



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

HUDSON ALVES SILVÉRIO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS À BASE DE RESINA ACRÍLICA
ODONTOLÓGICA REFORÇADA COM NANOCRISTAIS DE
CELULOSE MODIFICADOS, E NÃO MODIFICADOS,
SUPERFICIALMENTE COM ANIDRIDO MALEICO.**

UBERLÂNDIA MG

2017

HUDSON ALVES SILVÉRIO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS À BASE DE RESINA ACRÍLICA
ODONTOLÓGICA REFORÇADA COM NANOCRISTAIS DE
CELULOSE MODIFICADOS, E NÃO MODIFICADOS,
SUPERFICIALMENTE COM ANIDRIDO MALEICO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Uberlândia, como exigência para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química de Macromoléculas e Coloides.

Orientadora: Prof.^a Dra. Rosana Maria
Nascimento de Assunção

UBERLÂNDIA MG

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S587p
2017

Silvério, Hudson Alves, 1986-

Produção e caracterização de nanocompósitos poliméricos à base de resina acrílica odontológica reforçada com nanocristais de celulose modificados, e não modificados, superficialmente com anidrido maleico / Hudson Alves Silvério. - 2017.

137 f. : il.

Orientadora: Rosana Maria Nascimento de Assunção.

Coorientador: Daniel Pasquini.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2017.29>

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Resinas acrílicas dentárias - Teses. 3. Nanocristais de celulose - Teses. 4. Anidrido maleico - Teses. I. Assunção, Rosana Maria Nascimento de. II. Pasquini, Daniel. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54



**Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 71/PPQUI.**

DATA: 28/11/2017

DISCENTE: Hudson Alves Silvério

MATRÍCULA: 11313QMI007

TÍTULO DO TRABALHO: Produção e caracterização de nanocompósitos poliméricos à base de resina acrílica odontológica reforçada com nanocristais de celulose modificados, e não modificados, superficialmente com anidrido maleico.

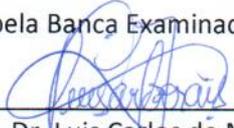
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

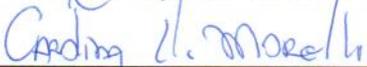
LINHA DE PESQUISA: Físicoquímica de macromoléculas e colóides.

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Cooperação MCTI-CNPq/DST (Índia) – Processo: 401051/2013-7 – Studies on cellulose nanocrystals and their applications in nanocomposites with varying technological applications.

Às quinze horas do dia vinte e oito de novembro do ano dois mil e dezessete, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Luis Carlos de Moraes, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Carolina Lipparelli Morelli, Universidade Federal de Itajubá, Reinaldo Ruggiero e Vivian Consuelo Reolon Schmidt, da Universidade Federal de Uberlândia e Rosana Maria Nascimento de Assunção, orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Regulamentar nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidata(o). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido.

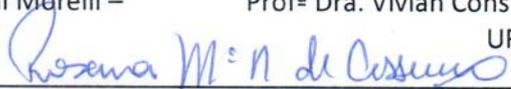
Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 18 horas e 09 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Luis Carlos de Moraes – UFTM


Profª Dra. Carolina Lipparelli Morelli –
UNIFEI


Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero – UFU


Profª Dra. Vivian Consuelo Reolon Schmidt –
UFU


Professor(a) Orientador(a): Rosana Maria Nascimento de Assunção – IQUFU

Dedico essa TESE aos meus pais ONEI e ELMA, à minha irmã ANDRESSA e à minha esposa MARA, pelas várias vezes que estas pessoas renunciaram de seus objetivos em favor dos meus, suportaram meu mau humor e por sempre acreditarem em mim. Sem o amor, o incentivo e o amparo incondicional de vocês nada disso seria possível! Obrigado, amo muito vocês.

AGRADECIMENTOS

- À Deus, por todos os obstáculos superados nessa conquista.
- Aos Professores Dra Rosana Maria Nascimento de Assunção e Dr. Daniel Pasquini pela oportunidade de desenvolver este projeto em seu grupo de pesquisa, confiança em mim depositada, orientação, paciência, dedicação, empenho, respeito e amizade ao longo destes 4 anos.
- Aos meus pais (Onei e Elma), por todos estes anos de dedicação, pelo amor e educação, que tanto contribuíram para a formação de meu caráter.
- À minha maravilhosa esposa Mara e a minha irmã Andressa, pela ajuda, carinho e compreensão.
- Em especial aos meus amigos Wilson e Ingrid, pela amizade, companheirismo e pelos trabalhos que realizamos em conjunto.
- À todos os colegas de laboratório, pelo convívio, paciência, boa vontade e todo apoio que me foi concedido.
- Aos Professores Dr. Guimes Rodrigues Filho e Dra. Harumi Otaguro, pela disponibilização da infraestrutura e apoio dado.
- Aos Professores Doutores Vivian Consuelo Reolon Schmidt, Reinaldo Ruggiero, Carolina Lipparelli Morelli e Luís Carlos de Moraes pelas ilustres participações na banca examinadora.
- À Profa. Dra. Ana Carolina Pero da UNESP-Araraquara (SP) que nos auxiliou em toda a parte da preparação dos nanocompósitos e também realizou os testes mecânicos na própria infraestrutura da UNESP.
- Aos demais docentes do IQUFU, que ao longo do período de pós-graduação tanto contribuíram para a minha formação.
- Aos técnicos Roni Marcos e Mayta Peixoto, pelo companheirismo e prestatividade.
- Ao IQUFU, pelo uso de sua estrutura.
- À CAPES pelos 10 meses de bolsa de doutorado concedidos a mim.
- À FAPEMIG, ao CNPq e à FINEP pelo apoio financeiro.
- E a todos que de alguma forma contribuíram para concretização deste trabalho.

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância.”

(John F. Kennedy)

PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS

Alguns estudos da mesma linha de pesquisa deste trabalho e pesquisas adicionais desenvolvidas durante o período do meu doutorado (2013-2017) estão disponíveis como publicações científicas nos seguintes formatos:

[1] Flauzino Neto, W. P., Mariano, M., da Silva, I. S. V., **Silvério, H. A.**, Putaux, J-L., Otaguro, H., Pasquini, D., & Dufresne, A. (2016). Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with high aspect ratio cellulose nanocrystals isolated from soy hulls. *Carbohydrate Polymers*, 153, 143-152.

[2] da Silva, I. S. V.; Flauzino Neto, W. P., **Silvério, H. A.**, Pasquini, D., Andrade, M. Z., & Otaguro, H. (2015). Mechanical, thermal and barrier properties of pectin/cellulose nanocrystal nanocomposite films and their effect on the storability of strawberries. (*Fragaria ananassa*). *Polymer Advanced Technologies*. doi: 10.1002/pat.3734

[3] Henrique, M. A., Flauzino Neto, W. P., **Silvério, H. A.**, Martins, D. F., Gurgel, L. V. A., Barud, H. da S., de Moraes, L. C., & Pasquini, D. (2015). Kinetic study of the thermal decomposition of cellulose nanocrystals with different polymorphs, cellulose I and II, extracted from different sources and using different types of acids. *Industrial Crops and Products*, 76, 128-140.

[4] **Silvério, H. A.**, Flauzino Neto, W. P., Silva I. S. V., Rosa, J. R., Assunção, R. M. N., Barud, H. S., Ribeiro, S. J. L., & Pasquini, D. (2014). Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of Methylcellulose/Cellulose Nanocrystals Nanocomposites. *Polímeros*, 24, 683-688.

RESUMO

Resinas constituídas basicamente por polímeros metacrilatos são amplamente utilizadas na confecção de próteses odontológicas. Nanocristais de celulose (NC), devido à suas propriedades intrínsecas tais como rigidez e elevada área superficial, têm sido empregados como agente de reforço em diversas matrizes poliméricas. Porém, os NC são hidrofílicos, o que dificulta a sua aplicação em matrizes não hidrofílicas ou pouco hidrofílicas. Assim, faz-se necessário modificações químicas através da substituição dos grupamentos hidroxilas na superfície dos NC por outros grupamentos que podem auxiliar na dispersão e compatibilização dos NC com essas matrizes. Neste trabalho NC foram extraídos de polpa Kraft (*Eucalyptus urograndis*) por hidrólise ácida em três tempos distintos de reação (25, 55 e 85 min) para a escolha do melhor elemento de reforço para uma resina acrílica odontológica comercial (RESINA PEMA), que é basicamente um copolímero formado pela polimerização das unidades monoméricas de metacrilato de etila e metacrilato de isobutila. Os resultados revelaram que os NC extraídos com o tempo de 55 minutos (NC₅₅) apresentaram maior razão de aspecto e índice de cristalinidade e por isso foram selecionados como melhor agente de reforço. Na tentativa de melhorar a dispersão dos NC₅₅ na matriz polimérica em estudo, modificações químicas foram realizadas na superfície dos NC₅₅ utilizando 10 e 100 mg de anidrido maleico (AM) resultando em NC_{mod1} e NC_{mod2} respectivamente. A comprovação das modificações realizadas foram avaliadas nos espectros de FTIR através de uma nova banda centrada por volta de 1730 cm⁻¹ atribuída aos estiramentos das vibrações dos grupos carbonila C=O de ácidos e/ou ésteres. Os efeitos provocados pelas modificações foram analisados através da morfologia, cristalinidade, estabilidade térmica e grau de polimerização dos NC produzidos. Foram produzidos nanocompósitos de duas formas, por incorporação dos NC no meio reacional durante a polimerização da RESINA PEMA (*in situ*) e por incorporação e mistura dos NC na matriz polimérica polimerizada e dissolvida (*ex situ*), em que os nanocompósitos em geral apresentaram desempenho mecânico superior em relação à RESINA PEMA. Os nanocompósitos, produzidos pelo método *in situ* com 1,0 % m/m das nanopartículas modificadas quimicamente reforçaram a matriz mais eficazmente tanto na análise de resistência à flexão (Fs), quase 50% superior à matriz, quanto na análise dinâmico termo mecânica (DMTA), 42% superior à matriz. Os nanocompósitos produzidos na mesma porcentagem de 1,0 % m/m de NC₅₅ e NC_{mod1}, pelo método *ex situ*

tiveram melhor desempenho na análise de DMTA, 47 e 53% superior à matriz polimérica, do que os correspondentes nanocompósitos produzidos através do método *in situ*. A incorporação de NC quimicamente modificados ou não modificados, através da metodologia da polimerização *in situ*, na RESINA PEMA forneceu reforços mecânicos visíveis, principalmente quando foi utilizado reforço modificado que possui a capacidade de se ligar quimicamente à matriz através da instauração do grupo modificador adicionado em sua superfície. O método de incorporação *ex situ* provou ser superior na análise de DMTA devido à boa dispersão e adesão dos NC na matriz e também ao fato de que neste método de produção de nanocompósitos os NC não estão no meio reacional da polimerização da matriz e por isso não interferem e não limitam este processo, não alterando então a massa molar da matriz. O presente trabalho mostrou que a incorporação de NC de celulose pode representar uma alternativa para maximizar as propriedades mecânicas das resinas acrílicas.

Palavras-chave: Resina acrílica odontológica, agente de reforço, nanocristais de celulose, anidrido maleico, modificação química de superfície e nanocompósitos.

ABSTRACT

Resins constituted, basically, by methacrylate polymers are widely used in the manufacture of dental prostheses. Cellulose nanocrystals (CN), due to their intrinsic properties such as stiffness and high surface area, have been used as reinforcing agent in several polymer matrices. However, CNs are hydrophilic, which makes it difficult to apply them to non-hydrophilic or low hydrophilic matrices. Thus, chemical modifications are necessary through the substitution of hydroxyl groups on the surface of the CN by other groups that can help in the dispersion and compatibilization of CN with these matrices. In this work CN were extracted from Kraft pulp (*Eucalyptus urograndis*) by acid hydrolysis in three different reaction times to choose the best reinforcement element for a commercial dental acrylic resin (PEMA RESIN). The results showed that CN extracted with the time of 55 minutes (NC₅₅) presented higher aspect ratio and crystallinity index and, therefore, were selected as best reinforcing agent. In an attempt to improve the dispersion of these nanoparticles in the polymer matrix under study, chemical modifications were performed on the surface of NC₅₅, using 20 and 100 mg of maleic anhydride (MA) for each gram of cellulosic material, resulting in the nanoparticles NC_{mod1} and NC_{mod2} respectively. The proof of the modifications performed were evaluated in the FTIR spectra through a new band centered around 1730 cm⁻¹ attributed to the stretches of the vibrations of the C = O carbonyl groups of acids and / or esters. The effects caused by the modifications were analyzed by the morphology, crystallinity, thermal stability and degree of polymerization of the produced nanoparticles. Nanocomposites were produced by *in situ* incorporation of NC in the reaction medium during the polymerization of PEMA RESIN (*in situ* method) and by incorporation of NC in the polymer matrix after polymerization (*ex situ* method), in which the nanocomposites in general presented superior mechanical performance over PEMA RESIN. The nanocomposites, produced by *in situ* polymerization with 1.0 % w/w of the chemically modified nanoparticles, reinforced the matrix more effectively in both flexural analysis (Fs), 50% higher than the matrix, as in the dynamic mechanical thermo analysis (DMTA), 42% greater than the matrix. The nanocomposites produced in the same percentage of NC₅₅ and NC_{mod1}, by *ex situ* method had better performance in DMTA analysis, 47 and 53% higher than the polymer matrix, than the corresponding nanocomposites produced by *in situ* polymerization. The incorporation of chemically

modified or unmodified CN through the *in situ* polymerization methodology in PEMA RESIN provided visible mechanical reinforcements, especially when modified reinforcement was used that has the ability to chemically bond to the matrix through the unsaturation of the modifying group added on its surface. The method of *ex situ* incorporation proved to be superior in the DMTA analysis due to the good dispersion and adhesion of the nanocrystals in the matrix and also to the fact that in this method of production of nanocomposites the CN are not in the reaction medium of the matrix polymerization and so they do not interfere and do not limit this process, thus not altering the molar mass of the matrix. The present study showed that the incorporation of CN may represent an alternative to maximize the mechanical properties of acrylic resins.

Keywords: Dental acrylic resin, reinforcing agent, cellulose nanocrystals, maleic anhydride, surface chemical modification and nanocomposites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Representação da estrutura da Celulose.....	26
Figura 2- Imagens de microscopia de transmissão eletrônica obtidas para NC preparados a partir de diferentes fontes de celulose: (a) celulose microcristalina, (b) tunicatos, (c) algodão e (d) ramie.	28
Figura 3- Representação esquemática da hidrólise ácida das regiões amorfas (mais acessíveis ao ataque ácido) do que as regiões cristalinas.....	29
Figura 4- Representação da inserção dos grupos sulfônicos (-SO ₃ H) durante a reação de hidrólise.....	30
Figura 5- Representação das modificações químicas superficiais dos NC (a) com ácido sulfúrico, (b) com cloretos de ácidos carboxílicos, (c) com anidridos de ácido, (d) com epóxidos, (e) com isocianatos, (f) oxidação do hipoclorito mediada por 2,2,6,6-tetrametil, g) com cloretos de acila e h) com cloro silanos.....	36
Figura 6- Representação da estrutura química do anidrido maleico (a), do ácido fumárico (b) e do ácido maleico (c).....	39
Figura 7- Esquema dos possíveis produtos formados durante a reação de modificação da superfície dos NC com anidrido maleico.	40
Figura 8- Representação da modificação química superficial dos NC com anidrido maleico para aplicação como adsorventes para corantes catiônicos.....	41
Figura 9- Representação dos tipos de copolímeros.	45
Figura 10- Fotografia da resina comercial utilizada de base acrílica.	45
Figura 11- Representação das unidades monoméricas metacrilato de etila (EMA) (a) e monômero metacrilato de isobutila (IMA) (b) da RESINA PEMA.....	46
Figura 12- Fotografia da Polpa Kraft na forma de folhas (a) e após a dispersão das fibras (b).	49
Figura 13-Representação de um NC ₅₅ (a) e de uma unidade de celobiose (b).....	54
Figura 14-Fotografia do banho termostatzado (a) com um viscosímetro Cannon-Fenske (b).	57
Figura 15- Representação de uma curva genérica obtida em uma titulação condutimétrica.	60
Figura 16- Fotografia do aparato experimental utilizado para a realização das titulações condutimétricas.	61

Figura 17- Ilustração dos ângulos de contato formados pelo método da gota séssil.....	62
Figura 18- (a) Idealização de um nanocompósito formado por NC não modificados e uma matriz de baixa polaridade. (b) Representação simplificada da produção de um nanocompósito de NC modificados ligados covalentemente às cadeias poliméricas da matriz. (c) Esquema proposto para a reação de um dos monômeros da RESINA PEMA (EMA) com os NC previamente modificados com AM.	63
Figura 19- Fotografia do molde aberto mostrando conjunto silicóna/padrão metálico incluído individualmente.....	67
Figura 21- Fotografia da termo-polimerizadora automática utilizada para a polimerização da resina acrílica.....	69
Figura 22-Acabamento realizado na máquina politriz (AROPOL 2V) com o auxílio de matrizes metálicas para a RESINA PEMA incolor, possibilitando desgaste em espessura (a), largura do corpo de prova (b), comprimento do corpo de prova (c) e corpo de prova após o acabamento (d).....	70
Figura 23- Fotografia da Máquina de Ensaio Mecânico EMIC DL 2000.....	71
Figura 24- Representação da aplicação da carga sob o corpo de prova utilizado do ensaio de Resistência à Flexão.	72
Figura 25- Fotografia do moinho de facas utilizado (a) e aspecto visual dos nanocompósitos produzidos após o processo de moagem.	73
Figura 26- Esquema da preparação dos corpos de prova utilizados nas análise de resistência a flexão e DMTA.....	75
Figura 27- Suspensões coloidais dos NC resultantes. NC ₂₅ (a), NC ₅₅ (b) e NC ₈₅ (c). ...	78
Figura 28- Micrografias de AFM para os NC extraídos em função dos distintos tempos de reação, NC ₂₅ (a), NC ₅₅ (b), NC ₈₅ (c) e micrografias de topografia da mica contendo uma amostra dos NC ₅₅ e da mica livre (d).	79
Figura 29- Histogramas de distribuição dos comprimentos das amostras NC ₂₅ , NC ₅₅ e NC ₈₅	80
Figura 30-Histogramas de distribuição dos diâmetros das amostras NC ₂₅ , NC ₅₅ e NC ₈₅	81
Figura 31-Histogramas de distribuição das razões de aspetos das amostras NC ₂₅ , NC ₅₅ e NC ₈₅	82
Figura 32- Difrátogramas de DRX da PK e dos NC ₂₅ , NC ₅₅ e NC ₈₅	85

Figura 33- Fotografia das suspensões aquosas de NC ₅₅ (a) e NC _{mod1} (b) (5×10^{-3} g mL ⁻¹) observadas entre dois filtros polarizadores, mostrando a formação dos domínios birrefringentes.	88
Figura 34- Espectros de FTIR das amostras de NC ₅₅ , NC _{mod1} , NC _{mod2} e AM.....	88
Figura 35- Histogramas de distribuição dos comprimentos das amostras NC _{mod1} e NC _{mod2}	92
Figura 36- Histogramas de distribuição dos diâmetros das amostras NC _{mod1} e NC _{mod2} .	93
Figura 37- Histogramas de distribuição das razões de aspecto das amostras NC _{mod1} e NC _{mod2}	94
Figura 38- Micrografias de AFM para os NC _{mod1} e NC _{mod2}	95
Figura 39- Curvas de TGA para PK, NC ₅₅ , NC _{mod1} e NC _{mod2}	96
Figura 41- Difractogramas de DRX comparativos para as amostras de NC ₅₅ , NC _{mod1} e NC _{mod2}	101
Figura 42- Gráficos dos ângulos de contato médios das amostras NC ₅₅ , NC _{mod1} e NC _{mod2} em função do tempo.	103
Figura 43- Curvas de TGA dos nanocompósitos de RESINA PEMA 0,5 % NC ₅₅ e RESINA PEMA 1,0 % NC ₅₅ (<i>in situ</i>) (a) e RESINA PEMA 0,5 % NC _{mod1} e RESINA PEMA 1,0 % NC _{mod1} (<i>in situ</i>) (b).....	105
Figura 44- Curvas de F _s dos diferentes nanocompósitos da RESINA PEMA reforçados com distintas percentagens tanto de NC ₅₅ (a) quanto de NC _{mod1} (b).	108
Figura 45- Dados DMTA obtidos para os nanocompósitos de RESINA PEMA com 1% de NC ₅₅ e NC _{mod1} . Módulo de armazenamento (E') (a), zoom do gráfico de E' entre 20 e 40 °C (a') e tan δ em função da temperatura (b).	112
Figura 46- Curvas de TGA dos nanocompósitos de RESINA PEMA 1,0 % NC ₅₅ e RESINA PEMA 1,0% NC _{mod1} <i>in situ</i> (a) e dos nanocompósitos de RESINA PEMA 1,0 % NC ₅₅ e RESINA PEMA 1,0 % NC _{mod1} <i>ex situ</i> (b).	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características geométricas de nanoestruturas obtidas de várias fontes de celulose a partir de diferentes condições de hidrólise com ácido sulfúrico: comprimento (L), diâmetro (D), e razão de aspecto (L/D).	31
Tabela 2- Valores de resistência à tração e módulo de Young de algumas cargas utilizadas como reforço de matrizes poliméricas.	34
Tabela 3- Formulações dos nanocompósitos produzidos.	64
Tabela 4- Valores de comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) das nanopartículas de NC ₂₅ , NC ₅₅ e NC ₈₅ .	83
Tabela 5- Valores do teor de enxofre, GP e distribuições de tamanhos das nanopartículas não modificadas na forma de NC ₅₅ , bem como das superficialmente modificadas na forma de NC _{mod 1} e NC _{mod 2} .	90
Tabela 6- Valores de temperatura de degradação inicial ($T_{on\ set}$) das amostras de PK, NC ₅₅ , NC _{mod1} e NC _{mod2} .	97
Tabela 7- Valores dos ângulos de contato médios iniciais para as amostras de NC ₅₅ , NC _{mod1} e NC _{mod2} .	103
Tabela 8- Valores de F_S (MPa) dos nanocompósitos produzidos com NC ₅₅ e com NC _{mod1} , bem como os valores de espessura dos mesmos.	107
Tabela 9- Principal temperatura de relaxação (T_g), temperatura do processo de relaxação secundário (T_β), Módulo de armazenamento (E') estimados à 36,5 °C para os filmes de RESINA PEMA e para os filmes nanocompósitos produzidos pelo método da polimerização in situ e pelo método da incorporação ex situ das nanopartículas.	113
Tabela 10- Viscosidades intrínsecas [η_{int}] dos nanocompósitos, produzidos via polimerização in situ e via incorporação ex situ, de RESINA PEMA com as nanopartículas NC ₅₅ e NC _{mod1} em 1,0% m/m.	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A: corresponde à área do pico

A_a : área sob o halo amorfo

A_c : área sob os picos cristalinos

AFM: microscopia de força atômica

AM: anidrido maleico

b : largura da amostra em mm (~ 10 mm)

C: concentração

D: diâmetro das nanopartículas

DRX: difração de raios-X

DSC: calorimetria exploratória diferencial

EMA: metacrilato de etila

F : carga máxima em N aplicada sobre a amostra

F_s : resistência à flexão

FTIR: espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier

GP: grau de polimerização

h : espessura da amostra em

IC: índice de cristalinidade

IMA: iso-butil metacrilato

K corrigido: constante corrigida

K lido: constante lida durante a titulação

L/D: razão de aspecto

L: comprimento das nanopartículas

l : distância entre as garras em milímetros fixa em 50 mm

m : massa da amostra

m_u : fator de forma

NC: nanocristais de celulose

NC₂₅: nanocristais de celulose extraídos com o tempo de reação de vinte e cinco minutos

NC₅₅: nanocristais de celulose extraídos com o tempo de reação de oitenta e cinco minutos

NC₈₅: nanocristais de celulose extraídos com o tempo de reação de vinte e cinco minutos

NC_{mod1}: nanocristais de celulose modificados superficialmente com 10 mg de anidrido maleico empregando o tratamento 1

NC_{mod2}: nanocristais de celulose modificados superficialmente com 100 mg de anidrido maleico empregando o tratamento 2

PEMA: poli metacrilato de etila

PHEMA: poli metacrilato de 2-hidroxieta

PK: polpa Kraft

PLA: poli ácido láctico

PMMA: poli metacrilato de metila

PVA: álcool poli vinílico

RESINA PEMA 0,5% NC₅₅ (*in situ*): nanocompósito de RESINA PEMA incorporados com 0,5% m/m de NC₅₅ no meio reacional durante a polimerização *in situ*.

RESINA PEMA 0,5% NC_{mod1} (*in situ*): nanocompósito de RESINA PEMA incorporados com 0,5% m/m NC_{mod1} no meio reacional durante a polimerização *in situ*.

RESINA PEMA 1,0% NC₅₅ (*in situ*): nanocompósito de RESINA PEMA incorporados com 1,0% m/m de NC₅₅ no meio reacional durante a polimerização *in situ*.

RESINA PEMA 1,0% NC_{mod1} (*in situ*): nanocompósito de RESINA PEMA incorporados com 1,0% m/m de NC_{mod1} no meio reacional durante a polimerização *in situ*.

RESINA PEMA 1,0% NC₅₅ (*ex situ*): nanocompósito de RESINA PEMA incorporados com 1,0% m/m de NC₅₅ através da mistura dos mesmos na matriz polimérica polimerizada e dissolvida.

RESINA PEMA 1,0% NC_{mod1} (*ex situ*): nanocompósito de RESINA PEMA incorporados com 1,0% de m/m NC_{mod1} através da mistura dos mesmos na matriz polimérica polimerizada e dissolvida.

RESINA PEMA: resina acrílica soft confort dura

TEMPO: 2,2,6,6- tetrametilpiperidina-1-oxil

T_g: temperatura de transição vítrea

TGA: análise termogravimétrica

T_m: temperatura de fusão

T_{on set}: temperatura de degradação determinada pelo método das tangentes

V lido: volume gasto de titulante durante a titulação

Vbranco: volume gasto na titulação do branco

Vtotal: volume total

w: largura meia altura dos halos e picos

x: valor do ângulo de 2θ

x_c: valor do centro dos picos e do halo

y: intensidade do espalhamento

y₀: intensidade do espalhamento na linha de base (cujo y_0 é igual a zero)

η: viscosidade

η_{int}: viscosidade intrínseca

η_{rel}: viscosidade relativa

η_{sp}: viscosidade específica

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO.....	23
2.0 REVISÃO DA LITERATURA	26
2.1 Celulose.....	26
2.2 Nanocristais de celulose.....	27
2.3 Nanocompósitos	32
2.4 Modificações químicas de nanocristais de Celulose.....	35
<i>2.4.1 Modificações químicas com anidrido maleico</i>	<i>39</i>
2.5 Resinas acrílicas	42
<i>2.5.1 RESINA PEMA</i>	<i>44</i>
3.0 OBJETIVOS	48
4.0 PARTE EXPERIMENTAL.....	49
4.1 Materiais.....	49
4.2 Obtenção dos nanocristais de celulose	49
4.3 Análise gravimétrica.....	50
4.4. Microscopia de força atômica (AFM)	50
4.5. Difração de raios-X (DRX)	51
4.6 Modificação química da superfície dos nanocristais de celulose com anidrido maleico	52
<i>4.6.1. Trocas de solventes</i>	<i>53</i>
<i>4.6.2 Modificação química superficial dos NC com anidrido maleico</i>	<i>53</i>
4.7. Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)	55
4.8. Determinação do grau de polimerização (GP) por viscosimetria.....	56
4.9 Análise elementar.....	58

A análise elementar foi realizada para determinar o teor de enxofre percentual total, antes e após a extração dos nanocristais utilizando um analisador elementar Analyzer

2400-CHNS/O da Perkin Elmer. As massas empregadas foram entre 1 e 2 mg (com aproximação de 0,001 mg).....	58
4.10. Análise termogravimétrica (TGA)	58
4.11 Titulação condutimétrica	58
4.12 Ângulo de contato em água	61
4.13 Procedimentos para a polimerização da RESINA PEMA com os NC modificados e não-modificados	62
<i>4.13.1 Obtenção das amostras para análise de resistência mecânica</i>	66
<i>4.13.2 Preparo e inclusão do conjunto silicona/molde metálico em molde de gesso pedra</i>	66
<i>4.13.3 Incorporação dos NC₅₅ e dos NC_{mod1} à resina acrílica e prensagem</i>	67
<i>4.13.4 Polimerização</i>	68
<i>4.13.5 Desinclusão e acabamento</i>	69
4.14 Resistência à flexão (Fs)	70
4.15 Moagem dos nanocompósitos utilizando moinho de facas	73
4.16 Preparação das amostras para análise termo dinâmica mecânica (DMTA)	73
4.16a Preparação dos filmes nanocompósitos para DMTA	74
4.16b Análise termo mecânica dinâmica (DMTA)	75
4.17 Avaliação da viscosidade intrínseca dos nanocompósitos produzidos via polimerização <i>in situ</i> bem como dos produzidos via incorporação física <i>ex situ</i>	76
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1- Caracterização da morfologia e índice de cristalinidade dos nanocristais de celulose por AFM e DRX	77
5.2- Avaliação da modificação química superficial do NC₅₅ empregando anidrido maleico (AM) como agente modificador	86
<i>5.2.1 Avaliação da modificação química superficial das nanopartículas utilizando Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier</i>	87

5.2.2 <i>Grau de Polimerização (GP) determinado por viscosimetria e análise morfológica das nanopartículas superficialmente modificadas e teor de enxofre percentual</i>	89
5.2.3 <i>Avaliação da estabilidade térmica das nanopartículas modificadas e das nanopartículas não modificadas quimicamente, utilizando TGA</i>	95
5.2.4 <i>Avaliação dos grupos carboxílicos introduzidos nas nanopartículas superficialmente modificadas na forma de NC_{mod1} em relação as nanopartículas não modificadas na forma de NC₅₅</i>	99
5.2.5 <i>Avaliação da cristalinidade dos nanocristais modificados e não modificados quimicamente utilizando DRX</i>	101
5.2.6 <i>Avaliação da hidrofobicidade dos nanocristais originais e quimicamente modificados através das medidas de ângulo de contato em água</i>	102
5.3. Caracterização dos nanocompósitos de RESINA PEMA produzidos pela incorporação dos NC não modificados na forma de (NC₅₅) e modificados na forma de (NC_{mod1})	104
5.3.1 <i>Análise Termogravimétrica (TGA) dos nanocompósitos de RESINA PEMA produzidos pela incorporação dos NC não modificados na forma de (NC₅₅) e modificados na forma de (NC_{mod1}) pelo método da polimerização in situ</i>	105
5.3.2 <i>Caracterização das propriedades mecânicas (Fs) dos nanocompósitos de RESINA PEMA produzidos pela incorporação dos NC não modificados na forma de (NC₅₅) e modificados na forma de (NC_{mod1}) utilizando uma máquina de ensaio mecânico universal</i>	106
5.3.3 <i>Caracterização das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de RESINA PEMA produzidos pela incorporação dos NC não modificados na forma de (NC₅₅) e modificados na forma de (NC_{mod1}) utilizando DMTA</i>	111
5.3.4 <i>Caracterização das propriedades térmicas dos nanocompósitos utilizando análise termogravimétrica (TGA)</i>	116
5.3.5 <i>Viscosidades Intrínsecas</i>	118
6.0 CONCLUSÃO	122
7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124

1.0 INTRODUÇÃO

As resinas acrílicas são amplamente utilizadas na área odontológica sendo estas constituídas majoritariamente pelos polímeros, poli metacrilato de metila (PMMA) e poli metacrilato de etila (PEMA). A aplicação mais comum destes materiais na área odontológica se refere à confecção da base de próteses parciais ou totais, dentes artificiais, dentre outros.

O uso de materiais compósitos a partir de resinas tem sido empregado na área odontológica há alguns anos envolvendo o uso de diferentes cargas como enchimento ou elemento de reforço. Neste sentido, resinas compósitas têm sido utilizadas em diversas aplicações em odontologia tais como: materiais restauradores, coroas, restaurações provisórias, cimento para próteses dentárias, dentre outros. Assim, é promissor o estudo e pesquisa deste tipo de materiais, que cresce a cada dia, devido a possibilidade de se produzir diversos tipos de materiais com características únicas através da preparação de compósitos.

Neste sentido, o grande interesse em materiais sustentáveis e ambientalmente corretos tem incentivado pesquisas acadêmicas e industriais, com intuito de se utilizar biopolímeros modificados ou não, em aplicações nas quais os polímeros provenientes de fontes fósseis são tradicionalmente empregados. Com isso, dependendo da aplicação desejada, os biopolímeros devem ser adequadamente modificados a fim de que possam ser utilizados na aplicação desejada, e que os resultados obtidos sejam satisfatórios.

Dentre os biopolímeros, ênfase deve ser dada à celulose que é o biopolímero mais abundante na Terra, e mais especificadamente aos nanocristais de celulose (NC) que têm sido bastante estudados devido a uma combinação única de propriedades intrínsecas tais como: elevada cristalinidade e elevada razão de aspecto. A análise conjunta destas duas propriedades, permite avaliar a potencialidade destas nanopartículas em atuarem como elemento de reforço em matrizes poliméricas a baixíssimos níveis de carga. Porém, uma das grandes limitações no emprego dos NC se deve ao caráter bastante hidrofílico associado a dificuldade de dispersão em solventes não polares, restringindo assim, a aplicação destes a uma classe de solventes e matrizes poliméricas.

Na estrutura química da celulose e dos NC produzidos, existem grupamentos hidroxilas passíveis de serem modificados através da realização de reações químicas superficiais visando a introdução de outros grupamentos funcionais na estrutura destas

nanopartículas, ampliando assim a faixa de aplicações em matrizes poliméricas. Nessa linha, a possibilidade de incorporar através destas modificações uma dupla ligação na superfície dos NC produzidos, é bastante relevante, e além disso potencializa a sua aplicação em outras matrizes permitindo que os mesmos estejam ligados quimicamente na matriz polimérica enquanto elemento de reforço.

Neste trabalho, os NC foram isolados a partir de polpa de madeira através da hidrólise com ácido sulfúrico, empregando diferentes tempos de reação. A seleção da mais adequada nanopartícula a ser empregada como elemento de reforço dentro do conjunto analisado, para a matriz polimérica em estudo (resina odontológica comercial) foi realizada como base nos valores encontrados para o índice de cristalinidade e para a razão de aspecto. Ambos parâmetros interferem de maneira significativa na capacidade de reforço das nanopartículas em matrizes poliméricas.

Assim, dada a escolha prévia da mais adequada nanopartícula capaz de atuar como elemento de reforço, as mesmas foram funcionalizadas superficialmente com anidrido maleico. Duas modificações químicas no que se referem a quantidade do agente modificador, foram realizadas, com intuito de inserir grupamentos com uma instauração (dupla ligação) disponível na superfície dos NC a fim de torná-los mais reativos para posteriores processos de polimerizações.

A formação desta ligação dupla torna os NC superficialmente modificados mais reativos que os não modificados. As nanopartículas foram empregadas na forma *in situ*, isto é durante o processo de polimerização, sendo possível reagir quimicamente a partir da dupla ligação no processo de polimerização por adição via radicalar com a resina polimérica para a obtenção dos nanocompósitos. Com isso, podem haver reflexos em termos de uma melhora na adesão e dispersão das nanopartículas na matriz, e conseqüentemente um ganho em termos de propriedades mecânicas.

Os NC originais e modificados superficialmente foram empregados como fase dispersa na preparação de nanocompósitos com a matriz polimérica comercial, na forma de uma resina acrílica utilizada para reembasamento de próteses dentárias, constituída majoritariamente pelo polímero poli metacrilato de etila (PEMA), e os efeitos destas incorporações foram avaliados.

Adicionalmente ao método de processamento da polimerização *in situ* foram produzidos nanocompósitos com os NC originais e quimicamente modificados através da incorporação e mistura dos NC na matriz polimérica polimerizada e dissolvida (método

ex situ) para efeitos comparativos com os nanocompósitos produzidos pelo método *in situ*.

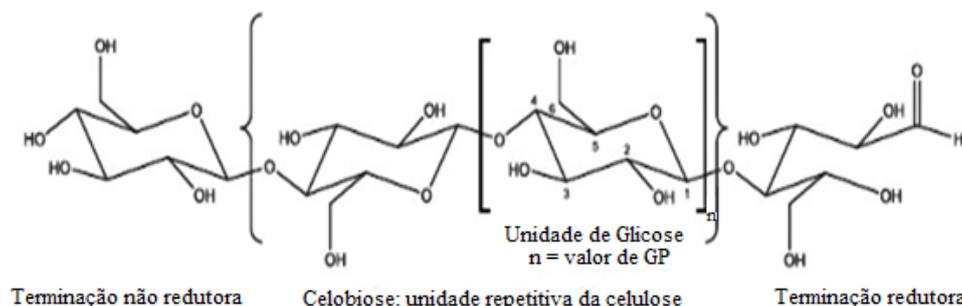
Portanto, o objetivo deste estudo foi caracterizar os nanocristais de celulose, modificados e não modificados quimicamente, utilizados na preparação de nanocompósitos e avaliar a influência da incorporação dessas nanopartículas, principalmente, nas propriedades termo-mecânicas de uma resina acrílica de reembasamento de próteses dentárias neste trabalho chamada de RESINA PEMA.

2.0 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante na Terra, sendo um importante componente estrutural da parede celular de vários tipos de plantas. É também encontrada em algumas espécies de algas, fungos e bactérias e também no reino animal, como no caso dos tunicatos. A fibra de celulose é um polímero insolúvel em água contudo com natureza hidrofílica, biodegradável, biocompatível e proveniente de fontes renováveis (GEORGE; SABAPATHI, 2015). A estrutura química da celulose é apresentada na Figura 1.

Figura 1- Representação da estrutura da Celulose.



Fonte: Silva, 2015.

