

LARISSA REIS BRANDÃO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE ACETATO DE CELULOSE/POLISSILOXANO E DE NANOCOMPÓSITOS ALL CELLULOSE

CAMPINAS 2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA

LARISSA REIS BRANDÃO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE ACETATO DE CELULOSE/POLISSILOXANO E DE NANOCOMPÓSITOS ALL CELLULOSE

ORIENTADORA: PROFA. DRA. MARIA DO CARMO GONÇALVES

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM CIÊNCIAS.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR LARISSA REIS BRANDÃO, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. MARIA DO CARMO GONÇALVES.

Assinatura da Orientadora

CAMPINAS 2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR DANIELLE DANTAS DE SOUSA - CRB8/6490 - BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

B733m

Brandão, Larissa Reis (1978-).

Preparação e caracterização de compósitos de acetato de celulose/polisiloxano e de nanocompósitos all cellulose / Larissa Reis Brandão. – Campinas, SP: [s.n.], 2013

Orientador: Maria do Carmo Gonçalves.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

Acetato de celulose.
Organossilano.
Polissiloxanos.
Nanocristais de celulose.
Gonçalves, Maria do Carmo.
Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Preparation and characterization of cellulose acetate/polysiloxane composites and all cellulose nanocomposites

Palavras-chave em inglês:

Cellulose acetate Organosilane Polysiloxane Cellulose nanocrystals

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora:

Maria do Carmo Gonçalves [Orientador] Rafaelle Bonzanini Romero Juliana Aristéia de Lima Ana Rita Morales Marco-Aurelio De Paoli

Data de defesa: 14/10/2013

Programa de pós-graduação: Química

Dedico os esforços aqui realizados à minha filha **Lara**, que me fez descobrir o verdadeiro sentido da palavra amor e é quem eu mais amo no mundo.

Aos meus pais **Geraldo e Geralda** que sempre me apoiaram em todas as minhas escolhas, me incentivaram e nunca me deixarem desistir.

À minha irmã **Thatiana** e à minha sobrinha **Lorena** que sempre me apoiaram e me transmitiram confiança.

O ser humano vivencia a si mesmo, seus pensamentos como algo separado do resto do universo - numa espécie de ilusão de ótica de sua consciência. E essa ilusão é uma espécie de prisão que nos restringe a nossos desejos pessoais, conceitos e ao afeto por pessoas mais próximas.

Nossa principal tarefa é a de nos livrarmos dessa prisão, ampliando o nosso círculo de compaixão, para que ele abranja todos os seres vivos e toda a natureza (e o universo) em sua beleza. Ninguém conseguirá alcançar completamente esse objetivo, mas lutar pela sua realização já é por si só parte de nossa liberação e o alicerce de nossa segurança interior.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

À professora Maria do Carmo Gonçalves, pela orientação e pela confiança a mim dedicada.

À Professora Inês Valéria, pela breve, mas importante contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

À Patrícia, amiga de toda esta jornada, pela convivência, pela amizade e pela paciência com que me incentivou em muitos momentos.

À Ana Paula, amiga de todas as horas, pela amizade, pelos momentos de descontração e por me acompanhar nas baladas.

À Cintia, pela amizade, pelo carinho e pelo convívio fraterno em todas as horas.

À Fabby, pela amizade, pela convivência agradável e pelos almoços de todos os dias.

Aos colegas do laboratório, pela ajuda, pela colaboração, pelas conversas e pelas risadas.

Aos técnicos Daniel, Faby e Márcia, pela disponibilidade, pelas conversas agradáveis e por ouvirem meus desabafos.

À Rosa M. V. Alves, pelas análises de permeabilidade.

Ao Instituto de Química da Unicamp, pela oportunidade concedida.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado.

A todos, que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

χi

CURRICULLUM VITAE

LARISSA REIS BRANDÃO

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Mestrado em Química – Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

Título: Síntese e Caracterização de Membranas de Troca Iônica a Partir de Copos e Pratos de Poliestireno Descartado - Ano de Obtenção: 2004

Bacharel com atribuição em química tecnológica, bacharelado e licenciatura em Química – FFCLRP/USP - Ano de graduação: 2001

EXPERIENCIA PROFISSIONAL

Instituto de Química – Unicamp

Participação em Programa de Estágio Docente - PED C na disciplina
QF732A - Físico-Química Experimental II sob a supervisão do Professor
Doutor René Alfonso Nome Silva no 1º semestre de 2011.

