



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ANA PAULA MAYUMI NOZAKI

OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE POLI(ACETATO DE VINILA) E
NANOCELULOSE SEM TRATAMENTO SUPERFICIAL VIA POLIMERIZAÇÃO EM
EMULSÃO *IN SITU*

PRODUCTION OF POLY(VINYL ACETATE) AND NANOCELLULOSE WITHOUT
SURFACE TREATMENT NANOCOMPOSITES BY IN SITU EMULSION
POLYMERIZATION

CAMPINAS

2019

ANA PAULA MAYUMI NOZAKI

OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE POLI(ACETATO DE VINILA) E NANOCELULOSE SEM TRATAMENTO SUPERFICIAL VIA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO *IN SITU*

PRODUCTION OF POLY(VINYL ACETATE) AND NANOCELLULOSE WITHOUT SURFACE TREATMENT NANOCOMPOSITES BY *IN SITU* EMULSION POLYMERIZATION

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Dissertation presented to the Chemical Engineering School of the University of Campinas in partial fulfilment of the requirements for the degree of Master, in the area of Chemical Engineering

Supervisor/Orientador: Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA ANA PAULA MAYUMI NOZAKI E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. LILIANE MARIA FERRARESO LONA.

CAMPINAS

2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizângela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

N879o Nozaki, Ana Paula Mayumi, 1992-
Obtenção de nanocompósito de poli(acetato de vinila) e nanocelulose sem tratamento superficial via polimerização em emulsão *in situ* / Ana Paula Mayumi Nozaki. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Acetato de polivinila. 3. Nanocelulose. 4. Polimerização em emulsão. 5. Síntese. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso, 1966-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Production of poly(vinyl acetate) and non-treated nanocellulose nanocomposite by in situ emulsion polymerization

Palavras-chave em inglês:

Nanocomposites (Materials)

Polyvinyl acetate

Nanocellulose

Emulsion polymerization

Synthesis

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Liliane Maria Ferrareso Lona [Orientador]

Claudia Sayer

Rubia Figueredo Gouveia

Data de defesa: 04-02-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-3903-1923>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5829094652236704>

Dissertação de mestrado defendida por Ana Paula Mayumi Nozaki e aprovada em
04 de fevereiro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona - Presidente
Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

Profa. Dra. Claudia Sayer
Universidade Federal de Santa Catarina

Dra. Rubia Figueredo Gouveia
Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no
SIGA/Sistema de Fluxo de Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

À profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona por ter aceitado me orientar, pela paciência, compreensão e por todo apoio e incentivo dado durante a realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa e da reserva técnica (processo #2016/18709-4).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À Suzano Papel e Celulose pela gentil doação de reagente e à Dra. Elenice Pereira Maia por suas contribuições no Exame de Qualificação.

À profa. Dra. Claudia Sayer e à Dra. Rúbia Figueredo Gouveia por terem gentilmente aceitado participar da banca de defesa, por toda a discussão levantada e toda contribuição oferecida.

À Unicamp e à Faculdade de Engenharia Química pela infraestrutura concedida para o desenvolvimento deste trabalho. E aos professores e funcionários que direta ou indiretamente deram suporte a este trabalho. Em especial, às secretárias da pós-graduação que pacientemente responderam a todas as minhas dúvidas.

Aos funcionários do LRAC, da Central Analítica, do Centro de Microscopia da UFMG e do LNNano-CNPEM pelo auxílio e realização das análises.

A todos do Laboratório de Análise, Simulação e Síntese de Processos Químicos pelos momentos bons e ruins, por todo o apoio e incentivo, me animando quando tudo parecia perdido e não deixando me abalar pelas dificuldades encontradas. Agradeço em especial a Samara, por pacientemente responder às minhas dúvidas mesmo estando longe.

Ao Victor por me incentivar e apoiar o tempo todo, e por me animar e motivar nos meus momentos de dúvida e insegurança.

Aos meus amigos de São Carlos, Tamiris, Bruna e Joaquim, por sempre estarem dispostos a ajudar, incentivar e apoiar. E a todos os amigos que fiz em Campinas, por tornarem os meus dias muito mais interessantes.

A minha família, a quem devo tudo, por todo o apoio ao longo desse caminho árduo, por se fazerem presentes, mesmo com a distância que nos separam e pela confiança de que eu chegaria onde hoje estou.

À todos que contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A principal dificuldade na produção de nanocompósitos poliméricos reforçados com nanocelulose é obter uma boa dispersão. A natureza hidrofílica da carga estabelece uma incompatibilidade com os polímeros predominantemente hidrofóbicos. Na literatura, a principal abordagem adotada é a modificação da superfície da celulose para aumentar a sua dispersão. Contudo, a produção em escala industrial deste nanocompósito é inviabilizada devido ao fato deste procedimento ser dispendioso em termos de tempo e custo. Por este motivo, neste trabalho, a técnica de polimerização em emulsão *in situ* é usada para a produção de nanocompósitos reforçados com nanocelulose sem tratamento superficial. Utilizando o monômero acetato de vinila, a polimerização em emulsão foi realizada já na presença da carga. Como carga, foram utilizadas duas formas diferentes de nanocelulose: uma suspensão aquosa de celulose microfibrilada (MFC) extraída do eucalipto ou uma suspensão de nanocristais de celulose (CNC) extraídas de polpa de madeira. Partindo de uma formulação de referência, avaliamos os efeitos de outros parâmetros no processo. Observamos que a concentração de surfactante tem impacto na estabilidade da dispersão. A quantidade de água não influencia no processo até certo ponto. O tipo de nanocelulose pode influenciar tanto o processo quanto o produto e a sua concentração impacta principalmente na viscosidade do sistema. Dentre as condições avaliadas, uma formulação foi escolhida para uma caracterização mais detalhada das propriedades e comparada ao polímero sem carga e ao nanocompósito produzido por uma simples mistura. Comparado ao polímero sem carga, observamos um grande aumento de resistência mecânica do produto sintetizado na presença de CNC, mas também uma redução para o produto contendo MFC. Para a propriedade térmica, um aumento da estabilidade térmica ocorreu com a adição de carga, independente do tipo e do processo. Por fim, para a propriedade de barreira, não houve variação significativa entre o polímero e os nanocompósitos, mas uma tendência de aumento da permeabilidade para o nanocompósito contendo CNC.

Palavras-chaves: nanocompósito, poli(acetato de vinila), nanocelulose, MFC, CNC, síntese, polimerização em emulsão *in situ*.

ABSTRACT

The main hindrance in producing polymeric nanocomposite reinforced with nanocellulose is to achieve good dispersion. The hydrophilic nature of the filler imposes an incompatibility with the mostly hydrophobic polymers. In the literature, most research focuses on modifying the nanocellulose surface to enhance dispersion. However, industrial production of this type of nanocomposite is unfeasible due to its high cost and time consumption. For this reason, in this work, an in situ emulsion polymerization approach is used to obtain a nanocomposite reinforced with nanocellulose without any surface treatment. By using vinyl acetate as the monomer, the emulsion polymerization was carried out in the presence of the filler. For the filler, we used two different variants of nanocellulose: an aqueous suspension of microfibrillated cellulose (MFC) extracted from eucalyptus or an aqueous suspension of cellulose nanocrystals (CNC) extracted from wood pulp. From a reference formulation, we evaluated the effects of other parameters on the process. We observed that the surfactant concentration impacts in the dispersion stability. The water amount does not influence the process up to a certain point. The nanocellulose variant can influence both the process and the product characteristics, and its concentration affects mainly the system's viscosity. Within the evaluated conditions, one formulation was chosen to have its properties further characterized and compared to the pristine polymer and a nanocomposite produced by a simple mixture. Compared with the pristine polymer, we observed a large increase in mechanical resistance when the synthesis was carried out in the presence of CNC, but also a decrease with MFC as the filler. For the thermal properties, an increase in thermal stability occurred with the addition of the filler, regardless of nanocellulose type or process conditions. Lastly, for the barrier properties, both pristine polymer and nanocomposites showed no significant difference, but there was a tendency in increased permeability for the CNC contained nanocomposite.

Keywords: nanocomposite, poly(vinyl acetate), nanocellulose, MFC, CNC, synthesis, in situ emulsion polymerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Organização hierárquica da estrutura de um material vegetal constituído de celulose e estrutura molecular da celulose	23
Figura 3.2: Fluxograma de obtenção de diferentes tipos de nanocelulose a partir de fibras de celulose.....	26
Figura 3.3: Polímeros que podem ser obtidos a partir do monômero acetato de vinila	31
Figura 3.4: Representação de uma molécula anfifílica e o exemplo do surfactante aniônico dodecilsulfato de sódio	36
Figura 3.5: Representação da estrutura de uma micela.....	37
Figura 3.6: Mecanismo de nucleação homogênea e nucleação micelar. Legenda: iniciador ($\text{---}\bullet$), radical ($\text{---}\bullet$), surfactante ($\text{---}\bullet$), micela (aglomerado de surfactante), monômero (M) e cadeia em crescimento com uma terminação do iniciador ($\text{---}\bullet$)	38
Figura 3.7: Intervalos do mecanismo de polimerização por emulsão típica com nucleação micelar, onde se observa uma gota de monômero, monômero solubilizado (M), surfactante ($\text{---}\bullet$), micelas (aglomerado de surfactantes), iniciador ($\text{---}\bullet$), radicais ($\text{---}\bullet$) e cadeias em crescimento ($\text{---}\bullet$).....	39
Figura 3.8: Combinação de termos utilizadas na busca de trabalhos similares na literatura.....	46
Figura 4.1: Reator de vidro encamisado: a) corpo e b) tampa	51
Figura 4.2: Montagem do sistema de reação: a) haste de agitação metálica com hélice paleta; b) montagem da agitação; c) posicionamento da haste, do fluxo de gás e aquecimento no reator de vidro encamisado; d) esquema do fechamento da tampa com 4 ligas elásticas	52
Figura 4.3: Esquema das regiões de corte dos corpos de prova e suas dimensões.....	59
Figura 4.4: Esquemas da a) amostra e suas dimensões e b) das regiões de corte no filme	60
Figura 4.5: Esquema da configuração do sistema de ensaio: a) montagem e fixação da amostra no copo de ensaio; b) montagem do conjunto como um todo.	60
Figura 5.1: Fórmula do persulfato de potássio (fonte:sigmaaldrich.com)	63

Figura 5.2: Imagem da deposição de material nas paredes do frasco para a dispersão S0.....	64
Figura 5.3: Imagem da deposição de material nas paredes do frasco para a dispersão S5.....	64
Figura 5.4: Imagem das paredes do frasco para a dispersão S9.....	65
Figura 5.5: Produtos obtidos das reações (a) A10MF_1 e (b) A5MF_1	66
Figura 5.6: Deposição de material na parede do frasco de armazenamento da reação A5MF_1	67
Figura 5.7: Produtos obtidos das reações (a) A10NC_1 e (b) A5NC_1	68
Figura 5.8: Intensa deposição de material com formação de um bloco sólido de material para a reação A5NC_1	68
Figura 5.9: Produtos obtidos das reações (a) A10MF_10 e (b) A10NC_10	69
Figura 5.10: Topografia da suspensão de MFC	73
Figura 5.11: Distribuição do diâmetro de fibrilas da suspensão de MFC	73
Figura 5.12: Topografia da suspensão de CNC	74
Figura 5.13: Distribuição de tamanho para a CNC: a) diâmetro e b) comprimento ...	74
Figura 5.14: Topografia do experimento A10MF_1	75
Figura 5.15: Topografia da mistura P + MF	76
Figura 5.16: Topografia do experimento A10NC_1	77
Figura 5.17: Topografia da mistura P+NC.....	78
Figura 5.23: Avaliação da estabilidade do látex pela observação visual de separação de fase. Experimentos G1: a) S0, b) S5 e c) S9	79
Figura 5.24: Avaliação da estabilidade do látex pela observação visual de separação de fase. Experimentos G2: a) A10MF_1 e b) A10NC_1	79
Figura 5.25: Avaliação da estabilidade do látex pela observação visual de separação de fase. Experimentos G3: a) A10MF_10 e b) A10NC_10	80
Figura 5.26: Avaliação da estabilidade do látex pela observação visual de separação de fase. Experimentos G4: a) A5MF_1 e b) A5NC_1	81
Figura 5.27: Acompanhamento do tamanho de partícula para o experimento A10MF_1	83
Figura 5.28: Acompanhamento do tamanho de partícula para o experimento A10NC_1	83

Figura 5.29: Acompanhamento do tamanho de partícula para o experimento A10MF_10	84
Figura 5.30: Acompanhamento do tamanho de partícula para o experimento A10NC_10	84
Figura 5.31: Acompanhamento do tamanho de partícula para o experimento A10...	85
Figura 5.32: Comparativo do acompanhamento do tamanho de partícula para as amostras dos grupos G2 e G3 e seu respectivo polímero sem carga	85
Figura 5.33: Acompanhamento do tamanho de partícula para o experimento A5MF_1 e A5NC	86
Figura 5.34: Acompanhamento do potencial zeta ao longo do tempo para o experimento A10MF_1.....	88
Figura 5.35: Acompanhamento do potencial zeta ao longo do tempo para o experimento A10NC_1.....	88
Figura 5.36: Acompanhamento do potencial zeta ao longo do tempo para o experimento A10MF_10.....	89
Figura 5.37: Acompanhamento do potencial zeta ao longo do tempo para o experimento A10NC_10.....	89
Figura 5.38: Acompanhamento do potencial zeta ao longo do tempo para o experimento A10.....	90
Figura 5.39: Comparação dos valores de pH dos produtos A10, A10MF_1 e A10NC_1. As barras de preenchimento sólido correspondem às amostras com mais de 150 dias e as barras hachuradas correspondem às amostras com menos de 20 dias após a síntese	90
Figura 5.40: Comparativo do acompanhamento do potencial zeta para as amostras dos grupos G2 e G3 e seu respectivo polímero sem carga.....	91
Figura 5.41: Acompanhamento do potencial zeta ao longo do tempo para o experimento A5MF_1 e A5NC_1	92
Figura 5.42: Comparação das curvas de termogravimetria para todas as amostras analisadas.....	93
Figura 5.43: Comparação das temperaturas em que há perda de 10, 50 e 70% da massa	94
Figura 5.44: Gráfico de tensão vs. deformação para a condição A10MF_1.....	97
Figura 5.45: Gráfico de tensão vs. deformação para a condição A10NC_1.....	97

Figura 5.46: Gráfico de tensão vs. deformação a mistura P+MF	98
Figura 5.47: Gráfico de tensão vs. deformação para a mistura P+NC	98
Figura 5.48: Gráfico de tensão vs. deformação para o polímero sem carga (A10) ...	98
Figura 5.49: Valores de permeabilidade média para as amostras testadas	100
Figura A.1: Comparação da distribuição de tamanho com o tempo: A10MF_1	113
Figura A.2: Comparação da distribuição de tamanho com o tempo: A10NC_1	113
Figura A.3: Comparação da distribuição de tamanho com o tempo: A10MF_10	113
Figura A.4: Comparação da distribuição de tamanho com o tempo: A10NC_10	113
Figura A.5: Comparação da distribuição de tamanho com o tempo: A10	113
Figura A.6: Comparação da distribuição de tamanho com o tempo: A5MF_1	114
Figura A.7: Comparação da distribuição de tamanho com o tempo: A5NC_1	114
Figura C.1: Especificações das dimensões do aparato utilizado para o ensaio de permeabilidade	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Principais processos de polimerização e características (Fonte: ODIAN, 2004).....	33
Tabela 4.1: Relação de todos os reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho	50
Tabela 4.2: Formulação da síntese dos nanocompósitos	53
Tabela 5.1: Valores de conversão e conteúdo sólido para cada reação	70
Tabela 5.2: Valores do tamanho de partícula para amostras no dia de sua síntese (dia 0).....	86
Tabela 5.3: Valores do potencial zeta para amostras no dia de sua síntese (dia 0) .	88
Tabela 5.4: Valores da massa residual de cada amostra analisada	93
Tabela 5.5: Valores da tensão de escoamento e do módulo de Young das amostras testadas	98
Tabela B.1: Dados das dimensões e valores da tensão de escoamento e do módulo elástico para cada corpo-de-prova (CP) analisado.....	115
Tabela C.1: Valores da permeabilidade média das amostras ensaiadas	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\%_{cs}$	Conteúdo sólido
Δp	Diferença de pressão
χ	Porcentagem de conversão de monômero a polímero
AFM	Microscopia de força atômica
CMC	Concentração micelar crítica
CNC	Cellulose nanocrystal (celulose nanocristalina)
CNF	Cellulose nanofibrils (nanofibrilas de celulose)
CNW	Cellulose nanowhisers
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
EVA	Espuma de etileno-acetato de vinila
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de permeação em gel
I	Iniciador
k_d	Constante da taxa de dissociação do iniciador
k_{fT}	Constante da taxa de transferência de cadeia
$k_{p'}$	Constante da taxa de propagação primária
k_p''	Constante da taxa de propagação após transferência de cadeia
k_p	Constante da taxa de propagação
k_t	Constante da taxa de terminação
k_{tc}	Constante da taxa de terminação por combinação
k_{td}	Constante da taxa de terminação por desproporcionamento
KPS	Persulfato de potássio
LODP	<i>Level off degree of polymerization</i>
$m_{dispersão}$	Massa da dispersão
$m_{filtrado}$	Massa do filtrado
m_{filtro}	Massa do filtro
m_{nanoC}	Massa de nanocelulose
m_{PVAc}	Massa de polímero poli(acetato de vinila)
$m_{sólido}$	Massa de sólidos
m_{VAc}	Massa de acetato de vinila
M	Monômero
MFC	Microfibrillated cellulose (celulose microfibrilada)
NFC	Nanofibrillated cellulose (celulose nanofibrilada)
P_f	Massa de polímero final
P_i	Massa de polímero inicial
PVAc	Poli(acetato de vinila)
R1	Umidade relativa dentro do copo
R2	Umidade relativa fora do copo
R^\bullet	Radical iniciador
RM^\bullet	Radical primário
RM_m^\bullet	Radical em crescimento com m moléculas de monômero
RM_m^-	Polímero morto com dupla ligação
$RM_{n+1}H$	Polímero morto com H^+

RM_{m+n+1}	Polímero morto por terminação por combinação
S	Pressão de vapor de água saturado
SDS	Dodecilsulfato de sódio
T	Pequena molécula susceptível a ataque
T^\bullet	Radical formado na transferência de cadeia
T_e	Temperatura de ebulição
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TGA	Termogravimetria
TM_1^\bullet	Radical em crescimento após transferência de cadeia
VAc	Monômero acetato de vinila
WVT	Taxa de transmissão de vapor de água
x_{KPS}	Concentração mássica de KPS
x_{SDS}	Concentração mássica de SDS
x_{nanoC}	Concentração mássica de nanocelulose
x_{VAc}	Concentração mássica de acetato de vinila

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVOS	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1	<i>Celulose</i>	22
3.1.1	<i>Nanocelulose</i>	25
3.2	<i>Poli (acetato de vinila)</i>	30
3.3	<i>Polimerização</i>	32
3.3.1	<i>Polimerização via radical livre</i>	33
3.3.2	<i>Polimerização em emulsão</i>	35
3.4	<i>Nanocompósito</i>	40
3.5	<i>Produção de nanocompósito de nanocelulose</i>	41
3.5.1	<i>Mistura de componentes</i>	42
3.5.2	<i>Polimerização in situ</i>	45
3.6	<i>Estado da arte</i>	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	<i>Materiais e equipamentos</i>	49
4.2	<i>Preparo do material</i>	49
4.2.1	<i>Purificação do monômero</i>	49
4.2.2	<i>Montagem do sistema</i>	51
4.2.3	<i>Síntese</i>	51
4.2.4	<i>Nanocompósito a partir de mistura mecânica</i>	53
4.2.5	<i>Secagem dos produtos</i>	54
4.2.6	<i>Preparo de filmes</i>	54
4.3	<i>Caracterização</i>	55
4.3.1	<i>Gravimetria</i>	55
4.3.2	<i>Microscopia de força atômica (AFM)</i>	56
4.3.3	<i>Estabilidade</i>	57
4.3.4	<i>Termogravimetria (TGA)</i>	58
4.3.5	<i>Calorimetria diferencial exploratória (DSC)</i>	58
4.3.6	<i>Ensaio de tração</i>	59
4.3.7	<i>Permeabilidade a vapor de água</i>	59
4.3.8	<i>Medida de pH</i>	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62

5.1	Síntese	62
5.1.1	Efeito da concentração de surfactante.....	63
5.1.2	Efeito do conteúdo de água.....	66
5.1.3	Efeito do tipo de nanocelulose.....	67
5.1.4	Efeito da concentração de nanocelulose	69
5.2	Caracterização	69
5.2.1	Gravimetria.....	70
5.2.2	Microscopia de força atômica (AFM)	72
5.2.3	Estabilidade.....	78
5.2.4	Termogravimetria (TGA).....	92
5.2.5	Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	94
5.2.6	Ensaio mecânico	95
5.2.7	Permeabilidade a vapor de água	99
6	CONCLUSÕES.....	102
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	104
8	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICE	113
A	TAMANHO DE PARTÍCULA.....	113
B	ENSAIO MECÂNICO	115
C	PERMEABILIDADE	116

1 INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação com os impactos ambientais causados pelas atividades humanas, pesquisas envolvendo materiais têm sido desenvolvidas com foco em materiais que possam ser produzidos a partir de fontes renováveis. Dentre as diversas fontes possíveis, temos as vegetações como uma das mais abundantes. Apesar da variedade de espécies, toda estrutura vegetal contém fibras lignocelulósicas. Tais fibras são matérias-primas para obtenção da celulose, um material de interesse comercial em diversas áreas industriais, desde a de papel, passando pela têxtil, até a alimentícia e a farmacêutica.

A celulose é um biopolímero de interesse devido a características como a sua biodegradabilidade e biocompatibilidade. Além disso, nas últimas décadas, houve um crescente interesse na produção da chamada nanocelulose. Este material é obtido, principalmente, a partir da abordagem *top down*, na qual a celulose é submetida a processos adicionais para obter um material de dimensões nanométricas. De origem vegetal, é possível extrair duas variantes de nanocelulose a partir de métodos diferentes: a celulose microfibrilada (MFC) e os nanocristais de celulose (CNC).

A MFC, também referida como celulose nanofibrilada, é obtida a partir da desintegração mecânica das fibras de celulose e pode ser precedida por pré-tratamento (LAVOINE et al., 2012). Neste tipo de nanocelulose, estão presentes tanto regiões cristalinas quanto amorfas e suas dimensões estão na faixa de 5 – 50 nm de diâmetro e alguns micrômetros de comprimento (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016). Já a CNC, também denominada celulose nanocristalina, é apenas a região cristalina das fibrilas elementares. Suas dimensões são dependentes da fonte das fibras e das condições de sua obtenção e podem variar de 3 a 50nm de diâmetro e de 10nm a vários micrômetros de comprimento (GEORGE; SABAPATHI, 2015; HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010). E a obtenção deste tipo de nanocelulose é por meio de ação química na qual é realizada a hidrólise ácida para a remoção da porção amorfa.

Devido às diferenças nas dimensões e nos processos de obtenção, cada tipo de nanocelulose pode apresentar propriedades distintas. No entanto, em termos gerais, a nanocelulose tem ganhado bastante destaque por ser um candidato ideal como reforço em compósitos poliméricos devido a características como elevada

rigidez, elevada área superficial e pelo seu caráter renovável (ABITBOL et al., 2016). A adição de pequenas quantidades, por exemplo, já é suficiente para melhorar o desempenho mecânico de materiais poliméricos. Contudo, a principal barreira da utilização da nanocelulose na produção de nanocompósitos é a dificuldade em se dispersar estes materiais na matriz polimérica. Este fato se deve à presença de inúmeros grupos hidroxila em sua estrutura, tornando-a hidrofílica e incompatível com a estrutura predominantemente hidrofóbica dos polímeros. Por esta razão, inúmeras pesquisas se dedicam a modificar a superfície deste material no intuito de torná-la menos hidrofílica (OKSMAN et al., 2016).

A modificação da superfície da nanocelulose pode ser realizada por meios físicos ou químicos. A modificação física é realizada ao se utilizar um compatibilizante que interage tanto com a nanocelulose e o polímero, por exemplo, por interações eletrostáticas. A modificação química, por sua vez, altera permanentemente a natureza da superfície das fibras (XIE et al., 2010) e é realizada usualmente ao reagir os grupos hidroxilas disponíveis. Apesar de sua eficiência ao melhorar a dispersão da nanocelulose na matriz polimérica, estes tratamentos dificultam e encarecem o processo, dificultando a transição da academia para a indústria, principalmente se o produto final não apresentar um alto valor agregado. Com relação ao produto final, existem também algumas desvantagens como foi apontado por Geng, Haque e Oksman (2016): a utilização de surfactantes ao redor da nanocelulose pode agir como plastificante no polímero, resultando em diminuição da resistência mecânica do compósito; a integridade da celulose pode ser reduzida; procedimentos complexos podem ser requeridos na utilização de algumas modificações químicas; e alguns compostos utilizados são tóxicos, afetando algumas possíveis aplicações.

Na última década, uma nova abordagem tem sido adotada: produzir nanocompósitos de nanocelulose a partir da polimerização *in situ*. Nesta abordagem, a nanocelulose é dispersa inicialmente no monômero e posteriormente é realizada a polimerização para obtenção do nanocompósito. Este método parte do pressuposto de que há menos interação repulsiva entre os componentes, visto que o monômero é extensamente menor em tamanho de cadeia do que seu polímero e, desta forma, há uma melhor dispersão da carga inicial com menor aglomeração no nanocompósito final. Esta situação é especialmente favorecida quando a

polimerização ocorre em meio aquoso e a partir de uma suspensão aquosa de nanocelulose, uma vez que é um sistema mais favorável à nanocelulose. Neste sistema, a nanocelulose irá interagir principalmente com a superfície externa da partícula de polímero durante a síntese.

Na literatura, ainda poucos trabalhos realizam a produção de nanocompósitos com nanocelulose de origem vegetal a partir da polimerização *in situ*. No entanto, já foi comprovada a possibilidade de se obter dispersões estáveis com melhora das propriedades mecânicas tanto com (ELMABROUK et al., 2009) e sem (SAIN et al., 2013) tratamento superficial da nanocelulose.

Vários outros trabalhos foram realizados utilizando as polimerizações em suspensão e miniemulsão com produção de nanocompósitos de interesse. No entanto, apenas cinco trabalhos utilizaram a polimerização em emulsão e nanocelulose sem tratamento para a obtenção dos nanocompósitos. Em 2016, filmes de poli(acetato de vinila) e CNC foram produzidos a partir da polimerização em emulsão do monômero na presença da CNC com um subsequente processo de reticulação (GENG; HAQUE; OKSMAN, 2016). Em 2018, este mesmo grupo conseguiu melhorar novamente a dispersão da carga mesmo com a redução do conteúdo de água inicial (GENG et al., 2018). Em 2017, foi estudada a síntese do nanocompósito de poli(n-butil acrilato-co-metil metacrilato)/CNC (DASTJERDI; CRANSTON; DUBÉ, 2017). No ano seguinte, este mesmo material foi caracterizado para ser aplicado como adesivos sensíveis à pressão (DASTJERDI; CRANSTON; DUBÉ, 2018). Por fim, também em 2018, o nanocompósito de 2-etil hexil acrilato/n-butil acrilato/metil metacrilato/nanocristal de celulose foi produzido com interessantes propriedades adesivas (OUZAS ALEXANDRA et al., 2018).

Apesar do excelente trabalho executado por estes grupos, ainda há muito a ser explorado. Portanto, este trabalho tem como objetivo estudar a produção de nanocompósitos poliméricos com nanocelulose sem tratamento superficial a partir da homopolimerização em emulsão considerando o monômero acetato de vinila e dois tipos de nanocelulose (microfibrilada e nanocristalina) como estudo de caso.

2 OBJETIVOS

Este projeto teve como objetivo estudar a produção de nanocompósitos poliméricos com nanocelulose sem tratamento superficial a partir da homopolimerização em emulsão do monômero acetato de vinila e dois tipos de nanocelulose (microfibrilada e nanocristalina) como estudo de caso.

Os objetivos específicos deste projeto são:

- Realizar a síntese dos nanocompósitos com diferentes composições para avaliar os parâmetros que influenciam a execução do processo;
- Avaliar as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira dos materiais produzidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta os principais conceitos teóricos necessários para o bom entendimento do que é desenvolvido neste trabalho, bem como o estado da arte, mostrando o que já foi realizado na área e as contribuições fornecidas a partir desta pesquisa.

3.1 *Celulose*

Celulose é biopolímeros mais abundantes do planeta, sendo biosintetizada em plantas, algas, bactérias e em alguns animais marinhos (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010). Nos vegetais, é encontrada associada a polissacarídeos (amido), triglicerídeos (ácidos graxos e glicerol), lignina e pectina. Sua extração é de grande interesse para diversos setores como, por exemplo, a indústria de papel. A produção anual de celulose de fontes vegetais foi da ordem de 330 milhões de toneladas no ano de 2017 (FAO, 2018). No mesmo ano, no Brasil, a produção foi da ordem de 19,5 milhões de toneladas (IBÁ, 2018).