É um polímero formado por várias unidades de β-D-glicose ligadas entre si por ligações β-1,4-glicosídicas, gerando cadeias altamente lineares e com elevada massa molar (KLEMM, et al., 2005; DUFRESNE, 2012). A estrutura molecular da celulose é formada pela repetição de moléculas de D-Anidroglicose que estão covalentemente ligadas através da ligação glicosídica entre os átomos de carbono C1 e C4. Para acomodar preferencialmente os ângulos de ligação, a segunda molécula de D-Anidroglicose sofre uma rotação de 180° no plano (KLEMM, et al., 2005). Cada unidade de D-Anidroglicose possui três grupos hidroxilas livres, que conferem à celulose algumas das propriedades características tais como hidrofiliabilidade.

A capacidade destes grupos hidroxilas para formarem interações intermoleculares e intramoleculares do tipo ligação de hidrogênio fortes, resulta em

propriedades tais como: a estrutura com frações cristalinas e amorfas, e natureza altamente coesa (GEORGE; SABAPATHI, 2015).

Adicionalmente, o grande interesse em materiais sustentáveis e ambientalmente corretos tem incentivado pesquisas acadêmicas e industriais no desenvolvimento de biopolímeros para aplicações nas quais os polímeros provenientes de fontes fósseis são tradicionalmente empregados.

Para este fim, os grupos hidroxilas livres na estrutura da celulose são passíveis de serem modificados quimicamente através de reações químicas adequadamente controladas, visando a modificação química superficial das mesmas para ampliação assim da gama de aplicações visando uma adequação em termos de propriedades desejadas.

2.2 Nanocristais de celulose

Os nanocristais de Celulose (NC) podem ser definidos como materiais únicos, oriundos do biopolímero celulose, e apresentando-se na forma de partículas aciculares com pelo menos uma dimensão em escala nanométrica (KALIA et al., 2011; GEORGE; SABAPATHI, 2015). Na literatura existem distintas formas de se nomear os NC tais como: whiskers, celulose microcristalina e cristalitos de celulose (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

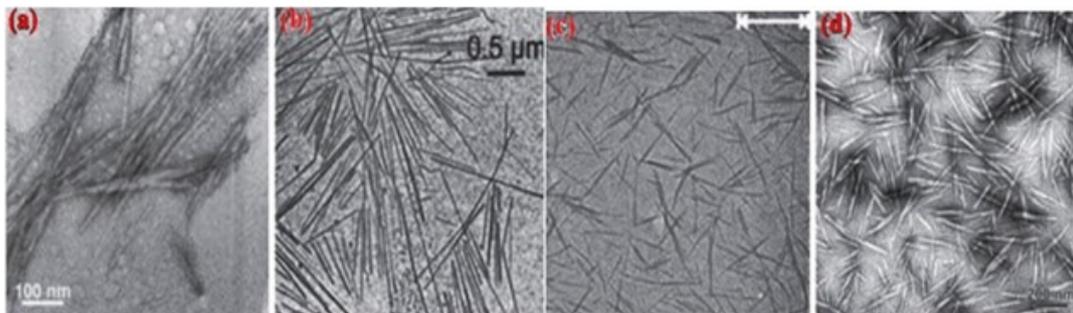
As principais características que têm estimulado o estudo e pesquisa dos NC se referem às suas propriedades mecânicas, ópticas, químicas e reológicas, elevada área superficial, elevado módulo de elasticidade (aproximadamente 150 GPa), elevada razão de aspecto (compreende a razão entre as medidas de comprimento (L) pelo diâmetro (D) dos NC), habilidade de atuar como reforço significativo quando empregado a baixos níveis de carga, baixa densidade (cerca de 1,566 g/cm³), natureza não abrasiva, biodegradabilidade e boa biocompatibilidade (PENG et al., 2011; MOON et al., 2011). Como desvantagens, podem ser citadas a elevada hidrofiliabilidade, baixa temperatura de degradação (~ 220 °C), e a dificuldade em se controlar o tamanho das partículas, através do método de extração, pois o que se obtêm, são distribuições de tamanhos (MOREIRA, 2010; SILVA, 2015).

É importante destacar que de acordo com a literatura os NC já foram extraídos de diversas fontes de Celulose tais como: tunicatos (ANGLÈS; DUFRESNE, 2000), algodão (FLEMING et al., 2000), celulose microcristalina (KVIEN et al., 2005); ramie

(HABIBI et al., 2008), sisal (SIQUEIRA et al., 2009). Na literatura consta a utilização de resíduos agroindustriais que após passar por etapas de purificação e branqueamento para a obtenção da pasta celulósica faz-se a extração dos NC. Dessa forma, existem vários trabalhos de extração de NC como os seguintes: caroço de manga (HENRIQUE et al., 2013), sabugo de milho (SILVÉRIO et al., 2013a), folha do abacaxizeiro (DOS SANTOS et al., 2013), capim Mombaça (MARTINS et al., 2015), casca de soja (FLAUZINO NETO et al., 2013, 2016).

A Figura 2 exibe algumas micrografias eletrônicas de transmissão de NC obtidos a partir de diferentes fontes de celulose.

Figura 2- Imagens de microscopia de transmissão eletrônica obtidas para NC preparados a partir de diferentes fontes de celulose: (a) celulose microcristalina, (b) tunicatos, (c) algodão e (d) ramie.



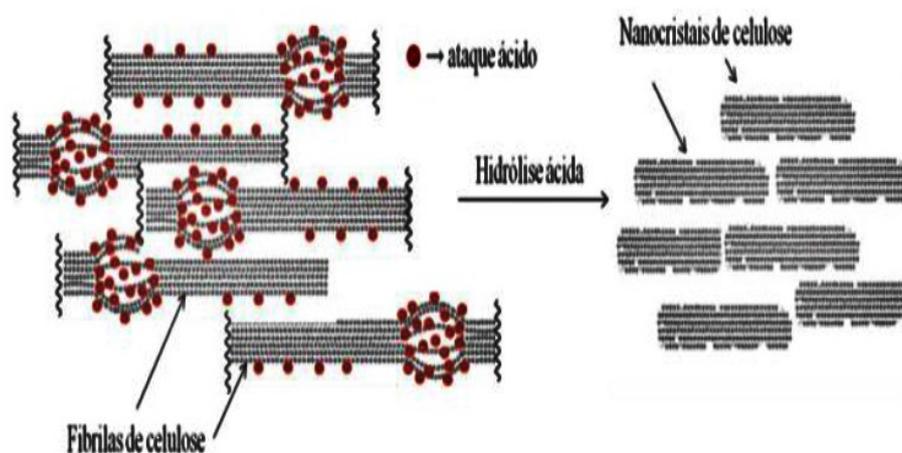
Fonte: (a) Celulose microcristalina (Kvien et al., 2005), (b) Tunicatos (Anglès e Dufresne, 2000), (c) algodão (Fleming et al., 2000) e (d) Ramie (Habibi et al., 2008).

Quanto aos métodos de obtenção destas nanopartículas podem-se citar: hidrólise ácida assistida por ultrassom (FILSON; DAWSON-ANDOH, 2009), hidrólise enzimática (SIQUEIRA et al., 2010; SATYAMURTHY et al., 2011), dissolução em líquidos iônicos (MAN et al., 2011).

Os principais processos de isolamento dos whiskers ou “NC” são químicos, com emprego de ácidos fortes via hidrólise ácida (ROMAN; WINTER, 2004, PENG et al., 2011; YU et al., 2013, SILVA et al., 2015; FLAUZINO NETO et al., 2016). Esses processos se apoiam no fato de que as regiões cristalinas são insolúveis em ácidos nas condições em que estes são empregados. Isso se deve à inacessibilidade que regiões cristalinas da celulose apresentam pela elevada organização das suas moléculas na sua nanoestrutura. Por outro lado, a desorganização natural das moléculas de celulose nas

regiões amorfas favorece a acessibilidade dos ácidos e conseqüentemente a hidrólise das cadeias de celulose presentes nestas regiões. Assim, o isolamento dos NC é facilitado pela cinética de hidrólise mais rápida apresentada pelas regiões amorfas em relação às regiões cristalinas como exibe a Figura 3 (SILVA; D'ALMEIDA, 2009a).

Figura 3- Representação esquemática da hidrólise ácida das regiões amorfas (mais acessíveis ao ataque ácido) do que as regiões cristalinas.



Fonte: de Mesquita, 2012.

O mecanismo para a hidrólise da celulose geralmente inclui a dissociação de ácidos em íons protonados, seguida da difusão nas camadas amorfas das microfibrilas que se desintegram na presença de ácido. A difusão dos íons é influenciada pelo tipo de biomassa em estudo, pois dependendo da fonte pode haver diferenças no empacotamento das microfibrilas de celulose. Além disso, a presença de impurezas tais como hemiceluloses ou da lignina podem influenciar a reação de hidrólise. Outras variáveis que podem influenciar na reação de hidrólise para obtenção dos NC se referem a força dos ácidos empregados, a relação entre a proporção de celulose para o volume de ácido utilizado, tempo e temperatura, dentre outros (DHAR et al., 2016).

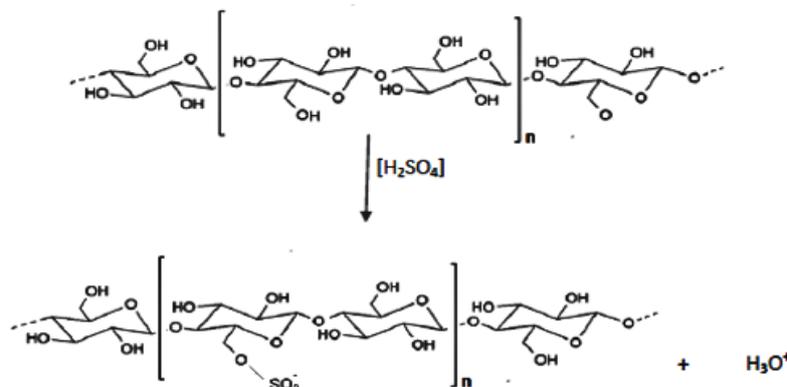
Elazzouzi-Hafraoui e pesquisadores isolaram NC em quatro temperaturas diferentes e observaram a redução do tamanho dos NC com o aumento da temperatura de hidrólise. Por outro lado, não verificaram uma correlação clara entre o efeito da temperatura e o diâmetro dos NC (ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2008). A concentração de ácido utilizada normalmente varia entre 55% e 65% (m/m) (HABIBI et al., 2010; HUBBE et al., 2008; KALIA et al., 2011; MOON et al., 2011).

Sabe-se que a dispersão dos NC em água requer a existência de repulsão eletrostática, comumente obtida pela introdução dos grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) no tratamento com ácido sulfúrico. A utilização de solventes próticos, como o *m*-cresol e o ácido fórmico, permitiu uma boa dispersão dos NC isolados de tunicatos, mesmo aqueles que não apresentaram carga superficial (ROSA, 2012).

Suspensões aquosas de NC carregados negativamente exibem caráter de birrefringência e conduzem à produção de suspensões com propriedades ópticas similares às de cristais líquidos (DONG et al, 1996; MARCHESSAULT et al., 1959; REVOL et al., 1994).

A Figura 4 representa a inserção dos grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) provenientes da hidrólise com ácido sulfúrico na cadeia de celulose.

Figura 4- Representação da inserção dos grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) durante a reação de hidrólise.



Fonte: Taipina, 2012.

Atualmente, a principal aplicação dos NC é como agente de reforço na área de nanocompósitos. Mas as aplicações potenciais para os NC incluem praticamente todos os campos tecnológicos como os de embalagens, tintas, revestimentos, cosméticos, filmes antimicrobianos, filmes transparentes, displays flexíveis, implantes biomédicos, produtos farmacêuticos, liberação controlada de fármacos, têxteis, indústria aeroespacial, indústria automotiva, materiais de construção, moldes para componentes eletrônicos, membranas de separação, baterias, supercapacitores, polímeros eletroativos, e muitos outros (MOON et al., 2011; PENG et al., 2011; PODSIADLO et al., 2005; SILVÉRIO et al., 2013a). Dois exemplos de aplicações específicas dos NC são: (1) solidificação de cristais líquidos para

aplicações ópticas, por exemplo, papel de segurança, e (2) o uso dos NC como agentes de reforço mecânico para filmes finos de eletrólitos poliméricos para aplicações em baterias de lítio (MOON et al., 2011; PODSIADLO et al., 2005).

Além da cristalinidade, a razão de aspecto (L/D) dos NC é outro parâmetro crucial que tem uma influência notável sobre a capacidade de reforço dessas nanopartículas quando incorporadas em uma matriz polimérica. Algumas publicações mostraram que assim como a cristalinidade, uma elevada razão de aspecto confere maior capacidade de reforço mecânico em matrizes poliméricas (DUFRESNE, 2003; EICHHORN et al., 2010; MARTÍNEZ-SANZ et al., 2011; SILVÉRIO et al., 2013a; ŠTURCOVÁ et al., 2005).

As características geométricas dos NC (como comprimento, diâmetro, e razão de aspecto) obtidos de algumas fontes a partir de diferentes condições de hidrólise ácida estão expressas na Tabela 1.

Tabela 1- Características geométricas de nanoestruturas obtidas de várias fontes de celulose a partir de diferentes condições de hidrólise com ácido sulfúrico: comprimento (L), diâmetro (D), e razão de aspecto (L/D).

Fonte	Condição	(L) (nm)	(D) (nm)	(L/D)	Referência
Sabugo de milho	H ₂ SO ₄ , 45 °C, 60 min	210,8 ± 44,2	4,15 ± 1,08	53,4 ± 15,8	(SILVÉRIO et al., 2013a)
Casca de soja	H ₂ SO ₄ , 40 °C, 30 min	122,7 ± 39,4	4,43 ± 1,20	29,4 ± 11,5	(FLAUZINO NETO et al., 2013)
Caroço de manga	H ₂ SO ₄ , 40 °C, 10 min	123,4 ± 22,1	4,59 ± 2,22	34,1 ± 18,6	(HENRIQUE et al., 2013)
Fibra de sisal	H ₂ SO ₄ , 50 °C, 40 min	215 ---	5 ---	43 ---	(OKSMAN; SAIN, 2006)
Bagaço de mandioca	H ₂ SO ₄ , 60 °C, 40 min	1150 ---	15 ---	76 ---	(PASQUINI et al., 2010)
Celulose microfibrilada	H ₂ SO ₄ , 44 °C, 130 min	200 ---	5 ---	40 ---	(PETERSSON et al., 2007)
Folha do abacaxizeiro	H ₂ SO ₄ , 45 °C, 60 min	190,2 ± 36,5	4,18 ± 1,44	50,4 ± 20,7	(DOS SANTOS et al., 2013)
Capim Mombaça	H ₂ SO ₄ , 40 °C, 40 min	181,4 ± 38,3	5,39 ± 1,74	28,06 ± 14,0	(MARTINS et al., 2015)
Polpa Kraft	H ₂ SO ₄ , 45 °C, 50 min	175,7 ± 63,4	4,63 ± 1,36	40,5 ± 17,5	(SILVA et al., 2015)

Fonte: O autor.

A incorporação de NC em matrizes poliméricas provoca reflexos nas propriedades mecânicas e de barreira nos nanocompósitos resultantes. Quanto às propriedades mecânicas tem sido evidenciada uma significativa melhora, atribuída a adição dos NC, devido à formação de uma rede rígida e contínua destas nanopartículas resultante das fortes interações intermoleculares entre os NC, e devido às pequenas distâncias entre as partículas, que se presume serem governadas por um mecanismo de percolação (DUFRESNE, 2012).

Nos trabalhos de Flauzino Neto e seus colaboradores, a incorporação de apenas 2,5 % m/m de NC extraídos a partir da casca de soja aumentaram em 21 vezes os valores de módulo de armazenamento dos nanocompósitos de NC em matriz de látex (FLAUZINO NETO et al., 2016).

Nos trabalhos de Silvério e seus colaboradores, foi evidenciado um aumento em torno de aproximadamente 120% nos valores de módulo de armazenamento do nanocompósito de metilcelulose com 8% m/m de NC extraídos a partir da casca de soja. Adicionalmente, houve uma redução de aproximadamente 37% nos valores de permeabilidade ao vapor de água quando se utilizou 8% m/m de NC (SILVÉRIO et al., 2014).

Liu e colaboradores estudaram sobre a incorporação de NC em matriz de poli metacrilato de metila (PMMA) onde os NC foram previamente liofilizados e posteriormente redispersos em Dimetil formamida para a obtenção de uma suspensão estável para ser incorporada em PMMA em distintas percentagens de NC. Os resultados revelaram um aumento nos valores de módulo de armazenamento de 1,5 GPa do PMMA puro para 5 GPa para o nanocompósito de PMMA com 10% m/m de NC à temperatura de 35 °C (LIU et al., 2010).

2.3 Nanocompósitos

Materiais compósitos de maneira geral podem ser considerados como materiais multifásicos que quando adequadamente combinados fornecem uma melhora em termos de propriedades resultantes de acordo com o princípio de ação combinada. As misturas são preparadas na tentativa de conciliar as distintas propriedades existentes em diferentes componentes puros, ou então aprimorar as características de cada componente em decorrência de interações favoráveis entre os componentes do material compósito

(CALLISTER; RETHWISH, 2013). Estes são constituídos por uma fase contínua denominada (matriz) que envolve a outra fase, e pela fase dispersa (material de enchimento ou carga de reforço) (MIHINDUKULASURIYA; LIM, 2014).

Nesse sentido, os nanocompósitos se referem a uma classe de compósitos na qual a fase dispersa encontra-se em escala nanométrica. Em geral, os nanomateriais exercem efeito de reforço por causa da sua elevada razão de aspecto. As propriedades dos nanocompósitos são influenciadas pela escala nanométrica de um dos componentes das fases e pelo grau de mistura entre as duas fases (HUSSAIN et al., 2006).

Os nanocompósitos com NC são obtidos pela incorporação física das nanopartículas nas matrizes poliméricas, e as propriedades desses materiais dependem dos NC, da matriz polimérica, da interação entre ambos e, especialmente, da adequada distribuição das nanopartículas na matriz (SILVA et al., 2009b). Nos nanocompósitos, as interações entre as nanopartículas (elemento de reforço) e a matriz que levam ao aumento de resistência ocorrem em nível atômico. A matriz suporta a maior parte da carga aplicada, e as pequenas partículas dispersas impedem ou dificultam o mecanismo de discordâncias. Dessa forma, a deformação plástica fica restrita de modo que resistência mecânica à tração é melhorada, assim como a dureza (CALLISTER, RETHWISH, 2013).

De acordo com a literatura nanocompósitos carregados com baixíssimos níveis de cargas de NC (usualmente entre 0,5 e 10% m/m), que tenham uma boa dispersão e uma interface estável (boa adesão) entre a matriz polimérica e as nanopartículas, podem exibir uma melhora acentuada nas propriedades mecânicas (tais como resistência à tração máxima, tensão de ruptura, módulo de Young e módulo de armazenamento), propriedades térmicas e de barreira, e também é possível obter materiais mais leves e mais facilmente recicláveis em comparação aos polímeros puros ou materiais compósitos convencionais (GRUNERT; WINTER, 2002).

A mais atrativa propriedade dos NC são os elevados valores de módulo elástico associados à sua estrutura cristalina. A Tabela 2 apresenta valores de módulo de Young e resistência à tração de algumas cargas, mostrando que os NC podem competir em iguais condições com outras cargas.

Tabela 2- Valores de resistência à tração e módulo de Young de algumas cargas utilizadas como reforço de matrizes poliméricas.

Material	Resistência à Tração (GPa)	Módulo de Young (GPa)
Nanocristais de Celulose	7,5	150
Nanofibra de celulose	~10	~100
Fibra de vidro	4,8	86
Kevlar	3,8	130
Nanotubo de carbono	11-73	270-970

Fonte: Taipina, 2012.

Há bastante relatos na literatura acerca da produção de nanocompósitos com distintas matrizes poliméricas em que NC foram empregados como elemento de reforço, e resultados satisfatórios em termos de melhora de propriedades mecânicas e de barreira foram obtidos. Cao e seus colaboradores estudaram os efeitos da incorporação de NC em matriz de látex. Os resultados obtidos indicaram que os NC exerceram efeitos de reforço onde os valores de Resistência à Tração aumentaram de 7,7 MPa da matriz, para 15,8 MPa para o nanocompósito com 20% de NC (CAO et al., 2013).

Nos trabalhos de Kaushik e Kaur os efeitos da incorporação de NC em matriz de amido termoplástico foram avaliados, onde os valores de módulo elástico dos nanocompósitos produzidos aumentaram devido a adição de NC e as curvas de $\tan \delta$ deslocaram-se para temperaturas mais altas para ambos os plastificantes glicerol e sorbitol estudados. As propriedades mecânicas melhoraram mais de 200% para os nanocompósitos com ambos os plastificantes (KAUSHIK; KAUR, 2016).

Nos trabalhos de Silva e seus colaboradores os efeitos da incorporação de NC em matriz de pectina de maçã foram estudados e com 8% m/m de NC houve um significativo aumento nos valores de módulo de armazenamento dos nanocompósitos em cerca de 147% (SILVA et al., 2015).

Nos trabalhos de Silvério e seus colaboradores os efeitos da incorporação de NC, extraídos a partir do sabugo de milho, em matriz de Álcool Poli Vinílico (PVA) foram estudados. Os resultados obtidos indicaram uma significativo aumento nos valores de resistência à tração em 140,2% para os nanocompósitos de PVA com 9% de NC, e uma redução de 28,73% nos valores de permeabilidade ao vapor de água para este nanocompósito (SILVÉRIO et al., 2013b).

2.4 Modificações químicas de nanocristais de Celulose

Como já previamente mencionado, os NC apresentam algumas limitações devido à sua natureza polar e hidrofílica, o que os torna pouco compatíveis com matrizes pouco polares, ou não polares, estando sujeitos à perda de propriedades mecânicas e de barreira dos nanocompósitos produzidos. Entretanto, a sua superfície pode ser funcionalizada através de modificações químicas, visando o desenvolvimento de materiais nanocompósitos de alta performance (GEORGE; SABAPATHI, 2015).

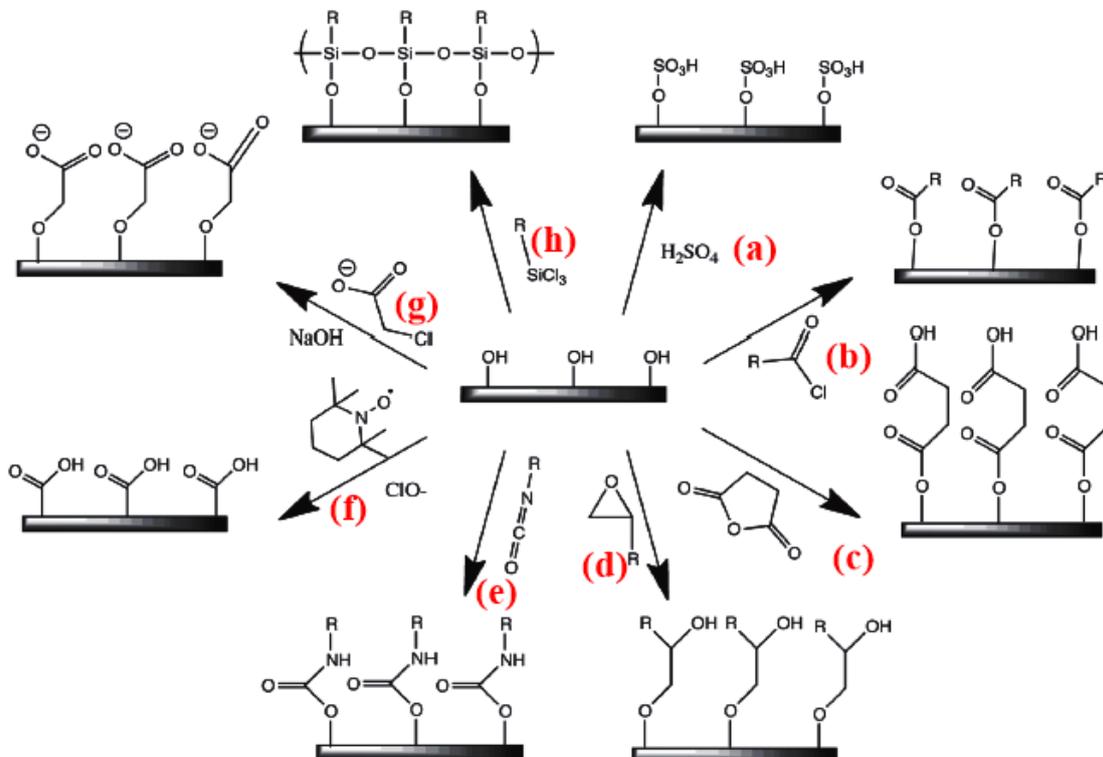
Na sua estrutura existem grupamentos hidroxilas (-OH) que podem ser funcionalizados através de reações químicas, levando a obtenção de NC com outros grupamentos mais reativos em sua superfície, mantendo suas propriedades intrínsecas, o que justifica o emprego de modificações superficiais, menos agressivas à estrutura dos NC, levando a obtenção de NC modificados, porém mantendo suas características inerentes desejáveis como elemento de reforço (MOON et al., 2011).

Assim, na tentativa de minimizar estes inconvenientes, os NC podem ser submetidos a modificações de superfície específicas tais como (i) para proporcionar uma barreira hidrofóbica eficiente e (ii) para minimizar a sua energia interfacial com a matriz polimérica frequentemente não polar ou de baixa polaridade e, assim, gerar uma boa aderência. Além disso, a melhora na resistência interfacial, é um requisito fundamental para o desempenho mecânico (BELGACEM; GANDINI, 2005; ZHANG et al., 2016).

Assim, as modificações químicas superficiais dos NC são realizadas para inibir a auto agregação, além de melhorar sua dispersão e adesão interfacial com vários polímeros (ZHANG et al., 2016). A transferência das propriedades únicas dos NC para os nanocompósitos depende da qualidade da dispersão e da possível interação entre os NC e a matriz (TAN et al., 2015).

Algumas modificações químicas de superfície que possibilitam a ampliação da aplicação de NC, por exemplo, em outras matrizes poliméricas estão exibidas na Figura 5. Obviamente, as modificações químicas devem ser escolhidas de acordo com a aplicação. A Figura 5 exibe uma representação esquemática das modificações químicas superficiais mais utilizadas.

Figura 5- Representação das modificações químicas superficiais dos NC (a) com ácido sulfúrico, (b) com cloretos de ácidos carboxílicos, (c) com anidridos de ácido, (d) com epóxidos, (e) com isocianatos, (f) oxidação do hipoclorito mediada por 2,2,6,6- tetrametil, g) com cloretos de acila e h) com cloro silanos.



Fonte: Moon et al., 2011.

Devido a sua inerente hidrofiliidade e elevada energia de superfície, os NC não modificados, a princípio, são moderadamente miscíveis em polímeros menos polares ou em polímeros não polares, os quais possuem baixa energia de superfície sendo hidrofóbicos. Nesse sentido, as pobres interações entre as nanopartículas e a matriz polimérica promovem a aglomeração dos NC durante a fabricação dos nanocompósitos. Vale ressaltar que o potencial de reforço dos NC envolve a formação de uma dispersão uniforme e boa distribuição dentro da matriz polimérica (TAN et al., 2015).

Nesse sentido, as características intrínsecas que têm estimulado o estudo e a pesquisa de NC como agentes de reforço em matrizes poliméricas, podem ser bem aproveitadas quando se consegue uma boa dispersão das nanopartículas na matriz de interesse, e a criação de uma rede rígida de NC dentro da matriz polimérica facilitaria uma transferência de tensão efetiva a partir da matriz polimérica para os NC, conduzindo a uma melhora na resistência mecânica e na tenacidade (capacidade que o material tem

de absorver energia durante a aplicação de esforço mecânico sob tração) dos nanocompósitos poliméricos resultantes. Assim portanto, com o intuito de melhorar o estado de dispersão das nanopartículas e o estabelecimento de uma forte adesão interfacial entre os NC e a matriz polimérica as modificações químicas de superfície têm ganhado notório destaque na literatura para ampliação da gama de matrizes poliméricas para serem estudadas (LI et al., 2016).

Ao introduzir qualquer funcionalidade química na superfície dos NC, o novo tipo de interação que o material exibe pode ser modificado devido a introdução de novos grupamentos funcionais como exibe a Figura 5. Nesse sentido, a esterificação envolve a conversão dos grupamentos hidroxilas superficiais na estrutura dos NC em ésteres. A sulfatação e fosforilação são algumas reações de esterificação comumente utilizados para a celulose. A esterificação é outra modificação química importante e a prática mais comum é usar o cloreto de glicidiltrimetilamônio ou seus derivados para cationizar a superfície da celulose. A utilização de condições de cationização leves preservam a morfologia cristalina e as dimensões dos NC (GEORGE; SABAPATHI, 2015).

Vários trabalhos visam promover a modificação da superfície dos NC com a finalidade de se obter uma melhor adesão superficial com diversas matrizes, dos quais pode-se destacar o uso de acetilação (SASSI; CHANZY, 1995), de carboximetilação (DE NOOY et al., 1994), oxidação (SIRVIÖ et al., 2015), esterificação (SOBKOWICZ et al., 2009; LIN; DUFRESNE, 2014), eterificação (HASANI et al., 2008) e reações com silanos (SIQUEIRA et al., 2009).

Em registros mais recentes acerca de modificações químicas dos NC podem citar: a esterificação de NC que foi proposta com anidrido acético e ácido cítrico para conferir certa hidrofobicidade à superfície das nanopartículas e melhorar sua dispersibilidade e a sua compatibilidade com a matriz. A verificação da ocorrência de modificação química foi evidenciada pelo aparecimento de novos sinais característicos dos grupamentos ésteres introduzidos na superfície dos NC através dos espectros de FTIR. Além disso, os difratogramas de DRX (difração de raios-x) indicaram o caráter superficial da modificação em decorrência da manutenção do índice de cristalinidade dos NC superficialmente modificados (RAMÍREZ et al., 2017).

Nos trabalhos de Li e seus colaboradores, considerando a natureza aniônica da matriz carboximetilcelulose, foi realizada a modificação química superficial de NC através da cationização das nanopartículas com cloreto de 2,3 epóxi propil trimetilamonio, para melhor interação com a matriz, levando a obtenção de dois tipos de NC com

diferentes graus de substituição, isto é, um com baixo grau (0,05) e um com alto grau de substituição (0,12). Os resultados revelaram que a cationização superficial dos NC melhorou notavelmente a sua estabilidade térmica e afetou significativamente a sua morfologia, estado de dispersão e viscosidade em solução aquosa dependendo do grau de substituição (LI et al., 2016).

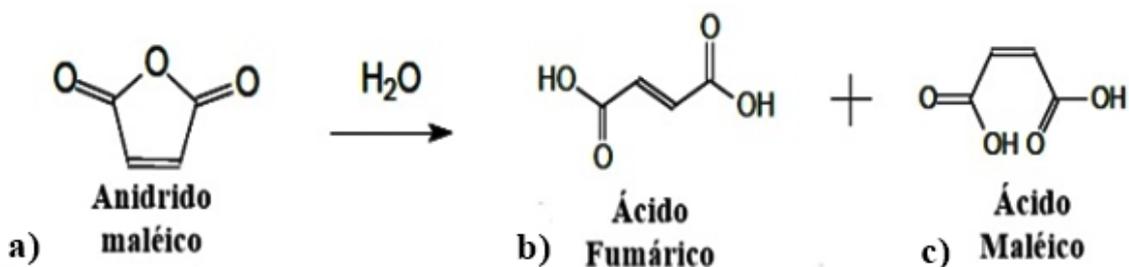
Resultados interessantes foram obtidos em decorrência dos distintos graus de substituição das nanopartículas, pois, com um baixo grau de substituição (0,05) as nanopartículas foram obtidas na forma de pequenos agregados, e de acordo com os autores, se devem à formação de interações do tipo ligações de hidrogênio entre grupos hidroxilas e grupos de amônio quaternário introduzidos na superfície dos NC. Em contrapartida, para as nanopartículas com elevado grau de substituição (0,12) as mesmas foram obtidas de maneira individualizadas e uniformemente dispersas devido à formação de força de repulsão eletrostática predominante entre grupos de amônio quaternário dos NC. Além disso, as distintas nanopartículas superficialmente modificadas conduziram a fenômenos de reforço distintos em matriz de Carboximetilcelulose. Os resultados mecânicos, indicaram que as nanopartículas com alto grau de substituição exibiram capacidade de reforço superior sobre as nanopartículas com baixo grau de substituição por causa da melhor dispersão das mesmas na matriz, e além disso, devido à boa interação eletrostática entre as nanopartículas carregadas positivamente e a matriz carregada negativamente (LI et al., 2016).

Nos trabalhos de de Paula e seus colaboradores foram estudados os efeitos da incorporação de NC modificados com ácido trimetilacético durante a reação de hidrólise concomitantemente em matriz polimérica de poli ácido lático (PLA). Os resultados obtidos com os ensaios mecânicos revelaram que a incorporação de NC superficialmente modificados atuaram como elemento de reforço significativo em matriz de PLA. Neste trabalho foram produzidos nanocompósitos com 1 e 5% m/m de NC modificados quimicamente, onde a presença de apenas 1% m/m de NC aumentou a resistência mecânica dos nanocompósitos produzidos em aproximadamente 100% (da matriz pura de 11,7 MPa para 23,2 MPa para os nanocompósitos com 1% m/m de NC). Nessa linha, para os nanocompósitos produzidos com 5% m/m de NC modificados os valores encontrados para resistência mecânica dos nanocompósitos foram de 24,4 MPa. Assim, de acordo com os autores a incorporação de 5% m/m destas nanopartículas podem ter causado aglomeração destas durante o preparo dos nanocompósitos (de PAULA et al., 2015).

2.4.1 Modificações químicas com anidrido maleico

A estrutura química do anidrido maleico (AM) é baseada em um anel heterocíclico de cinco membros com uma dupla ligação entre os átomos de carbono e dois grupos carboxílicos na estrutura (HOOD; MUSA, 2016). Em contato com a água o AM, pode hidrolisar e formar o ácido maleico e o ácido fumárico como exibe a Figura 6.

Figura 6- Representação da estrutura química do anidrido maleico (a), do ácido fumárico (b) e do ácido maleico (c).

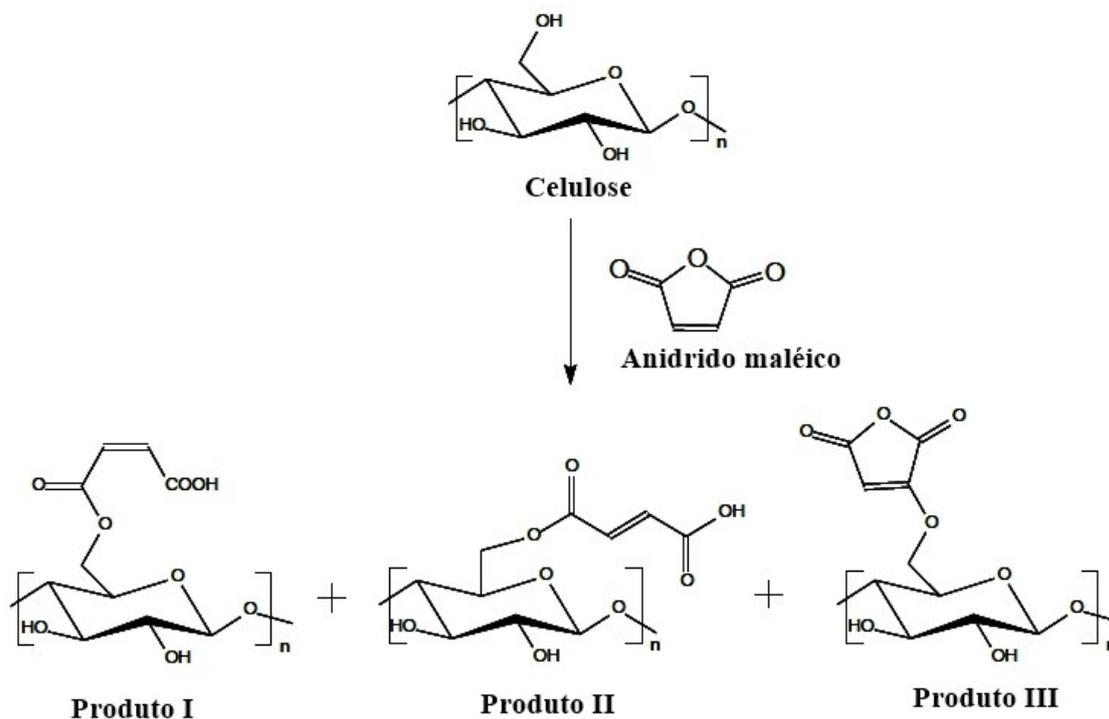


Fonte: De Melo, 2007.

O AM é possui diversas aplicações, tais como: em formulações de resinas poliésteres, detergentes, produtos farmacêuticos, em óleos lubrificantes para motores a diesel, adoçante artificial, sprays para cabelo, esmaltes, dentre outros (SNOWWHITE CHEMICAL, 2016).

Este agente modificador foi utilizado na reação de esterificação da superfície dos NC com o intuito de obter NC com instaurações em sua superfície como exibe a Figura 7. Esta reação pode ocorrer na presença de piridina ou pode ser catalisada por ácidos. Após a modificação dos NC haverá em sua estrutura uma dupla ligação para posteriores reações. Sendo a piridina uma base, a mesma pode neutralizar o meio reacional, devido a formação de ácidos durante a reação de esterificação, podendo também atuar como catalisador (MACEDO, 2009).

Figura 7- Esquema dos possíveis produtos formados durante a reação de modificação da superfície dos NC com anidrido maleico.



Fonte: De Melo, 2007.

Em seguida serão apresentados alguns registros já previamente reportados na literatura acerca do emprego de modificações químicas realizadas com AM.

