diferencial exploratória (DSC) – PMMA puro.....	64
4.2.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) – PMMA puro.....	67
4.2.5 Conclusão dos ensaios preliminares da variação das condições operacionais.....	68
4.3 INCORPORAÇÃO <i>IN SITU</i> DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE NA POLIMERIZAÇÃO DO METACRILATO DE METILA EM SUSPENSÃO.....	69
4.3.1 Análise granulométrica diferencial (peneiramento) das partículas de PMMA e seus nanocompósitos.....	69
4.3.2 Análise termogravimétrica (TGA) do PMMA e seus nanocompósitos.....	73
4.3.3 Calorimetria diferencial exploratória (DSC) do PMMA e seus nanocompósitos.....	77
4.3.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do PMMA e seus nanocompósitos.....	80
CONCLUSÕES.....	83
SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
REFERÊNCIAS.....	86

INTRODUÇÃO

As últimas décadas foram de grande transformação e intensas mudanças no setor industrial e tecnológico. As áreas de polimerização e processamento de polímeros tiveram que se recriar e buscar meios para se tornarem mais competitivas, ambientalmente amigáveis e, ao mesmo tempo, economicamente viáveis, o que permitiu um enorme avanço no desenvolvimento de uma grande variedade de tipos e subtipos de polímeros, cada qual com sua propriedade única e adaptada (AKCELRUD, 2007).

A indústria polimérica está presente no estilo de vida contemporâneo sendo um dos pilares atuais para os bens de consumo, uma vez que os polímeros são utilizados em praticamente todas as áreas de atividades humanas, devido ao fato de possuírem inúmeros atrativos para estes usos comuns, tais como: durabilidade, baixa densidade, excelente propriedade de barreira, resistência a agentes químicos e baixo custo (HEMAIS et al., 2000).

A contínua necessidade de melhoria destas características ou até mesmo de obtenção de novas propriedades dos materiais poliméricos, tem estimulado a pesquisa e o desenvolvimento de compósitos empregando uma ampla gama de aditivos e reforços, principalmente os nanoestruturados (REDDY; SIMON, 2010; MIAO; HAMAD, 2013). Os nanocompósitos estão inseridos em uma classe de materiais usualmente formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos e têm suas propriedades mecânicas e térmicas melhoradas, devido à incorporação de reforços com dimensões nanométricas na matriz polimérica (MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010).

As nanopartículas metálicas, os nanotubos de carbono e as nanoargilas são alguns dos exemplos de compostos que vêm sendo empregados com sucesso na obtenção de nanocompósitos com funcionalidades específicas ou com propriedades diferenciadas, com destaque para as térmicas e mecânicas (KANGO et al., 2013; BRZEZINSK; BIELA, 2014).

Os polímeros de origem petroquímica vêm sendo aplicados em larga escala devido a sua versatilidade, propriedades mecânicas, térmicas e baixo custo. Porém, a partir da década de 80, a consciência ambiental acusou seriamente para o

problema provocado pelos resíduos gerados e seu longo tempo de degradação que podem levar até centenas de anos (CESARIN, 2004; MAZUR, 2012).

Esta crescente preocupação ambiental, juntamente com o rápido consumo dos combustíveis fósseis, além do surgimento de novas regulamentações, têm estimulado a procura por fontes alternativas e/ou técnicas ambientalmente amigáveis a serem utilizadas na produção de nanocompósitos poliméricos. Neste contexto, os aditivos ou reforços nanoestruturados oriundos de fontes naturais, como a celulose após sofrer hidrólise ácida, são altamente atrativos, pois, além de serem renováveis, sustentáveis, atóxicos, recicláveis e por apresentarem propriedades mecânicas excelentes, ainda são capazes de conferir características biodegradáveis ao polímero (MIAO; HAMAD, 2013; MANNAN et al., 2016).

Contudo, materiais celulósicos são altamente polares e hidrofílicos, o que dificulta sua dispersão e compatibilidade em matrizes poliméricas, que por sua vez, possuem caráter apolar e hidrofóbico. Esta dificuldade é ainda maior quando utilizada em escala nanométrica pois, a elevada área superficial específica do reforço favorece a agregação destes cristais. Entre as alternativas reportadas na literatura para dispersar e compatibilizar compostos celulósicos em matrizes poliméricas, a funcionalização da celulose com moléculas bifuncionais se destaca entre as demais. Apesar de ser um desenvolvimento recente e pouco explorado, alguns estudos já reportaram a possibilidade desta estrutura molecular orgânica e natural ser inserida covalentemente em macromoléculas poliméricas (REDDY; SIMON, 2010; MANNAN et al., 2016).

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é, comercialmente, um dos materiais mais importantes de uma vasta variedade de polímeros acrílicos. Os principais usos do PMMA resultam de sua alta transmissão de luz. É também um material de fácil moldagem para aplicações na qual boa aparência, resistência razoável e rigidez são requisitos considerados importantes para justificar o custo extra do polímero em comparação com outros plásticos usualmente utilizados. Este material polimérico é muito usado para sinais de exibição, indústria automotiva, iluminados e não iluminados e para uso interno e externo. Uma das propriedades mais buscadas é a resistência às intempéries e, com a variedade de técnicas de obtenção deste polímero, essa e muitas outras propriedades podem ser conseguidas (BRYDSON, 2017).

Sendo assim, visando maior eficiência na incorporação da celulose nanocristalina na matriz de PMMA, a superfície deste composto natural deve ser adequadamente modificada e, dentre os métodos possíveis, o tratamento químico da superfície da celulose, utilizando moléculas bifuncionais, é o mais favorável e adaptável do ponto de vista de ampliação de escala de produção, pois ele permite que a celulose seja incorporada em distintos tipos de polímeros. Isto é devido a elevada reatividade superficial da celulose em função da presença dos grupos funcionais OH (hidroxilas) (YUAN et al., 2006).

Dentre as técnicas de produção de nanocompósitos disponíveis, a utilizada no presente estudo é denominada *in situ*, no qual se utiliza um monômero como meio para dispersão do reforço e condições favoráveis são impostas de modo a realizar a polimerização entre as nanopartículas. A maioria dos estudos utilizam a técnica de polimerização em solução na produção de nanocompósitos *in situ*, porém, o diferencial deste projeto foi a utilização da técnica de polimerização heterogênea em suspensão.

Desta forma, com o objetivo de contribuir com o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e ecologicamente corretas na produção de nanocompósitos poliméricos com propriedades diferenciadas e melhoradas para uso comercial, este trabalho visou, mediante a modificação química dos nanocristais de celulose com um organosilano bifuncional, incorporar covalentemente a celulose nanocristalina em macromoléculas de PMMA. Com isso, almeja-se melhorar a dispersabilidade e compatibilidade deste nanoaditivo natural na matriz polimérica empregada.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GERAL

Modificar quimicamente nanocristais de celulose com um organossilano bifuncional para produzir *in situ* um nanocompósito de PMMA empregando a técnica de polimerização em suspensão.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da concentração do agente estabilizante, iniciador químico e temperatura do meio reacional nas propriedades térmicas e de tamanho das partículas de (PMMA) produzidas pela técnica de suspensão.

- Modificar quimicamente a superfície dos nanocristais de celulose (NCC) mediante a grafitação de uma molécula bifuncional (organossilano), o 3-trimetoxisililpropil metacrilato (MPS), investigando a influência da quantidade silano em relação aos NCC no grau de modificação superficial deste composto natural.

- Selecionar a melhor condição de silanização, ou seja, aquela que levou ao maior grau de modificação química da superfície dos NCC por meio de análises termogravimétricas (TGA), de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise elementar e microscopia de força atômica acoplada com infravermelho (AFM-IR).

- Incorporar distintas quantidades dos NCC (0,25 e 0,50% m/m) com maior grau de modificação química (silanização) na polimerização *in situ* do monômero metacrilato de metila (MMA) pela técnica de suspensão e avaliar a influência da presença dos mesmos nas propriedades térmicas e de tamanho das partículas de PMMA produzidas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO

A reação química na qual as moléculas de monômero se combinam para formação do polímero é denominada polimerização. Diversas técnicas de polimerização são utilizadas industrialmente para a obtenção de polímeros com diferentes propriedades visando aplicações específicas. As principais técnicas aplicadas nas reações de polimerização em fase líquida são a polimerização em massa, solução, emulsão e suspensão (VIVALDO-LIMA et al., 1997; MANO; MENDES, 1999).

A polimerização em massa, dentre as técnicas citadas, é a de menor complexidade, uma vez que são necessários apenas o monômero e o iniciador, sendo que é imprescindível que o iniciador seja solúvel no monômero. Têm-se uma reação homogênea que poderá ser iniciada quimicamente, termicamente ou por meio de radiações de baixa ou alta energia, na qual o monômero é o próprio solvente do polímero formado (ESTEVES et al., 2004; NOGUEIRA, 2007).

Dentre as principais vantagens desta técnica, tem-se a obtenção de um polímero com elevado grau de pureza. Quando conduzida em reatores, em especial os contínuos, as maiores dificuldades estão relacionadas ao controle de temperatura, devido à elevada exotermicidade, característica das reações de polimerização e mistura do meio reacional, uma vez que, conforme a conversão aumenta, o meio reacional se torna mais viscoso e, desta forma, fica cada vez mais difícil manter uma agitação suficiente para homogeneizar o sistema (ESTEVES et al., 2004; FERNANDES; LONA, 2004). Como a alta viscosidade limita a transferência de calor com a camisa do reator devido à deficiência na agitação, a troca térmica fica severamente prejudicada e a remoção do calor gerado pela reação se torna muito difícil, podendo resultar no aumento da temperatura no reator e, em casos extremos, na perda do polímero produzido ou até mesmo do reator. Por estes problemas citados, a polimerização em massa é geralmente conduzida em baixas temperaturas e com baixas concentrações de iniciador para se ter um melhor controle da polimerização, porém, isto implica em tempos de polimerização muito elevados (CARRAHER JR, 2003; FERNANDES; LONA, 2004).

Na técnica de polimerização em solução, utiliza-se um solvente além do monômero e do iniciador. Na maioria das vezes é necessário que este solvente seja separado do produto após a reação, pois existe a possibilidade de contaminação e perda do produto (NOGUEIRA, 2002). As vantagens desta técnica é que a viscosidade do sistema é menor que em uma polimerização em massa e a remoção de calor do sistema é mais eficaz, pois o coeficiente de transferência de calor do sistema é maior, devido à adição do solvente.

Como desvantagens, por exemplo, têm-se o elevado custo, pois se utiliza grande quantidade de solvente (que pode ser tóxico ou inflamável) e, com isso, requer maior cuidado quanto à segurança. Além disso, etapas adicionais ao processo muitas vezes se fazem necessárias, pois é imprescindível realizar a separação do polímero do meio reacional para recuperação do solvente. Em algumas situações, o solvente é considerado um contaminante do polímero (NOGUEIRA, 2002). Nem sempre é possível remover o solvente em sua totalidade e, portanto, o produto não poderá ser indicado para algumas aplicações, tal como embalagens para produtos alimentícios. Normalmente, as polimerizações em solução são conduzidas tanto em reatores descontínuos (batelada) como contínuos (*CSTR – Continuous Stirring Tank Reactors*) e *PFR – Plug Flow Reactors* (FERNANDES; LONA, 2004).

A polimerização em emulsão é um processo heterogêneo, no qual o(s) monômero(s) se encontra(m) disperso(s) em uma fase contínua (geralmente água) mediante a presença de um sistema de agitação. Na fase aquosa, encontra-se solubilizado um agente emulsificante (surfactante), que é uma molécula contendo tanto um segmento hidrofílico como um hidrofóbico. Ele atua estabilizando as gotas de monômero na forma de uma emulsão. A concentração deste composto deve estar acima da concentração micelar crítica (CMC), de forma que se tenham gotas de monômero protegidas e estabilizadas, assim como moléculas excedentes que formarão as micelas nas quais ocorrerá a nucleação das partículas poliméricas. Ao longo da reação, o agente emulsificante também protege as partículas poliméricas em crescimento de um processo de coalescência excessivo, evitando assim a coagulação do látex formado (MARINANGELO, 2010).

Nos sistemas de polimerização em emulsão, o mecanismo cinético ocorre via radicais livres provenientes da decomposição de um iniciador solúvel na fase

contínua (CHERN, 2006). Normalmente, persulfatos são empregados para iniciar a reação de polimerização e, posteriormente, a formação das partículas poliméricas.

As reações nos sistemas em emulsão podem, resumidamente, ser divididas em três intervalos, o primeiro refere-se à nucleação das partículas poliméricas, quando os radicais formados na fase aquosa ou entram nas micelas (formadas pelo excesso de agente emulsificante) inchadas por monômero (nucleação micelar) ou crescem e eventualmente precipitam (nucleação homogênea). No segundo intervalo, a polimerização prossegue nas partículas de polímero inchadas com monômero. No terceiro intervalo tem-se o desaparecimento das gotas de monômero. O produto da polimerização em emulsão é uma dispersão estável de partículas rígidas de um polímero disperso em um meio essencialmente aquoso, que recebe o nome de látex. Comumente, as partículas poliméricas produzidas apresentam tamanho na ordem de poucos micrometros (0,1 – 100 μm) (LENZI et al., 2004; CHERN, 2006).

A técnica de polimerização em suspensão, foco deste trabalho, também é uma técnica heterogênea, assim como um sistema de polimerização em emulsão, porém com cinética reacional distinta pelo fato do iniciador químico ser obrigatoriamente solúvel no monômero. O sistema reacional pode apresentar um ou mais monômeros (fase orgânica) insolúveis em água, contendo um iniciador organossolúvel e pequenas quantidades de agentes de suspensão (estabilizantes). Estes compostos orgânicos são dispersos numa fase aquosa contínua, usualmente água, mecanicamente agitada de maneira que se formem gotículas esféricas no início da reação, transformando-se em partículas rígidas ao final desta (VIVALDO-LIMA et al., 1997; LENZI et al., 2004; MACHADO et al., 2007; BROOKS, 2010). O mecanismo cinético destas reações ocorre, na maioria das vezes, por crescimento de cadeias via radicais livres, englobando as etapas de iniciação, propagação e terminação.

Yuan et al. (1991) apresentam uma revisão extensa sobre polimerização em suspensão, classificando este sistema reacional em três diferentes tipos de processos, a polimerização em pérolas, a polimerização em meio precipitante e a polimerização em suspensão-massa. Como produto destas reações, têm-se partículas esféricas rígidas com um determinado tamanho médio de algumas centenas de micrometros e uma curva específica de distribuição dos tamanhos destas partículas. As gotas da fase orgânica, suspensas na fase aquosa no início de uma reação de polimerização em suspensão, evoluem de um estado líquido de alta

mobilidade para partículas sólidas de polímero (em conversões superiores a 70%), passando antes por um estado de alta viscosidade (que usualmente ocorre numa faixa de conversão de 20 a 60%) (VIVALDO-LIMA et al., 1997; ARIOLI, 2004; MACHADO et al., 2007; BROOKS, 2010).

Durante o processo de polimerização em suspensão, a agitação do meio resulta em gotas individuais do monômero, gerando a fase dispersa. As gotas da fase orgânica dispersa são continuamente submetidas aos mecanismos de quebraamento e coalescência, fenômenos estes responsáveis pelas características de tamanho de gotas e, conseqüentemente, das partículas poliméricas – como a distribuição de tamanhos e o tamanho médio. Numa polimerização em suspensão, cada gotícula comporta-se como um mini-reator em batelada, sendo a reação cineticamente análoga à uma polimerização em massa (DOWDING et al., 2001).

Com a finalidade de impedir que a coalescência das gotas esféricas se torne crítica e resulte na separação de fases dentro do reator, agentes de suspensão são utilizados. Estes compostos diminuem a tensão interfacial entre as gotas do monômero e a água, formando uma fina camada que evita ou minimiza a coalescência das gotas quando ocorre a colisão entre elas (JAHANZAD, 2004; MACHADO et al., 2007).

No processo de polimerização em suspensão a solubilidade do monômero na água influencia diretamente a cinética de polimerização, a estabilidade do meio reacional e as propriedades do produto final. Neste caso, eletrólitos podem ser adicionados com o objetivo de diminuir a tensão interfacial do sistema água-monômero, diminuindo a solubilidade do monômero na fase aquosa. Com isto, evita-se que ocorra a polimerização fora da fase orgânica bem como o aglomeramento das partículas poliméricas (ZHANG et al., 1997; GONÇALVES et al., 2011).

Similarmente ao que acontece na polimerização em massa ou em solução, uma polimerização em suspensão pode ser iniciada quimicamente, termicamente ou utilizando-se radiações de baixa ou alta energia (NOGUEIRA, 2007). Normalmente, são utilizados iniciadores químicos e é fator determinante na sua escolha a solubilidade do mesmo na fase orgânica, uma vez que a polimerização ocorre nas gotas do monômero. Tipicamente, a composição do iniciador fica na faixa de 0,1 a 0,5% em massa com relação ao monômero. Usualmente, em polimerizações em suspensão são utilizados como iniciadores químicos os peróxidos orgânicos ou azocompostos, que podem ser mono ou multifuncionais e, até mesmo uma mistura

de iniciadores (coquetéis), onde, estes sempre devem ser solúveis apenas na fase monomérica orgânica (ARIOLI, 2004; MACHADO et al., 2007).

De acordo com Dowding e Vincent (2000), a produção de polímeros por suspensão tem como um dos principais desafios o controle e distribuição do tamanho das partículas (DTP). No que diz respeito a isto, a estabilidade das gotas da fase orgânica suspensas na fase aquosa da reação é um fator preponderante.

Tais gotículas esféricas podem variar de 100 a 5000 μm . O controle da DTP é uma operação de fundamental importância para definição das propriedades morfológicas das partículas poliméricas, bem como a aplicação e qualidade final das resinas produzidas em suspensão. Quando ocorre a total miscibilidade do polímero com seu monômero, observa-se um grande aumento na viscosidade da fase dispersa conforme a conversão aumenta, até que as gotículas adquiram as características de uma partícula sólida. Desta forma, é comum dividir os processos de polimerização em suspensão em três estágios distintos (YUAN et al., 1991; YANG et al., 2000; MACHADO et al., 2007; BROOKS, 2010; GONÇALVES et al., 2011).

Em um primeiro estágio, é formada uma dispersão líquido-líquido, no qual o monômero é dispersado em gotículas devido à agitação mecânica e ao consequente escoamento altamente turbulento. O tamanho médio e a forma da curva de distribuição do tamanho das partículas são extremamente dependentes dos mecanismos de quebramento e coalescência, que por sua vez estão diretamente relacionadas com a fluidodinâmica do sistema de mistura turbulento (NOGUEIRA, 2007; GONÇALVES et al., 2011). Este mecanismo pode ser controlado de diversas maneiras, como por exemplo: velocidade de agitação da mistura reacional, forma do impelidor, fatores geométricos de reator, a presença de chicanas, *holdup* (razão volumétrica entre a fase orgânica e aquosa), concentração e massa molar do estabilizante utilizado, além de parâmetros operacionais (tempo de polimerização, temperatura, etc). (DOWDING; VINCENT, 2000; MACHADO et al., 2007).

No segundo estágio, o monômero disperso na fase aquosa agitada em formato de gotas esféricas, começa a reagir. Conforme a reação avança, o quebramento das gotas tende a diminuir devido ao aumento da viscosidade nas mesmas, enquanto a taxa de coalescência tende a aumentar. Este é um estágio intermediário crítico, no qual as partículas se tornam pegajosas e apresentam grande tendência a se aglomerarem. A aglomeração durante esta fase pode ser

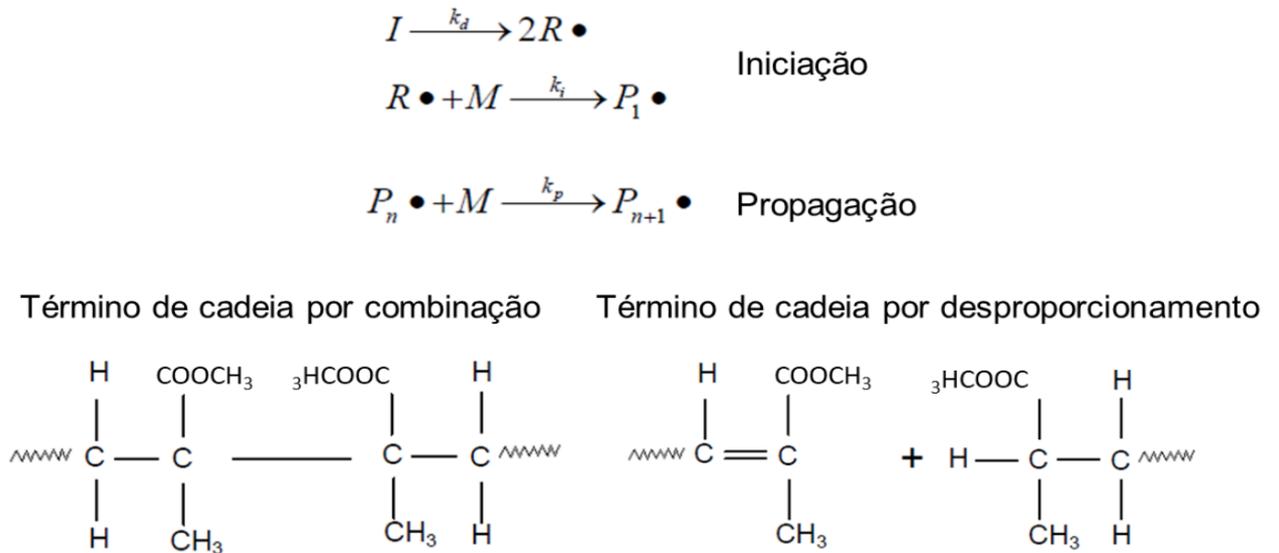
inibida pela ação do estabilizante, mas também pode ser minimizada pelo aumento da viscosidade da fase contínua e pela rápida polimerização durante este estágio. É durante este estágio que ocorre o surgimento, a evolução e o término do fenômeno cinético chamado de efeito gel, que inicia, normalmente, quando as conversões do monômero atingem uma faixa entre 20 e 40%. Em decorrência da alta viscosidade do meio reacional, a mobilidade das cadeias é fortemente reduzida de forma que a taxa das reações de terminação das cadeias polimerizadas em crescimento diminua drasticamente, resultando em uma autoaceleração da polimerização (ODIAN, 1981; POLLACO et al., 2000; MACHADO et al., 2007). Cineticamente, esta autoaceleração ocorre em virtude de um aumento na taxa de propagação das cadeias poliméricas em crescimento (“cadeias vivas”).

Neste momento, as propriedades finais do polímero são fortemente afetadas e a temperatura tende a se elevar bruscamente no reator, sendo necessário um controle eficiente deste parâmetro operacional para manter a estabilidade da reação. O estágio viscoso termina quando a viscosidade da fase dispersa é suficientemente elevada para cessar totalmente todos os fenômenos de quebra e coalescência das gotas, dando origem à partículas esféricas rígidas. Neste momento, denominado ponto de identificação das partículas (PIP), tem-se o início do terceiro e último estágio, durante o qual a DTP permanece praticamente inalterada até o final da reação. A pequena variação de tamanho sofrida pelas partículas neste estágio é devido à contração de volume da fase orgânica por causa das diferenças entre a densidade do monômero e do polímero que está sendo formado (VILLALOBOS, 1989; VIVALDO-LIMA et al., 1997).

Há duas maneiras da reação de terminação ocorrer, sendo a primeira por combinação e a segunda por desproporcionamento. Na terminação por combinação, duas cadeias poliméricas vivas combinam-se formando uma ligação química entre os carbonos, geralmente encontrados nos finais das cadeias poliméricas. Na reação por desproporcionamento, um átomo de hidrogênio de uma cadeia em crescimento transfere-se para outra cadeia gerando assim uma cadeia de polímero morto. Aquela cadeia polimérica que cedeu o átomo de hidrogênio apresenta uma insaturação em seu carbono extremo, enquanto que na outra macromolécula o carbono torna-se saturado em sua extremidade. As reações de terminação têm influência direta na estabilidade do polímero que se forma, interferindo na degradação do material em vários estágios e regiões de temperaturas (ODIAN, 1981; MACHADO et al., 2007).

Na Figura 1 é apresentado o mecanismo cinético básico de uma polimerização em suspensão do MMA, o monômero vinílico empregado no presente estudo.

Figura 1. Mecanismo reacional básico da reação de polimerização do MMA em suspensão.



Fonte: PATROCÍNIO et al., 2016.

A técnica de suspensão pode ser utilizada de forma única ou combinada com as outras técnicas similares, como por exemplo, a junção da polimerização em massa com a suspensão nos processos denominados de massa-suspensão ou semi-suspensão, ou ainda, a combinação da polimerização em suspensão com a da emulsão, levando à produção de partículas do tipo casca-núcleo, também conhecidas como *core-shell* (MANO; MENDES, 1999; MACHADO et al., 2007).

2.2 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

Os termos nanociência e nanotecnologia referem-se, respectivamente, ao estudo e às aplicações tecnológicas de objetos e dispositivos que tenham ao menos uma de suas dimensões físicas menor que, ou na ordem de algumas dezenas de nanômetros, geralmente entre 0,1 e 100 nm. O prefixo “nano” (do grego: “anão”) é usado nas ciências para designar uma parte em 1 bilhão, assim, um nanômetro (1 nm) corresponde a um bilionésimo de um metro (LÊDO, 2006).