De origem vegetal, são obtidas as fibras lignocelulósicas, as quais são compostas prioritariamente por celulose, hemicelulose e lignina (LEE; HAMID; ZAIN, 2014). A estrutura de uma fibra vegetal (**Figura 3.1**) é basicamente constituída por uma parede primária fina e por três camadas de parede secundária (S1, S2 e S3), sendo a camada S2 a responsável pela determinação de suas propriedades mecânicas. Cada camada secundária é composta por microfibrilas de celulose posicionadas helicoidalmente ao longo do sentido da fibra envoltas por uma matriz de hemicelulose e lignina (SILVA et al., 2009). Por sua vez, as microfibrilas são constituídas por um conjunto de fibrilas elementares compostas por um conjunto de 36 moléculas de celulose (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010). Cada fibrila elementar apresenta regiões amorfas regularmente espaçadas entre regiões cristalinas ao longo do seu comprimento, cujos intervalos variam de acordo com a fonte de celulose (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; LAVOINE et al., 2012). Os cristais são formados devido a interações do tipo van der Waals e de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares devido à presença de grupos hidroxila na estrutura da celulose (**Figura 3.1**). Essa organização acarreta em elevada coesão da região

das categorias anteriores) (LEE; HAMID; ZAIN, 2014). Todos estes processos têm o intuito de aumentar a área superficial e diminuir o grau de polimerização e a cristalinidade da celulose. Os processos físicos compreendem principalmente etapas de moagem, enquanto que os processos químicos envolvem a utilização de reagentes para ataques químicos ou solubilização dos componentes não celulósicos. Já os processos biológicos consistem na utilização de organismos vivos, principalmente fungos, que sejam capazes de degradar a lignina e hemicelulose a partir da produção de enzimas específicas (AGBOR et al., 2011). Destes, os tratamentos de maior interesse industrial são os químicos, que são aqueles que apresentam a melhor eficácia e melhor custo-benefício; os quais incluem (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; LEE; HAMID; ZAIN, 2014):

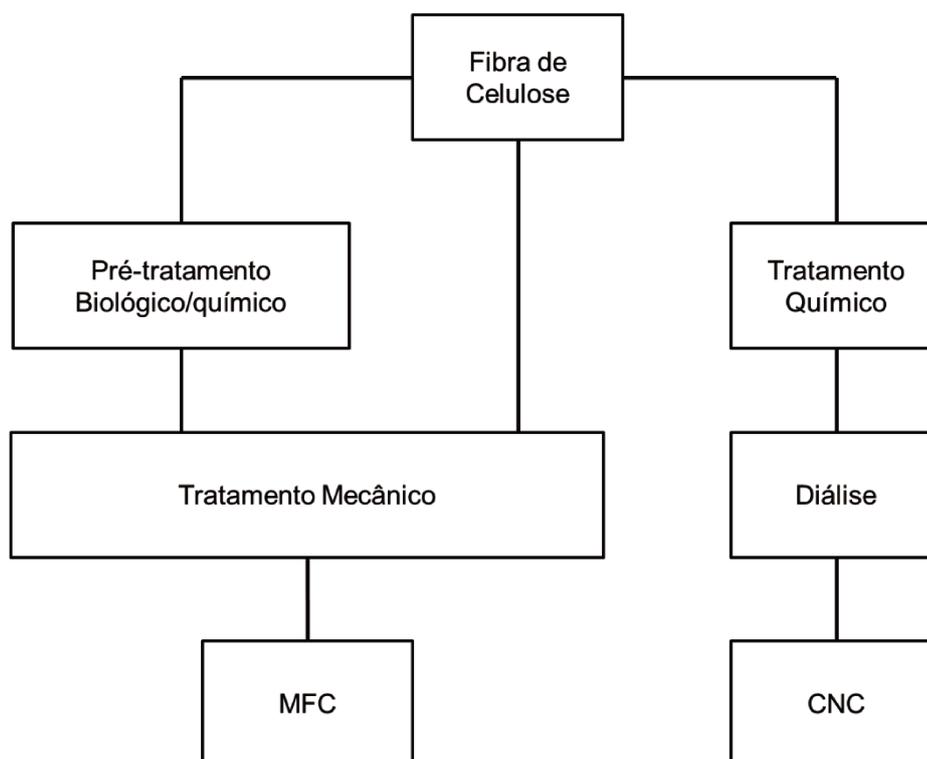
- I. Hidrólise ácida: neste processo, podem ser utilizados ácidos fortes ou diluídos para quebrar ligações inter e intramoleculares dos componentes pela ação dos íons hidroxônios. Há, principalmente, a quebra e solubilização da hemicelulose além de algum grau de solubilização da celulose.
- II. Hidrólise alcalina: este processo utiliza principalmente hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e hidróxido de amônio (NH₃OH) em condições de baixa severidade. Ocorrem solvatação parcial da hemicelulose, saponificação de ligações éster e quebra de ligações éter com ruptura da estrutura da lignina. Como resultado há solubilização da lignina, intumescimento da celulose, aumento da área superficial, diminuição do grau de polimerização e da cristalinidade, além do aumento da acessibilidade à celulose.
- III. Agentes de oxidação: neste processo, principalmente, peróxido de hidrogênio, ácido peracético, ozônio e oxigênio são utilizados em condições básicas com o intuito de formar o radical ($-O_2 \cdot$) para abertura de anel da lignina, catalisando o processo de delignificação.
- IV. Organosolv: este processo consiste na utilização de álcoois como metanol, etanol, acetona, etileno glicol e acetato de etila na solubilização da lignina e parcialmente da hemicelulose.

- V. Líquidos iônicos: neste processo, são utilizados sais líquidos, a temperatura ambiente, que são compostos por ânions inorgânicos e cátions orgânicos. O interesse nesta técnica está relacionado à possibilidade de dissolução dos componentes sem alteração de suas estruturas, além de ser possível ajustar a composição de tais substâncias de forma a se obter um solvente seletivo.

3.1.1 Nanocelulose

Após a obtenção da celulose, podem ainda ser empregados outros métodos para a obtenção da chamada nanocelulose. O termo nanocelulose é utilizado para indicar materiais celulósicos que apresentam pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. É possível extrair duas variantes de nanocelulose de origem vegetal a partir de métodos diferentes, os nanocristais de celulose (CNC, do inglês cellulose nanocrystals) e a celulose microfibrilada (MFC, do inglês microfibrillated cellulose). Além destes, é possível a obtenção da chamada nanocelulose bacteriana, excretada principalmente por bactérias da cepa *Gluconacetobacter* (LAVOINE et al., 2012); e obtenção de nanofibras de celulose eletrofiadas que são produzidas a partir de uma solução de celulose submetida ao processo de eletrofiação (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016). A nanocelulose bacteriana apresenta características bastante interessantes como alta cristalinidade e pureza, no entanto, seu custo de produção mais elevado ainda entrava sua aplicação industrial em larga escala (BILGI et al., 2016; VANDAMME et al., 1998). Da mesma forma, as nanofibras eletrofiadas também encontram dificuldades na produção em larga escala. A **Figura 3.2** apresenta um fluxograma que brevemente resume o processo de obtenção de cada tipo de nanocelulose vegetal.

Figura 3.2: Fluxograma de obtenção de diferentes tipos de nanocelulose a partir de fibras de celulose.



Nos itens seguintes, são apresentados brevemente as metodologias de extração desses materiais e suas principais características.

3.1.1.1 Celulose microfibrilada (MFC)

A celulose microfibrilada é também denominada celulose nanofibrilada (NFC, do inglês nanofibrillated cellulose), nanofibrilas de celulose (CNF, do inglês cellulose nanofibrils) ou ainda nanofibras de celulose. Suas dimensões estão na faixa de 5 – 50 nm de diâmetro e alguns micrômetros de comprimento (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016). Neste tipo de nanocelulose, estão presentes tanto regiões cristalinas quanto amorfas, exibindo uma estrutura de rede. Este material é obtido a partir da desintegração mecânica das fibras de celulose e pode ser precedido por pré-tratamento (LAVOINE et al., 2012).

Na obtenção da celulose microfibrilada, a desfibrilação das fibras é realizada aplicando-se grandes pressões e elevadas forças cisalhantes de forma a quebrar as interações que as mantém unidas. As técnicas principalmente utilizadas

são homogeneização e moagem de fricção, empregando equipamentos como homogeneizadores, microfluidizadores ou moinhos (LAVOINE et al., 2012). Técnicas menos convencionais incluem extrusão, ultrassonicação, moagem criogênica, refinamento, explosão de vapor e moagem de bola (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

A utilização apenas de tratamento mecânico é de elevado gasto energético. Assim, com o intuito de reduzir esta demanda, são utilizados pré-tratamentos, os quais podem ser de ação biológica, química ou uma combinação de ambos. Os pré-tratamentos visam à diminuição das forças que mantêm as microfibrilas unidas pela diminuição de ligações de hidrogênio, adição de cargas repulsivas e/ou a diminuição do grau de polimerização ou da ligação amorfa entre as fibrilas individuais (LAVOINE et al., 2012). Nesta etapa podem ser utilizadas metodologias de hidrólise enzimática, carboxilação via oxidação mediada por TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), carboxilação via oxidação mediada por periodato-clorito, sulfonação, carboximetilação, acetilação, quaternização ou pré-tratamentos com solventes (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

3.1.1.2 Nanocristal de celulose (CNC)

Também conhecida como *nanowhisker* de celulose (CNW, do inglês cellulose nanowhisker) ou nanopartículas de celulose, o nanocristal de celulose (CNC, do inglês cellulose nanocrystal) é apenas a região cristalina das fibrilas elementares. Suas dimensões são dependentes da fonte das fibras e das condições de sua obtenção e podem variar de 3 a 50nm de diâmetro e de 10nm a alguns micrômetros de comprimento (GEORGE; SABAPATHI, 2015; HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

A obtenção deste tipo de nanocelulose é por meio de ação química que remove a porção amorfa, restando apenas a região cristalina com morfologia de agulha. O tratamento químico utilizado é o de hidrólise ácida, utilizando ácidos fortes, principalmente os ácidos sulfúrico e clorídrico. Esta reação ocorre nas regiões desordenadas que são mais acessíveis e susceptíveis a ataque. O procedimento consiste em misturar uma suspensão de fibras de celulose e uma solução aquosa de ácido, sendo a mistura aquecida, agitada e mantida por um tempo determinado. Posteriormente, é realizada diluição da suspensão e lavagem por centrifugação

seguida de diálise com água destilada para remoção de ácido residual. Etapas adicionais de ultrassonicação, filtração, ultracentrifugação, também podem ser realizadas (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

A hidrólise ácida causa a diminuição do grau de polimerização até um valor limite LODP (*level off degree of polymerization*) que corresponde ao grau de polimerização da região cristalina e, portanto, terá valores diferentes de acordo com a fonte de celulose utilizada. A continuação da reação de hidrólise após atingido tal valor resulta em diminuição da massa molecular. Dessa forma, a reação é realizada com temperatura, tempo e agitação controlados e variam de acordo com a fibra utilizada e com as características desejadas. A variação desses parâmetros impacta, além do grau de polimerização e de cristalinidade, na morfologia, tamanho de partícula, no rendimento e na qualidade da nanocelulose final (GEORGE; SABAPATHI, 2015).

Outro parâmetro que influencia nas características das partículas é a escolha do ácido. Em estudo (ARAKI et al., 1998) comparativo de CNC obtidos a partir de hidrólise ácida com ácido sulfúrico e ácido clorídrico, foi observado que a suspensão de celulose tratada com ácido sulfúrico apresenta melhor estabilidade coloidal comparativamente à celulose tratada com ácido clorídrico. Isto se deve à presença de grupo sulfato proveniente da reação do ácido com os grupos hidroxila da celulose, conferindo carga a sua superfície. Além disso, foi verificado que a suspensão tratada com ácido sulfúrico tem comportamento pseudoplástico sem dependência com o tempo, enquanto que no tratamento com ácido clorídrico, a suspensão apresenta comportamento pseudoplástico tixotrópico para concentrações acima de 0,5% (m/v) e reopético para concentrações abaixo de 0,3%.

3.1.1.3 Propriedades da nanocelulose

As propriedades de um material são principalmente determinadas pela forma como os átomos se organizam e interagem em sua estrutura. No caso da nanocelulose, dois fatores principais influenciam sua estrutura e organização: a fonte e as rotas de extração, tanto da celulose quanto da nanocelulose.

Uma vez que cada estrutura vegetal é biosintetizada visando atender às necessidades de existência e sobrevivência da espécie, a celulose extraída de diferentes fontes possuirá estruturas com características diferentes. A fonte de onde

a celulose é extraída determina principalmente o grau de polimerização e o teor de cristalinidade (SIRÓ; PLACKETT, 2010), sendo estas características as principais influenciadoras das propriedades mecânicas e térmicas do material.

A diferença na rota de extração resulta em diferenças nas características dimensionais e, conseqüentemente, em diferentes propriedades. É importante ressaltar que o método de pré-tratamento também influencia nessas características (LAVOINE et al., 2012). Por exemplo, diferentes enzimas têm ações hidrolíticas distintas, resultando em características morfológicas e redução do grau de polimerização diferentes no produto final (SIQUEIRA et al., 2010). Outro exemplo é a utilização do ácido sulfúrico na hidrólise ácida que confere carga à CNC pela presença de grupos sulfato decorrentes da reação, como discutido anteriormente.

Em termos gerais, a nanocelulose é caracterizada por apresentar um elevado módulo específico, elevada razão de aspecto, baixo coeficiente de expansão térmica, elevada área superficial específica, alto potencial de modificação química, além de apresentar propriedades ópticas em algumas condições (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

Em relação às propriedades mecânicas, medidas experimentais são limitadas pela tecnologia disponível. No entanto, para a celulose nanocristalina, valores teóricos de resistência à tração e módulo de elasticidade na direção axial foram reportados como sendo 7,5–7,7 GPa e 110-220 GPa, respectivamente (MOON et al., 2011). Recentemente, a técnica de nanoindentação tem sido empregada para a determinação das propriedades mecânicas de diversos nanomateriais. Em um estudo comparativo entre a CNC e a MFC, os valores do módulo de elasticidade foram 28,7 GPa e 15,1 GPa, respectivamente (YILDIRIM; SHALER, 2017). Contudo é importante salientar que esses valores são referentes às amostras testadas pelos autores e não são representativos de toda a classe de nanocelulose.

Em relação às propriedades térmicas, observa-se que a decomposição térmica de nanoceluloses é reportada em uma larga faixa de temperaturas. Os valores de temperatura do início de degradação variam de 220 a 306 °C (YILDIRIM; SHALER, 2017). Isso se deve às diferenças estruturais da fonte de partida e às obtidas pelos métodos de extração e separação das nanoceluloses. Além disso, a estabilidade térmica das nanoceluloses também é influenciada pela taxa de

aquecimento, tipo de atmosfera, presença de impurezas e outros parâmetros (PENG et al., 2013). Um estudo comparativo entre CNCs obtidas a partir de diferentes condições de hidrólise ácida mostrou que o ácido utilizado influenciava a estabilidade térmica da CNC (CAMARERO ESPINOSA et al., 2013). Neste estudo, foi observada que a rota usualmente utilizada com ácido sulfúrico apresenta menor estabilidade térmica do que a utilização do ácido fosfórico proposta pelos autores. E, em outro estudo, foi observado que o método de secagem para obtenção da nanocelulose seca também afetava a sua estabilidade térmica (PENG et al., 2013).

Em relação às propriedades ópticas, tanto a MFC quanto a CNC apresentam dimensões inferiores a um décimo do comprimento de onda da luz visível, o que dificulta o espalhamento da luz, resultando em materiais transparentes (SIRÓ; PLACKETT, 2010). No entanto, como a MFC pode apresentar comprimento da ordem de micrômetros, sua transparência pode ser reduzida. A CNC, por sua vez, pode se auto-organizar em determinadas condições adquirindo propriedades de cristal líquido, resultando em interessantes propriedades ópticas (GEORGE; SABAPATHI, 2015; HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

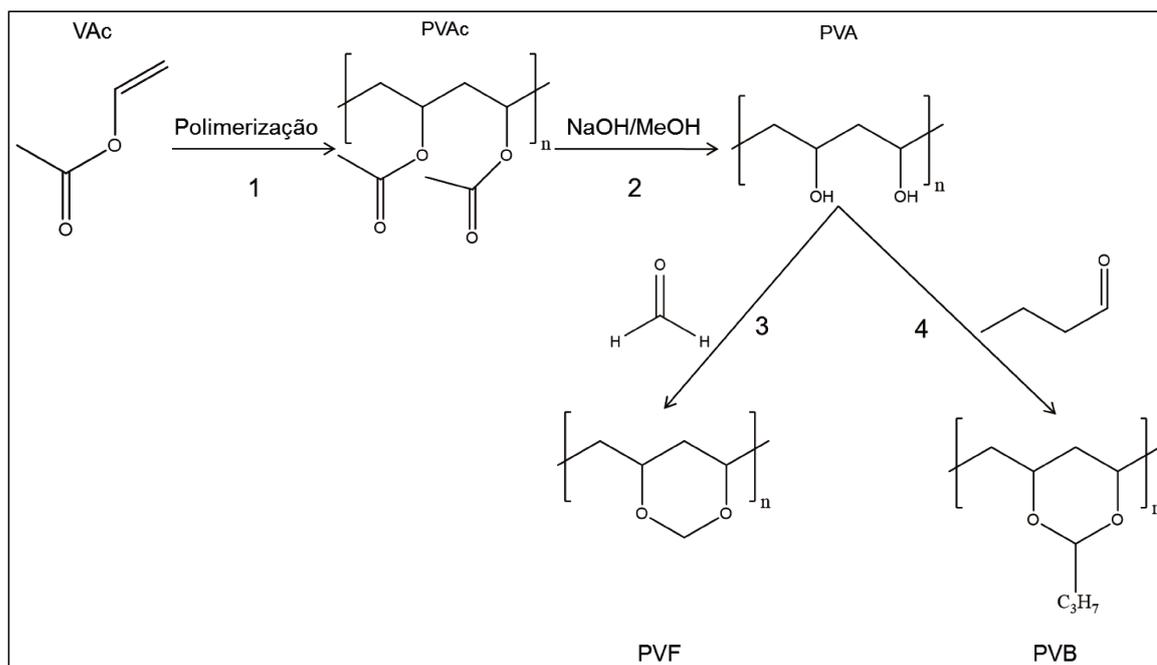
3.2 Poli (acetato de vinila)

O acetato de vinila (VAc) é um composto químico sintético incolor e de odor pungente, não sendo utilizado como odorante em nenhuma forma. Sua produção é realizada a partir da acetoxilação do etileno (**Eq. 1**), utilizando um catalisador heterogêneo de paládio. Este composto tem como principal aplicação a produção de polímeros sintéticos de interesse comercial como o poli (acetato de vinila) e seus diversos copolímeros, como é o caso do EVA (etileno-acetato de vinila) (CONTERAS et al., 2008).



Por sua vez, o poli (acetato de vinila) (PVAc) é um polímero termoplástico sintético, amorfo, produzido a partir da polimerização via radical livre do monômero acetato de vinila (reação 1 **Figura 3.3**). Este polímero é de interesse não só por suas propriedades, mas também por ser precursor para outros polímeros de interesse como o poli(álcool vinílico) (reação 2 **Figura 3.3**), o poli(vinil formaldeído) (reação 3 **Figura 3.3**) e o poli(vinil butiral) (reação 4 **Figura 3.3**) (AMANN; MINGE, 2012).

Figura 3.3: Polímeros que podem ser obtidos a partir do monômero acetato de vinila



O poli(acetato de vinila) é um polímero amorfo com temperatura de transição vítrea na faixa de 24 a 42 °C (CROW©, 2015), sendo principalmente encontrado na forma de suspensão aquosa. Além disso, é comumente utilizada em conjunção com outros polímeros para a obtenção de copolímeros mais flexíveis do que o homopolímero. Por exemplo, pode ser encontrado parcialmente hidrolisado em tintas acrílicas à base de água para compatibilizar o acrílico à água.

Como homopolímero, suas principais aplicações são como adesivo para papel, madeira e tecido, tintas, engomante (DALTIM, 1996), produtos farmacêuticos, construção civil (CARVALHO, 2012) e é aprovado pela FDA (Food and Drug Administration – EUA) para compor a receita da goma de mascar e como adesivo ou recobrimento de embalagens alimentícias (CODE OF FEDERAL REGULATIONS, 1977a, 1977b). Além disso, principalmente em conjunto com o poli(vinil álcool), o PVAc é um polímero que pode ser empregado na área médica, especialmente por sua biocompatibilidade e baixa reação adversa *in vivo* (YEUM; SUN; DENG, 2005).

Além de suas várias propriedades, outra característica que torna o poli(acetato de vinila) um polímero de interesse é seu caráter ambientalmente amigável. Seu monômero pode ser obtido utilizando etileno proveniente do bioetanol e apesar de não ser facilmente biodegradável, o poli(acetato de vinila) pode passar pelo processo de transesterificação (Figura 3.3), como mencionado anteriormente, sendo

convertido em poli (álcool vinílico), o qual é solúvel em água e permite um maior acesso à ação biológica (AMANN; MINGE, 2012). No entanto, deve-se destacar que mesmo a biodegradação do poli(álcool vinílico) acontece em condições específicas (MARUŠINCOVÁ et al., 2013) e ainda apresenta diversas dificuldades como apontado por Ye et al. (2017), como o longo tempo necessário para a biodegradação e a necessidade de utilização de micro-organismos selecionados.

3.3 Polimerização

Polímeros sintéticos são macromoléculas constituídas de unidades repetitivas provenientes de unidades monoméricas, sendo produzidos a partir do processo de polimerização. Tais estruturas podem ser obtidas por dois mecanismos de polimerização diferentes: polimerização em cadeia, ou comumente denominada polimerização por adição ou poliadição; ou polimerização em etapas, também referida como polimerização por condensação ou policondensação. Neste trabalho, será dado foco à polimerização em cadeia em virtude deste tipo de polimerização ser o mecanismo de obtenção do polímero proposto.

O mecanismo de polimerização em cadeia consiste na quebra de uma dupla ligação presente no monômero com formação de um sítio ativo ao qual um novo monômero é adicionado. As subseqüentes adições de monômero dão, então, continuidade ao crescimento da cadeia para a obtenção da macromolécula. Este tipo de mecanismo apresenta ainda uma subclassificação de acordo com o caráter do sítio reativo, o qual pode ser iônico, radicalar ou de coordenação - em que é utilizado um catalisador com um centro de coordenação que se liga ao monômero. Dentre essas subcategorias, a polimerização radicalar é o mecanismo que foi empregado na obtenção do polímero proposto. Desta forma, uma breve introdução à polimerização via radical livre é abordada no item **3.3.1**.

Em termos de processo, as reações de polimerização são realizadas em processos homogêneos, quando o sistema de reação possui apenas uma fase; ou heterogêneos, quando o sistema é composto por pelo menos duas fases. Os principais processos de polimerização são polimerização em massa, polimerização em solução, polimerização em suspensão e polimerização em emulsão. As principais características de cada técnica são apresentadas na **Tabela 3.1**. Dentre

essas técnicas, a polimerização em emulsão foi a utilizada neste trabalho, sendo abordada com mais detalhes no item **3.3.2**.

Tabela 3.1: Principais processos de polimerização e características (Fonte: ODIAN, 2004)

	Processo	Características
Homogêneo	Massa (Bulk)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Processo mais simples ▪ Contaminação mínima ▪ Requer cuidado em relação à agitação e dissipação de calor devido ao aumento da viscosidade ▪ Bastante utilizado na polimerização em etapa
	Solução	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Utiliza um solvente ▪ Menor dificuldade de agitação e controle de temperatura proveniente do aumento de viscosidade ▪ Dificuldade de remoção e recuperação total do solvente
Heterogêneo	Suspensão	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Problemas com viscosidade reduzidos ▪ Monômero não é solúvel no meio de dispersão ▪ Requer controle de agitação ▪ Reação ocorre dentro de gotas de monômero ▪ Partículas de 50 μm até alguns mm
	Emulsão	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Problemas com viscosidade reduzidos ▪ Monômero não é solúvel no meio de dispersão ▪ Formação de micelas ▪ Reação ocorre dentro de partículas de polímero ▪ Partículas com menos de 100 μm

3.3.1 Polimerização via radical livre

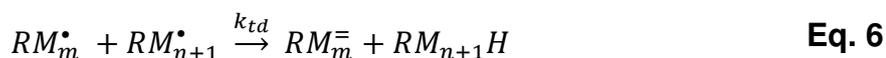
A polimerização via radical livre é o mecanismo mais empregado para a síntese polimérica de monômeros vinílicos. Neste tipo de polimerização, o sítio reativo é um radical livre, inicialmente gerado pela cisão homolítica de uma ligação covalente fraca de um iniciador. Este radical inicial irá interagir com um monômero, inserindo-se na molécula ao atacar e abrir uma ligação π , tornando-se um dos grupos terminais da cadeia. Devido à quebra da ligação π , há novamente a formação de um radical de mesma natureza da inicial (GUERRERO-SANTOS; SALDÍVAR-GUERRA; BONILLA-CRUZ, 2013). Esta etapa do mecanismo é denominada iniciação e é representada pelas **Eq. 2** e **Eq. 3**:



onde, I é o iniciador, R^\bullet é o radical inicial, M é o monômero, RM^\bullet é o radical primário, k_d e $k_{p'}$ são as constantes da taxa de decomposição do iniciador e de propagação primária, respectivamente. A etapa seguinte é a propagação e consiste da adição progressiva de mais monômeros às moléculas iniciadas, como apresentado na **Eq. 4**, onde k_p é a constante da taxa de propagação e RM_{n+1}^\bullet é o radical em crescimento com n monômeros adicionados.

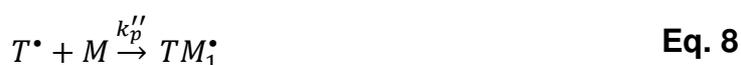


A etapa final, a terminação, pode ocorrer de duas formas distintas: por combinação ou por desproporcionamento. Na terminação por combinação, dois radicais em crescimento (RM_m^\bullet e RM_{n+1}^\bullet) se encontram e formam uma única molécula polimérica de tamanho igual à soma de seus tamanhos individuais (**Eq. 5**). Na terminação por desproporcionamento, um próton é abstraído de uma cadeia em crescimento, unindo-se a outro radical em crescimento, terminando-a ($RM_{n+1}H$); enquanto que a cadeia que teve seu próton abstraído terminará formando uma dupla ligação (RM_m^-). Desta forma, duas moléculas de polímero são obtidas com o tamanho de seus radicais em crescimento, respectivamente (**Eq. 6**). A proporção da ocorrência de cada tipo de terminação é dependente da natureza química da cadeia em crescimento, no entanto, de forma geral, as constantes da taxa de terminação por combinação (k_{tc}) e por desproporcionamento (k_{td}) podem ser combinadas em uma única taxa de terminação (k_t), sendo esse valor obtido empiricamente.



Reações secundárias podem ocorrer da interação dos radicais com outras moléculas além das cadeias em crescimento. Estas reações são denominadas de transferência de cadeia e resultam em terminação da cadeia em crescimento e

geração de um novo radical. Tais reações podem ser representadas genericamente pela **Eq. 7**, onde T se refere a qualquer molécula susceptível à ataque, k_{fT} é a constante da taxa de transferência de cadeia, RM_m é a cadeia terminada e T^\bullet é o novo radical formado. Esse novo radical pode tanto dar início a uma nova propagação e formação de uma cadeia polimérica (**Eq. 8**, onde k_p'' é a constante da taxa de polimerização e TM_1^\bullet novo radical formado) quanto se estabilizar, inibindo qualquer propagação.



A transferência de cadeia pode ocorrer com moléculas pequenas, o próprio monômero, o iniciador, o solvente, um agente de transferência, impurezas e o próprio polímero. A ocorrência deste fenômeno depende da facilidade com que prótons são abstraídos das espécies presentes no sistema, sendo a transferência para polímero e para monômero um fenômeno recorrente para o polímero proposto, o que pode levar a extensas ramificações (ERBIL, 2000).

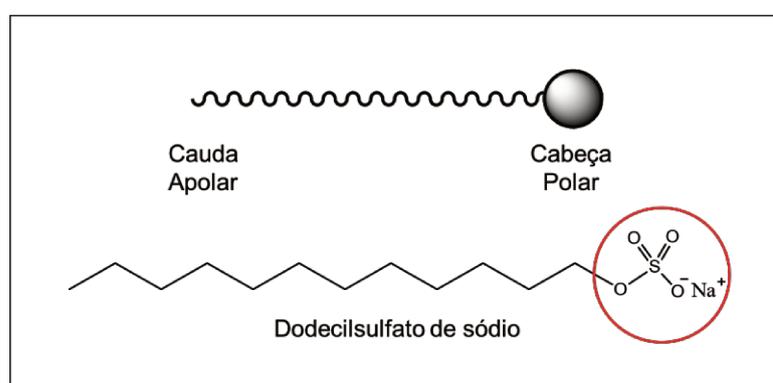
3.3.2 Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é um processo heterogêneo no qual o monômero a ser polimerizado se encontra disperso em um meio contínuo ao qual é pouco solúvel. Este é um sistema complexo e usualmente constituído essencialmente por quatro componentes: meio contínuo, monômero, iniciador e surfactante em um sistema continuamente agitado. Tradicionalmente, o meio contínuo mais utilizado é a água em virtude da maioria dos monômeros serem hidrofóbicos (HERRERA-ORDÓÑEZ; SALDÍVAR-GUERRA; VIVALDO-LIMA, 2013). Sendo este o meio utilizado neste trabalho, será, portanto, o único foco de discussão; entretanto, é importante mencionar que outros fluidos podem ser empregados, como, por exemplo, o dióxido de carbono supercrítico (CANELAS; DESIMONE, 1997).

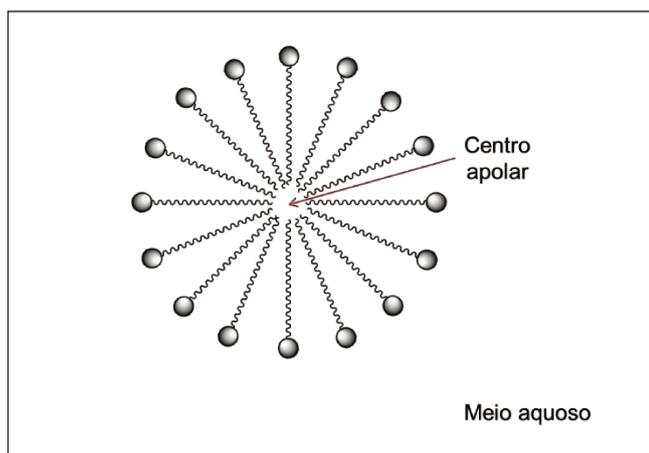
Na polimerização em emulsão, o surfactante é utilizado para manter a estabilidade do sistema, pois é uma molécula anfifílica e interage na interface entre a

água e a parte orgânica visto que sua estrutura (**Figura 3.4**) é composta por uma parte mais polar (cabeça) do que a outra (cauda). A estabilização ocorre devido à interação eletrostática (surfactante iônicos) ou ao impedimento estérico (surfactantes não iônicos). O tipo e a concentração de surfactante podem influenciar tanto em características do processo quanto do produto. Usualmente, surfactantes não iônicos não são utilizados sozinhos por apresentarem menor eficiência de estabilização em comparação com os iônicos, no entanto, ambos podem ser utilizados em conjunto durante ou após a polimerização (ODIAN, 2004).

Figura 3.4: Representação de uma molécula anfifílica e o exemplo do surfactante aniônico dodecilsulfato de sódio



Ao serem adicionados à água, dependendo da concentração, uma parte deles é solubilizada e a outra parte se auto-organiza em estruturas denominadas micelas. Isto ocorre quando a concentração na solução ultrapassa a concentração micelar crítica (CMC), minimizando a energia livre devido ao excesso de surfactante presente. Nesta situação, as micelas são formadas pela agregação de moléculas de surfactante com sua parte hidrofílica em contato direto com a água e sua parte hidrofóbica apontando para o centro da esfera formada (**Figura 3.5**).