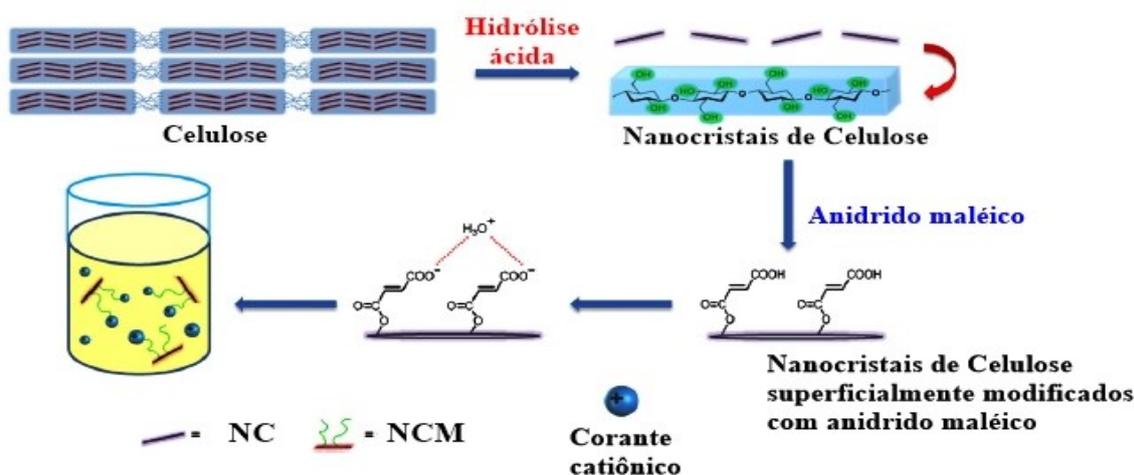
No trabalho de Macedo, fibras de celulose não modificadas e superficialmente modificadas com AM foram introduzidas na polimerização do poli metacrilato de 2-hidroxietila (PHEMA). Os resultados obtidos a partir de ensaios de extração soxhlet com solvente e posterior análise dos espectros de FTIR revelaram resultados interessantes acerca do processo de modificação química, uma vez que o PHEMA utilizado para recobrir as fibras modificadas não foi removido durante o processo de extração, pois encontrava-se ligado quimicamente com as fibras modificadas, o que não foi observado para as fibras não modificadas. Além disso, a capacidade de reforço das fibras modificadas superficialmente, foi maior do que para as fibras não modificadas (MACEDO, 2009).

No trabalho de Aklog e seus colaboradores a esterificação com AM melhorou significativamente a desintegração mecânica da quitina em nanofibras uniformes. O grupamento carboxila introduzido na superfície com a modificação química melhorou as

propriedades de dispersão das nanofibras em água, possibilitando a obtenção de filmes com elevada transparência através do método casting (AKLOG et al., 2016).

No trabalho de Qiao e seus colaboradores, foram produzidos NC funcionalizados com grupamentos carboxilas em sua estrutura para serem empregados na remoção de corantes catiônicos, como exhibe a Figura 8.

Figura 8- Representação da modificação química superficial dos NC com anidrido maleico para aplicação como adsorventes para corantes catiônicos.



Fonte: Qiao et al., 2015.

Os NC foram obtidos a partir de hidrólise ácida com ácido sulfúrico, e posteriormente foram superficialmente modificados com AM através de refluxo por 24 horas a temperatura de 120 °C em banho de óleo. Os resultados obtidos indicaram que os NC foram superficialmente modificados devido ao aparecimento de uma nova banda por volta de 1731 cm^{-1} que é atribuída a vibração do grupo carbonila C=O de ácido e/ou de éster, sugerindo assim que a modificação química dos NC foi bem sucedida. Os resultados de adsorção mostram que os NC superficialmente modificados podem ser empregados na remoção de corantes catiônicos a partir de soluções aquosas. A capacidade de remoção foi investigada para o corante cristal violeta, sendo 80% a porcentagem de remoção em um período de 25 minutos (QIAO et al., 2015).

2.5 Resinas acrílicas

O desenvolvimento de diferentes tipos de materiais com aplicação em odontologia é uma área de intenso crescimento e pesquisa, devido à sua importância na saúde bucal. Neste contexto, as resinas acrílicas têm-se destacado, pois são capazes de fornecer as propriedades essenciais e as características necessárias para serem utilizadas em diversas funções, e além disso são biocompatíveis. As resinas de base acrílica geralmente consistem em materiais poliméricos baseados em poli metacrilato de metila (PMMA), sendo que os usos mais comuns destes materiais na área odontológica referem-se a confecção da base de próteses parciais ou totais, dentes artificiais, placas mio-relaxantes, moldeiras individuais, próteses provisórias imediatas, coroas provisórias, dentes artificiais, reparo e reembasamento de próteses totais, acrilização de aparelhos ortodônticos, artefatos que substituam perdas ósseas ou tecidos moles da face, como reconstrução ocular, pavilhão auricular e obturadores palatinos, etc (BETTENCOURT et al., 2010; CAMACHO et al., 2014).

Resinas acrílicas à base de PMMA e PEMA, por exemplo, têm sido utilizadas com sucesso na produção de próteses dentárias parciais e completas desde o final da década de 1930 porque são fáceis de manusear e processar, não necessitam de equipamento especial, têm baixa densidade e oferecem a possibilidade de adicionar cores (CUNHA et al., 2009; STRAIOTO et al., 2010). No entanto, estas resinas apresentam certas desvantagens, tais como baixa resistência mecânica, porosidade e sorção de água (STRAIOTO et al., 2010; PERO et al., 2008).

A reação de polimerização da resina acrílica pode acontecer através, de reações químicas, por adição térmica ou por adição de luz, e dessa forma classifica-se em: resina acrílica ativada quimicamente, resina acrílica ativada termicamente e resina acrílica foto ativada. No caso das resinas termicamente ativadas, o agente de calor necessário para desencadear o processo de polimerização que advém de aquecimento da resina acrílica em banho de água, por calor seco ou através de energia de micro-ondas (CAMACHO et al., 2014).

Um procedimento comum no consultório odontológico é o reparo ou reembasamento de próteses dentárias parciais e totais devido a um processo contínuo denominado reabsorção residual de rebordo Atwood e, conseqüentemente, perda de ajuste, retenção e estabilidade das dentaduras (ATWOOD, 1971). Os materiais auto-

polimerizáveis são amplamente utilizados para restabelecer a adaptação mais precisa possível entre a superfície do interior das próteses parciais e totais removíveis e as áreas de apoio da dentadura. Estes materiais são essencialmente compostos por poli metacrilato de metila e/ou poli metacrilato de etila no componente em pó juntamente com um iniciador de peróxido e um pigmento, que são misturados com um líquido que podem ser monômero de metacrilato monofuncional, monômero polifuncional (agente de reticulação), ou aqueles em combinação (ARIMA et al., 1996). Tais monômeros podem ser por exemplo: metacrilato de metila, hexametilenoglicol metacrilato, metacrilato de hidroxietila, metacrilato de n-butila, metacrilato de tetrahidrofurfurila), e agentes de reticulação tais como etilenoglicoldimetacrilato, trimetacrilato de trimetilolpropano (BETTENCOURT et al., 2010). Um acelerador quimicamente ativado tal como uma amina terciária é também adicionada ao líquido para produzir a reação de autopolimerização (MCCABE AND WALLS, 2008a, 2008b).

Como previamente mencionado, as resinas acrílicas são constituídas comumente por PMMA e PEMA, que tem sido amplamente utilizados em aplicações clínicas, devido a excelência estética do produto final, por exemplo, de uma prótese, aliado a facilidade de processamento. Porém, em contrapartida, em termos de propriedades mecânicas para as próteses produzidas, ocorrem frequentemente a fadiga e a degradação química da resina. Assim, na tentativa de melhorar estes inconvenientes as resinas acrílicas tem sido modificadas com diversos materiais visando a melhora e adequação em termos de propriedades desejadas (VIVEK; SONI, 2015).

As resinas compósitas têm sido utilizadas em diversas aplicações em odontologia tais como: materiais restauradores, coroas, restaurações provisórias, cimento para próteses dentárias unitárias ou múltiplas, dispositivos ortodônticos, cimentos endodônticos dentre outros. É provável que o uso desses materiais continuará a crescer tanto em frequência quanto em aplicação, devido à sua versatilidade. A rapidez através da qual os materiais têm evoluído sugere um estado constante de mudança da arte (FERRACANE, 2011).

Materiais compósitos a partir de resinas têm sido utilizados na área odontológica, desde quando foram introduzidos pela primeira vez à odontologia, há mais de 50 anos atrás. Essa área envolve o emprego de diferentes cargas como enchimento ou elemento de reforço, por exemplo o uso de nanofibras de poliácridonitrila nos trabalhos de Vidotti e seus colaboradores (VIDOTTI et al., 2015).

A incorporação de fibras em resinas pode ser uma boa abordagem para melhorar a resistência mecânica das próteses removíveis. Nesse sentido, a utilização de fibras contínuas podem fornecer reforço superior aos das fibras mais curtas, mas são mais difíceis de serem dispersas na posição correta nas formulações das próteses. A incorporação de fibras de poliéster de comprimento curto (6 mm de comprimento) orientadas aleatoriamente como elemento de reforço para a resina, provocou reflexos em termos de um aumento na resistência ao impacto, porém, teve pouco efeito sobre a resistência a flexão e também diminuiu consideravelmente a dureza do material (TU et al., 2009).

Nos trabalhos de Liu e seus colaboradores, NC foram incorporados em matriz de PMMA, através do método casting. Os nanocompósitos apresentaram boa transparência devido ao efeito de tamanho e dispersão dos NC. A incorporação dos NC provocou uma aumento significativo nos valores de módulo de armazenamento em relação a matriz pura. Além disso, a temperatura de transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos foi deslocada para temperaturas mais baixas em relação a matriz de PMMA (LIU et al., 2010).

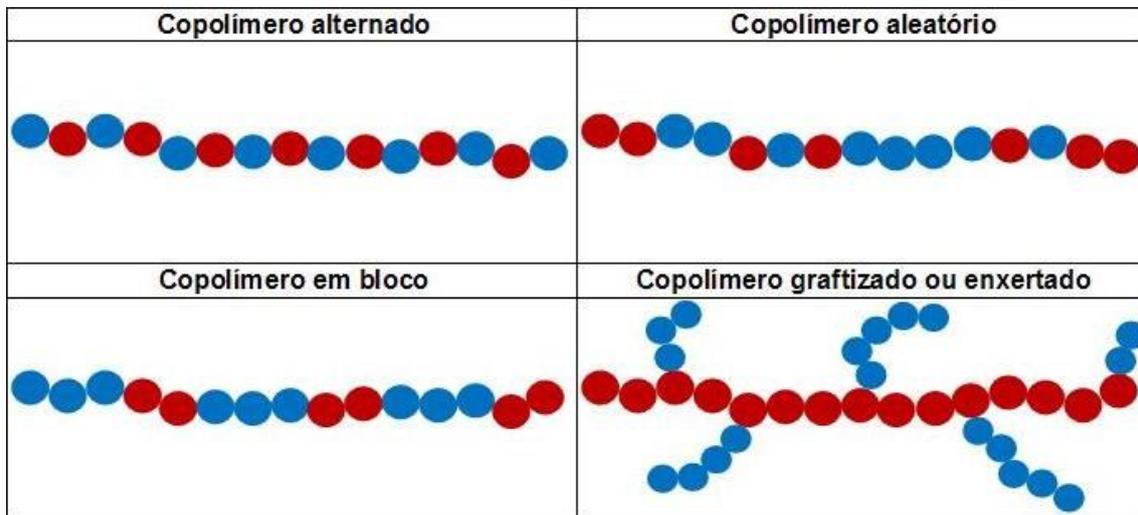
2.5.1 RESINA PEMA

Neste trabalho foi utilizado uma resina acrílica comercial, denominada de Soft Confort Dura utilizada no reembasamento de próteses odontológicas. Em relação a composição química, esta resina é constituída pela mistura de uma fase sólida e de uma fase líquida (DENCRIL PRODUTOS ODONTOLÓGICOS, 2016).

A fase sólida apresenta-se na forma de um pó pré-polimerizado constituído por poli metacrilato de etila (PEMA) e a fase líquida é composta pelo monômero metacrilato de isobutila (IMA). Esta resina se forma a partir da copolimerização entre cadeias da fase sólida e a fase líquida monomérica, esta última se polimeriza em meio as cadeias de PEMA, por adição radicalar, formando assim um copolímero, possivelmente e provavelmente aleatório, constituído majoritariamente por PEMA.

A Figura 9 exhibe uma representação para os tipos de copolímeros, em bloco, alternado, aleatório, enxertado ou grafitizado.

Figura 9- Representação dos tipos de copolímeros.



Fonte: Adaptado Akcelrud, 2007.

Neste trabalho a nomenclatura utilizada para esta resina polimerizada constituída do copolímero supracitado será RESINA PEMA.

A Figura 10 exibe uma fotografia representativa desta resina utilizada como matriz polimérica neste trabalho.

Figura 10- Fotografia da resina comercial utilizada de base acrílica.



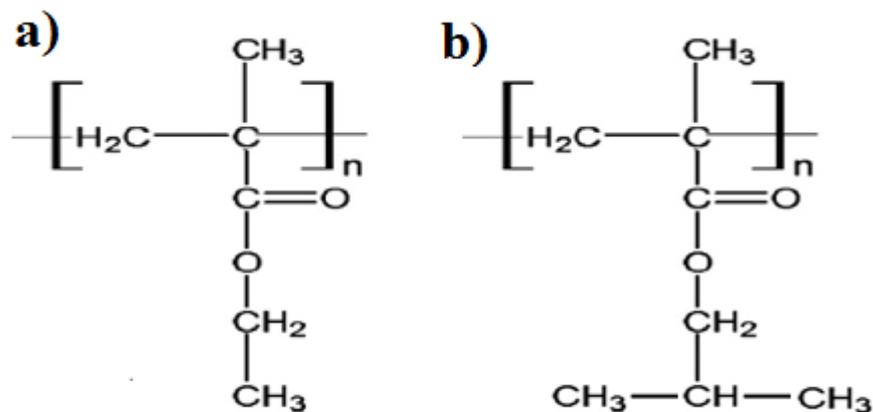
Fonte: Dencril Produtos odontológicos, 2016.

A resina possui coloração rosa claro ou pode ser incolor, e de acordo com o fabricante, diferentemente das outras resinas de base acrílica, esta resina auto polimerizável não atinge elevadas temperaturas, sendo que a mesma atinge a temperatura

de 37 °C nos primeiros dez minutos após a sua manipulação (DENCRIL PRODUTOS ODONTOLÓGICOS, 2016).

A Figura 11 exibe as representações das unidades monoméricas dos polímeros constituintes da resina Soft Confort Dura (RESINA PEMA).

Figura 11- Representação das unidades monoméricas metacrilato de etila (EMA) (a) e monômero metacrilato de isobutila (IMA) (b) da RESINA PEMA.



Fonte: Adaptado de Ramesh et al., 2014.

O PEMA é um polímero termoplástico preferencialmente utilizado como material leve ou resistente a fratura. É bastante conhecido devido a sua resistência química e propriedades térmicas e mecânicas, além de seu baixo custo, fácil manuseio e processamento para torná-lo adequado para diferentes fins industriais (MOHANTY; SWAIN, 2016; SARI et al., 2013). Dentre algumas das aplicações pode-se citar, sua utilização como material para armazenamento de energia térmica (SARI et al., 2013) e como componente de materiais para liberação controlada de fármacos (HOFFMAN, 2012).

Há relatos sobre a incorporação de óxido de grafeno reduzido em PEMA, onde a incorporação do aditivo provocou um significativo aumento na estabilidade térmica dos nanocompósitos produzidos com 5% em massa do aditivo, um teor de resíduo de aproximadamente 32% a 600 °C, e em contrapartida a matriz de PEMA pura nessa mesma temperatura apresentou um teor de resíduo inferior a 1%. Os resultados obtidos também revelaram alterações em termos dos valores da T_g e da temperatura de fusão (T_m) dos mesmos, cujos valores para a matriz pura eram 72 °C e 270 °C, respectivamente,

enquanto que os nanocompósitos os valores encontrados foram de 32 °C e 332 °C respectivamente (MOHANTY; SWAIN, 2016).

2.6 Polimerização do metacrilato de etila (EMA) e do metacrilato de isobutila (IMA)

Neste trabalho o termo polimerização *in situ* se refere ao fato de que tanto as nanopartículas não modificadas quanto as nanopartículas superficialmente modificadas foram empregadas no preparo dos nanocompósitos juntamente com ambos polímero pré polimerizado (PEMA) e o monômero (IMA) constituintes da resina acrílica utilizada como matriz polimérica no processo de polimerização.

A polimerização do EMA é conhecida como sendo uma polimerização de adição que ocorre via radicalar em um mecanismo típico de um monômero na presença de uma pequena quantidade de um peróxido orgânico (LUCENTE, 2008). A reação é iniciada pela formação de radicais por exemplo a partir do peróxido orgânico que ataca uma molécula do monômero, formando um monômero com centro ativo. Na etapa de propagação as moléculas do monômero adiciona-se sucessivamente ao centro ativo. Essas reações requerem a formação de um centro ativo ao qual as moléculas de monômero adicionam-se para formar o polímero final. A reação continua até que todas as moléculas do monômero sejam consumidas ou até que elas terminem quando pares de cadeias se ligam para formar espécies não radicalares (AKCELRUD, 2007; ATKINS; JONES, 2006).

As polimerizações radicalares podem ser conduzidas em massa, em suspensão, em solução ou ainda, em emulsão. A polimerização radicalar em massa apresenta a grande vantagem de ser a mais simples e portanto menos sensível aos efeitos adversos de contaminantes. Constitui-se em desvantagem as restrições que se impõem primeiro a de que não pode ser aplicada à monômeros sólidos e também a dificuldade de se controlar a reação devido ao rápido aumento da viscosidade e da temperatura reacional do meio. A polimerização radicalar em suspensão ou solução possui como vantagens a baixa viscosidade do meio e a dissipação do calor da reação que é rápida. Como desvantagens tem-se a adição do custo do solvente empregado e a dificuldade para removê-lo (DE ARAUJO, 1996).

A polimerização do monômero IMA ocorre pelos mesmos princípios da polimerização do monômero EMA.

3.0 OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho foram:

- Extrair e caracterizar os NC utilizando hidrólise com ácido sulfúrico a partir da polpa Kraft branqueada de *Eucalyptus urograndis* em três diferentes tempos de hidrólise.
- Selecionar a melhor condição de geração dos nanocristais de celulose (NC) para atuar como elemento de reforço em matrizes poliméricas.
- Modificar quimicamente a superfície dos NC selecionados e avaliar os reflexos provocados pela modificação química utilizando técnicas de caracterização.
- Selecionar a condição de modificação química que mais preservou a morfologia, estrutura e características dos NC para atuar como elemento de reforço em matrizes poliméricas;
- Preparar nanocompósitos com os NC não modificados e com os NC modificados inseridos na resina acrílica comercial constituída majoritariamente pelo polímero poli metacrilato de etila (RESINA PEMA) através de dois métodos: i) método da polimerização *in situ* onde os NC estão dispersos no meio reacional enquanto ocorre a polimerização da matriz; ii) método da incorporação *ex situ*, os quais os NC são dispersos numa solução contendo a matriz polimérica, previamente polimerizada, dissolvida.
- Caracterizar e avaliar, principalmente, a resistência mecânica e estabilidade térmica dos nanocompósitos produzidos pelos dois métodos.
- Avaliar a adesão interfacial do método i) (observando se instauração presente na superfície dos NC modificados quimicamente é capaz de reforçar mecanicamente a matriz polimérica através da ligação química entre a mesma e o material modificado) e do método ii) (observando se os NC são capazes de se dispersarem e se aderirem bem na matriz polimérica e reforçá-la mecanicamente através desta interação física).

4.0 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Polpa celulósica de madeira *Eucalyptus urograndis* (híbrido de *Eucalyptus urophila* e *Eucalyptus grandis*) branqueada pelo processo Kraft foi gentilmente cedida pela empresa Suzano (Limeira, São Paulo, Brasil). A resina Soft Confort Dura foi adquirida da empresa Dencril Comércio de Plásticos Ltda, Pirassununga, São Paulo, Brasil. Os reagentes acetona, tolueno, etanol, anidrido maleico foram adquiridos da Sigma Aldrich. Hidróxido de sódio, Ácido sulfúrico (95,0-98,0 %, Vetec), Ácido clorídrico (37,0 % Vetec), solução de hidróxido de bis (etilenodiamina) cobre (II), 1,0 M em H₂O (Cromoline), membrana de celulose (D9402, Sigma-Aldrich).

4.2 Obtenção dos nanocristais de celulose

A polpa Kraft de madeira (PK) que estava inicialmente na forma de folhas, como exhibe a Figura 12a, foi dispersada utilizando um liquidificador até que o material resultante apresentasse aspecto semelhante a um algodão, vide Figura 12b.

Figura 12- Fotografia da Polpa Kraft na forma de folhas (a) e após a dispersão das fibras (b).



Fonte: O autor.

As reações de hidrólise foram realizadas separadamente, sob as condições experimentais de: temperatura controlada a 45 °C, utilizando um banho Ultratermostático SL 152/10 Solab empregando a relação de 20 mL de ácido sulfúrico a 9,17 mol L⁻¹ para cada 1g de PK, sob agitação constante e vigorosa, com diferentes tempos de reação: 25, 55 e 85 minutos.

A amostra dos NC extraídos com tempo de 25 minutos foi intitulada NC₂₅, com 55 minutos NC₅₅ e com 85 minutos NC₈₅.

Imediatamente após o tempo estabelecido, a suspensão resultante foi diluída dez vezes através da adição de água destilada fria (± 5 °C) para interromper a reação de hidrólise. Em seguida a suspensão obtida foi centrifugada duas vezes por 10 minutos a 10.000 rpm utilizando uma centrífuga com refrigeração (Eppendorf Centrifuge 580 R) a temperatura de 10 °C para remover o excesso de ácido. A fase concentrada resultante da centrifugação (que permanece no fundo do tubo de centrifugação) seguiu-se para etapa de diálise com água destilada até pH neutro para remoção dos grupos sulfatos que não reagiram, sais e açúcares solúveis.

Após o término do processo de diálise, a suspensão resultante foi tratada com um ultrassom de sonda (Hielscher modelo UP100HP) durante 15 minutos, utilizando pulso de 7 seg. on e 2 seg. off. Por fim, a suspensão resultante foi armazenada sob refrigeração a 4 °C.

4.3 Análise gravimétrica

O rendimento da hidrólise e a concentração dos NC₂₅, NC₅₅ e NC₈₅ nas suspensões foram calculados através da secagem de uma alíquota da suspensão com um volume conhecido, a 105 °C durante 12 horas em uma estufa com circulação de ar.

4.4. Microscopia de força atômica (AFM)

As medidas de AFM foram realizadas utilizando o equipamento Shimadzu SPM-9600 para a avaliação da morfologia dos NC não modificados (NC₂₅, NC₅₅ e NC₈₅) bem como dos NC modificados superficialmente (NC_{mod1} e NC_{mod2}). Uma gota da suspensão aquosa, com concentração aproximada de 1×10^{-4} g mL⁻¹, das amostras de NC₂₅,

NC₅₅, NC₈₅, NC_{mod1} e NC_{mod2} respectivamente foi depositada sobre a superfície de uma mica recém clivada e seca com gás nitrogênio e armazenada em local adequado.

As imagens de AFM foram obtidas à temperatura ambiente no modo dinâmico, com uma taxa de varredura de 1 Hz e usando pontas de Si com um raio de curvatura inferior a 10 nm e uma constante elástica de 42 N m⁻¹. As dimensões dos NC foram determinadas utilizando software Vectorscan (software próprio do equipamento).

Para eliminar o efeito da convolução da ponteira e as nanopartículas nas medidas de largura, foram medidas as alturas dos nanocristais (BECK-CANDANEDO et al., 2005). Portanto, assumiu-se que os nanocristais têm formato cilíndrico, o que já foi constatado em literatura prévia para esta mesma fonte de celulose (FLAUZINO NETO et al., 2016).

Cem nanocristais foram selecionados aleatoriamente para determinar o comprimento médio, a largura média e a razão de aspecto médio. Para cada um dos nanocristais, uma medida de comprimento e duas medidas de diâmetro foram realizados, e a partir destes valores a razão de aspecto foi calculado, isto é, a razão entre o comprimento e o diâmetro das nanopartículas em estudo foi determinado para cada nanopartícula contabilizada nas medidas de AFM.

4.5. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X das amostras de PK, NC₂₅, NC₅₅, NC₈₅, NC_{mod1} e NC_{mod2} foram obtidos a temperatura ambiente, com intervalo de 2θ de 5 a 40°, velocidade de varredura de 1° min⁻¹ e resolução de 0,02°. O aparelho utilizado foi um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000, operando a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação de Cu Kα (λ = 0.1542 nm).

Os difratogramas das amostras de PK, NC₂₅, NC₅₅, NC₈₅, NC_{mod1} e NC_{mod2} foram utilizados para o cálculo do índice de cristalinidade relativo das amostras. As deconvoluções foram realizadas em picos e halos, de acordo com as regiões amorfas e cristalinas, utilizando a função de picos Pseudovoigt 1 (Origin[®]8.0), como exhibe a equação 1, e essas deconvoluções foram avaliadas de acordo com o modelo de duas fases.

$$y = y_0 + A \left[m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} + (1 - m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} e^{(-4 \ln 2 / w^2)(x - x_c)^2} \right] \quad (1)$$

Onde w corresponde à largura à meia altura dos halos e picos, A corresponde à área do pico, m_u é o fator de forma, que está relacionado com o formato da curva, que assume valores entre zero (Gaussiana) e um (Lorentziana), x_c corresponde ao valor do centro dos picos e do halo, e x corresponde ao valor do ângulo de 2θ , y é a intensidade do espalhamento e y_0 refere-se a intensidade do espalhamento na linha de base (cujo y_0 é igual a zero), realizada preliminarmente a fim de definir que o valor de y_0 igual a zero. O índice de cristalinidade relativo (IC) das amostras foram calculados utilizando a equação 2, de acordo com o modelo de duas fases.

$$IC = \left(\frac{A_c}{A_c + A_a} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde A_c e A_a correspondem as áreas sob os picos cristalinos e os halos amorfos, respectivamente, determinados através da deconvolução das amostras. No ÂPENDICE A consta uma representação de como as deconvoluções foram realizadas com intuito de se calcular o IC das amostras.

4.6 Modificação química da superfície dos nanocristais de celulose com anidrido maleico

Dentro do conjunto de amostras de NC estudados, visando a escolha da mais adequada nanopartícula para atuar como elemento de reforço para a matriz em estudo, foi realizada previamente o estudo de caracterização morfológica utilizando a Microscopia de Força Atômica (AFM) e os valores do índice de cristalinidade (ICr) obtidos a partir dos Difratoogramas de Difração de Raios-X (DRX) das amostras. Os resultados obtidos serão posteriormente apresentados na seção 5.1 dos resultados e discussão.

Os NC₅₅ foram selecionados a partir dos resultados obtidos a partir de AFM e DRX e foram modificados superficialmente com Anidrido maleico (AM) em meio reacional de tolueno, visando a introdução de grupamentos carboxilas e de insaturações na superfície das nanopartículas modificadas, como segue descrito abaixo, empregando duas modificações distintas.

4.6.1. Trocas de solventes

As trocas de solventes foram realizadas com auxílio de uma centrífuga (Eppendorf Centrifuge 580 R). Inicialmente os NC₅₅ obtidos encontravam-se em solução aquosa, em seguida sucessivas trocas de solventes foram realizadas a 7000 rpm a 10 °C por 10 minutos, sendo este procedimento realizado por duas vezes com cada um dos solventes na seguinte ordem: água, etanol, acetona e tolueno (ordem decrescente de polaridade).

Após a última centrifugação com tolueno os NC₅₅ foram dispersos em tolueno utilizando um Ultrassom (Hielscher modelo UP100H) durante 5 minutos (pulso utilizado: 7 seg. on e 2 seg. off).

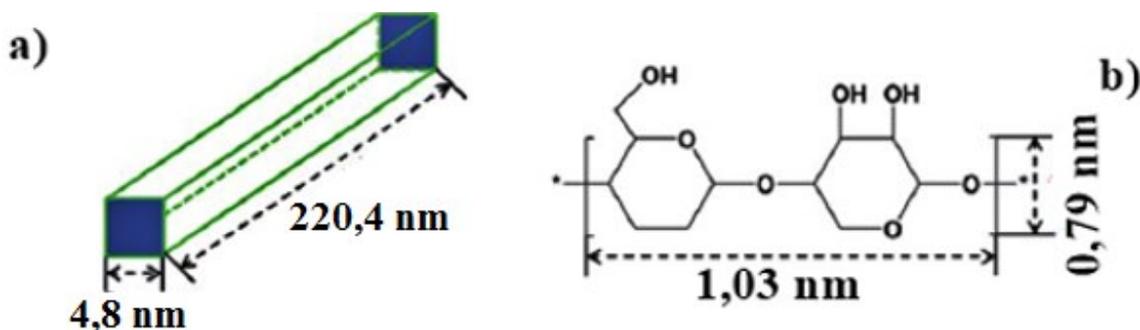
4.6.2 Modificação química superficial dos NC com anidrido maleico

Como exibiu a Figura 1, na estrutura da celulose, e mais especificadamente dos NC extraídos, os grupos hidroxilas encontram-se ligados a carbonos. O grupo hidroxila ligado ao carbono C6 configura um álcool primário, enquanto que os grupos hidroxilas ligados aos carbonos C2 e C3 configuram álcoois secundários. Esses grupos hidroxilas são todos sítios acessíveis para reações químicas. Ao contrário, de álcoois primários, a reatividade das hidroxilas ligadas aos carbonos C2 e C3 são usualmente controladas mais por efeitos estéricos e interações moleculares do que seria esperado com base na reatividade inerente dos diferentes grupos hidroxilas.

Para determinar quais seriam as percentagens em massa do agente modificador utilizado primeiro considerou-se os NC₅₅ como sendo um paralelepípedo e então foram feitos cálculos com os valores médios de comprimento e diâmetro dos NC₅₅ para estimar a área superficial e o volume dos mesmos (vide Figura 13).

De maneira semelhante foram realizados cálculos também para encontrar a área superficial teórica da celobiose através dos seus dados teóricos de comprimento e largura (LIN; DUFRESNE, 2014). A partir desses dados foi possível estimar o número médio de hidroxilas livres por nanocristal (NC₅₅) isolado. A Figura 13 exibe uma representação de um NC₅₅ (a) e de uma unidade de celobiose (b).

Figura 13-Representação de um NC₅₅ (a) e de uma unidade de celobiose (b).



Fonte: Lin; Dufresne, 2014.

Utilizando a densidade teórica dos nanocristais como sendo aproximadamente $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$ (DUFRESNE, 2003) e volume calculado no início foi possível estimar a massa de um nanocristal (NC₅₅) e o número de hidroxilas livres para 1g destas nanopartículas. Dividindo o número de hidroxilas livres de 1g de NC₅₅ pelo número de Avogadro e em seguida multiplicando-se o valor resultante pela massa molecular do AM foi possível estimar a massa de AM necessária para modificar todas as hidroxilas livres na superfície de 1g de NC₅₅ e o valor encontrado foi de aproximadamente 300 mg.

O intuito é modificar somente alguns pontos da superfície dos NC₅₅ de forma a termos um material modificado suficientemente para interagir com a matriz polimérica, mas que ao mesmo tempo também não ocorra danos na estrutura das nanopartículas. Então optou-se por fazer duas condições de modificação química, utilizando quantidades de agente modificador que sejam inferiores ao valor teórico calculado.

No entanto, esta estimativa realizada pode ser considerada uma superestimação pois a disposição geométrica das cadeias de celulose no retículo cristalino faz com que as hidroxilas na superfície de cada nanocristal não estejam totalmente disponíveis para uma reação química, como foi levado em consideração no cálculo supracitado (FLAUZINO NETO, 2017). Ainda existe o fato de que algumas hidroxilas dos NC₅₅ estão sulfatadas por causa do processo de hidrólise com ácido sulfúrico.

Assim, o cálculo teórico da estimativa da quantidade de agente modificador a ser empregado para modificar toda a superfície de um nanocristal de celulose (NC₅₅) foi superestimado e por isso, também, foram escolhidas quantidades de AM bem menores do que o valor teórico encontrado.

Assim, dois processos de modificação química superficial dos NC₅₅ foram realizados com base na quantidade do agente modificador (AM). Para a modificação química dos NC₅₅ em suspensão em tolueno, foram realizados dois tratamentos.

i) A primeira modificação química superficial foi denominada de (mod 1) e se refere ao emprego de 1,0 g de NC₅₅ dispersos em 100 mL de tolueno para 10 mg de AM em 10 mL de piridina (catalisador). O sistema foi mantido em refluxo por 1 hora sob agitação, a temperatura de 110 °C. Após estabelecido o tempo de reação (1 hora) a suspensão de NC resultante, denominada como NC_{mod1} foi resfriada até temperatura ambiente de 25 °C e em seguida foi submetida a uma troca de solvente de tolueno para água utilizando uma centrífuga com refrigeração (Eppendorf Centrifuge 580 R) a 7000 rpm a 20 °C por 10 minutos, sendo o procedimento repetido por três vezes.

ii) A segunda modificação química superficial foi denominada de (mod 2) e se refere ao emprego de 1,0 g de NC₅₅ dispersos em 100 mL de tolueno para 100 mg de anidrido maleico e 10 mL de piridina (catalisador). Os procedimentos seguintes a esta etapa foram realizados de maneira análoga, aos realizados para o (mod 1).

Os NC resultantes da produção da primeira modificação química foram intitulados como NC_{mod1} e os da segunda modificação foram intitulados como NC_{mod2}.

4.7. Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia de infravermelho das amostras de NC₅₅, NC_{mod1}, NC_{mod2} e AM foram realizadas pelo método de pastilha de KBr. As pastilhas foram preparadas com 0,0010 g da amostra para 0,1000 g de KBr usando a balança Shimadzu modelo AY220. Os espectros de absorção foram obtidos no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras, utilizando o espectrômetro Shimadzu IR-PRESTIGE 21.

4.8. Determinação do grau de polimerização (GP) por viscosimetria

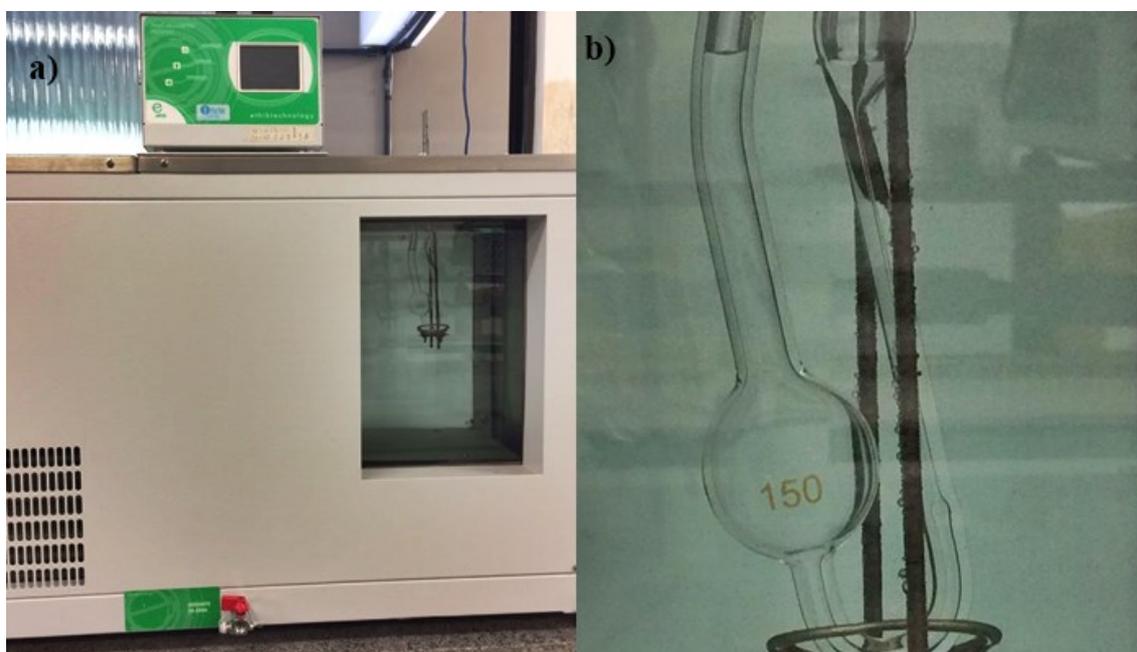
O grau de polimerização (GP) das amostras (PK, NC₅₅, NC_{mod1} e NC_{mod2}) foi estimado de acordo com as normas SCAN-C 15:62 e TAPPI T230-OS-76 modificadas, de acordo com o trabalho de Silva, pois foi realizada uma redução nos valores de massas e dos volumes da solução utilizada como solvente, para os respectivos valores de 0,1250 g de amostra, e 12,50 mL de hidróxido de bis (etilenodiamina) cobre (II) e 12,50 mL de água destilada (SILVA, 2015).

Os volumes de 12,50 mL de água deionizada foram adicionados a um erlenmeyer de 50 mL e submetidos a agitação magnética por um período de duas horas. Em seguida, foram adicionados ao erlenmeyer os 12,50 mL de hidróxido de bis(etilenodiamina) e agitou-se por um período de mais duas horas. Esta amostra foi denominada como solução solvente (SILVA, 2015).

De maneira semelhante, pesou-se em um erlenmeyer de 50 mL a massa de 0,1250 g de cada uma das amostras em uma balança Shimadzu modelo AY220 e adicionou-se 12,50 mL de água deionizada, e agitou-se por um período de duas horas. Após as duas horas foram adicionados 12,50 mL de uma solução de hidróxido de bis (etilenodiamina) cobre (II) e agitou-se por mais duas horas (SILVA, 2015).