A proposta central da nanotecnologia é a de montar, a partir da manipulação individual de átomos e moléculas, dispositivos moleculares milhares de vezes menores capazes de construir outros dispositivos e máquinas, encaixando moléculas uma a uma, com uma precisão e eficiência impressionantes. No entanto, mais do que a procura pelo simples benefício direto da redução de tamanho, a grande motivação para o desenvolvimento de objetos e dispositivos nanométricos está no fato de que novas e incomuns propriedades físicas e químicas – ausentes para o mesmo material quando no tamanho microscópico ou macroscópico – são observadas nessa nova escala (BATISTA et al., 2010).

Parte da dificuldade em se lidar com os novos conceitos decorrentes do avanço das nanociências e das nanotecnologias se deve à pequena familiaridade que se tem com o mundo do “muito pequeno”, na escala atômica, ou seja, nas dimensões nanométricas. As “nanopartículas”, apresentam uma grande área superficial e, normalmente, exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas e superfícies macroscópicas. O aproveitamento dessas propriedades em aplicações tecnológicas forma a base da nanotecnologia de materiais (QUINA, 2004).

As áreas de aplicação da nanotecnologia abrangem praticamente todos os setores industriais e de serviços. A capacidade de aplicações é imensa e demanda conhecimentos multidisciplinares, originados da matemática, física, química, biologia, ciência e engenharia de materiais, computação, entre outras áreas, que visam estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo (BORSCHIVER et al., 2005; MAZUR, 2012).

2.3 NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos são definidos como materiais multifásicos, e, assim como os compósitos tradicionais, são definidos como materiais formulados a partir da combinação de dois ou mais constituintes divergindo em forma e/ou composição química e que sejam essencialmente imiscíveis. Estes componentes devem, juntos, oferecer propriedades coesivas diferenciadas de apenas um material, ou seja, propriedades melhores que as de seus componentes individuais (CALLISTER, 2007). Os nanocompósitos diferem dos compósitos convencionais, principalmente, por possuírem a fase dispersa, com pelo menos uma das suas dimensões, na

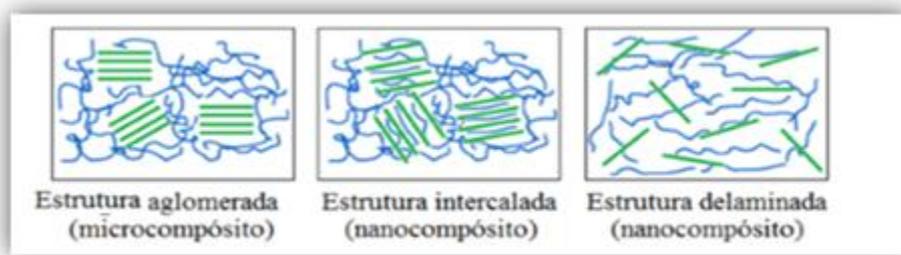
escala nanométrica. Espera-se que eles apresentem propriedades incomuns que surgem a partir da combinação de cada componente. De acordo com seus materiais matriciais, os nanocompósitos podem ser classificados como nanocompósitos de matriz cerâmica, nanocompósitos de matriz metálica e nanocompósitos de matriz polimérica (JEON; BAEK, 2010).

Segundo Rodolfo et al. (2006), os nanocompósitos poliméricos podem ser inseridos dentro de uma nova classe de compósitos caracterizados por conter pequenas quantidades, em geral abaixo de 5% em massa de reforço.

Em comparação com partículas convencionais do tamanho de micrometros, as nanopartículas têm uma área superficial muito maior. À medida que o tamanho das partículas diminui, a porcentagem de moléculas/átomos presentes na superfície, com relação ao volume, é consideravelmente aumentada. Como resultado, forças intermoleculares como as de Van der Waals e forças eletrostáticas, tornam-se mais fortes. Sem tratamento químico adequado para reduzir a energia da superfície, é muito comum que as nanopartículas formem aglomerados, o que torna desafiadora a dispersão uniforme destas nanoestruturas em uma matriz polimérica, resultando em nanocompósitos opacos, semelhantes aos compósitos convencionais (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997; JEON; BAEK, 2010).

Segundo Guimarães et al. (2006), quando acrescentados na matriz polimérica, os reforços/cargas podem apresentar 3 estruturas diferentes de dispersão: estrutura aglomerada, caracterizada por ser um microcompósito ou compósito convencional; a estrutura intercalada, na qual, a matriz e o reforço estão intercalados formando uma estrutura multicamada bem ordenada e, por fim, a estrutura esfoliada ou delaminada, na qual o reforço se encontra completo e uniformemente disperso no polímero, conforme demonstrado na Figura 2.

Figura 2: Representação da estrutura dos nanocompósitos reforçados



Fonte: MAZUR, 2012.

Como a qualidade e a força dos compósitos poliméricos, em geral, dependem basicamente das propriedades da matriz polimérica e do reforço, e da dispersabilidade e compatibilidade do mesmo no polímero. Via de regra, quanto mais conseguir alcançar a estrutura esfoliada, melhor será o resultado apresentado pelo material compósito, além da garantia das propriedades almejadas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; PAIVA; MORALES, 2006).

Diversos métodos têm sido relatados para a preparação de nanocompósitos poliméricos, sendo que os três métodos principais aplicados na atualidade são (i) polimerização intercalativa *in situ*: (ii) intercalação de nanopartículas com o polímero ou pré-polímero a partir da solução polimérica: (iii) intercalação por fusão (BORDES et al., 2009).

No método de polimerização *in situ*, as cadeias do polímero são formadas entre as nanopartículas. O procedimento básico utiliza o intumescimento do nanoreforço em um líquido que contém o monômero. A polimerização pode ser iniciada por aquecimento, radiação ou por meio de um iniciador químico adequado.

Na metodologia de solução, o polímero ou pré-polímero é solubilizado em um solvente orgânico, no qual o nanoreforço também possa ser disperso. No entanto, a etapa de remoção do solvente envolve gastos significativos em equipamentos e energia (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; KORNMANN et al., 2001; MAZUR, 2012).

Na metodologia de fusão, o nanoreforço é misturado ao polímero no estado fundido por extrusão ou usando um misturador. Nesta técnica nenhum solvente é necessário e, por esta razão, este é o método mais utilizado para a preparação de nanocompósitos com polímeros termoplásticos.

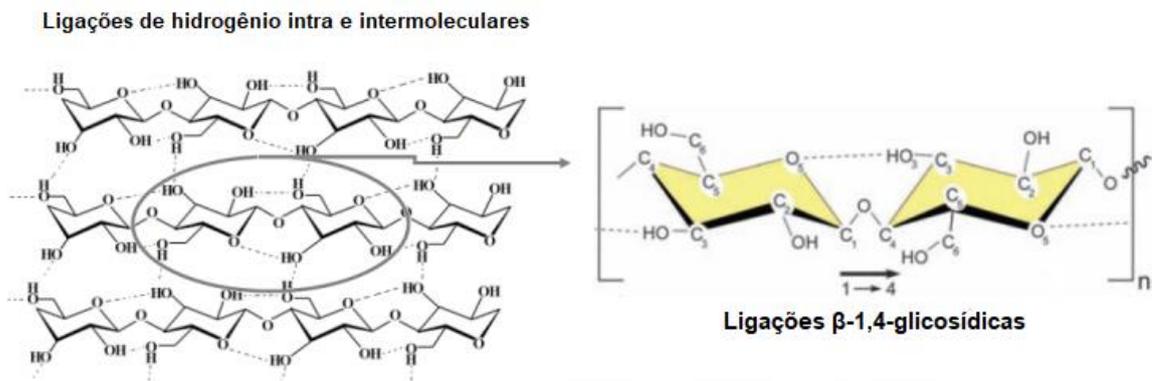
2.4 NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Como fontes sustentáveis e abundantes de matéria-prima, as fibras naturais vegetais são renováveis, biodegradáveis e recicláveis, o que lhes permitem competir com materiais fósseis e industrializados. As nanofibras de origem vegetal vêm se destacando no mundo científico e tecnológico, principalmente pelas inovações produzidas com esta nanotecnologia sustentável. A obtenção de nanocristais de celulose (NCC) e nanofibrilada (CNF), assim como suas aplicações em materiais nanocompósitos têm despertado a atenção de pesquisadores e indústrias, pelo fato de terem grande disponibilidade, por serem leves e por apresentarem alta

resistência. A celulose é um dos polímeros naturais mais importantes, uma matéria-prima quase inesgotável, e uma fonte-chave de materiais sustentáveis em escala industrial. Como matéria-prima química, a celulose tem sido usada por cerca de 150 anos (KLEMM et al., 2011; DAMASIO, 2015).

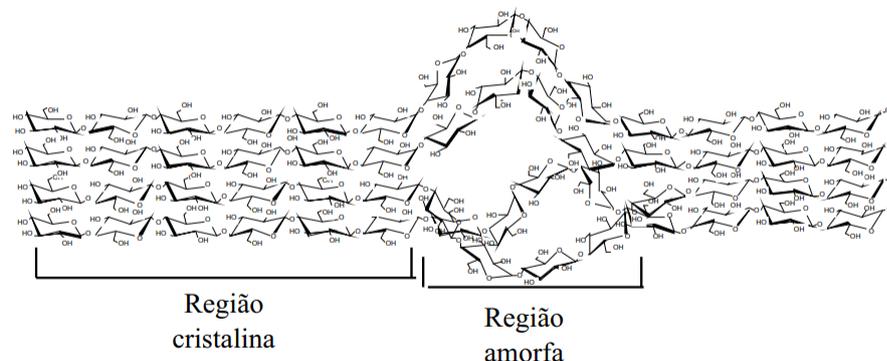
A celulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$, é o biomaterial mais abundante da terra obtido a partir de fontes renováveis, e que consiste de um homopolissacarídeo linear composto de unidade de β -D-glicopiranosose unidas entre si por ligações β -1,4-glicosídicas. A estrutura da celulose apresenta regiões cristalinas altamente ordenadas, estabilizadas por ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, e regiões menos ordenadas (amorfãs) em que as cadeias apresentam uma orientação alternada (FARINAS, 2011). Nas Figuras 3 e 4 são apresentadas a estrutura molecular da celulose, as interações intra e intermoleculares e a exemplificação das regiões cristalinas e amorfãs:

Figura 3: Representação esquemática da estrutura química, ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose cristalina, e unidade de repetição.



Fonte: POLETTO et al, 2013.

Figura 4: Estrutura da celulose destacando as regiões cristalinas e amorfãs.



Fonte: FARINAS, 2011.

As propriedades desse material estão intimamente relacionadas com a sua estrutura, seu tamanho e com as forças moleculares envolvidas na sua constituição (HABIBI et al., 2010; LIMA et al., 2015).

A celulose é um polímero semicristalino, ou seja, apresenta regiões cristalinas altamente organizadas e também regiões amorfas, nas quais as cadeias estão agrupadas de maneira irregular (FRENCH, 1985). Essas regiões são altamente ordenadas tridimensionalmente (cristalitos) devido à regularidade das cadeias e à grande quantidade de ligações de hidrogênio presentes na mesma e se alternam com as regiões desordenadas (regiões amorfas). Essas regiões não possuem delimitações e a razão entre elas pode variar de acordo com a origem da celulose (DAMASIO, 2015).

Existe variada nomenclatura para designar as nanoceluloses. Nanocristais de celulose (NCC) são também conhecidos como *nanowhiskers* (YUAN et al., 2006; PRANGER; TANNENBAUM, 2008; TEHRANI; NEYSI, 2013) e cristais de celulose (PENG et al., 2011; KEDZIOR et al., 2016). Celulose nanofibrilada (CNF) é também conhecida como celulose nanofibrilar (LITTUNEN et al., 2013; LITTUNEN et al., 2016), nanofibras de celulose (ABDELMOULEH et al., 2004; SALON et al., 2005; MÜLLER et al., 2011) ou mesmo nanofibrilas de celulose (KIKFARJAM et al., 2015). Os diversos termos utilizados descrevem as nanofibras de acordo com suas principais características morfológicas (comprimento, diâmetro e razão de aspecto) e, sobretudo, quanto ao método de produção.

Ainda que distintos tipos de compostos celulósicos possam ser obtidos na escala nanométrica e possuírem constituição química semelhantes, como a celulose microfibrilada, nanocristalina ou bacteriana, suas propriedades diferem significativamente. A celulose nanocristalina se destaca perante aos demais tipos, principalmente, devido ao maior grau de cristalinidade e às suas melhores propriedades ópticas e mecânicas (KLEMM et. al., 2011). Conseqüentemente, a celulose nanocristalina, além de ser um composto natural, renovável, atóxico e ambientalmente correto, apresenta enorme potencial para ser utilizada como reforço de alto desempenho em nanocompósitos poliméricos (REDDY; SIMON, 2010; HU et. al., 2014).

2.5 NANOCOMPÓSITOS COM CELULOSE NANOCRISTALINA

O uso de nanocristais de celulose, também denominados de celulose nanocristalina, é uma alternativa promissora a ser aplicada no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos menos agressivos ao meio ambiente com propriedades únicas. Além de ser um material renovável, sustentável, atóxico, abundante, reciclável e biodegradável, a celulose nanocristalina possui significativos atributos técnicos que são exclusivos deste composto natural, como elevada área superficial, baixa densidade, ótima capacidade de reforço e propriedades mecânicas impressionantes, comparáveis às fibras de aramida (Kevlar) e ao aço (por exemplo, módulo elástico e resistência à tração) (KLEMM et al., 2011; MIAO; HAMAD, 2013).

Conforme relatado em alguns estudos na literatura, nanocompósitos poliméricos produzidos com celulose nanocristalina devem apresentar propriedades mecânicas reforçadas e características de biodegradabilidade aos polímeros termoplásticos não biodegradáveis, o que reforça o apelo ambiental de caráter sustentável do presente projeto de pesquisa (CHUAYJULJIT et al., 2009; QU et al., 2010; MAITI et al., 2013; PANDEI et al., 2013; SAIN et al., 2013).

Por todas estas razões, países como os Estados Unidos, Japão e, principalmente, o Canadá, têm investido fortemente no desenvolvimento de tecnologias que empregam a celulose nanocristalina. Segundo Jeff Youngblood, pesquisador de um dos grupos pesquisa mais ativo na área, os nanocristais da celulose são a versão natural dos nanotubos de carbono, porém com custo significativamente menor (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2012).

Apesar do enorme potencial de uso da NCC na obtenção de nanocompósitos poliméricos, sua auto-afinidade, caracterizada pelo alto grau de cristalinidade, sua elevada hidrofiliabilidade, seu tamanho na escala nanométrica, e sua consequente elevada área superficial, aparecem como obstáculos a serem superados para que estas nanoestruturas naturais sejam eficientemente aplicadas na produção de nanocompósitos poliméricos “verdes” com propriedades diferenciadas, obtidos a partir de monômeros hidrofóbicos. Apesar da estratégia de grafitar os NCC em macromoléculas poliméricas já ter sido testada com sucesso em reações de polimerização *in situ* de monômeros hidrofílicos, os estudos publicados envolvendo a modificação superficial da NCC seguida da adição deste composto natural no meio reacional de polimerização de monômeros com elevada hidrofobicidade e baixa

No estudo patenteado por Hamad e Su (2013), a NCC foi covalentemente ligada à extremidade livre das moléculas de dois monômeros vinílicos hidrofóbicos, do acetato de vinila e do MMA. Segundo os autores, o fato destes monômeros possuírem solubilidade relativa na água contribuiu para que ocorresse a formação de uma ligação química tipo óxido entre a extremidade oposta à ligação vinílica dos monômeros e as hidroxilas presentes na superfície da NCC. Esses monômeros vinílicos, grafitizados na superfície da NCC, foram então polimerizados e as cadeias poliméricas se formaram a partir da superfície da celulose, gerando assim, um nanocompósito com excelente compatibilidade e adesão interfacial entre o polímero e a celulose.

Littunen et al. (2013) também incorporaram celulose nanofibrilada grafitizada e não grafitizada em matrizes de PMMA no estado fundido. Os autores relataram que a falta de interação entre o nanocomposto natural hidrofílico, quando não grafitizado com a matriz polimérica, causa redução, comparado com o polímero puro, tanto nas propriedades térmicas quanto nas mecânicas. Contudo, quando a celulose grafitizada foi utilizada com o polímero, houve melhoras nas propriedades térmicas e mecânicas. Apesar destes resultados, os autores concluem que o desenvolvimento de compósitos de celulose nanofibrilada e termoplásticos hidrofóbicos ainda permanece um desafio.

De acordo com Sain et al. (2013), a incorporação *in situ* da NCC na polimerização do metacrilato de metila resultou em melhoras nas propriedades mecânicas e térmicas mais significativas do que quando este nanocomposto natural foi incorporado *ex situ*, ou seja, após a polimerização mediante solubilização do polímero e formação de filme por *casting*.

Maiti et al. (2013) incorporaram micro/nanopartículas de celulose em matrizes de poli(metacrilato de metila) empregando as técnicas *ex situ* (após a polimerização) e *in situ* (no *locus* da polimerização), sendo que nesta última foi usada a técnica da polimerização em suspensão. De acordo com os resultados obtidos, o nanocompósito obtido pela técnica *in situ* apresentou melhores características de biodegradabilidade do que aquele produzido com a estratégia *ex situ*. Contudo, neste estudo, as estruturas celulósicas não foram submetidas a nenhum tratamento químico para modificação química da sua superfície. Conforme reportado, a degradação da celulose por micro-organismos tende a enfraquecer os pontos de ligação na cadeia principal do polímero, facilitando desta maneira o rompimento das

cadeias poliméricas em fragmentos e, conseqüentemente, conferindo características de biodegradabilidade ao polímero. Por fim, os autores sugerem que esta característica pode ser ainda melhor se as estruturas celulósicas forem quimicamente modificadas e covalentemente ligadas às macromoléculas poliméricas.

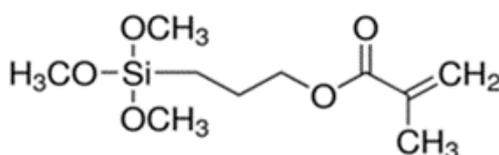
Apesar das inerentes e comprovadas vantagens do desenvolvimento de compósitos poliméricos com NCC pela técnica *in situ*, a obtenção dos mesmos com nanocristais de celulose quimicamente ligados nas macromoléculas poliméricas ainda permanece um grande desafio a ser superado pela área da engenharia das reações de polimerização.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Os NCC (Celluforce NCC™, Canadá) foram funcionalizados utilizando o silano 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (MPS) (Sigma Aldrich, grau de pureza < 98%) na proporção NCC/silano de 2,5:1 (m/v). Na Figura 6 é apresentada a estrutura molecular do MPS.

Figura 6: Estrutura molecular do organosilano 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (MPS).



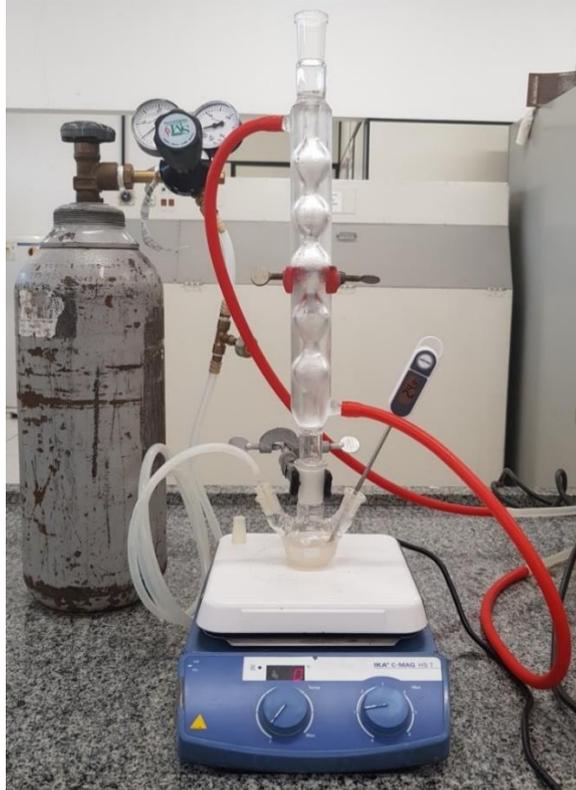
Fonte: ABDELMOULEH et al., 2002.

Inicialmente, os NCC foram secos em estufa a 60 °C por 12 h e armazenados em dessecador até a utilização na reação de funcionalização. Em um balão de 3 bocas e fundo chato de 50 mL, feito em vidro boro-silicato (VHTEX Produtos para Laboratório LTDA - ME (Brasil), foram adicionados 25 mL de tolueno anidro (Sigma Aldrich, grau de pureza < 99,8%), 0,5 mL de MPS e 1,25 g de NCC pesado em balança analítica da marca Shimadzu modelo AUW220D. Nitrogênio foi insuflado por 5 min no meio reacional para purga do oxigênio. Posteriormente, o balão foi imerso em banho de ultrassom por 30 minutos para desagregação dos aglomerados de partículas de celulose, aumentando assim a área superficial para melhorar a interação dos nanocristais com o organosilano presente no meio reacional.

Conforme mostrado na Figura 7, o balão de fundo chato foi colocado sobre uma chapa de aquecimento, e um condensador tipo bolas foi acoplado na boca do meio para evitar o escape do tolueno quando aquecido. Nitrogênio foi insuflado em baixa vazão durante os primeiros 30 min de reação na atmosfera gasosa do meio reacional para garantir a inertização do sistema. Um termômetro digital foi inserido em uma das bocas do balão para medir a temperatura do meio reacional. Sob agitação magnética constante (600 min⁻¹), a reação de funcionalização foi conduzida sob refluxo do tolueno com temperatura variando entre 110 - 112 °C, conforme

proposto por Bischoff et al. (2015) e Yuan et al. (2008). Tempos reacionais de 1, 2, 4, 6 e 10 h foram testados para se avaliar a influência do tempo de reação no grau de modificação química da superfície da celulose (funcionalização).

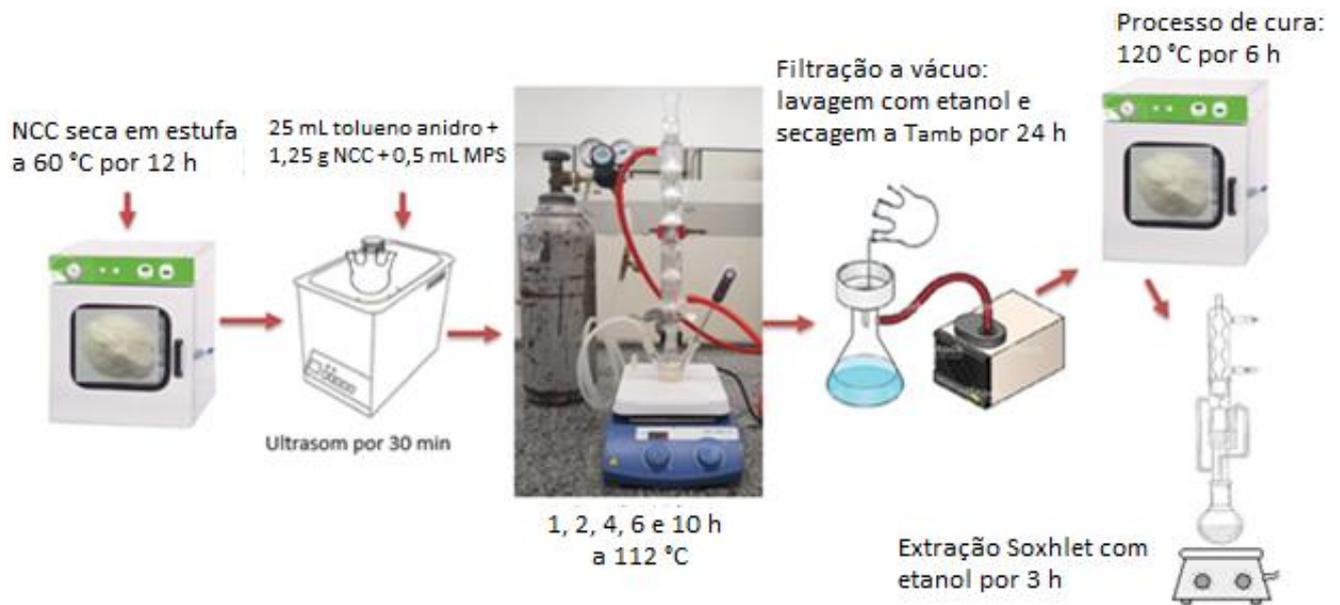
Figura 7: Sistema reacional utilizado nas reações de funcionalização dos nanocristais de celulose.



Decorrido o tempo de funcionalização, os NCC foram filtrados a vácuo e lavados com etanol (Exôdo Científica, 99,8% de pureza). Em seguida, os NCC foram secos em temperatura ambiente ($\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) por 24 h e curados em estufa a vácuo a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 h. As amostras obtidas foram lavadas por extração Soxhlet por 3 h, utilizando etanol (Exôdo Científica, 99,8% de pureza) como solvente, de modo a garantir que o excesso de silano e possíveis subprodutos da reação fossem removidos, permanecendo apenas a celulose com as moléculas do organosilano covalentemente ligadas a ela.

Na Figura 8 é apresentado o fluxograma utilizado no processo de funcionalização dos NCC.

Figura 8: Fluxograma das etapas do processo de funcionalização dos NCC.