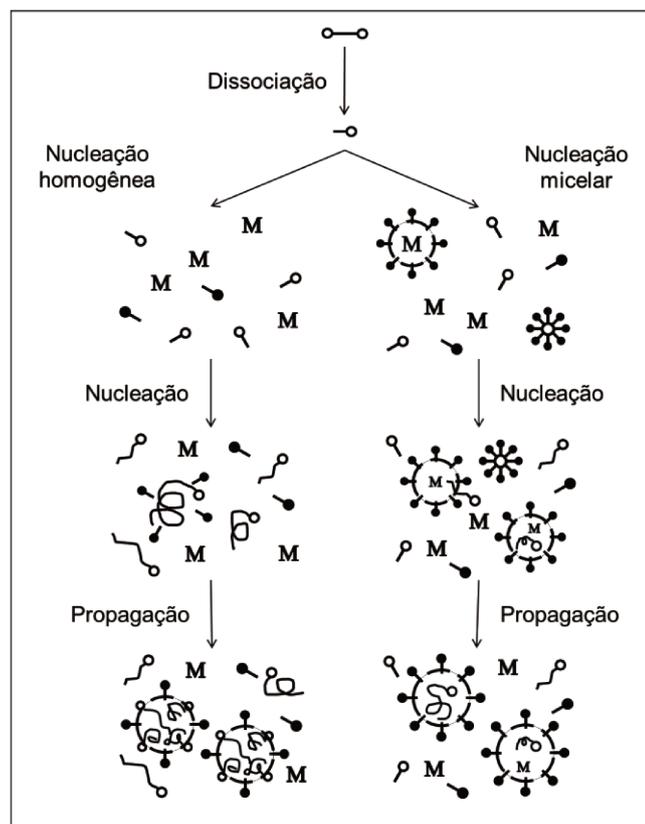
Figura 3.5: Representação da estrutura de uma micela

Neste trabalho é utilizada a iniciação química. Neste caso, o iniciador pode ser dissociativo ou redox. Iniciadores dissociativos são os mais utilizados, como o persulfato de potássio e de amônio; enquanto que os iniciadores redox são um par de moléculas que atuam conjuntamente para dar origem a um radical, como, por exemplo, peróxido de hidrogênio e íon ferroso (Fe^{2+}). Iniciadores para a polimerização em emulsão em meio aquoso são hidrossolúveis, encontrando-se, portanto, solubilizados no meio de dispersão e não solúveis no monômero. Já o monômero, por ser pouco solúvel ao meio dispersante, tem uma pequena parcela solubilizada dependendo da sua solubilidade e o restante é encontrado em gotas, cujos diâmetros podem variar de acordo com a concentração do monômero e a velocidade de agitação (HERRERA-ORDÓÑEZ; SALDÍVAR-GUERRA; VIVALDO-LIMA, 2013), ficando na faixa de 1 a 100 μm (ODIAN, 2004).

O início do mecanismo de polimerização consiste na nucleação de partículas primárias que darão origem às partículas de polímero. Essa nucleação pode ocorrer de duas formas distintas. Quando a concentração de surfactante utilizada na síntese é abaixo de sua CMC, o início da polimerização ocorre pela chamada nucleação homogênea (**Figura 3.6**). Nesta situação, o iniciador se dissocia e ataca uma molécula de monômero solubilizada no meio dispersante. Este radical primário cresce se tornando cada vez mais hidrofóbico até atingir um tamanho em que não é mais solúvel, precipitando uma partícula primária. Quando a concentração de surfactante é bem acima da sua CMC, as micelas podem abrigar certa quantidade de monômero. Nesta situação, os radicais gerados a partir dos iniciadores podem adentrar essas micelas e atacar esses monômeros na chamada

nucleação micelar (**Figura 3.6**). Na situação em que a concentração de surfactante é mais próxima da CMC, essas duas formas de nucleação podem acontecer simultaneamente dependendo da solubilidade do monômero. Monômeros com menor solubilidade (e.g. estireno) tendem a apresentar mais nucleação micelar do que homogênea nesta situação, enquanto que monômeros com maior solubilidade (e.g. acetato de vinila) tendem a apresentar mais nucleação homogênea (HERRERA-ORDÓÑEZ; SALDÍVAR-GUERRA; VIVALDO-LIMA, 2013).

Figura 3.6: Mecanismo de nucleação homogênea e nucleação micelar. Legenda: iniciador (○—), radical (—○), surfactante (—●), micela (aglomerado de surfactante), monômero (M) e cadeia em crescimento com uma terminação do iniciador (○—)



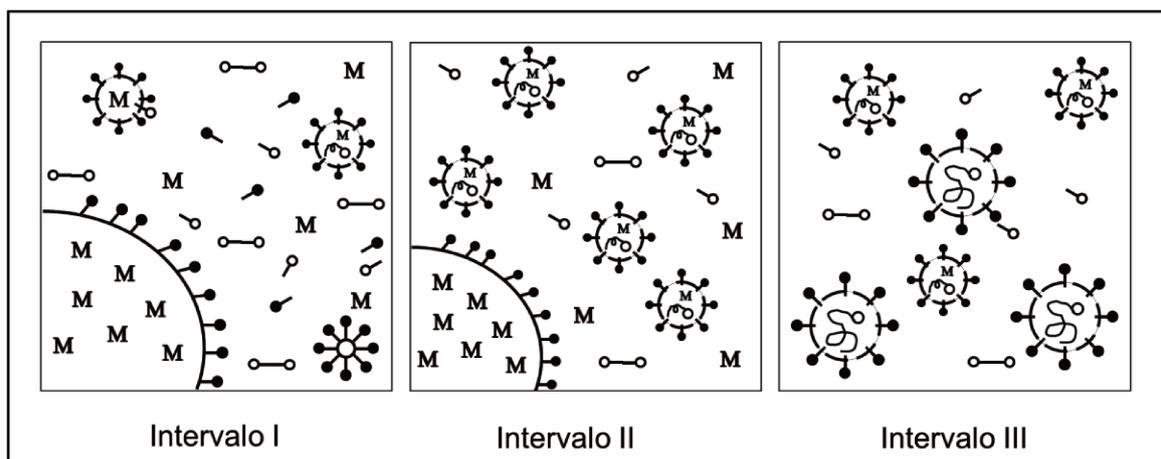
Independente do tipo de nucleação, o processo de polimerização em emulsão pode ser dividido em três intervalos (**Figura 3.7**). No intervalo I, ocorre a nucleação com aumento do número de partículas. No caso da nucleação micelar, as micelas vão sendo ocupados ao mesmo passo em que há aumento do tamanho da partícula. À medida que o a partícula cresce, mais surfactante é necessário para mantê-la estável. Assim, nem todas as micelas darão origem a partículas de

polímeros. E, esta etapa é concluída quando não há mais micelas presentes no sistema.

No intervalo II, não há mais nucleação e, se não ocorrer coagulação, o número de partículas é mantido constante. Nesta situação, a gota de monômero age como um reservatório, colocando mais monômero no meio à medida que é consumido pela polimerização. Portanto, esta etapa determina, principalmente, as propriedades moleculares do polímero e é finalizada quando todo o reservatório for consumido.

Por fim, no intervalo III, não há mais a presença de gotas de monômero e a polimerização prossegue com o consumo do monômero de dentro das partículas. Esta é uma das etapas mais importantes da polimerização, onde ocorre a maior parte da conversão. Especialmente para o monômero acetato de vinila, esta etapa inicia apenas com 20% da conversão (CHERN; POEHLEIN, 1987).

Figura 3.7: Intervalos do mecanismo de polimerização por emulsão típica com nucleação micelar, onde se observa uma gota de monômero, monômero solubilizado (M), surfactante (—○), micelas (aglomerado de surfactantes), iniciador (—○), radicais (—○) e cadeias em crescimento (—○).



Desde o intervalo I, as partículas formadas estão em contínuo crescimento. Uma vez que a nucleação ocorre dentro de uma faixa de tempo, é lógico concluir que o tamanho das partículas não será o mesmo para todas. O tamanho de partícula bem como sua distribuição são primariamente afetados pela concentração de surfactante. Abaixo da CMC, o número de partículas é praticamente constante e aumenta com o aumento da concentração de surfactante.

Perto da CMC, o número aumenta rapidamente, enquanto que bem acima da CMC, o número de partículas não se altera com a concentração de surfactante (CHERN, 2008). Para a variação apenas da concentração de surfactante, o aumento da concentração resulta em mais micelas e, portanto, menos monômero por partícula, o que leva a uma redução do tamanho de partícula. Contudo, outros fatores também influenciam no tamanho da partícula, como a taxa de iniciação e de propagação, as quais estão relacionadas a fatores como a concentração e a eficiência do iniciador, a concentração de monômero, a formação de radicais, entre outros. Devido à sua influência em características como as propriedades reológicas da dispersão, influenciando as aplicações possíveis, o tamanho de partícula e sua distribuição são parâmetros importantes de serem avaliados.

3.4 Nanocompósito

Compósito é uma classe de materiais projetados para conjugar as características de dois ou mais materiais fisicamente distintos separados por uma interface bem definida. O material compósito mais simples é formado por uma fase denominada matriz que circunda uma fase dispersa denominada reforço. Essa fase dispersa pode ser encontrada principalmente na forma de agregados ou fibras em concentração de até 70% (CAMPBELL, 2010).

Materiais compósitos são projetados para atender requisitos específicos de uma aplicação pela conjugação de propriedades que não são usualmente encontrados em um material pré-existente. Esta conjugação pode ser realizada pela união de materiais com características opostas de uma determinada propriedade ou pela adição de uma carga que associado à matriz confere uma nova propriedade à matriz (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010). Por serem bastante versáteis, estes materiais são frequentemente o foco de muitas pesquisas, em especial, de pesquisas de inovação.

As propriedades de um material compósito são dependentes das propriedades dos componentes separados e das suas interações. Em geral, as propriedades dos compósitos têm valores entre os dos componentes separados e são proporcionais às suas concentrações. No entanto, para que seja atingida a máxima eficiência de reforço é necessário que haja uma boa compatibilização entre os componentes. Por exemplo, as propriedades mecânicas de um material

compósito requerem que haja uma boa adesão do reforço à matriz de forma que os esforços mecânicos sejam transmitidos à fase dispersa, que é a principal responsável por esta característica. Além de uma boa interação, é necessário que o reforço esteja homogeneamente disperso. Uma má dispersão pode resultar em redução da propriedade desejada (COSMOIU et al., 2016).

Nos últimos 20 anos, o termo nanocompósito tem sido bastante empregado. Este termo remete a compósitos nos quais o componente de reforço apresenta ao menos uma dimensão física na escala nanométrica ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m} = 0,000001\text{ mm}$). Devido à menor dimensão, esses materiais apresentam propriedades interessantes que não são observadas em materiais convencionais. Inclusive, nessa escala, ao reduzir o tamanho de partícula a partir de um limite ocorrem mudanças nas propriedades observadas em macro escala. Além disso, esses materiais apresentam uma elevada razão área superficial/volume, o que melhora sua interação com a matriz, aumentando a eficiência de reforço. Contudo, essa característica também é responsável por problemas como aglomeração. Por esta razão, nanocompósitos usualmente requerem uma concentração da fase dispersa bem menor do que os compósitos tradicionais para atingirem o mesmo nível de reforço e após uma determinada concentração pode ocorrer um declínio das propriedades desejadas (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009).

Apesar de metais e cerâmicas também serem utilizados como matriz tanto de compósitos quanto de nanocompósitos, a matriz polimérica é a mais utilizada. Sendo este tipo de matriz o foco desta pesquisa, neste trabalho, toda a referência a nanocompósitos será pertinente a matrizes poliméricas.

3.5 Produção de nanocompósito de nanocelulose

Com o crescente aumento da preocupação com os impactos ambientais gerados pela produção e descarte de materiais, houve um grande incentivo na pesquisa de materiais de fontes renováveis ou biodegradáveis. A celulose, apesar de ser um material conhecido há muitos anos, passou novamente a ser o centro das atenções com o desenvolvimento de metodologias para a extração da nanocelulose. Devido às suas características, este material tem sido bastante empregado na produção de nanocompósitos como um reforço alternativo às nanocargas convencionais não degradáveis e pouco ambientalmente amigáveis e por possibilitar

uma vasta gama de diferentes aplicações (MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014). Sua função como reforço tem como principais atrativos a melhora de propriedades mecânicas e de barreira.

A produção de nanocompósitos de nanocelulose pode ser realizada a partir de diversos métodos, contudo, para todos os métodos duas características são importantes: dispersão e compatibilização. Como foi mencionado anteriormente, as propriedades dos nanocompósitos são dependentes não apenas das estruturas de cada um dos componentes, mas também às suas interações. Devido às suas características físicas e químicas, as nanoceluloses têm uma grande tendência em se aglomerar, além de serem pouco compatíveis com polímeros hidrofóbicos uma vez que têm caráter essencialmente hidrofílico. Por esta razão, a principal barreira da produção desses materiais é a utilização de um método que minimize a aglomeração e aumente a compatibilização.

A seguir, são apresentados os principais métodos utilizados na literatura para a obtenção de nanocompósitos de nanocelulose, onde são apresentados os processos, suas principais vantagens e dificuldades.

3.5.1 Mistura de componentes

A forma mais simples de se obter qualquer material compósito é pela simples mistura dos seus componentes. Neste processo, podem ser utilizados desde agitadores a grandes máquinas misturadoras e o processo de dispersão é realizado apenas pela mistura mecânica dos componentes. No entanto, devido à tendência de aglomeração e dificuldade de dispersão da nanocelulose na matriz polimérica, a simples mistura mecânica dos componentes pode não ser suficiente para obter a dispersão adequada da carga. Desta forma, para garantir uma dispersão eficiente, muitas pesquisas investigaram formas de diminuir a tendência à aglomeração pela modificação da superfície da nanocelulose. O tópico **3.5.1.1** apresenta as principais modificações superficiais realizadas. E os tópicos **3.5.1.2** e **3.5.1.3** apresentam dois processos comumente utilizados na produção de nanocompósitos de nanocelulose.

3.5.1.1 Modificação superficial

A modificação da superfície é realizada com o intuito de reduzir os grupos hidroxila acessíveis que influenciam a aglomeração e o caráter hidrofílico da

nanocelulose. Tal modificação pode ser proveniente de uma interação física ou de uma reação química. No caso da interação física, o procedimento mais utilizado é a adição de surfactantes cujas cadeias anfifílicas interagem com ambos os componentes. Já no caso de modificação química, diversos outros métodos podem ser utilizados. Em geral, os grupos hidroxila acessíveis são reagidos com determinados grupos para acoplar cadeias mais apolares. As principais modificações químicas, como reportado por DUFRESNE (2017), são a acetilação, oxidação com TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), sililação e enxertia de polímeros, tanto a partir da técnica *grafting onto* quanto *grafting from*.

Como apontado em vários artigos de revisão (DUFRESNE, 2017; LIN; HUANG; DUFRESNE, 2012; MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014; OKSMAN et al., 2016), a modificação da superfície da nanocelulose, de fato, contribui para a diminuição da energia do sistema, contribuindo para a diminuição da aglomeração e aumento da compatibilização da nanocelulose com o polímero. Essa contribuição acarreta em melhora da eficiência do reforço, com aumento das propriedades desejadas. No entanto, é importante salientar que este ainda é um processo custoso e complicado, sendo um obstáculo para sua difusão para a escala industrial.

3.5.1.2 Solvent casting

A técnica de *solvente casting* foi a primeira utilizada na produção de nanocompósitos de nanocelulose (FAVIER et al., 1995 citado por DUFRESNE, 2017) e ainda é o processo mais utilizado. A técnica consiste em misturar a nanocelulose e o polímero ambos em solução com um solvente em comum. Em seguida, esta solução é colocada em um molde e deixada em condições adequadas para a evaporação total do solvente.

Neste processo, o solvente pode ser aquoso ou não aquoso. Caracteristicamente, a nanocelulose tem a habilidade de formar uma dispersão coloidal estável em água, por isso, este é o meio ideal em que a aglomeração é reduzida e sua característica original preservada. Neste caso, a matriz polimérica deve ser constituída por um polímero hidrossolúvel ou por um polímero sintetizado em meio aquoso (látex). Outros meios polares também podem ser utilizados sem a necessidade de qualquer modificação da nanocelulose e com uma dispersão razoável na matriz polimérica. Por outro lado, para a utilização de solventes

apolares, a compatibilização deve ser melhorada para evitar a desestabilização do sistema. Nesta situação, é bastante comum a realização da modificação superficial ou a utilização da técnica de troca de solvente, em que a nanocelulose é sucessivamente dispersa em solventes com polaridades reduzidas a cada etapa até a dispersão no solvente de interesse (MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014).

O processo de *solvente casting* é simples e produz filmes de nanocompósito com propriedades melhoradas se for garantida uma boa compatibilização da carga ao polímero. A melhora das propriedades mecânicas desses materiais é atingida devido à formação de uma rede de percolação a partir da organização da nanocelulose e interação entre os grupos hidroxila de sua cadeia formando ligações de hidrogênio. Para que essa característica seja garantida, é necessário que o processo seja realizado sob condições adequadas. Por exemplo, a evaporação do solvente deve ser suficientemente lenta para que a nanocelulose tenha tempo suficiente para se auto-organizar (OKSMAN et al., 2016). Além disso, é usual realizar essa evaporação acima da temperatura de transição vítrea do polímero. Quando o solvente utilizado for apolar e uma modificação da superfície for realizada, é importante que essa modificação seja controlada para que não interfira na capacidade de formação da rede de percolação (DUFRESNE, 2017).

3.5.1.3 *Processamento por fusão*

Outra forma de produzir nanocompósitos de nanocelulose por meio da mistura física entre a carga e a matriz é a partir do processamento do polímero a quente, como a extrusão ou a moldagem por injeção. Este é um processo industrialmente e economicamente viável, além de ser considerado ambientalmente amigável por não fazer uso de solventes. Por outro lado, nesta forma de processamento, além da já mencionada incompatibilidade entre os componentes, outros desafios ainda inibem sua larga utilização. A principal delas é a limitação da temperatura de processo, principalmente quando considerado uma CNC obtida a partir da hidrólise ácida com o ácido sulfúrico, a qual apresenta uma menor estabilidade térmica.

Nesta forma de processamento, a nanocelulose seca é misturada a um polímero fundido dentro de uma injetora ou extrusora onde os componentes são misturados e posteriormente moldados. Se não for realizada nenhuma modificação,

uma vez que a nanocelulose é seca, há uma grande tendência de aglomeração. Ao ser colocada em contato direto com o polímero fundido nesta forma, sua dispersão é ainda mais dificultada, sendo necessária a utilização de elevada taxa de cisalhamento ou longos tempos de mistura. Estas condições são desfavoráveis por ocasionar extensa degradação, seja do polímero ou da carga (KARGARZADEH et al., 2017). Por esta razão, é bastante comum que no processamento à quente, a nanocelulose seja modificada.

3.5.2 Polimerização *in situ*

Além da mistura física dos componentes, outra abordagem que tem sido usada mais recentemente é a polimerização *in situ*. Neste processo, a nanocelulose é inicialmente dispersa no monômero e posteriormente é realizada a polimerização deste monômero para a produção do nanocompósito. Neste sistema, a dispersão é atingida mais uniformemente pelo fato da mistura ocorrer com o monômero, cuja molécula e viscosidade são menores comparativamente às do polímero (RAY; SAIN, 2016). Esta é uma forma mais eficiente de dispersão da nanocarga (KARGARZADEH et al., 2017) que resulta em uma possível melhora da biodegradabilidade do polímero e em uma melhor compatibilização dos componentes se uma modificação adequada da superfície for aplicada (RAY; SAIN, 2016).

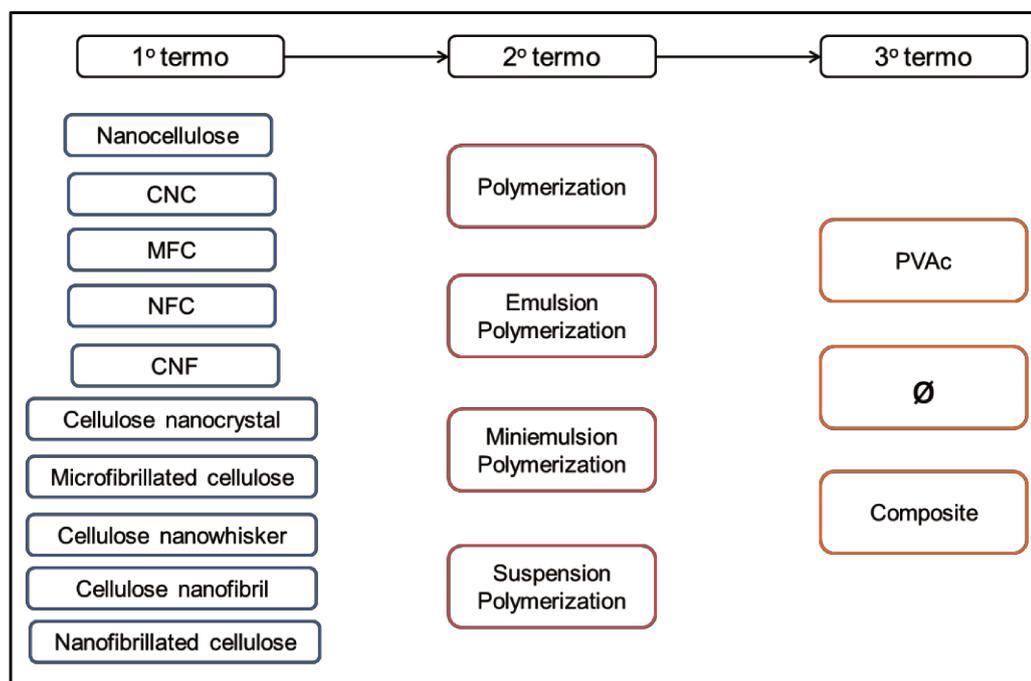
Considerando os processos de polimerização convencionais, qualquer processo poderia ser utilizado. Contudo, quando a polimerização ocorre em um meio reacional que seja favorável a dispersão da nanocelulose, a possibilidade de produção do nanocompósito *in situ* com uma boa dispersão é maior. A realização da polimerização em massa e em solução, por exemplo, exigiriam a secagem da nanocelulose, o que adicionaria uma etapa extra no processo além de aumentar a possibilidade de aglomeração. Além disso, o solvente a ser utilizado teria de ser rigorosamente escolhido no caso da polimerização em solução assim como no caso da técnica de *solvent casting*. Por outro lado, a realização da polimerização em suspensão ou emulsão, nas quais é possível a utilização do meio aquoso, é uma alternativa conveniente. Neste meio, a celulose é mantida em sua forma e características originais do seu processo de extração. Dessa forma, o processo já iniciaria com uma melhor dispersão da nanocelulose mesmo na presença do

monômero. Por fim, além desses processos, a polimerização *in situ* é bastante utilizada na produção de hidrogéis (ATIFI; SU; HAMAD, 2014; DEHBARI et al., 2017; HUANG et al., 2018; YANG et al., 2012; ZHOU et al., 2011). Dessa forma, esta técnica é bastante atrativa por reduzir o número de etapas necessárias para a produção dos nanocompósitos. E, apesar da possibilidade de se utilizar uma modificação de superfície, não é necessária para se atingir boas dispersões (GENG et al., 2018).

3.6 Estado da arte

A literatura foi analisada para verificar os trabalhos mais relevantes na área e verificar a inovação que este trabalho poderia trazer. As buscas foram realizadas nas bases de dados do Web of Science utilizando as combinações de termos apresentadas na Figura 3.8.

Figura 3.8: Combinação de termos utilizadas na busca de trabalhos similares na literatura



Desta busca, foi verificado que ainda poucos trabalhos realizam a produção de nanocompósitos com nanocelulose de origem vegetal a partir da polimerização *in situ*. Em 2009, uma dispersão estável de poli(estireno-co-hexilacrilato) foi preparada a partir de uma polimerização em miniemulsão. No

entanto, para que fosse atingida uma maior estabilidade, foi realizada uma modificação superficial a partir da hidrólise com um silano reativo (ELMABROUK et al., 2009). Ainda utilizando a polimerização em miniemulsão, BEN MABROUK et al. (2011) reportaram obter filmes de poli(butil metacrilato) e CNC com diferentes concentrações de carga com boas propriedades ópticas. E um trabalho utilizando desta vez a polimerização em suspensão foi publicado em 2013 (SAIN et al., 2013), no qual um nanocompósito de PMMA/nanopartículas de celulose apresentou melhor homogeneidade do que seu equivalente nanocompósito obtido a partir da simples mistura dos componentes.

Além destes, outros trabalhos são reportados na literatura em que é realizada a polimerização de um monômero na presença de nanocelulose (com ou sem tratamento superficial) utilizando tanto a polimerização em miniemulsão (KEDZIOR; MARWAY; CRANSTON, 2017) quanto em suspensão (BALLNER et al., 2016; GRÜNEBERGER et al., 2016; YAN et al., 2016) que não visam a produção de nanocompósitos. Por outro lado, apenas cinco trabalhos utilizaram a polimerização em emulsão e nanocelulose sem tratamento para a obtenção de nanocompósitos. Em 2016, filmes de poli(acetato de vinila) e CNC foram produzidos a partir da polimerização em emulsão do monômero na presença da CNC com um subsequente processo de reticulação (GENG; HAQUE; OKSMAN, 2016). De fato, houve melhora da dispersão quando comparado à simples mistura. A abordagem *in situ* combinada ao processo de reticulação afetaram as propriedades mecânicas e termomecânicas. Em 2018, este mesmo grupo conseguiu melhorar novamente a dispersão da carga (GENG et al., 2018). Em 2017, foi sintetizado um látex de poli(n-butil acrilato-co-metil metacrilato)/CNC (DASTJERDI; CRANSTON; DUBÉ, 2017). Neste trabalho, os autores investigaram a influência da CNC na conversão, no tamanho de partícula, na temperatura de transição vítrea, no conteúdo de gel, na viscosidade e no módulo elástico e viscoso. No ano seguinte, este mesmo material foi caracterizado para ser aplicado como adesivos sensíveis à pressão (DASTJERDI; CRANSTON; DUBÉ, 2018). Também em 2018, o nanocompósito de 2-etil hexil acrilato/n-butil acrilato/metil metacrilato/nanocristal de celulose foi produzido (OUZAS ALEXANDRA et al., 2018). Este material apresentou melhora nas propriedades adesivas, contudo o uso de um monômero mais polar (EHA) levou a uma dispersão não uniforme da carga.

Apesar do excelente trabalho executado por GENG, HAQUE & OKSMAN (2016) e GENG et al. (2018), há ainda muito a ser explorado. Por exemplo, seu trabalho enfoca principalmente nas propriedades mecânicas e outras propriedades poderiam ainda ser exploradas como as propriedades térmicas e de barreira. Além disso, todos os trabalhos utilizando a polimerização em emulsão apenas utilizaram a CNC. Portanto, este trabalho, se insere em um tema atual e com um diferencial em relação ao que já foi publicado ao considerar a comparação do processo utilizando tanto a CNC quanto a MFC e suas influências nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, os materiais utilizados e procedimentos experimentais realizados são descritos. Os tópicos foram divididos em três partes principais – materiais e equipamentos (4.1), preparo de material (4.2) e caracterização (4.3).

4.1 Materiais e equipamentos

Os reagentes e equipamentos utilizados para todos os procedimentos descritos neste capítulo são listados na **Tabela 4.1**. Com exceção do acetato de vinila, todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

4.2 Preparo do material

Neste tópico, é apresentada a metodologia abordada para a produção de todos os materiais. Inicialmente são apresentadas duas etapas anteriores às sínteses: a purificação do monômero (4.2.1) e a montagem do sistema (4.2.2). Em seguida, é feita a descrição do procedimento utilizado para a síntese de polímero e compósitos (4.2.3); e o preparo do compósito por mistura mecânica (4.2.4). Por fim, são descritos os métodos utilizados para o preparo do produto seco (4.2.5) e o preparo de filmes (4.2.6).

4.2.1 Purificação do monômero

Antes de ser realizada a polimerização, o monômero foi purificado para retirar o inibidor adicionado pelo fabricante por questões de estocagem e transporte. Para o acetato de vinila, o inibidor utilizado é a hidroquinona, a qual foi retirada por lavagem com uma solução aquosa de hidróxido de sódio.

Inicialmente, uma solução aquosa 10% de NaOH foi preparada em banho de gelo. Posteriormente, em um funil de separação de 1000 mL, foram adicionados 250 mL de acetato de vinila e 25 mL da solução aquosa de NaOH. O sistema foi fechado e agitado vigorosamente por 3 minutos, sendo aberto esporadicamente para liberação de voláteis e diminuição da pressão interna. Depois foi deixado em repouso por 2 minutos até a completa separação de fases. A fase inferior, correspondente à solução aquosa, foi retirada e o procedimento foi repetido mais duas vezes. Em seguida, utilizando o mesmo procedimento, o monômero foi lavado

com água deionizada para remoção de resíduos de NaOH. Por fim, o monômero foi colocado em um frasco limpo contendo cloreto de cálcio granulado, cuja função é a remoção de água residual. O monômero lavado foi armazenado em geladeira por até 3 meses, sendo apenas utilizado após 24 h da purificação.

Tabela 4.1: Relação de todos os reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho

Materiais	Forma	Pureza	Marca/Provedor
Acetato de vinila (VAc)	Líquido	≥99%	Sigma
Celulose microfibrilada (MFC)	Suspensão aquosa (3%)	-	Suzano Papel e Celulose
Celulose nanocristalina (CNC)	Suspensão aquosa (12,1%)	-	University of Maine
Cloreto de cálcio (CaCl)	Granulado	75%	Ecibra
Cloreto de sódio P.A. (NaCl)	Pó	≥99%	Synth
Dodecil sulfato de sódio (SDS)	Pó	≥99%	Merck
Etanol	Líquido	99,5%	Nuclear
Hidróxido de sódio P.A. (NaOH)	Escamas	≥97%	Êxodo científica
Nitrato de magnésio	Pó	PA	Dinâmica
Persulfato de potássio (KPS)	Pó	PA	Sigma
Solução tampão pH 4	Líquido	-	Dinâmica
Solução tampão pH 7	Líquido	-	Dinâmica
Tetrahidrofurano (THF)	Líquido	HPLC	Sigam-Aldrich
Equipamentos	Modelo	Marca	
Agitador magnético	752A	Fisatom	
Agitador mecânico	713	Fisatom	
Analisador termogravimétrico	STA 449F3	Netzch	
Balança	AS 1000C	Marte	
Balança analítica	AR 2140	Ohaus	
Banho de ultrassom	USC 2800	UNIQUE	
Banho termostático	TE-184	Tecnal	
Bomba de vácuo	089-CAL	FANEM	
Calorímetro de varredura diferencial	DSC Q100	TA Instruments	
Estufa a vácuo	TE-395	Tecnal	
Máquina de ensaio universal	810-FlexTest 40	MTS	
Medidor de pH	mPA210	MS Tecnopon	
Microscópio de força atômica	NX10	Park Instruments	
Microscópio eletrônico de transmissão	Tecnai G ² -12/SpiritBiotwin	FEI Company	
Sistema de espalhamento de luz	Zetasizer Nano ZS	Malvern	

4.2.2 Montagem do sistema

Todas as reações foram realizadas em um reator de vidro encamisado de 250 mL (**Figura 4.1**).