A próxima etapa consiste na adequação e disposição do viscosímetro de Cannon-Fenske número L 225 de 100 mL no interior de uma cuba de vidro com água acoplada a um banho termostaticado da marca Solab modelo SL 152/10 com controlador de temperatura para manter a temperatura em 25 ± 1 °C e fixo a uma determinada altura, de modo que o operador tivesse uma boa visão do mesmo e pudesse observar atentamente quando o líquido no interior do viscosímetro escoasse pelas marcas delimitadoras do mesmo (SILVA, 2015). A Figura 14 exhibe uma representação do banho termostaticado com um viscosímetro de Cannon-Fenske.

Figura 14-Fotografia do banho termostatzado (a) com um viscosímetro Cannon-Fenske (b).



Fonte: O autor.

O nível da solução solvente foi elevado a uma marca superior do viscosímetro, com auxílio de uma seringa e então o tempo de fluxo foi medido. Foram realizadas cinco medidas de tempo para o branco (apenas a solução solvente). Analogamente foi feito para as amostras de PK, NC₅₅, NC_{mod1} e NC_{mod2}, respectivamente.

O GP foi calculado a partir dos valores de viscosidade intrínseca usando a equação 3 proposta por Immergut, Shurtz e Mark (SCAN-C15:62, 1962).

$$GP^{0,905} = 0,75 \cdot \eta_{int} \quad (3)$$

Onde 0,905 e 0,75 são constantes características do sistema polímero-solvente e $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca η_{int} (mL g⁻¹). As viscosidades intrínsecas das amostras foram obtidas através da medida do tempo de escoamento das soluções em um viscosímetro Cannon-Fenske. O solvente utilizado foi uma mistura de hidróxido de bis(etilenodiamina) e água deionizada. A viscosidade intrínseca $[\eta]_{int}$ foi calculada de acordo com a equação 4.

$$\eta_{\text{int}} = \sqrt{\frac{2(\eta_{\text{sp}} - \ln(\eta_r))}{C}} \quad (4)$$

Onde η_r é a viscosidade relativa dada pela razão entre o tempo de escoamento da solução com a amostra pelo tempo de escoamento para o solvente puro, e η_{sp} é a viscosidade específica dada pela equação 5, e C é a concentração das soluções das amostras em g mL^{-1} .

$$\eta_{\text{sp}} = \eta_r - 1 \quad (5)$$

4.9 Análise elementar

A análise elementar foi realizada para determinar o teor de enxofre percentual total, antes e após a extração dos nanocristais utilizando um analisador elementar Analyzer 2400-CHNS/O da Perkin Elmer. As massas empregadas foram entre 1e 2 mg (com aproximação de 0,001 mg).

4.10. Análise termogravimétrica (TGA)

As estabilidades térmicas das amostras de PK, NC₅₅, NC_{mod1} e NC_{mod2} bem como nos nanocompósitos produzidos foram avaliadas com o auxílio de um equipamento Shimadzu DTG-60H. As amostras com massa entre 0,0050 e 0,0070 g foram colocadas em um porta-amostra de alumina e aquecidas de 25 até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹.

4.11 Titulação condutimétrica

Os teores de grupo sulfônicos na forma de (-SO₃H) presentes na amostra de NC₅₅ bem como os grupos (-COOH) incorporados durante a modificação química na amostra de NC_{mod1} foram estimados por titulação condutimétrica como no trabalho de (MACEDO, 2009).

Em um béquer de 250 mL aproximadamente, 0,0500 g de NC₅₅, NC_{mod 1} e NC_{mod 2} foram suspensos em 15 mL de Ácido Clorídrico 0,01 mol L⁻¹ e submetidos a agitação magnética por um período de aproximadamente 15 minutos, até que fosse obtida uma suspensão estável.

A solução de NaOH 0,01 Mol.L⁻¹ foi previamente padronizada com biftalato de potássio P.A. e a partir disso o HCl 0,01 Mol.L⁻¹ também foi padronizado. A condutância foi monitorada em intervalos de volume de 0,5 mL através de um condutivímetro modelo Tecnocon mCA 150 p.

A condutividade da suspensão deve ser estável após o início da titulação com uma solução de Hidróxido de Sódio 0,01 Mol.L⁻¹. A condutividade da solução deve ser medida após cada adição de hidróxido de sódio e a condutividade corrigida pela equação 7:

$$K \text{ corrigido} = K \text{ lido} \times \left[\frac{(V \text{ total} + V \text{ adicionado})}{V \text{ total}} \right]_{total} \quad (6)$$

Onde: *K lido*: é a constante obtida pelo condutivímetro

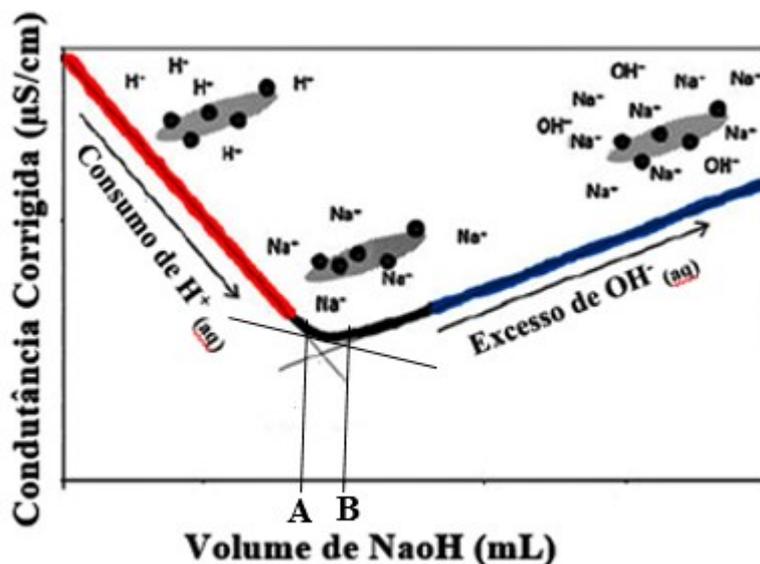
K corrigido: é a constante após correção

V total: refere-se ao volume adicionado 200mL

V adicionado: refere-se ao volume de titulante utilizado durante a titulação condutimétrica.

Após a correção dos valores de condutividade corrigida (*K_{lido}*) e com os valores de volume do titulante gasto foi possível traçar as curvas das titulações condutimétricas. A Figura 15 exibe uma representação genérica deste tipo de curva.

Figura 155- Representação de uma curva genérica obtida em uma titulação condutimétrica.



Fonte: Adaptado de Abtibol et al., 2013.

Os valores de A e B são obtidos pela intersecção das retas extrapoladas sobre os dados experimentais obtidos na titulação. Aplica-se a seguinte equação para o cálculo do teor de -SO₃H para NC₅₅ e do teor de -COOH para NC_{mod1} e NC_{mod2} em cada amostra.

O teor de grupos sulfônicos (-SO₃H) incorporados na amostra de NC₅₅, devido a reação de hidrólise ácida, foi determinado de acordo com a equação 8.

$$Teor = \frac{C(B - A)}{M} \quad (7)$$

Onde: C: Concentração do titulante utilizado 0,01 Mol.L⁻¹

A e B: Volume de NaOH determinado pela intersecção das retas

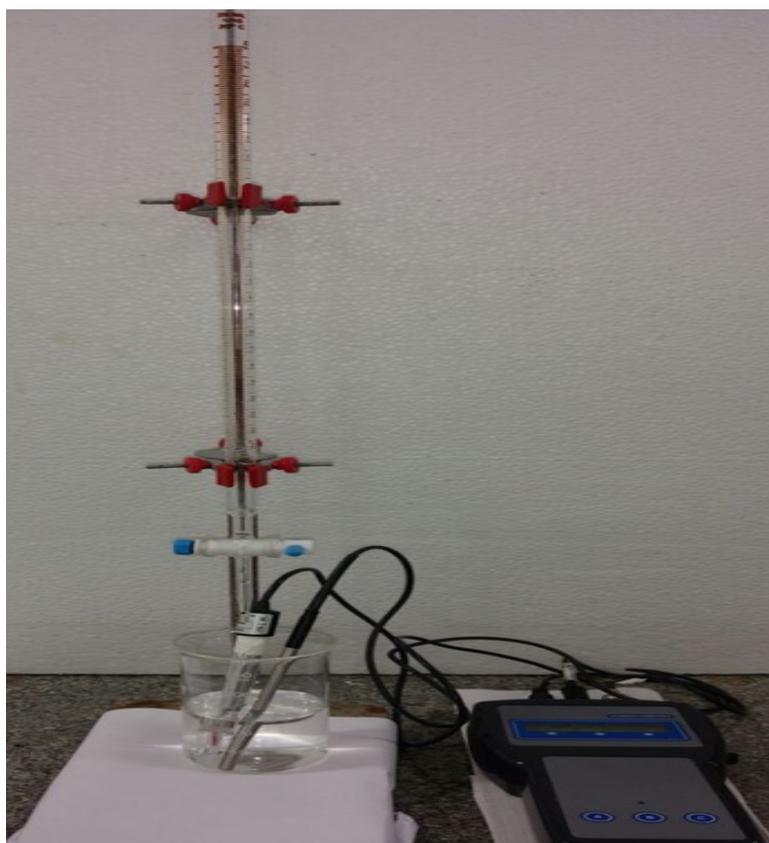
M: massa de amostra em g

De maneira semelhante ao calculado para os grupos sulfônicos (-SO₃H) incorporados na amostra de NC₅₅, o teor de grupos carboxílicos incorporados durante a modificação química superficial dos NC com AM foi também estimado utilizando a equação 8. Essa estimativa se baseia especificadamente como sendo a diferença entre os teores encontrados para NC_{mod1} e NC_{mod2} em relação ao teor encontrado para NC₅₅. O teor

encontrado para NC_{55} é relativo aos grupos sulfônicos ($-SO_3H$) e os teores encontrados para NC_{mod1} e NC_{mod2} são relativos aos respectivos teores de grupos carboxílicos.

A Figura 16 exibe uma representação do aparato experimental utilizado para a realização das titulações condutimétricas.

Figura 166- Fotografia do aparato experimental utilizado para a realização das titulações condutimétricas.



Fonte: O autor.

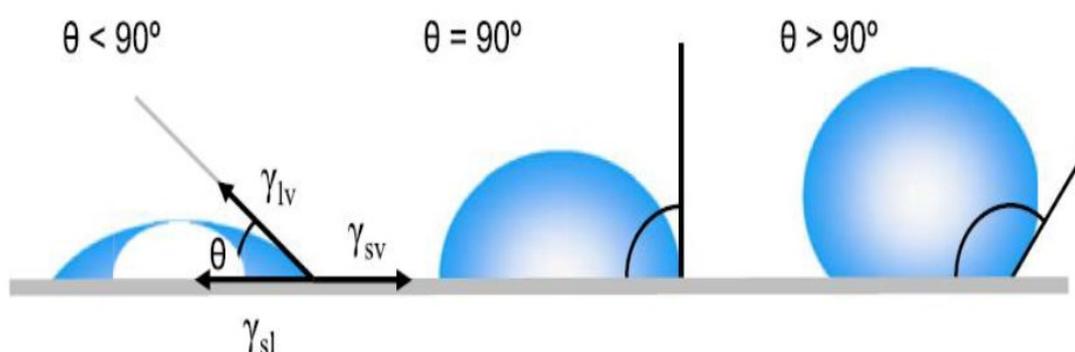
4.12 Ângulo de contato em água

O ângulo de contato pode ser definido como o ângulo formado pela interseção das interfaces: sólido-líquido, líquido-vapor e sólido-vapor. Experimentalmente os valores de ângulo de contato foram determinados a partir de uma tangente entre o ponto de contato da gota na interface líquido-vapor. Para avaliação das medidas de ângulo de contato em água das amostras de NC_{55} , $NC_{mod 1}$ e $NC_{mod 2}$, foram preparadas pastilhas

desses materiais prensadas sob alta pressão. O método da gota sésil foi utilizado, ou seja, a adição de uma gota de água com auxílio de uma seringa sobre a superfície das pastilhas. Fotos de gotas foram registradas através do equipamento da Theta Lite Optical Tensiometer (TL100 com medida CCD de 60 frames (fotos) por segundo e seringa Hamilton com capacidade de gota de aproximadamente 5 microlitros) no momento em que a gota de água foi depositada sobre a superfície da pastilha. Com o auxílio do software One Attension os ângulos de contato foram calculados para cada lado da gota (esquerdo e direito), no mesmo instante, e a média desses dois ângulos é chamada de ângulo de contato médio. Este ensaio foi realizado em triplicatas.

A Figura 17 exibe uma representação dos ângulos de contato obtidos pelo método da gota sésil.

Figura 177- Ilustração dos ângulos de contato formados pelo método da gota sésil.

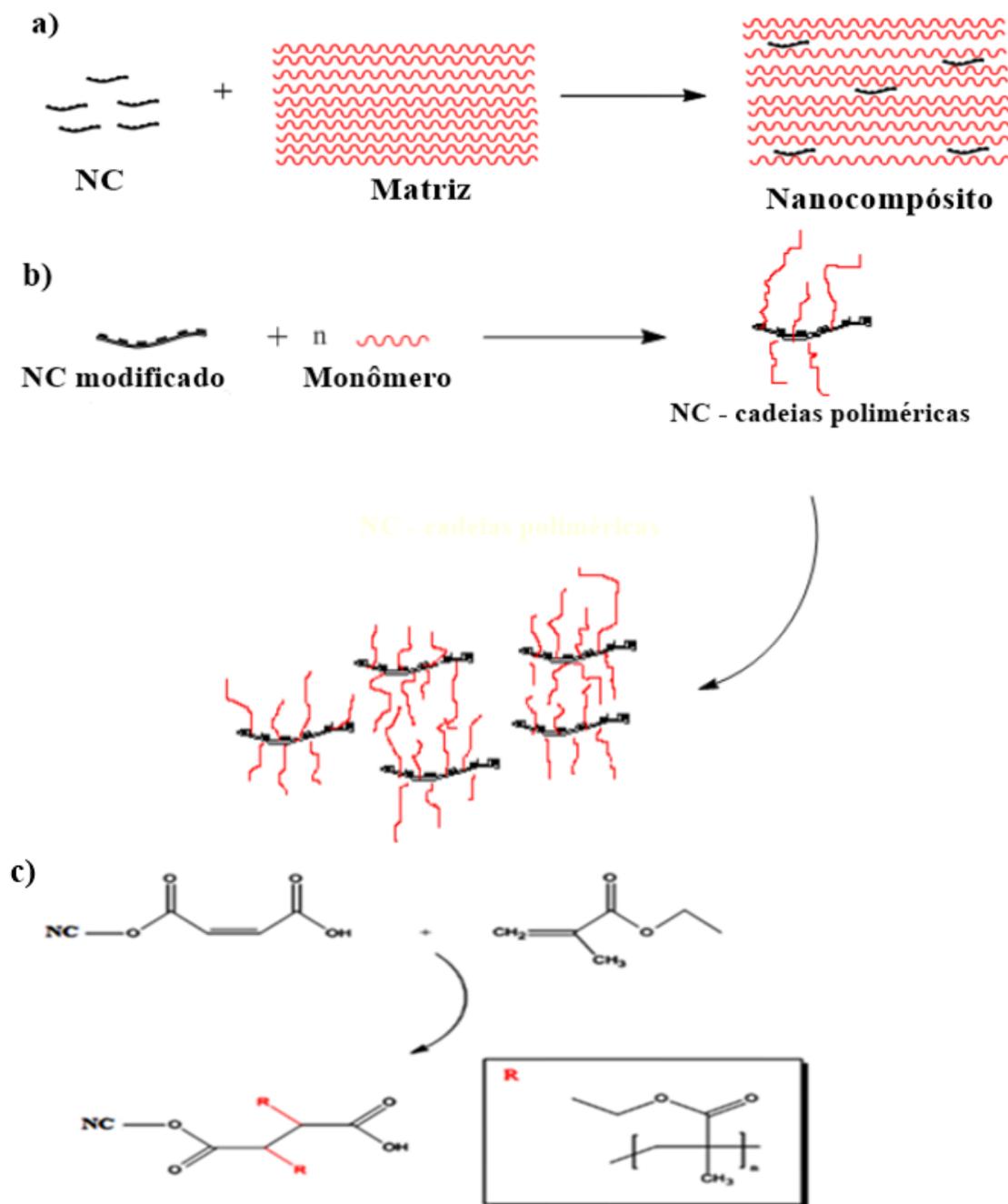


Fonte: Yuan; Lee Randall, 2013.

4.13 Procedimentos para a polimerização da RESINA PEMA com os NC modificados e não-modificados

Neste trabalho foram produzidos nanocompósitos com os NC modificados, com anidrido maleico (AM), e não modificados quimicamente, inseridos na matriz RESINA PEMA durante o processo de polimerização. A Figura 18 exibe um modelo da inserção das nanopartículas na matriz via polimerização *in situ* e um esquema de reação proposto para a polimerização da matriz polimérica utilizando o NC modificado como iniciador e/ou terminador de uma cadeia polimérica.

Figura 188- (a) Idealização de um nanocompósito formado por NC não modificados e uma matriz de baixa polaridade. (b) Representação simplificada da produção de um nanocompósito de NC modificados ligados covalentemente às cadeias poliméricas da matriz. (c) Esquema proposto para a reação de um dos monômeros da RESINA PEMA (EMA) com os NC previamente modificados com AM.



Fonte: Adaptado de Macedo, 2009.

Neste trabalho diferentes percentagens de NC não modificados bem como superficialmente modificados foram incorporados *in situ* durante a reação de polimerização da RESINA PEMA, para que os NC estivessem ligados quimicamente com a resina. Os NC foram dispersos no monômero IMA, fornecido pelo fabricante da resina, e ao se misturar com o pó pré-polimerizado, constituído majoritariamente pelo monômero EMA, conforme orientação do fabricante, iniciam e terminam a reação de polimerização por adição via radicalar da resina.

Foram avaliados neste trabalho os efeitos da incorporação, *in situ*, de distintas percentagens (0; 0,5 e 1,0 % m/m) de NC₅₅ e NC_{mod1} na resina comercial Soft Confort Dura. Para efeitos comparativos um grupo denominado controle se refere apenas a resina Soft Confort sem a incorporação de nanopartículas (RESINA PEMA). Essas percentagens foram selecionadas visando evitar a aglomeração destas nanopartículas quando incorporadas na matriz polimérica de acordo com os trabalhos de (de PAULA et al., 2015). Não foi possível realizar incorporações superiores a 1,0 % m/m. Isso ocorreu devido à limitação do procedimento de preparação das resinas, uma vez, que as quantidades padronizadas pelo fabricante do pó pré polimerizado (PEMA) e do monômero IMA bem como o teor máximo de NC₅₅ e NC_{mod1} possíveis dispersos no monômero não permitiu tal realização.

Após as devidas caracterizações, realizadas mais à frente, foi escolhida a modificação química que melhor preservou a morfologia e propriedades dos NC₅₅ e por isso não foram produzidos nanocompósitos com NC_{mod2}. A Tabela 3 resume as informações pertinentes às formulações utilizadas no preparo dos nanocompósitos.

Tabela 3- Formulações dos nanocompósitos produzidos.

Amostra	% em massa de NC adicionados à mistura polimérica	Massa de poli metacrilato de etila pré polimerizado (g)	Volume de metacrilato de isobutila (mL)
RESINA PEMA (controle)	---	10,000	5,00
RESINA PEMA 0,5 % NC ₅₅ (<i>in situ</i>)	0,5% (0,0722 g)	10,000	5,00
RESINA PEMA 1,0 % NC ₅₅ (<i>in situ</i>)	1,0% (0,1443 g)	10,000	5,00
RESINA PEMA 0,5 % NC _{mod1} (<i>in situ</i>)	0,5% (0,0722 g)	10,000	5,00
RESINA PEMA 1,0% NC _{mod1} (<i>in situ</i>)	1,0% (0,1443 g)	10,000	5,00

Fonte: O autor

Como já previamente mencionado este tipo de resina comercial, é constituído de um pó, isto é, o polímero PEMA (pré- polimerizado) e de uma parte líquida que se refere ao monômero (IMA). A massa de 10,000 g de PEMA pré polimerizado e o volume de 5,00 mL (densidade de aproximadamente $0,89 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) de IMA são orientações do fabricante. Então as respectivas quantidades dos NC₅₅ bem como dos NC_{mod1} em termos de percentagem em massa em relação à massa total, dos 10,000 g do PEMA somados aos 5,00 mL (4,4300 g aproximadamente) do IMA, foram dispersas no monômero no momento da reação de polimerização, como exibe os valores expostos na Tabela 3.

Como citado anteriormente, após a hidrólise com ácido sulfúrico os NC encontravam-se dispersos em suspensão aquosa. Porém, para a realização das modificações químicas foi necessário realizar trocas de solventes variando a ordem de polaridade conforme a sequência: água, etanol, acetona e tolueno, uma vez que para a realização das modificações químicas superficiais, as nanopartículas deveriam estar dispersas em tolueno (solvente utilizado na modificação). Após o término da modificação dos NC₅₅ em NC_{mod1}, as nanopartículas foram dispersas novamente em água. Porém, para serem incorporados na resina para a produção dos nanocompósitos, foi necessário realizar uma troca de solventes dos NC_{mod1} que inicialmente se encontravam em água para o monômero (IMA) empregado nas polimerizações da resina de acordo com o fabricante, na ordem de água, etanol, acetona e por fim o monômero. A troca de solventes do NC₅₅ foi realizada da mesma forma, ou seja, as nanopartículas encontravam dispersas em água e foram redispersas no monômero (IMA) Este procedimento foi realizado utilizando uma centrífuga (Eppendorf Centrifuge 580 R) a 7000 rpm a 10 °C por um período de 10 minutos, sendo este procedimento realizado por duas vezes com cada um dos solventes.

Os procedimentos para obtenção dos nanocompósitos, a partir resina Soft com os NC₅₅ e NC_{mod1}, foram realizados de acordo com as recomendações do fabricante, isto é, realizar a mistura do pó com o monômero em um recipiente adequado para se preparar a mistura de ambos, por um período de aproximadamente 30 segundos, evitando a formação de bolhas durante o processo de preparo da resina (DENCRIL PRODUTOS ODONTOLÓGICOS, 2016).

Vale ressaltar que as nanopartículas não modificadas na forma de NC₅₅ e superficialmente modificadas na forma de NC_{mod1} foram incorporadas durante o processo de polimerização da resina (*in situ*) uma vez que as nanopartículas se encontravam dispersas no monômero como citado anteriormente. A seguir serão apresentados os

procedimentos realizados para a obtenção dos nanocompósitos para serem caracterizados em termos de propriedades mecânicas.

4.13.1 Obtenção das amostras para análise de resistência mecânica

De acordo com o trabalho de Lombardo et al (LOMBARDO et al., 2012) a seguir serão apresentadas as etapas envolvidas para a realização do processo de polimerização da resina comercial em estudo neste trabalho, bem como a partir da resina e dos NC₅₅ e dos NC_{mod1}. O preparo das amostras a serem empregadas nos ensaios mecânicos será adequadamente apresentado posteriormente. Estas etapas foram realizadas no Laboratório de Odontologia da Faculdade de Odontologia da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita, Campus de Araraquara, São Paulo.

Para o ensaio mecânico de flexão, os espécimes foram obtidos a partir de um molde metálico padrão com as seguintes dimensões: 67 x 12 x 5,3 mm. Estas medidas são superiores àquelas recomendadas pela ISO/FDIS 1567 para o tipo de ensaio mecânico escolhido, então as amostras foram polidas em uma máquina de polir até a dimensão final de 65×10×3,3 mm, de acordo com a (ISO/FDIS 1567, 1998).

4.13.2 Preparo e inclusão do conjunto silicona/molde metálico em molde de gesso pedra

Para facilitar a remoção do molde metálico após a inclusão, o mesmo foi envolvido individualmente por silicona de inclusão. Um recipiente de madeira foi utilizado para se obter uma quantidade padrão de silicone. O molde metálico foi posicionado no interior do recipiente de madeira e o silicone foi corretamente acomodado sobre o mesmo. Esse conjunto foi levado a uma prensa hidráulica e mantido sob carga de 0,5 toneladas até a polimerização completa do silicone.

Em seguida, o conjunto silicone/recipiente metálico padrão foi incluído individualmente em um molde com gesso pedra espatulado mecanicamente na proporção água/pó poli metacrilato de etila de 30 mL/100g como exibe a Figura 19.

Figura 199- Fotografia do molde aberto mostrando conjunto silicone/padrão metálico incluído individualmente.



Fonte: O autor.

4.13.3 Incorporação dos NC₅₅ e dos NC_{mod1} à resina acrílica e prensagem

Após abertura do molde de gesso pedra, o padrão metálico foi removido e realizou-se isolamento do gesso de inclusão. A proporção e manipulação do pó poli metacrilato de etila e do monômero metacrilato de isobutila (IMA) da resina acrílica foram realizadas de acordo com as recomendações do fabricante como exibe a Tabela 3.

A mistura do pó, constituído de poli metacrilato de etila representado por PEMA, e do líquido, monômero (metacrilato de isobutila), com os NC₅₅ foi realizada em recipiente de vidro com espátula de aço inoxidável. Os NC não modificados (NC₅₅) e os NC modificados (NC_{mod1}) já estavam dispersos no monômero (metacrilato de isobutila) previamente.

Após atingir a fase plástica, a mistura foi colocada no interior do silicone previamente incluído em mufla metálica para posterior prensagem, como exibe a Figura 20, realizada sob prensa hidráulica em duas etapas, uma prensagem inicial e uma final. Para a prensagem inicial, uma carga de 0,5 toneladas foi exercida e, logo após a mufla foi aberta e os excessos de resina eliminados. Durante a prensagem final, cargas de 0,5, 0,75 e 1,25 toneladas foram exercidas gradativamente sobre a mufla.

Figura 20- Resina acrílica na fase plástica colocada no interior do molde em silicone.



Fonte: O autor.

Para uma correta acomodação da resina no interior do molde em silicone e uma agregação adequada do monômero ao polímero da resina acrílica, um período de 30 minutos foi aguardado sob a prensa. Posteriormente, as muflas foram fechadas e então, levadas para polimerização.

4.13.4 Polimerização

As espécies foram polimerizadas individualmente em uma termopolimerizadora automática Solab com controle de tempo e temperatura. O ciclo utilizado para a polimerização seguiu as recomendações do fabricante da resina acrílica, realizada em banho de água por 90 minutos a temperatura de 73 °C, e em seguida por um período de 30 minutos a temperatura de 100 °C. A Figura 21 exibe uma fotografia da termopolimerizadora utilizada.

Figura 201- Fotografia da termo-polimerizadora automática utilizada para a polimerização da resina acrílica.



Fonte: O autor.

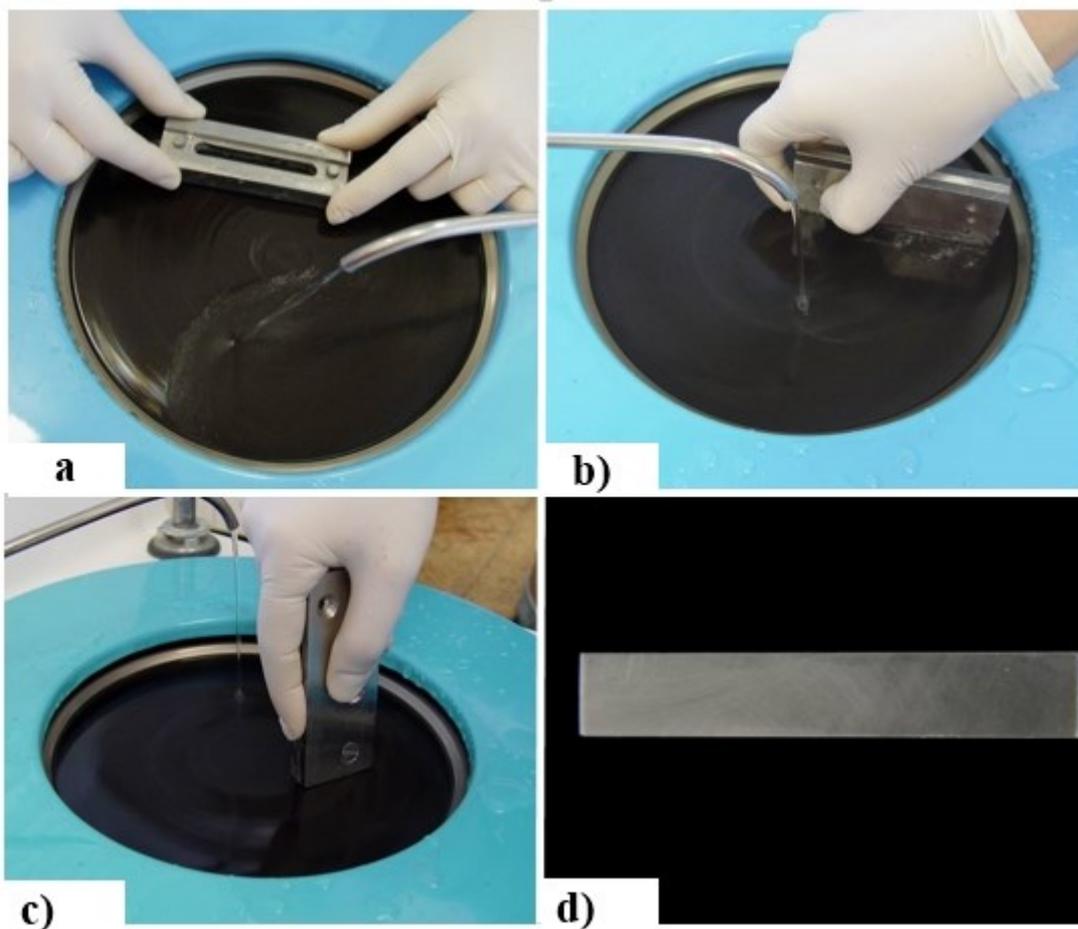
4.13.5 Desinclusão e acabamento

Após a polimerização, as muflas foram deixadas em repouso por uma noite sobre a bancada e posteriormente foram abertas para desinclusão dos espécimes. O acabamento das espécies foi realizado em uma máquina de polir (Arotec Ind. e Com. Ltda, Cotia, Brazil) até a dimensão final de $65 \times 10 \times 3.3$ mm, de acordo com o ensaio de resistência à flexão de três pontos (ISO/FDIS 1567, 1998). As medidas dos espécimes foram verificadas usando um calibrador digital (Mitutoyo, Kawasaki, Japan).

Após acabamento, as espécies foram armazenadas em água destilada à 37°C por um período de 50 ± 2 horas até a realização do ensaio mecânico.

A Figura 22 exhibe imagens dos acabamentos finais realizados para confecção dos corpos de prova.

Figura 212-Acabamento realizado na máquina politriz (AROPOL 2V) com o auxílio de matrizes metálicas para a RESINA PEMA incolor, possibilitando desgaste em espessura (a), largura do corpo de prova (b), comprimento do corpo de prova (c) e corpo de prova após o acabamento (d).



Fonte: O autor.

4.14 Resistência à flexão (Fs)

Os ensaios de resistência a Flexão das amostras foram realizados na Faculdade de Odontologia da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Campus de Araraquara, São Paulo. As amostras foram submetidas ao ensaio de flexão estático com três pontos de apoio em uma máquina de ensaios mecânicos EMIC DL 2000 (EMIC Equipment Systems and Test Ltda, São José dos Pinhais, Brasil), como exhibe a

Figura 23. Este equipamento permanece ligado a um computador, o qual possui um software que analisa e registra graficamente o comportamento do material frente à aplicação de cargas.

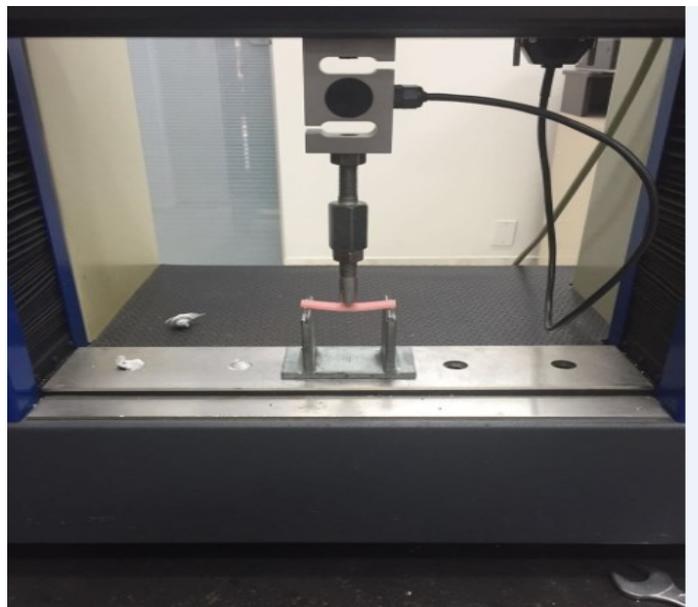
Figura 223- Fotografia da Máquina de Ensaio Mecânico EMIC DL 2000.



Fonte: O autor.

As cargas foram aplicadas de forma perpendicular e centralmente a cada amostra utilizando uma célula de carga de 5KN, sob uma velocidade constante de 5,0 mm/min, com registro dos valores de força máxima em Newtons (N) até a ruptura da amostra, como exhibe a Figura 24. O ensaio foi realizado em triplicatas e os valores médios de resistência à flexão são apresentados nos resultados e discussão. As amostras foram acondicionadas a 37 °C por tempo determinado de 48 horas.

Figura 234- Representação da aplicação da carga sob o corpo de prova utilizado do ensaio de Resistência à Flexão.



Fonte: O autor.

Após a obtenção do registro da carga máxima, utilizando a equação 6 (VIDOTTI et al., 2015) foi possível obter o valor da resistência à flexão dado em MPa:

$$F_s = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad (8)$$

Onde:

F_s = resistência à flexão

F = carga máxima em N, aplicada sobre a amostra

l = distância entre as garras em milímetros fixa em 50 mm

b = largura da amostra em mm (~ 10 mm)

h = espessura da amostra em mm

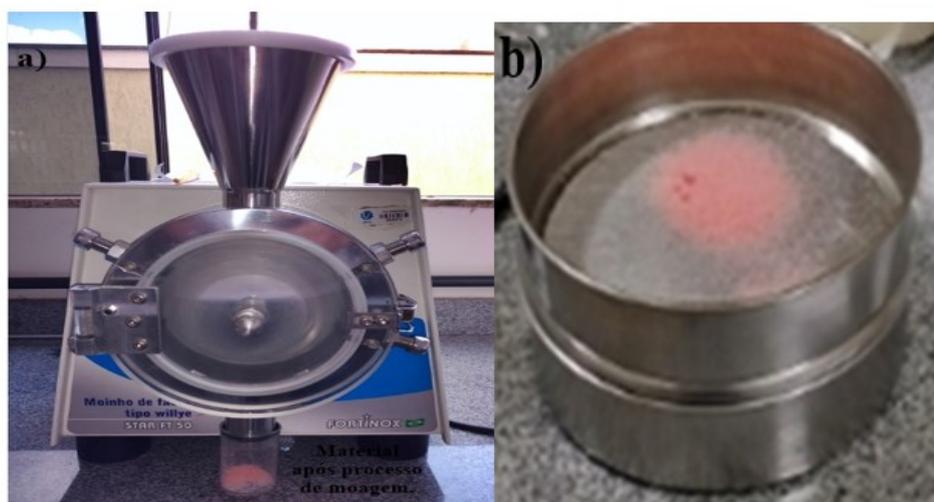
Com o valor de F obtido no ensaio mecânico, os de l (50 mm), b (~10 mm) e h de cada amostra foi possível obter o valor de F_s referente à cada amostra em estudo.

4.15 Moagem dos nanocompósitos utilizando moinho de facas

Foi necessário realizar uma etapa prévia de moagem dos corpos de prova dos nanocompósitos produzidos neste trabalho, a fim de que fosse obtido um material devidamente pulverizado e com granulometria homogênea para ser utilizado em outras caracterizações tais como TGA e ensaio de propriedades mecânicas utilizando DMTA.

A Figura 25a exibe uma fotografia do moinho de facas tipo Willye (Fortinox) utilizado para moagem das amostras dos nanocompósitos, e Figura 25b exibe uma ampliação mostrando o aspecto visual dos nanocompósitos após a moagem.

Figura 245- Fotografia do moinho de facas utilizado (a) e aspecto visual dos nanocompósitos produzidos após o processo de moagem.



Fonte: O autor.

4.16 Preparação das amostras para análise termo dinâmica mecânica (DMTA)

Nesta seção será descrito os procedimentos de fabricação dos nanocompósitos na forma de filmes por evaporação de solvente. A partir do material pulverizado, conforme descrito no item 4.15, foi possível produzir filmes nanocompósitos de RESINA PEMA com NC₅₅ e NC_{mod1}, incorporados na estrutura da matriz pelo método da polimerização *in situ*.

A moagem pode levar à degradação das cadeias poliméricas, e pode afetar os resultados de propriedades térmicas e mecânicas, porém o método de processamento para obtenção dos filmes foi o mesmo para os nanocompósitos produzidos pelo método da polimerização *in situ* e para os nanocompósitos produzidos pela incorporação *ex situ*.

Dessa forma podemos dizer que a degradação foi igual para os dois métodos de produção de filmes nanocompósitos a serem analisados no DMTA e por isso as comparações dentro desta análise mecânica em específico são possíveis.

4.16a Preparação dos filmes nanocompósitos para DMTA

As amostras de nanocompósitos obtidos via polimerização *in situ* conforme descrito no item 4.13 foram previamente trituradas em moinho de facas (item 4.15). O material pulverizado foi dissolvido em acetona e glicerol na proporção de 2g de material e 0,2 de glicerol em 100 mL de acetona, durante o período de 12 horas com agitação constante à 50 °C.

Em seguida foram transferidos para placas de petri e colocados em estufa com circulação de ar à 35 °C durante o período de 24 horas para a evaporação de solvente e formação do filme.