Curso Particular de Química (proprietária)

Fev/06 até jul/09

Escola Estadual Dulce Ferreira de Souza

Fev/06 até ago/06

Professora efetiva

• Magistério do ensino médio – química – 1ª e 2ª séries

Escola Estadual Mário Sidney Franceschi

Fev/02 até Dez/02

Professora

Magistério do ensino médio – química – 1^a, 2^a e 3^a séries

Companhia de Cimento Portland Itaú

Jul/98 até Dez/98 – Estágio

Estagiária no laboratório de análises químicas do departamento de controle de qualidade

• Análises químicas em geral

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – USP Ribeirão Laboratório de Superfícies e Colóides

Jan/97 até Jul/98 – Iniciação Científica

• Medidas de tensão superficial do dodecilsulfato de sódio (SDS)

APRESENTAÇÃO EM CONGRESSO

XII International Macromolecular Colloquium and the 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites, realizado no período de 7 a 10 de setembro de 2010 em Gramado – Brasil.

Título: Preparation and Characterization of Acetate/ Polysiloxane Composites Larissa R. Brandão, Inez V. P. Yoshida, Maria do Carmo Gonçalves

11º Congresso Brasileiro de Polímeros, realizado no período de 16 a 20 de outubro de 2011 em Campos do Jordão – Brasil.

Título: Compósitos de acetato de celulose/polissiloxano

Larissa R. Brandão, Inez V. P. Yoshida, Maria do Carmo Gonçalves

World Polymer Congress, realizado no período de 24 a 29 de junho de 2012 em Blacksburg, Virginia – EUA.

Título: Effect of Solvent on the Morphology of Cellulose Acetate/Polysiloxane Composites

Larissa R. Brandão, Inez V. P. Yoshida, Maria do Carmo Gonçalves

ARTIGOS PUBLICADOS

Preparation and characterization of cellulose acetate/polysiloxane composites Larissa Reis Brandão, Inez Valéria Pagotto Yoshida, Maria Isabel Felisberti, Maria do Carmo Gonçalves Cellulose 2013, 20, 2791.

Diffusion of Water through Poly(styrenesulfonate) membranes produced from the sulfonation of wasted PS plastic cups Larissa Reis Brandão, Carla da Silva Meireles, Rosana Maria Nascimento de

ΧV

Polymer Bulletin 2005, 55, 269.

Assunção, Guimes Rodrigues Filho

RESUMO

Neste trabalho foram preparados compósitos de acetato de celulose e polissiloxano, usando 3-isocianatopropiltrietoxissilano como agente de acoplamento em dois solventes distintos: tetrahidrofurano e N,N-dimetilformamida. A estrutura, os comportamentos térmico e dinâmicomecânico, e a morfologia dos compósitos obtidos foram investigados.

Inicialmente, o acetato de celulose foi modificado com o agente de acoplamento, por meio da reação entre os grupos hidroxila presentes na cadeia do acetato de celulose e os grupos isocianato presentes no agente de acoplamento. Os compósitos de acetato de celulose/polissiloxano foram então preparados usando duas etapas: (1) hidrólise seguida pela reação de condensação do acetato de celulose modificado na presença de água e (2) reação de condensação do acetato de celulose modificado na presença de polidimetilssiloxano com terminações silanol. Os compósitos, preparados em ambos solventes, apresentaram separação de fases que foi confirmada pela presença de micro e nanodomínios de siloxano dispersos na matriz de acetato de celulose, com boa adesão interfacial entre as fases. Os resultados demonstraram, para os compósitos preparados em tetrahidrofurano, que a incorporação da fase polissiloxano na matriz de acetato de celulose causou temperatura de transição diminuição na vítrea, módulo uma armazenamento e dureza e um aumento do caráter hidrofóbico da superfície do acetato de celulose. Por outro lado, para os compósitos em N,Ndimetilformamida, a incorporação da fase polissiloxano causou um aumento na temperatura de transição vítrea, módulo de armazenamento e caráter

xvii

hidrofóbico. Os compósitos apresentaram estabilidade térmica similar ao acetato de celulose puro, para os compósitos preparados em ambos os solventes.