3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE FUNCIONALIZADOS

3.2.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Esta análise foi usada para identificar as bandas de ligação que caracterizam a modificação química da superfície da celulose funcionalizada. As análises foram realizadas em um equipamento da Perkin Elmer, modelo Frontier utilizando o método de Reflexão Total Atenuada (ATR), com cristal de diamante, na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} (Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE).

3.2.2. Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras de NCC pura (sem funcionalização) e funcionalizadas foram submetidas a análises termogravimétricas para avaliar influência do tempo de reação na extensão da modificação química por meio da estabilidade térmica dos produtos obtidos. Uma termobalança modelo TGA-Q50 da empresa TA Instruments foi utilizada nestes ensaios de caracterização. As amostras foram aquecidas em um

intervalo de 25 a 1000 °C a 10 °C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 60 mL/min (Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE).

3.2.3. Análise elementar de CHN

As análises elementares de CHN foram conduzidas para quantificar os átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes na NCC antes e após sua modificação química empregando distintos tempos reacionais. Estas análises foram realizadas em um equipamento da Perkin Elmer (Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul).

3.2.4. Microscopia de força atômica com espectroscopia no infravermelho (AFM-IR)

As amostras foram caracterizadas por AFM-IR usando o equipamento NanoIR2s Anasys. Uma gota (10 µL) da suspensão aquosa de CNC bastante diluída (0,001% em massa) foi colocada sobre um substrato recoberto com ouro, que foi deixado em dessecador até a evaporação total da água. O espectro vibracional de infravermelho foi obtido na faixa espectral de 1800–1600 cm^{-1} utilizando a fonte (Quantum Cascade Lasers - Daylight). O modo de contato com frequência de ressonância de 13 ± 4 kHz com uma constante spring de 0.07–0.4 N/m foi usado para se obter as imagens topográficas por AFM (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais – CNPEM). Apenas a amostra que apresentou maior grau de modificação química, determinado por análise elementar, foi submetida à esta análise.

3.3. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO PARA OBTENÇÃO DO PMMA

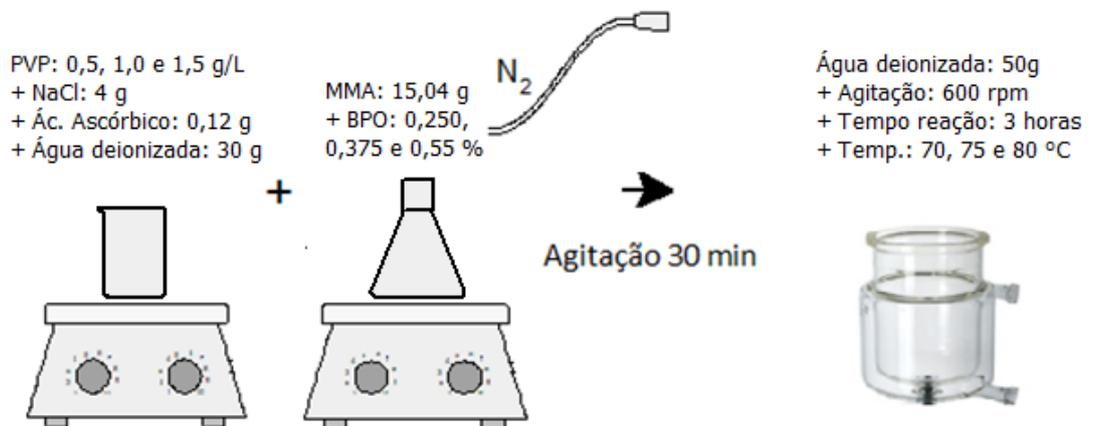
3.3.1. Ensaios preliminares: avaliação da influência das condições operacionais

Reações de polimerização preliminares foram conduzidas para definir as concentrações de agente estabilizante, iniciador e temperatura mais adequadas para serem usadas nas reações de polimerização do MMA utilizando a técnica da suspensão na presença da NCC, quimicamente modificada e não modificada.

A polimerização do MMA ocorreu em um reator encamisado de 100 mL, fabricado em vidro de boro-silicato pela empresa VHTEX – Produtos Para Laboratório LTDA - ME (Brasil). Inicialmente, foram preparadas soluções contendo 80 g de água deionizada e distintas concentrações do agente estabilizante (0,5, 1,0 e 1,5 g/L), a poli(vinil pirrolidona) – PVP (massa molecular (M_w) = 360.000 g/mol, fornecido pela empresa Termotécnica Ltda.), 0,12 g de ácido ascórbico (Dinâmica, 99% de pureza) e 4,0 g de cloreto de sódio (NaCl, Lafan, 99% de pureza). Para a fase orgânica, foram utilizados 15,04 g do MMA (Sigma Aldrich, 99,5% de pureza) e distintas concentrações (0,250, 0,375 e 0,500% em massa) do iniciador químico peróxido de benzoíla – BPO (Dinâmica, 72-77% de pureza). A quantidade do iniciador foi calculada com base na massa de monômero, tendo como base o estudo conduzido por Gonçalves et al. (2011). As temperaturas do meio reacional testadas foram de 70, 75 e 80 °C para cada concentração de PVP e BPO. Nitrogênio foi insuflado na fase orgânica por 30 min para eliminar o oxigênio dissolvido, uma vez que ele atua como inibidor das reações de polimerização do MMA. No mesmo erlenmeyer, durante esta etapa de degasagem, o BPO foi dissolvido no MMA por meio de agitação magnética. Um banho termostático foi usado para controlar a temperatura do meio reacional.

Na Figura 9 é apresentado um esquema do fluxograma das etapas empregadas na polimerização do MMA:

Figura 9: Esquema de fluxograma das etapas empregadas na polimerização do MMA.



A fração volumétrica entre as fases orgânica e aquosa, chamada de *hold-up* da reação, foi de 0,20 em todos os experimentos. O ácido ascórbico foi usado com a

função de sequestrar o oxigênio dissolvido no meio reacional. O NaCl foi usado para reduzir a solubilidade parcial do MMA na fase aquosa (GONÇALVES et al., 2011). Na Figura 10 é apresentada uma imagem do aparato experimental usado nas reações de polimerização em suspensão.

Figura 10: Sistema reacional utilizado nas reações de polimerização do MMA.



Inicialmente, o reator foi carregado com a fase aquosa contendo os sais e o agente estabilizante na concentração desejada. Em seguida, a fase orgânica (MMA contendo o BPO dissolvido) foi adicionada na fase aquosa quando a mesma atingiu a temperatura da reação determinada para o experimento. Sob agitação mecânica de 600 ± 5 rpm, a fase orgânica se dispersou na fase aquosa na forma de gotículas, onde efetivamente ocorreram as reações de polimerização. Estas reações foram conduzidas a 70, 75 e 80 °C $\pm 1,0$ °C por 3 h para atingir a máxima conversão de monômero em polímero, bem como garantir o endurecimento das partículas formadas. Ao término da reação, as partículas de PMMA formadas foram submetidas a uma filtração a vácuo, tendo sido lavadas com água deionizada e etanol (Exôdo Científica, 99,8% de pureza) para a remoção de traços residuais do agente estabilizante. Posteriormente, as partículas foram secas em estufa a vácuo a 40 °C por 24 h.

Na Tabela 1 estão compiladas as condições experimentais utilizadas nas polimerizações em suspensão com base nos testes preliminares. Todas as reações foram conduzidas em triplicata.

Tabela 1 – Condições operacionais das polimerizações em suspensão do MMA.

Identificação da Polimerização	Parâmetros Operacionais		
	PVP (g/L)	BPO (%)	Temperatura (°C)
P1	0,5	0,375	80
P2	1,0	0,375	80
P3	1,5	0,375	80
P4	1,5	0,250	80
P3	1,5	0,375	80
P5	1,5	0,500	80
P6	1,5	0,375	70
P7	1,5	0,375	75
P3	1,5	0,375	80

3.3.2. Incorporação dos NCC puro e funcionalizados (silanizados) na polimerização *in situ* do MMA pela técnica de suspensão

O mesmo reator encamisado de 100 mL utilizado nas reações de polimerização do MMA puro foi usado nas polimerizações do MMA na presença de NCC puro e silanizados. As metodologias iniciais das reações de polimerização do MMA com NCC foram as mesmas que nas reações de polimerizações do MMA puro, descritas no item 3.3.1. Os NCC funcionalizados utilizados nestas reações foram os que apresentaram o maior grau de modificação química, tendo como base os resultados de caracterização de NCC.

A fase orgânica MMA contendo o BPO dissolvido foi agitada por 15 min e, decorrido este tempo, adicionou-se a CNC pura ou funcionalizada nas proporções de 0,25 e 0,5% em massa (com relação à massa de MMA). A suspensão foi agitada magneticamente por mais 15 min e, decorrido este tempo, o erlenmeyer contendo a fase orgânica e a NCC foi submerso em banho de ultrassom por 30 min. Em seguida, a suspensão foi adicionada na fase aquosa presente no reator no momento que a mesma atingiu a temperatura da reação. O sistema foi mantido sob agitação mecânica de 600 ± 5 rpm e temperatura controlada ($80 \pm 1,0$ °C) por 3 h. Nitrogênio

gasoso foi insuflado em baixa vazão no meio reacional durante a polimerização para inertizar o meio e eliminar traços de oxigênio dissolvido. As partículas de PMMA/NCC formadas foram submetidas a uma filtração a vácuo com água deionizada para a remoção de traços residuais do agente estabilizante, e secas em estufa a 40 °C por 24 h.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DO POLI(METACRILATO DE METILA) E SEUS NANOCOMPÓSITOS

3.4.1. Análise granulométrica diferencial (peneiramento)

As partículas de PMMA e PMMA/NCC foram submetidas à análise granulométrica diferencial (peneiramento) para obtenção dos histogramas da distribuição dos tamanhos das partículas, assim como os diâmetros médios de Sauter (d_{32}) e seus respectivos desvios padrão. Church e Shinnar (1961) *apud* Nogueira (2007) utilizaram a Equação 1 para calcular o diâmetro médio de Sauter das partículas que, segundo Nogueira (2007), propicia a obtenção do diâmetro de uma esfera perfeita com área equivalente a original. A Equação 2 foi utilizada para calcular o desvio padrão das amostras a partir do diâmetro médio de Sauter.

As análises foram realizadas em um agitador de peneiras da marca Bertel, utilizando um conjunto de 12 peneiras com mesh 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 40, 50, 80, 170 e 230, por 10 min.

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n Np_i \cdot d_i^3}{\sum_{i=1}^n Np_i \cdot d_i^2} \quad (1)$$

onde:

d_{32} = diâmetro médio de Sauter (mm);

Np_i = número de partículas (adimensional);

d_i = diâmetro médio da fração peneirada (mm).

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n [(d_i - d_{32})^2 \cdot \Delta\phi]} \quad (2)$$

onde:

σ = desvio padrão (mm);

$\Delta\phi$ = fração mássica retida na peneira (adimensional).

3.4.2. Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento da estabilidade térmica das amostras de PMMA e seus nanocompósitos foram avaliados por TGA. Uma termobalança modelo TGA-Q50 da empresa TA Instruments foi utilizada nestes ensaios de caracterização. As amostras foram aquecidas em um intervalo de 20 a 1000 °C a 10 °C/min em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 60 mL/min (Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE).

3.4.3. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As análises de DSC foram usadas para verificar a influência dos parâmetros operacionais variados na temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras de PMMA, bem como para avaliar a influência da presença de NCC puro e silanizado na matriz de PMMA sobre esta propriedade térmica do polímero. O equipamento utilizado foi o DSC-Q20 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas até 250 °C, submetidas a resfriamento até -50 °C e novamente aquecidas a 250 °C a 10 °C/min em atmosfera inerte de nitrogênio (Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE).

3.4.4. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Esta análise foi usada para identificar as bandas relacionadas às ligações químicas que caracterizam o PMMA. Além disso, buscou-se avaliar a presença de NCC na superfície das partículas dos nanocompósitos de PMMA. As análises de FTIR foram realizadas em um equipamento da Perkin Elmer, modelo Frontier

utilizando o método de Reflexão Total Atenuada (ATR), com cristal de diamante, de 4000 a 600 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} (Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE (NCC)

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos pelas análises de caracterização da NCC que comprovam a modificação química da superfície deste composto pelo organosilano 3-propiltrimetoxisilano metacrilato.

4.1.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de NCC puro e funcionalizados (NCC-Sil) em diferentes tempos de reação (1, 2, 4, 6 e 10 h) foram analisadas por FTIR para observar a ocorrência de novas bandas ou a alteração de qualquer banda que pudesse ser atribuído à silanização dos nanocristais de celulose.

Nas Figuras 11 e 12 são mostrados os espectros de FTIR de NCC antes e após a funcionalização das amostras. As bandas observadas nos espectros foram correlacionadas aos respectivos grupos funcionais e estas informações estão listadas na Tabela 2.

Nos espectros, identificam-se as bandas características da celulose nanocristalina, onde: 3341 cm^{-1} é referente ao estiramento (OH); 2900 cm^{-1} , atribuída ao estiramento U(CH); 1640 cm^{-1} é característica da deformação δ (OH); 1430 cm^{-1} representa a deformação no plano de (O-CH); 1364 cm^{-1} é referente à deformação δ (CH); em 1107 cm^{-1} tem-se os estiramentos de C-C e C-O assimétricos do anel pirano; em 1058 cm^{-1} aparecem o estiramento do C-O-C da ligação éter alifático (β -1,4); e em 1034 cm^{-1} tem-se as vibrações de estiramento do CO (ABDELMOULEH et al., 2004; REDDY; SIMON, 2010).

Figura 11 – Espectros de FTIR das amostras de NCC antes e após a funcionalização com distintos tempos de reação.

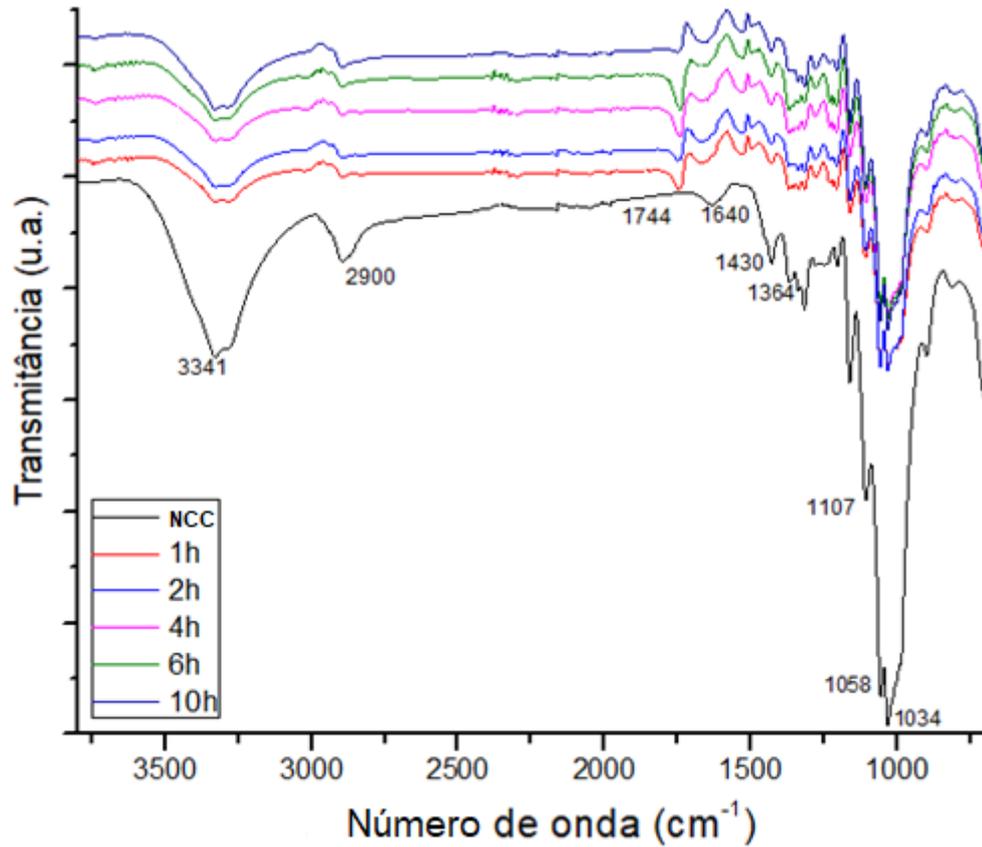


Figura 12 – Espectros de FTIR das amostras de NCC antes e após a funcionalização na faixa de 1900 a 1300 cm^{-1} .

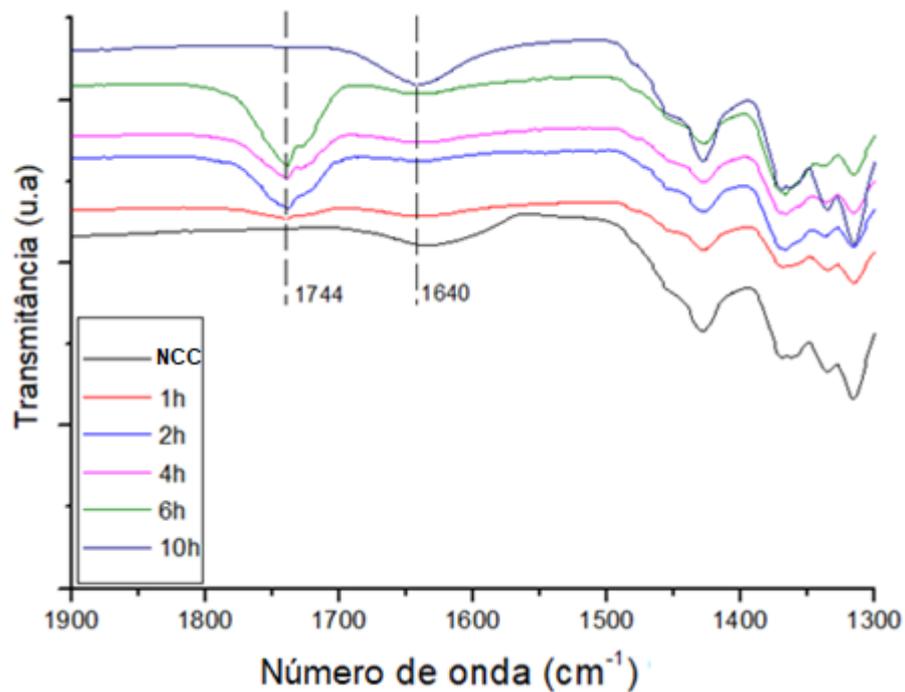


Tabela 2. Faixas dos espectros de FTIR de NCC puro e NCC funcionalizados.

Ligação	Número de onda (cm ⁻¹) - encontrado	Número de onda (cm ⁻¹) - literatura
U (OH)	3341	3340
U (CH)	2900	2900
δ(OH)	1640	1640
δ(OCH) no plano	1430	1427
δ(CH)	1364	1370
Ua(C-C)/(C-O)	1107	1110
U (C-O-C)	1058	1060
U (CO)	1034	1025
U (C=O)	1744	1750-1730

Fonte: CHEN, 2014; PECORARO et. al., 2008; REDDY; SIMON, 2010; STUART, 2004.

U=estiramento; Us=estiramento simétrico; Ua=estiramento assimétrico; δ=deformação angular.

Como pode ser observado na Figura 11, concluiu-se que as análises de FTIR não permitiram comprovar a existência da ligação química Si-O-C entre o terminal silano do MPS e as hidroxilas dos NCC. Devido à baixa quantidade de organosilano empregada nas funcionalizações, as bandas que confirmariam a ligação covalente do MPS com a celulose, por meio das ligações Si-O-C na faixa entre 1100-1200 cm⁻¹, e Si-C por volta de 1250 cm⁻¹ (LY et al. 2008; ES-HAGHI et al., 2014), foram sobrepostas por bandas específicas da celulose nanocristalina (Tabela 3), como as referentes aos alongamentos C-C e C-O do anel pirano em 1107 cm⁻¹, e as deformações da ligação C-OH em 1200 e 1240 cm⁻¹ (LENGOWSKI, 2012; SHI et al., 2012).

Tabela 3. Regiões do espectro de FTIR nas quais as ligações organosilânicas características foram sobrepostas por bandas de NCC.

Ligação - Silano	Número de onda (cm ⁻¹)	Ligação - NCC	Número de onda (cm ⁻¹)
*USi-C	Por volta de 1250	**δC-OH	1240
U-Si-O-celulose	1100 - 1200	U C-C e U C-O	1103 - 1120
USi-OCH ₃	1030 e 1100	UCO	Por volta de 1035

Fonte: Fonte: Patrocínio et al., 2016.

*U = alongamento; **δ = deformação.

Contudo, há a presença de um pico na banda de 1744 cm⁻¹ que caracteriza o estiramento referente ao grupo carbonila (C=O), conforme Figura 6, presente na estrutura química do organosilano MPS na função orgânica éster, o que é um indicativo da silanização (ABDELMOULEH et al., 2002; SALON et. al., 2005; MANNAN et al., 2016; CORDEIRO et al., 2017).

De acordo com a Figura 12, nota-se um desaparecimento da banda localizada em 1744 cm^{-1} na amostra silanizada por 10 h, quando comparada com as amostras silanizadas com tempos de reação menores. Acredita-se que possa ter ocorrido a degradação da amostra devido à uma exposição prolongada à temperatura da reação ($\sim 110 - 112\text{ }^\circ\text{C}$). Este resultado sugere que 6 h deve ser o limite de exposição dos nanocristais de celulose à reação de silanização nas condições usadas no presente estudo.

4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Por meio das análises de TGA realizadas para as amostras de NCC puro e silanizados, foram obtidas informações que sugerem a formação da ligação covalente entre o MPS com os NCC.

Observando-se o comportamento das curvas termogravimétricas referentes às amostras pura e silanizadas apresentadas nas Figuras 13 e 14, nota-se que o perfil de degradação térmica da celulose pura ocorre em três eventos térmicos, enquanto que o perfil de degradação térmica das amostras silanizadas ocorrem em quatro eventos térmicos relacionados às perdas de massa, exceto para a amostra silanizada com tempo de reação de 2 h.

O primeiro evento térmico dos NCC puro e das amostras silanizadas ocorreu no intervalo de temperatura entre 30 e $80\text{ }^\circ\text{C}$ e está relacionado à perda de umidade superficial sendo $T_{\text{máx1}} = 49\text{ }^\circ\text{C}$ e uma perda de massa de 3% para NCC puro. Segundo a literatura, este estágio é correspondente à evaporação de água presente na superfície de NCC (GEA et al., 2011; LIMA et al., 2015). O segundo estágio de perda de massa ocorreu entre 230 e $320\text{ }^\circ\text{C}$, e está relacionado a processos decorrentes da degradação da cadeia principal da celulose (BIANCO, 2003). Esse estágio, para a celulose nanocristalina pura, apresentou $T_{\text{máx2}} = 296\text{ }^\circ\text{C}$, com 55% de perda de massa. O terceiro estágio ocorre entre 325 e $425\text{ }^\circ\text{C}$, devido à degradação de resíduos carbonáceos que se estende até cerca de $600\text{ }^\circ\text{C}$ (DONINI et al., 2010) e apresentou $T_{\text{máx3}} = 361\text{ }^\circ\text{C}$ e 18% de perda de massa para os NCC puro. Ao final do processo, para o NCC puro, obteve-se um percentual de resíduo de 13%.

Figura 13 – Curvas termogravimétricas (TG) das amostras dos nanocristais de celulose antes e depois da silanização em distintos tempos de reação do NCC com o MPS.