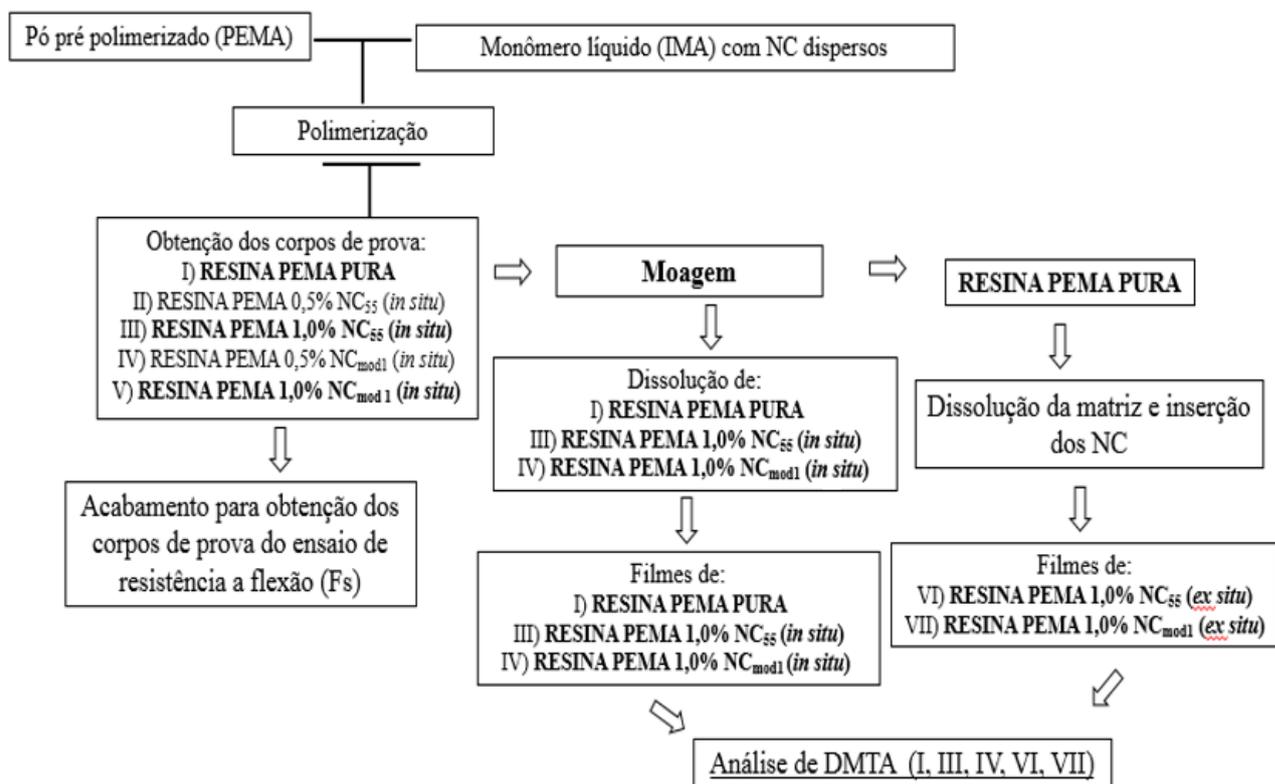
Formados os filmes os mesmos foram então destacados das placas de petri e os corpos de prova foram feitos com comprimento de 3,0 cm, largura de 0,5 cm e a espessura de cada filme foi determinada através da média de cinco valores de espessura.

Em adição, da mesma forma realizada acima, a matriz polimérica RESINA PEMA pura previamente polimerizada foi solubilizada em acetona e dessa matriz foi obtido os corpos de prova, através da inserção e mistura dos NC₅₅ e NC_{mod1} (1,0 % m/m, em relação à massa da matriz). As quantidades proporcionais utilizadas neste último passo foram 1,98 g da matriz pura polimerizada em pó, 0,02 g de nanopartículas (NC₅₅ e NC_{mod1} previamente suspensos em acetona) e 0,2 g de glicerol com o volume sendo completado com acetona para 100 mL, em agitação constante à 50 °C durante o período de 12 horas. As espessuras de todos os filmes variaram de 0,2 a 0,5 mm.

O glicerol foi utilizado de forma idêntica na preparação de todos os filmes apenas para facilitar a manipulação bem como a retirada dos filmes das placas de petri de vidro.

A Figura 26 exibe uma representação esquemática sobre o preparo das amostras para os ensaios mecânicos.

Figura 256- Esquema da preparação dos corpos de prova utilizados nas análises de resistência a flexão e DMTA.



Fonte: O autor

4.16b Análise termo mecânica dinâmica (DMTA)

As propriedades mecânicas dos filmes nanocompósitos obtidos por via polimerização *in situ* e via *ex situ* foram avaliadas utilizando o equipamento da TA Instruments DMA Q800, no modo de tensão, com frequência de oscilação de 1 Hz, força estática de 10 mN, amplitude de oscilação de 15,0 μm , e ajuste automático de tensão em 125%. Uma análise teste foi realizada com a matriz controle na faixa de temperatura de -120 a 150 $^{\circ}\text{C}$ e o gráfico gerado (APÊNDICE B) revelou a não necessidade de se ultrapassar os 100 $^{\circ}\text{C}$, então as medidas foram efetuadas utilizando a faixa de temperatura de -120 a 100 $^{\circ}\text{C}$.

4.17 Avaliação da viscosidade intrínseca dos nanocompósitos produzidos via polimerização *in situ* bem como dos produzidos via incorporação física *ex situ*

As amostras de nanocompósitos (via polimerização *in situ*) foram previamente trituradas em moinho de facas (item 4.15). O material pulverizado foi dissolvido em acetona na proporção de 2g de material em 100 mL de acetona, durante o período de 12 horas com agitação constante em recipiente fechado.

A massa de 1,98 g da matriz, RESINA PEMA pura, também foi pulverizada e misturada a 0,02 g de NC₅₅ ou NC_{mod1} (previamente suspensos em acetona), o volume foi completado com acetona para 100 mL e essas misturas ficaram em agitação constante durante o período de 12 horas em recipiente fechado. Esse procedimento foi realizado para se poder avaliar as viscosidades intrínsecas dos nanocompósitos obtidos pelo método da incorporação física (*ex situ*) das nanopartículas na matriz polimérica.

O procedimento experimental para as medidas do tempo de eluição das amostras foi realizado conforme o item da seção 4.8, utilizando o viscosímetro Cannon-Fenske número D 168 de 150 ml.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais que foram obtidos bem como sua discussão. Os resultados e suas discussões serão apresentados da seguinte maneira: os resultados referentes a extração e caracterização dos NC em cada um dos tempos de reação, os resultados obtidos em relação a realização das modificações químicas superficiais dos NC empregando AM como agente modificador, a seleção da mais adequada modificação química realizada e os resultados obtidos em relação aos nanocompósitos produzidos bem como sua adequada caracterização em termos de distintas técnicas de caracterização.

5.1- Caracterização da morfologia e índice de cristalinidade dos nanocristais de celulose por AFM e DRX

De acordo com a literatura consultada a reação de hidrólise da celulose para obtenção dos NC é baseada na diferença de cinética de reação do ácido nos domínios amorfos, que são mais acessíveis à reação, em detrimento dos domínios cristalinos da celulose tendo como produto os NC na forma de suspensão aquosa (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; DUFRESNE, 2012). Neste trabalho três tipos distintos de NC foram extraídos em função dos diferentes tempos de reação empregados, 25, 55 e 85 minutos.

Os rendimentos dos NC extraídos foram obtidos com base na massa inicial de PK utilizada nas reações de hidrólise. Os valores encontrados para NC₂₅, NC₅₅ e NC₈₅ foram de: 74,4; 63,7 e 59,9%, respectivamente.

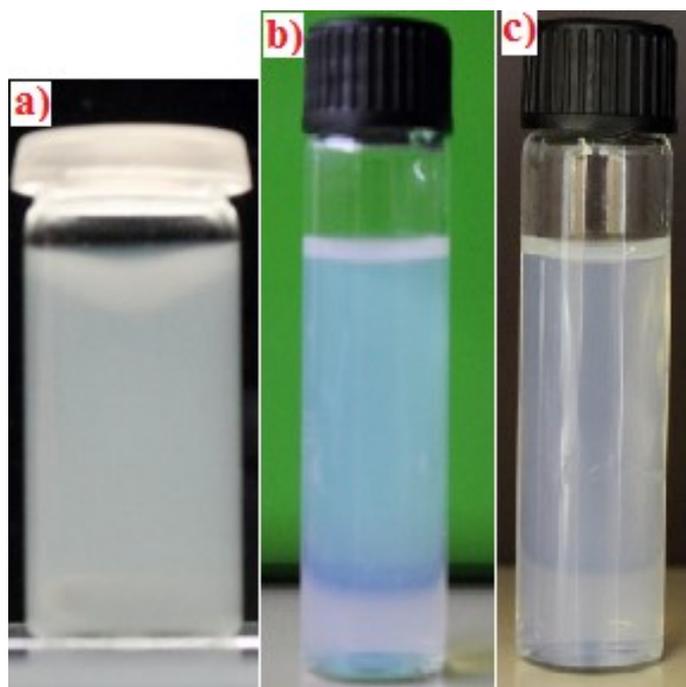
Os valores encontrados são consistentes com dados já reportados na literatura (TONOLI et al., 2012; CHEN et al., 2015; HONG et al., 2016). A partir destas diferentes condições de reação fez-se a avaliação sobre o reflexo que estes diferentes tempos de hidrólise ácida provocariam na morfologia e no índice de cristalinidade das nanopartículas.

Como visto na seção 2.2 a hidrólise com ácido sulfúrico gera suspensões aquosas estáveis de NC, os quais ficam carregados negativamente e tendem a não se agregarem. Durante o processo de hidrólise ocorre uma reação de esterificação nos grupos hidroxila da superfície dos NC, e então os grupos sulfônicos (-SO₃H) são introduzidos e

estabilizam a suspensão aquosa por forças de repulsão aniônicas (Figura 4) (BECK-CANDANEDO et al., 2005; LIMA E BORSALI, 2004; SILVA; D'ALMEIDA, 2009a).

As condições de hidrólises usadas levaram à obtenção de suspensões aquosas homogêneas e estáveis. A Figura 27 apresenta as suspensões coloidais dos NC extraídos nos três tempos de hidrólise ácida.

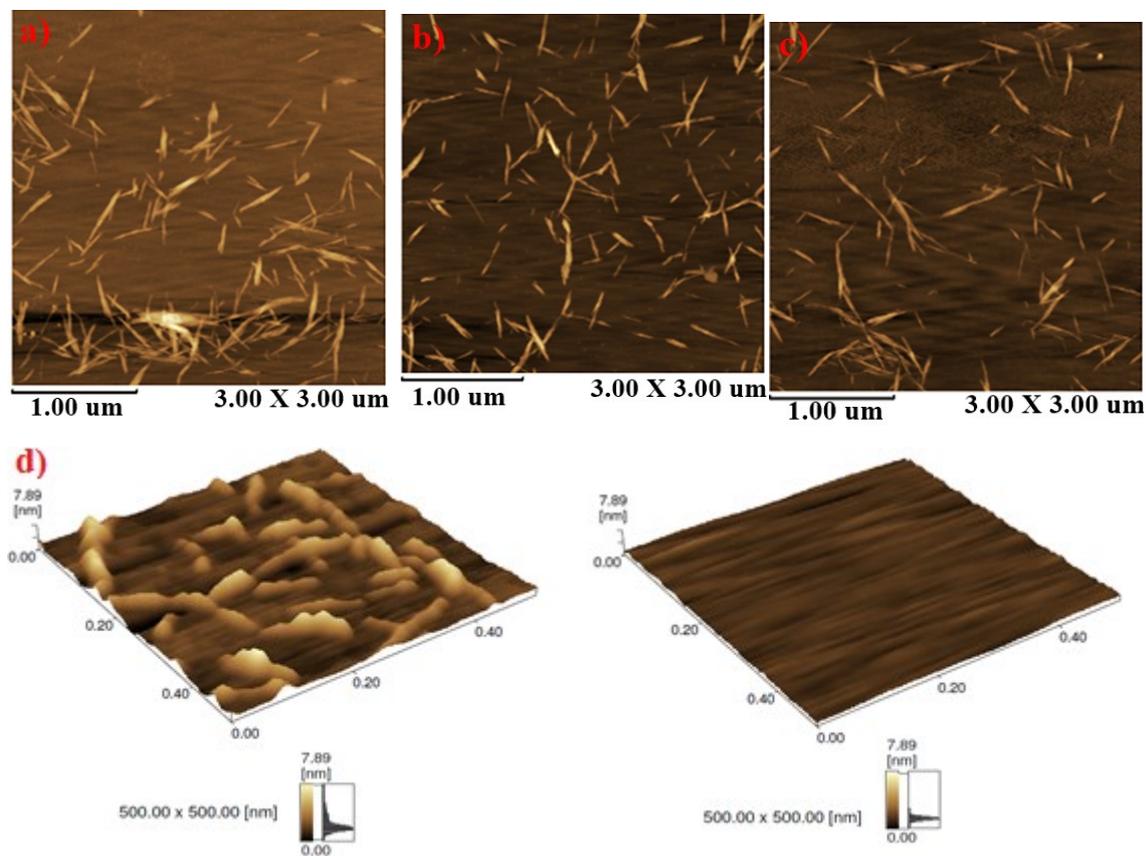
Figura 26- Suspensões coloidais dos NC resultantes. NC₂₅ (a), NC₅₅ (b) e NC₈₅ (c).



Fonte: O autor.

A Figura 28 exibe as micrografias de AFM dos NC₂₅, NC₅₅ e NC₈₅ respectivamente. A análise comparativa das micrografias confirmaram que com os três tempos utilizados nas reações de hidrólise foi possível extrair NC, na forma de nanopartículas aciculares isoladas umas das outras.

Figura 27- Micrografias de AFM para os NC extraídos em função dos distintos tempos de reação, NC₂₅ (a), NC₅₅ (b), NC₈₅ (c) e micrografias de topografia da mica contendo uma amostra dos NC₅₅ e da mica livre (d).



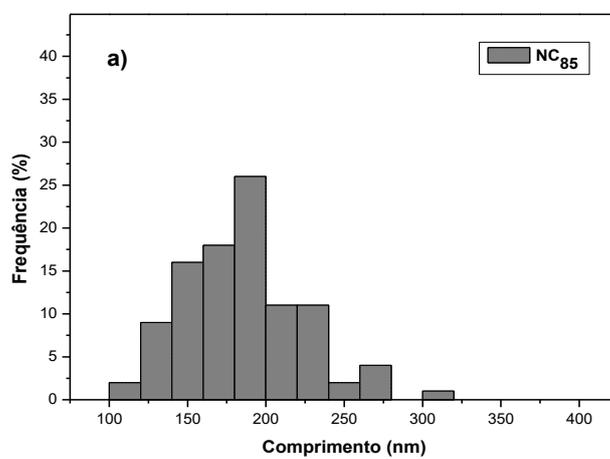
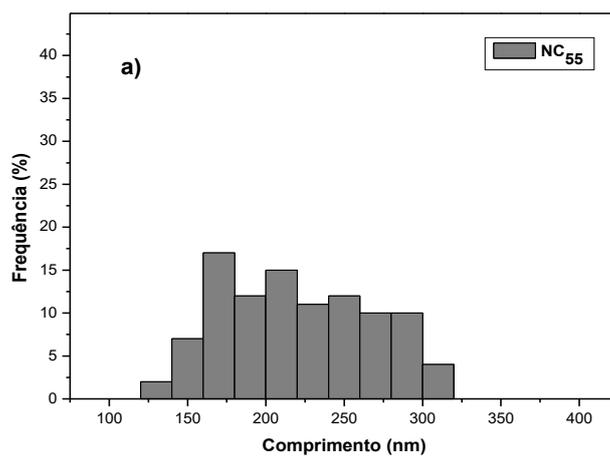
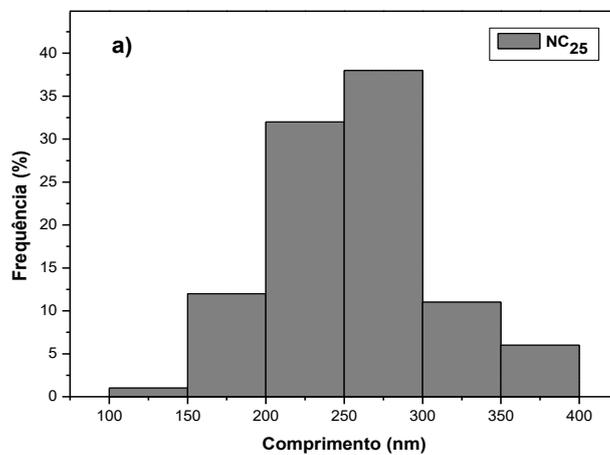
Fonte: O autor.

As Figuras 29, 30 e 31 exibem os histogramas de distribuição de tamanho associado à frequência de população em termos de comprimento (a), diâmetro (b) e razão de aspecto (c) para as amostras NC₂₅, NC₅₅ e NC₈₅, respectivamente.

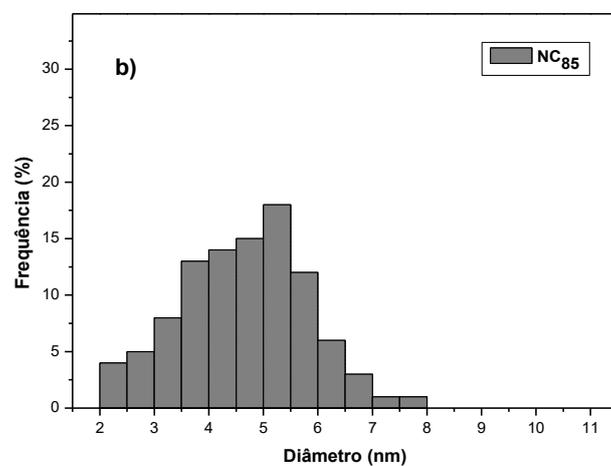
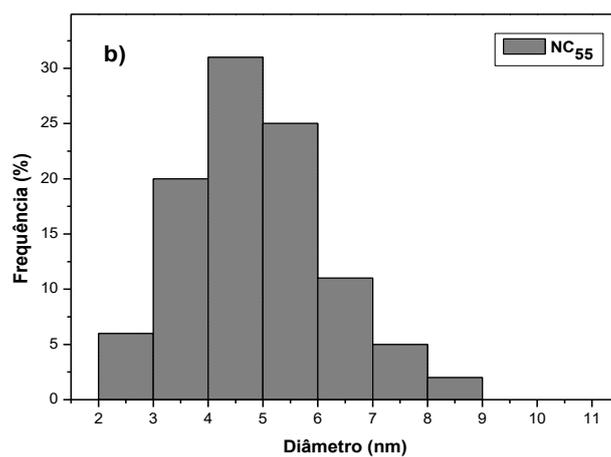
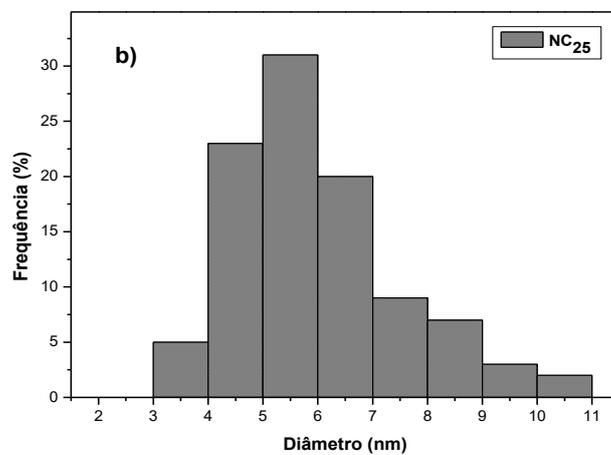
Para compor os histogramas de distribuição de tamanhos nas nanopartículas em estudo neste trabalho, as imagens de AFM foram utilizadas, tendo sido realizadas as medidas no software (Vectorscan), próprio do equipamento. As medidas foram realizadas de maneira individualizada para cada nanopartícula totalizando cem medidas para cada uma das amostras de NC₂₅, NC₅₅ e NC₈₅.

Os histogramas referem-se à frequência de populações dos NC que foram utilizados nas medidas de distribuições, sendo empregados para calcular os valores médios em termos de tamanho, diâmetro e razão de aspecto, cujos valores obtidos são apresentados na Tabela 4.

Figura 28- Histogramas de distribuição dos comprimentos das amostras NC₂₅, NC₅₅ e NC₈₅.

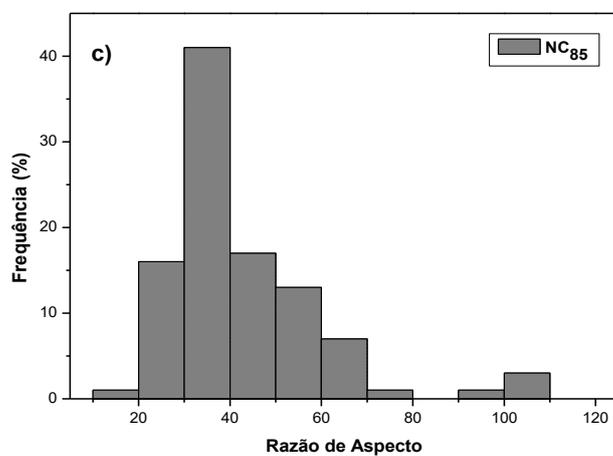
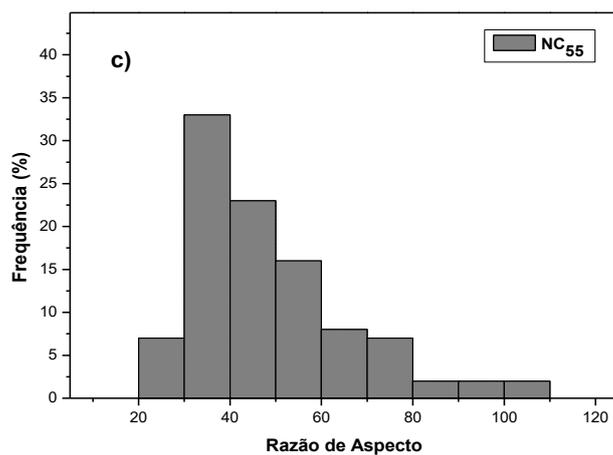
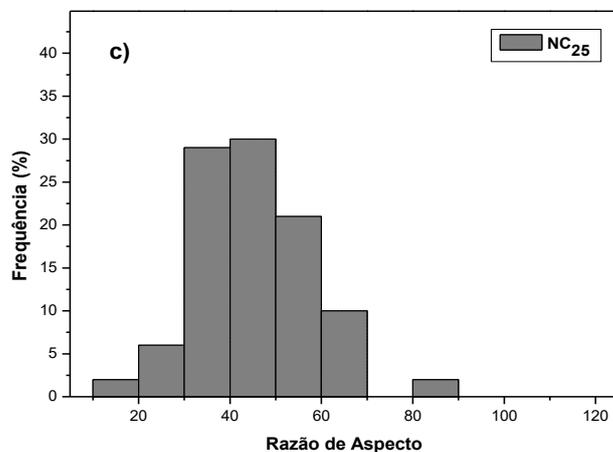


Fonte: O autor.

Figura 29-Histogramas de distribuição dos diâmetros das amostras NC₂₅, NC₅₅ e NC₈₅.

Fonte: O autor.

Figura 30-Histogramas de distribuição das razões de aspetos das amostras NC₂₅, NC₅₅ e NC₈₅.



Fonte: O autor.

A Tabela 4 exibe os valores médios com o respectivo erro associado ao comprimento, diâmetro e razão de aspecto das nanopartículas em estudo.

Tabela 4- Valores de comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) das nanopartículas de NC₂₅, NC₅₅ e NC₈₅.

Amostras	Comprimento médio (nm)	Diâmetro médio (nm)	Razão de aspecto
NC ₂₅	257,8 ± 53,5	5,9 ± 1,6	43,7 ± 12,8
NC ₅₅	220,4 ± 48,0	4,8 ± 1,3	45,9 ± 17,5
NC ₈₅	185,7 ± 37,9	4,7 ± 1,2	39,5 ± 17,2

Fonte: O autor.

De acordo com os resultados de análise morfológica das nanopartículas em decorrência dos distintos tempos de reação empregados, foi possível observar que à medida em que houve um aumento no tempo de reação de vinte e cinco minutos (NC₂₅) para cinquenta e cinco minutos (NC₅₅) houve uma diminuição dos valores de comprimento quando em termos das frequências dos comprimentos nas distribuições de cada histograma. Isto foi devido principalmente à remoção da fase amorfa de celulose durante a hidrólise ácida. Comportamento semelhante foi observado quando se compara as amostras de NC₅₅ e NC₈₅, no entanto estas reduções de comprimento estão ligadas à remoção, não apenas da fase amorfa, mas também à destruição parcial das regiões cristalinas de celulose durante a extração dos NC (SILVA; D'ALMEIDA, 2009a; DUFRESNE, 2012) conforme os dados expostos na Tabela 4. Quando se emprega tempos de reação elevados como para (NC₈₅), o ataque das regiões cristalinas da celulose pode ser um pouco mais efetivo, uma vez que o processo é baseado na diferença de cinética de reação que é mais rápida nas regiões amorfas por serem mais acessíveis ao ataque ácido em detrimento das regiões cristalinas (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

Os valores de diâmetro que foram encontrados para as amostras de NC em geral, de acordo com os dados expostos ainda na Tabela 4, mostraram uma variação pequena em função dos tempos empregados. Os resultados são consistentes com outros dados já previamente reportados na literatura (SILVA et al., 2015; FLAUZINO NETO et al., 2013; SILVÉRIO et al., 2013a).

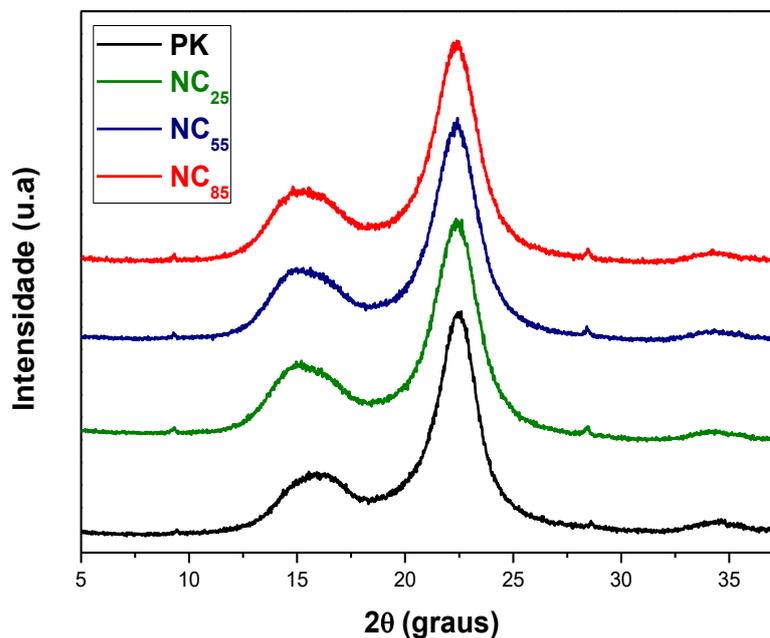
Analisando em termos das frequências das razões de aspectos nas distribuições de cada histograma e os seus respectivos valores médios, as razões de aspecto (L/D) das nanopartículas apontam potencialidade das mesmas para serem empregadas como elemento de reforço em matrizes poliméricas, devido à sua elevada área superficial específica, proporcionando melhores efeitos de reforço (GEORGE; SABAPATHI, 2015). Assim, as nanopartículas deste trabalho (NC₂₅, NC₅₅ e NC₈₅) apresentaram-se como aptas para serem empregadas enquanto elemento de reforço em matrizes poliméricas, uma vez que os valores médios de L/D das mesmas foram cerca de quatro a cinco vezes superiores ao valor mínimo encontrado na literatura de (L/D = ~10) para que haja uma boa transferência de tensão entre a matriz e a carga e conseqüentemente exista algum efeito de reforço significativo (AZEREDO et al., 2009).

Em termos dos valores de distribuição de tamanho para as nanopartículas extraídas, os resultados encontrados foram semelhantes aos obtidos por ORTS e seus colaboradores que também estudaram a extração de NC a partir de PK empregando hidrólise ácida com tempo de 30 minutos, temperatura de 60 °C e com razão de 12,5 mL de solução ácida para cada 1g de PK. Os valores encontrados para os comprimentos ficaram na faixa compreendida entre 180-280 nm, diâmetro médio de 5 nm e razão de aspecto entre 33-47 (ORTS et al., 1998). Em relação a outras fontes, os valores encontrados para a distribuição de tamanhos das nanopartículas também foram semelhantes, como por exemplo para a polpa de acácia com L = 100 - 250 nm e D = 5 - 15 nm (PU et al., 2007) e para a celulose microcristalina com L = 150 - 300 nm e D = 3 - 7 (KVIEN et al., 2005).

A avaliação da estrutura semicristalina das nanopartículas produzidas foi realizada utilizando a técnica de Difração de Raios-X (DRX), e a partir dos difratogramas resultantes o cálculo do índice de cristalinidade relativo (IC) das amostras foi realizado conforme descrito anteriormente no procedimento experimental (Seção 4.5) a fim de se avaliar quais seriam os reflexos nos IC das amostras em decorrência dos diferentes tempos de extração das nanopartículas que foram empregados.

A Figura 32 exibe os difratogramas de DRX das amostras de PK (matéria-prima para a extração dos NC) bem como das nanopartículas extraídas em função dos tempos de reação na forma de NC₂₅, NC₅₅ e NC₈₅.

Figura 31- Difratogramas de DRX da PK e dos NC₂₅, NC₅₅ e NC₈₅.



Fonte: O autor.

De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 32, foi possível observar que todas as amostras apresentaram perfil característico de materiais celulósicos semicristalinos, com um halo amorfo e picos cristalinos. Em todos os difratogramas, há uma predominância de celulose do tipo I, verificada pela presença de picos em $2\theta = 15^\circ$ (plano 101), 17° (plano $10\bar{1}$), 21° (plano 021), 23° (plano 002) e 34° (plano 004) (FLAUZINO NETO et al., 2013; FRENCH, CINTRÓN, 2013; FRENCH, 2014).

O cálculo do IC das amostras foi realizado através da deconvolução dos difratogramas utilizando a função de picos Pseudovoigt 1 (Origin®8.0) e os valores de IC encontrados foram 74, 76, 82, 70% respectivamente para PK, NC₂₅, NC₅₅ e NC₈₅.

Os resultados obtidos com base no cálculo do IC das amostras corroboram com os resultados obtidos na caracterização morfológica das nanopartículas utilizando AFM pois o aumento no valor de IC dos NC₅₅ em relação aos NC₂₅ pode ter ocorrido devido à remoção parcial dos domínios amorfos de celulose durante a hidrólise ácida. Em contrapartida, quando se analisa de maneira comparativa a cristalinidade dos NC₅₅ em relação ao NC₈₅, a diminuição observada pode estar associada ao longo tempo de reação empregado (oitenta e cinco minutos) onde domínios cristalinos da celulose podem

também terem sido danificados durante o processo de extração das nanopartículas. Resultados semelhantes também foram encontrados por Teixeira e seus colaboradores em relação ao aumento no tempo de reação e os reflexos provocados em termos da cristalinidade das amostras. Para o bagaço de cana de açúcar branqueado o IC obtido foi de 76%. O IC dos NC extraídos, do bagaço de cana de açúcar branqueado, com trinta minutos e setenta e cinco minutos foram de 87,5% e 70,5% respectivamente (TEIXEIRA et al., 2011).

De acordo com estudos anteriores, a capacidade de reforço dos NC é dependente de dois fatores principais: (i) o IC, uma vez que o aumento nos valores de IC contribuem para um aumento nos valores de módulo de elasticidade do material de reforço, e assim conseqüentemente a sua capacidade de reforço também aumenta; (ii) a razão de aspecto, pois um elevado valor de razão de aspecto proporciona uma elevada área superficial específica, e com isso, uma melhor capacidade de reforço nos nanocompósitos (SHI et al., 2011; GEORGE; SABAPATHI, 2015).

Diante do exposto, a investigação morfológica dos distintos NC obtidos nesse trabalho possibilitou através das distribuições de frequências dos L/D de cada histograma e do IC, selecionar o mais adequado elemento de reforço para ser incorporado em uma matriz polimérica comercial, a resina acrílica Soft Confort Dura (RESINA PEMA).

Assim, de acordo com os resultados obtidos, os NC₅₅ foram os que mais se destacaram dentro do conjunto de amostras analisado, isto é, em comparação com os NC₂₅ e NC₈₅, como sendo os mais adequados para serem empregados como elemento de reforço na matriz de RESINA PEMA devido à ligeira maior população de nanopartículas com maiores valores de L/D e o maior IC em relação às outras nanopartículas. Por esse motivo, as amostras de NC₂₅ e NC₈₅ foram descartadas enquanto elemento de reforço neste trabalho.

5.2- Avaliação da modificação química superficial do NC₅₅ empregando anidrido maleico (AM) como agente modificador

Diante da seleção dos NC₅₅ como sendo as nanopartículas mais adequadas para serem empregadas como agentes de reforço na matriz polimérica utilizada neste trabalho, RESINA PEMA, os NC₅₅ foram superficialmente modificados quimicamente

conforme descrito no Procedimento Experimental (Seção 4.6). Duas condições distintas no que se refere ao teor do agente modificador (AM) foram estudadas e os resultados obtidos através das técnicas de caracterização empregadas serão apresentados visando a seleção do mais adequado tratamento utilizado em termos de preservação da estrutura dos NC₅₅ para que se mantenha a máxima capacidade de reforço dos mesmos.

5.2.1 Avaliação da modificação química superficial das nanopartículas utilizando Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Suspensões aquosas de NC carregados negativamente exibem carácter de birrefringência e conduzem à produção de suspensões com propriedades ópticas similares às de cristais líquidos (DONG et al, 1996; MARCHESSAULT et al, 1959; REVOL et al, 1994). A birrefringência foi usada para confirmar a presença de NC isolados na suspensão aquosa e é considerada por alguns autores como um bom critério de dispersibilidade em suspensões (SILVA; D'ALMEIDA, 2009a). Esta birrefringência resulta de dois fatores: (1) uma forma anisotrópica estrutural de celulose e (2) uma anisotropia resultante do alinhamento dos nanocristais sob fluxo, geralmente induzido antes da observação.

A Figura 33 mostra uma fotografia das suspensões aquosas diluídas de NC₅₅ e NC_{mod1} ($\sim 5 \times 10^{-3}$ g.ml⁻¹), observadas entre dois filtros polarizadores. Isto mostra o carácter de birrefringência das nanopartículas tratadas com o ácido sulfúrico, como reportado por (MARCHESSAULT et al., 1959; DOS SANTOS et al., 2013). Mas adiante será visto que a nanopartícula modificada que foi mais adequada, ou seja, que preservou melhor as características e propriedades avaliadas dos NC₅₅ foram os NC_{mod1}.

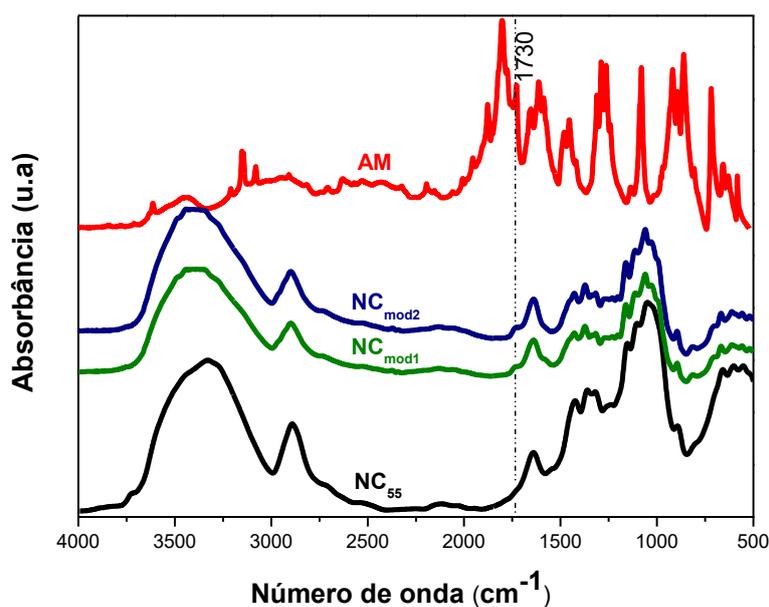
Figura 32- Fotografia das suspensões aquosas de NC₅₅ (a) e NC_{mod1} (b) (5×10^{-3} g mL⁻¹) observadas entre dois filtros polarizadores, mostrando a formação dos domínios birrefringentes.



Fonte: O autor.

A Figura 34 exibe os espectros de FTIR comparativos entre o AM (agente modificador) empregado nas modificações químicas superficiais, NC₅₅ (NC utilizado na modificação química com o AM) produzindo dois distintos NC superficialmente modificados na forma de NC_{mod1} e NC_{mod2}.

Figura 33- Espectros de FTIR das amostras de NC₅₅, NC_{mod1}, NC_{mod2} e AM.



Fonte: O autor.

De acordo com a Figura 34, o espectro obtido para os NC₅₅ apresentou perfil característico de celulose com: i) uma intensa e larga banda por volta de 3000-3500 cm⁻¹ atribuída aos grupos -OH presentes na estrutura da celulose; ii) uma banda em torno de 2900 cm⁻¹ relacionada ao estiramento das ligações C-H alifáticas na celulose; iii) bandas de absorção em torno de 1000-1100 cm⁻¹ associadas à vibração do anel das unidades de D-glucose (C-O-C) (GARSIDE; WYETH, 2003; LI et al., 2011).