Figura 4.1: Reator de vidro encamisado: a) corpo e b) tampa



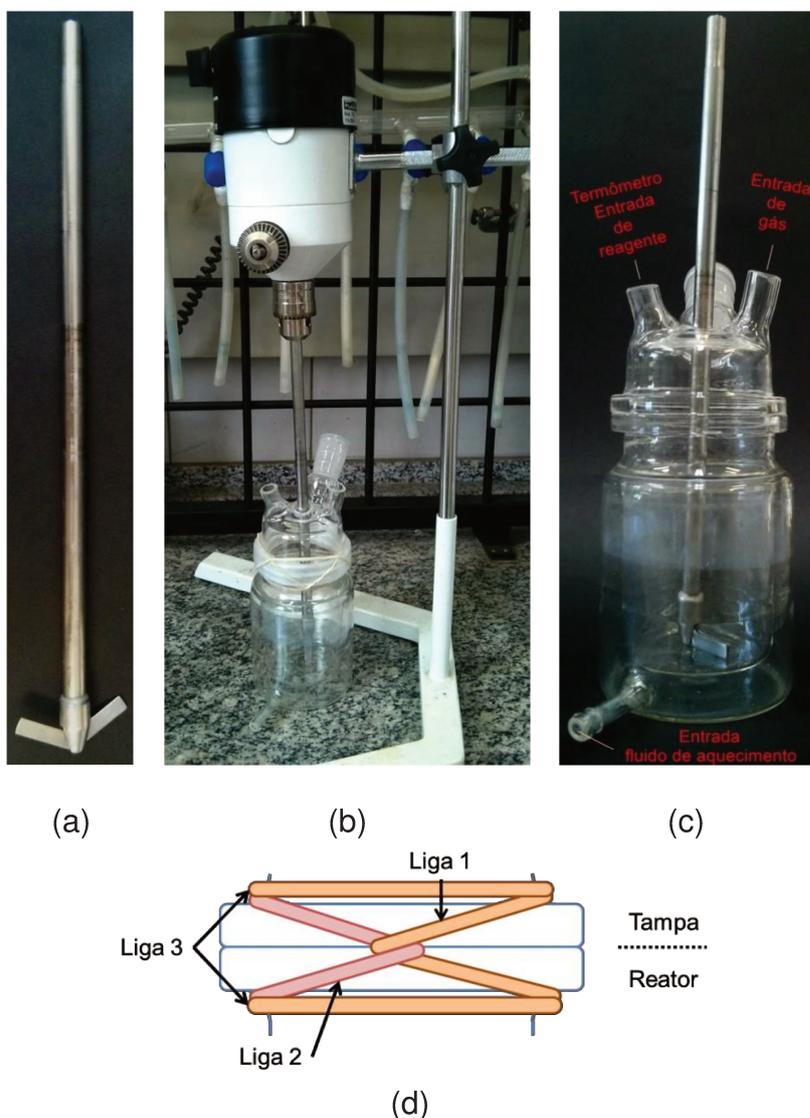
Neste sistema, uma haste metálica com hélice paleta foi acoplada ao agitador mecânico e encaixada no furo central da tampa do reator (**Figura 4.2a** e **Figura 4.2b**). Para fechar o sistema, a tampa do reator foi vedada com parafilme e quatro ligas de borracha foram utilizadas para garantir sua imobilidade (**Figura 4.2d**). Uma mangueira conectada ao sistema de gás foi acoplada a um dos bocais, sendo os demais fechados com rolhas plásticas. O menor bocal sobressalente foi utilizado para a adição dos reagentes e para o monitoramento da temperatura (**Figura 4.2c**). Mangueiras foram conectadas à camisa do reator e acopladas ao banho termostático, responsável pelo aquecimento do reator.

4.2.3 Síntese

Neste item é feita a descrição do procedimento experimental empregado para a obtenção do polímero e do nanocompósito *in situ*.

Polímero sem adição de carga foi sintetizado como grupo controle. O procedimento realizado para obtenção do polímero é o mesmo utilizado para o nanocompósito, com exceção apenas da etapa de dispersão da nanocelulose em água. Por este motivo, é feita apenas a descrição completa do procedimento para obtenção do compósito.

Figura 4.2: Montagem do sistema de reação: a) haste de agitação metálica com hélice paleta; b) montagem da agitação; c) posicionamento da haste, do fluxo de gás e aquecimento no reator de vidro encamisado; d) esquema do fechamento da tampa com 4 ligas elásticas



Inicialmente todos os reagentes foram mensurados separadamente e devidamente rotulados. Parte da água foi adicionada aos frascos contendo os reagentes em pó para que fossem dissolvidos. Com exceção da água restante e da suspensão de nanocelulose, os demais reagentes foram encobertos com filme plástico até que fossem utilizados.

A segunda etapa consistiu em dispersar a nanocelulose na água restante sob agitação durante uma hora. Posteriormente, o surfactante (SDS) foi adicionado

e o aquecimento e fluxo de nitrogênio foram acionados. Após atingir a temperatura de 60 °C, o monômero foi adicionado e agitado por três minutos antes da adição do iniciador (KPS). Após a adição do iniciador, o cronômetro foi acionado e a reação foi mantida sob agitação e fluxo de nitrogênio constantes por 120 minutos.

A formulação de todos os nanocompósitos produzidos é apresentada na **Tabela 4.2**. As primeiras reações (G1) consideraram diferentes concentrações de surfactante e foi utilizada apenas a celulose microfibrilada. Para o segundo grupo de reações (G2) houve redução da razão mássica entre monômero e água, passando de 1:25 para 1:10. A partir desta etapa, foram produzidos tanto nanocompósitos contendo a celulose microfibrilada quanto a celulose nanocristalina. No terceiro grupo (G3) houve aumento da concentração inicial de nanocelulose em relação ao grupo G2. Por fim, no grupo G4 foram produzidos nanocompósitos com um conteúdo de água menor, passando para uma razão de 1:5.

Tabela 4.2: Formulação da síntese dos nanocompósitos

Reação		Acetato de vinila (g)	Água (g)	Surfactante (SDS) (g)	Iniciador (KPS) (g)	Nanocelulose (g)
G1	S0	8	200	0	0,24	0,08
	S5	8	200	0,2884	0,24	0,08
	S9	8	200	0,5191	0,24	0,08
G2	A10MF_1	20	200	0,5191	0,60	0,20
	A10NC_1	20	200	0,5191	0,60	0,20
G3	A10MF_10	20	200	0,5191	0,60	2,00
	A10NC_10	20	200	0,5191	0,60	2,00
G4	A5MF_1	40	200	0,5191	1,20	0,40
	A5NC_1	40	200	0,5191	1,20	0,40

4.2.4 Nanocompósito a partir de mistura mecânica

Foram também produzidos nanocompósitos a partir da dispersão de nanocelulose à dispersão de polímero por mistura mecânica. Para que seja possível realizar a comparação das propriedades entre a síntese e a mistura, o conteúdo de carga deve ser a mesma. Em vista da não ocorrência de conversão total, a proporção inicial e final de carga não é igual. Assim, para determinar este valor, foram consideradas as relações da massa de nanocelulose (m_{nanoc}) em relação ao monômero (m_{VAc}) (**Eq. 9**) e da conversão (χ) em relação às massas de monômero e

polímero (m_{PVAc}) (**Eq. 10**). Pela simples manipulação dessas equações, foi obtida a razão entre a massa de nanocelulose e a massa de polímero (**Eq. 11**).

$$m_{nanoC} = 0,01m_{VAc} \quad \text{Eq. 9}$$

$$m_{PVAc} = \chi m_{VAc} \quad \text{Eq. 10}$$

$$\frac{m_{nanoC}}{m_{PVAc}} = \frac{0,01 m_{VAc}}{\chi m_{VAc}} = \frac{0,01}{\chi} \quad \text{Eq. 11}$$

Desta forma, conhecendo os valores teóricos da relação entre a massa de carga e polímero, a mistura foi realizada utilizando a mesma razão. Inicialmente, a dispersão polimérica foi agitada por 5 min em um béquer de 100 mL com um agitador magnético. Em seguida, a dispersão de nanocelulose foi adicionada vagorosamente e o sistema foi agitado por 1 h. Por fim, a suspensão foi colocada em frascos limpos e armazenados em geladeira até serem utilizados. Antes do preparo do material para as caracterizações, estas misturas foram colocadas no banho de ultrassom e sonicadas por 15 min. As amostras foram denominadas P+MF e P+NC para a mistura do polímero com a MFC e a CNC, respectivamente.

4.2.5 Secagem dos produtos

Amostras secas foram preparadas a partir da precipitação do polímero e posterior evaporação do líquido. Neste processo, cerca de 20 mL da dispersão foram colocados em um béquer de 50 mL. A este béquer, 30 mL de etanol foram adicionados para precipitar o polímero. Posteriormente, o sistema foi mantido a temperatura ambiente em local ventilado para evaporação do líquido. Após a secagem, o material foi removido e colocado em um frasco âmbar. As amostras foram armazenadas no refrigerador até que fossem utilizadas. O material foi seco em estufa a vácuo a 40 °C por 24h antes de sua utilização.

4.2.6 Preparo de filmes

Os filmes foram preparados pelo método de evaporação de solvent (*solvent casting*).

Para o preparo dos filmes, determinada quantidade das dispersões era colocada em um molde de silicone de dimensões 123 x 79 x 5 mm. O molde era

deixado a temperatura ambiente em local ventilado até que toda a água fosse evaporada, permanecendo apenas os sólidos. Posteriormente, os filmes eram retirados do molde e colocados dentro de sacos plásticos transparentes fechados. Os sacos eram embalados em papel alumínio para impedir a direta exposição à luz e, em seguida, armazenados no refrigerador até que fossem utilizados.

A massa de sólidos utilizada foi de 1,63 g. Portanto, a quantidade de dispersão ($m_{\text{dispersão}}$) utilizada era calculada a partir da relação do conteúdo sólido ($\%_{\text{CS}}$) com a massa de sólidos necessária ($m_{\text{sólidos}}$) como indicado pela **Eq. 12**.

$$m_{\text{dispersão}} = \frac{m_{\text{sólidos}}}{\%_{\text{CS}}} \quad \text{Eq. 12}$$

4.3 Caracterização

Neste tópico, são descritos todos os procedimentos utilizados para caracterização dos produtos. As caracterizações realizadas foram gravimetria (**4.3.1**) para determinação da conversão e do conteúdo sólido, microscopia de força atômica (**4.3.2**) para determinação das dimensões das nanoceluloses e da observação da interação polímero-carga, análise da estabilidade do látex (**4.3.3**), termogravimetria (**4.3.4**) e calorimetria diferencial exploratória (**4.3.5**) para avaliação das propriedades térmicas, ensaio de tração de filmes (**4.3.6**) para avaliação das propriedades mecânicas, e ensaio de permeabilidade a vapor de água (**4.3.7**) para determinação das propriedades de barreira a vapor de água. Além disso, foi realizada caracterização de suporte como medida de pH das dispersões (**4.3.8**).

4.3.1 Gravimetria

A técnica de gravimetria consiste em analisar a variação de massa de uma amostra em relação a alguma característica. Neste trabalho, a gravimetria foi utilizada para determinar a porcentagem de conversão de monômero em polímero final e o conteúdo sólido das suspensões.

Neste ensaio, uma alíquota de 3 mL foi retirada ao fim de cada síntese e colocada em um frasco de massa conhecida. Esta amostra foi imediatamente pesada e em seguida colocada em um banho de gelo para terminar a reação. A amostra foi inicialmente seca a temperatura ambiente e posteriormente seca em estufa a vácuo à 50 °C até que a massa não variasse.

A conversão é dada pela razão entre a massa de polímero final e a massa de monômero inicial (**Eq. 13**). Neste ensaio, portanto, a massa de produto final corresponde à massa de polímero, iniciador, surfactante e nanocelulose presentes na alíquota. No caso da massa de monômero, deve-se considerar o valor proporcional à massa da alíquota, visto que não é considerado o sistema completo. Assim, a conversão foi determinada segundo a **Eq. 14**, onde P_f corresponde à massa final da análise, P_i corresponde à massa inicial da alíquota e x_{SDS} , x_{KPS} , x_{nanoc} e x_{VAc} correspondem às frações mássicas de SDS, KPS, nanocelulose e VAC, respectivamente, da composição antes da polimerização.

$$\chi = \frac{\text{massa de polímero final}}{\text{massa de monômero inicial}} \quad \text{Eq. 13}$$

$$\chi = \frac{P_f - P_i(x_{SDS} + x_{KPS} + x_{nanoc})}{x_{VAc}P_i} \quad \text{Eq. 14}$$

O conteúdo sólido das suspensões foi determinado pela razão entre a massa de sólidos ao final da secagem e a massa total da alíquota (**Eq. 15**).

$$\%sólidos = \frac{\text{massa final}}{\text{massa total inicial}} \times 100 \quad \text{Eq. 15}$$

4.3.2 Microscopia de força atômica (AFM)

As análises de AFM foram realizadas com uma amostra de cada nanocelulose e os respectivos compósitos por síntese e mistura na condição escolhida para caracterização (A10MF_1, A10NC_1, P+MF e P+NC).

As duas variantes de nanocelulose analisadas partiram de uma dispersão aquosa com 3% em massa de nanocelulose. Estas suspensões foram diluídas em proporção volumétrica de 1:1.000 antes de serem gotejadas sobre um porta-amostra contendo mica clivada. Essas amostras foram colocadas em um dessecador com fluxo de nitrogênio gasoso para serem secas durante 1 hora.

As duas formulações analisadas de compósito obtidas a partir da síntese foram as reações A10MF_1 e A10NC_1. Alíquotas dessas formulações foram diluídas em proporção volumétrica de 1:1.000 e 1:10.000, respectivamente. Essas amostras foram colocadas em um banho de ultrassom por 3 minutos antes de serem

gotejadas sobre mica. Neste caso, o preparo foi realizado no dia anterior às análises e a secagem ocorreu durante a noite. Para os compósitos obtidos a partir da mistura (P+MF e P+NC), as amostras foram sonicadas em banho de ultrassom por 10 min antes e depois de serem diluídas na proporção volumétrica de 1:10.000. Antes de serem gotejadas na mica, as alíquotas foram novamente sonicadas por mais 2 min.

Todas as amostras foram analisadas à temperatura ambiente e umidade relativa abaixo de 10%. As imagens obtidas foram tratadas com o software livre Gwyddion 2.49. A partir das imagens das dispersões de celulose, as suas dimensões foram calculadas pela média numérica de pelo menos 30 fibrilas, sendo considerado como erro o desvio padrão calculado.

4.3.3 Estabilidade

A estabilidade das suspensões foi avaliada por três métodos diferentes. A primeira análise a ser descrita é uma análise qualitativa em que foram feitas observações visuais de separação de fase (**4.3.3.1**). Os outros dois métodos são quantitativos e mediram o tamanho de partícula hidrodinâmico (**4.3.3.2**) e o potencial zeta (**4.3.3.3**).

4.3.3.1 Separação de fases

Alíquotas de 20 mL foram retiradas após cada síntese e colocadas em frascos transparentes. Os frascos foram manuseados cuidadosamente para evitar agitação e armazenados no refrigerador. Em tempos determinados, as amostras eram retiradas do refrigerador e deixadas sobre a bancada até que atingissem a temperatura ambiente para serem fotografadas. As imagens foram tratadas com o software livre PhotoScape 3.7 para corte, adequação de luz e contraste e alinhamento das imagens.

4.3.3.2 Tamanho de partícula

O tamanho de partícula foi medido pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS). Para esta análise, as suspensões foram diluídas em uma proporção volumétrica de 1:100 com água deionizada. Desta diluição, uma alíquota de 2 mL foi colocada em uma cubeta de poliestireno. Esta cubeta foi colocada no porta amostra onde teve sua temperatura equilibrada à 25 °C por 60s. A análise foi realizada no

equipamento Zetasizer Nano e a aquisição dos dados foi realizada com o software Zetasizer software também desenvolvido pela Malvern. Para as análises, o índice de refração utilizado para o PVAc foi de 1,48 (CROW©, 2015).

Todas as amostras foram medidas pelo menos três vezes e as análises foram realizadas em períodos de tempo determinados - 0, 7, 15, 30,50, 75, 100, 150 e 200 dias após a síntese.

4.3.3.3 *Potencial zeta*

A medida do potencial zeta foi realizada de forma análoga à medida do tamanho de partícula no mesmo equipamento. As suspensões também foram diluídas na proporção volumétrica de 1:100 com água deionizada. Nesta análise, no entanto, foi adicionado cloreto de sódio na concentração de 10 mM e desta solução, uma alíquota de 750 μ L foi colocada em uma célula capilar DTS 1060 (Malvern). Foram realizadas pelo menos três medidas para cada amostra e as análises foram realizadas em períodos de tempo determinados - 0, 7, 15, 30,50, 75, 100, 150 e 200 dias após a síntese.

4.3.4 *Termogravimetria (TGA)*

A análise de TGA foi realizada com amostras secas do polímero sem carga, dos nanocompósitos obtidos a partir da síntese e a partir da mistura. Foram utilizadas de 12 a 15 mg de amostra que foram aquecidos a uma taxa de 10 $^{\circ}$ C/min a partir de 20 até 700 $^{\circ}$ C. A análise foi realizada sob atmosfera inerte utilizando nitrogênio a uma vazão de 20 mL/min.

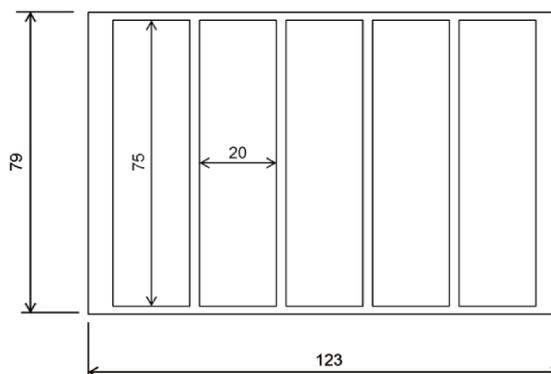
4.3.5 *Calorimetria diferencial exploratória (DSC)*

O DSC foi realizado com as amostras secas das duas nanoceluloses (CNC e MFC), do polímero sem carga, dos nanocompósitos in situ (A10MF_1 e A10NC_1) e por mistura (P+MF e P+NC). A varredura foi realizada a uma taxa de 10 $^{\circ}$ C/min em atmosfera inerte. Primeiramente, foi feito um aquecimento de 25 a 200 $^{\circ}$ C com uma isoterma de 5 minutos a 200 $^{\circ}$ C. Em seguida, foi feito o resfriamento até - 50 $^{\circ}$ C com uma isoterma de 5 minutos nesta temperatura. Por fim, foi feito o segundo aquecimento até 200 $^{\circ}$ C.

4.3.6 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado em filmes finos de acordo com a norma ASTM D882-12. Cinco corpos de prova foram recortados de cada filme produzido (**Figura 4.3**). Os corpos de prova eram retangulares de dimensões 20 x 75 mm com espessura inferior a 0,02 mm. A distância entre garras utilizada foi de 50 mm e a velocidade de 50 mm/min com extensão máxima de 100 mm. Os ensaios foram realizados em um equipamento servo-hidráulico para ensaios mecânicos (810-FlexTest 40/MTS) com célula de carga de 1,5 kN. A temperatura foi mantida em 25 ± 1 °C e a umidade entre 55 e 65%. Para aquisição dos dados foi utilizado o *software* TestWorks4 (MTS).

Figura 4.3: Esquema das regiões de corte dos corpos de prova e suas dimensões

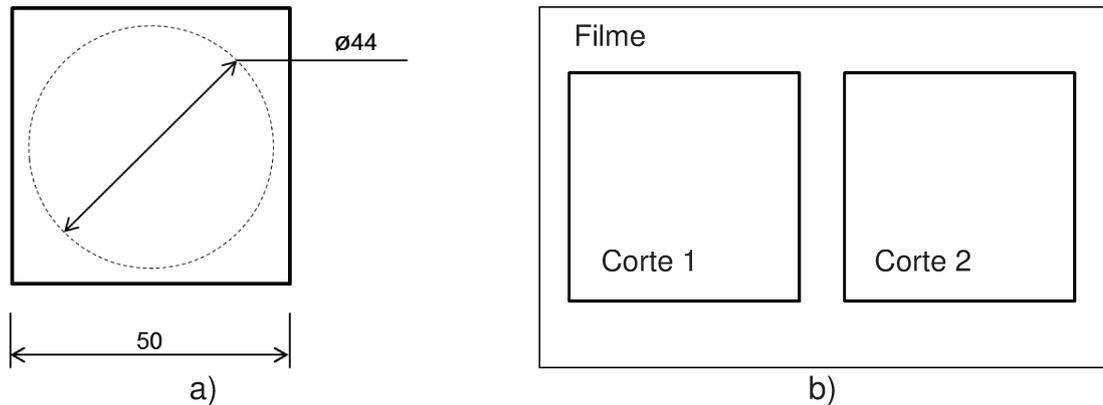


4.3.7 Permeabilidade a vapor de água

A permeabilidade a vapor de água foi realizada em filmes finos das amostras A10MF_1, A10NC_1, A10, P+MF e P+NC seguindo a norma ASTM E9/E96M-16 para o Método de Água.

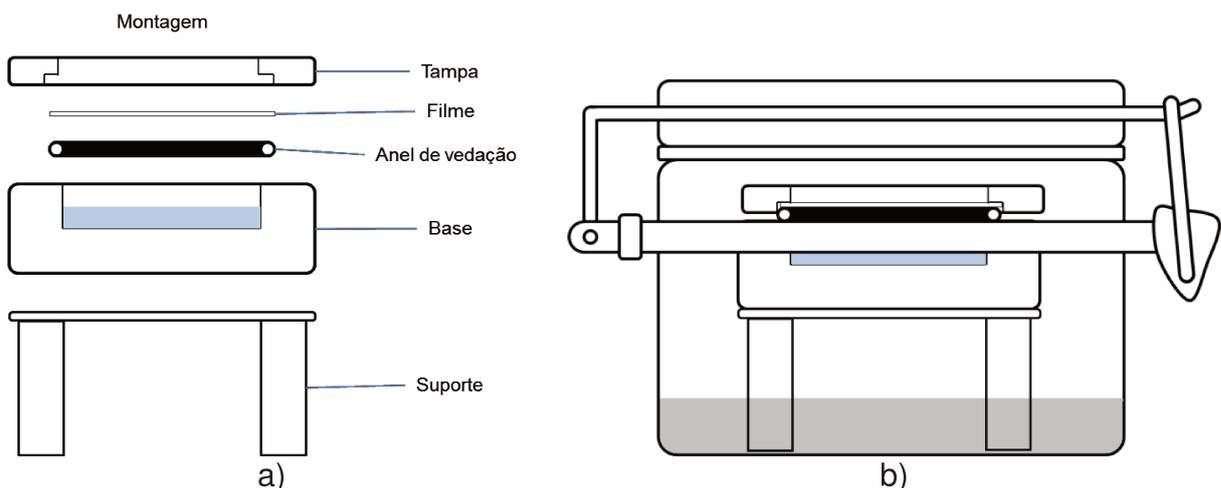
Os filmes foram cortados em quadrados de 50 mm, onde a área de teste é um círculo de 44 mm de diâmetro (região pontilhada na **Figura 4.4a**). Para cada filme, foi possível obter duas amostras (**Figura 4.4b**).

Figura 4.4: Esquemas da a) amostra e suas dimensões e b) das regiões de corte no filme



O filme cortado foi acoplado a um copo contendo 5 mL de água (**Figura 4.5a**). Esse copo era fechado com uma tampa vazada e vedado com um anel de vedação (ver detalhes na Figura C.1 do Apêndice C). O conjunto era colocado sobre um suporte de acrílico dentro de um pote contendo uma solução supersaturada de nitrato de magnésio (**Figura 4.5b**). Esta solução foi utilizada para manter a umidade em 55%. O sistema era, então, colocado na estufa a 33 °C. Medidas da massa do conjunto foram realizadas nas horas 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 24, 30, 36 e 48.

Figura 4.5: Esquema da configuração do sistema de ensaio: a) montagem e fixação da amostra no copo de ensaio; b) montagem do conjunto como um todo.



O cálculo da permeabilidade foi realizado como descrito na norma. Brevemente, a variação da massa pelo tempo foi registrada em uma curva, cuja inclinação é correspondente ao valor da taxa de transmissão de vapor de água (WVT). A partir deste valor, foi calculada a permeação utilizando a **Eq. 16**, onde Δp é a diferença de pressão de vapor, S é a pressão de vapor de saturação na

temperatura de ensaio e R_1 e R_2 são a humidade relativa dentro do copo e fora, respectivamente.

$$\text{Permeação} = \frac{WVT}{\Delta p} = \frac{WVT}{S(R_1 - R_2)} \quad \text{Eq. 16}$$

E, por fim, a permeabilidade média foi calculada utilizando a **Eq. 17**, onde espessura se refere à espessura do filme.

$$\text{Permeabilidade média} = \text{Permeação} \times \text{espessura} \quad \text{Eq. 17}$$

4.3.8 Medida de pH

O medidor de pH foi inicialmente calibrado utilizando duas soluções tampão, uma de pH 4 e outra de pH 7. Em seguida, alíquotas das sínteses A10, A10MF_1 e A10NC_1 de diferentes corridas foram utilizadas. Para cada amostra, foram feitas 3 medidas consecutivas com limpeza do eletrodo entre cada uma delas. Os valores foram anotados e dos dados foram calculados a média e o desvio padrão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e observações dos experimentos realizados e suas implicações. O capítulo foi dividido em dois grandes tópicos – síntese (5.1) e caracterização (5.2). No primeiro tópico, são principalmente discutidos os efeitos da variação da formulação no processo e nos produtos finais obtidos. E no segundo, são apresentados os resultados das caracterizações e seus significados em termos de propriedades dos produtos.

5.1 Síntese

A primeira síntese foi realizada para a produção de polímero sem carga no intuito de estabelecer as condições de operação do sistema. Inicialmente, para obter um sistema de referência, foi utilizada a composição e o método descrito no trabalho de GENG; HAQUE; OKSMAN (2016) e um reator tanque de um litro; no entanto, foi verificado que a conversão era muito baixa. Outros trabalhos da literatura foram verificados e foi observada que a temperatura de síntese utilizada era mais alta do que o usual e acima da temperatura de ebulição ($T_e = 72,7 \text{ }^\circ\text{C}$) do monômero. Possivelmente, acredita-se que estava ocorrendo uma perda de monômero excessiva, acarretando em uma baixa formação de polímero. Por esta razão, a temperatura de reação foi reduzida para $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e o tempo de reação aumentado para 2 horas.

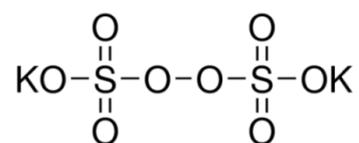
Posteriormente, foram realizados testes preliminares com o monômero acetato de vinila e a celulose microfibrilada. Em testes anteriores realizados no laboratório, foi observado que na produção de nanocompósitos com a celulose microfibrilada ocorria a formação de aglomerados e deposição de material no reator. Dessa forma, foi utilizado um reator de vidro encamisado de 250 mL. Utilizando procedimento semelhante ao determinado para o reator tanque, foi realizada uma primeira reação sem carga e depois a síntese na presença de carga. A partir destas sínteses, algumas adaptações ao sistema foram realizadas até ser definido o procedimento descrito neste trabalho. A composição inicial de nanocompósito também teve como base o descrito em GENG; HAQUE; OKSMAN (2016), com a diferença de se utilizar a celulose microfibrilada. A partir desta composição outras condições foram testadas, sendo verificada, principalmente, a influência dos

parâmetros na estabilidade do sistema e na formação de aglomerados. Os parâmetros avaliados foram a concentração de surfactante (5.1.1), o conteúdo de água (5.1.2), o tipo de nanocelulose (5.1.3) e a concentração de nanocelulose (5.1.4).

5.1.1 Efeito da concentração de surfactante

A composição inicial não fazia uso de nenhum surfactante, sendo as propriedades tensoativas conferidas pelo iniciador persulfato de potássio (**Figura 5.1**). No entanto, considerando a diferença de polaridade entre os componentes do nanocompósito, a utilização de um tensoativo poderia favorecer a compatibilização e, conseqüentemente, favorecer uma melhor dispersão da carga, sem interferência significativa no processo visto que é uma prática comum na produção deste polímero. Desta forma, foi utilizado o surfactante dodecilsulfato de sódio por ser um emulsificante comumente utilizado. Foram consideradas 3 situações: nenhuma adição de surfactante, adição de uma quantidade intermediária (abaixo da concentração micelar crítica – CMC) e adição de uma quantidade maior (acima da CMC). A concentração micelar crítica considerada foi o valor de 7,7 mmol/L, obtida do trabalho de MARTÍNEZ-GUTIÉRREZ, OVANDO-MEDINA, PERALTA, (2009), no qual são utilizadas condições de síntese semelhantes aos deste trabalho.

Figura 5.1: Fórmula do persulfato de potássio (fonte:sigmaaldrich.com)



Para a situação de nenhuma adição de surfactante (reação S0), foi obtido um produto branco. O produto não era um sistema límpido como o polímero sem carga, mas uma suspensão com aparência semelhante à de uma suspensão de areia. Ao ser vertida em um frasco, foi observada a presença de pequenos aglomerados de cerca de 2 mm de diâmetro. Além disso, após alguns dias de armazenamento foi observada a deposição de material nas paredes do frasco (**Figura 5.2**).

Figura 5.2: Imagem da deposição de material nas paredes do frasco para a dispersão S0.



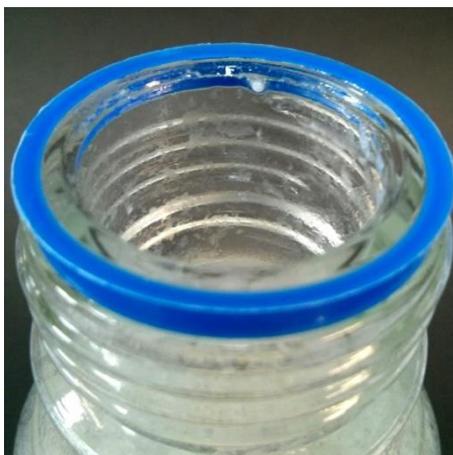
Para a situação de adição de quantidade intermediária de surfactante (reação S5), foi utilizada uma concentração de 5 mmol/L, sendo obtido um produto branco bastante semelhante à situação anterior. Sua aparência também era semelhante a uma suspensão de areia, contudo mais diluída. Neste produto não foi observada a presença de nenhum aglomerado, apesar de ainda ser observada a deposição de material nas paredes do frasco de armazenamento (**Figura 5.3**).