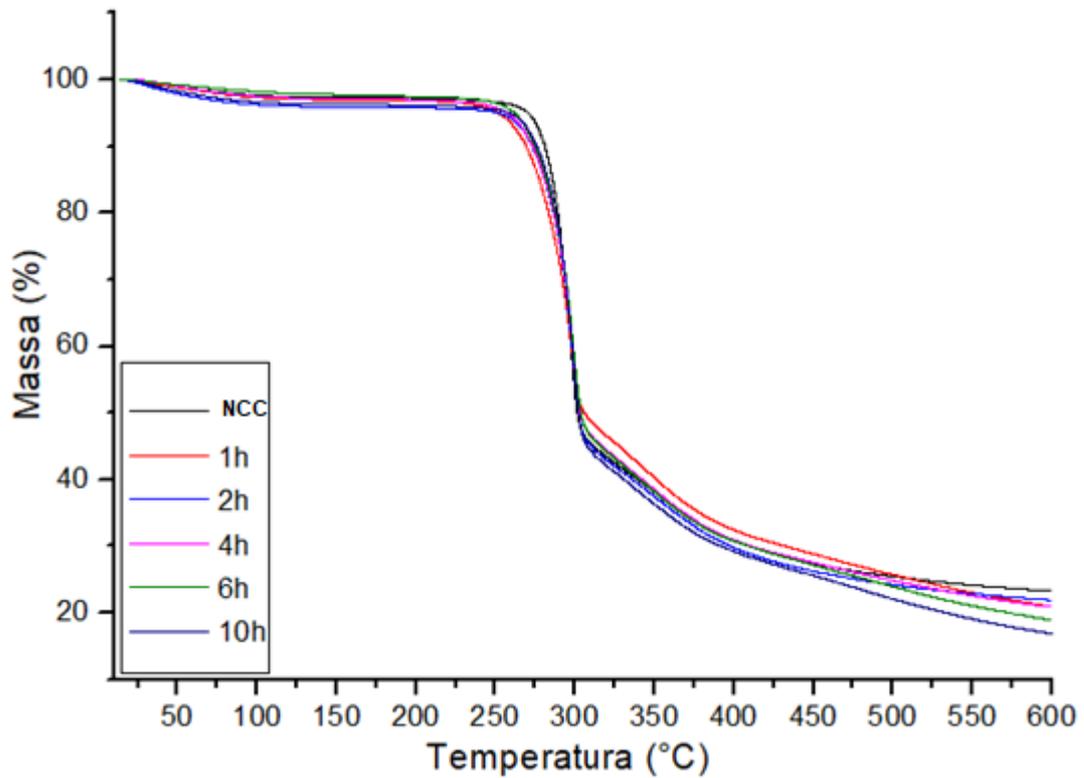
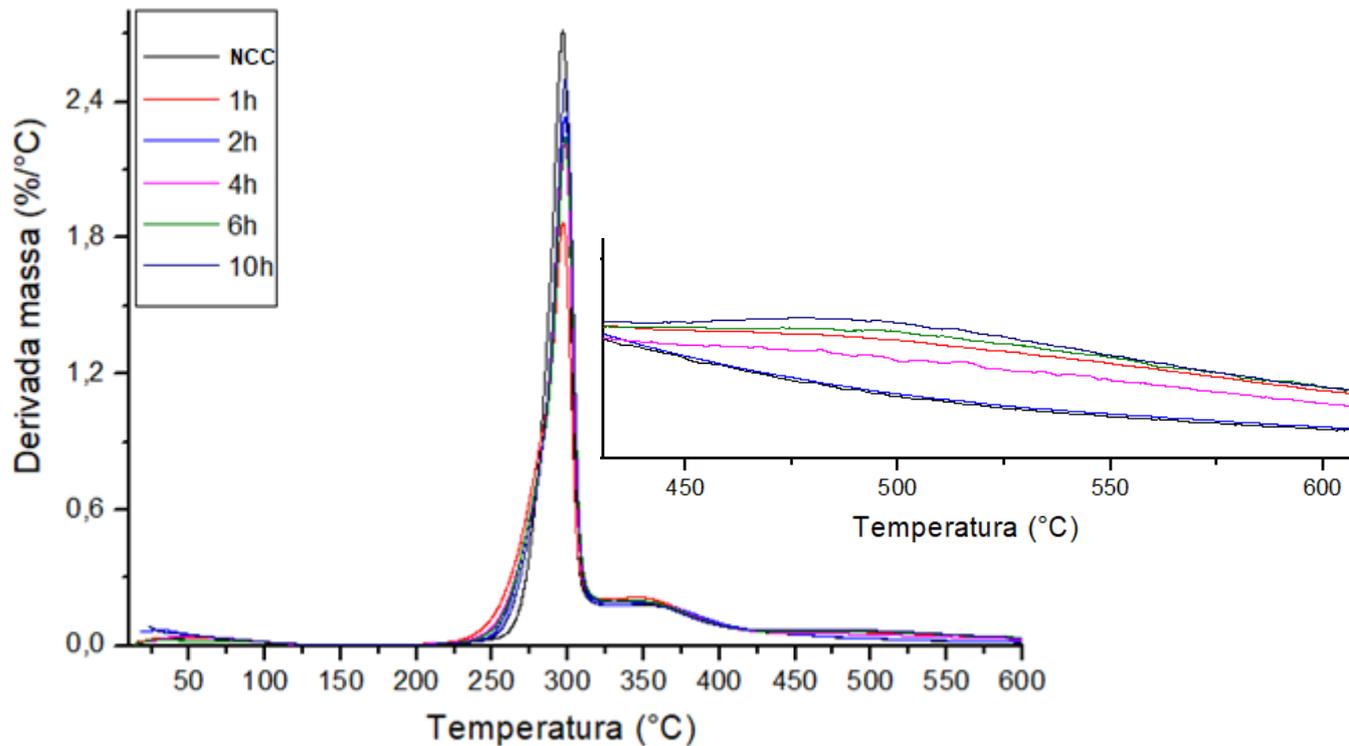


Figura 14 – Curvas da primeira derivada (DTG) de perda de massa das amostras de celulose nanocristalina antes e depois da silanização em distintos tempos de reação do NCC com o MPS.



Nas amostras silanizadas, foi possível observar um quarto estágio de menor intensidade entre 450 e 550 °C o qual sugere-se estar associado à silanização do NCC pois, segundo o estudo apresentado por Loof et al. (2016), na análise de TGA a amostra de celulose microcristalina silanizada com MRPS (alcóxi-silano similar ao MPS) apresentou dois picos de perda de massa, o primeiro na faixa de 350 a 450 °C e o segundo de 450 a 550 °C.

A partir das curvas de TGA apresentadas nas Figuras 13 e 14 foram determinados os valores da temperaturas máximas de degradação ($T_{máx}$) e o percentual de perda de massa de cada amostra nos quatro estágios de degradação. Os dados para as amostras de NCC puro e silanizados com o MPS encontram-se reunidos na Tabela 4.

Tabela 4. Temperaturas máximas de degradação ($T_{máx}$) e perdas de massa das amostras silanizadas com MPS obtidas a partir das curvas termogravimétricas.

	NCC	1 h	2 h	4 h	6 h	10 h
Massa 1 (%)	3	3	4	3	2	4
Massa 2 (%)	55	50	53	54	54	55
Massa 3 (%)	18	17	15	15	16	13
Massa 4 (%)	-	10	-	8	11	14
$T_{máx1}$ °C	49	43	33	50	77	32
$T_{máx2}$ °C	296	297	298	298	298	298
$T_{máx3}$ °C	361	355	362	406	359	358
$T_{máx4}$ °C	-	527	-	515	528	514

4.1.3 Análise Elementar de CHN

Os resultados da análise elementar de NCC puro e silanizados em distintos tempos de reação encontram-se na Tabela 5. O aumento nos teores de carbono nas amostras silanizadas em comparação com os NCC puro indica que o organosilano pode ter sido efetivamente silanizado na superfície dos nanocristais de celulose (BISCHOFF et al., 2015).

Tabela 5. Composição elementar das amostras de celulose silanizadas com MPS.

Amostra	(% C)
NCC	39,90 ± 0,07
1 h	40,77 ± 0,04
2 h	40,52 ± 0,08
4 h	40,93 ± 0,04
6 h	40,71 ± 0,05
10 h	40,47 ± 0,03

De acordo com a Tabela 5, a amostra de celulose nanocristalina silanizada com maior percentual de carbono foi aquela cuja reação foi conduzida por 4 h com $40,93 \pm 0,04\%$ C, representando um aumento de 2,6 % em relação ao NCC puro. Porém, como é possível observar, o percentual de carbono nas demais amostras não mostraram uma diferença expressiva entre elas. Dessa forma, concluiu-se que a partir de 1 h de reação já seria tempo suficiente para realizar a silanização de NCC, já que não houve benefício aparente nas reações de silanização conduzidas com tempos maiores. Sendo assim, os resultados da análise elementar corroboram com aqueles obtidos por FTIR, os quais sugerem que 6 h deve ser o limite de exposição de NCC à reação de silanização.

4.1.4 Microscopia de Força Atômica Acoplada com Infravermelho (AFM-IR)

O AFM-IR é uma ferramenta poderosa para caracterizar a modificação de superfície de nanomateriais, uma vez que combina a informação dimensional da AFM com a capacidade de avaliar qualitativamente a superfície do material da espectroscopia de infravermelho (IR) (AWATANI et al., 2013; FERREIRA et al., 2018).

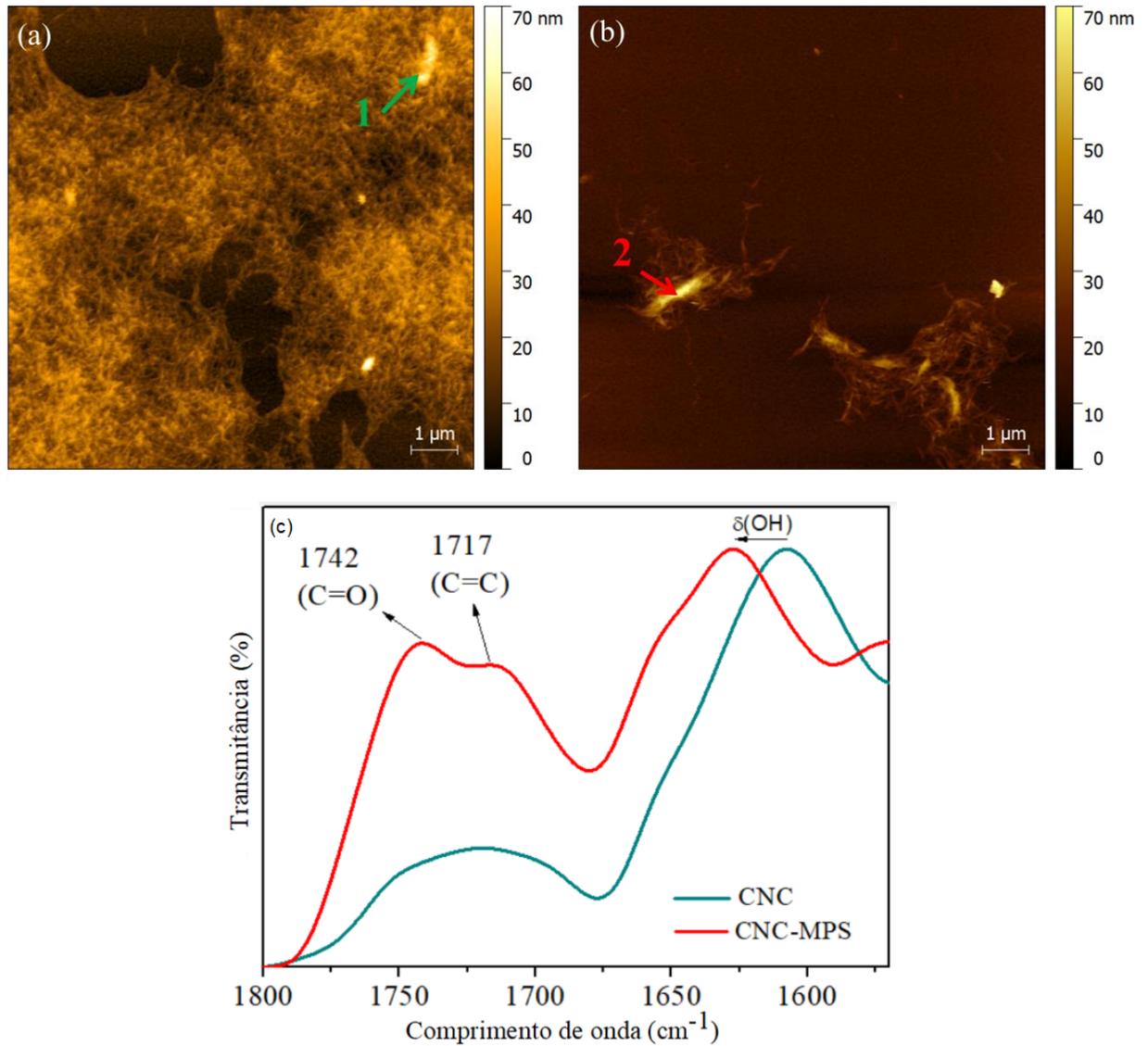
A técnica permitiu mostrar, usando a combinação de imagens e espectros, que o grupo funcional carbonila e a ligação C=C, estão presentes na superfície dos NCC modificados.

Os espectros de IR foram obtidos nos pontos 1 e 2 das Figuras 15a e 15b respectivamente, usando uma fonte a 1730 cm^{-1} (fonte vibracional de absorção de C=O) (FERREIRA et al., 2016a) e os espectros obtidos estão presentes na Figura 15c. A diferença observada no espectro de NCC funcionalizados, quando comparada ao NCC não funcionalizado, foi a faixa de 1742 cm^{-1} que pode ser atribuída às vibrações de alongamento de grupos funcionais carbonila (C=O) e a

faixa de 1717 cm^{-1} que é atribuída à ligação C=C, ligadas na superfície dos nanocristais modificados (FERREIRA et al., 2016b; PINHEIRO et al., 2017).

Estes resultados confirmam que os grupos funcionais estão presentes na superfície de NCC e confirma os resultados apresentados nos espectros de FTIR.

Figura 15 – Imagens de AFM-IR: (a) NCC puro, (b) NCC MPS e (c) espectro IR vibracional nos pontos 1 e 2 obtidos em 1730 cm^{-1} , correspondente à absorção do grupo C=O nas amostras.



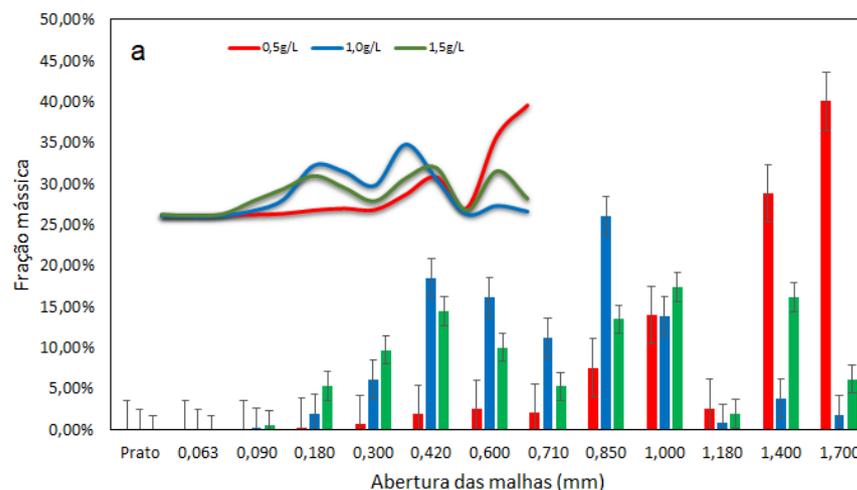
4.2 ENSAIOS PRELIMINARES: AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NAS PROPRIEDADES DO PMMA PURO

4.2.1 Análise Granulométrica Diferencial (Peneiramento) – PMMA Puro

As análises granulométricas diferenciais (peneiramento) foram conduzidas com o intuito de avaliar a influência da concentração do agente estabilizante, do iniciador e da temperatura do meio reacional das polimerizações sobre a distribuição dos tamanhos das partículas de PMMA puro produzidas. A partir desta análise, histogramas, com as distribuições de tamanho de partículas (DTP's) foram obtidos e, com base nestes resultados, os diâmetros médios de Sauter e seus respectivos desvios padrão foram estimados.

Nas Figuras 16.a, 17.a e 18.a são apresentadas as DTP's obtidas utilizando-se distintas concentrações de PVP (0,5, 1,0 e 1,5 g/L), do iniciador BPO (0,250, 0,375 e 0,500%) e temperaturas do meio reacional (70, 75 e 80 °C), respectivamente. Nas Figuras 16.b, 17.b e 18.b são mostrados os valores médios e seus respectivos desvios padrão calculados a partir dos histogramas apresentados nas Figuras 16.a, 17.a e 18.a.

Figura 16 – Propriedades de tamanho das partículas de PMMA puro produzidas com diferentes concentrações de PVP (80 °C e 0,375% BPO): a) histogramas das DTP's; b) diâmetros médios de Sauter e seus respectivos desvios padrão das partículas do PMMA



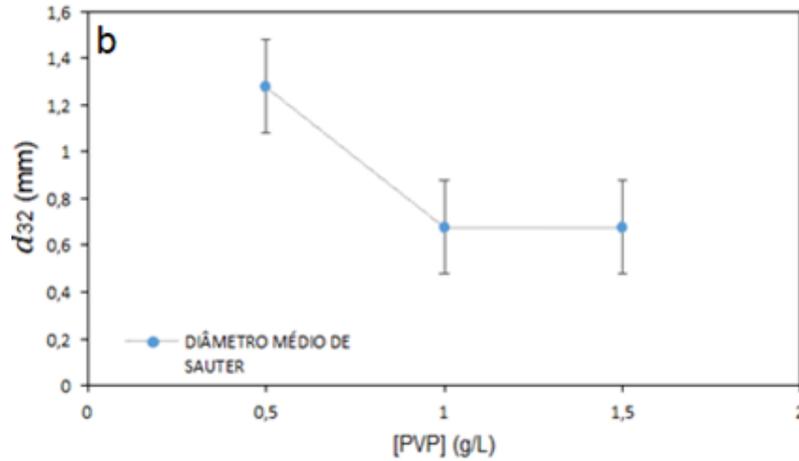


Tabela 6. Valores do diâmetro médio de Sauter e seus respectivos desvios padrão em função da concentração de PVP usada nas reações.

PVP g/L	0,5	1,0	1,5
Diâmetro médio de Sauter (mm)	1,28 ± 0,38	0,68 ± 0,33	0,68 ± 0,51
Dispersão	0,2934	0,4857	0,7534

Os agentes estabilizantes são fatores chave em uma polimerização em suspensão, pois são capazes de controlar a grande tendência à coalescência das gotas na fase crítica da reação, ou seja, durante o pronunciamento do efeito gel.

De acordo com os resultados apresentados, percebe-se que para as três concentrações de PVP testadas, a distribuição de tamanhos das partículas apresentadas foi trimodal. Esta característica é resultado da configuração do reator, pois o escoamento turbulento produzido pelo impelidor gera um processo de mistura ineficiente pelo fato do equipamento não apresentar chicanas. Desta forma, na região próxima ao impelidor tem-se uma zona de recirculação, cuja intensidade turbulenta é menor. Esta heterogeneidade de intensidades turbulentas no sistema, leva a padrões de quebramento e coalescência distintos, resultando em partículas com larga faixa de tamanhos e, no caso dos resultados obtidos, partículas com DTP's trimodais.

Outra característica importante observada é que, com o aumento da concentração do PVP o tamanho médio das partículas diminuiu, conforme esperado. Aumentando a concentração de PVP para 1,0 g/L, nota-se um deslocamento da DTP no sentido das partículas de menor tamanho quando comparada à DTP obtida com 0,5 g/L de agente estabilizante. Como resultado, o diâmetro médio de Sauter foi reduzido à metade, aproximadamente. Aumentando-se a concentração de PVP para

1,5 g/L, nota-se um aumento na população de partículas de menores (0,18 e 0,3 mm) e maiores (1,0 a 1,7 mm) tamanhos em relação às partículas produzidas com 1,0 g/L de PVP. Contudo, nota-se que o aumento da concentração de PVP de 1,0 para 1,5 g/L não alterou o diâmetro médio de Sauter. Este resultado sugere que 1,0 g/L de PVP deve ser a concentração de saturação deste agente estabilizante, e que aumentos na quantidade deste composto no sistema reacional não devem causar impactos significativos nos tamanhos das partículas produzidas. Em outras palavras, uma estabilidade da suspensão muito semelhante deve ter sido atingida com as concentrações de 1,0 e 1,5 g/L de PVP (NOGUEIRA, 2007).

Gonçalves et al. (2011) avaliaram a influência da concentração de PVP no tamanho médio e na distribuição de tamanhos das partículas de PMMA produzidas em suspensão. De acordo com os autores, o aumento da concentração do agente estabilizante (PVP de massa molar 360.00 g/mol) também levou a uma diminuição no tamanho das partículas, mesmo empregando concentrações de PVP menores que aquelas utilizadas no presente estudo.

Com relação à influência da concentração de iniciador nas características de tamanho das partículas de PMMA, nota-se que as DTP's obtidas apresentaram trimodalidade (Figura 17.a). De acordo com os resultados mostrados na Figura 17.b, percebe-se que o aumento da concentração de BPO de 0,250% para 0,375% praticamente não houve variação do diâmetro médio de Sauter. Contudo, quando a concentração de BPO foi aumentada de 0,375% para 0,500%, nota-se uma variação mais significativa do diâmetro médio de Sauter, porém este parâmetro diminuiu mediante o uso da maior concentração de iniciador.

Sabe-se que o aumento da concentração de BPO leva a um aumento da quantidade de radicais ativos presentes no meio reacional, gerados na etapa de decomposição térmica do iniciador. Com isso, ocorre uma maior taxa de iniciação química, o que resulta em um número maior de cadeias poliméricas ativas que deveriam reagir preferencialmente com as moléculas de monômero para as macromoléculas crescerem via reação de propagação (NOGUEIRA, 2002). Contudo, com o aumento da concentração das cadeias poliméricas ativas no meio reacional, aumenta também a probabilidade de encontro das mesmas levando a um aumento na taxa das reações de terminação por combinação e desproporcionamento. Com isso, as macromoléculas permanecem ativas no meio reacional por um tempo

menor, levando a obtenção de um polímero com massa molar reduzida (CONTANT, 2007).

Figura 17 – Propriedades de tamanho das partículas de PMMA puro produzidas com diferentes concentrações de BPO (80 °C e 1,5 g/L PVP): a) histogramas das DTP's; b) diâmetros médios de Sauter e seus respectivos desvios padrão das partículas do PMMA.

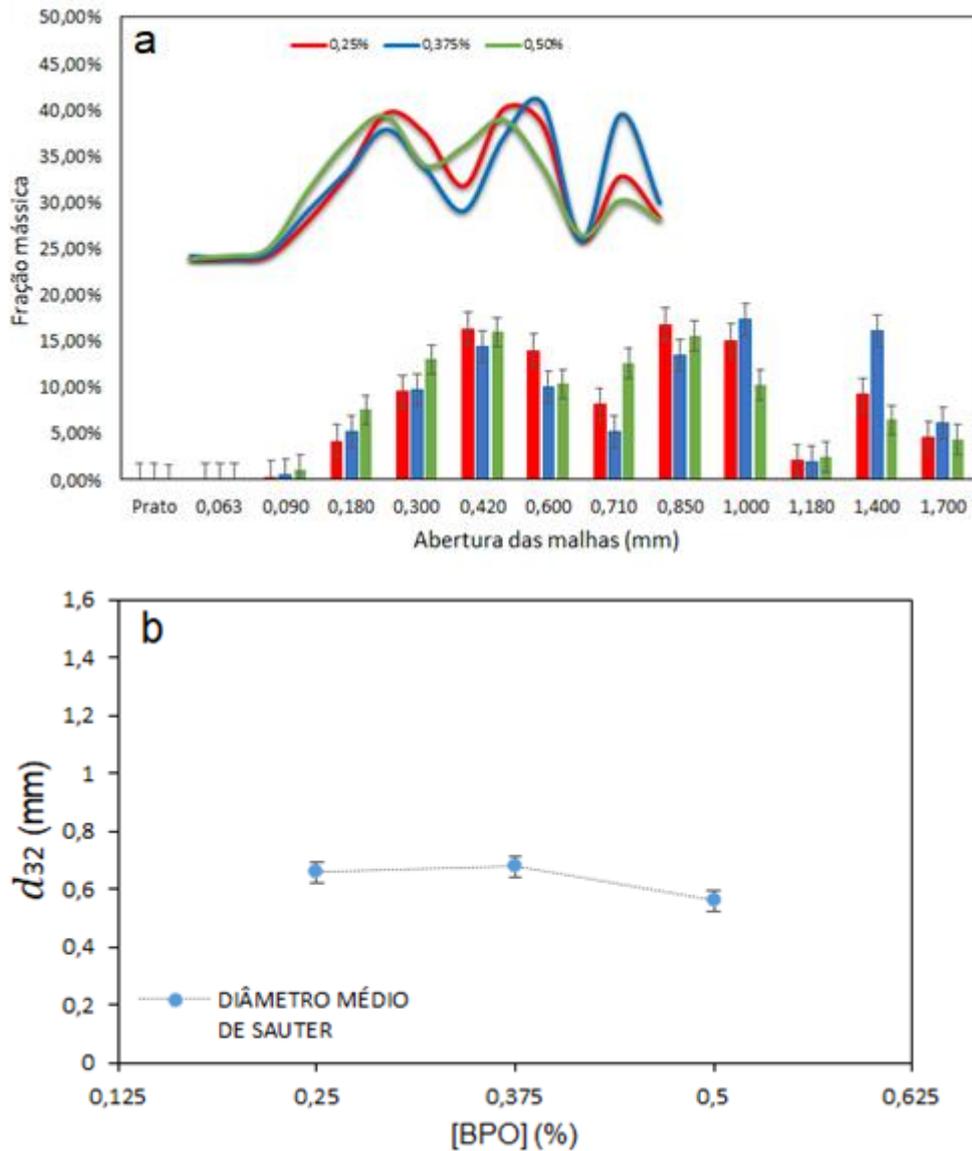


Tabela 7. Valores do diâmetro médio de Sauter e seus respectivos desvios padrão em função da concentração de BPO usada nas reações.

BPO (%)	0,250	0,375	0,500
Diâmetro médio de Sauter (mm)	0,66 ± 0,44	0,68 ± 0,51	0,56 ± 0,45
Dispersão	0,6696	0,7534	0,8038

Apesar dos resultados de massa molar dos polímeros produzidos não terem sido medidos no presente estudo, é sabido que o aumento na concentração de iniciador leva à obtenção de macromoléculas poliméricas de menor massa molar (GALHARDO, 2009). Uma vez que a massa molar do polímero produzido tende a ser menor com o aumento da concentração de iniciador químico, a viscosidade da fase dispersa diminui e, conseqüentemente, a resistência ao estiramento e quebramento das partículas também diminui (MACHADO, 2000). Com isso, deve-se esperar uma taxa de quebramento maior. Além disso, com o aumento da concentração de iniciador, a cinética reacional se torna mais rápida e, com isso, tem-se a manifestação do efeito gel por um tempo reduzido. Conforme relatado por NOGUEIRA (2007), com a redução do tempo de manifestação do efeito gel, as propriedades físicas da fase dispersa evoluem mais rapidamente do que o diâmetro das gotas, e a diferença entre o diâmetro inicial e final é menor se comparada às reações nas quais menores concentrações de iniciador foram usadas. Logo, o tamanho final das partículas deve ser menor (LAZRAC et al, 1998).