Nos espectros para as amostras superficialmente modificados na forma de NC_{mod1} e NC_{mod2}, e adicionalmente às bandas típicas relacionadas à estrutura da celulose ocorreu o aparecimento de uma nova banda por volta de 1730 cm⁻¹ que está associada ao estiramento da vibração do grupo carbonila C=O de ácido e/ou de éster, sugerindo assim que a modificação química dos NC₅₅ com o AM foi bem sucedida (QIAO et al., 2015; GARCÍA-ASTRAIN et al., 2016). Além disso, no espectro dessas amostras não aparecem picos e bandas que correspondam ao anidrido livre tais como em 1856 cm⁻¹.

Assim, a análise comparativa dos espectros de NC_{mod1} e NC_{mod2} revela que ambos os tratamentos empregados foram suficientes para modificar superficialmente os nanocristais de celulose.

5.2.2 Grau de Polimerização (GP) determinado por viscosimetria e análise morfológica das nanopartículas superficialmente modificadas e teor de enxofre percentual

Os reflexos provocados pelas modificações químicas superficiais realizadas em termos do grau de polimerização (GP), bem como as medidas de distribuições de tamanho em termos de comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) das nanopartículas são expostos na Tabela 5. Os valores de L, D e L/D foram obtidos das médias de pelo menos cem medidas de várias micrografias de AFM realizadas por um software.

Tabela 5- Valores do teor de enxofre, GP e distribuições de tamanhos das nanopartículas não modificadas na forma de NC₅₅, bem como das superficialmente modificadas na forma de NC_{mod 1} e NC_{mod 2}.

Amostras	Teor de Enxofre (%)	GP	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	Razão de aspecto
PK	0,88	992	-	-	-
NC ₅₅	1,51	118	220,4 ± 48,0	4,8 ± 1,3	45,9 ± 17,5
NC _{mod1}	1,47	119	210,9 ± 43,7	4,7 ± 1,0	44,9 ± 15,2
NC _{mod2}	1,45	106	190,8 ± 35,5	4,7 ± 1,1	40,6 ± 12,3

Fonte: O autor.

Durante a reação de hidrólise com ácido sulfúrico ocorre a inserção de grupos sulfônicos aniônicos (-OSO₃H) por reação de esterificação, carregados negativamente na superfície dos NC. Estes grupos induzem a formação de uma camada eletrostática negativa promovendo a dispersão destas nanopartículas em água. Os valores percentuais de enxofre, determinados através de um analisador elementar (vide 4.9), para as amostras PK, NC₅₅, NC_{mod1} e NC_{mod2} foram de 0,88% ($2,75 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$), 1,51% ($4,72 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$), 1,47% ($4,59 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$) e 1,45% ($4,52 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$) de acordo com a Tabela 5. Foi possível observar que as modificações químicas realizadas praticamente não alteraram os valores percentuais de enxofre das amostras NC₅₅, NC_{mod1} e NC_{mod2} de acordo com os dados da Tabela 5. O teor de enxofre observado para PK provavelmente é oriundo do processo de polpação Kraft da madeira assim como pode existir também enxofre proveniente da biossíntese da planta (FAVARO, 2015; BECK et al., 2015).

De acordo com os dados expostos na Tabela 5, o valor maior de GP da PK (matéria prima) em relação aos NC₅₅ (mais adequado tipo de NC para ser empregado como elemento de reforço como apresentado na Seção 5.1) era esperado e isso se deve ao fato de que os domínios cristalinos são bem menores quando comparados com as dimensões de comprimento das cadeias que compõe a fibra celulósica da PK.

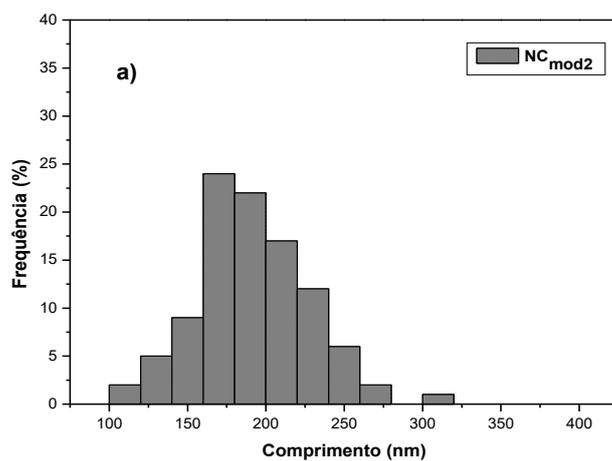
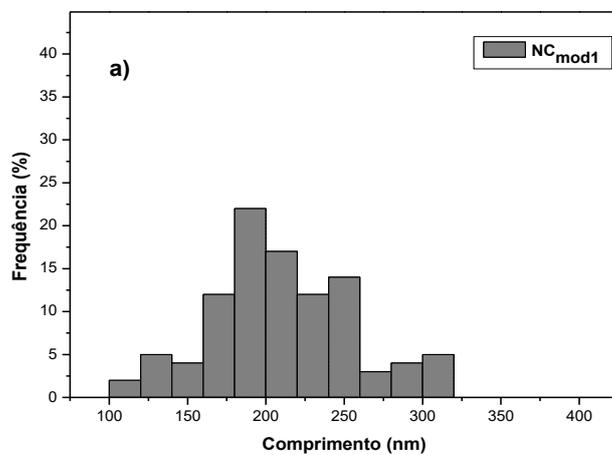
Nessa linha quando se analisa de maneira comparativa os valores de GP para as amostras de NC₅₅ e NC_{mod1} (118 e 119 respectivamente) não houveram diferenças significativas, indicando o caráter superficial das modificações realizadas. Porém, quando

se analisa a amostra de NC_{mod2} (106) houve uma diminuição no seu valor de GP, indicando que o tratamento empregado, em geral, pode estar degradando os NC₅₅. Uma explicação lógica seria que a presença de ácido não neutralizado, formado durante a reação dos NC₅₅ com o AM, somado principalmente à alta temperatura de refluxo do sistema podem estar danificando a estrutura dos NC₅₅ e assim contribuindo para a diminuição do GP.

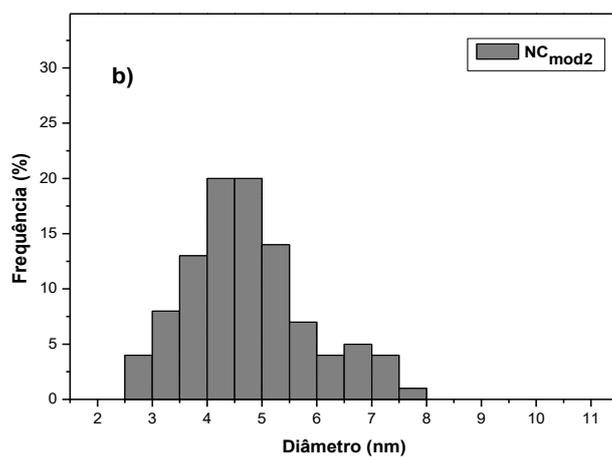
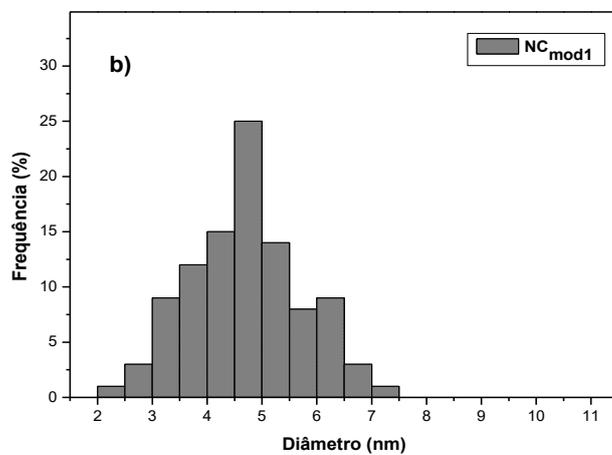
Analisando em termos das frequências das razões de aspectos (L/D) nas distribuições de cada histograma e os respectivos valores médios das nanopartículas superficialmente modificadas, para a amostra NC_{mod2} a maior quantidade do agente modificador AM pode ter degradado parte da estrutura dos NC, diminuindo principalmente o comprimento (L) e provocando reflexos em termos da diminuição no GP e na L/D das mesmas. Como já dito o AM é um anidrido ácido que, devido às condições empregadas na reação da modificação química e temperatura de refluxo do tolueno, pode ter contribuído para degradar os nanocristais. Por outro lado, pode-se perceber que o diâmetro não foi afetado e isso não está incoerente haja vista que nas reações de hidrólise ácida o diâmetro tende a chegar em uma largura “mínima” para cada material celulósico em que é muito difícil continuar a diminuí-lo e também não existe uma correlação clara entre o efeito da temperatura e o diâmetro dos NC (ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2008; FLAUZINO NETO, 2017).

A estrutura e as propriedades, em particular as dimensões geométricas dos NC (comprimento e diâmetro), dependem principalmente de dois fatores: (i) da biossíntese das microfibrilas de celulose, a qual é dependente da fonte de celulose original, e (ii) do processo de extração dos NC a partir das microfibrilas de celulose, que inclui todos os pré-tratamentos, desintegração ou processos de desconstrução (MOON et al., 2011; PENG et al., 2011; SAMIR et al., 2005). É válido lembrar que, quando levamos em conta o desvio padrão de cada medida, as diferenças nos comprimentos e nas razões de aspecto não se tornam significantes, porém quando observamos as distribuições de comprimentos e razões de aspecto, em si, de cada amostra, aí sim é possível notar tais diferenças.

As Figuras 35, 36 e 37 exibem os histogramas de distribuição de tamanho referentes à frequência de populações dos NC_{mod1} e NC_{mod2} que foram utilizados nas medidas de distribuições para calcular os valores médios de comprimento, diâmetro e razão de aspecto, cujos valores encontrados são apresentados na Tabela 5.

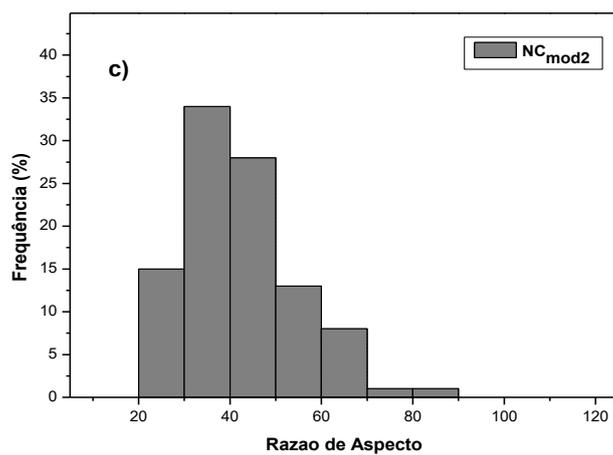
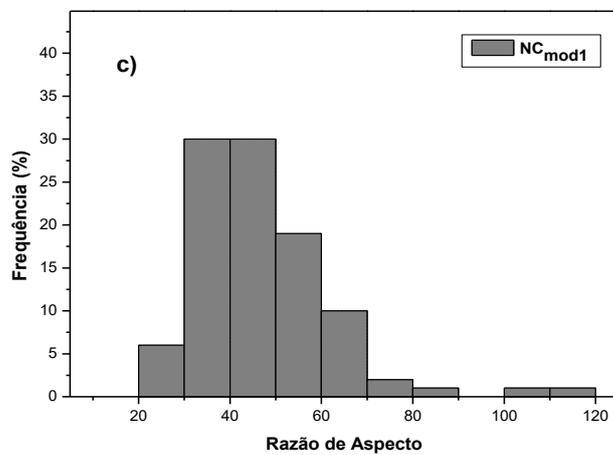
Figura 34- Histogramas de distribuição dos comprimentos das amostras NC_{mod1} e NC_{mod2} .

Fonte: O autor.

Figura 35- Histogramas de distribuição dos diâmetros das amostras NC_{mod1} e NC_{mod2} .

Fonte: O autor.

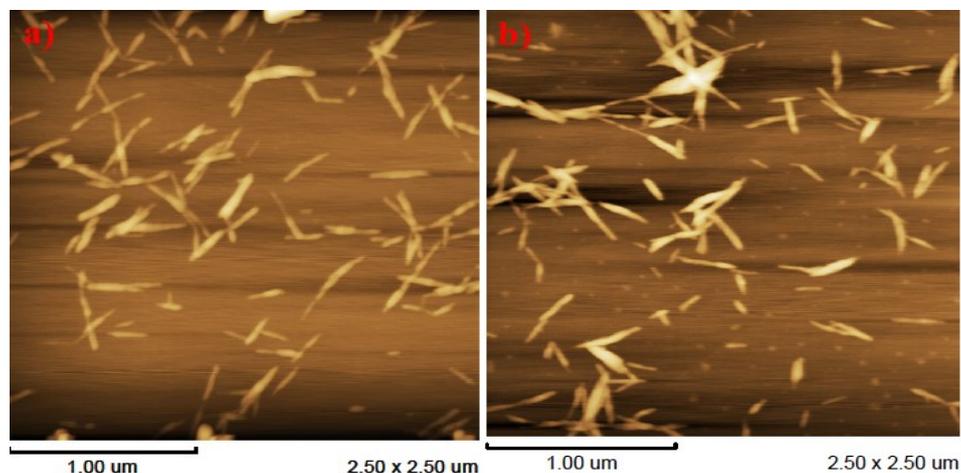
Figura 367- Histogramas de distribuição das razões de aspecto das amostras NC_{mod1} e NC_{mod2} .



Fonte: O autor.

A Figura 38 exibe as micrografias de AFM para NC_{mod1} e NC_{mod2} .

Figura 378- Micrografias de AFM para os NC_{mod1} e NC_{mod2} .



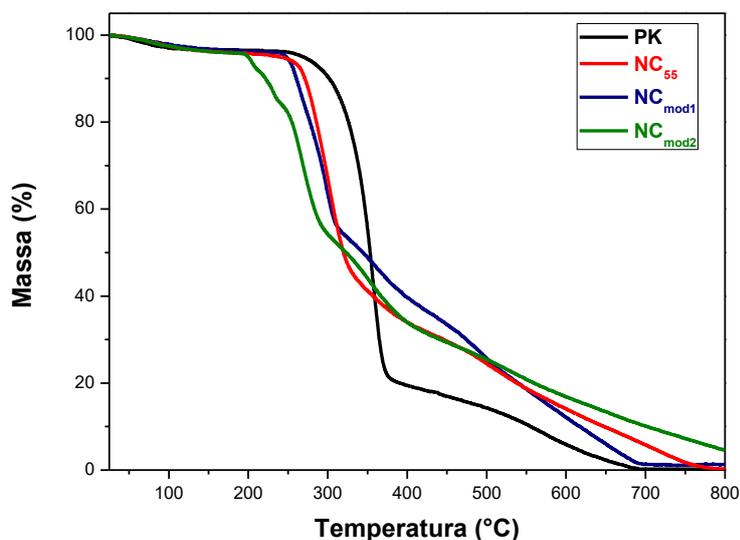
Fonte: O autor.

Estas micrografias revelam que as nanopartículas após as duas condições de modificação química ainda continuaram com a sua morfologia preservada, seu formato acicular e característico dos nanocristais de celulose, o que é muito importante para que também tenhamos as propriedades de reforço dos NC_{55} preservadas nos NC modificados quimicamente.

5.2.3 Avaliação da estabilidade térmica das nanopartículas modificadas e das nanopartículas não modificadas quimicamente, utilizando TGA

Dada a seleção prévia dos NC_{55} para serem incorporados como elemento de reforço na matriz polimérica comercial, RESINA PEMA, os devidos comparativos das possíveis alterações dos perfis de estabilidade térmica em relação aos NC superficialmente modificados foram realizados. As curvas de TGA para PK, NC_{55} , NC_{mod1} e NC_{mod2} são apresentadas na Figura 39 e os valores de temperatura inicial de degradação térmica (T_{onset}) obtidos a partir dessas curvas estão listados na Tabela 6.

Figura 389- Curvas de TGA para PK, NC₅₅, NC_{mod1} e NC_{mod2}.



Fonte: O autor.

A temperatura inicial de degradação térmica (T_{onset}) está diretamente relacionada à estabilidade térmica dos materiais, sendo um importante parâmetro para a avaliação da potencialidade destas nanopartículas enquanto elemento de reforço em nanocompósitos baseados em matrizes poliméricas, visto que, este parâmetro pode limitar a faixa de temperatura de processamento dos nanocompósitos relacionados.

De acordo com as curvas de TGA apresentadas na Figura 39 foi possível observar que os perfis de perda de massa das amostras apresentaram basicamente três eventos. O primeiro evento está relacionado à evaporação da água adsorvida dos materiais e para todas as amostras este evento ocorreu entre 25 e 150 °C havendo uma pequena perda de massa em torno de 5%.

O segundo evento ocorre entre a faixa de 200 - 370 °C e refere-se basicamente ao processo de degradação da celulose, que é constituído por vários processos simultâneos: despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas (ARAKI et al., 1998). Nesta etapa, a degradação térmica da amostra PK procedeu à temperaturas superiores às dos NC₅₅, este comportamento era esperado dado que a hidrólise utilizando ácido sulfúrico leva a introdução de grupos sulfônicos (-SO₃H) que diminuem a termoestabilidade dos NC produzidos. Isso ocorre porque a incorporação de grupos sulfônicos (-SO₃H) na superfície da celulose após a hidrólise exerce efeito catalítico nas suas reações de degradação térmica (ROMAN; WINTER, 2004).

O terceiro e último evento, que ocorre em temperaturas aproximadamente superiores a 370 °C para a PK e em temperaturas aproximadamente superiores a 320 °C para as demais amostras, pode ser atribuído à formação de resíduo carbonizado e de produtos gasosos de baixa massa molecular. Nesta etapa, observa-se uma maior quantidade de resíduo carbonizado para os NC₅₅ em relação a PK, pois os grupos sulfônicos (-SO₃H) podem atuar como retardantes de chama induzindo a formação de resíduo carbonizado (ROMAN; WINTER, 2004).

A Tabela 6 exhibe os valores encontrados para a T_{onset} das amostras. Os resultados obtidos através da análise elementar (Tabela 5) e da titulação condutimétrica (mostrada mais à frente no item 5.2.4), em termos do teor de enxofre para NC₅₅, foram de 4,72 x 10⁻⁴ mol/g e 3,95 x 10⁻⁴ mol/g respectivamente. Estes resultados obtidos corroboram com a análise térmica através das curvas de TGA indicando que o teor de enxofre incorporado durante a reação de hidrólise, devido ao efeito catalítico que exercem, contribuem para diminuição na estabilidade térmica das nanopartículas.

Tabela 6- Valores de temperatura de degradação inicial (T_{onset}) das amostras de PK, NC₅₅, NC_{mod1} e NC_{mod2}.

Amostras	T _{onset} (°C)
PK	301
NC ₅₅	263
NC _{mod1}	259
NC _{mod2}	220

Fonte: O autor.

De acordo com os dados mostrados na Tabela 6, as T_{onset} das amostras NC_{mod1} e NC_{mod2} apresentaram-se menores em relação à amostra de NC₅₅, isso pode ser atribuído e explicado pela presença dos grupos carboxílicos introduzidos através das modificações químicas realizadas e provavelmente este comportamento, mais acentuado, observado para NC_{mod2} se deve à maior quantidade do agente modificador AM empregado associado também ao GP menor (QUIAO et al., 2015). A T_{onset} da amostra de NC_{mod1} apresentou-se apenas ligeiramente menor do que a T_{onset} de NC₅₅. Esse comportamento pode ser atribuído ao caráter superficial da modificação química e à menor quantidade de AM utilizada na reação de modificação para a produção dos NC_{mod1}.

Além disso, quando se compara as T_{onset} da amostra $\text{NC}_{\text{mod}2}$ em relação à amostra $\text{NC}_{\text{mod}1}$, de acordo com os valores expostos na Tabela 6, a primeira foi inferior, indicando que a maior quantidade de agente modificador (AM) empregada pode ter contribuído para degradação das nanopartículas, pois durante a reação de esterificação há liberação de grupos ácidos que podem causar danos à estrutura das nanopartículas celulósicas (MACEDO, 2009). Estes resultados corroboram com os dados obtidos em termos de morfologia através de AFM, bem como com o GP destas amostras conforme apresentado na Tabela 5.

Em temperaturas altas, acima de 500 °C, a amostra $\text{NC}_{\text{mod}2}$ mostrou ser termicamente mais estável em relação as amostras NC_{55} e $\text{NC}_{\text{mod}1}$, provavelmente isto pode estar relacionado com a quantidade do agente modificador AM empregado. De forma bastante similar, Qiao e seus colaboradores reportaram que NC modificados com excesso do AM (anidrido maleico) apresentaram uma menor T_{onset} , embora possuam uma maior estabilidade térmica em altas temperaturas em relação aos NC não modificados e esse comportamento se acentua de acordo com que se utiliza uma quantidade maior de AM (QIAO et al., 2015).

Reafirmando o que foi dito e indo um pouco além, a T_{onset} da amostra $\text{NC}_{\text{mod}1}$ apresentou-se sem significativa alteração em relação à T_{onset} da amostra NC_{55} , e em temperaturas altas a amostra $\text{NC}_{\text{mod}1}$ mostrou ter estabilidade térmica um pouco menor mas não significativamente diferente em relação à amostra NC_{55} . Podemos afirmar que existe uma menor diferença entre os perfis de degradação térmica das amostras NC_{55} e $\text{NC}_{\text{mod}1}$ do que entre os perfis de NC_{55} e $\text{NC}_{\text{mod}2}$. Isso pode ser explicado pelo caráter superficial da modificação química dos NC_{55} em estudo e à quantidade muito pequena de agente modificador utilizada para a condição de modificação que resulta nos $\text{NC}_{\text{mod}1}$, apenas 1% em massa.

Portanto, a modificação química que gerou os $\text{NC}_{\text{mod}1}$ não alterou de forma muito significativa o perfil de degradação dos NC_{55} . Isto somado aos resultados de análise morfológica por AFM e ao GP faz com que os $\text{NC}_{\text{mod}1}$ sejam, por enquanto, as nanopartículas superficialmente modificadas quimicamente mais adequadas para o prosseguimento dos estudos, pois foram as que mais preservaram a estrutura e características dos NC_{55} .

5.2.4 Avaliação dos grupos carboxílicos introduzidos nas nanopartículas superficialmente modificadas na forma de NC_{mod1} em relação as nanopartículas não modificadas na forma de NC₅₅

Os teores de grupo sulfônicos (-SO₃H) presentes na amostra de NC₅₅ bem como os grupos carboxílicos (-COOH) incorporados durante a modificação química da amostra de NC₅₅, que resultou nos NC_{mod1}, foram estimados pela técnica da titulação condutimétrica adaptada do trabalho de Macedo (MACEDO, 2009).

Durante a reação de hidrólise grupamentos sulfônicos (-SO₃H) foram introduzidos e provocaram reflexos em termos da estabilidade térmica dos NC₅₅ em relação a amostra de PK. Através do método da titulação condutimétrica o teor encontrado para estes grupos para NC₅₅ foi de $3,95 \times 10^{-4}$ mol/g de material.

Geralmente a análise elementar determina um teor de grupos sulfônicos (-SO₃H) um pouco superior ao teor estimado por titulação condutimétrica, pois alguns autores sugerem que nos NC sulfatados possa conter alguns grupos sulfônicos (-SO₃H) que não são acessíveis na titulação e ainda existem as formas não ácidas de enxofre que estão presentes na celulose nativa, oriundas da sua biossíntese (BECK et al., 2015).

De maneira semelhante, a modificação química realizada, de acordo com os dados de FTIR, introduziu grupos carboxílicos na estrutura superficial dos NC₅₅ e o teor destes grupos foi estimado como sendo a diferença entre o teor total dos grupos (sulfônicos + carboxílicos) encontrados para a amostra de NC_{mod1} e NC_{mod2} e o valor do teor dos grupos sulfônicos (-SO₃H) encontrado para a amostra de NC₅₅. Logo os teores dos grupos carboxílicos encontrados para os NC_{mod1} e NC_{mod2} foram de $5,34 \times 10^{-5}$ e $1,60 \times 10^{-4}$ mol/g respectivamente.

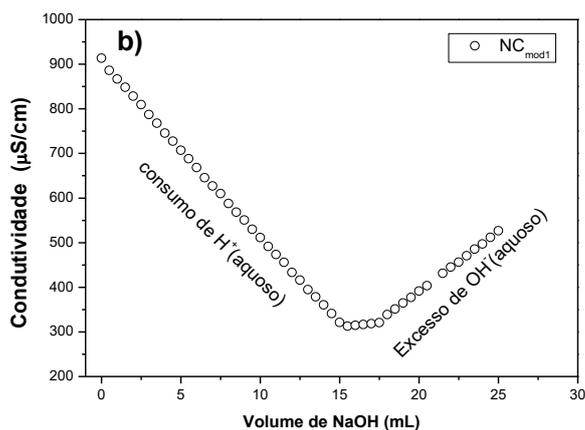
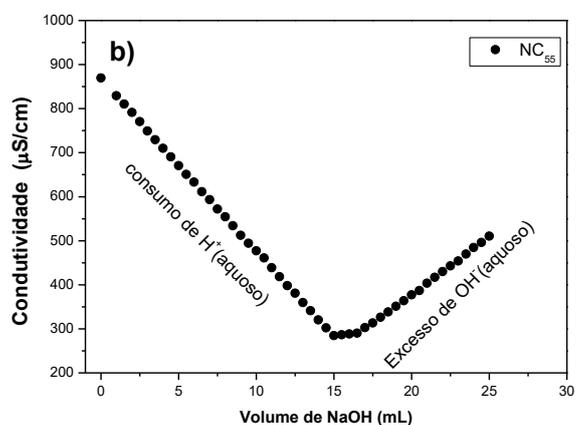
No trabalho de Macedo foram realizadas modificações químicas da fibra de celulose empregando tratamentos com 0,092 g, 0,460 g e 0,920 g de AM, por grama de fibra de celulose, onde os valores encontrados para o teor de grupamentos carboxílicos, introduzidos em decorrência da modificação química empregada, foram de: $7,145 \times 10^{-5}$, $2,152 \times 10^{-4}$ e $4,090 \times 10^{-4}$ mol/g de material respectivamente. O método utilizado por Macedo nesta determinação também foi a titulação condutimétrica. (MACEDO, 2009).

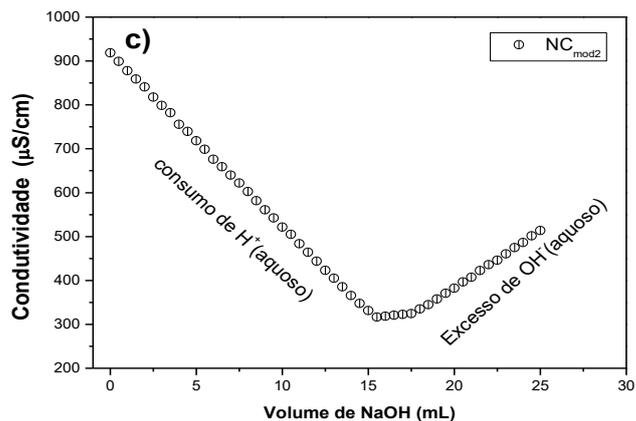
Pela análise dos dados desta técnica utilizada foi possível observar que com 10 e 100 mg de AM foi possível obter um rendimento de aproximadamente 52% e 16% para NC_{mod1} e NC_{mod2} respectivamente, da reação de modificação química proposta.

Macedo obteve rendimentos entre aproximadamente 4,5 e 7,5%. Assim, as diferenças observadas nas porcentagens de rendimento das reações de modificação química com AM nos dois trabalhos pode ser devido à enorme área superficial dos NC em relação às fibras de celulose estudadas por Macedo.

A Figura 40 exibe as curvas obtidas com as titulações condutimétricas utilizando os dados de condutividade corrigidos em função do volume de titulante empregado nas titulações para as amostras de NC₅₅ e para as amostras de NC modificados (NC_{mod1} e NC_{mod2}).

Figura 40- Curvas obtidas com a titulação condutimétrica para as amostras de NC₅₅ (a), NC_{mod1} (b) e NC_{mod2} (c).





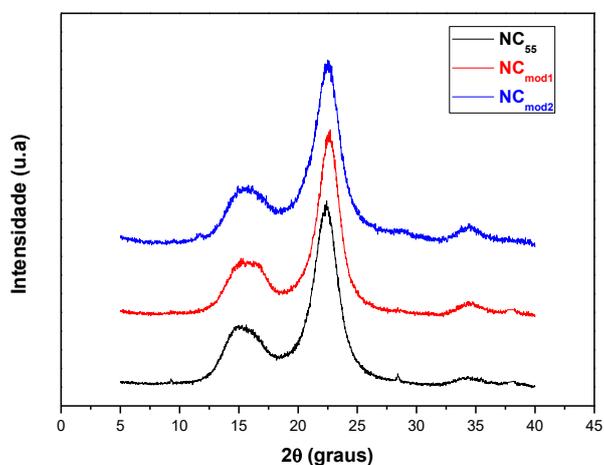
Fonte: O autor.

5.2.5 Avaliação da cristalinidade dos nanocristais modificados e não modificados quimicamente utilizando DRX

Com intuito de avaliar se a estrutura semicristalina das nanopartículas após os tratamentos químicos realizados foram mantidas o ensaio de difração de raios-x foi executado e a Figura 41 exibe os difratogramas para NC₅₅, NC_{mod1} e NC_{mod2} de maneira comparativa.

Os difratogramas foram utilizados para analisar se houve eventual alteração no padrão de difração das amostras modificadas quimicamente.

Figura 391- Difratogramas de DRX comparativos para as amostras de NC₅₅, NC_{mod1} e NC_{mod2}.



Fonte: O autor.

A avaliação sobre a manutenção da estrutura semicristalina de NC_{mod1} e NC_{mod2} em relação à NC_{55} foi realizada utilizando o I.C das amostras cujos valores encontrados para NC_{55} , NC_{mod1} e NC_{mod2} foram respectivamente de 82, 81 e 68%.

Os NC_{55} modificados quimicamente e superficialmente com apenas 10 mg de anidrido maleico conseguiram manter a sua estrutura semicristalina praticamente inalterada. Os NC_{55} modificados quimicamente e superficialmente com 100 mg de anidrido maleico apresentaram mudança no grau de cristalinidade, sem contudo mudar significativamente o padrão do difratograma de raios-x, a mudança no grau de cristalinidade pode estar relacionada à possível penetração do reagente nas regiões cristalinas, com aumento da largura à meia altura dos picos e aumento das regiões amorfas. Os resultados apresentados nos ensaios de AFM, GP e TGA o IC de 68% podem também ser explicados pelo tratamento químico realizado e isso pode ter degradado um pouco a estrutura dos NC_{55} e assim contribuindo para a diminuição do I.C observado para os NC_{mod2} em relação ao I.C dos NC_{55} (MACEDO, 2009).

Resultados semelhantes foram obtidos por Siqueira e seus colaboradores em termos da manutenção da estrutura semicristalina dos NC superficialmente modificados com Octadecil isocianato a partir dos dados de DRX e mais especificadamente através dos valores de I.C das nanopartículas não modificadas (97%) e para as nanopartículas superficialmente modificadas (94%) (SIQUEIRA et al., 2013).

5.2.6 Avaliação da hidrofiliçidade dos nanocristais originais e quimicamente modificados através das medidas de ângulo de contato em água

Os gráficos dos ângulos de contato médios, em graus, das amostras NC_{55} , NC_{mod1} e NC_{mod2} pelo tempo, em segundos, estão dispostos na Figura 42.

A Tabela 7 apresenta os valores dos ângulos de contato médios iniciais para cada uma das amostras de NC_{55} , NC_{mod1} e NC_{mod2} .

De acordo com a Tabela 7 e com os perfis das curvas de cada amostra dispostas na Figura 42 pode-se dizer que com as modificações químicas realizadas na superfície dos NC_{55} houve uma tendência desses materiais se tornarem um pouco menos hidrofílicos pois os ângulos de contato médios iniciais das amostras NC_{mod1} e NC_{mod2} foram um pouco maiores do que para a amostra de NC_{55} , e os perfis das curvas também constatam isso. Os NC_{mod1} possuem as suas superfícies ligeiramente menos hidrofílicas

em relação aos NC₅₅, uma vez que a quantidade de AM utilizada na reação de modificação química para a introdução dos grupamentos que contêm uma instauração entre carbonos e um grupo carboxílico terminal na superfície dos NC₅₅ foi pequena (10 mg de AM para cada 1g de NC₅₅). Já os NC_{mod2} foram menos hidrofílicos ainda do que os NC_{mod1} em razão da maior quantidade de AM utilizada nesta amostra, dez vezes maior (100 mg de AM para cada 1g de NC₅₅).

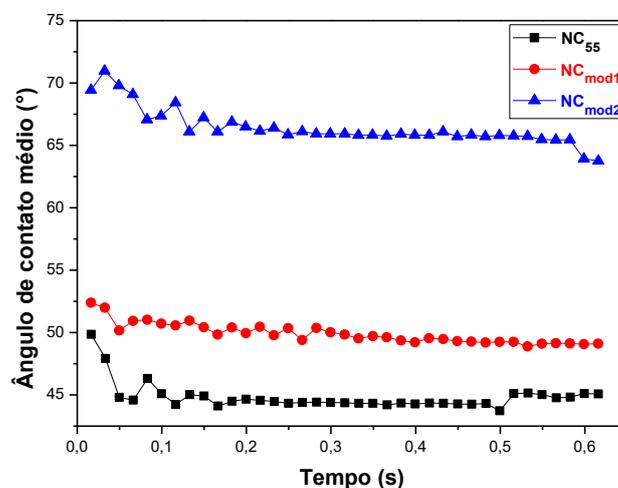
Tabela 7- Valores dos ângulos de contato médios iniciais para as amostras de NC₅₅, NC_{mod1} e NC_{mod2}.

Amostras	Ângulos de contato médios iniciais (°)
NC ₅₅	49,86 ± 0,26
NC _{mod1}	52,40 ± 0,19
NC _{mod2}	69,43 ± 4,02

Fonte: O autor.

A Figura 42 exibe os gráficos dos valores dos ângulos de contato médios em água da amostra não modificada (NC₅₅) bem como das amostras modificadas NC_{mod1} e NC_{mod2} em função do tempo.

Figura 402- Gráficos dos ângulos de contato médios das amostras NC₅₅, NC_{mod1} e NC_{mod2} em função do tempo.



Fonte: O autor.

Dois principais fatores são muito importantes para que se mantenha a capacidade de reforço dos NC₅₅: (i): a máxima preservação da estrutura semicristalina dos NC₅₅ que está de acordo com o índice de cristalinidade (IC) verificado e com os dados de GP apresentados na Tabela 5; (ii) a similaridade em termos da razão de aspecto (L/D) dos NC_{mod1} em relação aos NC₅₅ conforme observados nos seus histogramas de distribuição das frequências de L/D, que mostra que o tratamento 1, provavelmente devido à menor quantidade de agente modificador (AM), possibilitou à melhor manutenção da estrutura dos NC_{mod1} em relação aos NC₅₅.

De acordo com as técnicas utilizadas para caracterizar NC₅₅, NC_{mod1} e NC_{mod2} fica evidente que as nanopartículas NC₅₅ modificadas superficialmente com 10 mg de AM (NC_{mod1}) são as nanopartículas mais adequadas para se utilizar enquanto reforço em matrizes poliméricas devido terem mantido de forma melhor a estabilidade térmica, grau de polimerização, estrutura morfológica e semicristalina dos NC₅₅, portanto, mantiveram mais efetivamente a capacidade de reforço dos NC₅₅. Dessa forma, na sequência, foram produzidos e caracterizados nanocompósitos da RESINA PEMA (matriz polimérica) com as nanopartículas NC₅₅ e NC_{mod1}.

5.3. Caracterização dos nanocompósitos de RESINA PEMA produzidos pela incorporação dos NC não modificados na forma de (NC₅₅) e modificados na forma de (NC_{mod1})

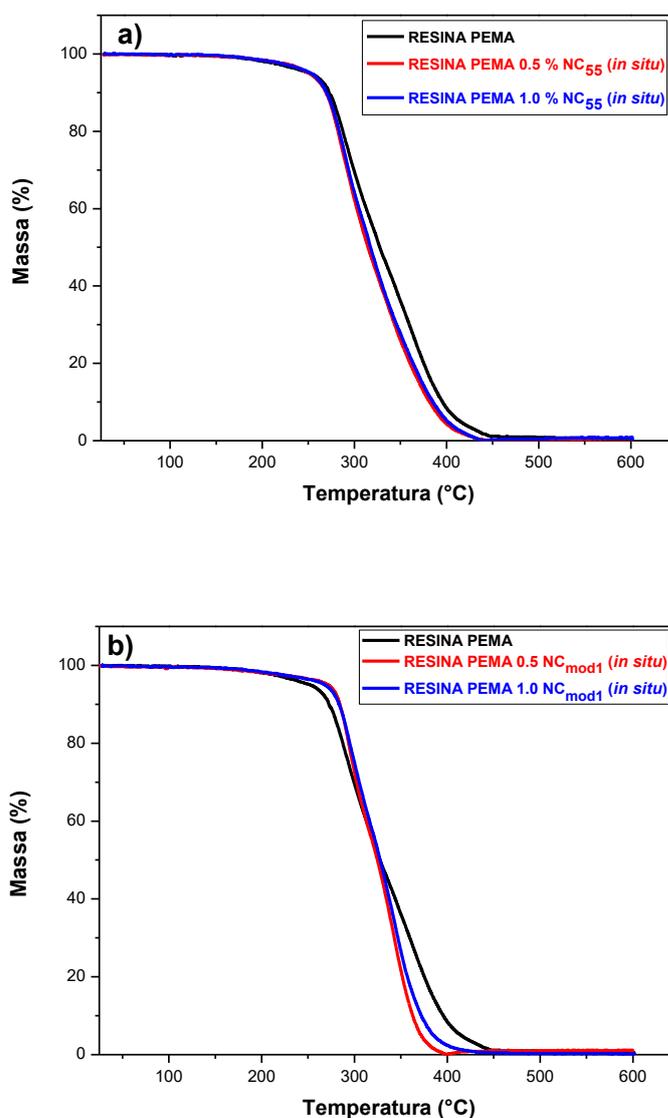
Os nanocompósitos produzidos pela incorporação dos NC₅₅ e dos NC_{mod1}, via polimerização *in situ*, foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA) e por ensaios de propriedades mecânicas.