Foram preparados também nanocompósitos de de acetato celulose/nanocristais de celulose, pelo método casting, 3usando isocianatopropiltrietoxissilano como agente de acoplamento. Os nanocristais de celulose foram obtidos a partir da hidrólise ácida com ácido clorídrico de fibras de algodão. Os nanocristais apresentaram formato de agulha. Os nanocompósitos preparados foram avaliados quanto às suas características estruturais, térmicas, dinâmico-mecânicas e morfológicas.

Os nanocompósitos de acetato de celulose/nanocristais de celulose apresentaram uma diminuição na Tg e um aumento no módulo de armazenamento e no caráter hidrofóbico da superfície do acetato de celulose. Por lado, nanocompósito de de celulose outro 0 acetato modificado/nanocristais de celulose apresentou diminuição do caráter hidrofóbico quando comparado com 0 compósito de acetato celulose/polissilsesquioxano. Não foi observada variação na estabilidade térmica. Análises de microscopia eletrônica confirmaram a boa dispersão dos nanocristais de celulose na matriz de acetato de celulose, o que foi também confirmada pela transparência dos filmes obtidos.

A metodologia proposta é, portanto, conveniente para a preparação de compósitos de acetato de celulose/polissiloxano, bem como nanocompósitos contendo nanocristais de celulose, o que permite obter materiais com propriedades úteis.

xviii

ABSTRACT

In this work, cellulose acetate and polisiloxane composites were prepared from 3-isocianatepropiltrietoxisilane as a coupling agent in two different solvents: tetrahidrofurane and N,N-dimethilformamide. The structure, thermal and dynamic-mechanical behavior, and morphology of the obtained composites were investigated.

Initially, the cellulose acetate was modified with the coupling agent, by means of a reaction between the hydroxyl groups present in the cellulose acetate chain and the isocianate groups present in the coupling agent. The cellulose acetate/polisiloxane composites were prepared using two steps: (1) hydrolysis followed by condensation reaction of the cellulose acetate modified in the presence of water and (2) condensation reaction of the cellulose acetate modified in the presence of the polidimethilsiloxane with silanol endings. The composites prepared in both solvents presented phase separation which was confirmed by siloxane micro and nanodomains dispersed in the matrix of the cellulose acetate with good interfacial adhesion between the phases. results demonstrated that for the composites prepared in THF, the incorporation of the polisiloxane phase in the cellulose acetate matrix caused a decreasing in the vitreous transition, storage and hardness moduli and an increasing of the hydrophobic character of the surface of the cellulose acetate. On the other hand, for the composites in DMF, the incorporation of the polisiloxane phase caused an increase in the vitreous transition, storage modulus and hydrophobic character. The composites presented thermal

xix

stability similar to the pure cellulose acetate for the composites prepared in both solvents.

Nanocomposites of cellulose acetate/cellulose nanocrystals were also prepared of by the casting method using 3-isocianatepropiltrietoxisilane as a coupling agent. The cellulose nanocrystals were obtained from an acidic hydrolysis of cotton fibers. The nanocomposites prepared were investigated according to their structural, thermal, dynamic-mechanical and morphological characteristics.

The nanocomposites of cellulose acetate/cellulose nanocrystals presented a decrease in the Tg and an increase in the storage modulus in relation to the CA matrix, but it was not observed a variation in the thermal stability. Microscopic analysis confirmed the good dispersion of the cellulose nanocrystals in the cellulose acetate matrix, which it was also confirmed by the transparency of the obtained films.

Therefore, the proposed methodology is convenient for the preparation of the cellulose acetates/polisiloxane as well as nanocomposites containing cellulose nanocrystals, which allows to obtain materials with useful properties.