De acordo com os resultados mostrados na Figura 18, nota-se um deslocamento das DTP's no sentido das partículas de maiores tamanhos e, conseqüentemente, um aumento no diâmetro médio de Sauter com a elevação da temperatura. Uma vez que as velocidades específicas das reações envolvidas no mecanismo cinético de polimerização radicalar do MMA obedecem à Lei de Arrhenius, a cinética de polimerização aumenta com a temperatura do meio reacional. Jahanzad et al. (2005) estudaram variações de temperatura no sistema de polimerização em suspensão do PMMA, e observaram que o tamanho das partículas tendeu a aumentar com o aumento da temperatura do meio reacional. Segundo os autores, como a taxa de polimerização é maior conforme aumenta-se a temperatura e, com isso, o fato da reação ocorrer mais rapidamente, em temperaturas maiores conduziu à uma taxa global de coalescência superior à de quebramento, favorecendo a formação de partículas com maior tamanho.

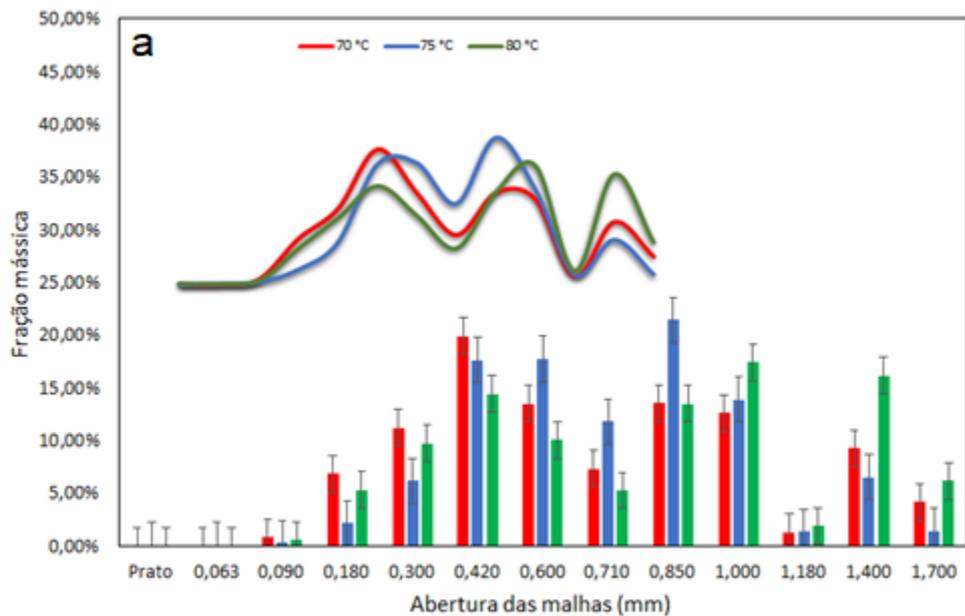
Contudo, quanto maior a taxa de polimerização à altas temperaturas, menor é a viscosidade da fase dispersa e sua resistência ao quebramento. Logo, esperar-se-ia uma redução no diâmetro médio de Sauter, assim como ocorreu com o aumento da concentração de BPO de 0,375 para 0,5%.

Apesar da teoria sugerir que menores tamanhos de partículas viessem a ser produzidos com o aumento da cinética reacional, percebeu-se que a aceleração da

reação e o menor tempo para o endurecimento das partículas, favoreceu mais à coalescência do que o quebramento, levando à produção de partículas com maiores diâmetros médios de Sauter com o aumento da temperatura. Porém, de acordo com os resultados mostrados na Tabela 8, o diâmetro médio apenas mostrou aumento quando a temperatura foi elevada de 70 para 75 °C. Ao aumentar a temperatura para 80 °C, o diâmetro médio não sofreu alterações significativas.

Um estudo cinético mais detalhado, com medidas da massa molar dos polímeros produzidos nas reações, se faz necessário para propor hipóteses mais consistentes que justifiquem o comportamento contrário observado entre os resultados obtidos com o aumento da concentração de BPO e aumento da temperatura.

Figura 18 – Propriedades de tamanho das partículas de PMMA puro produzidas com diferentes temperaturas (0,375% BPO e 1,5 g/L PVP): a) histograma das DTP's; b) diâmetros médios de Sauter e seus respectivos desvios padrão das partículas do PMMA.



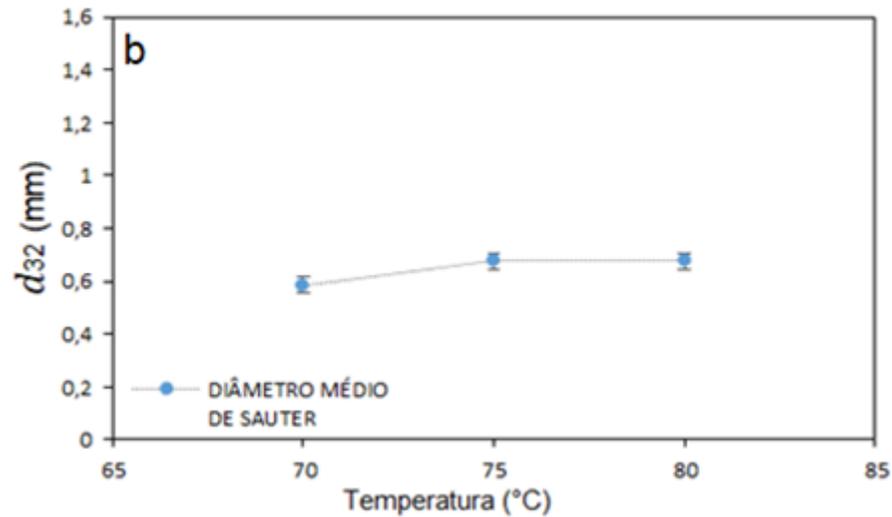


Tabela 8. Valores do diâmetro médio de Sauter e seus respectivos desvios padrão em função da concentração de BPO usada nas reações.

Temperatura (°C)	70	75	80
Diâmetro médio de Sauter (mm)	0,59 ± 0,46	0,68 ± 0,35	0,68 ± 0,51
Dispersão	0,7803	0,5126	0,7534

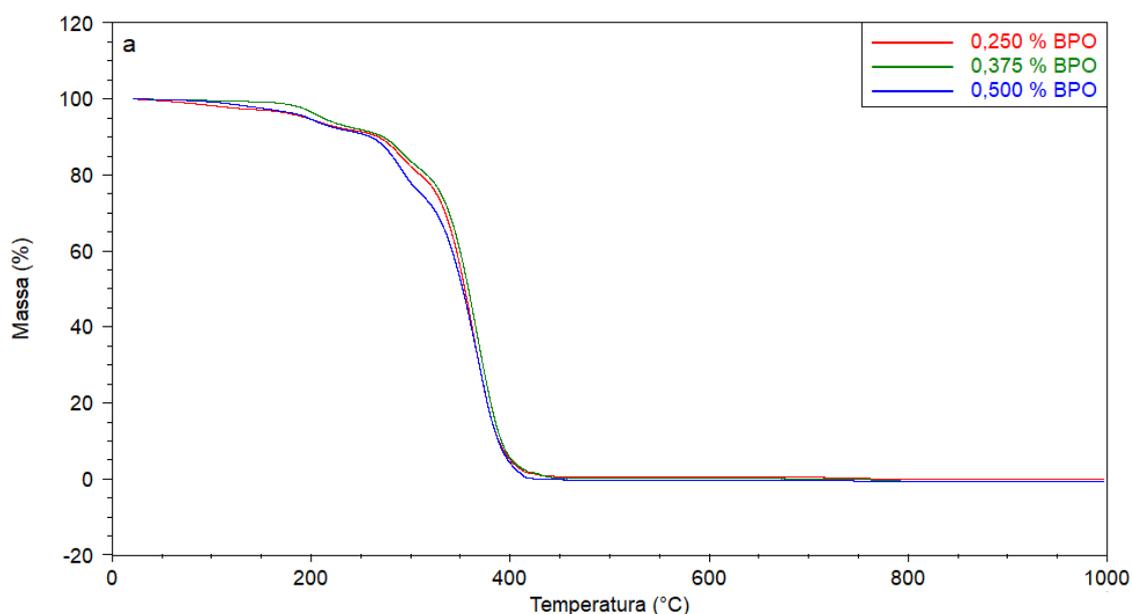
4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA) – PMMA Puro

As análises de TGA foram realizadas nas amostras nas quais apenas a concentração de iniciador e a temperatura foram variadas, já que alterações na concentração do agente estabilizante não devem afetar a cinética da reação de polimerização (NOGUEIRA, 2007). As curvas TG e DTG das partículas de PMMA produzidas variando-se a concentração de iniciador e a temperatura, são mostradas nas Figuras 19 e 20, respectivamente, e os dados obtidos a partir das curvas encontram-se reunidos na Tabela 9.

A partir das curvas TG e DTG foram determinados os percentuais de perda de massa de cada estágio e os valores das temperaturas máximas de degradação ($T_{\text{máx}}$) das amostras de PMMA obtidas com as distintas condições operacionais testadas para a concentração de BPO e para a temperatura da reação. Independentemente da condição reacional testada, as curvas TG mostram que a degradação térmica das amostras ocorreram em quatro estágios de perda de massa. O primeiro estágio de decomposição ocorreu entre 198 e 240 °C ($T_{\text{máx}1}$) com cerca de 7,5 a 8,5% de perda de massa, e é referente à cisão das ligações *head-to-*

head carbono-carbono ($-C-C$) das macromoléculas poliméricas. O segundo estágio ocorreu entre 250 e 300 °C (T_{max2}) com cerca de 10 a 17% de perda de massa, e pode ser atribuído à cisão das ligações vinílicas ($CH_2=CH-$). O terceiro estágio de degradação que ocorreu entre 310 e 400 °C (T_{max3}), com cerca de 75 a 82,5% de perda de massa, está relacionado à cisão da cadeia do PMMA (KASHIWAGI et al., 1986; SAIN et al., 2012). O quarto estágio de degradação ocorreu entre 425 a 450 °C (T_{max4}) com cerca de 0,95 a 2,2 % de perda de massa. Este estágio pode ser atribuído à presença de um residual do agente estabilizante poli(vinil pirrolidona) (PVP, MM = 360.000 g/mol) remanescente na superfície das partículas. De acordo com Franzoi (2007), o PVP, de mesma massa molar utilizada nestas sínteses, apresenta apenas um estágio de decomposição, sendo seu início em cerca de 400 °C.

Figura 19 – Resultados de TGA das partículas de PMMA produzidas com distintas concentrações de iniciador: (a) curvas termogravimétricas (TG) e (b) primeira derivada da curva de perda de massa (DTG).



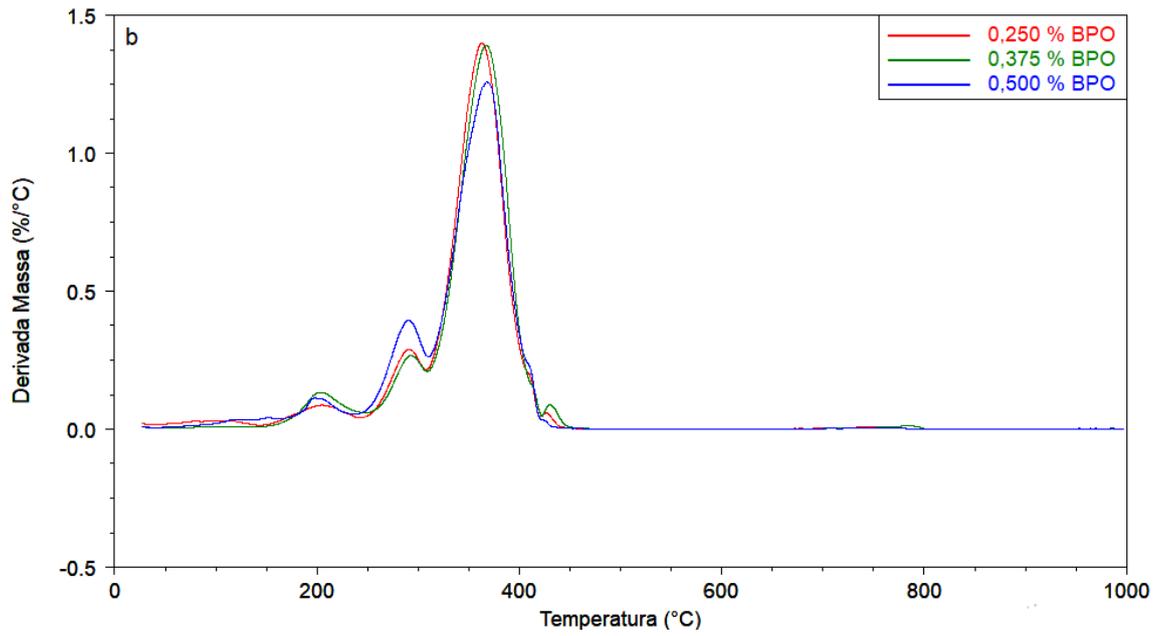
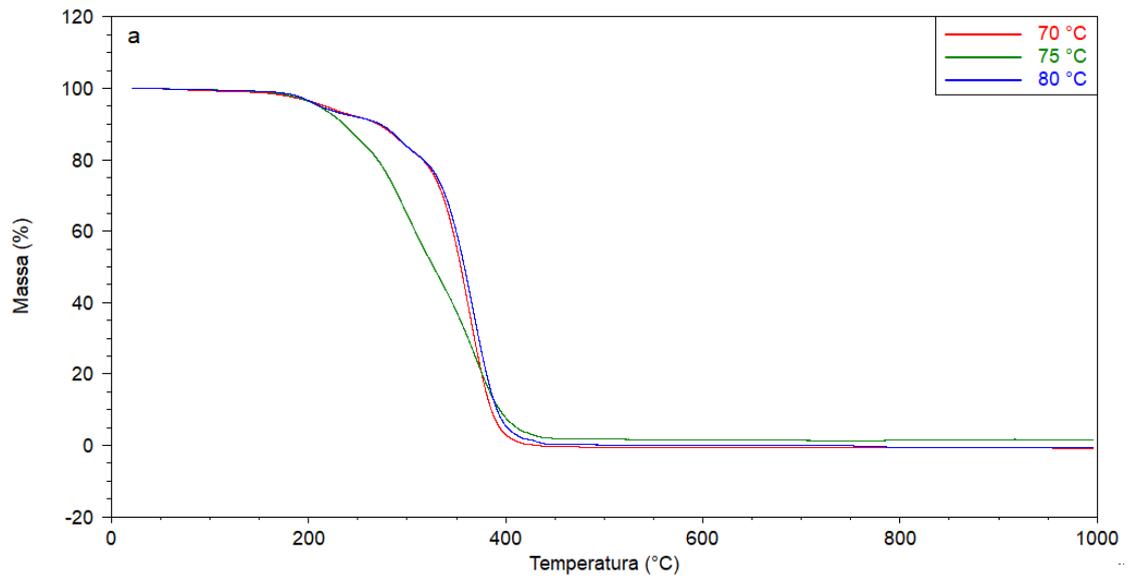
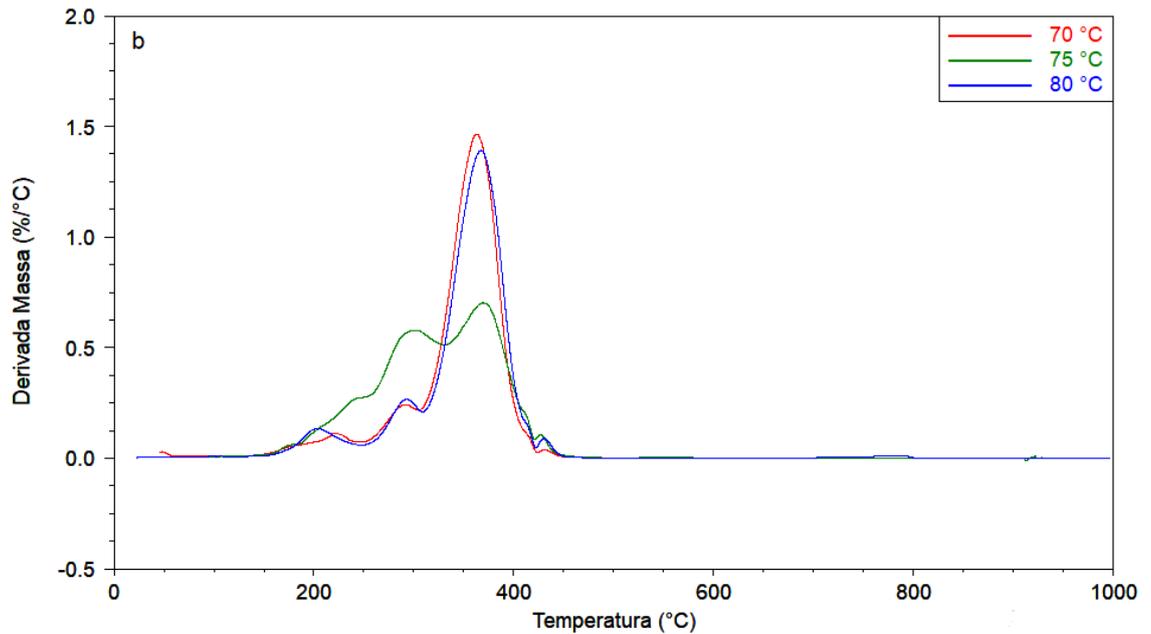


Figura 20 – Curvas obtidas por TGA das amostras de PMMA com variação de temperatura: (a) curvas termogravimétricas (TG) e (b) primeira derivada da curva de perda de massa (DTG).





Observa-se que todos os polímeros formados apresentaram perfil de decomposição semelhante, exceto a amostra sintetizada a 75 °C, que apresentou maior perda de massa no 3º estágio de degradação que os demais, sugerindo que a quantidade de PMMA sintetizada seja menor.

Tabela 9 – Temperaturas máximas de degradação determinadas a partir das curvas de DTG das amostras.

Amostras			T _{max1} (°C)	Perda de massa (%)	T _{max2} (°C)	Perda de massa (%)	T _{max3} (°C)	Perda de massa (%)	T _{max4} (°C)	Perda de massa (%)
BPO	P4	0,250%	210,8	8,33	290,9	11,19	366,4	78,95	430,2	1,51
	P3	0,375%	203,2	7,90	289,8	10,50	367,4	79,70	431,5	2,16
	P5	0,500%	202,6	8,31	289,7	16,47	370,6	75,00	426,0	0,96
Temperatura	P6	70 °C	215,1	7,60	288,6	9,78	365,3	82,31	429,6	1,07
	P7	75 °C	239,2	16,22	291,6	36,61	373,9	43,56	427,3	2,01
	P3	80 °C	203,2	7,90	289,8	10,50	367,4	79,70	431,5	2,16

4.2.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) – PMMA Puro

As análises de DSC, assim como as análises de TGA, foram feitas nas amostras nas quais apenas a concentração de iniciador e temperatura foram variadas, pela mesma razão apresentada na seção anterior, baseada em fundamentação teórica.

Por meio da análise de DSC foi possível obter a temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras de PMMA produzidas com diferentes concentrações de iniciador e temperatura. A T_g é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade. Muitas propriedades físicas dependem da T_g , incluindo coeficiente de expansão térmica, capacidade calorífica, índice de refração, amortecimento mecânico e propriedades elétricas (CANEVAROLO JR, 2006, NICHOLSON, 2006).

As curvas de DSC das amostras de PMMA produzidas variando-se a concentração de iniciador e a temperatura do meio reacional são mostradas na Figura 21, e os dados de T_g obtidos a partir das curvas estão dispostos na Tabela 10. Como é possível observar, as amostras apresentaram T_g entre 122 e 125 °C, sendo estes valores um pouco acima do valor encontrado na literatura. Segundo Brandrupt et al. (1999), o valor da T_g atribuído para o PMMA é de 105 °C. Contudo, é importante ressaltar que a T_g de um polímero está relacionada às propriedades moleculares dele (massa molar média e índice de polidispersão das cadeias).

Analisando os resultados obtidos mediante a variação da concentração de iniciador, percebe-se que praticamente não houve variação da T_g com o aumento da concentração de iniciador. Um comportamento semelhante para a T_g foi observado nas amostras produzidas com distintas temperaturas. Contudo, o valor da T_g do PMMA produzido a 75 °C apresentou uma diminuição um pouco mais pronunciada, que corrobora com as análises de TGA, nas quais somente esta amostra apresentou anormalidade em relação às demais, supondo-se que a estabilidade de processo nestas condições não foram ideais.

Figura 21 – Curvas do segundo aquecimento das análises de DSC para as amostras de PMMA obtidas através das concentrações de 0,250, 0,375 e 0,500% de BPO (a) e em distintas temperaturas 70 °C, 75 °C e 80 °C (b).

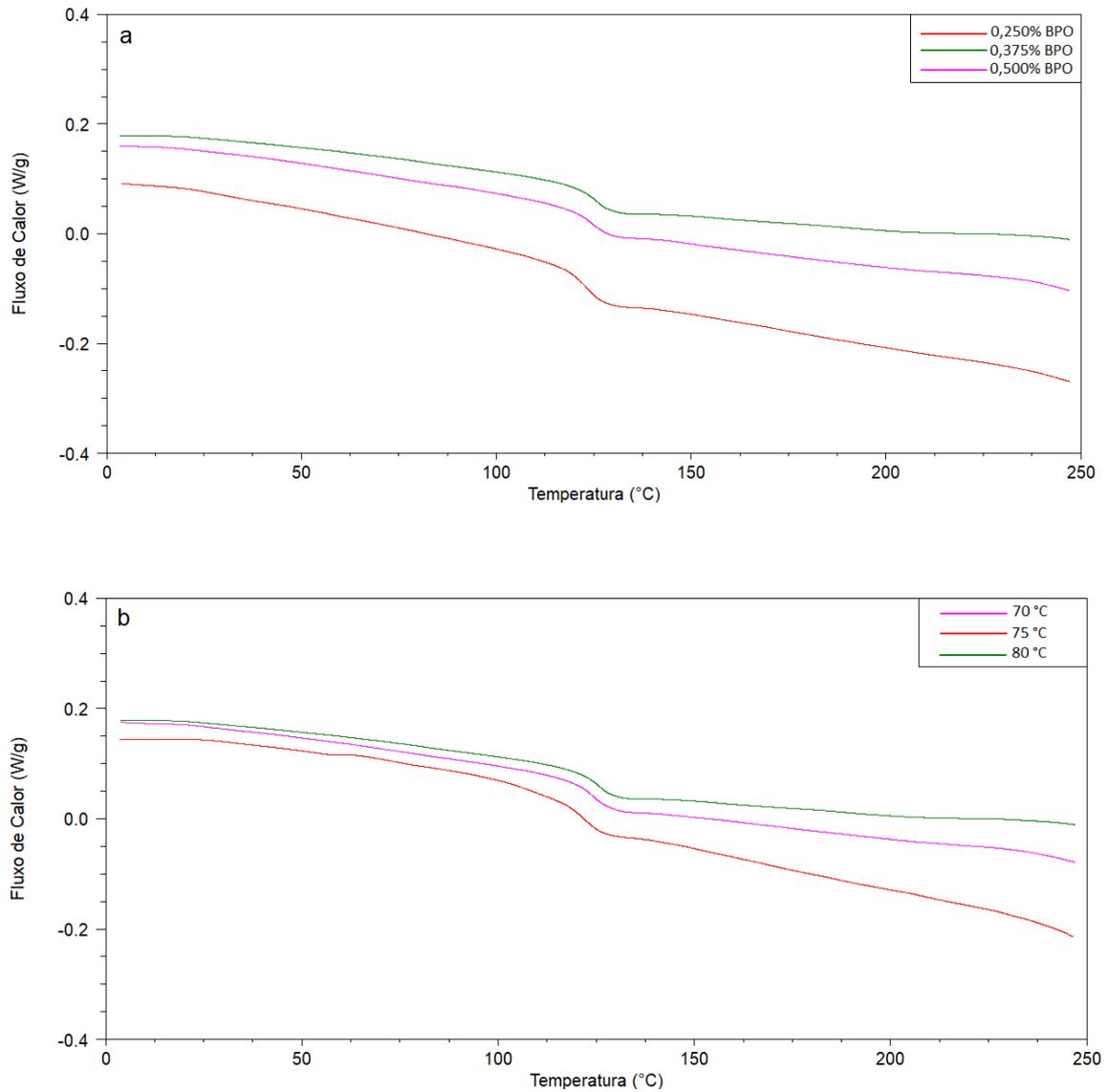


Tabela 10 – Temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras de PMMA produzidas variando-se a concentração de BPO e a temperatura do meio reacional.

Amostra	BPO (% em massa)			Temperatura (°C)		
	P4 - 0,250%	P3 - 0,375%	P5 - 0,500%	P6 - 70 °C	P7 - 75 °C	P3 - 80 °C
T_g (°C)	125	125	123	124	122	125

4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) – PMMA Puro

A espectroscopia na região do infravermelho pode ser usada para identificar a bandas que correspondem às ligações químicas existentes na estrutura molecular de polímeros, monitorar processos de polimerização, examinar superfícies de polímero e investigar processos de degradação de cadeias poliméricas. As frequências vibracionais de ressonância podem ser relacionadas ao comprimento da ligação e às massas dos átomos em cada ponta dela. Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial e de deformação angular (STUART, 2004).