As amostras de nanocompósitos obtidas via polimerização *in situ* foram denominadas como RESINA PEMA seguido da respectiva percentagem de NC nas formas de (NC₅₅ e NC_{mod1}) como segue: RESINA PEMA 0,5% NC₅₅ (*in situ*), RESINA PEMA 1,0% NC₅₅ (*in situ*), RESINA PEMA 0,5% NC_{mod1} (*in situ*) e RESINA PEMA 1,0% NC_{mod1} (*in situ*).

5.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA) dos nanocompósitos de RESINA PEMA produzidos pela incorporação dos NC não modificados na forma de (NC₅₅) e modificados na forma de (NC_{mod1}) pelo método da polimerização *in situ*

A Figura 43a exibe as curvas de TGA para os nanocompósitos de RESINA PEMA carregados com NC₅₅ e a Figura 43b exibe as curvas de TGA para os nanocompósitos da RESINA PEMA carregados com NC_{mod1}.

Figura 413- Curvas de TGA dos nanocompósitos de RESINA PEMA 0,5 % NC₅₅ e RESINA PEMA 1,0 % NC₅₅ (*in situ*) (a) e RESINA PEMA 0,5 % NC_{mod1} e RESINA PEMA 1,0 % NC_{mod1} (*in situ*) (b).



Fonte: O autor.

As temperaturas de degradação ($T_{on\ set}$) da RESINA PEMA bem como dos nanocompósitos produzidos, de acordo com a Figura 43a e 43b, ocorreram por volta de 265-275 °C. Mohanty e Swain estudou os reflexos da incorporação de óxido de grafeno reduzido na matriz de PEMA puro. Os resultados de TGA revelaram que para a matriz de PEMA puro a temperatura de degradação ocorreu entre 275-290 °C, cujo máximo de degradação ocorreu em 290 °C, sendo relacionadas a oxidação das cadeias do polímero.

De acordo com as Figuras 43a e 43b, para os nanocompósitos com NC_{mod1} houve um ligeiro aumento da temperatura inicial de degradação, possivelmente por sua maior interação tanto por ligação química, devido às insaturações que participam da polimerização, quanto por adesão física à matriz, devido à hidrofobização dos NC_{mod1} .

Porém, de forma geral não foram observadas alterações significativas nos perfis de degradação térmica dos nanocompósitos produzidos neste estudo, via polimerização *in situ*. A quantidade em massa utilizada de carga é muito baixa e provavelmente toda a carga está envolvida por uma camada da matriz polimérica (SILVÉRIO et al., 2014). Portanto, as nanocargas inseridas não irão influenciar negativamente a matriz polimérica, à base de poli metacrilato de etila, nos possíveis termo processamentos utilizados para esta resina acrílica.

Assim, diante dos resultados, mesmo a RESINA PEMA sendo um copolímero, esta é composta majoritariamente pelo polímero PEMA, e os resultados se mostraram comparáveis, tanto para a RESINA PEMA quanto para os nanocompósitos produzidos, em relação ao polímero PEMA puro estudado no trabalho de Mohanty e Swain (MOHANTY; SWAIN, 2016).

5.3.2 Caracterização das propriedades mecânicas (Fs) dos nanocompósitos de RESINA PEMA produzidos pela incorporação dos NC não modificados na forma de (NC₅₅) e modificados na forma de (NC_{mod1}) utilizando uma máquina de ensaio mecânico universal

As diferenças de composição e estrutura entre os materiais disponíveis para confecção e reembasamento de próteses dentárias entre outras aplicações da área odontológica têm uma grande influência sobre seu comportamento químico e mecânico. As propriedades mecânicas são especialmente importantes para a vida útil das próteses dentárias com resinas auto-polimerizáveis.

A resistência à flexão das resinas acrílicas é uma propriedade que é desafiada toda vez que a prótese sofre deformação cíclica funcional (YOSHIDA et al., 2013; ARIMA et al., 1995; ARIMA et al., 1996; LOMBARDO et al., 2012). As próteses totais são submetidas a forças de flexão repetidas. Por isso é importante avaliar as propriedades mecânicas das resinas acrílicas após a incorporação das nanopartículas produzidas neste trabalho (NC₅₅ e NC_{mod1}). A avaliação da resistência mecânica pode ser valiosa para direcionar estudos futuros, pois poderia indicar se a incorporação de nanocristais de celulose pode melhorar a resistência típica da prótese dentária.

A Tabela 8 exibe os valores da resistência à flexão (F_s), em MPa, para as amostras controle, isto é, apenas para a RESINA PEMA sem a incorporação de nenhum elemento de reforço, bem como para os nanocompósitos produzidos, via polimerização *in situ*, com os NC não modificados (NC₅₅) e NC superficialmente modificados (NC_{mod1}) com as percentagens de 0; 0,5; e 1,0% m/m respectivamente. Os valores de espessura média dos corpos de prova utilizados no ensaio de F_s também são apresentados.

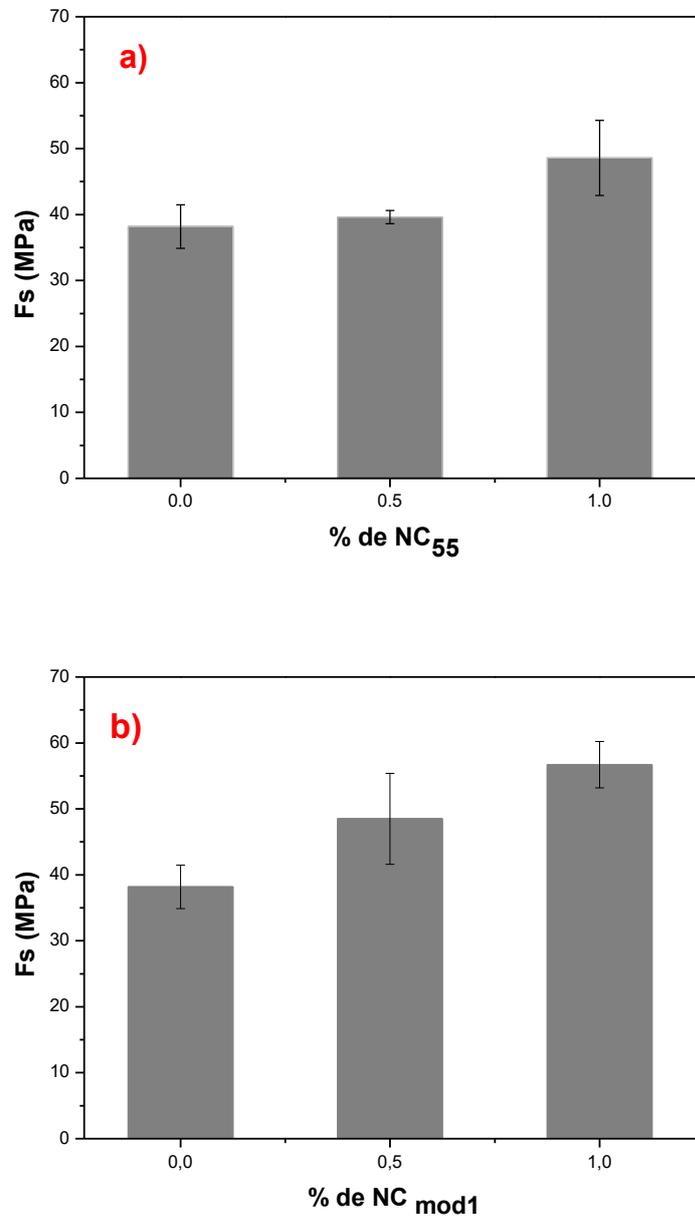
Tabela 8- Valores de F_s (MPa) dos nanocompósitos produzidos com NC₅₅ e com NC_{mod1}, bem como os valores de espessura dos mesmos.

Amostras	% elemento de reforço	F _s média (MPa)	Espessura média (mm)
RESINA PEMA (controle)	0	38,2 ± 3,3	4,0 ± 0,0
RESINA PEMA 0,5 % NC ₅₅ (<i>in situ</i>)	0,5	39,6 ± 1,0	3,4 ± 1,0
RESINA PEMA 1,0 % NC ₅₅ (<i>in situ</i>)	1,0	48,6 ± 5,7	3,3 ± 0,6
RESINA PEMA 0,5 % NC _{mod1} (<i>in situ</i>)	0,5	48,5 ± 6,9	2,6 ± 0,5
RESINA PEMA 1,0 % NC _{mod1} (<i>in situ</i>)	1,0	56,7 ± 3,5	3,0 ± 0,0

Fonte: O autor.

A Figura 44a exibe os gráficos de F_s para os nanocompósitos, produzidos via polimerização *in situ*, da RESINA PEMA com os nanocristais não modificados (NC₅₅) e a Figura 44b exibe as curvas de F_s para os nanocompósitos de RESINA PEMA com os nanocristais superficialmente modificados (NC_{mod1}).

Figura 424- Curvas de F_s dos diferentes nanocompósitos da RESINA PEMA reforçados com distintas percentagens tanto de NC_{55} (a) quanto de NC_{mod1} (b).



Fonte: O autor.

A incorporação de dois tipos de elementos de reforço (NC_{55} e NC_{mod1}) na matriz RESINA PEMA, pelo método da polimerização *in situ*, foram avaliados e os resultados apresentados na Figura 44. Os nanocompósitos exibiram comportamentos relativamente distintos em termos dos valores de F_s em relação à matriz acrílica RESINA PEMA.

Para os nanocompósitos em que foram incorporados NC₅₅ (Figura 44a) observou-se aumento nos valores de F_s, principalmente com o reforço de 1,00 % m/m de NC₅₅. Para a formulação RESINA PEMA/0,5% NC₅₅ houve um aumento na F_s de aproximadamente 4%, entretanto os valores de desvio padrão mostram que não existem diferenças significativas entre as amostras. O nanocompósito de RESINA PEMA com a incorporação de 1,0% m/m de NC₅₅ proporcionou um aumento percentual na F_s de aproximadamente 27% em relação à matriz controle. Considerando os desvios padrões observa-se ainda um aumento da resistência à flexão em cerca de 12%

A modificação química superficial realizada nos nanocristais e a sua posterior inserção, via polimerização *in situ*, na resina avaliada, provocou para esta classe de nanocompósitos, reflexo em F_s, (Figura 44b), onde a formulação RESINA PEMA/1,0% m/m NC_{mod1} proporcionou um excelente aumento percentual na F_s de quase 50% em relação à matriz RESINA PEMA. Para a formulação RESINA PEMA/0,5% m/m NC_{mod1} o aumento observado na F_s foi de aproximadamente 27%, porém novamente, assim como para a formulação de RESINA PEMA/1,0% NC₅₅, este real reforço pode ser minimizado pelo desvio padrão de suas medidas.

Macedo, em um de seus trabalhos, revestiu fibras de celulose, não modificadas e modificadas superficialmente com AM, com o polímero PHEMA em diferentes proporções e o seu melhor resultado foi para o compósito contendo cerca de 83% de fibras onde obteve cerca de 80% de reforço mecânico no módulo de armazenamento (E') a 40 °C. Para os compósitos contendo fibras sem a modificação química não foram observados resultados melhores do que o grupo controle (MACEDO, 2009).

Diante destes resultados pode-se concluir que ambas as nanopartículas NC₅₅ (não modificadas quimicamente) e NC_{mod1} (modificadas quimicamente) em geral foram capazes de reforçar a RESINA PEMA, porém a realização da modificação química na superfície dos NC₅₅ proporcionou um ganho maior em termos de melhora nas propriedades mecânicas. Para a formulação utilizando 1,0 % m/m de NC_{mod1} foi obtido praticamente o dobro do reforço obtido para a mesma formulação utilizando NC₅₅.

Quando se trata de uma polimerização *in situ* com o elemento de reforço presente em meio ao processo de polimerização da matriz, os NC_{mod1} possuem uma vantagem em relação aos NC₅₅. Os NC_{mod1} possuem insaturações disponíveis em sua superfície que participam do processo de polimerização de adição via radicalar, *in situ*, da RESINA PEMA, funcionando como iniciadores e/ou terminadores das cadeias

poliméricas em crescimento, criando assim uma rede onde as nanopartículas ficam ligadas covalentemente à matriz e entre si por ligações de hidrogênio. Consequentemente a dispersão e principalmente a adesão das nanocargas na matriz é maior e isso facilita a transferência de stress aplicada, dissipando melhor a energia através da rede de cadeias poliméricas.

Podem existir três fatores que poderiam explicar o porquê de não se ter obtido resultados melhores do que se obteve para Fs dos nanocompósitos testados e que poderia explicar também o desvio padrão mais alto de algumas medidas.

A primeira explicação se resume na dificuldade de controlar a homogeneidade da mistura do polímero e das nanopartículas durante a reação de polimerização e a perfeita colocação da mistura reagindo dentro do molde sem a formação de bolhas, além ainda da dificuldade para colocar todos os corpos de prova dentro das mesmas dimensões de comprimento, largura e espessura específicas que o teste de Fs exige conforme o item 4.13.5.

A segunda explicação é que a baixa quantidade de material de reforço utilizada, principalmente para 0,5% m/m, não estaria formando uma rede mais efetiva de interações entre si para que houvesse uma melhor forma de transferência de stress e consequentemente melhor reforço na matriz. Talvez a quantidade em massa de nanopartículas que foi possível adicionar, neste caso em específico, à matriz (0,5 e 1,0% m/m) não estaria satisfazendo a condição mais ideal para se obter a melhor distribuição do stress aplicado e assim melhor reforço. Este segundo fator é mais prejudicial para os nanocristais (NC₅₅), que não foram modificados quimicamente para se ligarem à matriz polimérica, e por isso dependiam exclusivamente de uma quantidade ótima de NC interagindo entre si e bem distribuídos na matriz para que houvesse um maior aumento na Fs.

A terceira e mais importante explicação se resume no fato de que tanto os NC₅₅ quanto os NC_{mod1} poderiam estar obstruindo de certa forma o crescimento das cadeias poliméricas da RESINA PEMA. Como as nanopartículas são inseridas na matriz polimérica no momento em que se inicia a polimerização, as mesmas se encontram em meio à matriz durante o processo reacional podendo assim estarem funcionando com algum grau de extensão como obstáculos que impedem, ou melhor, coíbem o completo crescimento das cadeias poliméricas da matriz e assim estariam contribuindo para a formação de uma resina com menor massa molar e isso poderia se refletir nos ensaios mecânicos de forma negativa.

Então o que se pode sugerir é que possa existir um “balanço de forças”, ou seja, ao mesmo passo em que os NC₅₅ e NC_{mod1} reforçam a matriz polimérica positivamente, devido às suas características intrínsecas de nanopartículas de reforço mecânico já comentadas durante este trabalho, estas nanopartículas podem estar de certa forma também coibindo o completo crescimento das cadeias poliméricas da matriz e assim sendo um aspecto negativo no reforço mecânico desta matriz.

Com o intuito de investigar um pouco melhor sobre isso, foram produzidos nanocompósitos de RESINA PEMA (matriz polimérica) com 1,0% m/m (melhor porcentagem de reforço na análise de Fs) de NC₅₅ e NC_{mod1} inseridos na matriz pelo método *ex situ* assim como descrito no item 4.16 para comparação com os nanocompósitos de RESINA PEMA com NC₅₅ e NC_{mod1} inseridos na matriz via polimerização *in situ* já avaliados quanto à Fs.

Para se obter um melhor esclarecimento acerca do possível efeito de coibição ao completo crescimento das cadeias poliméricas da matriz, que as nanopartículas (NC₅₅ e NC_{mod1}) estariam causando, os nanocompósitos produzidos via polimerização *in situ* e os produzidos via *ex situ* na matriz polimérica com 1,0% m/m de nanopartículas, foram avaliados frente a um analisador termo dinâmico mecânico (DMTA) para se observar parâmetros mecânicos por outra técnica sensível e também frente a uma análise de viscosimetria para obtermos a viscosidade intrínseca destes nanocompósitos produzidos e assim correlacionar com a massa molar dos mesmos em relação à massa molar da RESINA PEMA.

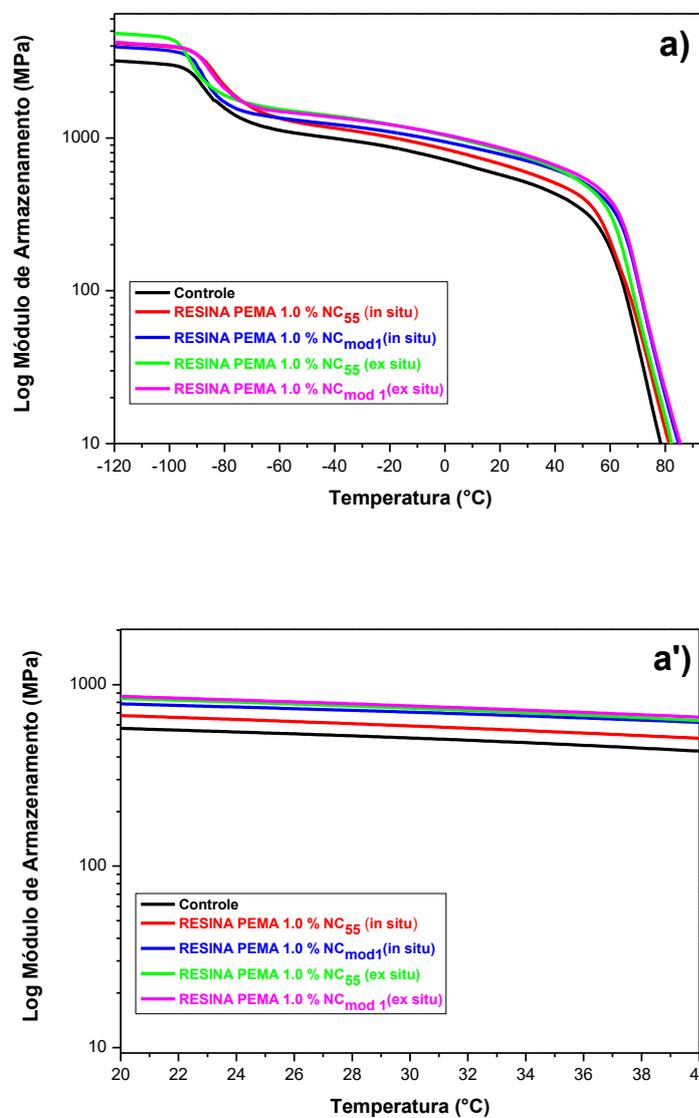
5.3.3 Caracterização das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de RESINA PEMA produzidos pela incorporação dos NC não modificados na forma de (NC₅₅) e modificados na forma de (NC_{mod1}) utilizando DMTA

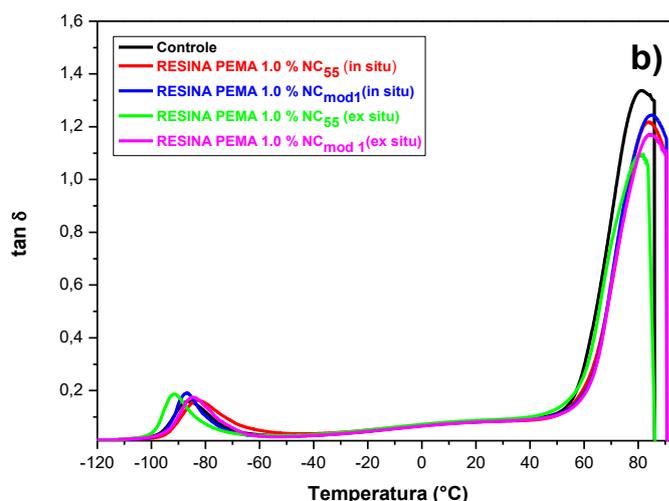
Diante dos resultados obtidos preliminarmente com os testes Fs (Figura 45 e Tabela 8) realizou-se a caracterização das amostras utilizando a análise termo mecânica dinâmica (DMTA) para os nanocompósitos de RESINA PEMA nas formas *in situ* e *ex situ*, a fim de se avaliar as mudanças observadas em relação à matriz original com a inserção dos nanocristais e devido a alteração na metodologia de preparo dos nanocompósitos. As nomenclaturas utilizadas foram RESINA PEMA 1,0% NC₅₅ (*in*

situ), RESINA PEMA 1,0% NC_{mod1} (*in situ*), RESINA PEMA 1,0% NC₅₅ (*ex situ*) e RESINA PEMA 1,0% NC_{mod1} (*ex situ*).

A Figura 45 exibe as curvas de DMTA para as amostras de nanocompósitos de RESINA PEMA com conteúdo de 1% de NC₅₅ e NC_{mod1}. Em (a) são apresentadas as curvas de Módulo de Armazenamento (E'), em (a') foi feito um zoom dos dados de E' entre 20 e 40 °C e em (b) as curvas de tan δ em função da temperatura.

Figura 435- Dados DMTA obtidos para os nanocompósitos de RESINA PEMA com 1% de NC₅₅ e NC_{mod1}. Módulo de armazenamento (E') (a), zoom do gráfico de E' entre 20 e 40 °C (a') e tan δ em função da temperatura (b).





Fonte: O autor.

O valor de E' está diretamente relacionado com a capacidade de um material suportar tensões recuperáveis de carga mecânica (SPERLING, 2006). De acordo com Figura 45a e 45a' houve uma melhora em E' com a adição dos nanocristais de celulose. Foi escolhida a temperatura de 36,5 °C, a qual corresponde aproximadamente à temperatura média do interior da boca humana, para avaliar de maneira comparativa os reflexos da capacidade de reforço mecânico das nanopartículas estudadas e dos métodos de preparação (*in situ* e *ex situ*) dos nanocompósitos através dos valores de E' como exibe a Tabela 9.

Tabela 9- Principal temperatura de relaxação (T_g), temperatura do processo de relaxação secundário (T_β), Módulo de armazenamento (E') estimados à 36,5 °C para os filmes de RESINA PEMA e para os filmes nanocompósitos produzidos pelo método da polimerização *in situ* e pelo método da incorporação *ex situ* das nanopartículas.

Amostras	E' (MPa) à 36,5 °C	T_β (°C)	T_g (°C)
RESINA PEMA (controle)	459	-86,5	81,5
RESINA PEMA 1,0% NC ₅₅ (<i>in situ</i>)	536	-83,2	83,2
RESINA PEMA 1,0% NC _{mod1} (<i>in situ</i>)	653	-86,9	84,5
RESINA PEMA 1,0% NC ₅₅ (<i>ex situ</i>)	675	-91,0	81,0
RESINA PEMA 1,0% NC _{mod1} (<i>ex situ</i>)	700	-84,9	84,1

Fonte: O autor.

De acordo com os dados de E' estimados à 36,5 °C foi possível observar que ambas as nanopartículas modificadas e não modificadas exerceram capacidade de reforço em relação a matriz, visualizado através do aumento nos valores de E' , como exhibe os dados expostos na Tabela 9 e Figura 45a e 45a'.

Em relação aos nanocompósitos produzidos na forma *in situ* as porcentagens de reforço para as nanopartículas NC_{55} e NC_{mod1} em relação a matriz foram 17 e 42% respectivamente. Pela análise comparativa dos valores foi possível observar que as nanopartículas modificadas na forma de NC_{mod1} (*in situ*) exerceram melhor capacidade de reforço que a amostra não modificada na forma de NC_{55} . Esse resultado pode estar associado com a modificação química realizada.

Quando se analisa os nanocompósitos preparados pelo método da incorporação *ex situ* a capacidade de reforço foi mais acentuada, e essas diferenças podem estar associadas ao método de preparação, pois durante a polimerização citada anteriormente, os NC dispersos durante a etapa de polimerização da RESINA PEMA podem ter prejudicado o crescimento das cadeias poliméricas durante o processo de polimerização.

Em relação aos nanocompósitos produzidos via *ex situ* as porcentagens de reforço em relação a matriz de RESINA PEMA foram significativas para NC_{55} e NC_{mod1} de 47 e 53 % respectivamente. Este resultado pode ser explicado pelo fato das nanopartículas NC_{55} e NC_{mod1} serem incorporadas fisicamente na matriz, previamente polimerizada completamente, em um procedimento de formação de filme por evaporação do solvente, havendo apenas interações físicas entre os nanocristais e entre os nanocristais e a matriz, sem ocorrer nenhum tipo de “coibição” ou limitação no tamanho das cadeias poliméricas da RESINA PEMA.

Para que ocorra um bom reforço é necessário também que ocorra uma boa dispersão e adesão das nanopartículas na matriz polimérica e provavelmente isso pode ter ocorrido de uma forma mais satisfatória nos nanocompósitos produzidos via *ex situ* e mais ainda para o nanocompósito *ex situ* que continha os NC_{mod1} pois estes se mostraram ser um pouco menos hidrofílicos, em suas superfícies, do que os NC_{55} e isso pode ter facilitado um pouco mais a dispersão destas nanopartículas na matriz de RESINA PEMA que, por sua constituição molecular, possui caráter de muito baixa hidrofílicidade.

Os resultados observados mostraram que os nanocompósitos produzidos pelo método da incorporação *ex situ* foram superiores aos nanocompósitos produzidos pelo método da polimerização *in situ*. O fato da metodologia *ex situ* não interferir no

crescimento das cadeias poliméricas da matriz, uma vez que as nanopartículas são inseridas após a total polimerização da matriz RESINA PEMA, justifica os resultados obtidos.

De acordo com Cassu e Felisberti, utilizando a técnica de DMTA é possível identificar movimentos moleculares característicos de relaxações secundárias (rotacionais e vibracionais) mesmo em faixas de temperaturas muito baixas (CASSU; FELISBERTI, 2005).

As relaxações secundárias que ocorrem numa faixa de temperatura negativa (aproximadamente -100 a -60 °C) mostradas nas curvas de tan delta (Figura 45b) se devem aos movimentos secundários vibracionais e rotacionais das unidades monoméricas de metacrilato de etila (EMA) e metacrilato de isobutila (IMA), apresentados na Figura 11, que constituem a matriz de RESINA PEMA. A temperatura máxima atribuída a este processo de relaxação (T_{β}) é apresentada na Tabela 9 para cada amostra.

Nas condições experimentais utilizadas a análise de DMTA revelou que a T_{β} não foi significativamente influenciada pela incorporação das nanopartículas (NC₅₅ e NC_{mod1}), assim como pelos métodos utilizados para esta incorporação (polimerização *in situ* ou incorporação *ex situ*).

O $\tan \delta$ é o fator de perda mecânica que é responsável pelas propriedades de amortecimento do material. Este amortecimento está associado ao equilíbrio entre as fases elástica e viscosa do material (SPERLING, 2006). A intensidade do pico de $\tan \delta$ diminui após às adições das nanopartículas (Figura 45b). Isso está associado ao aumento nos valores de E' . Dentro do conjunto de amostras estudados, as amostras preparadas utilizando o método de incorporação *ex situ* apresentaram intensidade do pico máximo de $\tan \delta$ menores do que as amostras preparadas pelo método da polimerização *in situ*.

Conforme discutido no item 5.3.2 o que pode estar ocorrendo é que os nanocompósitos produzidos pelo método da polimerização *in situ* estão reforçando a matriz, pois estão ligados quimicamente a ela, mas ao mesmo tempo podem ter sido limitadores do crescimento das cadeias poliméricas da mesma durante o processo de polimerização, mesmo que isso tenha ocorrido em discreta extensão. Já para os nanocompósitos produzidos pelo método da incorporação *ex situ* houve um reforço mecânico na matriz pela interação entre os nanocristais e entre os nanocristais e a matriz polimérica.

Como exibe os dados da Tabela 9, mesmo após a adição das nanopartículas modificadas e não modificadas quimicamente não houve diferença significativa nos valores de T_g dos nanocompósitos.

Mohanty e Swain estudou os reflexos da incorporação de óxido de grafeno reduzido na matriz de PEMA puro. Para a matriz de PEMA puro a T_g foi de 72 °C. O valor de T_g obtido através da curva de $\tan \delta$ para a RESINA PEMA avaliada neste trabalho foi de 81, 2 °C. Assim, diante dos resultados, essa diferença observada na T_g pode ser devido a diferente constituição da RESINA PEMA em relação ao PEMA pois a RESINA PEMA é constituída em maior parte pela polimerização do monômero metacrilato de etila (EMA) e em menor parte pela polimerização do monômero metacrilato de isobutila (IMA). Mesmo assim o resultado não se mostrou significativamente discrepante em relação ao polímero PEMA puro estudado no trabalho de Mohanty e Swain (MOHANTY; SWAIN, 2016). De maneira análoga, os nanocompósitos produzidos também não apresentaram diferenças significativas nos valores de T_g , uma vez que, o teor das nanopartículas empregadas foi baixo (1% m/m).

5.3.4 Caracterização das propriedades térmicas dos nanocompósitos utilizando análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 46a exibe as curvas de TGA para os nanocompósitos de RESINA PEMA 1,0 % NC₅₅ e RESINA PEMA 1,0% NC_{mod1} produzidos pelo método da polimerização *in situ*. A Figura 46b exibe as curvas de TGA para os nanocompósitos de RESINA PEMA 1,0 % NC₅₅ e RESINA PEMA 1,0 % NC_{mod1} produzidos pelo método da incorporação *ex situ*.

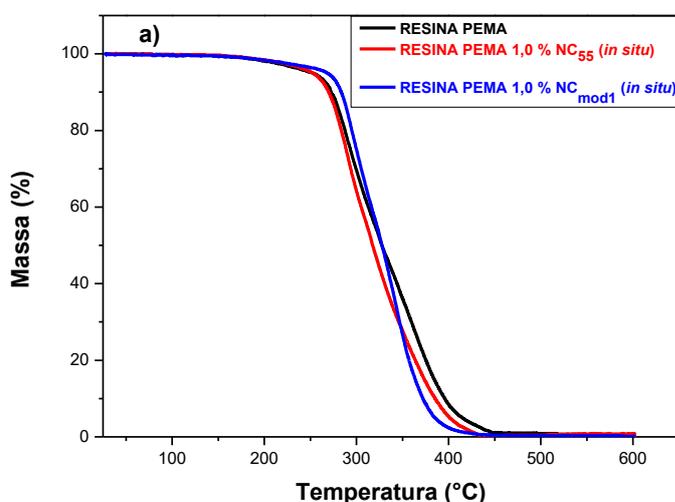
As Figuras 46a e 46b mostraram que de forma geral não foram observadas alterações significativas nos perfis de degradação térmica dos nanocompósitos produzidos via polimerização *in situ* e via incorporação *ex situ*. A quantidade em massa utilizada de carga é muito baixa e provavelmente toda a carga está envolvida por uma camada da matriz polimérica (SILVÉRIO et al., 2014). Assim, as nanopartículas inseridas não irão influenciar negativamente a matriz polimérica, à base de poli metacrilato de etila, nos possíveis termo processamentos utilizados para esta resina acrílica.

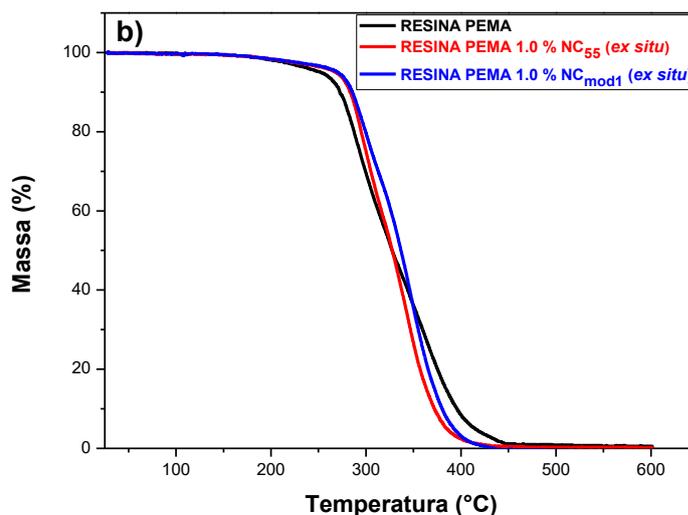
Porém conforme dito no item 5.3.1 para o nanocompósito com NC_{mod1} (*in situ*) houve um ligeiro aumento da temperatura inicial de degradação, possivelmente por

sua maior interação tanto por ligação química, devido às insaturações que participam da polimerização, quanto por adesão física à matriz, devido à hidrofobização dos NC_{mod1}.

Os nanocompósitos de RESINA PEMA 1,0 % NC₅₅ e RESINA PEMA 1,0 % NC_{mod1} produzidos pelo método da incorporação *ex situ* também apresentaram um ligeiro aumento da temperatura inicial de degradação provavelmente devido a dois fatores: i) boa interação e reforço devido à hidrofobização da superfície dos dos NC após a modificação química, o que melhoraria a adesão interfacial com o polímero (argumento válido para formulação RESINA PEMA 1,0 % NC_{mod1}) ; ii) o método da produção dos nanocompósitos via *ex situ* não interfere de forma alguma na completa polimerização das cadeias poliméricas da matriz (argumento válido para as duas formulações RESINA PEMA 1,0 % NC₅₅ e RESINA PEMA 1,0 % NC_{mod1}).

Figura 446- Curvas de TGA dos nanocompósitos de RESINA PEMA 1,0 % NC₅₅ e RESINA PEMA 1,0% NC_{mod1} *in situ* (a) e dos nanocompósitos de RESINA PEMA 1,0 % NC₅₅ e RESINA PEMA 1,0 % NC_{mod1} *ex situ* (b).





Fonte: O autor.

5.3.5 Viscosidades Intrínsecas

Foram determinadas as viscosidades intrínsecas dos nanocompósitos utilizados no teste de DMTA através das viscosimetrias realizadas de acordo com o item 4.17 e com isso estabelecer uma correlação com a respectiva massa molar dos mesmos em relação à massa molar da RESINA PEMA.

A Tabela 10 apresenta as viscosidades intrínsecas dos nanocompósitos, utilizados no teste de DMTA, produzidos via polimerização *in situ* e via incorporação *ex situ*.

Tabela 10- Viscosidades intrínsecas $[\eta]_{int}$ dos nanocompósitos, produzidos via polimerização *in situ* e via incorporação *ex situ*, de RESINA PEMA com as nanopartículas NC₅₅ e NC_{mod1} em 1,0% m/m.

Amostras	Viscosidade Intrínseca $[\eta]_{int}$ (mL.g ⁻¹)
RESINA PEMA (controle)	67,75 ± 0,25
RESINA PEMA 1,0% NC ₅₅ (<i>in situ</i>)	65,77 ± 0,28
RESINA PEMA 1,0% NC _{mod1} (<i>in situ</i>)	66,53 ± 0,26
RESINA PEMA 1,0% NC ₅₅ (<i>ex situ</i>)	68,95 ± 0,31
RESINA PEMA 1,0% NC _{mod1} (<i>ex situ</i>)	69,30 ± 0,26

Fonte: O autor.

Apesar das nanopartículas, inseridas pelos diferentes métodos já citados na matriz polimérica, poderem interferir ou “mascarar” os resultados das viscosidades intrínsecas dos nanocompósitos, pois os mesmos podem modificar a dinâmica de movimento das cadeias poliméricas da matriz, foi possível observar diferenças, mesmo que pequenas, e que somadas aos resultados de DMTA sugerem que uma menor viscosidade intrínseca pode ser resultante de uma menor massa molar do polímero matriz do nanocompósito em relação à massa molar da matriz polimérica pura.

De acordo com a Tabela 10 pode-se observar que os nanocompósitos produzidos via polimerização *in situ* apresentaram viscosidades intrínsecas $[\eta_{int}]$ um pouco menores do que a matriz de RESINA PEMA. Esses valores de $[\eta_{int}]$ sugerem que, ao mesmo tempo em que as nanopartículas rígidas de celulose funcionam como agentes de reforço mecânico, estas nanopartículas podem estar de fato sendo um certo “empecilho”, ou melhor, sendo agentes limitantes ao completo crescimento das cadeias poliméricas da matriz RESINA PEMA.

Apesar da formulação RESINA PEMA 1,0% NC_{mod1} *in situ* apresentar uma $[\eta_{int}]$ ligeiramente menor do que a RESINA PEMA ela mostrou ser superior à matriz nos ensaios mecânicos realizados. Isso pode ser explicado pela capacidade dos NC_{mod1} de se ligarem à matriz quimicamente e esse aspecto contribuiu em maior extensão para reforçar mecanicamente a matriz do que de prejudicar ou limitar o crescimento das cadeias poliméricas da mesma.

Novamente observando a Tabela 10 constata-se que os nanocompósitos produzidos via incorporação *ex situ* apresentaram $[\eta_{int}]$ ligeiramente maiores e bem próximas da matriz de RESINA PEMA.

Como a incorporação *ex situ* das nanopartículas é feita após a completa polimerização da matriz os valores de $[\eta_{int}]$ observados foram um pouco maiores. Os NC₅₅ e NC_{mod1} incorporados à matriz dessa maneira foram capazes de obter reforço mecânico superior, observado no ensaio de DMTA, em relação aos nanocompósitos produzidos através da polimerização *in situ* por dois motivos principais: o primeiro é que não houve nenhuma limitação alguma do crescimento das cadeias poliméricas da matriz e o segundo sugere que essas nanopartículas rígidas de celulose estão interagindo entre si e possuem uma relativa boa dispersão na matriz.

Ainda foi possível observar a formulação RESINA PEMA 1,0% NC_{mod1} *ex situ* apresentou um desempenho no ensaio de DMTA um pouco melhor em relação à formulação RESINA PEMA 1,0% NC₅₅ *ex situ*. Esse desempenho um pouco superior

pode ser explicado pelo fato dos NC_{mod1} possuírem natureza ligeiramente menos hidrofílica do que os NC_{55} e com isso podem se dispersar e se aderirem um pouco melhor na matriz de RESINA PEMA.