Figura 5.3: Imagem da deposição de material nas paredes do frasco para a dispersão S5.



Para a situação de adição de uma quantidade maior de surfactante (reação S9), foi utilizada uma concentração de 9 mmol/L. Nesta situação, foi novamente obtido um produto branco, sem formação de aglomerados e de viscosidade aparentemente menor em comparação às demais condições. Também não foi observada deposição extensiva nas paredes do frasco de armazenamento (**Figura 5.4**).

Figura 5.4: Imagem das paredes do frasco para a dispersão S9.



A aparência arenosa da suspensão é, em parte, devido a características da MFC e não a qualquer indicação de má dispersão, pois esta suspensão apresentava aparência semelhante antes de ser adicionada ao sistema. As imagens de AFM (5.2.2) mostram que as fibrilas apresentam longos comprimentos, possivelmente na ordem de várias centenas de micrômetros até alguns milímetros. Desta forma, a suspensão não seria coloidal, o que explicaria essa aparência.

A deposição de material nas paredes do frasco pode ser um indicativo de que o sistema não seria estável. O material depositado deve apresentar uma maior afinidade com o vidro do frasco do que na dispersão. Uma hipótese que pode ser levantada é que ocorre reação entre o iniciador e a nanocelulose como já foi observado em outros trabalhos (TANG et al., 2014; TANG; BERRY; TAM, 2016). O iniciador ataca os grupos hidroxila disponíveis na superfície da nanocelulose, resultando na formação de um radical livre que pode interagir com o monômero e ocasionar uma enxertia de polímero. Na ocorrência desse fenômeno, a nanocelulose adquire um caráter menos hidrofílico e na ausência (ou insuficiência) de um tensoativo que auxilie na estabilidade da dispersão há uma desestabilização do sistema com tendência das partículas de se afastarem do meio aquoso. Isso associado às propriedades adesivas do polímero devem ter ocasionado na deposição do material no vidro.

Como há interesse na utilização do polímero em meio aquoso, essa deposição não é uma característica desejável. Portanto, para as demais condições avaliadas foi empregada apenas a concentração de surfactante de 9 mmol/L.

5.1.2 Efeito do conteúdo de água

Inicialmente, com base na referência utilizada, acreditávamos que uma proporção de água elevada era necessária para favorecer a dispersão da nanocelulose; contudo, trabalhos mais recentes (DASTJERDI; CRANSTON; DUBÉ, 2017; GENG et al., 2018; KEDZIOR; MARWAY; CRANSTON, 2017) mostram a possibilidade de se produzir nanocompósito com um conteúdo de água bastante inferior ao que foi considerado inicialmente. Além disso, o elevado valor da proporção monômero:água resulta em um produto com um conteúdo sólido muito pequeno, o que torna o processo pouco eficiente. Assim, foi avaliado o efeito da redução do conteúdo de água no sistema durante e após a polimerização. Foram avaliadas duas proporções diferentes 1:10 e 1:5.

Para a proporção 1:10 (reação A10MF_1), foi obtido um produto branco (**Figura 5.5a**) semelhante à reação S9. Nesta reação, não foi observada a formação de aglomerados ou deposição extensiva de material no frasco. Também não era visível nenhuma alteração na viscosidade.

Para a proporção 1:5 (reação A5MF_1), foi também obtido um produto branco (**Figura 5.5b**) no qual não foi observada a formação de aglomerados visíveis logo após a síntese. Contudo, nos dias seguintes houve variação visível na fluidez do produto com deposição de material no frasco e aparente aglomeração do produto (**Figura 5.6**).

Figura 5.5: Produtos obtidos das reações (a) A10MF_1 e (b) A5MF_1



Figura 5.6: Deposição de material na parede do frasco de armazenamento da reação A5MF_1



Em termos de processo, o conteúdo de água não influencia significativamente. Contudo, claramente, afeta o produto. Esta influência no produto é evidenciada durante a sua caracterização (5.2).

5.1.3 Efeito do tipo de nanocelulose

Além da celulose microfibrilada, a celulose nanocristalina também foi utilizada para a produção de nanocompósito. A CNC utilizada era uma dispersão aquosa com concentração de 12,1% em massa. Essa dispersão era transparente e com consistência gelatinosa, bastante diferente da suspensão de MFC que era branca e de textura arenosa, mesmo com um conteúdo de apenas 3% em massa.

O efeito do tipo de nanocelulose foi avaliado pela síntese de produtos contendo CNC utilizando as mesmas condições utilizadas para as proporções monômero:água de 1:10 e 1:5, trocando apenas a dispersão de nanocelulose inicial.

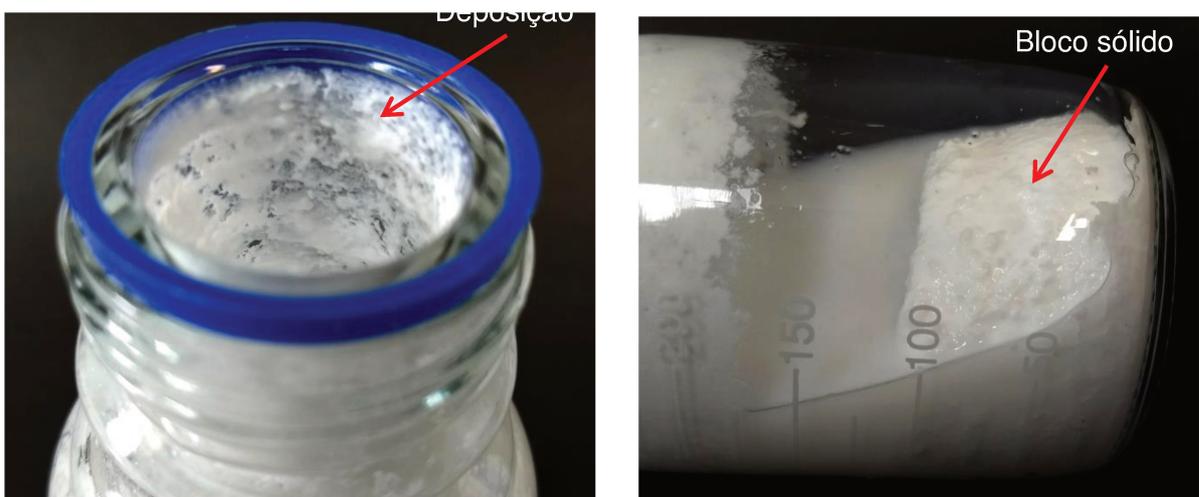
Para a proporção monômero:água de 1:10, foi obtido um produto (**Figura 5.7a**) branco e opaco, sem formação de aglomerados semelhante ao produto contendo MFC. No entanto, nesta condição, a textura era mais semelhante ao polímero sem carga do que ao nanocompósito com MFC. Para a proporção 1:5, foi obtido um produto (**Figura 5.7b**) semelhante ao anterior, mas com uma aparente viscosidade ligeiramente maior. No entanto, assim como para a MFC, este sistema também apresentou extensa deposição de material no frasco de armazenamento.

Além disso, foi observada uma aglomeração ainda mais intensa com formação de um bloco de material no fundo do frasco. (**Figura 5.8**)

Figura 5.7: Produtos obtidos das reações (a) A10NC_1 e (b) A5NC_1



Figura 5.8: Intensa deposição de material com formação de um bloco sólido de material para a reação A5NC_1



Ao realizar a troca da CNC para a MFC, foi observado que a CNC era mais facilmente diluída na dispersão inicial, mesmo sendo proveniente de uma dispersão mais concentrada. Em relação ao processo, não foi observada necessidade de mudanças significativas dos parâmetros. E, em relação ao produto, a dispersão contendo CNC aparenta ser mais estável e melhor dispersa na proporção de água de 1:10, mas menos estável na proporção de água de 1:5.

5.1.4 Efeito da concentração de nanocelulose

Para as duas nanoceluloses, também foi produzido um nanocompósito com uma concentração inicial de carga de 10% em massa em relação ao monômero. Para ambos os casos, não foi observada mudança significativa das características visuais; ambos os produtos eram brancos e opacos, com texturas semelhantes aos produtos com menor concentração de nanocelulose.

Para o produto contendo MFC (**Figura 5.9a**), também não houve formação de aglomerados. Contudo, a viscosidade do produto era visivelmente maior. No caso da CNC (**Figura 5.9b**), a viscosidade também era diferente visualmente, mas tal diferença era menos expressiva. Outras variações significativas não foram observadas. Portanto, para a condição considerada, pode-se afirmar que existe a possibilidade de produção de nanocompósito com concentrações de nanocelulose até 10%, no entanto, com influência na viscosidade.

Figura 5.9: Produtos obtidos das reações (a) A10MF_10 e (b) A10NC_10



5.2 Caracterização

As caracterizações consistiram em avaliar tanto o processo quanto as dispersões, além de analisar as propriedades dos materiais obtidos. Essas caracterizações foram compostas por análises da determinação da conversão de monômero para polímero e o conteúdo sólido (**5.2.1**); determinação das dimensões das nanoceluloses utilizadas e avaliação da interação polímero-carga por microscopias (**5.2.2**), avaliação da estabilidade da dispersão (**5.2.3**), determinação das propriedades térmicas (**5.2.4** e **5.2.5**), mecânicas (**5.2.6**) e de barreira (**5.2.7**).

5.2.1 Gravimetria

A análise gravimétrica (**Tabela 5.1**) mostra os valores de conversão e do conteúdo sólido das sínteses dos nanocompósitos. Os valores de conversão diferem consideravelmente entre as condições avaliadas, mas parecem indicar padrões. Quanto ao conteúdo sólido, os valores são coerentes.

Tabela 5.1: Valores de conversão e conteúdo sólido para cada reação

	Reação	χ (%)	%sólidos
G1	S0	17	1,2
	S5	13	1,1
	S9	59	3,0
G2	A10MF_1	63	6,1
	A10NC_1	70	6,9
G3	A10MF_10	47	5,5
	A10NC_10	61	6,9
G4	A5MF_1	35	6,6
	A5NC_1	54	9,9

Para a primeira condição avaliada (conteúdo de surfactante), os valores de conversão foram semelhantes entre as reações S0 e S5, enquanto o valor para a reação S9 foi consideravelmente superior. Apesar da reação S9 não apresentar conversão total, as reações com menor conteúdo de surfactante apresentaram valores ainda menores, não atingindo nem 20%. Esta baixa conversão pode estar relacionada à insuficiência de surfactante. Já foi observado que a taxa de polimerização é menor para concentrações de surfactante abaixo da CMC (KRISHNAN et al., 2003; MARTÍNEZ-GUTIÉRREZ; OVANDO-MEDINA; PERALTA, 2009). Somada à presença de MFC, é possível que a estabilidade do sistema tenha sido afetada, influenciando ainda mais a conversão. Além disso, TOBITA (2016) discutiu e demonstrou matematicamente que a taxa de polimerização na polimerização radicalar convencional pode aumentar significativamente quando a reação ocorre em tamanhos de partículas menores do que um diâmetro limite. Considerando a polimerização em emulsão, já foi demonstrado experimentalmente para o sistema utilizado que o diâmetro de partícula diminui com o aumento da concentração de surfactante (MARTÍNEZ-GUTIÉRREZ; OVANDO-MEDINA; PERALTA, 2009). Assim, a menor conversão também poderia estar relacionada a

uma menor taxa de polimerização apresentada para os sistemas com menor conteúdo de surfactante.

Ainda em relação a este grupo de reações, é importante observar que a maior conversão atingida para a reação S9 poderia indicar que a deposição de material no frasco (vide item 5.1.1) não depende da quantidade de polímero produzido. Neste caso, é reforçada a hipótese de uma desestabilização do sistema devido à insuficiência do tensoativo em conjunto com a possível ocorrência de enxertia na MFC. Além disso, o valor do conteúdo sólido, mesmo para a reação S9, foi consideravelmente pequeno comparativamente ao que se encontra no mercado (cerca de 40 – 50%) (EBNESAJJAD, 2008). Por isso, a redução da quantidade de água seria de interesse.

A comparação entre os grupos G2 e G3 avalia o efeito da concentração de carga no produto. Estes grupos de reações apresentam a mesma formulação, com exceção da concentração de nanocelulose. No grupo contendo maior concentração (G3), os valores da conversão foram menores. Além disso, as reações contendo a MFC apresentaram uma conversão menor em comparação às respectivas reações com CNC. Nestes casos, também é possível que a teoria discutida por Tobita (2016) seja válida. Já foi apresentada na literatura a possibilidade de interação entre a CNC e o surfactante, o que resultou em aumento no tamanho de partícula de PMMA obtido a partir da polimerização em miniemulsão (KEDZIOR; MARWAY; CRANSTON, 2017). Assim, se o aumento da concentração de nanocelulose levou a uma maior tendência de interação entre carga e tensoativo que resultou em aumento do tamanho de partícula, é possível que esse aumento tenha causado a redução da taxa de polimerização. Em relação à diferença entre a MFC e a CNC, além de uma diferença na interação carga/tensoativo, é possível que a maior dimensão da MFC leve a uma menor estabilidade do sistema, o que também resulta em um tamanho de partícula de polímero maior e, conseqüentemente, menor taxa de polimerização comparativamente à CNC que produziria tamanhos de partícula menores. À respeito do conteúdo sólido, os valores para as quatro reações foram bastante semelhantes por apresentarem o mesmo conteúdo de água entre si. Contudo, foram superiores quando comparado ao primeiro grupo. Isso ocorre não apenas pela redução da quantidade de água, mas também pelo aumento da conversão.

A reação S9 em conjunto com as reações A10MF_1 e A5MF_1 avaliam o efeito da redução do conteúdo de água. Para essas reações, o valor da conversão é ligeiramente menor para a S9 em comparação à reação A10MF_1, enquanto que o valor da A10MF_1 é maior do que a reação A5MF_1. É possível que a grande variação entre as reações A10MF_1 e A5MF_1 seja uma combinação do efeito da redução de água e a presença da nanocelulose. Visto que há a diminuição do conteúdo de água, a probabilidade de interação da nanocelulose com o surfactante é maior, acentuando uma possível desestabilização do sistema e interferindo na taxa de polimerização.

Com relação à comparação entre a MFC e a CNC no grupo G4, novamente, a conversão da amostra contendo MFC é menor em relação à CNC, reforçando a hipótese de que a MFC exerce uma influência mais significativa na interação com o surfactante, afetando na redução da estabilidade do sistema.

Quanto ao conteúdo sólido, o aumento nos valores está principalmente relacionado à redução de água, sendo que o pouco aumento para a reação A5MF_1 comparativamente à A5NC_1 foi causado pela redução da conversão. Mesmo com a redução do conteúdo de água, o conteúdo sólido ainda é muito inferior ao que teria uma cola comercial. Portanto, é importante ressaltar que, ainda que seja considerada a incorporação de aditivos e outros componentes, alguns parâmetros do processo teriam de ser ajustados para garantir o conteúdo sólido adequado para a produção em escala industrial.

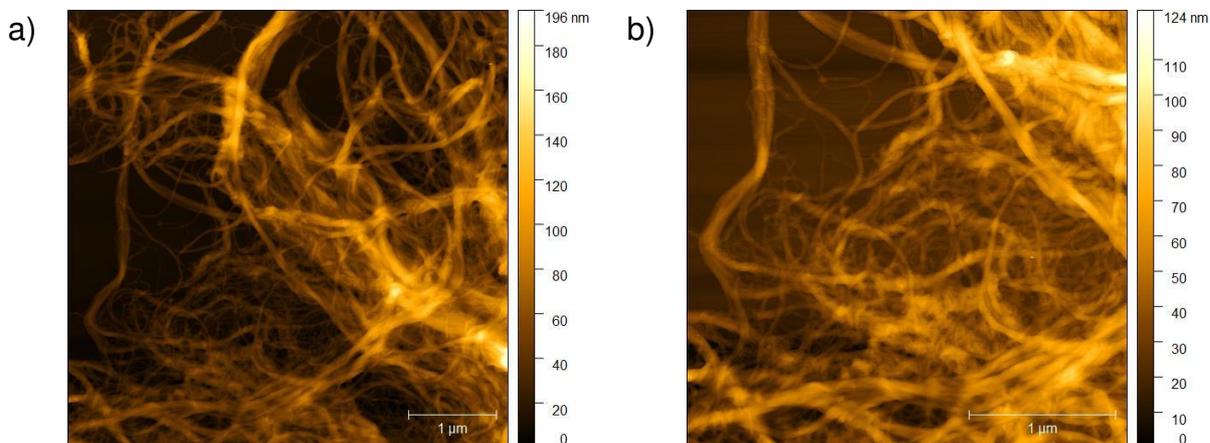
A estabilidade do sistema reacional na polimerização é um parâmetro que influencia fortemente a conversão de monômero a polímero. Dos resultados analisados, temos que, para o sistema considerado, deve existir um valor mínimo para a concentração de surfactante e um valor ótimo tanto do conteúdo de água quanto da concentração de nanocelulose para que a estabilidade do sistema seja mantida e a conversão atinja maiores valores. Além disso, a presença de MFC parece indicar uma menor estabilidade comparativamente à presença de CNC, o que resultou em uma menor conversão.

5.2.2 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica foi utilizada para obter imagens de topografia para determinar as dimensões das nanoceluloses e a interação entre

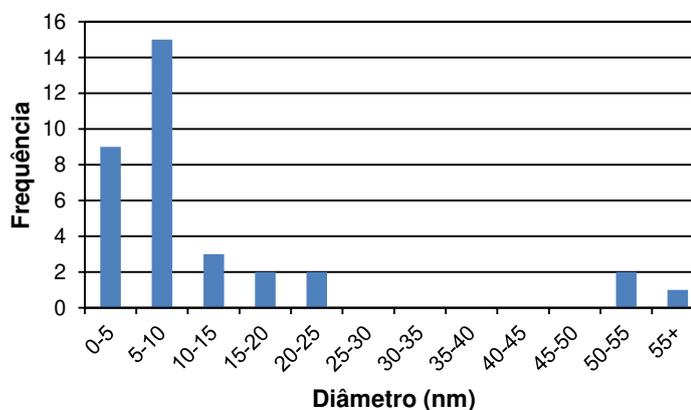
carga e polímero. A topografia da celulose microfibrilada é apresentada na **Figura 5.10**.

Figura 5.10: Topografia da suspensão de MFC



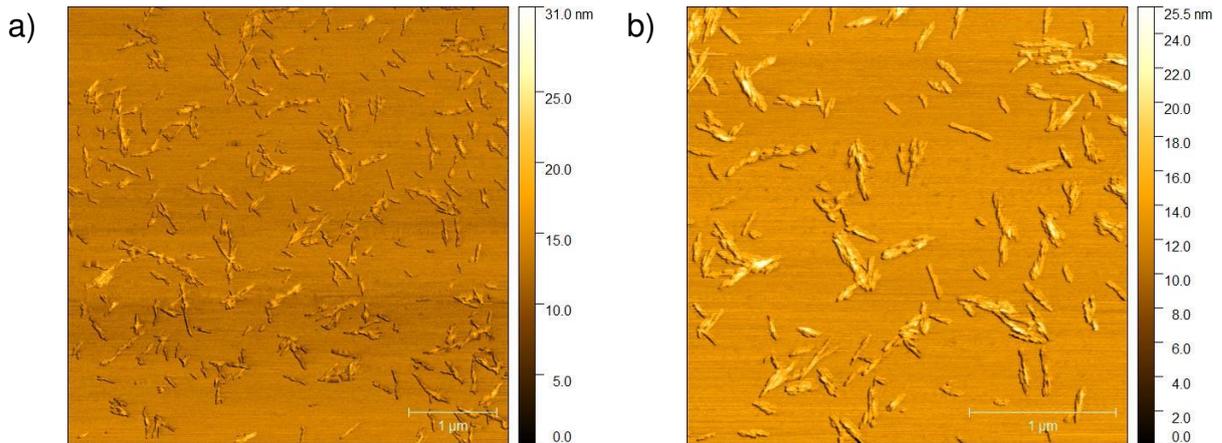
A celulose microfibrilada utilizada se apresenta como extensas fibrilas emaranhadas. Devido à aglomeração das fibrilas, não foi possível determinar o comprimento de uma única fibrila. Além disso, as fibrilas não estão todas separadas, apresentando agrupamentos de fibrilas em várias regiões. Para a determinação do diâmetro, foram consideradas principalmente as fibrilas isoladas; no entanto, alguns conjuntos de fibrilas também foram mensurados, obtendo-se valores acima de 90 nm. Da distribuição de tamanhos das fibrilas medidas (**Figura 5.11**), a média foi calculada considerando 31 fibrilas de 0 a 25 nm, sendo obtido o valor de 9 ± 6 nm.

Figura 5.11: Distribuição do diâmetro de fibrilas da suspensão de MFC



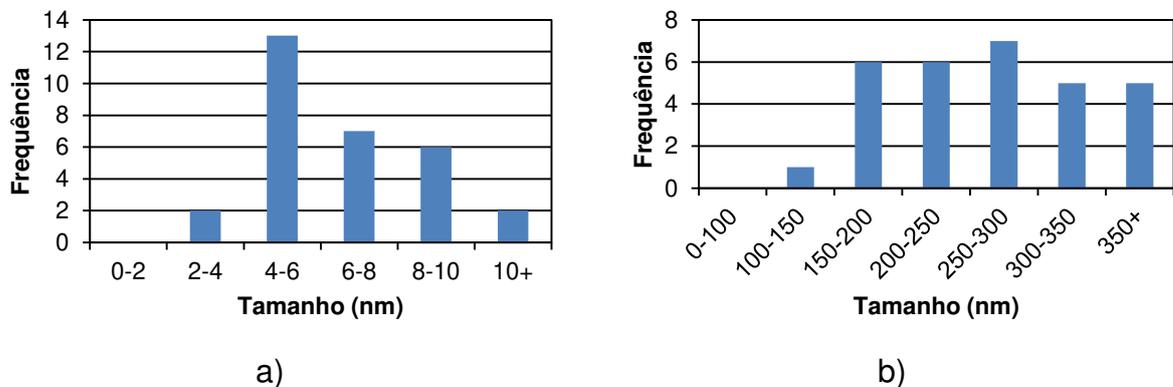
A topografia da suspensão de CNC utilizada é apresentada na **Figura 5.12**. Nesta imagem, observamos que houve ligeira aglomeração inerente à etapa de secagem. No entanto, ainda é possível distinguir cristais isolados, sendo, portanto, possível determinar tanto o diâmetro médio quanto uma estimativa do comprimento dos cristais.

Figura 5.12: Topografia da suspensão de CNC



A distribuição das dimensões é apresentada na **Figura 5.13**. Neste caso, para determinar as dimensões médias, foram consideradas 30 cristais isolados. O diâmetro médio obtido foi de 7 ± 2 nm, enquanto que o comprimento médio medido foi de 267 ± 71 nm. Desta forma, tem-se um valor de razão de aspecto médio igual a 38 ± 15 .

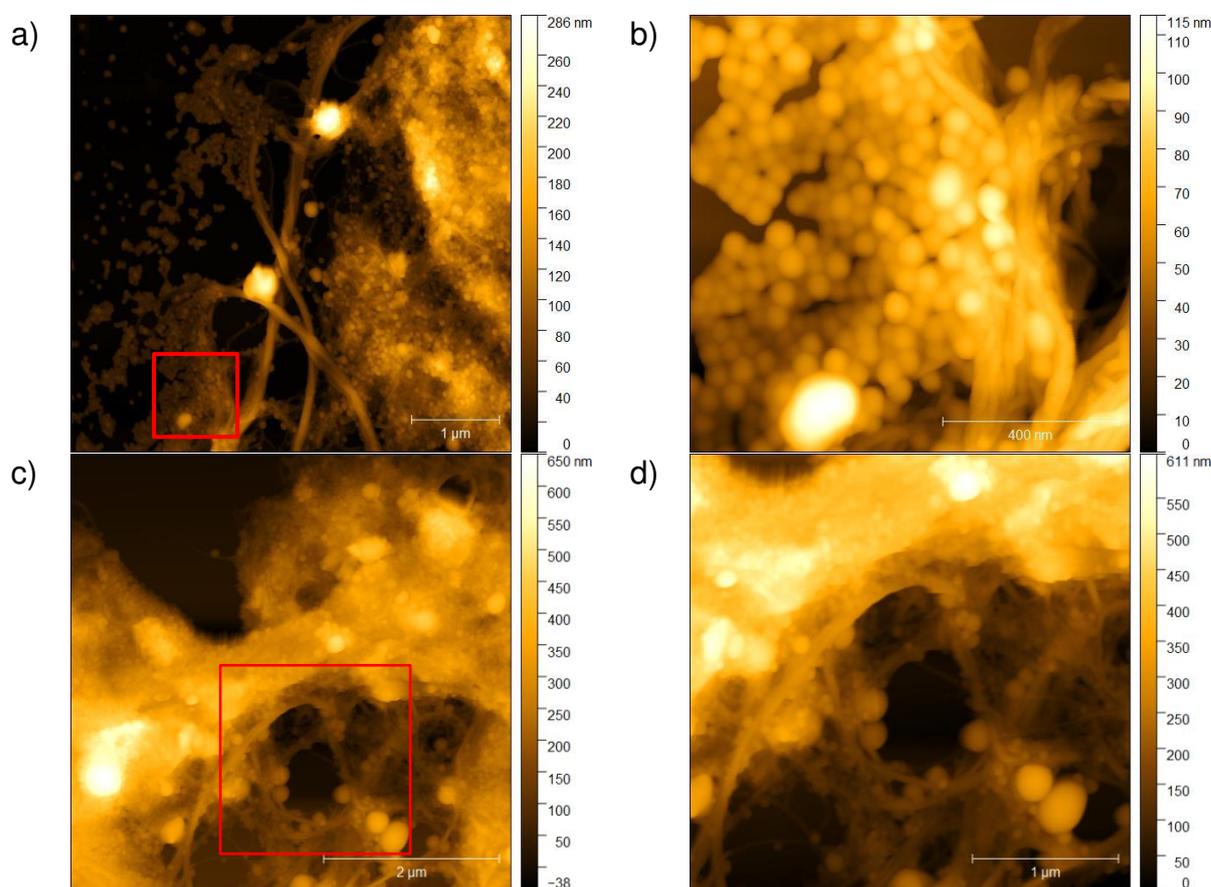
Figura 5.13: Distribuição de tamanho para a CNC: a) diâmetro e b) comprimento



Para os nanocompósitos, foi principalmente analisada a interação entre a carga e o polímero. Para a síntese contendo MFC, foram obtidas imagens de

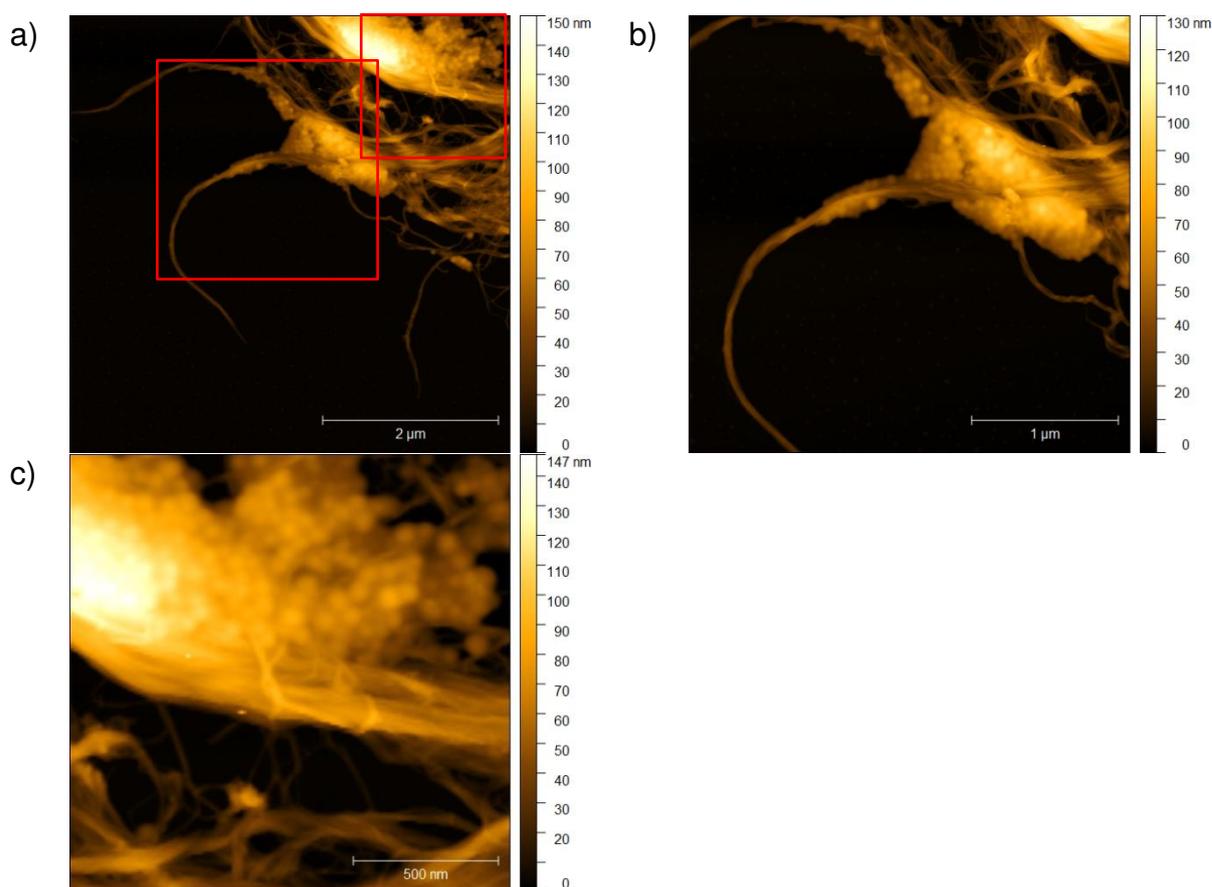
topografia da reação A10MF_1 (**Figura 5.14**). A primeira topografia (**Figura 5.14a**) mostra claramente a presença das fibras de MFC e do polímero na forma de esferas. Nesta imagem, os polímeros se encontram tanto em contato direto (à direita) com as fibras quanto isoladas (à esquerda). A região indicada na **Figura 5.14a** foi ampliada (**Figura 5.14b**) para mostra com maior detalhe as partículas de polímero. Nesta região, há tanto a deposição de partículas sobre as fibrilas (à direita) e quanto regiões onde o polímero não tem nenhuma interação direta com a MFC (à esquerda). Por outro lado, é evidente a dispersão e a penetração das partículas entre as fibrilas nas imagens da **Figura 5.14c** e **Figura 5.14d**.