A estrutura molecular das amostras de PMMA obtidas com as distintas condições operacionais, representadas por espectros de transmitância, encontra-se na Figura 22. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que o FTIR de todas as amostras apresentaram espectros similares, o que significa que a composição química do PMMA não foi afetada quando a condição operacional foi alterada. Por esta razão, apenas é apresentado o espectro do PMMA puro obtido na condição de reação P3 (80 °C, 0,375% BPO e 1,5 g/L PVP), mostrada na Tabela 1 disponibilizada na seção da metodologia experimental.

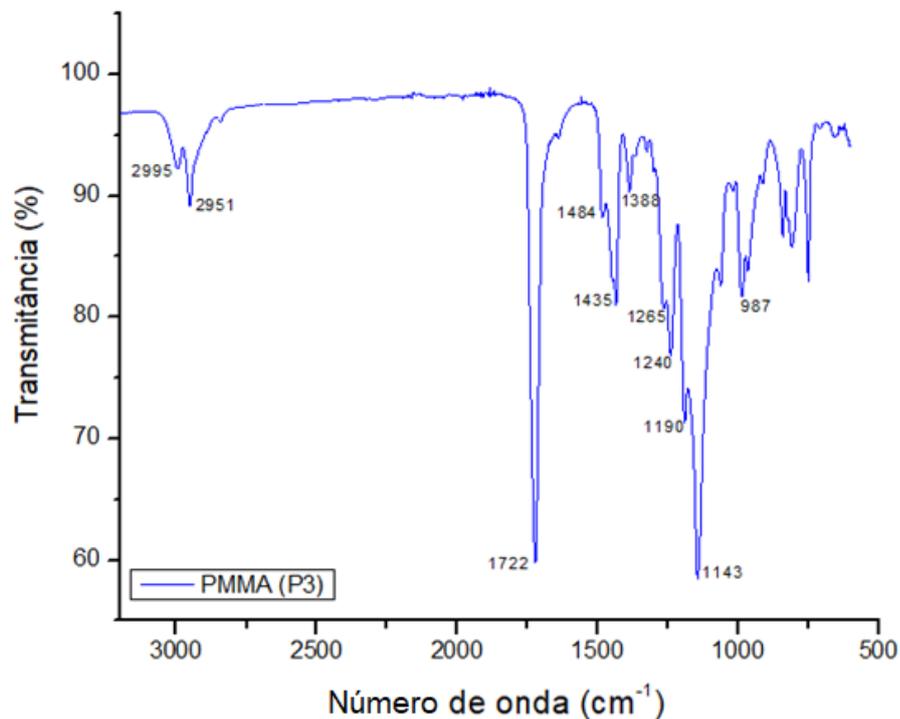
Na Figura 22 é apresentado o espectro de FTIR do PMMA obtido nas reações, a partir do qual foram identificadas as bandas que caracterizam as principais ligações químicas deste material. Com base nos resultados, os picos observados nas regiões avaliadas, característicos deste polímero, também foram encontrados nos estudos de Stuart (2004) e Kushwaha et al. (2013). Nos espectros, identifica-se a deformação do C–CH₃ na banda em 987 cm⁻¹, o grupamento CH₂ é visualizado em 1143 cm⁻¹, a deformação do C–O–C na banda em 1190 cm⁻¹, a deformação do C–C–O nas bandas em 1265 e 1240 cm⁻¹, a deformação da ligação C–CH₃ na banda em 1388 cm⁻¹, a deformação da ligação O–CH₃ no plano em 1435 cm⁻¹, outro grupamento CH₂ na banda em 1484 cm⁻¹, a deformação da ligação C=O no plano em 1722 cm⁻¹, a deformação do C–CH₃ na banda em 2951 cm⁻¹, e a deformação do O–CH₃ no plano em 2995 cm⁻¹. Todas as ligações químicas características deste polímero, mencionadas anteriormente estão apresentadas na Tabela 11. As análises de FTIR permitiram comprovar que o PMMA de fato foi sintetizado em todas as reações químicas.

Tabela 11 – Faixas infravermelhas principais do PMMA.

Ligação	Número de onda (cm ⁻¹) - encontrado	Número de onda (cm ⁻¹) - literatura
U (O-CH ₃ , C-H)	2995	2992
U (C-CH ₃ , C-H)	2951	2948
U (C=O)	1722	1729
δ (CH ₂)	1484	1485
δ (O-CH ₃)	1435	1450, 1434
δ (C-CH ₃)	1388	1382, 1337
U (C-C-O)	1265, 1240	1265, 1238
δ (C-O-C)	1190	1189, 1170
δ (CH ₂)	1143	1145
δ (C-CH ₃)	987	962

Fonte: STUART, 2004.

U=estiramento; Us=estiramento simétrico; Ua=estiramento assimétrico; δ=deformação angular.

Figura 22 – Espectro de FTIR da amostra de PMMA.

4.2.5 Conclusão dos Ensaio Preliminares da Variação das Condições Operacionais

Com base nos resultados obtidos variando-se a concentração de PVP, iniciador químico e temperatura do meio reacional, a condição operacional considerada mais adequada (baseado na estabilidade do meio reacional e reprodutibilidade dos resultados) para uso nas reações visando a incorporação de

NCC na polimerização *in situ* do metacrilato de metila, foi aquela com concentração de PVP de 1,5 g/L, concentração de iniciador de 0,375% e temperatura de 80 °C.

4.3 INCORPORAÇÃO *IN SITU* DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE NA POLIMERIZAÇÃO DO METACRILATO DE METILA EM SUSPENSÃO

4.3.1 Análise granulométrica diferencial (peneiramento) das partículas de PMMA e seus nanocompósitos

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 23 e 24, percebe-se que para ambas as concentrações utilizadas de NCC puro (0,25% e 0,50%) a distribuição de tamanhos das partículas dos nanocompósitos apresentou configuração trimodal, assim como no caso das partículas de PMMA puro. Enquanto que as partículas com NCC funcionalizado (0,25% e 0,50%) apresentaram o comportamento foi bimodal e, além disso, nota-se um deslocamento da DTP no sentido das partículas de maiores tamanhos.

Segundo o estudo de Tang et al. (2017), as nanopartículas de celulose funcionalizadas (com distintos tipos de materiais) tendem a conceder ao meio reacional em que estão inseridas maior estabilidade devido à interação superficial de NCC com as gotículas, diminuindo a tendência à coalescência.

Conforme observado, a incorporação de NCC puro exerceu influência nas propriedades de tamanho das partículas de PMMA-NCC produzidas. Porém, nota-se uma redução no diâmetro médio de Sauter com o aumento da concentração de NCC puro de 0,25 para 0,50%. Estes resultados indicam que houve maior estabilidade das gotículas durante a reação conforme a concentração de NCC puro foi aumentada, assim como sugerido no estudo de Tang et al (2017).

Para as amostras dos nanocompósitos de PMMA com NCC silanizado (PMMA- NCC -Sil), percebe-se que quanto maior a concentração de NCC -Sil, maiores foram as partículas de PMMA- NCC -Sil obtidas. A hipótese mais provável para estas observações está no fato de que a funcionalização de NCC com o MPS introduz uma ligação vinílica nos cristais de celulose, permitindo que estes participem da reação como comonômeros. Assim, cadeias de PMMA devem ter crescido a partir da superfície da NCC e, desta forma, aumentando a interação dos nanocristais de celulose com a matriz de PMMA. Como consequência, acredita-se

que as gotículas devem ter apresentado uma viscosidade maior que àquelas formadas nos sistemas contendo apenas MMA e MMA + NCC puro. Logo, quanto maior viscosidade, menor tende a ser o quebramento das gotículas, o que contribui para a produção de partículas com maiores tamanhos ao final da reação.

No estudo apresentado por Paiva et al. (2018) micropartículas de PMMA incorporadas com Praziquantel (PZQ), também obtidas *in situ* pela técnica de polimerização em suspensão, tiveram suas DTP's deslocadas para o sentido de diâmetros maiores. A reação com a incorporação da droga (PZQ) apresentou aumento da viscosidade em relação à fase orgânica pura ($1,2 \cdot 10^{-3}$ Pa.s para MMA puro e $1,9 \cdot 10^{-3}$ Pa.s para soluções MMA contendo 30% em massa de PZQ), o que reduziu as taxas iniciais de ruptura de partículas e favoreceu simultaneamente o aumento das taxas de coalescência de partículas resultando na formação de partículas maiores.

Apesar de serem escassos os estudos que incorporaram a celulose nanocristalina quimicamente modificada na polimerização *in situ* do metacrilato de metila em suspensão (SAIN et al., 2012, SAIN et al., 2013), em nenhum deles os autores avaliaram a influência da concentração de celulose utilizada nas reações sobre as propriedades de tamanho de partículas obtidas. No estudo de Malbrouk et al. (2011), no qual celulose nanocristalina quimicamente modificada foi incorporada na polimerização *in situ* do MMA por miniemulsão, os autores também relataram que houve um aumento no tamanho de partículas conforme a quantidade de celulose nanocristalina foi aumentada na reação de polimerização.

Figura 23 – Propriedades de tamanho das partículas de PMMA puro e seus nanocompósitos obtidos com 0,25% de CNC (pura e funcionalizada): a) histograma das DTP's; b) diâmetros médios de Sauter e seus respectivos desvios padrão das partículas obtidas.

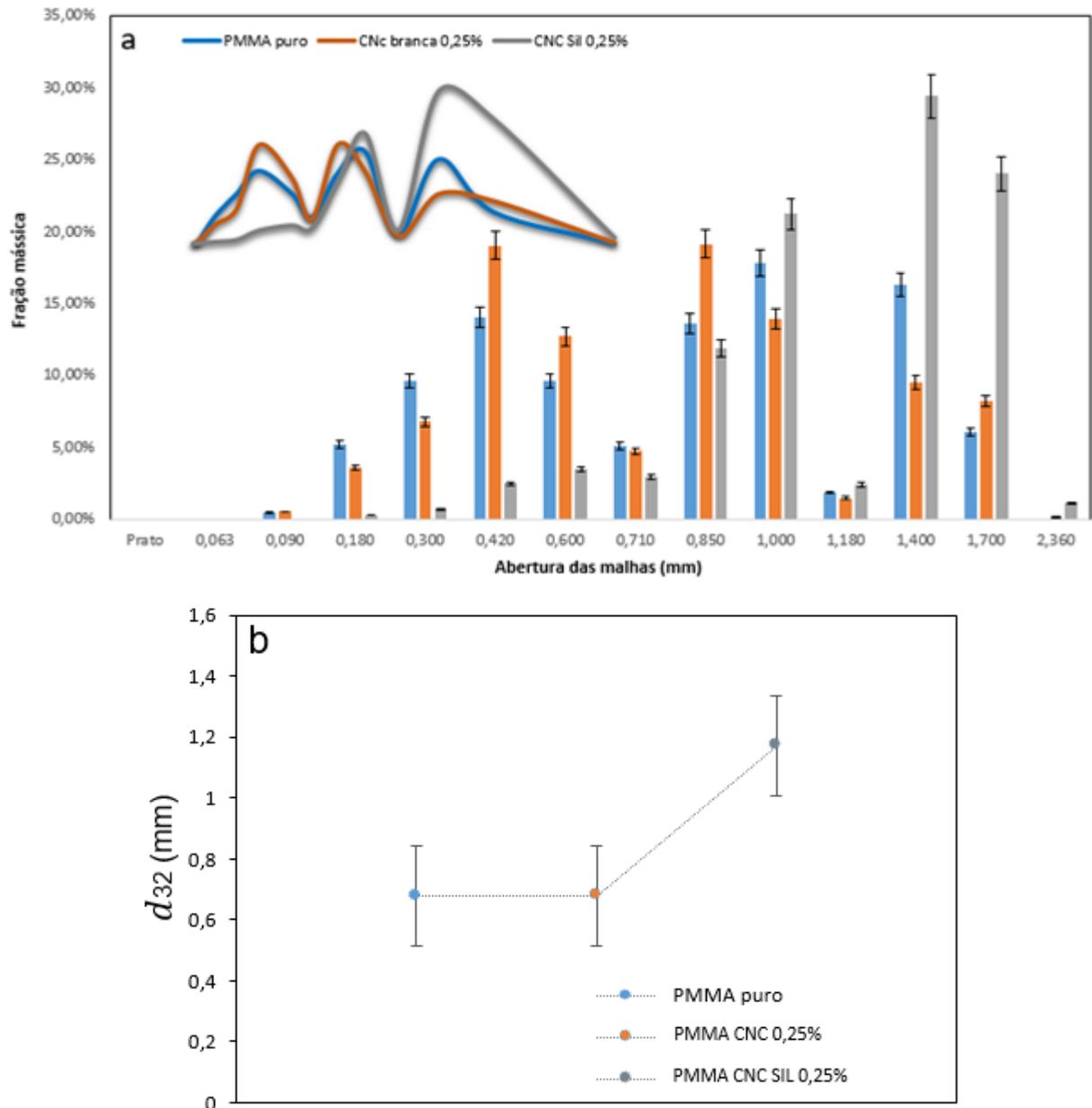


Tabela 12. Valores do diâmetro médio de Sauter e seus respectivos desvios padrão para o PMMA puro e seus nanocompósitos utilizando 0,25 % de CNC (pura e funcionalizada).

Amostras	PMMA puro	PMMA CNC 0,25%	PMMA CNC SIL 0,25%
Diâmetro médio de Sauter (mm)	0,68 ± 0,51	0,68 ± 0,47	1,17 ± 0,39
Dispersão	0,7534	0,6889	0,3328

Figura 24 – Propriedades de tamanho das partículas de PMMA puro e seus nanocompósitos obtidos com 0,50% de CNC (pura e funcionalizada): a) histograma das DTP's; b) diâmetros médios de Sauter e seus respectivos desvios padrão das partículas obtidas.

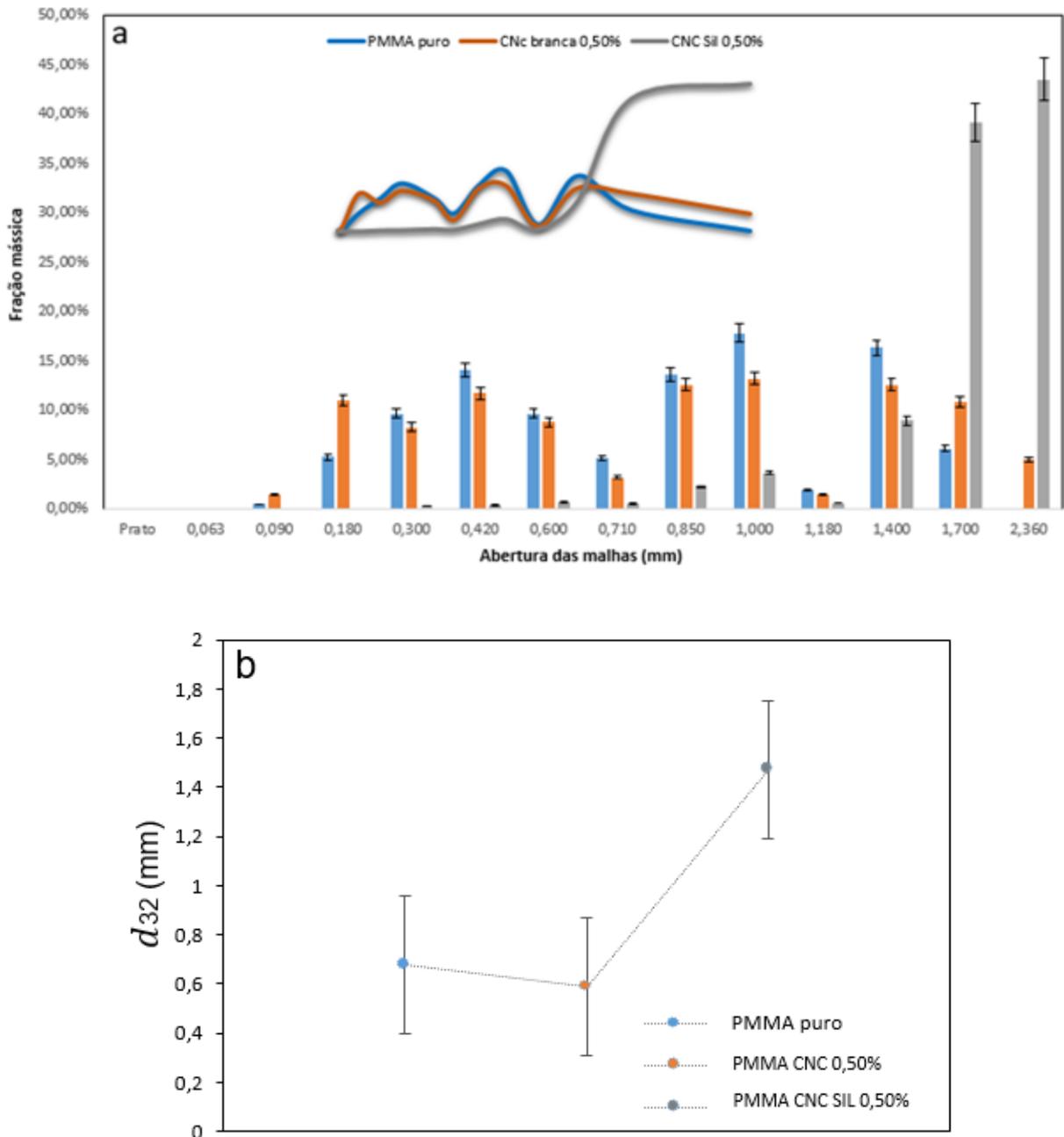
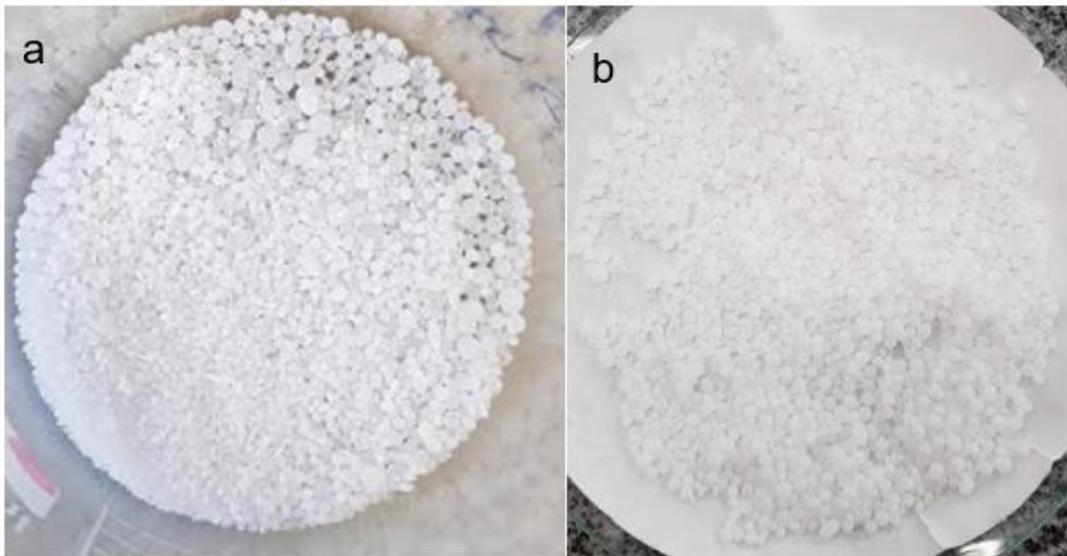


Tabela 13. Valores do diâmetro médio de Sauter e seus respectivos desvios padrão para o PMMA puro e seus nanocompósitos utilizando 0,50% de CNC (pura e funcionalizada).

Amostragem	PMMA puro	PMMA CNC 0,50%	PMMA CNC SIL 0,50%
Diâmetro médio de Sauter (mm)	0,68 ±0,51	0,59 ±0,59	1,47 ±0,29
Dispersão	0,7534	0,9925	0,1965

Na Figura 25 são apresentados os produtos obtidos apenas nas polymerizações do MMA com NCC funcionalizado nas concentrações de 0,25 e 0,50 %:

Figura 25 – Partículas de PMMA obtidas pela polymerização em suspensão *in situ* do MMA com NCC funcionalizado nas concentrações de a) 0,25% e b) 0,50% em massa do monômero.



4.3.2 Análise termogravimétrica (TGA) do PMMA e seus nanocompósitos

A partir das curvas de TG e DTG foram determinados os percentuais de perda de massa de cada estágio e os valores das temperaturas máximas de degradação ($T_{máx}$) das amostras de PMMA puro e dos nanocompósitos obtidos com a adição de NCC puro nos percentuais de 0,25% e 0,50% (Figura 26) e com o NCC funcionalizado nos percentuais de 0,25% e 0,50% (Figura 27).

Similarmente ao observado na seção 4.2, as curvas TG para os nanocompósitos também mostraram que a degradação térmica de todas as amostras aconteceu em quatro estágios de perda de massa, sendo que, para a amostra de PMMA-NCC-Sil 0,50%, no primeiro estágio de degradação foram observados dois picos.

O primeiro estágio de decomposição ocorreu entre 155 a 250 °C (T_{max1}), com cerca de 7,5 a 12,5% de perda de massa. O segundo evento térmico ocorreu entre 260 e 315 °C (T_{max2}), com cerca de 10 a 13,5% de perda de massa. O terceiro estágio de degradação, relacionado à cadeia principal do PMMA, ocorreu entre 325 e 425 °C (T_{max3}).

A partir destes resultados, com exceção da amostra PMMA-NCC 0,50%, nota-se que todos os estágios de degradação térmica ($T_{\max3}$) dos nanocompósitos apresentaram temperaturas de máxima degradação superiores aos valores encontrados para o PMMA puro, tendo sido observada uma diferença de até 3 °C para amostras com NCC funcionalizado. Esse comportamento é reportado na literatura como uma possível degradação da celulose nanocristalina presente nos nanocompósitos formados (LIU et al., 2010; TRAN et al., 2016).

Figura 26 – Resultados de TG e DTG das partículas de PMMA puro e PMMA com 0,25% e 0,50% de celulose nanocristalina pura.

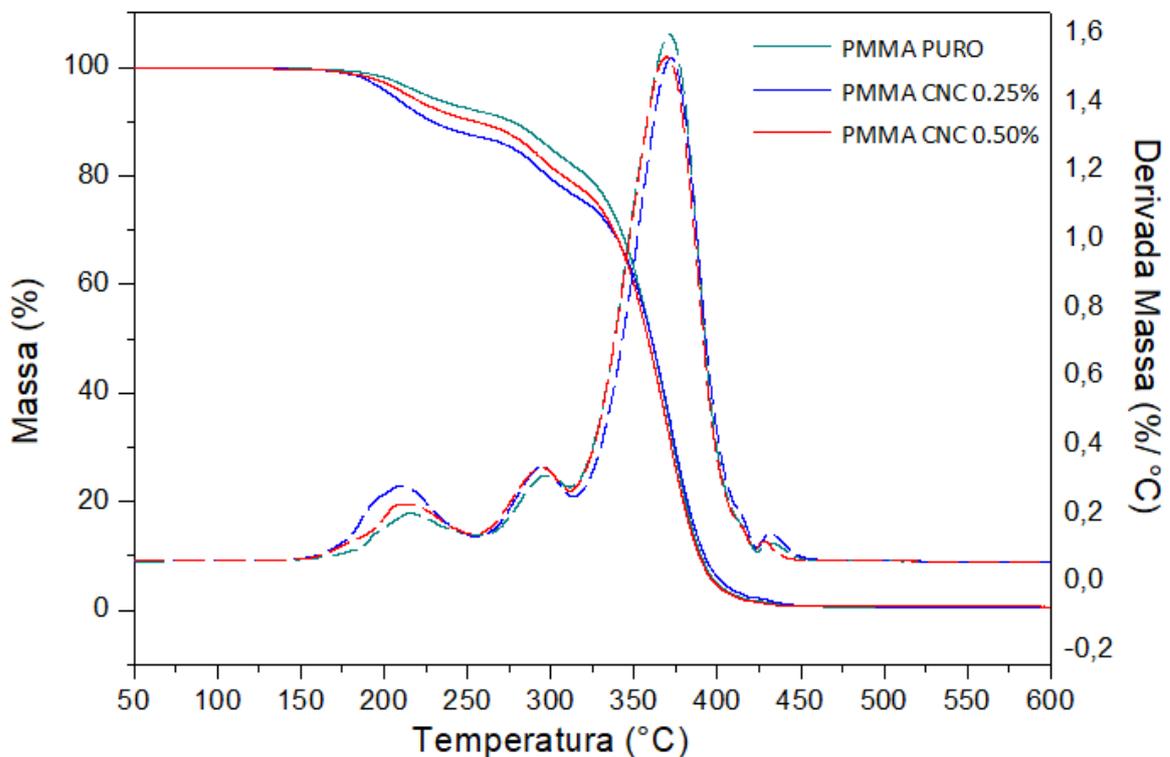


Tabela 14 – Temperaturas máximas de degradação determinadas a partir das curvas de DTG e

	$T_{\max1}$ (°C)	Perda de massa (%)	$T_{\max2}$ (°C)	Perda de massa (%)	$T_{\max3}$ (°C)	Perda de massa (%)	$T_{\max4}$ (°C)	Perda de massa (%)
PMMA Puro	216,5	7.70	298,2	10.08	371,2	80.49	430,7	1.399
PMMA + CNC 0.25%	211,3	12.41	295,2	10.98	372,2	74.39	431,8	1.886
PMMA + CNC 0.50%	210,9	9.85	294,7	11.00	369,3	77.57	429,6	1.261

perdas de massa das amostras obtidas a partir das curvas termogravimétricas.