A partir dos resultados obtidos para as viscosidades intrínsecas e somados aos resultados observados no ensaio de DMTA pode-se sugerir então que as nanopartículas NC_{55} e NC_{mod1} inseridas na matriz durante o processo de polimerização *in situ* contribuíram, mesmo que em discreta extensão, para que a massa molar final dos nanocompósitos resultantes fosse um pouco menor do que a massa molar da RESINA PEMA e isso se refletiu de forma a não se ter alcançado todo o potencial de reforço mecânico que essas nanopartículas são capazes de fornecer.

O que parece estar ocorrendo, mais precisamente com a formulação RESINA PEMA/1,0% NC_{mod1} *in situ*, é que o reforço causado pelas nanopartículas NC_{mod1} , por causa, provavelmente, das insaturações disponíveis em sua superfície que participam do processo de polimerização de adição via radicalar, *in situ*, da RESINA PEMA funcionando como iniciadores e/ou terminadores das cadeias poliméricas em crescimento, está com certeza contribuindo mais efetivamente de forma a reforçar mecanicamente a matriz do que de coibir o crescimento das cadeias poliméricas dela.

Nos ensaios mecânicos realizados os nanocompósitos produzidos pelo método *ex situ* foram superiores aos produzidos via *in situ*. Uma possível explicação é a polimerização incompleta ocorrida no segundo caso e isso pode ser observado pelas medidas de viscosidades intrínsecas e no ensaio de DMTA. Em ambos os métodos os nanocompósitos reforçados por NC_{mod1} foram superiores, isto nos leva a pensar que o reforço se deve à hidrofobização dos NC após a modificação química, o que melhoraria a adesão interfacial com o polímero. Porém, as diferenças de reforço entre os nanocompósitos de NC_{55} e NC_{mod1} produzidos via *in situ* são maiores que as diferenças entre os nanocompósitos de NC_{55} e NC_{mod1} produzidos via *ex situ*, e isto pode justificar que no caso *in situ* exista um efeito sinérgico da hidrofobização e das reações nas insaturações do anidrido maleico com a matriz, e no caso *ex situ*, exista apenas o efeito da hidrofobização.

Os resultados das viscosidades intrínsecas corroboram com as análises de TGA. Dentro das amostras produzidas via *in situ* os NC_{mod1} apresentaram ligeira maior viscosidade intrínseca e estabilidade térmica provavelmente por manter melhor a massa molar da matriz do que os NC_{55} . Ainda alisando as amostras produzidas via *in situ* os NC_{mod1} reforçaram melhor a matriz do que os NC_{55} devido à interação sinérgica entre

dispersão/ adesão (hidrofobização dos NC) e ligação química (reações nas insaturações disponíveis) dos NC_{mod1} na matriz. Os nanocompósitos produzidos via *ex situ* apresentaram maior viscosidade intrínseca que os nanocompósitos produzidos via *in situ* e também uma ligeira maior temperatura inicial de degradação em relação à matriz RESINA PEMA provavelmente devido à boa dispersão/ adesão das nanopartículas na matriz e por não interferirem na completa polimerização da RESINA PEMA e assim não diminuir a sua massa molar. Dentro das amostras *ex situ*, os NC_{mod1} mostraram ligeira maior viscosidade intrínseca e reforço mecânico que pode estar relacionado à melhor dispersão e adesão dessas nanopartículas na matriz polimérica devido à sua menor hidrofilicidade em relação aos NC₅₅.

6.0 CONCLUSÃO

Foi possível extrair nanocristais de celulose a partir da polpa de madeira utilizando hidrólise ácida nos três tempos de reação estudados. De acordo com os resultados observados através das técnicas de AFM e DR-X as nanopartículas obtidas com o tempo de cinquenta e cinco minutos (NC₅₅) apresentaram maiores valores de L/D = $45,9 \pm 17,5$ e principalmente de I.C = 82%, por isso foram selecionadas como as melhores nanopartículas dentro do conjunto de NC analisados, para atuar como elemento de reforço na matriz polimérica estudada.

Duas modificações químicas, utilizando AM como agente modificador, foram realizadas nos NC₅₅, visando inserir um grupo que possui uma dupla ligação disponível e um grupo carboxílico terminal em sua estrutura na sua superfície dos NC₅₅ para que pudesse ocorrer ligação química entre a nanopartícula e a matriz polimérica durante o processo de polimerização.

Os espectros de FTIR confirmaram o aparecimento de uma nova banda centrada por volta de 1730 cm^{-1} atribuída aos grupamentos carboxílicos introduzidos nestas nanopartículas, e isso corrobora com os dados encontrados através da titulação condutimétrica das amostras modificadas (NC_{mod1} e NC_{mod2}) cujos valores encontrados foram de $5,34 \times 10^{-5}$ e $1,60 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ respectivamente de grupos (-COOH).

A condição de modificação 1 (NC_{mod1}), utilizando 10 mg de AM, foi selecionada como melhor condição de modificação química, para se incorporar os NC_{mod1} como elemento de reforço na RESINA PEMA, pois preservou mais efetivamente a morfologia, grau de polimerização, estabilidade térmica e a estrutura semi cristalina, ou seja, preservou mais a capacidade de reforço dos NC₅₅ de acordo com os valores de L/D de 45,9 e 44,9, GP de 118 e 119, T_{onset} de 263 e 259 °C, e I.C de 82 e 81% para NC₅₅ e NC_{mod1} respectivamente.

Foi possível preparar, através do processo de polimerização *in situ*, e caracterizar nanocompósitos da matriz RESINA PEMA com os elementos de reforço NC₅₅ e NC_{mod1}.

Dentro dos nanocompósitos produzidos pela metodologia da polimerização *in situ* a formulação **RESINA PEMA 1,0% NC_{mod1} *in situ*** apresentou ligeira maior viscosidade intrínseca, ligeira maior estabilidade térmica e maior reforço mecânico, tanto em “Fs” quanto no DMTA, do que a formulação **RESINA PEMA 1,0% NC₅₅ *in situ***.

Isso se deve à interação sinérgica entre melhor dispersão/ adesão, pois os NC_{mod1} possuíam superfície mais hidrofobizada do que os NC₅₅, e as ligações químicas que os NC_{mod1} podiam estabelecer com a matriz. Sugere-se então que há um “balanço de forças” no qual o reforço causado na matriz está ocorrendo em maior extensão e se sobressai em relação ao efeito de “coibir” o crescimento das cadeias poliméricas da RESINA PEMA. Isso se refletiu de forma a não se ter alcançado todo o potencial de reforço mecânico que essas nanopartículas seriam capazes de fornecer.

Os nanocompósitos produzidos pela metodologia da incorporação *ex situ* apresentaram viscosidades intrínsecas ligeiramente maiores e desempenho mecânico superiores em DMTA em relação aos nanocompósitos produzidos via *in situ* e também possuíam uma ligeira maior temperatura inicial de degradação em relação à matriz RESINA PEMA. Uma explicação para isso se deve ao fato de que não houve interferência alguma no processo de polimerização da matriz RESINA PEMA e com isso não se interferiu na massa molar final. Outra explicação é que provavelmente houve uma boa dispersão/ adesão das nanopartículas celulósicas NC₅₅ e NC_{mod1} na matriz.

Dentro dos nanocompósitos produzidos pela metodologia da incorporação *ex situ* a formulação **RESINA PEMA 1,0% NC_{mod1} *ex situ*** apresentou ligeiro maior reforço mecânico em DMTA do que a formulação **RESINA PEMA 1,0% NC₅₅ *ex situ***. Isso pode estar relacionado com a melhor dispersão/ adesão dos NC_{mod1} na matriz polimérica pois possuíam superfície mais hidrofóbica que os NC₅₅.

Todos os nanocompósitos produzidos, de forma geral, mantiveram a estabilidade térmica da RESINA PEMA.

Dentro deste estudo, pode-se concluir que a incorporação de nanocristais de celulose quimicamente modificados ou não modificados, através da metodologia da polimerização *in situ*, em uma resina acrílica consistindo basicamente de poli metacrilato de etila, comumente usada em odontologia, forneceu reforços mecânicos visíveis, principalmente quando foi utilizado reforço modificado.

É importante ressaltar que os resultados mecânicos superiores dos nanocompósitos produzidos pela metodologia *ex situ* mostram que o método da incorporação via polimerização *in situ* pode não ser a metodologia mais ideal devido ao indício de coibir, mesmo que de forma discreta, o total crescimento das cadeias poliméricas da matriz. Contudo, a incorporação de nanocristais de celulose pode representar uma alternativa para maximizar as propriedades mecânicas das resinas acrílicas.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABITBOL, T.; KLOSER, E.; GRAY, D. G. Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis. *Cellulose*, p. 785-794, 2013.

<https://doi.org/10.1007/s10570-013-9871-0>

AKCELRUD, L. Estrutura e Propriedades. In: _____. **Fundamentos da Ciência dos polímeros**. 1ª ed. Barueri, 2007: Manoele. cap.1, p. 1-46.

AKLOG, Y. F.; NAGAE, T.; I, H.; M, M.; SAIMOTO, H.; IFUKU, S. Preparation of chitin nanofibers by surface esterification of chitin with maleic anhydride and mechanical treatment. *Carbohydrate Polymers*, v. 153, p. 55-59, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.060>

ANGLÈS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules*, v. 33, p. 8344-8353, 2000.

<https://doi.org/10.1021/ma0008701>

ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 142, p. 75-82, 1998.

[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00404-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00404-X)

ARIMA, T.; MURATA, H.; HAMADA, T. Properties of highly crosslinked auto polymerizing reline acrylic resins. *Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 73, p.55-59, 1995.

[https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(05\)80273-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(05)80273-2)

ARIMA, T.; MURATA, H.; HAMADA, T. Analysis of composition and structure of hard autopolymerizing reline resins. *Journal of Oral Rehabilitation*, v. 23, p. 346-352, 1996.

<https://doi.org/10.1111/j.1365-2842.1996.tb00863.x>

ATKINS, P.; JONES, L. Química Orgânica II: Polímeros e compostos biológicos.

In: _____. **Princípios de Química questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3ªed. Porto Alegre, 2006: Bookman. cap. 19, p. 789-819.

ATWOOD, D. A. Reduction of residual ridges: a major oral disease entity. *Journal of prosthetic dentistry*, v.26, p. 266-279, 1971.

[https://doi.org/10.1016/0022-3913\(71\)90069-2](https://doi.org/10.1016/0022-3913(71)90069-2)

AZEREDO, H. M. C.; MATTOSO, L. H. C.; WOOD, D.; WILLIAMS, T. G.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. *Journal of Food Science*, v. 74, p.N31-N35, 2009.

<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01186.x>

BECK, S.; MÉTHOT, M.; BOUCHARD, J. General procedure for determination cellulose nanocrystal sulfate half-ester content by conductometric titration. *Cellulose*, v. 22, p. 101-106, 2015.

<https://doi.org/10.1007/s10570-014-0513-y>

BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, v. 6, p.1048-1054, 2005. <https://doi.org/10.1021/bm049300p>

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. The surface modification of cellulose fibers for use as reinforcing elements in composite materials. *Composite Interfaces*, v. 12, p. 41-75, 2005. <https://doi.org/10.1163/1568554053542188>

BETTENCOURT, A. F.; NEVES, C. B.; DE ALMEIDA, M. S.; PINHEIRO, L. M.; OLIVEIRA, S. A.; LOPES, L. P. CASTRO, M. F. Biodegradation of acrylic based resins: A review. *Dental Materials*, v. 26, p. e171-e189, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.01.006>

CAMACHO, D. P.; SVIDZINSKI, T. I. E.; FURLANETO, M. C.; LOPES, M. B.; CORRÊA, G. O. Resinas acrílicas de uso odontológico à base de polimetilmetacrilato. *Brazilian Journal of Surgery and Clinical Research*, v. 6, p. 63-72, 2014.

CAO, X.; XU, C.; WANG, Y.; LIU, Y.; LIU, Y.; CHEN, Y. New nanocomposite materials reinforced with cellulose nanocrystals in nitrile rubber. *Polymer Testing*, v.32, p. 819-826, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.04.005>

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova*, v. 28, p. 255-263, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000200017>

CHEN, L.; WANG, Q.; HIRTH, K.; BAEZ, C.; AGARWAL, U. P.; ZHU, J. Y. Tailoring the yield and characteristics of wood cellulose nanocrystals (CNC) using concentrated acid hydrolysis. *Cellulose*, v.22, p. 1753-1762, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0615-1>

CUNHA, T.R.; REGIS, R.R.; BONATTI, M.R.; DE SOUZA, R. F. Influence of incorporation of fluoroalkyl methacrylates on roughness and flexural strength of a denture base acrylic resin. *Journal of Applied Oral Science*, v. 17, p. 103-107, 2009. <https://doi.org/10.1590/S1678-77572009000200006>

DE ARAUJO, M. B. C. *Sobre a polimerização do metacrilato de para-metoxifenila*.1996. 162f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

DE MELO, J. C. P. *Síntese e caracterização de derivados de celulose modificada com anidridos orgânicos-adsorção e termodinâmica e interação com cátions metálicos*. 2007. 95f. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

DE MESQUITA, J. P. *Nanocrístais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais*. 2012. 165f. Tese (Doutorado em Ciências-Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

DENCRILO PRODUTOS ODONTOLÓGICOS. Desenvolvido por Dencril produtos odontológicos, 2016. Apresenta informações sobre resina acrílica Soft Confort Dura. Disponível em:
<http://www.dencril.com.br/portal/fichas/Ficha_tecnica_soft_confort_dura.pdf>. Acesso em 26 dez, 2016. Site.

DE NOOY, A.; BESE, A.; VAN BEKKUM, H. Highly selective tempo mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays- Bas*, v. 113, p. 165-166, 1994.

DE PAULA, E. V.; MANO, V.; DUEK, E. A. R.; PEREIRA, F. V. Hydrolytic degradations behavior of PLLA nanocomposites reinforced with modified cellulose nanocrystals. *Química Nova*, v. 38, p. 1014-1020, 2015. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150108>

DHAR, P.; BHASNEY. S. M.; KUMAR, A.; KATIYAR, V. Acid functionalizes cellulose nanocrystals and its effect on mechanical, thermal, crystallization and surfaces properties of poly (lactic acid) bionanocomposites films: A comprehensive study. *Polymer*, v. 101, p. 75-92, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.08.028>

DONG, X. M., KIMURA, T., REVOL, J. F., GRAY, D. G. Effects of Ionic Strength on the Isotropic–Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites. *Langmuir*, v. 12, p. 2076-2082, 1996. <https://doi.org/10.1021/la950133b>

DOS SANTOS, R. M.; FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; MARTINS, D. F.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Industrial Crops and Products*, v. 50, p. 707-714, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.08.049>

DUFRESNE, A. Interfacial phenomena in nanocomposites based on polysaccharide nanocrystals. *Journal Composite Interfaces*, v. 10, p. 369-387, 2003. <https://doi.org/10.1163/156855403771953641>

DUFRESNE, A. **Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials**. 1ªed. Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2012. 436p. <https://doi.org/10.1515/9783110254600>

EICHHORN, S. J., DUFRESNE, A., ARANGUREN, M., MARCOVICH, N. E., CAPADONA, J. R., ROWAN, S. J. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, v. 45, p.1-33, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3874-0>

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S., NISHIYAMA, Y., PUTAUX, J. L., HEUX, L., DUBREUIL, F., ROCHAS, C. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, v. 9, p. 57-65, 2008. <https://doi.org/10.1021/bm700769p>

FAVARO, J. S. C. *Estudos da polpação kraft, branqueamento e refino de Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla*. 2015. 176 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

FERRACANE, J. L. Resin composite-state of the art. *Dental Materials*, v. 27, p. 29-38, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.020>

FILSON, P. B., DAWSON-ANDOH, B. E. Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. *Bioresource Technology*, 100, 2259-2264, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.062>

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - soy hulls. *Industrial Crops and Products*, v. 42, p. 480-488, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>

FLAUZINO NETO, W. P.; MARIANO, M.; SILVA, I. S. V.; SILVÉRIO, H. A.; PUTUAX, J-L.; OTAGURO, H.; PASQUINI, D.; DUFRESNE, A. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with high aspect ratio cellulose nanocrystals isolated from soy hulls. *Carbohydrate Polymers*, 153, p. 143-152, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.073>

FLAUZINO NETO, W. P. *Morphological investigation of cellulose nanocrystals and nanocomposite applications*. 2017. 161 p. Doctoral Thesis (Doctor in Chemistry) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

FLEMING, K.; GRAY, D.; PRASANNAN, S.; MATTHEUS, S. Cellulose crystallites: A new and robust liquid crystalline medium for the measurement of residual dipolar couplings. *Journal of American Chemical Society*, v. 122, p. 5224-5225, 2000. <https://doi.org/10.1021/ja000764e>

FRENCH, A.D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*, v. 21, p. 885-896, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>

FRENCH, A.D.; CINTRÓN, M.S. Cellulose polymorphy, crystallite size and the Segal crystallinity index. *Cellulose*, v. 20, p. 583-588, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9833-y>

GARCÍA-ASTRAIN, C.; GONZÁLES, K.; GURREA, T.; GUARESTI, O.; ALGAR, I.; ECEIZA, A.; GABILONDO, N. Maleimide-grafted cellulose nanocrystals as cross-linkers for bionanocomposite hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, v. 149, p. 94-101, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.091>

GARSIDE, P.; WYETH, P. Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy: Thread and single fibre analysis by attenuated total reflectance. *Studies in Conservation*, v. 48, p. 269-275, 2003. <https://doi.org/10.1179/sic.2003.48.4.269>

GEORGE, J.; SABAPATHI, S. N. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. *Journal of Nanotechnology Science and Applications*, v.8, p. 45-54, 2015. <https://doi.org/10.2147/NSA.S64386>

GRUNERT, M.; WINTER, W. T. Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 10, 27-30, 2002. <https://doi.org/10.1023/A:1021065905986>

HABIBI, Y.; GOFFIN, A-L.; SCHILTZ, N.; DUQUESNE, E.; DUBOIS, P.; DUFRESNE, A. Bionanocomposites base on poly(ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-openig polymerization. *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, p. 5002-5010, 2008. <https://doi.org/10.1039/b809212e>

HABIBI, Y., LUCIA, L. A., ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, v.110, p. 3479-3500, 2010. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>

HASANI, M.; CRANSTON, E. D.; WESTMAN, G.; GRAY, D. G. Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals. *Soft Matter*, v. 4, p. 2238-2244, 2008. <https://doi.org/10.1039/B806789A>

HENRIQUE, M. A.; SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; PASQUINI, D. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. *Journal of Environmental Management*, v. 121, p. 202-209, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.054>

HOFFMAN, A. S. Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 54, p. 3-12, 2012. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00239-3](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00239-3)

HONG, B.; CHEN, F.; XUE, G. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from bamboo pulp. *Cellulose Chemistry and Technology*, v. 50, p. 225-231, 2016.

HOOD, D. K.; MUSA, O. M. Progress in maleic anhydride production. In: _____. **Handbook of Maleic Anhydride based Materials. Syntheses, properties and applications.** 1 ed. New Jersey: Springer International Publishing, 2016, cap 1, pp. 3-55. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29454-4_1

HUBBE, M. A., ROJAS, O. J., LUCIA, L. A., SAIN, M. Cellulosic Nanocomposites: A review. *Bioresources*, v. 3, p. 929-980, 2008

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *Journal of Composite Materials*, v. 40, p. 1511-1575, 2006. <https://doi.org/10.1177/0021998306067321>

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION.
SPECIFICATION 1567: DENTURE BASE POLYMERS. (ed 2). Geneva, ISO, 1998.

- KALIA, S.; DUFRESNE, A.; MATHEW, B.; CHERIAN, B.; KAITH, B. S.; AVÉROUS, L.; NJUGUNA, J.; NASSIOPOULOS, E. Cellulose-based bio-and nanocomposites: A review. *International Journal of Polymer Science*, v. 2011, p. 1-35, 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/837875>
- KAUSHIK, A.; KAUR, R. Thermoplastic starch nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals: effect of plasticizer on properties. *Journal Composite Interfaces*, v. 23, p. 701-717, 2016. <https://doi.org/10.1080/09276440.2016.1169487>
- KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, p. 2-37, 2005. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>
- KVIEN, I.; TANEM, B. S.; OSKMAN, K. Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy. *Biomacromolecules*, v. 6, p. 3160-3165, 2005. <https://doi.org/10.1021/bm050479t>
- LI, M-C.; MEI, C.; XU, X.; LEE, S.; WU, Q. Cationic surface modification of cellulose nanocrystals: Toward tailoring dispersion and interface in carboxymethyl cellulose films. *Polymer*, v. 107, p. 200-210, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.11.022>
- LI, W.; WANG, R.; LIU, S. Nanocrystalline cellulose prepared from softwood Kraft Pulp via ultrasonic-assisted acid hydrolysis. *BioResources*, v. 4, p. 4271-4281, 2011.
- LIN, N.; DUFRESNE, A. Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees. *Nanoscale*, v. 6, p. 5384-5393, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3NR06761K>
- LIU, H.; LIU, D.; YAO, F.; WU, Q. Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites. *Bioresour Technol*, v. 101, p. 5685-5692, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.045>
- LOMBARDO, C. E. L.; CANEVAROLO, S. V.; REIS, J. M. S. N.; MACHADO, A. L.; PAVARINA, A. C.; GIAMPAOLO, E. T.; VERGANIA, C. E. Effect of microwave irradiation and water storage on the viscoelastic properties of denture base and relines acrylic resins. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, v. 5, p. 53-61, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2011.09.011>
- LUCENTE, A. G. B. *Estudo da copolimerização em mini emulsão de metacrilato de metila/metacrilato de etila*. 2008. 91f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- MACEDO, V. F. S. *Modificação química de fibras de celulose para produção de novos materiais compósitos bifásicos monocomponentes*. 2009. 81f. Dissertação (Mestrado em Materiais derivados de recursos renováveis) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009.
- MAN, Z.; MUHAMMAD, N.; SARWONO, A.; BUSTAM, M. A.; KUMAR, M.V.; RAFIQ, S. Preparation of cellulose nanocrystals using an ionic liquid. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 19, p. 726-731, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0323-3>

MARCHESSAULT, R. H., MOREHEAD, F. F., WALTER, N. M. Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides. *Nature*, v. 184, p. 632-633, 1959.

<https://doi.org/10.1038/184632a0>

MARTÍNEZ-SANZ, M., LOPEZ-RUBIO, A., LAGARON, J. M. Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. *Carbohydrate Polymers*, v. 85, p. 228-236, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.02.021>

MARTINS, D. F.; SOUZA, A. B.; HENRIQUE, M. A.; SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; PASQUINI, D. The influence of the cellulose hydrolysis process on the structure of cellulose nanocrystals extracted from capim mombaça (*Panicum maximum*), *Industrial Crops and Products*, v. 65, p. 496-505, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.035>

MCCABE, J. F; WALLS, A.W.G. Synthetic Polymers. In: _____. Applied Dental Materials. 9th ed. Oxford: Blackwell Publishing Ltd; 2008 a. Cap. 12, p. 107-109, p.124-125.

MCCABE, J. F; WALLS, A.W.G. Denture Lining Materials. In: _____. Applied Dental Materials. 9th ed. Oxford: Blackwell Publishing Ltd; 2008 b. Cap. 14, p.124-125.

MIHINDUKULASURIYA, S. D. F.; LIM, L-T. Nanotechnology Development in Food Packaging: A Review. *Trends in Food Science & Technology*, v. 40, p. 149-167, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.09.009>

MOHANTY, F.; SWAIN, S. K. Effect of graphene platelets on the thermal and conduction properties of poly (ethyl methacrylate). *Advances in Polymer Technology*, 2016. DOI: 10.1002/adv.21790. <https://doi.org/10.1002/adv.21790>

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, v. 40, p. 3941-3994, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>

MOREIRA, F. K. V. *Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose*. 2010. 181f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

NOVO, L. P. *Novas perspectivas para uma biorrefinaria de cana-de-açúcar no Brasil*. 2016. 193f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

OKSMAN, K., SAIN, M. Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization, and Properties. 1nd ed. ACS Symposium Series 938, *American Chemical Society*, Washington, DC, 2006.

ORTS, W. J.; GODBOUT, L.; MARCHESSAULT, R. H.; REVOL, J. F. Enhanced ordering of liquid crystalline suspensions of cellulose microfibrils: A small angle neutron scattering study. *Macromolecules*, v.31, p. 5717-5725, 1998.

<https://doi.org/10.1021/ma9711452>

- PASQUINI, D., TEIXEIRA, E. M., CURVELO, A. A. S., BELGACEM, M. N., DUFRESNE, A. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. *Industrial Crops and Products*, v. 32, p.486-490, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.06.022>
- PENG, B. L.; DHAR, N., LIU, H. L., TAM, K. C. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 9999, p. 1-16, 2011. <https://doi.org/10.1002/cjce.20554>
- PERO, A.C.; BARBOSA, D.B.; MARRA, J.; RUVOLO FILHO, A.C.; COMPAGNONI, M. A. Influence of microwave polymerization method and thickness on porosity of acrylic resin. *Journal of Prosthodontics*, v. 17, p. 125-129, 2008. <https://doi.org/10.1111/j.1532-849X.2007.00264.x>
- PETERSSON, L., KVIEN, I., AND OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposites materials. *Composites Science and Technology*, v. 67, p. 2535-2544, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.12.012>
- PODSIADLO, P., CHOI, S., SHIM, B., LEE, J., CUDDIHY, M., KOTOV, N. A. Molecularly Engineered Nanocomposites: Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules*, v. 6, p. 2914-2918, 2005. <https://doi.org/10.1021/bm050333u>
- PU, Y.; ZHANG, J.; ELDER, T.; DENG, Y.; GATENHOLM, P.; RAGAUSKAS, A. J. Investigation into nanocellulosics versus acácia reinforced acrylic films. *Composites Part B*, v. 38, p. 360-366, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2006.07.008>
- QIAO, H.; ZHOU, Y.; YU, F.; WANG, E.; MIN, Y.; HUANG, Q.; PANG, L.; MA, T. Effective removal of cationic dyes using carboxylate-functionalized cellulose nanocrystals. *Chemosphere*, v. 141, p. 297-303, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.078>
- RAMESH, S.; UMA, O.; SHANTI, R.; YI, L. J.; RAMESH, K. Preparation and characterization of poly (ethy methacrylate) based polymer electrolytes doped with 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. *Measurement*, v. 48, p. 263-273, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2013.11.025>
- RAMÍREZ, J. A. A.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M.; TORRE, L. FORESTI, M. L. Simple citric acid-catalyzed surface esterification of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, v. 157, p. 1358-1364, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.008>
- REVOL, J. F., GODBOUT, L., DONG, X. M., GRAY, D. G. Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites; phase separation and magnetic field orientation. *Liquid Crystals*, v. 16, p.127-134, 1994. <https://doi.org/10.1080/02678299408036525>

ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, v. 5, p. 1671-1677, 2004. <https://doi.org/10.1021/bm034519+>

ROSA, S. M. L. *Isolamento de Nanocristais de Celulose de Resíduos Agrícolas e Emprego em Nanocompósitos de Polipropileno*. 2012. 116p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2012.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whisker, Their Properties and Their Application in Nanocomposites Field. *Biomacromolecules*, v. 6, p. 612-626, 2005. <https://doi.org/10.1021/bm0493685>

SARI, A.; KARLI, A.; ALKAN, C.; KARAIPELLI, A. Polyethyl metacrylate (PEMA)/Fatty acids blends as novel phase change materials for thermal energy storage. *Energy Sources Part A*, v. 35, p. 1813-1819, 2013. <https://doi.org/10.1080/15567036.2010.531507>

SASSI, J.; CHANZY, H. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. *Cellulose*, v. 2, p.111-127, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF00816384>

SATYAMURTHY, P.; JAIN, P.; BALASUBRAMANYA, R. H.; VIGNESHWARAN, N. Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, p. 122-129, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.07.029>

SCANDINAVIAN PULP PAPER AND BOARD- SCAN -Standard test viscosity of Cellulose in Cupriethylenediamine Solution (CED). Stockholm, 1980. NORMA SCAN C 15:62.

SHI, J.; SHI, S. Q.; BARNES, H. M.; PITTMAN, C. U. JR. A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. *Bioresources* v. 6, p. 879-890, 2011.

Silva, D. J.; D'Almeida, M. L. O. Nanocristais de Celulose. *O Papel*, v. 70, p. 34-52, 2009a.

Silva, I. S. V. *Nanocompósitos de pectina reforçados com nanocristais de celulose para utilização como revestimentos para morangos*. 2015. 171f. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

SILVA, I. S. V.; FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; PASQUINI, D.; ANDRADE, M. Z.; OTAGURO, H. Mechanical, thermal and barrier properties of pectin/cellulose nanocrystal nanocomposite films and their effect on the storability of strawberries (*Fragaria ananassa*). *Polymers advanced technologies*, 2015. <https://doi.org/10.1002/pat.3734>

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, v. 32, p. 661-671, 2009b. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300010>

- SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. *Industrial Crops and Products*, v. 44, p. 427-436, 2013a. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.014>
- SILVÉRIO, H. A.; FLAZINO NETO, W. P.; PASQUINI, D. Effect of incorporation cellulose nanocrystals from corncob on the tensile, thermal and barrier properties of Poly(vinyl alcohol)nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, v. 2013, p. 1-9, 2013b. <https://doi.org/10.1155/2013/289641>
- SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; SILVA, I. S. V.; ROSA, J. R.; PASQUINI, D.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L. Mechanical, thermal, and barrier properties of methylcellulose/cellulose nanocrystals nanocomposites. *Polímeros*, v. 24, p. 683-688, 2014. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1691>
- SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules*, v. 10, p. 425- 432, 2009. <https://doi.org/10.1021/bm801193d>
- SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; FOLLAIN, N.; BELBEKHOUCHE, S.; MARAIS, S.; DUFRESNE, A. Thermal and mechanical properties of bio-nanocomposites reinforced by *Luffa cylindrica* cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, v. 91, p. 711-717, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.057>
- SIQUEIRA, G.; TAPIN-LINGUA, S.; BRAS, J.; PEREZ, D. S.; DUFRESNE, A. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. *Cellulose*, v. 17, p. 1147-1158, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9449-z>
- SIRVIÖ, J. A.; HONKANIEMI, S.; VISANKO, M.; LIIMATAINEN, H. Composite films of Poly(vinyl alcohol)and bifunctional cross-linking cellulose nanocrystals. *Applied Materials & Interfaces*, v. 7, p. 19691-19699, 2015. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04879>
- SNOWWHITE CHEMICAL. Desenvolvido por Snowwhite chemical co LTD, 2016. Apresenta informações sobre anidrido maleico. Disponível em: <<http://http://www.snowwhitechem.com.pt/maleic-anhydride-p-1034.html>>. Acesso em 26 dez. 2016. Site.
- SOBKOWICZ, M.; BRAUN, B.; DORGAN, J. Decorating in green: surface esterification of carbon and cellulosic nanoparticles. *Green Chemistry*, v. 11, p. 680-682, 2009. <https://doi.org/10.1039/b817223d>
- SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4ª ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, 2006. 880p.

STRAIOTO, F.G; RICOMINI FILHO, A.P.; FERNANDES NETO, A.J.; DEL BEL CURY, A. A. Polytetrafluorethylene added to acrylic resins: mechanical properties. *Brazilian Denture Journal*, v. 21, p. 55-59, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0103-64402010000100009>

ŠTURCOVÁ, A., DAVIES, G.R., EICHHORN, S. J. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules*, v. 6, p.1055-1061, 2005. <https://doi.org/10.1021/bm049291k>

TAIPINA, M. O. *Nanocristais de Celulose: Obtenção, Caracterização e Modificação de Superfície*. 2012. 116p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2012.

TAN, C.; PENG, J.; LIN, W.; XING, Y.; XU, K.; WU, J.; CHEN, M. Role of surface modification and mechanical orientation on property enhancement of cellulose nanocrystals/polymer nanocomposites. *European Polymer Journal*, v. 62, p. 186-197, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.033>

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - SCAN - Standard test viscosity of pulp (capillary viscometer method). Atlanta, 1999. NORMA TAPPI T 230 om-04.

TEIXEIRA, E. M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. *Industrial Crops and Products*, v. 33, p. 63-66, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.08.009>

TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraftpulp: Preparation and properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 89, p. 80-88, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.052>

TU, M-G.; LIANG, W-M.; WU, T-C.; CHEN, S-Y. Improving the mechanical properties of fiber-reinforced acrylic denture base resin. *Materials and Design*, v. 30, p. 2468-2472, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.10.009>

VIDOTTI, H. A.; MANSO, A. P.; LEUNG, V.; DO VALLE, A. C.; KO, F.; CARVALLHO, R. M. Flexural properties of experimental nanofiber reinforced composite are affected by resin composition and nanofiber/resin ratio. *Dental Materials*, v. 31, p. 1132-1141, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.06.018>

VIVEK, R.; SONI, R. Denture base materials: some relevant properties and their determination. *International Journal of Dentistry and Oral Health*, v. 1.4, p.1-3, 2015.

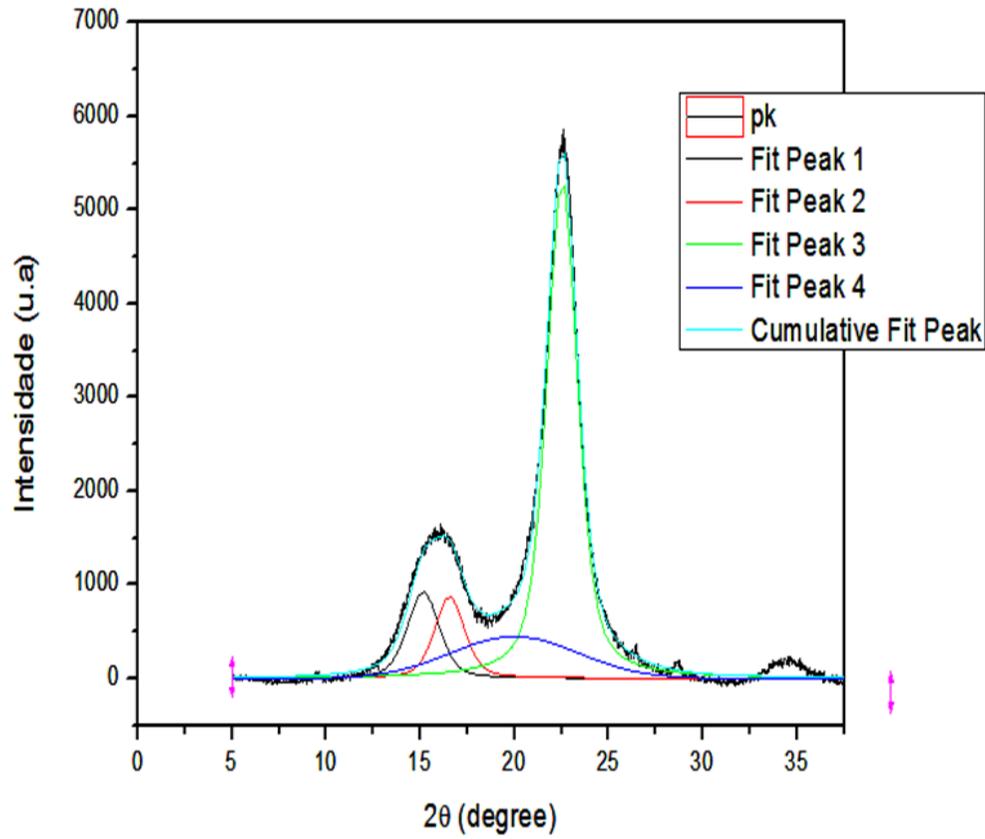
YOSHIDA, K.; KUROGI, T.; TORISU, T.; WATANABE, I.; MURATA, H. Effects of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate on properties of autopolymerized hard direct denture relined resins. *Dental Materials Journal*, v. 32, p. 744-752, 2013. <https://doi.org/10.4012/dmj.2013-103>

YUAN, Y.; LEE RANDALL, T. Contact Angle and Wetting Properties. In: _____. Surface Science Techniques. 1^oed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: G. Bracco, B. Holst (eds), 2013. Capítulo 1, p. 1-33. Disponível em: <www.springer.com/.../9783642342424-c1.pdf>. Acesso em: 07 outubro 2017.

YU, H.; QIN, Z.; LIANG, B.; LIU, N.; ZHOU, Z.; CHEN, L. Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, v.1, p. 3938-3944, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3ta01150j>

ZHANG, X.; MA, P.; ZHANG, Y. Structure and properties of surface-acetylated cellulose nanocrystal/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites. *Polymer Bulletin*, 73, p. 2073-2085, 2016. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1594-y>

APÊNDICE A



Equation	$y = y_0 + A * (\mu * (2/\pi) * (w / (4 * (x-xc)^2 + w^2))) + (1 - \mu) * (\text{sqrt}(4 * \ln(2)) / (\text{sqrt}(\pi) * w)) * \exp(-4 * \ln(2) * w^2 * (x-xc)^2)$		
Adj. R-Square	0,99521		
		Value	Standard Error
Peak1(=)	y0	0	0
Peak1(=)	xc	15,15795	0
Peak1(=)	A	2326,16798	0
Peak1(=)	w	1,9862	0
Peak1(=)	mu	0,47556	0
Peak2(=)	y0	0	0
Peak2(=)	xc	16,55568	0
Peak2(=)	A	2117,72721	0
Peak2(=)	w	1,85715	0
Peak2(=)	mu	0,534	0
Peak3(=)	y0	0	0
Peak3(=)	xc	22,53295	0
Peak3(=)	A	13667,16804	0
Peak3(=)	w	1,92	0
Peak3(=)	mu	0,61582	0
Peak4(=)	y0	0	0
Peak4(=)	xc	20	0
Peak4(=)	A	3803,26867	38,6447
Peak4(=)	w	8	0
Peak4(=)	mu	1E-4	0

APÊNDICE B