Figura 5.14: Topografia do experimento A10MF_1



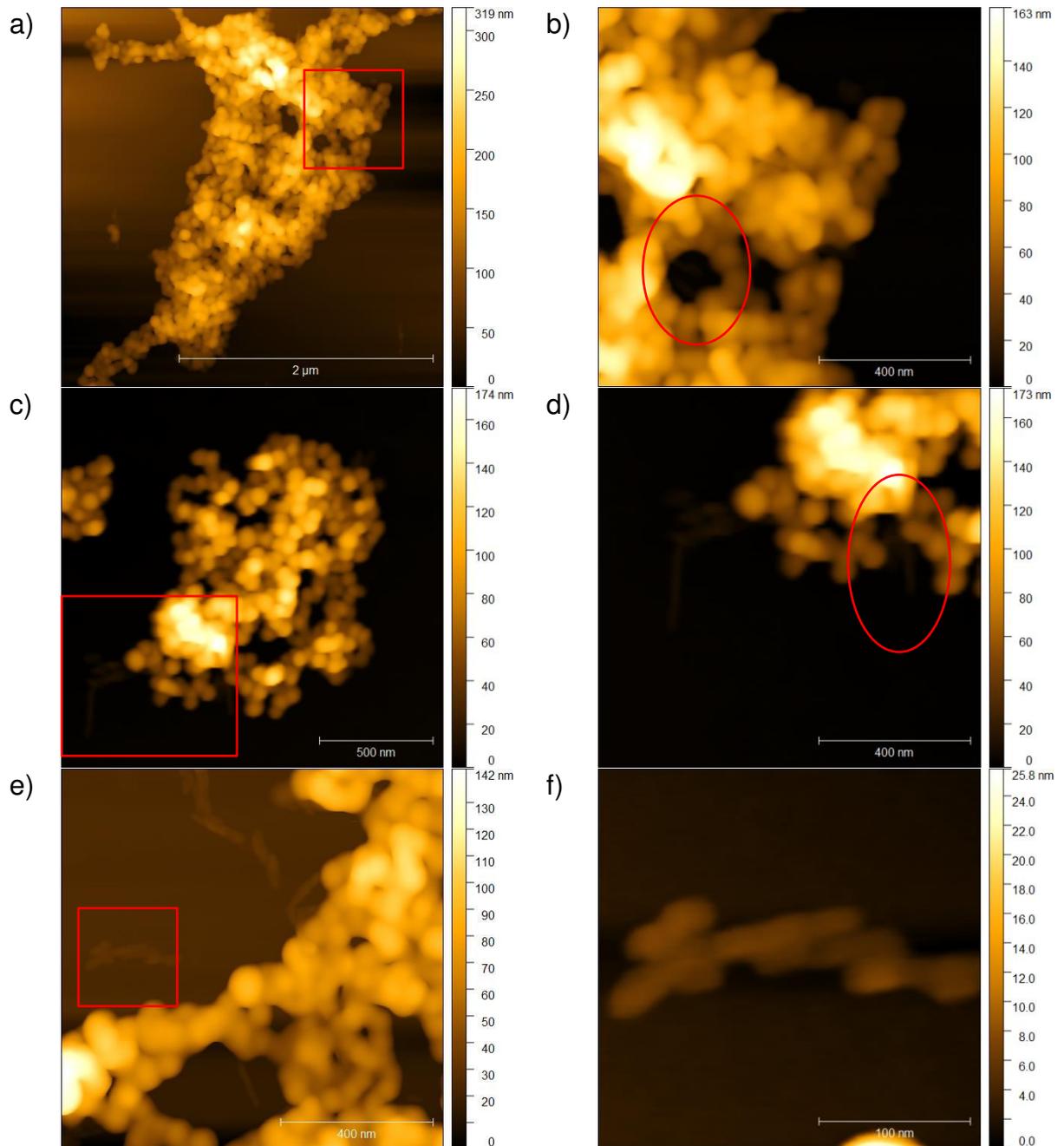
Para o produto obtido a partir da mistura do polímero com a MFC (**Figura 5.15**), também houve deposição de partículas de polímeros sobre as fibrilas. No entanto, nas imagens ampliadas (**Figura 5.15b** e **Figura 5.15c**), as partículas de polímero se encontram aglomeradas em poucas regiões com pouca dispersão.

Figura 5.15: Topografia da mistura P + MF



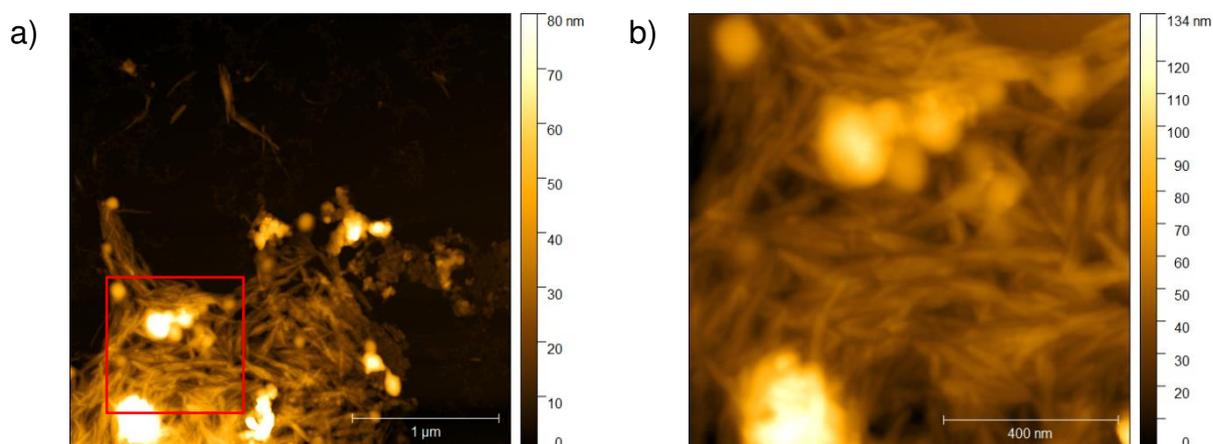
Para a síntese contendo CNC, foram obtidas imagens de topografia para a reação A10NC_1 (**Figura 5.16**). Nestas imagens, devido à menor dimensão da CNC, a interação entre carga e polímero não é tão evidente quanto para a MFC. No aglomerado principal da imagem (**Figura 5.16a**), é visível apenas um grande aglomerado de partículas de polímero, não sendo observada a presença de nanocelulose. No entanto, ao ampliar a região delineada pelo quadrado vermelho (**Figura 5.16b**), há um indicativo de que há partículas de CNC entre o polímero. Na **Figura 5.16c** e na ampliação **Figura 5.16d**, também se observa um aglomerado de polímero com a presença de alguns nanocristais. A imagem (**Figura 5.16e**), por outro lado, além de apresentar um grande aglomerado de partículas de polímero claramente indica a presença de nanocelulose isolada do grupo de polímero na região delimitada em vermelho (ampliada na **Figura 5.16f**).

Figura 5.16: Topografia do experimento A10NC_1



Para a mistura de polímero com CNC (**Figura 5.17**), foi observada a situação oposta. Na **Figura 5.17a**, há um grande aglomerado de CNC com algumas poucas partículas de polímero aderidas, além de alguns nanocristais isolados. Na ampliação (**Figura 5.17b**), confirma-se a presença de polímero aderido à celulose. Contudo, a razão polímero/carga é pequena e pouco dispersa.

Figura 5.17: Topografia da mistura P+NC



Desses resultados, há evidências de que houve uma melhora da dispersão com a polimerização *in situ* comparativamente à simples mistura.

5.2.3 Estabilidade

Uma dispersão estável é aquela em que o soluto se mantém disperso no solvente sem alteração significativa de suas características por um longo período de tempo. A estabilidade de uma dispersão pode ser avaliada a partir da observação de coalescência ou separação de fases. A separação de fases (5.2.3.1) é um fenômeno macroscópico que muitas vezes pode ser observada a olho nu. A coalescência, principalmente em sistemas coloidais, pode não ser observada, mas a tendência à coalescência pode ser mensurada a partir da análise do tamanho da partícula (5.2.3.2) em suspensão e pela medida do potencial zeta (5.2.3.3) ao longo de um período de tempo.

5.2.3.1 Separação de fases

A separação de fases foi avaliada visualmente por meio de fotografias tiradas nos tempos de 0, 5, 10, 20, 30 dias e de 2 até 10 meses, sendo acompanhados todos os nanocompósitos. Nas figuras, a inicial D é relativa ao número de dias e a inicial M ao número de meses decorridos desde a síntese.

No grupo G1 (Figura 5.18), que avalia a influência da concentração de surfactante, as reações S0 e S9 apresentaram uma leve separação de fase enquanto a reação S5 não apresentou qualquer variação. A reação S0 não apresenta nenhuma distinção até o fim do primeiro mês após a síntese, enquanto

que para a reação S9, há o início de uma leve separação de fase após os primeiros 20 dias da síntese. Considerando sua maior conversão em relação às demais, esta ligeira separação de fase não é tão significativa quanto a formação de aglomerado e deposição de material no frasco. Portanto, a escolha desse conteúdo de surfactante para as demais sínteses continuou válida.

Figura 5.18: Avaliação da estabilidade do látex pela observação visual de separação de fase. Experimentos G1: a) S0, b) S5 e c) S9



No grupo G2 (**Figura 5.19**), cujas reações apresentam conteúdo em massa de água dez vezes a de monômero, a separação de fase não foi evidente para nenhuma das amostras até o quarto mês após a síntese. A partir deste período, a reação contendo CNC apresentou uma clara distinção. No entanto, para a MFC, tal ocorrência aconteceu apenas no sexto mês.

Figura 5.19: Avaliação da estabilidade do látex pela observação visual de separação de fase. Experimentos G2: a) A10MF_1 e b) A10NC_1





No grupo G3 (**Figura 5.20**), cujas reações apresentam um conteúdo de celulose superior ao grupo anterior, não há separação de fase evidente em nenhum momento. No entanto, apesar de não ser possível ver pelas imagens, houve variação visível da viscosidade das dispersões. Quando retiradas do refrigerador, as dispersões adquiriam uma aparência gelatinosa e retornavam a uma consistência mais líquida após atingirem a temperatura ambiente. Considerando que este fenômeno não foi observado no grupo G2, essa variação da viscosidade deve estar relacionada à concentração da nanocelulose. Neste caso, pode estar associada à capacidade da nanocelulose de se auto-organizar a partir de determinadas concentrações (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; MOON et al., 2011). Ao formar uma rede de interações, associada à baixa mobilidade das partículas devido à redução da temperatura, pode haver um aumento significativo da viscosidade do sistema.

No grupo G4 (**Figura 5.21**), cujo conteúdo de água foi reduzido a cinco vezes a massa de monômero, ocorre separação de fase a partir do quarto mês para a síntese contendo MFC e o sexto mês para a síntese contendo CNC. Apesar de não ter ocorrido na alíquota, o restante do produto das duas reações apresentaram intensa aglomeração a partir de uma semana de suas sínteses.

Figura 5.20: Avaliação da estabilidade do látex pela observação visual de separação de fase. Experimentos G3: a) A10MF_10 e b) A10NC_10



Figura 5.21: Avaliação da estabilidade do látex pela observação visual de separação de fase. Experimentos G4: a) A5MF_1 e b) A5NC_1



Em termos de separação de fases e com base nas observações feitas durante as sínteses, as reações com conteúdo de água de dez vezes a massa de monômero são as mais estáveis.

5.2.3.2 Tamanho de partícula

Outra forma de avaliar a estabilidade de uma dispersão é pela observação de coalescência ou aglomeração. Este fenômeno pode ser acompanhado pela avaliação do tamanho das partículas suspensas com o decorrer do tempo visto que tendem a aumentar devido à coalescência. O acompanhamento do tamanho de partícula foi realizado utilizando a técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS). Resumidamente, nesta técnica, uma luz é incidida na amostra e quando interage com uma partícula é espalhada. A intensidade de espalhamento da luz incidente com o tempo é utilizada para determinar o coeficiente de difusão causada pelo movimento Browniano das partículas. Esse movimento ocorre em diferentes velocidades dependendo do tamanho da partícula. Assim, a partir da detecção do espalhamento da luz associado a alguns tratamentos matemáticos, é possível estimar o diâmetro hidrodinâmico de nanopartículas (BHATTACHARJEE, 2016).

O acompanhamento do tamanho de partícula foi realizado para os nanocompósitos dos grupos G2 e G3 (**Figura 5.22** a **Figura 5.25**), seu polímero sem carga (**Figura 5.26**) e o grupo G4 (**Figura 5.28**). Todas as amostras foram medidas até o 200º dia, contudo, apenas a amostra A10NC_10 teve resultados confiáveis

para este período. Para as demais amostras, os resultados não eram confiáveis devido à presença de partículas maiores do que o limite do equipamento (0,3 nm a 10 μ m) ou à ocorrência de sedimentação durante a análise. Todos os valores apresentados nesta análise são referentes ao z-average calculados e fornecidos pelo equipamento. Contudo, este parâmetro apresenta significado prático apenas para amostras monodispersas. Nas análises do dia 200, duas populações estavam presentes, sendo uma na ordem de 100 nm e a segunda na ordem de 1000 nm. Desta forma, estes valores não carregam importância prática. Por outro lado, a presença de duas populações nas dimensões citadas denota a presença de partículas de polímero com ou sem carga presente (partículas menores) e aglomerados (partículas maiores). Por este motivo, essas medidas não são consideradas.

Em uma análise geral, o tamanho da partícula ao longo do tempo tende a um aumento para quase todas as amostras, com exceção do experimento A10MF_10. Além disso, as faixas de tamanho são diferentes para cada grupo. Com relação às distribuições (**Apêndice A - Figura A.1 a Figura A.7**), todas as amostras apresentaram distribuições monomodais com valores de PDI (índice de polidispersidade) abaixo de 0,5. Este é um valor intermediário, i.e., não é uma distribuição monodispersa, no entanto, não representa uma distribuição muito larga (SHAW, 2014).

No grupo G2, amostras A10MF_1 (**Figura 5.22**) e A10NC_1 (**Figura 5.23**), a faixa de tamanho é bastante semelhante entre as duas amostras. O aumento do tamanho é gradual ao longo do tempo com variação mais significativa nos períodos de 30 – 50 e 50 – 75 dias para o produto com MFC e nos períodos de 15 – 30, 30 – 50 e 50 – 75 para o produto com CNC. Nesses períodos houve variação de 29 e 24 nm (MFC) e 21, 26 e 26 nm (CNC), respectivamente.

Figura 5.22: Acompanhamento do tamanho de partícula para o experimento A10MF_1

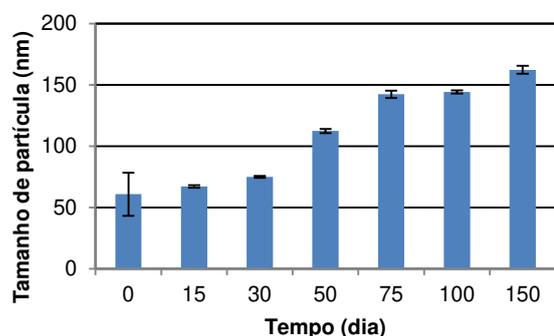
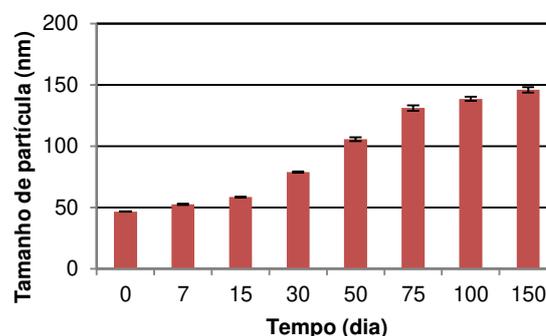


Figura 5.23: Acompanhamento do tamanho de partícula para o experimento A10NC_1



No grupo G3, A10MF_10 (**Figura 5.24**) e A10NC_10 (**Figura 5.25**), há diferença no intervalo de tamanhos entre as duas amostras. A amostra contendo CNC apresentou um comportamento semelhante à amostra A10NC_1 para o mesmo período. Houve um aumento significativo entre o período de 50 – 75 dias e uma variação menos significativa nos demais períodos seguintes. Esse aumento, no entanto, foi maior do que o grupo anterior com variação de 57 nm. Com relação ao produto contendo MFC, todas as medidas apresentaram resultados de baixa qualidade de acordo com os parâmetros considerados pelo equipamento. Nessas análises, haviam indícios de sedimentação e/ou presença de partículas grandes. A ocorrência de sedimentação causaria a permanência em dispersão apenas das partículas de menor tamanho, o que explicaria a redução do valor em relação à primeira medida. Enquanto que o aumento do tamanho nos tempos seguintes segue o mesmo padrão das demais condições. Neste caso, é possível que a presença de uma maior quantidade de MFC possa ter interferido nas medidas, visto que suas dimensões são superiores aos do polímero (vide tópicos **5.2.2** e Erro! Fonte de referência não encontrada.) e também por sua geometria não ser esférica como é considerado por esta técnica.

Figura 5.24: Acompanhamento do tamanho de partícula para o experimento A10MF_10

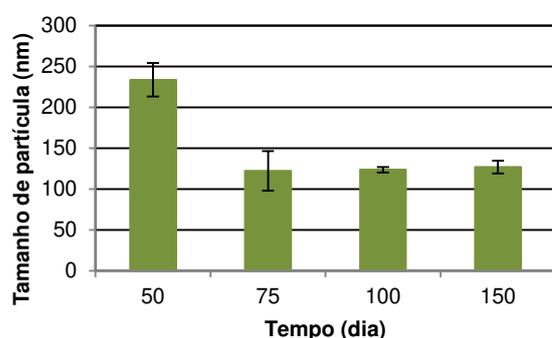
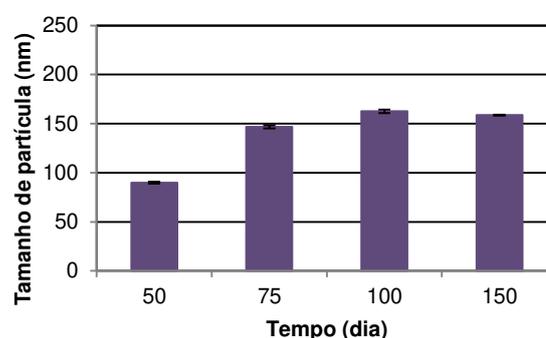


Figura 5.25: Acompanhamento do tamanho de partícula para o experimento A10NC_10



Para o polímero sem carga (**Figura 5.26**), o aumento no tamanho é gradativo com o tempo e também apresenta um comportamento semelhante ao do grupo G2 e da amostra A10NC_10. Há uma variação mais acentuada em um intervalo de tempo (15 – 30) seguido de uma variação menos acentuada nos períodos seguintes com uma total alteração no 200º dia. A maior variação no tamanho foi de 27 nm, a mesma ordem de grandeza do grupo G2. A observação do mesmo comportamento no polímero sem carga é um indicativo de que o aumento do tamanho de partícula não é exclusivamente consequência da presença da carga. Entretanto, na comparação do envelhecimento para todas as sínteses com conteúdo de água dez vezes maior ao de monômero (**Figura 5.27**), a presença de carga exerce uma influência diferente entre as amostras, especialmente após o dia 50. A presença de carga resulta em um maior tamanho de partícula em relação ao polímero. Comparativamente entre as cargas, a presença de MFC resulta em um tamanho maior em relação à MFC. E, por fim, comparativamente entre a concentração de carga, uma maior quantidade de carga também resulta em um tamanho maior.

Figura 5.26: Acompanhamento do tamanho de partícula para o experimento A10

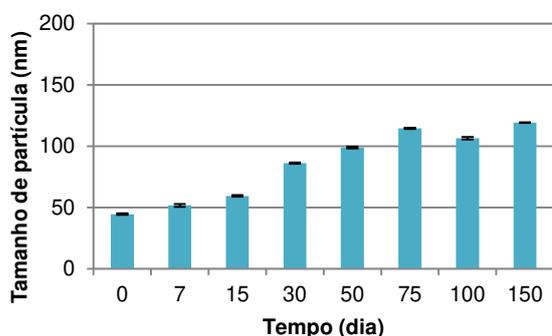
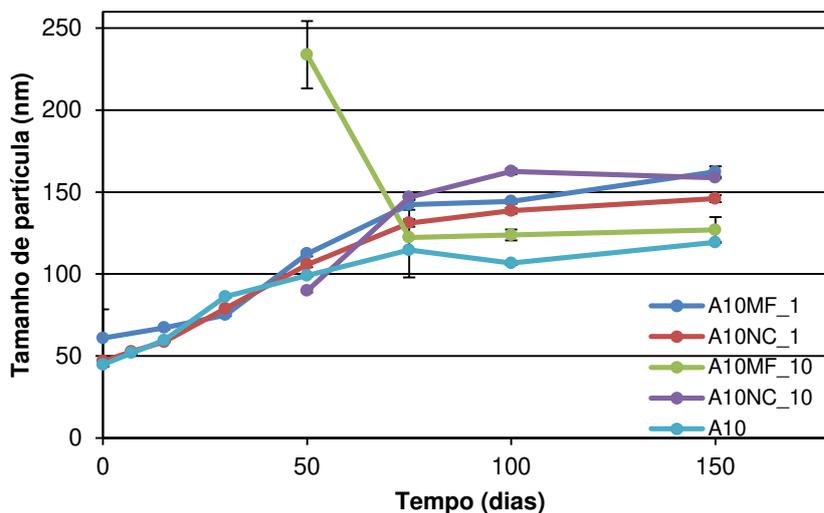
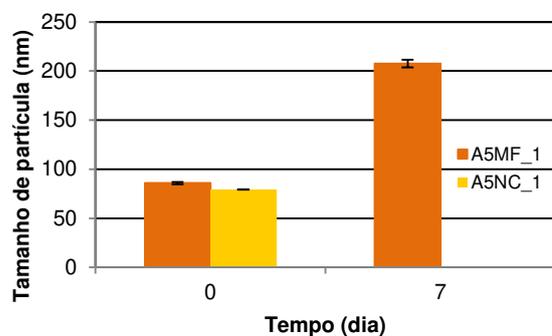


Figura 5.27: Comparativo do acompanhamento do tamanho de partícula para as amostras dos grupos G2 e G3 e seu respectivo polímero sem carga



No grupo G4 (**Figura 5.28**), as duas sínteses A5MF_1 e A5NC_1 são apresentadas no mesmo gráfico. Como mencionado anteriormente, a amostra contendo CNC apresentou intensa aglomeração no dia seguinte à síntese. Por esse motivo, apenas uma medida foi possível. O produto contendo MFC foi analisado no dia 7, contudo, as análises seguintes também não foram possíveis. Apesar da aglomeração não ter sido tão intensa a ponto de formar um bloco sólido, era claramente visível, sendo observadas partículas milimétricas com início de separação de fase. Por este motivo, as análises foram interrompidas. O resultado apresentado para o dia 7 claramente indicava uma intensa aglomeração visto que houve um aumento de mais de 120 nm no diâmetro médio.

Figura 5.28: Acompanhamento do tamanho de partícula para o experimento A5MF_1 e A5NC



É importante notar que para todas as amostras analisadas no dia de sua síntese (dia 0), o tamanho de partícula era inferior a 100 nm (**Tabela 5.2**). Estes valores reforçam a hipótese levantada a respeito das taxas de polimerização e valores de conversão. As amostras contendo MFC apresentam partículas maiores comparativamente às amostras contendo CNC e com a redução do conteúdo de água, o tamanho de partícula também aumenta.

Tabela 5.2: Valores do tamanho de partícula para amostras no dia de sua síntese (dia 0)

Reação	Tamanho de partícula (nm)
	dia 0
A10	44,7 ± 0,7
A10MF_1	60,9 ± 17,5
A10NC_1	46,8 ± 0,2
A5MF_1	85,8 ± 1,3
A5NC_1	79,2 ± 0,2

Em termos de tamanho de partículas, o acompanhamento do tamanho de partícula claramente mostra que há o aumento com o tempo. Contudo, este aumento não é exclusivo dos nanocompósitos, estando presente também para o polímero sem carga. Por outro lado, a adição de celulose afetou tanto o tamanho inicial quanto a taxa de aumento em um determinado momento, especialmente quando a MFC foi utilizada. Mesmo com o aumento do tamanho de partícula ao longo do

tempo, para o grupo G2, o tamanho de partícula é ainda consideravelmente menor em relação às demais por um período de tempo mais longo.

5.2.3.3 *Potencial zeta*

Uma terceira forma de avaliar a estabilidade de uma dispersão é pela determinação do potencial zeta. Quando uma partícula eletricamente carregada é dispersa em meio líquido e na presença de íons, há a formação de uma dupla camada de contra-íon, fortemente aderida envolta por uma camada dispersa. Quando esta partícula é submetida a um campo elétrico, ela adquire velocidade e se movimenta. No entanto, nem todos os contra-íons do meio dispersante acompanham esse movimento. Desta forma, ocorre uma separação dos íons da dupla camada com a camada dispersa, sendo o plano de separação denominado plano de cisalhamento. O potencial zeta corresponde ao potencial elétrico nesse plano de cisalhamento (OLIVEIRA et al., 2000; BHATTACHARJEE, 2016). Por ser uma medida de potencial elétrico, podem ser obtidos valores positivos ou negativos, que correspondem ao eletrodo ao qual as partículas se direcionam, no entanto, para avaliar a estabilidade da dispersão é analisado o valor do módulo. Quanto maior o valor desse módulo, maior é a repulsão eletrostática entre as partículas e, conseqüentemente, menor a tendência de aglomeração. No entanto, é importante ressaltar que o potencial zeta é apenas um indicativo da tendência de interação eletrostática e apesar de poder ser relacionado à estabilidade de uma dispersão não é sozinho indicativo de estabilidade (LU; GAO, 2010).

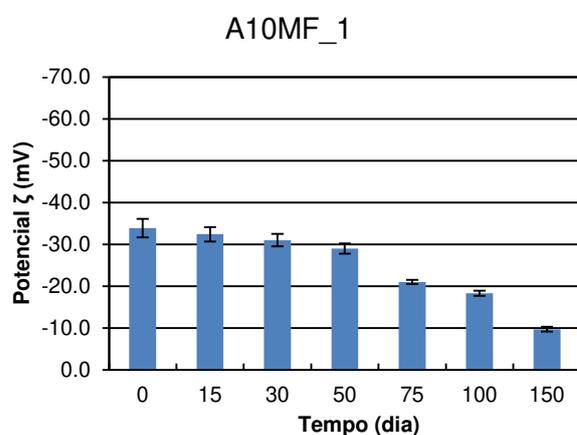
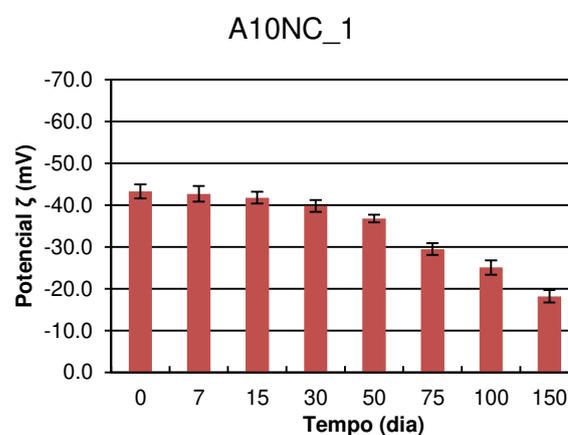
Os experimentos analisados foram os mesmos avaliados para o tamanho de partícula: os grupos G2 e G3 (**Figura 5.29** a **Figura 5.32**), seu respectivo polímero (**Figura 5.33**) sem carga e o grupo G4 (**Figura 5.36**).

De modo geral, observa-se uma tendência à redução do módulo do potencial zeta ao longo do tempo. No entanto, a variação do potencial não é tão expressiva quanto a variação do tamanho de partícula. Além disso, todas as amostras (**Tabela 5.3**) analisadas no dia de suas sínteses apresentam módulo maior do que 30 mV. Este valor é costumeiramente adotado como um valor mínimo de estabilidade, indicando que essas amostras teriam potencialmente boa estabilidade. Valores do módulo maiores de 40 mV indicariam uma boa estabilidade a longo prazo (FANG et al., 2018).

Tabela 5.3: Valores do potencial zeta para amostras no dia de sua síntese (dia 0)

Reação	Potencial ζ (mV) dia 0
A10	- 43,1 \pm 2,1
A10MF_1	- 33,9 \pm 2,2
A10NC_1	- 43,3 \pm 1,7
A5MF_1	-49,5 \pm 4,9
A5NC_1	- 51,9 \pm 1,4

No grupo G2, A10MF_1 (**Figura 5.29**) e A10NC_1 (**Figura 5.30**), os valores de potencial se encontram em intervalos diferentes, sendo maiores para a amostra contendo CNC. Por outro lado, redução do potencial apresenta a mesma tendência. Essa redução é gradativa com pequena variação inicial, se tornando mais acentuada a partir do dia 50 para ambas as amostras. Além disso, os valores do potencial se mantiveram inferiores a -30 mV até o dia 50 para a amostra A10MF_1 e próximo ao dia 75 para a amostra A10NC_1.

Figura 5.29: Acompanhamento do potencial zeta ao longo do tempo para o experimento**Figura 5.30:** Acompanhamento do potencial zeta ao longo do tempo para o experimento

Para o grupo G3, a variação do módulo do potencial zeta com o tempo é menos expressiva do que para o grupo anterior. Além disso, os valores da amostra A10NC_10 (**Figura 5.32**) são próximos a 40mV mesmo após 100 dias da reação. Em contrapartida, a amostra com MFC (**Figura 5.31**) apresenta valor inferior a 25 mV. Apesar de ser um valor inferior a 30 mV, este sistema ainda teria interação repulsiva para manter o sistema estável, contudo a dificuldade na determinação do

tamanho de partícula é um indicativo de que a estabilidade do sistema já estava afetada.