Analisando as amostras dos nanocompósitos utilizando CNC pura, percebe-se uma leve redução da $T_{máx2}$ e estabilidade da $T_{máx3}$ comparadas com as do polímero puro. No estudo publicado por Sain et al. (2013), utilizando 10% de celulose pura e não funcionalizada no meio reacional, o terceiro estágio de degradação, que corresponde à estrutura principal do polímero obtido, também tiveram temperaturas muito próximas para o PMMA puro e nanocompósitos produzidos *ex situ* e *in situ* (técnica de suspensão), sendo estas: 370, 369 e 374 °C, respectivamente.

Em estudo de Liu et al. (2010), foram preparados nanocompósitos de PMMA/NCC não funcionalizada, em solução, no qual, foram observadas nas análises térmicas dois principais eventos: o primeiro referente à decomposição da celulose nanocristalina (150 – 250 °C) e o segundo corresponde à cadeia principal do PMMA (300 – 450 °C). Os nanocompósitos obtidos também apresentaram temperaturas iniciais de degradação inferiores à temperatura do polímero puro e, no segundo evento térmico, tiveram valores levemente acima da $T_{máx}$ do PMMA puro, os quais aumentaram proporcionalmente com o aumento da concentração de NCC (2 a 10%).

Figura 27 – Resultados de TG e DTG das partículas de PMMA puro e PMMA com 0,25% e 0,50% de celulose nanocristalina silanizada.

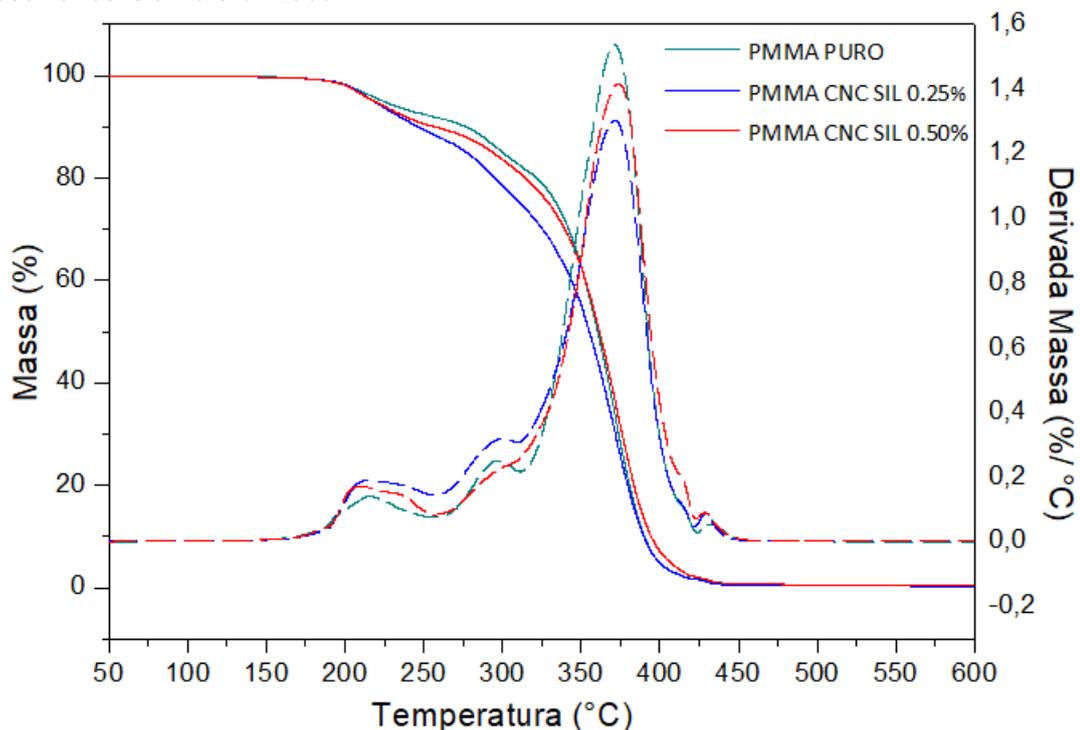


Tabela 15 – Temperaturas máximas de degradação determinadas a partir das curvas de DTG e perdas de massa das amostras obtidas a partir das curvas termogravimétricas.

	T _{máx1} (°C)	Perda de massa (%)	T _{máx1} (°C) - Ombro	T _{máx2} (°C)	Perda de massa (%)	T _{máx3} (°C)	Perda de massa (%)	T _{máx4} (°C)	Perda de massa (%)
PMMA Puro	216,5	7.70	-	298,2	10.08	371,2	80.49	430,7	1.399
PMMA + CNC SIL 0.25%	215,3	11.23	-	299,8	13.20	371,6	73.86	429,4	1.460
PMMA + CNC SIL 0.50%	210,5	10.11	235,4	299,1	10.02	374,5	77.71	428,8	1.946

Na análise das amostras dos nanocompósitos utilizando NCC silanizado, percebe-se que a temperatura inicial da cadeia do polímero (T_{máx2}) apresentou um ligeiro aumento em relação ao PMMA puro. As mesmas se confirmam na degradação da cadeia principal T_{máx3}, em que o aumento foi mais pronunciado na amostra com mais concentração de NCC (PMMA-NCC-Sil 0,50%).

Segundo Tham et al. (2010) existem três estágios de degradação térmica para o PMMA e seus compósitos de PMMA-hidroxiapatita utilizando o organosilano γ -MPS na funcionalização, variando a concentração entre 2 a 8% de reforço. O primeiro e segundo estágios foram em, aproximadamente, 170-250 °C e 270-335 °C, respectivamente, e são referentes à cisão das ligações *head-to-head* das macromoléculas poliméricas e à cisão das ligações vinílicas. Nestes dois estágios iniciais, as temperaturas obtidas pelas curva de TG e DTG também foram similares à temperatura do PMMA puro. O terceiro estágio de decomposição térmica ocorreu entre 350 e 430 °C e corresponde à cadeia principal do PMMA. Para a amostra sem funcionalização e a de 2% a mudança na temperatura foi mínima e, para as amostras a partir de 4% notou-se um aumento entre 14 e 24 °C em relação ao polímero puro.

Na amostra de nanocompósito silanizado com 0,50% de NCC, ocorreu um “ombro” durante o primeiro estágio de degradação térmica, em 235,4 °C.

No estudo de Dong et al. (2012), foram obtidos nanocompósitos de PMMA/NCC pela técnica de eletrofiação no qual foram observados também picos separados de degradação no estágio inicial, sugerindo que a primeira degradação do PMMA e de NCC ocorreram em picos distintos. A T_{máx} aumentou pouco em relação ao PMMA puro (367 °C) com 5% de NCC (377 °C), com 9% (381 °C) e com

41% de NCC (384 °C), ou seja, com concentrações muito maiores do que a utilizada no presente estudo as mudanças na temperatura de degradação foram mais pronunciadas.

De uma forma geral, os nanocompósitos formados com a adição de NCC, tanto pura quanto funcionalizada, mostraram uma estabilidade térmica similar ou levemente acentuada em relação ao PMMA puro, muito provavelmente devido à baixa quantidade de celulose no meio reacional, insuficiente para melhorar significativamente a estabilidade térmica do PMMA (KEDZIOR et al., 2016).

4.3.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) do PMMA e seus Nanocompósitos

Por meio da análise de DSC, obteve-se a temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras de PMMA puro, PMMA-NCC e PMMA-NCC-Sil.

As curvas de DSC das amostras de polímero puro e com 0,25% de nanocelulose (pura e silanizada) são mostradas na Figura 28, enquanto na Figura 29 são mostradas as curvas de DSC do PMMA puro e seus nanocompósitos produzidos com 0,50% de celulose nanocristalina pura e silanizada. Os dados de T_g obtidos de todas as curvas estão dispostos na Tabela 16.

Figura 28 – Curvas do segundo aquecimento das análises de DSC para as amostras de PMMA puro, PMMA-NCC 0,25% e PMMA-NCC-Sil 0,25%.

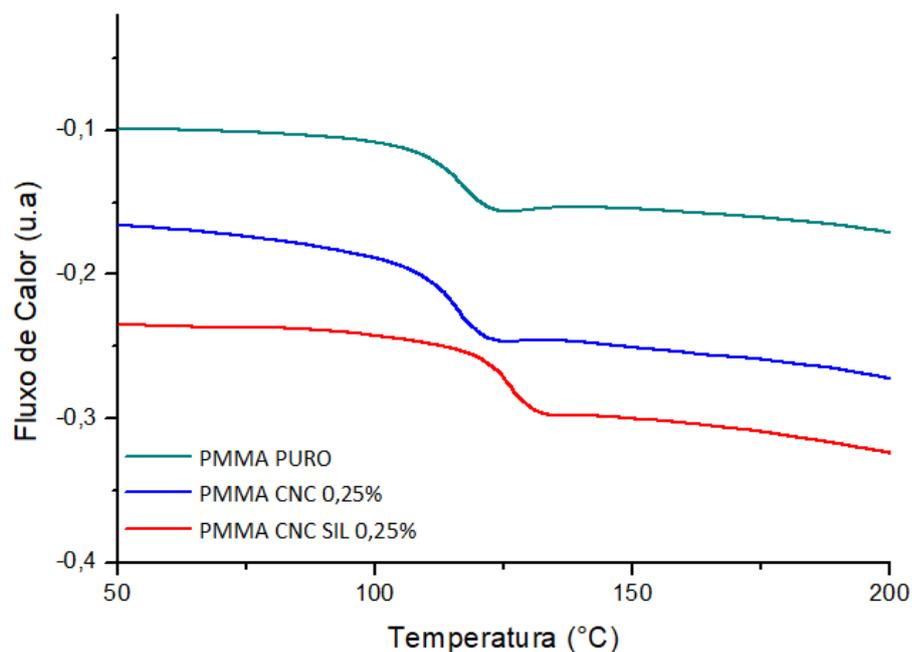


Figura 29 – Curvas do segundo aquecimento das análises de DSC para as amostras de PMMA puro, PMMA-NCC 0,50% e PMMA-NCC-Sil 0,50%.

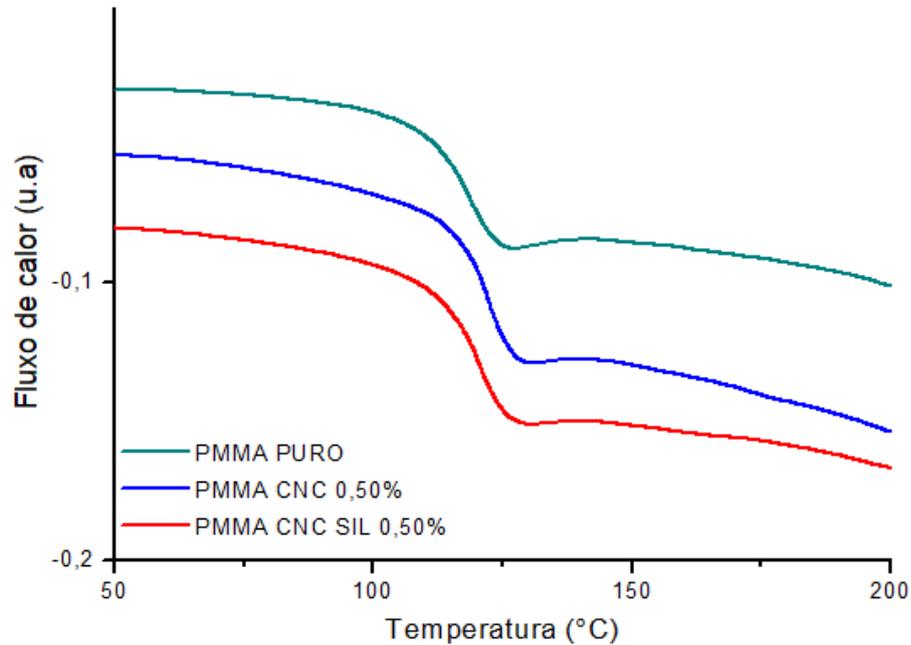


Tabela 16 – Temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras obtidas.

AMOSTRAS	PMMA PURO	PMMA CNC 0,25%	PMMA CNC SIL 0,25%	PMMA CNC 0,50%	PMMA CNC SIL 0,50%
T_g (°C)	115,1 ± 1,08	115,4 ± 0,76	124,4 ± 1,41	117,9 ± 1,67	121,1 ± 0,96

Analisando os resultados obtidos, percebe-se que praticamente não houve variação da T_g com a incorporação da celulose nanocristalina pura ao meio reacional. Provavelmente isto é explicado pela pequena quantidade de NCC usado nas reações e devido à falta de interação entre as cadeias poliméricas do PMMA com os nanocristais de celulose.

No estudo realizado por Littunen et al. (2013), foram sintetizadas nanopartículas de PMMA com celulose nanofibrilada (NFC) não funcionalizada grafítizada e não grafítizada no estado fundido. Foram discutidos os resultados de DSC obtidos a partir de amostras de PMMA puro e os nanocompósitos (PMMA-g-NFC) em concentrações que variaram entre 0,5 e 15% de celulose nanofibrilada. Todas as T_g 's das amostras com NFC diminuíram comparadas à do PMMA puro (107 °C). O efeito foi justificado devido à fraca interação (interpenetração) entre a

cadeia polimérica e os nanocristais de celulose. Neste caso, o comportamento da T_g sugeriu que a NFC atuou como plastificante quando adicionado em pequenas concentrações (0,5 a 5%). Outros estudos, utilizando as técnicas de solução e suspensão – *in situ*, também tiveram uma redução da T_g comparados ao PMMA puro e, nestes, a celulose utilizada também não fora funcionalizada (LIU et al., 2010; SAIN et al., 2012).

Já para as amostras de PMMA-NCC-Sil, os valores obtidos de T_g foram mais elevados. A esse aumento na temperatura de transição vítrea para as amostras silanizadas, supõe-se que o uso do organossilano pode ter levado à uma melhor interação dos NCC com as moléculas de PMMA (ligações de ponte de hidrogênio) onde, provavelmente ocorreu o enxerto das cadeias poliméricas nos NCC, atuando como obstáculo para a mobilidade molecular à medida que a temperatura aumentou, sugerindo que houve a copolimerização de NCC-Sil e o MMA.

Tham et al. (2010), obtiveram compósitos de PMMA-hidroxiapatita utilizando o organossilano γ -MPS na funcionalização deste argilomineral. Os resultados mostraram que a T_g do PMMA puro e do compósito sem a funcionalização tiveram valores praticamente iguais (108,4 e 109,7 °C, respectivamente). Já quando a hidroxiapatita (HA) foi funcionalizada – nas concentrações de 2, 4, 6 e 8% em massa utilizadas nas reações – os valores de T_g para as concentrações de 2, 4 e 6% aumentaram em 4 °C e para a amostra de 8% o aumento foi de 10 °C, comparados ao PMMA puro. Os autores apresentam duas justificativas principais para este aumento na T_g quando utilizado o γ -MPS, sendo elas: (1) o grupo organofuncional do γ -MPS interagiu quimicamente com o grupo metil do PMMA. Esta interação levou a uma maior barreira de energia que inibiu o movimento da cadeia molecular conforme aumento da temperatura; (2) ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila da hidroxiapatita (HA) e o silanol do γ -MPS. Geralmente, a presença de ligações de hidrogênio tende a aumentar a temperatura de transição vítrea dos polímeros e, estas ligações são abundantemente encontradas na celulose.

No estudo publicado por Sain et al. (2013), na incorporação *in situ* da celulose nanocristalina na polimerização do metacrilato de metila pela técnica de suspensão, os valores de T_g para o nanocompósito foi maior do que o valor encontrado para o PMMA puro, sendo: 118 °C para o PMMA puro e 125 °C para o nanocompósito.

Com isto, os resultados obtidos a partir das análises de DSC mostram que a incorporação dos nanocristais de celulose funcionalizados com o organossilano MPS na polimerização *in situ* do metacrilato de metila aumentou a T_g do polímero obtido.

4.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do PMMA e seus Nanocompósitos

Na Figura 30 é apresentado o espectro de FTIR do PMMA obtido nas reações de polimerização com NCC puro e NCC silanizado, a partir dos quais foram identificadas as bandas que caracterizam as principais ligações químicas das amostras.

Nos espectros de FTIR do PMMA puro e de seus nanocompósitos, são identificadas fortes bandas de absorção características do PMMA: a deformação da ligação C-CH₃ na banda em 2951 cm⁻¹ e no plano em 2999 cm⁻¹ e a deformação do grupo éster C=O no plano em 1725 cm⁻¹. As ligações químicas características deste polímero estão apresentadas na Tabela 17.

Figura 30 – Espectros de FTIR das amostras de PMMA puro, PMMA-NCC e PMMA-NCC-Sil 0,25% e 0,50%.

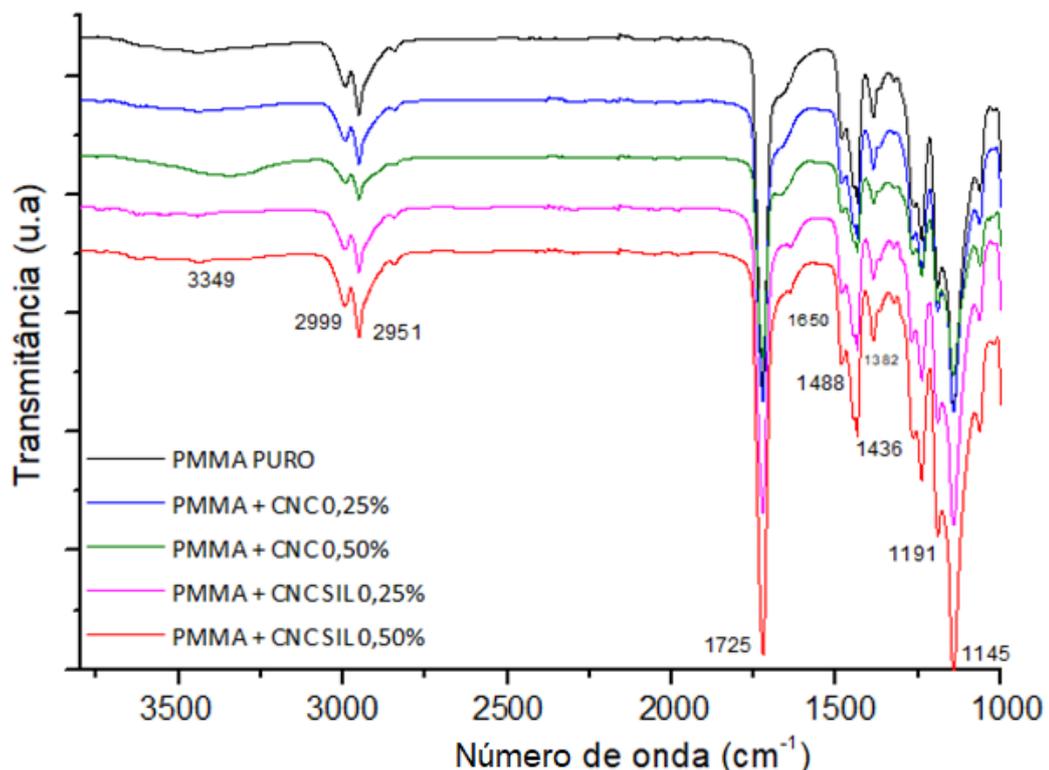


Tabela 17 – Faixas infravermelhas principais das amostras de PMMA puro e seus nanocompósitos.

Ligação	Número de onda (cm ⁻¹) - encontrado	Número de onda (cm ⁻¹) - literatura
U (OH)	3349	3340
U (O-CH ₃ , C-H)	2999	2992
U (C-CH ₃ , C-H)	2951	2948
U (C=O)	1725	1729
δ (CH ₂)	1488	1485
δ (O-CH ₃)	1436	1450, 1434
δ (C-CH ₃)	1382	1382, 1337
δ (C-O-C)	1191	1189, 1170
δ (CH ₂)	1145	1145

Fonte: STUART, 2004.

U=estiramento; Us=estiramento simétrico; Ua=estiramento assimétrico; δ=deformação angular.

De acordo com o estudo de Liu et al. (2001), a sílica foi funcionalizada com MPS utilizando também o tolueno anidro como meio reacional e, depois, incorporada ao PMMA. Segundo os autores, o MPS pode ser adsorvido na superfície do reforço através de 3 maneiras: (1) através das ligações de hidrogênio entre os grupos hidrolizados silanol do MPS com a superfície da sílica, (2) através das ligações de hidrogênio na ligação C=O ou (3) formando multicamadas através de ligações de hidrogênio. Em poucas quantidades de silano adicionadas, o mais comumente de ocorrer são os formatos (1) e (2) onde, a forma (1) só dará origem a uma banda C=O livre no espectro de FTIR a 1718 cm⁻¹ e a Forma B dará origem a uma banda de C=O ligada no hidrogênio em 1700 cm⁻¹.

Nos espectros de FTIR obtidos, observa-se que um ligeiro pico apareceu nas amostras PMMA-CNC-Sil 0,25% e 0,50%, na frequência de 1650 cm⁻¹ e pode estar atribuído a uma nova ligação química na cadeia devido à funcionalização superficial do MPS com NCC, uma vez que aparecem apenas nas amostras silanizada, porém, seriam necessárias técnicas mais sensíveis para se confirmar tal hipótese.

Littunen et al. (2011), também relataram que as amostras grafitizadas com celulose nanofibrilada, em concentrações que variaram entre 0,5 e 15%, apresentaram uma banda em 1710 a 1730 cm⁻¹, característica do grupo carbonila em ésteres.

No estudo apresentado por Sain et al. (2012), os nanocompósitos obtidos pela técnica de suspensão não passaram pelo processo de funcionalização e, os

resultados de FTIR apresentados não mostraram diferenças significativas entre os espectros de PMMA puro e dos nanocompósitos obtidos com celulose nanocristalina. Já no estudo de Sain et al. (2013), utilizando a mesma técnica de polimerização em suspensão e celulose nanocristalina não funcionalizada, o pico de 1725 cm^{-1} atribuído ao éster (C=O) apareceu em todas as amostras e, a partir destas observações, os autores concluíram que não houve formação de ligação química dos NCC com o polímero.

Sendo assim, as análises de FTIR não permitiram evidenciar a formação de ligações químicas entre o polímero e NCC funcionalizados, talvez pela quantidade ser baixa em relação aos estudos apresentados, as modificações tenham sido tão sutis ao ponto de não expressarem diferenças significativas nos espectros obtidos.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo mostraram que a metodologia empregada para modificar quimicamente a superfície dos nanocristais de celulose (NCC) utilizando o organosilano bifuncional 3-propiltrimetoxisilano metacrilato (MPS), foi eficiente. Os grupos funcionais carbonila (C=O) e as ligações vinílicas (C=C) na superfície dos NCC foram observadas nos espectros de FTIR. Além disso, notou-se a redução na intensidade da banda característica do grupo hidroxila, indicando que os NCC foram quimicamente modificados pelo MPS. As análises de TGA, análise elementar e AFM-IR corroboram tais resultados e indicaram que a silanização das amostras de NCC com o organosilano ocorreu e demonstraram que o tempo adequado de reação de silanização deve ser entre 4 e 6 h. Os resultados de TGA apresentaram três estágios de decomposição térmica para a celulose nanocristalina pura, enquanto que para as amostras silanizadas, observou-se um quarto estágio de decomposição térmica na faixa de temperatura entre 450 e 550 °C (exceto para a amostra silanizada com MPS por 2 h), que pode ser atribuída ao organosilano ligado à superfície dos NCC. Os resultados da análise elementar demonstraram um aumento nos teores de carbono nas amostras silanizadas em comparação com os NCC puro, o que indica que os organosilanos foram efetivamente silanizados na superfície dos NCC. Os resultados de AFM-IR mostram uma diferença observada no espectro de NCC funcionalizados, quando comparada ao NCC não funcionalizado, nas faixas de 1742 cm^{-1} atribuída às vibrações do alongamento de grupos funcionais carbonila (C=O) e de 1717 cm^{-1} atribuída à ligação vinílica (C=C). Estes resultados confirmam que os grupos funcionais característicos do MPS estão presentes na superfície dos NCC e corroboram os resultados apresentados nos espectros de FTIR.

Com a técnica de polimerização em suspensão, foi possível realizar todas as sínteses de PMMA e, a partir dos estudos preliminares, foram definidas para a incorporação dos NCC na polimerização *in situ* do metacrilato de metila as seguintes condições: concentração de PVP 1,5 g/L, concentração de BPO 0,375% e temperatura a 80 °C. Os resultados obtidos demonstraram que foi possível incorporar os NCC nas reações de polimerização do metacrilato de metila conduzidas pela técnica da suspensão. Nas análises realizadas nos

nanocompósitos, observou-se que os histogramas obtidos utilizando os NCC funcionalizados levaram a um aumento significativo do diâmetro médio de Sauter das partículas de PMMA produzidas (~0,49 a 0,79 mm), já os nanocompósitos com NCC puro não mostraram diferenças de tamanho significativas e, este resultado está relacionado à funcionalização dos NCC com o MPS que, provavelmente, introduziu uma ligação vinílica nos cristais de celulose, permitindo que estes participassem da reação como comonômeros da reação do MMA via radicais livres. Conseqüentemente, a viscosidade das partículas sofreu alteração e, com o aumento da viscosidade, mais difícil se tornou o quebraamento das gotículas, o que contribuiu para a produção de partículas com maiores tamanhos ao final da reação. Nas análises de TGA, as temperaturas de degradação máxima do PMMA puro e dos nanocompósitos não funcionalizados praticamente não apresentaram diferenças significativas, porém, para as amostras de PMMA-NCC-Sil na concentração de 0,25% e 0,50% apresentaram temperatura de degradação máxima ($T_{máx3}$) um pouco mais elevada e, conforme houve aumento da concentração dos NCC, a diferença na $T_{máx3}$ foi de até ~3 °C, ou seja, a estabilidade térmica foi significativa para os nanocompósitos com NCC silanizados e, mais pronunciada conforme se aumentou a concentração dos NCC utilizados. As análises de DSC comprovaram que as temperaturas de transição vítreas (T_g) das amostras com NCC funcionalizados aumentaram (~6 a 9 °C) comparados com as T_{gs} do PMMA puro e PMMA-NCC não funcionalizados. Atribuiu-se a este aumento na T_g que as amostras silanizadas apresentaram uma melhor interação dos NCC com as moléculas de PMMA (ligações de ponte de hidrogênio) e, nas amostras não funcionalizadas provavelmente o reforço atuou como plastificante. O procedimento de modificação química dos NCC mostrou ser uma opção possível de ser utilizada visando melhorar a adesão superficial e a compatibilidade entre este nanoaditivo natural, de caráter naturalmente hidrofílico, em matrizes de polímeros apolares e hidrofóbicos.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análises complementares nos nanocompósitos: GPC (para verificação da massa molar e distribuição de peso molecular), DMA (análise dinâmico-mecânica do comportamento dos nanocompósitos obtidos) e RMN (determinação de estruturas orgânicas), com o objetivo de que estes resultados corroborem e elucidem as técnicas e resultados já obtidos.
- Realização das polimerizações com maiores percentuais de nanocristais de celulose.
- O uso de modificação química usando a técnica ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization);
- Avaliar o efeito da adição dos NCC na cinética da reação, conduzindo estudos cinéticos em ampolas;
- Utilização de outras técnicas de polimerização: emulsão e miniemulsão;
- Estudar o impacto na capacidade de biodegradação dos nanocompósitos com NCC em comparação ao polímero puro.

REFERÊNCIAS

- ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BEN SALAH, A.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Interaction of silane coupling agents with cellulose. **Langmuir**, v. 18, p. 3203-3208, 2002.
- ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; DUARTE, A. P.; BEN SALAH, A.; GANDINI, A. Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 24, p. 43-54, 2004.
- AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. São Paulo: Manole, 2007.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.
- ARIOLI, R., **Utilização de iniciadores multifuncionais no processo de polimerização em suspensão do estireno**, Dissertação de Mestrado, EQA, UFSC, Florianópolis – SC 2004.
- AWATANI, T.; MIDORIKAWA, H.; KOJIMA, N.; YE, J.; MARCOTT, C. Morphology of water transport channels and hydrophobic clusters in Nafion from high spatial resolution AFM-IR spectroscopy and imaging. **Electrochem Commun**, 2013.
- BATISTA, R. S., DA SILVA, L. M., SOUZA, R. R. M., DO PRADO, H. J. P., DA SILVA, C. A., RÔÇAS, G., DE OLIVEIRA, A. L., NETO, J. A. H. Nanociência e nanotecnologia como temáticas para discussão de ciência, tecnologia, sociedade e ambiente. **Ciência e Educação**, v. 16, p. 479-490, 2010.
- BIANCO, G., SOLDI, M.S., PINHEIRO, E.A., PIRES, A.T.N., GEHLEN, M.H., SOLDI, V. **Polym. Degrad. Stab**, 80, 567-574, 2003.
- BISCHOFF, E., DAITX, T., SIMON, D. A., SCHREKKER, H. S., LIBERMAN, S. A., MAULER, R. S. Organosilane-functionalized halloysite for high performance halloysite/heterophasic ethylene/propylene copolymer nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 112-113, p. 68-74, 2015.
- BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. **Polymer Science**, v. 34, p. 125–155, 2009.

- BORSCHIVER, S.; GUIMARÃES, M. J. O.C.; SANTOS, T.N.; SILVA, F.C.; BRUM, P.R.C. Patenteamento em nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados. **Polímeros**, v. 15, p. 245-248, 2005.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A. Handbook polymer. New York: **Publisher John Wiley & Sons**, Ltd. 4^o Edition, 1999.
- BRZEZINSKI, M., BIELA, T., Polylactide nanocomposites with functionalized carbon nanotubes and their esterocomplexes: A focused review. **Materials Letters**, v. 121, p. 244-250, 2014.
- BROOKS, B. W. Suspension polymerization processes. **Chem. Eng. Tech.**, v. 33, p. 1734-1737, 2010.
- BRYDSON, J. A. **Brydson's Plastics Materials**. Oxford: Publisher Elsevier. 8^a edition, 2017.
- CALLISTER Jr, W.D.; **Materials Science and Engineering**. Wiley: New York, 2007.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2006.
- CARRAHER JR., C. E. **Seymour/Carraher's polymer chemistry**. New York: Marcel Dekker, Inc., 6^aedition revised and expanded, 2003.
- CESARIN, A. S. **Desenvolvimento e caracterização de blendas e de compostos empregando polímeros biodegradáveis**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- CHUAYJULJIT, S. SU-UTAI, S., TUNWATTANASEREE, C., CHARUCHINDA, S. **Journal of Reinforced Plastics & Composites**, v. 28, p. 1245, 2009.
- CHEN, X. **Degradation studies on plant cellulose and bacterial cellulose by FT-IR and ESEM**. University Birmingham. 2014.
- CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 443-486, 2006.
- CONTANT, S. **Modelagem de reatores de polimerização: determinística e por redes neurais**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas, 2007.
- CORDEIRO, E. P., PITA, V. J. R. R., SOARES, B. G. Epoxy-fiber of peach palm trees composites: The effect of composition and fiber modification on mechanical and dynamic mechanical properties. **J Polym Environ**, v. 25, p. 913-924, 2017.

- DAMASIO, R. A. P. **Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)**. Viçosa: Minas Gerais, 2015. 102 f. Dissertação (Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2015.
- DONINI, Í.A.N., FUKUMOTO, F.K., RIBEIRO, S.J.L., SALVI, D.T.B. Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. **Ecletica Química**, 4, 165-178, 2010.
- DONG, H., STRAWHECKER, K. E., SNYDER, J. F., ORLICKI, J. A., REINER, R. S., RUDIE, A. W. Cellulose nanocrystals as a reinforcing material for electrospun poly(methyl methacrylate) fibers: Formation, properties and nanomechanical characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2488-2495, 2012.
- DOW CORNING. **A Guide to silane solutions** - Silane Coupling Agents. Dow Corning Corporation, Form nº95-719-01, 2009.
- DOWDING, P. J., GOODWIN, J. W., VINCENT, B. Production of porous suspension polymer beads with narrow size distribution using a cross-flow membrane and a continuous tubular reactor. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 180, p. 301-309, 2001.
- DOWDING, P. J., VINCENT, B. Suspension polymerization to form polymer beads. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 161, p. 259-269, 2000.
- ES-HAGHI, H., MIRABEDINI, S.M., IMANI, M., FARNOOD, R.R. Preparation and characterization of pre-silane modified ethylcellulose-based microcapsules containing linseed oil. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 447, 71–80, 2014.
- ESTEVEZ, A. C. C., TIMMONS, A. B., TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Quim. Nova**, v. 27, p. 798-806, 2004.
- FARINAS, C. S. **A parede celular vegetal e as enzimas envolvidas na sua degradação**. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2011. 13 p. – (Embrapa Instrumentação. Documentos, ISSN: 1518-7179; 54).
- FERNANDES, F. A. N; LONA, L. M. F. **Introdução à modelagem de sistemas de polimerização**. 1ª ed., São Carlos, SP: Editora Booklink, 2004.
- FERREIRA, F. V.; CIVIDANES, L. S.; BRITO, F. S.; DE MENEZES, B. R. C.; FRANCESCHI, W.; SIMONETTI, E. A. N. **Functionalization of carbon nanotube and applications**. 2016a.

- FERREIRA, F. V.; FRANCESCHI, W.; DE MENEZES, B. R. C.; BRITO, F. S.; COUTINHO, A.S.; CIVIDANES, L. S. Correlation of surface treatment, dispersion and mechanical properties of HDPE/CNT nanocomposites. **Appl Surf Sci** 2016b; 389:921–9.
- FERREIRA, F. V.; BRITO, F. S.; FRANCESCHI, W.; SIMONETTI, E. A. N.; CIVIDANES, L. S.; CHIPARA, M. Functionalized graphene oxide as reinforcement in epoxy based nanocomposites. **Surf Interfaces** 2018.
- FRANZOI, A. C. **Propriedades térmicas, espectroscópicas e eletroquímicas: complexos de Poli(vinilpirrolidona)/Tiocianato de Cu(II) e blendas Poli(vinilpirrolidona)/Poli(4-vinilpiridina)**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- FRENCH, A. D. **Cellulose Chemistry and its Applications**. Nevell, T. P.; Zeronian, S.H. eds. Chichester: Ellis Horwood, 1985, 552p.
- GALHARDO, E. **Polimerização de estireno via radical livre mediada por nitróxidos usando iniciador trifuncional**. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas, 2009.
- GEA, S., REYNOLDS, C.T., ROOHPUR N., WIRJOSENTONO, B., SOYKEABKAEW, N., BILOTTI, E., PEIJS, T. Investigation into the structural, morphological, mechanical and thermal behavior of bacterial cellulose after a two-step purification process. **Bioresource Technology**, 19, 9105-9110, 2011.
- GONÇALVES, O. H., NOGUEIRA, A. L., ARAÚJO, P. H. H., MACHADO, R. A. F. Effects of operational parameters on particle size distributions in methyl methacrylate suspension polymerization. **I&EC: Ind. Eng. Chem. Res.** v. 50, p. 0116-9122, 2011.
- GUIMARÃES, T.R.; MORALES, A.R.; PAIVA, L.B.; **Nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita: caracterização estrutural, morfológica e de opacidade**; in: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA, 2006.
- HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, selfassembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3479-3500, 2010.
- HAMAD, W. Y., SU, S. **Thermoplastic nanocomposite material based on nanocrystalline cellulose (NCC)**. US Patent No 8,349,948 B2, 2013.
- HEMAIS, C. A.; ROSA, E. O. R.; BARROS, H. M. Observações sobre o desenvolvimento tecnológico e os ciclos da indústria de polímeros no Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, p.149-154, 2000.

HIEMENZ, P.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. Marcel Dekker Inc.:New York, NY, USA, pp. 6-10, 1997.

HU, Y., TANG, L., LU, Q., WANG, S., CHEN., HUANG, B. Preparation of cellulose nanocrystals and carboxylated cellulose nanocrystals from borer powder of bamboo. **Cellulose**, v. 21, p. 1611-1618, 2014.

INOVAÇÃO

TECNOLÓGICA:

<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=nanocelulose-nanotecnologia-madeira&id=010165120828#.VsxR230rLIU>, Revista Eletrônica Inovação Tecnológica, 2012.

JAHANZAD, F. **Evolution of particle size distribution in suspension polymerisation reactions**. A doctoral thesis (Doctor of philosophy), Loughborough University, 2004.

JAHANZAD, F., SAJJADI, S., BROOKS, B. W. Characteristic intervals in suspension polymerisation reactors: An experimental and modelling study. **Chemical Engineering Science**. V. 60, 5574 – 5589, 2005.

JEON, IY., BAEK, JB., Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles. **Materials**, v. 3, p. 3654-74, 2010.

KANGO, S., KALIA, S., CELLI, A., NJUGUNA, J., HABIBI, Y., KUMAR, R., Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review. **Prog polym sci**, v. 3, 2013.

KASHIWAGI, T., INABA A., BROWN, J.E., HATADA, K., KITAYAMA, T., MASUDA, E. Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). **Macromolecules**. V. 19. 2160- 2168, 1986.

KEDZIOR, S. A.; GRAHAM, L.; MOORLAG, C.; DOOLEY, B. M.; CRANSTON, E. D. Poly(methyl methacrylate)-grafted cellulose nanocrystals: one-step synthesis, nanocomposite preparation and characterization. **The Canadian Journal of Chem. Eng.** Special series, 2016.

KIKFARJAM, N.; QAZVINI, N. T.; DENG, Y. Surfactant free pickring emulsion polymerization of styrene in w/o/w system using cellulose nanofibrils. **European Polymer Journal**, v. 64, p. 179-188, 2015.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemi International Edition**, v. 50, p. 5438–5466, 2011.

KORNMANN, X.; LINDERBERG, H.; BERGUND, L.A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. **Polymer**, v. 42, p. 4493-4499, 2001.

KUSHWAHA, A. K., GUPTA, N., CHATTOPADHYAYA, M. C. Dynamics of adsorption of Ni(II), Co(II) and Cu(II) from aqueous solution onto newly synthesized poly[N-(4-[4-(aminophenyl)methylphenyl]methacrylamide)]. **Arabian Journal of Chemistry**, 2013.

LAZRAC, N., LE BOLAY, N., RICARD, A. Droplet stabilization in high holdup fraction suspension polymerization reactors. **European Polymer Journal**, Vol. 34, 1637-1647, 1998.

LÊDO, J. C. S. **Questões bioéticas suscitadas pela nanotecnologia**. 2006. 120f. Dissertação (Mestrado em Bioética) – Centro Universitário São Camilo, São Paulo, 2006.

LENGOWSKI, E.C. **Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2012.

LENZI, M. K., LIMA, E. L., PINTO, J. C. Modelagem da polimerização simultânea de estireno em suspensão e emulsão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 112-121, 2004.

LIMA, L. R., SANTOS, D. B., SANTOS, M. V., BARUD, H. S., HENRIQUE, M. A., PASQUINI, D., PECORARO, E., RIBEIRO, S. J. L. Nanocristais de celulose a partir de celulose bacteriana. **Química Nova**, v. 38, p. 1140-1147, 2015.

LITTUNEN, K., HIPPI, U., JOHANSSON, L-S., ÖSTERBERG, M., TAMMELIN, T., LAINE, J., SEPPÄLÄ, J. Free radical graft copolymerization of nanofibrillated cellulose with acrylic monomers. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 1039-1047, 2011.

LITTUNEN, K.; HIPPI, U.; SAARINEN, T.; SEPPÄLÄ, J. Network formation of nanofibrillated cellulose in solution blended poly(methylmethacrylate) composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, p. 183-190, 2013.

LITTUNEN, K.; DE CASTRO, J. S.; SAMOYLENKO, A.; XU, Q.; QUAGGIN, S.; VAINIO, J.; SEPPÄLÄ, J. Synthesis of cationized nanofibrillated cellulose and its antimicrobial properties. **European Polymer Journal**, v. 75, p. 116-124, 2016.

- LIU, Q., DING, J., CHAMBERS, D. E., DEBNATH, S., WUNDER, S. L., BARAN, G. R. Filler-coupling agent-matrix interactions in silica/polymethylmethacrylate composites. **J Biomed Mater Res** (2001), 57, 384.
- LIU, H., LIU, D., YAO, F., WU, Q. Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites, **Bioresource Technology**, 101, 5685–5692, 2010.
- LOOF, D., HILLER, M., OSCHKINAT, H., KOSCHEK, K. Quantitative and qualitative analysis of surface modified cellulose utilizing TGA-MS. **Materials**, 9, 415, 2016.
- LY, B., THIELEMANS, W., DUFRESNE, A., CHAUSSY, D., BELGACEM, M.N. Surface functionalization of cellulose fibres and their incorporation in renewable polymeric matrices, **Composites Science and Technology**, 68, 3193–3201, 2008.
- MACHADO, R. A. F., **Modelagem e simulação da distribuição de tamanho de partícula em sistemas de polimerização em suspensão**. Tese de Doutorado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ (2000);
- MACHADO, F., LIMA, E., PINTO, J. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17 166-179, 2007.
- MAITI, S., SAIN, S., RAU, D., MITRA, D. Biodegradation behavior of PMMA/Cellulose nanocomposites prepared by *in situ* polymerization and ex-situ dispersion methods. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 635-642, 2013.
- MALBROUK, A.B., VILAR, M.R., MAGNIN, A., BELGACEM, M.N., BOUFI, S. Synthesis and characterization of cellulose whiskers/polymer nanocomposite dispersion by mini-emulsion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, 363, 129–136, 2011.
- MANNAN, T., SOARES, J., BERRY, R., HAMAD, W., *In-situ* production of polyethylene/cellulose nanocrystal composites. **Can. J. Chem. Eng.** v. 94, p. 2107-2113, 2016.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**, 2ª ed., Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1999.
- MARINANGELO, G. **Copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila com alto teor de sólidos: estudo experimental e modelagem matemática do processo em reator semicontínuo**. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

- MAZUR, L. P. **Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de poli (L-ácido láctico) e diferentes argilas organofílicas**. Joinville: UNIVILLE, 2012. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE, JOINVILLE, 2012.
- MIAO, C., HAMAD, W. Y. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: A Critical review. **Cellulose**, v. 20, p. 2221-2262, 2013.
- MORELLI, F. C; RUVOLLO FILHO, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: Difração de raio X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n.2, p. 121-125, 2010.
- MÜLLER, D.; RAMBO, C. R.; RECOUVREUX, D. O. S.; PORTO, L. M.; BARRA, G. M. O. Chemical *in situ* polymerization of polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers. **Synthetic Metals**, v. 161, p. 106-111, 2011.
- NICHOLSON, J. W. **The Chemistry of Polymers**. Cambridge: Publisher The Royal Society of Chemistry, 3ª edition, 2006.
- NOGUEIRA, A. L. **Polímeros e reações de polimerização**. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Departamento de Engenharia Química - Laboratório de Controle de Processos. Florianópolis, 11 out. 2002.
- NOGUEIRA, A. L. **Desenvolvimento de reator tubular para a produção de polímeros em suspensão**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2007.
- ODIAN, G. **Principles of polymerization**. John wiley & sons, Inc., New York, 1981.
- PAIVA, L. B; MORALES, A. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Campinas, v. 16, n 2, p. 136-140, 2006.
- PAIVA, T., VIEIRA, L., MELO, P., NELE, M., PINTO, J. C. *In situ* incorporation of praziquantel in polymer microparticles through suspension polymerization for treatment of schistosomiasis. **Macromolecular Reaction Engineering**, DOI: 10.1002/mren.201800064, 2018.
- PANDEI, J. K., NAKAGAITO, A. N., TAKAGI, H. Fabrication and applications of cellulose nanoparticle-based polymer composites. **Polymer Engineering and Science**, p. 1-8, 2013.
- PATROCINIO, V. M. B., SILVEIRA, M. L. L., NOGUEIRA, A. L. **Incorporação da celulose nanocristalina na polimerização *in situ* do metacrilato de metila**. Artigo

(Graduação em Engenharia Química), Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE), Joinville, 2016.

PECORARO, É. et al. Bacterial cellulose from *Glucanacetobacter xylinus*: preparation. properties and applications. In: BELGACEM; GANDINI (Eds.). Monomers. **Polymers and Composites from Renewable Resources**. Amsterdam:79 Elsevier. 2008. p. 289-304.

PENG, B. L.; DHAR, N.; LIU, H. L.; TAM, K. C. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. **The Canadian Journal of Chem. Eng.** v. 9999, p. 1-16, 2011.

PINHEIRO, I.F.; FERREIRA, F.V.; SOUZA, D. H. S.; GOUVEIA, R. F.; LONA, L. M. F.; MORALES, A. R. Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals. **Eur Polym J** 2017; 97:356–65.

POLACCO, G., BASILE, C., PALLA, M., SEMINO, D. A simple technique for measuring particle size distributions during suspension polymerization. **Polymer journal**, v. 32, n 8, p. 688, 2000.

POLETTI, M.; PISTOR, V.; ZATTERA, A. J. Structural characteristics and thermal properties of native cellulose. In: VEN, T. VAN DE; GODBOUT, L. (Eds.). . Cellulose-Fundamental Aspects. **Rijeka: InTech**, 2013.

PRANGER, L.; TANNENBAUM, R. Biobased nanocomposites prepared by *in Situ* polymerization of furfuryl alcohol with cellulose whiskers or montmorillonite clay. **Macromolecules**, v. 41. n 22, 2008.

QU, P. BAI, L., ZHANG, L., LI, J., WANG, D. New Nanocomposite Materials Dispersed with Poly(Ethylene Glycol): The effects of degradation and mechanical characteristics. **4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering**, Chegdu, China, 2010.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos, In: **Química Nova**, v. 27, n. 6, p.1028-1029, 2004.

REDDY, C. R., SIMON, L. C. Surface modification of wood fiber and preparation of a wood fiber-polypropylene hybrid by *in situ* polymerization. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 295, p. 906-914, 2010;

RODOLFO Junior, A; NUNES, L R e ORMANJI W. **Tecnologia do PVC**, 2ª edição, editora Proeditores, São Paulo, 2016.

- ROY, D.; SEMSARILAR, M.; GUTHRIE, J., PERRIER, S., Cellulose modification by polymer grafting: a review. **Chem. Soc. Rev.**, v. 38, p. 2046-2064, 2009.
- SAIN, S., BOSE, M., RAY, D., MUKHOPADHYAY, A., SENGUPTA, S., KAR, T., ENNIS, C. J., RAHMAN, P. K. S. M., MISRA, M. A comparative study of polymethylmethacrylate/Cellulose nanocomposites prepared by *in situ* polymerization and *ex situ* dispersion techniques. **Journal of Reinforced Plastics & Composites**, v. 33(3), p. 147-159, 2013.
- SAIN, S., D. RAY, D., MUKHOPADHYAY, A., SENGUPTA, S., KAR, T., ENNIS, C.J., RAHMAN, P.K.S.M., AND MISRA, M. Synthesis and characterization of PMMA-cellulose nanocomposites by *in situ* polymerization technique. **Journal of Applied Polymer Science**. V. 126, 127-134, 2012.
- SALON, M.-C. B.; ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. silane adsorption onto cellulose fibers: hydrolysis and condensation reactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, p. 249-261, 2005.
- SHI, J.; XING, D.; LI, J. FTIR studies of the changes in wood chemistry from wood forming tissue under inclined treatment. **Energy Procedia**, 16, 758-762, 2012.
- SHIN, S.-Y. A., SIMON, L. C., SOARES, J. B. P., SCHOLZ, G., Polyethylene-clay hybrid nanocomposites: *in situ* polymerization using bifunctional organic modifiers. **Polymer**, v. 44, p. 5317-5321, 2003.
- STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. New York: Publisher John Wiley & Sons, Ltd. 2004.
- TANG, J.; SISLER, J.; GRISHKEWICH, N.; TAM, K. C. Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 494, p. 397-409, 2017.
- TEHRANI, A. D.; NEYSI, E. Surface modification of cellulose nanowhisker throughout graft polymerization of 2-ethyl-2-oxazoline. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, p. 98-104, 2013.
- THAM, W. L., CHOW, W. S., ISHAK, Z. A. M. The effect of 3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate on the mechanical, thermal, and morphological properties of poly(methyl methacrylate)/Hydroxyapatite composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 218-228, 2010.
- TRAN, T.N., PAUL, U., José Alejandro HEREDIA-GUERRERO, J. A., LIAKOS, I., MARRAS, S., SCARPELLINI, A., AYADI, F., ATHANASSIOU, A., BAYER, I.S.

Transparent and flexible amorphous cellulose-acrylic hybrids, **Chemical Engineering Journal**, 287, 196–204, 2016.

VILLALOBOS, M. A., **Suspension polymerization of styrene through bifunctional initiators**. M. Sc. Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada 1989.

VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P.E., HAMIELEC, A.E., PENLIDIS, A., An Updated review on suspension polymerization. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 939-965, 1997.

YANG, B., KAMIDATE, Y., TAKAHASHI, K., TAKEISHI, M., Unsteady stirring method used in suspension polymerization of styrene. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 78, pp. 1431-1438, 2000.

YUAN, P., SOUTHON, P. D., LIU, Z., GREEN, M. E. R., HOOK, J. M., ANTILL, S. J., KEPERT, C. J. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane. **J. Phys. Chem**, v. 112, p. 15742-15751, 2008.

YUAN, H., NISHIYAMA, Y., WADA, M., KUGA, S., Surface acylation of cellulose whiskers by drying aqueous emulsion. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 696-700, 2006.

YUAN, H. G., KALFAS, G., RAY, W.H., Suspension polymerization, **JMS - Rev. Macro. Chem. Phys.**, p. 215-259, 1991.

ZHANG, S. X., RAY, W. R., Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization processes. 3. mass-transfer and monomer solubility effects, **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 36, p.1310-1321 1997.

AUTORIZAÇÃO


Nome do(a) autor(a): JENIFFER KATARINE WANZELER FUCKNER

RG: 5471887

Título da Dissertação: Incorporação de nanocristais de celulose na polimerização *in situ* do metacrilato de metila pela técnica de suspensão.

Autorizo a Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, através da Biblioteca Universitária, disponibilizar cópias da dissertação de minha autoria.

Joinville, 06 de Novembro de 2019.


Assinatura do(a) aluno(a)