Figura 5.31: Acompanhamento do potencial zeta ao longo do tempo para o experimento

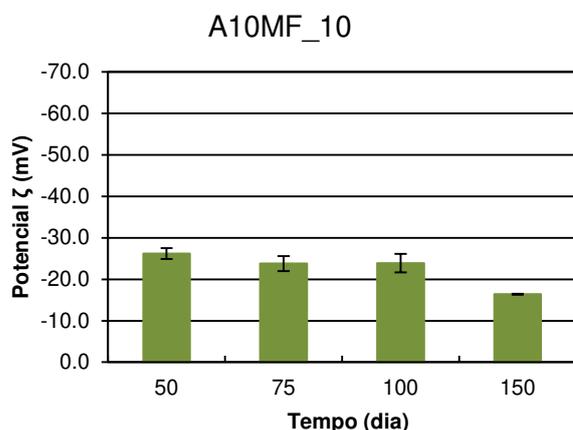
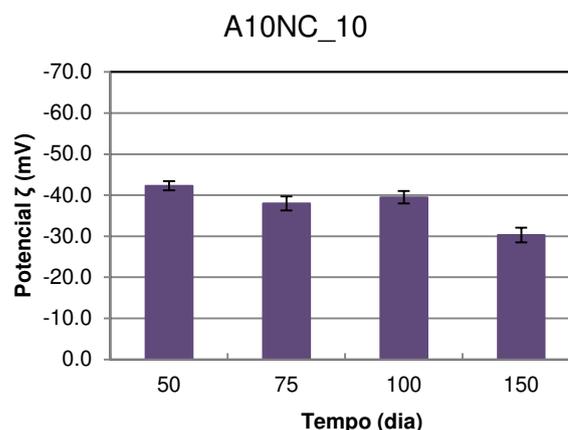


Figura 5.32: Acompanhamento do potencial zeta ao longo do tempo para o experimento



Para o polímero sem carga (**Figura 5.33**), a redução do potencial zeta também é gradativa, atingindo um valor acima de 30 mV mesmo após 50 dias. No entanto, a variação é bem mais acentuada a partir deste ponto, atingindo um valor na faixa de 20 mV na medida seguinte. Assim como para o tamanho de partícula, a ocorrência da redução do valor do potencial zeta para o polímero é um indicativo de que este fenômeno não é exclusivamente causado pela presença de carga. Dois fatores influenciam fortemente no valor do potencial zeta: temperatura e pH. As análises foram realizadas à temperatura ambiente com pouca variação de uma análise para outra. E, para avaliar a influência do pH, foram feitas medidas (**Figura 5.34**) para três amostras: A10, A10MF_1 e A10NC, com diferentes idades para avaliar se houve modificação do pH do sistema com o tempo. Como esperado, os produtos apresentam caráter ácido, com os valores na faixa entre 2 e 3. Além disso, os valores não são significativamente diferentes entre as amostras do mesmo produto, o que indica que não há variação do pH com o tempo decorrido desde a síntese. Tendo em vista este resultado, a variação do potencial zeta não está relacionada ao pH do meio.

Figura 5.33: Acompanhamento do potencial zeta ao longo do tempo para o experimento

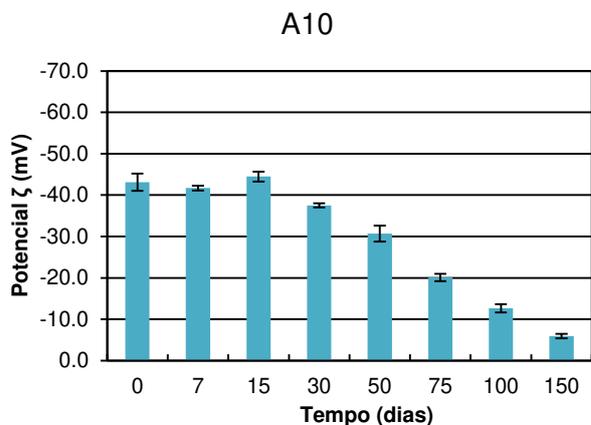
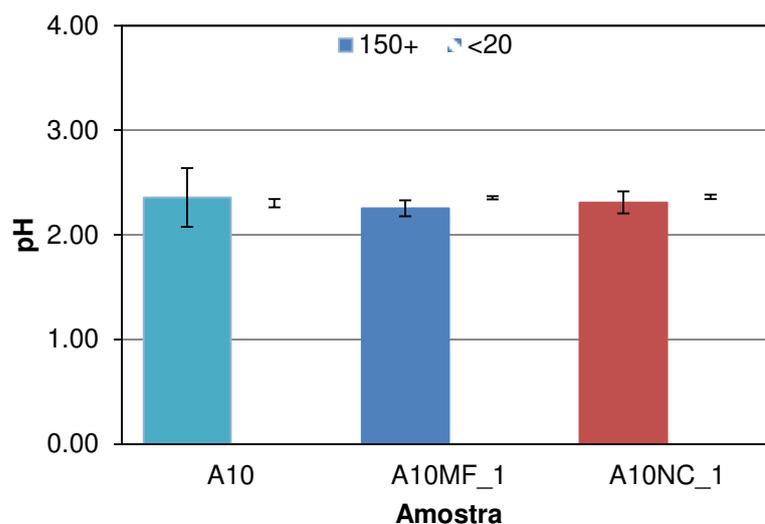


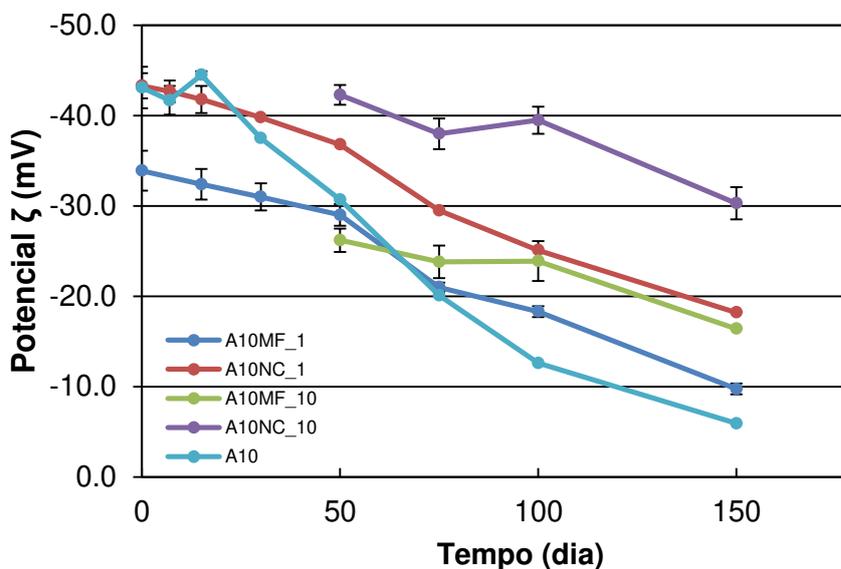
Figura 5.34: Comparação dos valores de pH dos produtos A10, A10MF_1 e A10NC_1. As barras de preenchimento sólido correspondem às amostras com mais de 150 dias e as barras hachuradas correspondem às amostras com menos de 20 dias após a síntese



Apesar da redução não ser exclusiva da presença da carga, comparando os valores entre as amostras (**Figura 5.35**), a carga influencia na taxa de variação. O polímero sem carga apresenta a maior inclinação da curva, indicando uma maior taxa, enquanto todas as amostras apresentam inclinações menos acentuadas. Isto poderia indicar uma melhora na estabilização eletrostática devido à presença de carga. Comparativamente entre as cargas, há diferença nos intervalos de valores, mas a taxa de variação não é tão evidentemente diferente entre as formulações A10MF_1 e A10NC_1. Por outro lado, na comparação entre as formulações

A10NC_1 e A10NC_10, além da clara diferença nas faixas de valores, há uma ligeira diferença na taxa de variação. Desses resultados, temos que a adição de celulose à síntese, independente do seu tipo, resulta em redução da taxa de variação do potencial zeta com o tempo. Além disso, a presença da CNC tende a valores maiores, sendo que a maior concentração dessa carga resultou em outro aumento dos valores. Isto poderia estar associado à presença de carga residual na superfície da CNC proveniente do seu processo de obtenção. Essas cargas não estão presentes na MFC por ser utilizado outro processo, o que explicaria o seu menor valor de potencial zeta.

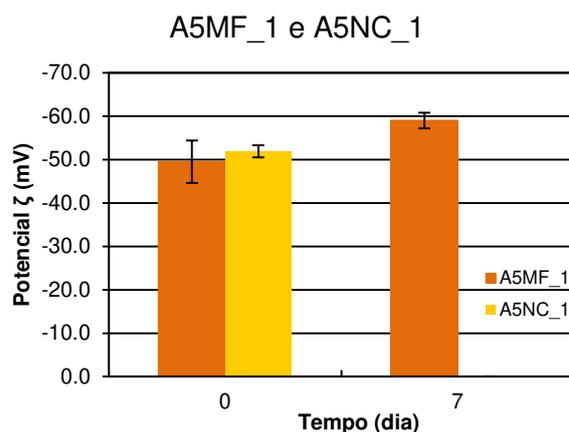
Figura 5.35: Comparativo do acompanhamento do potencial zeta para as amostras dos grupos G2 e G3 e seu respectivo polímero sem carga



No grupo G4 (**Figura 5.36**), os valores iniciais são os mais altos, ficando na faixa de 50 mV. Além disso, na segunda medida da amostra A5MF_1, o valor foi ainda maior, quase chegando à faixa de 60 mV. Esse aumento pode estar relacionado ao aumento do tamanho das partículas que resulta em redução da área superficial, aumentando a densidade de surfactante aderido à partícula. Contudo, para ambas as amostras, da mesma forma que para a análise do tamanho de partícula, o acompanhamento com o tempo não foi possível devido à intensa aglomeração da amostra A5NC_1 no dia seguinte à síntese e aglomeração da amostra A5MF_1 após 15 dias. Por este motivo, é necessário cautela na análise destas amostras. No entanto, mesmo não sendo possível a avaliação ao longo do

tempo, a aglomeração observada, mesmo com um valor elevado de potencial zeta, é um indicativo de que a desestabilização desses sistemas seja causada por outros fatores além das interações eletrostáticas.

Figura 5.36: Acompanhamento do potencial zeta ao longo do tempo para o experimento



Em termos da estabilidade devido às interações eletrostáticas, a análise de potencial zeta mostra uma tendência de redução da repulsão entre as partículas com o tempo. E, esta redução poderia provocar uma aceleração no processo de aglomeração. Considerando apenas o efeito eletrostático, com o aumento do tamanho de partícula, o potencial zeta deveria atingir um valor de equilíbrio. Contudo, a queda contínua do potencial zeta com o aumento contínuo do tamanho de partícula indica que a estabilidade da dispersão é afetada por outros fatores além da interação eletrostática.

5.2.4 Termogravimetria (TGA)

A análise de TGA foi realizada com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos e verificar se a adição da carga afeta tal propriedade.

Comparando os termogramas (**Figura 5.37**), não há diferença significativa entre as amostras até 100 °C. Entre 100 e 300 °C, todos os compósitos apresentam uma taxa de degradação mais lenta comparativamente ao polímero sem carga e apresentam o mesmo comportamento até o fim. Por sua vez, entre 330 e 450 °C, o polímero sem carga apresenta a menor taxa de perda. Contudo, ao final da análise todas as amostras apresentam a mesma massa residual (**Tabela 5.4**). Além disso, é

importante notar que o comportamento das misturas e da amostra in situ de PVAc/MFC apresentam o mesmo comportamento do início ao fim da análise.

Figura 5.37: Comparação das curvas de termogravimetria para todas as amostras analisadas

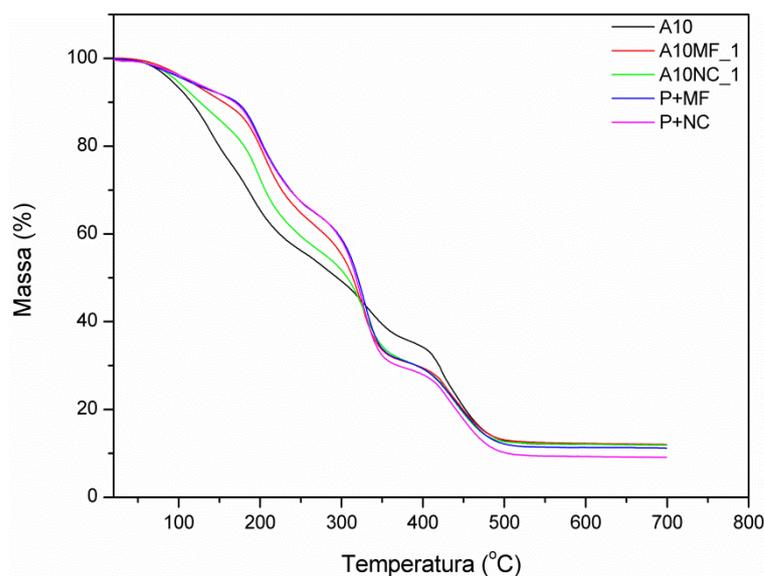


Tabela 5.4: Valores da massa residual de cada amostra analisada

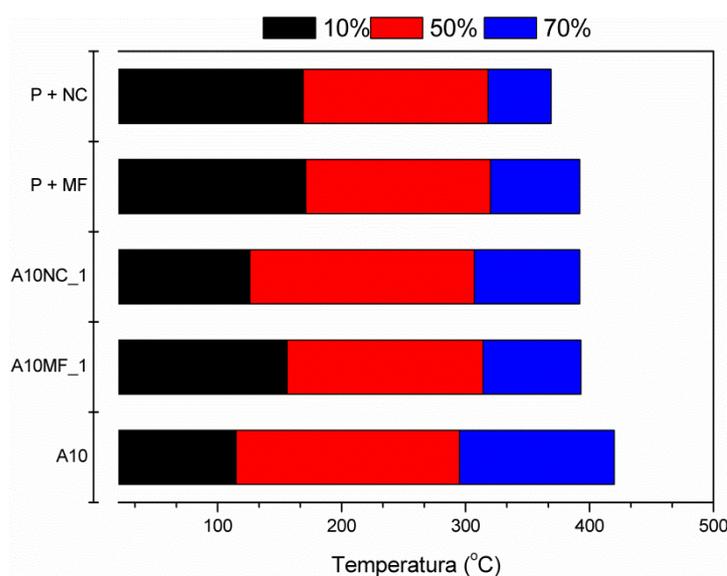
Amostra	Massa residual (%)
MFC	20,9
CNC	28,4
A10	12,0
A10MF_1	12,0
A10NC_1	11,8
P+MF	11,2
P+NC	9,1

Para avaliar a estabilidade térmica das amostras, também foram avaliadas as temperaturas em que há perda de 10, 50 e 70% (**Figura 5.38**) de massa. Considerando a perda de 10% na massa, o polímero sem carga é o material com a menor temperatura, seguido pela sínteses A10MF_1 e A10NC_1 com uma diferença de 11 e 41 °C, respectivamente. Enquanto isso, para as misturas, tal diferença é de 55 °C.

Avaliando a perda de 50% de massa, a ordem de estabilidade é a mesma da perda de 10%. No entanto, nesta situação a diferença entre as temperaturas dos nanocompósitos com a do polímero é menor. Para as sínteses, a diferença é de 12 e 19 °C para a amostra A10NC_1 e A10MF_1, respectivamente. Enquanto que para as misturas é da ordem de 24°C.

Finalmente, para a perda de 70%, a menor temperatura é observada para a amostra P+NC, enquanto que o polímero se degrada a uma temperatura superior a todos os nanocompósitos com uma diferença de pelo menos 23 °C. Por outro lado, não há diferença entre os valores para as sínteses e a mistura contendo MFC.

Figura 5.38: Comparação das temperaturas em que há perda de 10, 50 e 70% da massa



Com base nos resultados apresentados, a adição de carga influencia na melhora da estabilidade térmica para perdas de até 50% na massa. Além disso, o tipo de carga não influencia a estabilidade térmica quando é feita apenas a mistura mecânica. No entanto, para a síntese *in situ*, a presença de MFC resulta em ligeira melhora em relação à CNC. Este comportamento é principalmente significativo para a perda de 10% onde diferença entre as amostras é de 30 °C.

5.2.5 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A análise de DSC foi realizada com o intuito de avaliar a temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais. Dois ciclos de aquecimento foram realizados, sendo o primeiro utilizado para apagar o histórico térmico e o segundo para análise. Nessas curvas, como era esperado, apenas uma transição de segunda ordem correspondente à transição vítrea estava presente.

Para as sínteses A10NC_1 e A10MF_1, os valores da T_g foram de 34,20 e 33,57 °C, respectivamente. Já para as misturas P + NC e P + MFC, os valores foram de 28,32 e 44,55 °C, respectivamente. Esses valores são coerentes,

considerando o valor de referência para o polímero de cerca de 31 °C (MARK, 2007). Na comparação entre as sínteses e as misturas, temos que cada tipo de carga apresentou um comportamento diferente em relação à T_g . A adição de CNC ao polímero resultou em uma menor T_g comparativamente à síntese *in situ*. Neste caso, é possível que a má dispersão da carga tenha contribuído para este menor valor. Grandes aglomerados e pouca interação polímero-carga resultam em maior volume livre, conseqüentemente maior mobilidade das cadeias, reduzindo o valor da T_g . Em contrapartida, curiosamente, a mistura de MFC ao polímero apresentou o maior valor de T_g . Isso indicaria que, apesar da piora na dispersão, a mistura de MFC causou uma maior imobilização das cadeias.

5.2.6 Ensaio mecânico

O ensaio de tração foi realizado para amostras sintetizadas *in situ* (**Figura 5.39** e **Figura 5.40**), para as misturas (**Figura 5.41** e **Figura 5.42**) e o polímero sem carga (**Figura 5.43**). Para cada condição, foram ensaiados cinco filmes (A1 a A5). Contudo, uma amostra das condições A10NC_1 e P+MF foi suprimida por não estar adequada ao teste. Todas as dimensões e valores dos ensaios de cada replicata são apresentados no Apêndice B (Tabela **B.1**). Além disso, para todas as comparações discutidas, foi aplicado um teste de hipótese (teste-t) e os valores das replicatas se encontram dentro de um intervalo de confiança de 10%.

De modo geral, as amostras apresentam comportamento de extensa deformação plástica, característico de polímeros termoplásticos. Apenas a amostra sintetizada contendo CNC (**Figura 5.40**) apresenta comportamento diferente, onde se observa um elevado módulo elástico e menor deformação plástica. Comparando as escalas, os valores das tensões não são muito diferentes entre as amostras, com exceção novamente da amostra contendo CNC, cujas tensões são cerca de dez vezes maiores às demais.

Comparando os valores da tensão de escoamento e do módulo de Young (**Tabela 5.5**), as amostras A10, P+MF e P+NC apresentam tensão de escoamento bastante semelhante, enquanto que a amostra A10NC_1 apresenta valor mais de dez vezes superior às demais e a amostra A10MF_1 apresenta cerca de um quarto do valor das demais. Apesar da diferença nos valores da tensão de escoamento

entre o polímero e as misturas, da análise do teste de hipótese, os valores não são significativamente diferentes dentro de um nível de significância de 5%.

Comparando os valores do módulo de Young, há uma grande variação entre as amostras. Novamente, a síntese contendo CNC apresentou um valor muito superior, enquanto que a síntese contendo MFC apresentou o menor valor, sendo inferior ao do polímero sem carga. Além disso, apesar da diferença numérica entre o polímero e as misturas, novamente, o teste de hipótese indica que não há diferença significativa entre as médias em um nível de significância de 5%.

Destes resultados, como esperado, a adição de CNC impacta no módulo elástico do polímero quando é inserido durante a síntese. Nesta condição, houve aumento de 1300 e 4000% na tensão de escoamento e no módulo de Young, respectivamente. Enquanto que para a mistura, apesar dos valores não serem estatisticamente diferentes do polímero sem carga, a média indica um aumento de 25 e 143% na tensão de escoamento e no módulo de Young, respectivamente. Além da contribuição do seu elevado módulo elástico, é possível que a CNC atue na imobilização da movimentação das cadeias, aumentando a resistência e diminuindo a deformação. Por sua vez, a diferença no reforço entre as amostras pode estar relacionada diretamente com a dispersão da carga. Como foi observado nas análises de AFM (tópico **5.2.2**), os nanocristais parecem interagir com as partículas de polímero isoladamente ou em pequenos grupos na amostra em que foi adicionada à síntese, enquanto que se encontrava na forma de um grande agregado quando foi apenas misturada ao polímero. A melhora na dispersão, associado à maior área superficial, resulta em melhora na eficiência da transferência da tensão aplicada, aumentando a resistência mecânica. Além disso, o menor valor da T_g para a mistura corrobora a hipótese de que há uma melhora na interação polímero-carga quando a síntese *in situ* é realizada. A melhora da interação leva à diminuição da mobilidade das cadeias, resultando em maior rigidez.

Com relação à MFC, os valores não são tão discrepantes quanto para a CNC. Contudo, as amostras apresentaram comportamentos bastante diferentes. Para a tensão de escoamento, a amostra A10MF_1 apresentou redução de 55% enquanto que a mistura apresentou aumento de 13% no valor em relação ao polímero. Já para o módulo de Young, a síntese apresentou uma redução de cerca de 80% enquanto que a mistura apresentou uma redução de 21% em relação ao

polímero. Apesar do aumento da tensão de escoamento para a mistura, este aumento não é estatisticamente significativo. Entretanto, a redução do valor para a síntese é significativa. Essa redução sugere que a tensão aplicada no material não é efetivamente transferida para a carga mesmo com a melhora na dispersão observada no AFM. Além disso, a redução do módulo de Young é superior ao da tensão de escoamento, o que denota aumento da deformação elástica. Isso sugere que a MFC apesar de não atuar eficientemente como reforço, pode estar atuando como ponto de ancoragem, o que resultaria no retardo da deformação plástica. Da mesma forma, na mistura, apesar do aumento da tensão de escoamento, a redução no módulo de Young indica aumento da deformação elástica em relação ao polímero. Neste caso, também se pode supor que a MFC atue como pontos de ancoragem que influenciam na deformação elástica do material. Considerando os valores da T_g destas amostras, é coerente que a mistura tenha apresentado um maior valor da tensão de escoamento comparativamente à amostra A10MF_1. O maior valor da T_g indica uma menor mobilidade das cadeias, resultando em uma maior tensão necessária para uma mesma elongação.

Figura 5.39: Gráfico de tensão vs. deformação para a condição A10MF_1

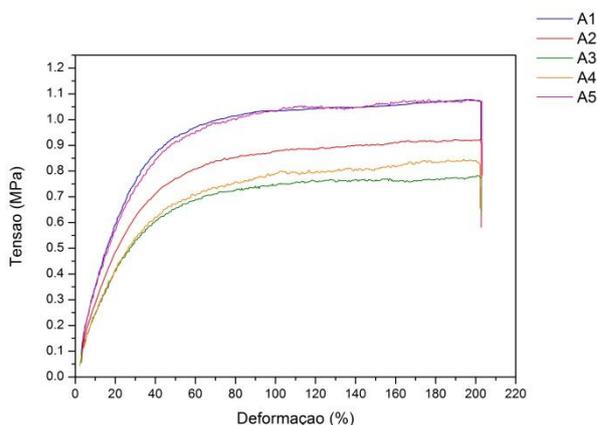


Figura 5.40: Gráfico de tensão vs. deformação para a condição A10NC_1

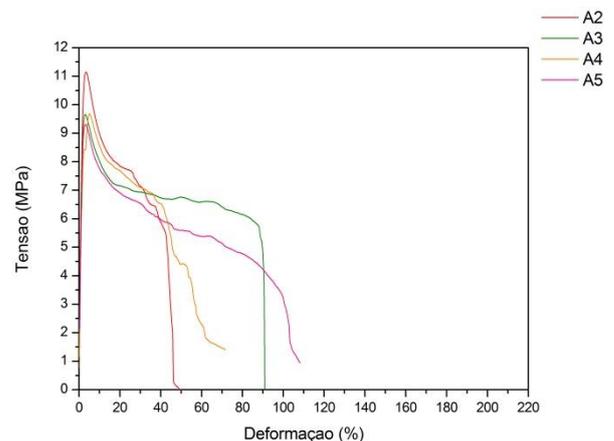


Figura 5.41: Gráfico de tensão vs. deformação a mistura P+MF

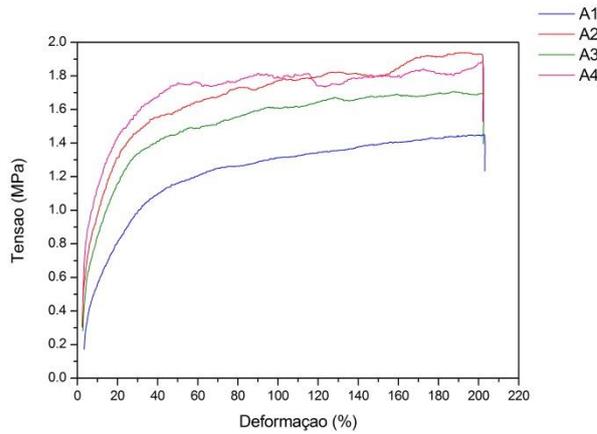


Figura 5.42: Gráfico de tensão vs. deformação para a mistura P+NC

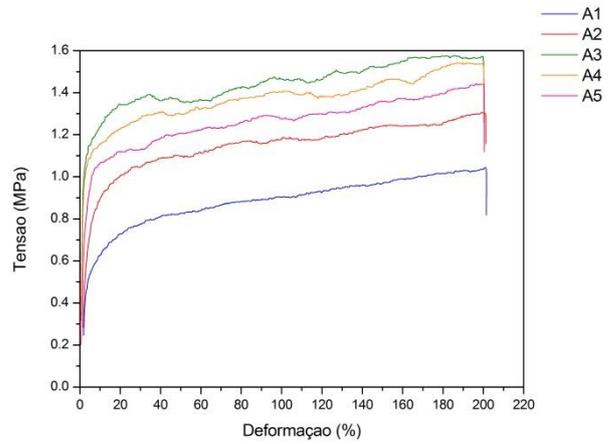


Figura 5.43: Gráfico de tensão vs. deformação para o polímero sem carga (A10)

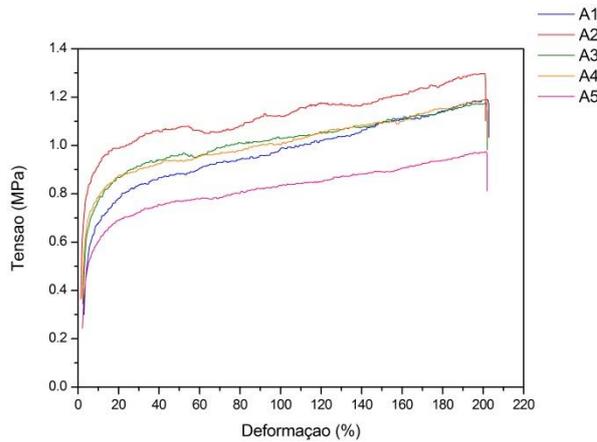


Tabela 5.5: Valores da tensão de escoamento e do módulo de Young das amostras testadas

Amostra	Tensão de escoamento (MPa) ^b	Módulo de Young (MPa) ^a
A10MF_1	0,28 ± 0,06	3,18 ± 0,52
A10NC_1	8,73 ± 1,21	705,5 ± 70,3
P+MF	0,70 ± 0,17	13,40 ± 5,21
P+NC	0,78 ± 0,21	41,43 ± 25,34
A10	0,62 ± 0,09	17,04 ± 6,78

OBS: valor médio e desvio padrão calculados a partir dos dados fornecidos pelo equipamento para cada corpo-de-prova;

a: valor obtido a partir do cálculo da inclinação da curva de tensão-deformação; b: obtida pela interseção de uma reta paralela à região elástica a 0,2%

Em termos de propriedades mecânicas, a adição de CNC tem um efeito significativo no aumento da resistência mecânica do polímero enquanto que a adição de MFC resultou em um aumento da deformação elástica. Além disso, a síntese in

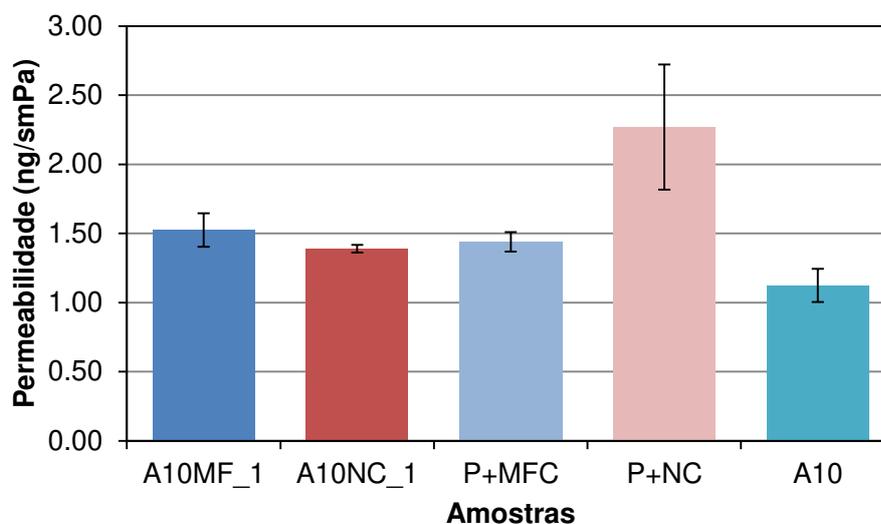
situ, de fato, resultou em uma melhora considerável da resistência mecânica em relação à mistura quando a CNC é utilizada.

5.2.7 Permeabilidade a vapor de água

Para determinadas aplicações, a permeabilidade a gases é uma importante característica que afeta o desempenho do material. Especificamente para o polímero poli(acetato de vinila), aplicações como cola e recobrimentos podem ser afetados pela permeabilidade a vapor de água. Por exemplo, colas de madeira para aplicação externa precisam ter essa propriedade de barreira para garantir o seu desempenho quando em contato com umidade.

No ensaio realizado, é feita a comparação da propriedade de permeabilidade a vapor de água entre o polímero sem carga e os nanocompósitos, sejam obtidos a partir da síntese ou pela mistura mecânica. Os valores obtidos para a permeabilidade média para cada ensaio são apresentados no Apêndice C (**Tabela C.1**). Aplicando um teste de hipótese (teste t) nos valores médios, foi verificado que não há diferença significativa dentro de um nível de significância de 5%.

Contudo, algumas observações podem ser feitas a partir da **Figura 5.44**, que apresenta os valores de permeabilidade média. Primeiramente, mesmo considerando o desvio-padrão, todas as amostras apresentam permeabilidade média superior ao do polímero sem carga (referência). Um maior valor de permeabilidade média denota que há uma maior passagem de vapor de água através do filme, ou seja, a propriedade de barreira é inferior. Além disso, o valor para a amostra P+NC é o maior valor, sendo superior aos demais mesmo considerando o desvio-padrão. Este comportamento pode indicar que este produto tende a permitir uma maior passagem de vapor de água do que os demais.

Figura 5.44: Valores de permeabilidade média para as amostras testadas

Em termos de propriedade de barreira, a adição de nenhuma das cargas resultou em um efeito estatisticamente significativo. Entretanto, a mistura do polímero com a CNC apresentou um valor maior de permeabilidade. É possível que este comportamento esteja relacionado com a má dispersão, associada ao caráter hidrofílico da carga. Regiões com maior concentração de carga estariam mais propensas a terem interação com o vapor de água aumentando localmente a pressão de vapor. Associada à má dispersão, a transferência de massa seria facilitada. Além disso, uma plastificação da matriz pode ocorrer se a interação entre as moléculas de água e a carga ocorrer com formação de ligações de hidrogênio, resultando em uma maior separação entre as cadeias e facilitando a permeação (GHANBARZADEH et al., 2007; ZANIN et al., 2017). Ainda é importante considerar que esta foi a amostra com o menor valor de T_g , abaixo inclusive da temperatura de ensaio. A maior mobilidade das cadeias permitiria uma maior passagem de vapor de água.

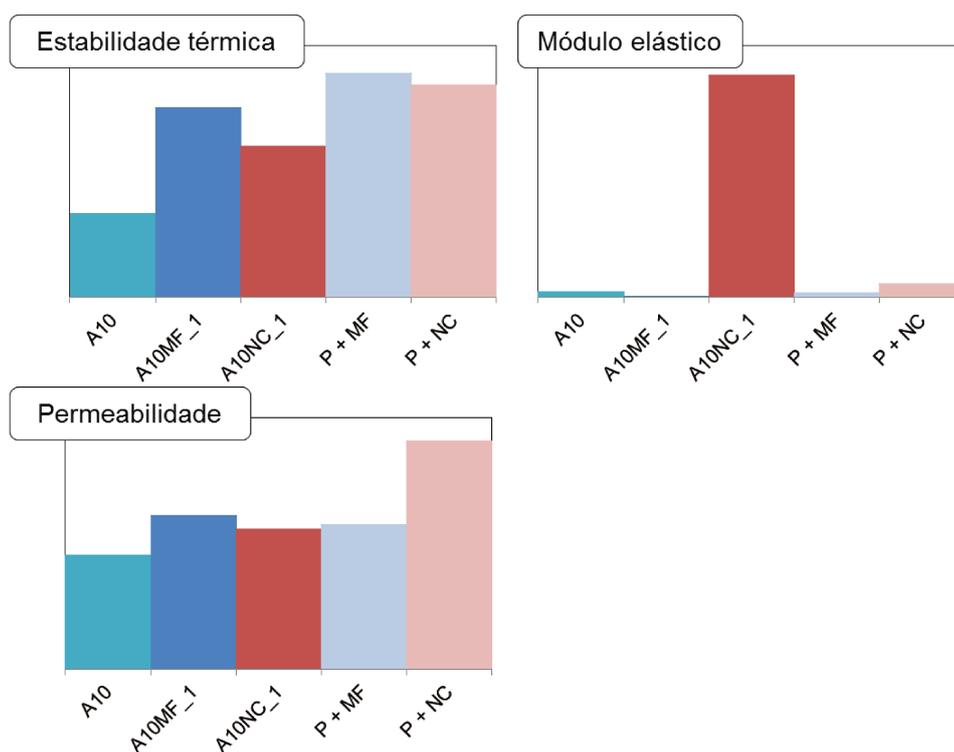
5.2.8 Resumo das propriedades avaliadas

A Figura 5.45 apresenta de forma resumida o comportamento dos nanocompósitos e do polímero sem carga em relação à estabilidade térmica, à rigidez e à permeabilidade a vapor de água.

A adição de carga, independente da sua estrutura ou forma de adição, resultou em aumento da estabilidade térmica em relação ao polímero sem carga. Da

mesma forma, a adição de carga também resultou no aumento da permeabilidade ao vapor de água. Por sua vez, a rigidez do material teve um grande impacto pela adição da nanocarga durante a síntese quando a CNC foi utilizada.

Figura 5.45: Comparação das propriedades térmica, mecânica e de barreira para os nanocompósitos e o polímero sem carga



6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizada a síntese em emulsão do monômero acetato de vinila na presença de nanocelulose com o intuito de se produzir um nanocompósito com boa dispersão sem necessitar realizar pré-tratamento na carga. Foram avaliados os efeitos no processo ao se modificar quatro parâmetros diferentes: concentração de surfactante, conteúdo de água, tipo de nanocelulose e concentração de nanocelulose.

A concentração de surfactante impactou principalmente na estabilidade da dispersão e na conversão de monômero para polímero. O aumento da concentração resultava em aumento da estabilidade e aumento da conversão. Para o conteúdo de água, a redução de até 60% não causou grandes efeitos na estabilidade em relação ao que já havia sido publicado na literatura para o mesmo polímero. Enquanto que o tipo de nanocelulose influenciou tanto a conversão quanto a estabilidade das dispersões. A CNC apresentou maiores conversões com maiores valores de potencial zeta, enquanto a MFC apresentou valores inferiores tanto da conversão quanto do potencial zeta. Por fim, a concentração de nanocelulose também impactou na conversão, ocorrendo a redução da conversão para uma maior concentração. Assim, dentre as condições avaliadas, a formulação que apresentou a melhor estabilidade na forma de dispersão por um maior período foi escolhida para uma caracterização mais detalhada das propriedades.

Em termos de dispersão da carga, a análise de AFM mostrou que as amostras obtidas a partir da síntese apresentam uma melhor dispersão para ambas as celuloses em comparação com suas respectivas misturas.

Em termos de propriedades térmicas, houve um aumento da estabilidade térmica com a adição de carga. Esse aumento é mais expressivo para a mistura mecânica dos componentes do que para as sínteses e é independente do tipo de nanocelulose.

Em termos de propriedades mecânicas, houve um aumento expressivo da resistência do produto sintetizado na presença de CNC e redução para o produto contendo MFC, quando comparados com o polímero sem carga. A adição da CNC resultou em aumento de 1300 e 4000% na tensão de escoamento e no módulo de Young, respectivamente. Comparativamente, as misturas com ambas as celuloses não apresentaram variação significativa em relação ao polímero. A melhora da

resistência com a adição da CNC pode estar relacionada à imobilização da movimentação das cadeias devido à interação com a carga. Devido à grande área superficial, a transferência de tensão é mais eficiente, resultando em uma grande variação mesmo para uma pequena quantidade de carga. No entanto, a adição de MFC durante a síntese resultou no efeito contrário, onde houve a diminuição tanto da tensão de escoamento quanto do módulo de Young, o que indica um aumento na deformação elástica.

Por fim, em termos de propriedade de barreira, não foi verificada uma variação significativa entre polímero e nanocompósitos. Contudo, parece haver uma tendência de permitir a maior passagem de vapor de água com a presença de carga. Esta característica poderia não ser interessante para aplicações como colas ou revestimentos, contudo seria atraente para aplicações farmacêuticas.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

São sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar em maior detalhe os fatores que influenciam a estabilidade das dispersões para tornar possível a síntese do polímero na presença de nanocelulose com conteúdo sólido superior.
- Determinar a massa molar do polímero com e sem carga, e avaliar as implicações dos seus resultados.
- Analisar a viabilidade da produção em maior escala

8 REFERÊNCIAS

- ABITBOL, T. et al. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, p. 76–88, 2016.
- AGBOR, V. B. et al. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. **Biotechnology Advances**, v. 29, n. 6, p. 675–685, 2011.
- AMANN, M.; MINGE, O. Biodegradability of Poly(vinyl acetate) and Related Polymers. In: RIEGER, B. et al. (Eds.). **Synthetic Biodegradable Polymers**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. p. 137–172.
- ARAKI, J. et al. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 142, n. 1, p. 75–82, 1998.
- ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. Composites: Teamwork and Synergy in Materials. In: **The science and engineering of materials**. 6th. ed. [s.l.] Cengage Learning, 2010. p. 923.
- ATIFI, S.; SU, S.; HAMAD, W. Y. Mechanically tunable nanocomposite hydrogels based on functionalized cellulose nanocrystals. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 29, n. 1, p. 95–104, 2014.
- BALLNER, D. et al. Lignocellulose Nanofiber-Reinforced Polystyrene Produced from Composite Microspheres Obtained in Suspension Polymerization Shows Superior Mechanical Performance. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 21, p. 13520–13525, 2016.
- BEN MABROUK, A. et al. Synthesis and characterization of cellulose whiskers/polymer nanocomposite dispersion by mini-emulsion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, n. 1, p. 129–136, 2011.
- BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337–351, 2016.
- BILGI, E. et al. Optimization of bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter xylinus* using carob and haricot bean. **International Journal of Biological**

- Macromolecules**, Special Issue on Biomedical Engineering. v. 90, p. 2–10, 2016.
- CAMARERO ESPINOSA, S. et al. Isolation of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals by Phosphoric Acid Hydrolysis. **Biomacromolecules**, v. 14, n. 4, p. 1223–1230, 2013.
- CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1–39, 2009.
- CAMPBELL, F. C. **Structural Composite Materials**. [s.l.] ASM International, 2010.
- CANELAS, D. A.; DESIMONE, J. M. Polymerizations in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. In: **Metal Complex Catalysts Supercritical Fluid Polymerization Supramolecular Architecture**. Advances in Polymer Science. [s.l.] Springer, Berlin, Heidelberg, 1997. p. 103–140.
- CARVALHO, P. J. **Betões e Argamassas Modificados com Incorporação de PVA**. Dissertação—Azurém, Guimarães, Portugal: Universidade do Minho, 2012.
- CHERN, C. S. **Principles and Applications of Emulsion Polymerization**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- CHERN, C.-S.; POEHLEIN, G. W. Reaction kinetics of vinyl acetate emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 33, n. 6, p. 2117–2136, 5 maio 1987.
- CODE OF FEDERAL REGULATIONS. **Indirect Food Additives: Adhesives and Components of Coatings**Title 21, 1977a. Disponível em: <<https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?CFRPart=175&showFR=1>>. Acesso em: 19 set. 2017
- CODE OF FEDERAL REGULATIONS. **Food Additive Permitted for Direct Addition to Food for Human Consumption**Title 21, 1977b. Disponível em: <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/retrieveECFR?gp=&SID=bea4060e1d832ab77ce44db4e5000645&mc=true&n=sp21.3.172.g&r=SUBPART&ty=HTML#se21.3.172_1615>. Acesso em: 19 set. 2017

- CONTERAS, J. P. et al. **Vinyl acetate from ethylene, acetic acid and oxygen industrial plant simulation**. In: AICHE ANNUAL MEETING. 2008
- COSMOIU, I. et al. Influence of Filler Dispersion on the Mechanical Properties of Nanocomposites. **Materials Today: Proceedings**, 32nd DANUBIA ADRIA SYMPOSIUM on Advanced in Experimental Mechanics. v. 3, n. 4, p. 953–958, 2016.
- CROW©. **Polymer solubility and solubility parameter**. Disponível em: <<http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Polymer%20Solubility.html>>. Acesso em: 13 jul. 2018.
- DALTIN, M. R. A. E D. A Química do Processamento Têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320–330, 1996.
- DASTJERDI, Z.; CRANSTON, E. D.; DUBÉ, M. A. Synthesis of Poly(n-butyl acrylate/methyl methacrylate)/CNC Latex Nanocomposites via In Situ Emulsion Polymerization. **Macromolecular Reaction Engineering**, 2017.
- DASTJERDI, Z.; CRANSTON, E. D.; DUBÉ, M. A. Pressure sensitive adhesive property modification using cellulose nanocrystals. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 81, n. Supplement C, p. 36–42, 2018.
- DEHBARI, N. et al. In situ polymerized hyperbranched polymer reinforced poly(acrylic acid) hydrogels. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 1, n. 10, p. 1995–2004, 2017.
- DUFRESNE, A. Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 29, p. 1–8, 2017.
- EBNESAJJAD, S. **Adhesive Technology Handbook**. 2nd. ed. [s.l.] William Andrew Inc, 2008.
- ELMABROUK, A. B. et al. Preparation of poly(styrene-co-hexylacrylate)/cellulose whiskers nanocomposites via miniemulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 5, p. 2946–2955, 2009.
- ERBIL, Y. H. **Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization With Acrylic Monomers**. [s.l.] CRC Press, 2000.

- FANG, C. et al. The influence of monobutyl itaconate and β -carboxyethyl acrylate on acrylic latex pressure sensitive adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 84, p. 387–393, 2018.
- FAO, F. AND A. O. OF THE U. N. **FAOSTAT**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>>. Acesso em: 15 jan. 2019.
- FAVIER, V. et al. Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 6, n. 5, p. 351–355, 1995.
- GENG, S. et al. Well-dispersed cellulose nanocrystals in hydrophobic polymers by in situ polymerization for synthesizing highly reinforced bio-nanocomposites. **Nanoscale**, v. 10, n. 25, p. 11797–11807, 2018.
- GENG, S.; HAQUE, M. M.-U.; OKSMAN, K. Crosslinked poly(vinyl acetate) (PVAc) reinforced with cellulose nanocrystals (CNC): Structure and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 126, p. 35–42, 2016.
- GEORGE, J.; SABAPATHI, S. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 8, p. 45–54, 2015.
- GHANBARZADEH, B. et al. Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and microstructure properties of zein films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, n. 7, p. 1191–1197, 2007.
- GRÜNEBERGER, F. et al. Fibrillated cellulose in heterophase polymerization of nanoscale poly(methyl methacrylate) spheres. **Colloid and Polymer Science**, v. 294, n. 9, p. 1393–1403, 2016.
- GUERRERO-SANTOS, R.; SALDÍVAR-GUERRA, E.; BONILLA-CRUZ, J. Free Radical Polymerization. In: SALDÍVAR-GUERRA, E.; VIVALDO-LIMA, E. (Eds.). **Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2013. p. 65–83.
- HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

- HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 10–18, 2009.
- HERRERA-ORDÓÑEZ, J.; SALDÍVAR-GUERRA, E.; VIVALDO-LIMA, E. Dispersed-Phase Polymerization Processes. In: SALDÍVAR-GUERRA, E.; VIVALDO-LIMA, E. (Eds.). . **Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2013. p. 295–315.
- HUANG, S. et al. Nanocellulose reinforced P(AAm-co-AAc) hydrogels with improved mechanical properties and biocompatibility. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 112, p. 395–404, 2018.
- IBÁ. **Cenários ibá**. [s.l.] Estatístas da Indústria Brasileira de Árvores, 2018. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/e-mail-marketing/cenarios/cenarios-iba-edic-a-o-54-novembro-2018.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2019.
- KARGARZADEH, H. et al. Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. **Polymer**, v. 132, p. 368–393, 2017.
- KEDZIOR, S. A.; MARWAY, H. S.; CRANSTON, E. D. Tailoring Cellulose Nanocrystal and Surfactant Behavior in Miniemulsion Polymerization. **Macromolecules**, v. 50, n. 7, p. 2645–2655, 2017.
- KIM, J.-H. et al. Review of nanocellulose for sustainable future materials. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology**, v. 2, n. 2, p. 197–213, 2015.
- KRISHNAN, S. et al. Effect of Surfactant Concentration on Particle Nucleation in Emulsion Polymerization of n-Butyl Methacrylate. **Macromolecules**, v. 36, n. 9, p. 3152–3159, 2003.
- LAVOINE, N. et al. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–764, 2012.
- LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

- LIN, N.; HUANG, J.; DUFRESNE, A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review. **Nanoscale**, v. 4, n. 11, p. 3274–3294, 2012.
- LU, G. W.; GAO, P. CHAPTER 3 - Emulsions and Microemulsions for Topical and Transdermal Drug Delivery. In: KULKARNI, V. S. (Ed.). **Handbook of Non-Invasive Drug Delivery Systems**. Personal Care & Cosmetic Technology. Boston: William Andrew Publishing, 2010. p. 59–94.
- MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 12, p. 791–806, 2014.
- MARK, J. E. **Physical Properties of Polymers Handbook**. 2nd. ed. [s.l.] Springer Science+Business Media, LLC, 2007.
- MARTÍNEZ-GUTIÉRREZ, H.; OVANDO-MEDINA, V. M.; PERALTA, R. D. Surfactant Concentration Effects on the Aqueous Phase Polymerization of Vinyl Acetate. **Macromolecular Symposia**, v. 283–284, n. 1, p. 34–44, 2009.
- MARUŠINCOVÁ, H. et al. Polyvinyl alcohol biodegradation under denitrifying conditions. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 84, p. 21–28, 2013.
- MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. v. 40, n. 7, p. 3941–3994, 2011.
- NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Nanocellulose: production, functionalisation and applications**, v. 93, p. 2–25, 2016.
- ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. [s.l.] Wiley, 2004.
- OKSMAN, K. et al. Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. **Special Issue on Biocomposites**, v. 83, p. 2–18, 2016.
- OLIVEIRA, I. R. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas: Princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazenda Arte, 2000.
- OUZAS ALEXANDRA et al. In Situ Semibatch Emulsion Polymerization of 2-Ethyl Hexyl Acrylate/n-Butyl Acrylate/Methyl Methacrylate/Cellulose Nanocrystal

- Nanocomposites for Adhesive Applications. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 0, n. 0, p. 1700068, 2018.
- PENG, Y. et al. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. **Cellulose**, v. 20, n. 5, p. 2379–2392, 2013.
- RAY, D.; SAIN, S. In situ processing of cellulose nanocomposites. **Special Issue on Biocomposites**, v. 83, p. 19–37, abr. 2016.
- SAIN, S. et al. A comparative study of polymethylmethacrylate/cellulose nanocomposites prepared by in situ polymerization and ex situ dispersion techniques. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 32, n. 3, p. 147–159, 2013.
- SHAW, R. **Dynamic Light Scattering Training**. Disponível em: <<http://149.171.168.221/partcat/wp-content/uploads/Malvern-Zetasizer-LS.pdf>>. Acesso em: 7 jan. 2019.
- SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, p. 661–671, 2009.
- SIQUEIRA, G. et al. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 6, p. 1147–1158, 2010.
- SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.
- TANG, J. et al. Dual Responsive Pickering Emulsion Stabilized by Poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] Grafted Cellulose Nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 15, n. 8, p. 3052–3060, 2014.
- TANG, J.; BERRY, R. M.; TAM, K. C. Stimuli-Responsive Cellulose Nanocrystals for Surfactant-Free Oil Harvesting. **Biomacromolecules**, v. 17, n. 5, p. 1748–1756, 2016.
- TOBITA, H. Effect of Small Reaction Locus in Free-Radical Polymerization: Conventional and Reversible-Deactivation Radical Polymerization. **Polymers**, v. 8, n. 4, p. 155, 2016.

- VANDAMME, E. J. et al. Improved production of bacterial cellulose and its application potential. **Polymer Degradation and Stability**, Biodegradable Polymers and Macromolecules. v. 59, n. 1, p. 93–99, 1998.
- XIE, Y. et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 7, p. 806–819, 2010.
- YAN, Y. et al. Microfibrillated Lignocellulose Enables the Suspension-Polymerisation of Unsaturated Polyester Resin for Novel Composite Applications. **Polymers**, v. 8, n. 7, 2016.
- YANG, J. et al. Studies on the properties and formation mechanism of flexible nanocomposite hydrogels from cellulose nanocrystals and poly(acrylic acid). **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 42, p. 22467–22480, 2012.
- YE, B. et al. Degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by UV/chlorine oxidation: Radical roles, influencing factors, and degradation pathway. **Water Research**, v. 124, p. 381–387, 2017.
- YEUM, J. H.; SUN, Q.; DENG, Y. Poly(vinyl acetate)/Silver Nanocomposite Microspheres Prepared by Suspension Polymerization at Low Temperature. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 290, n. 1, p. 78–84, 2005.
- YILDIRIM, N.; SHALER, S. A Study on Thermal and Nanomechanical Performance of Cellulose Nanomaterials (CNs). **Materials**, v. 10, n. 7, p. 718, 2017.
- ZANIN, G. D. et al. Influence of hyaluronic acid on the formation of isolated poly(vinyl acetate) films for oral solid coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 20, 2017.
- ZHOU, C. et al. Application of rod-shaped cellulose nanocrystals in polyacrylamide hydrogels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 353, n. 1, p. 116–123, 2011.

APÊNDICE

A TAMANHO DE PARTÍCULA

Comparação da distribuição do número de partículas pelo tamanho ao longo do tempo para as amostras analisadas por DLS.

Figura A.1: Comparação da distribuição de tamanho com o tempo: A10MF_1

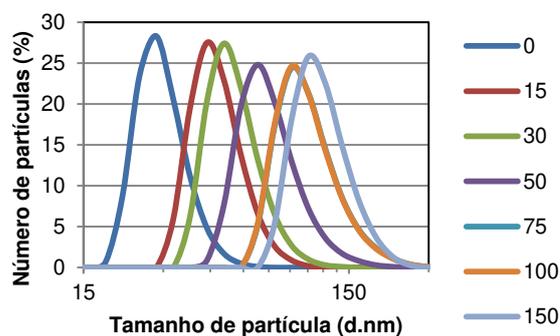


Figura A.2: Comparação da distribuição de tamanho com o tempo: A10NC_1

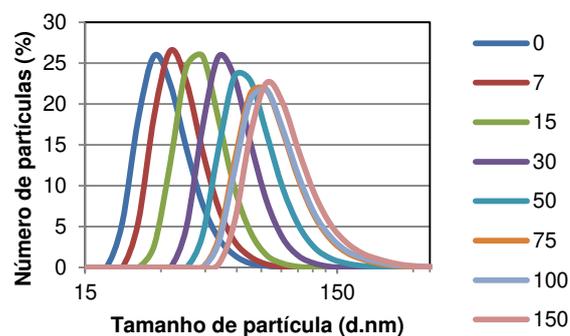


Figura A.3: Comparação da distribuição de tamanho com o tempo: A10MF_10

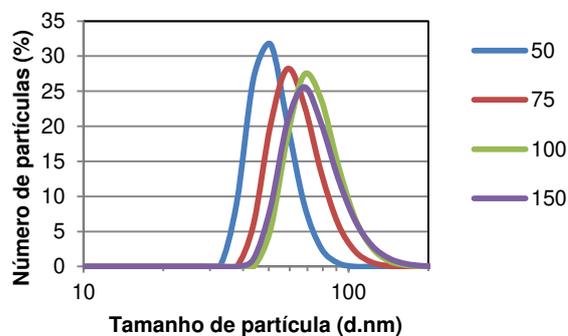


Figura A.4: Comparação da distribuição de tamanho com o tempo: A10NC_10

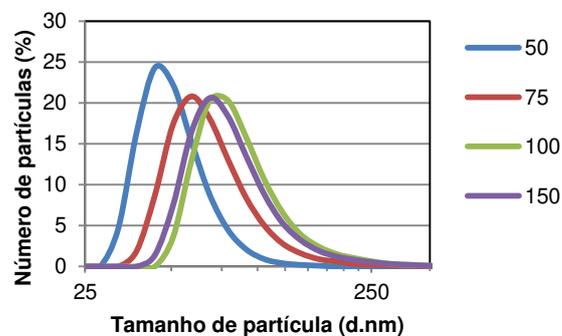


Figura A.5: Comparação da distribuição de tamanho com o tempo: A10

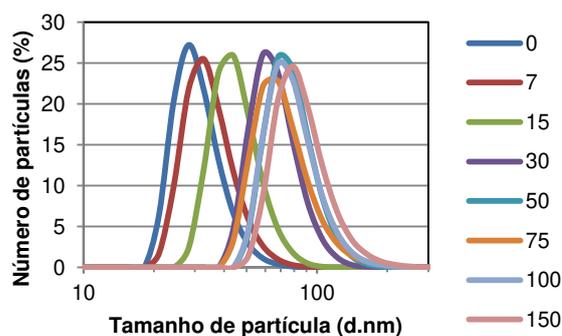


Figura A.6: Comparação da distribuição de tamanho com o tempo: A5MF_1

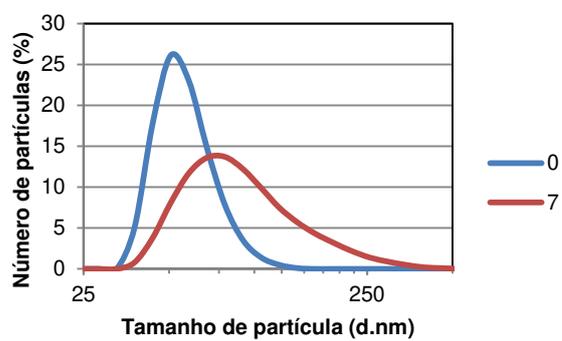
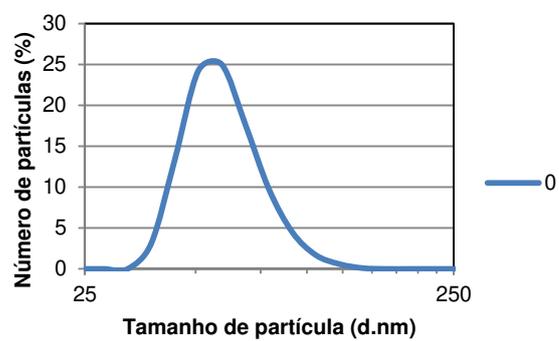


Figura A.7: Comparação da distribuição de tamanho com o tempo: A5NC_1



B ENSAIO MECÂNICO

Dados complementares do ensaio de tração.

Tabela B.1: Dados das dimensões e valores da tensão de escoamento e do módulo elástico para cada corpo-de-prova (CP) analisado

Amostra	CP	Espessura (mm)	Largura (mm)	Tensão de escoamento (MPa)	Módulo elástico (MPa)
A10MF_1	A1	0,16	21,0	0,34	3,77
	A2	0,15	21,0	0,27	3,11
	A3	0,13	20,8	0,23	2,66
	A4	0,12	20,7	0,22	2,70
	A5	0,13	20,5	0,35	3,66
A10NC_1	A2	0,12	20,7	10,32	684,8
	A3	0,12	20,9	8,69	796,9
	A4	0,12	20,4	7,39	627,9
	A5	0,12	21,0	8,51	712,4
A10	A1	0,13	21,0	0,58	11,28
	A2	0,12	20,4	0,72	28,17
	A3	0,14	20,6	0,65	15,59
	A4	0,16	20,4	0,66	17,99
	A5	0,20	20,6	0,48	12,17
P+MF	A1	0,17	20,6	0,50	6,72
	A2	0,13	20,6	0,75	15,53
	A3	0,15	20,2	0,67	12,37
	A4	0,12	21,0	0,90	18,99
P+NC	A1	0,16	20,0	0,50	15,14
	A2	0,13	20,3	0,66	19,97
	A3	0,11	21,0	1,01	73,04
	A4	0,12	20,6	0,98	61,50
	A5	0,13	21,0	0,76	37,49

C PERMEABILIDADE

Especificações do aparato do ensaio de permeabilidade e dados complementares.

Figura C.1: Especificações das dimensões do aparato utilizado para o ensaio de permeabilidade

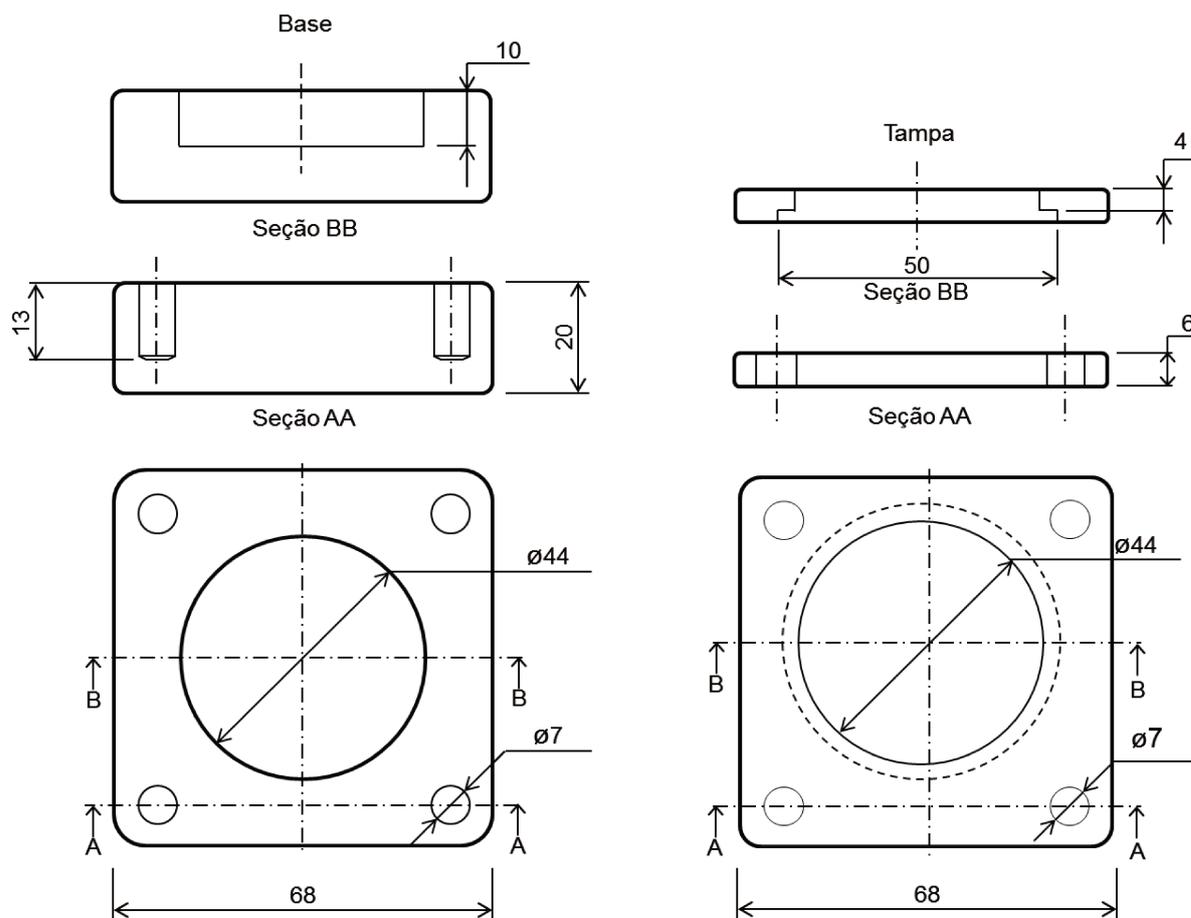


Tabela C.1: Valores da permeabilidade média das amostras ensaiadas

Amostra	1	2	média
A10MF_1	1,44	1,61	$1,53 \pm 0,12$
A10NC_1	1,41	1,37	$1,39 \pm 0,03$
P+MFC	1,39	1,49	$1,44 \pm 0,07$
P+NC	1,95	2,59	$2,27 \pm 0,45$
A10	1,21	1,04	$1,13 \pm 0,12$