XX

SUMÁRIO	
Lista de Tabelas	XXV
Lista de Figuras	xxvii
Lista de abreviações	xxxi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ACETATO DE CELULOSE	1
1.2.	7
ORGANOSSILANOS	
1.3. COMPÓSITOS DE ACETATO DE CELULOSE	10
1.4. POLISSILOXANOS	14
1.5. NANOCOMPÓSITOS ALL CELLULOSE (ACC)	17
2. OBJETIVO	25
3. PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1. Materiais.	27
3.2. Preparação dos compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS	27
3.3. Preparação dos nanocristais de celulose	28
3.4. Preparação das membranas suportadas	29
3.5. Preparação dos nanocompósitos <i>all cellulose</i>	30
3.6. Caracterização dos materiais	30
3.6.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	
(FTIR)	30
3.6.2. Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si	31
3.6.3. Teor de insolúveis	31
3.6.4. Ensaios de intumescimento	32
3.6.5. Difração de raios X	32

3.6.6. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de	
campo (FESEM)	33
3.6.7. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	33
3.6.8. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	34
3.6.9. Nanoindentação	34
3.6.10. Ângulo de contato	35
3.6.11. Ensaios mecânicos	35
3.6.12. Análise termogravimétrica.	35
3.6.13. Determinação da taxa de permeabilidade a vapor de água	
(TPVA)	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1. Compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS	37
4.1.1. Modificação do acetato de celulose	37
4.1.2. Espectroscopia infravemelho	39
4.1.3. Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si	42
4.1.4. Testes de intumescimento e determinação da fração insolúvel	44
4.1.5. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de	
campo (FESEM)	49
4.1.6. Microscopia eletrônica de transmissão	54
4.1.7. Análise dinâmico-mecânica	59
4.1.8. Nanoindentação	64
4.1.9. Ângulo de contato	65
4.1.10. Propriedades mecânicas	67
4.1.11. Análise termogravimétrica	70
4.1.12. Permeabilidade	74

4.2. Nanocompósitos all cellulose	76
4.2.1. Espectroscopia infravermelho	79
4.2.2. Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si	80
4.2.3. Difração de raios X	82
4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de	
campo (FESEM)	84
4.2.5. Microscopia eletrônica de transmissão	86
4.2.6. Análise dinâmico-mecânica	89
4.2.7. Ângulo de contato	91
4.2.7. Análise termogravimétrica	92
5. CONCLUSÕES	95
6. REFERÊNCIAS	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de solubilidade de Hansen para o acetato de	47
celulose e os solventes utilizados na preparação dos materiais	
Tabela 2. Temperaturas de transição vítrea para as amostras CA, CA-	
PSS e CA-PSS-PDMS, preparadas em THF e DMF	60
Tabela 3. Medidas de ângulo de contato em água do CA puro e dos	
compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS preparados com THF e DMF	67
Tabela 4. Propriedades mecânicas obtidas em ensaios sob tração para	
CA, CA-PSS e CA-PSS-PDMS, preparados usando THF como	
solvente	68
Tabela 5. Dados de TGA dos filmes obtidos: temperatura de máxima	
velocidade de degradação máxima (T _d) e porcentagem de resíduos	
(%)	73
Tabela 6. Taxas de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) a 25°C e	
75% UR para as membranas suportadas em PVDF, preparadas com THF.	75
Tabela 7. Medidas de ângulo de contato em água do CA puro e dos	
nanocompósitos CA-CNC e CA-PSS-CNC com 5% de nanocristais	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da celulose	2
Figura 2. Representação esquemática da estrutura do acetato de	
celulose	3
Figura 3. Esquema dos subprodutos gerados por reações de hidrólise e	
condensação de organossilanos	9
Figura 4. Estruturas das possíveis unidades de repetição em	
polissiloxanos	14
Figura 5: Reações propostas entre: a) CA e IPTS, b) condensação na	
presença de água e c) na presença de PDMS	38
Figura 6. Espectros de infravermelho: a) PDMS, b) IPTS c) CA, d) CA-	
PSS e e) CA-PSS-PDMS preparados nos solventes A) THF e B)	
DMF	40
Figura 7. Espectro de RMN ²⁹ Si dos filmes CA-PSS e CA-PSS-PDMS,	
preparados em THF	43
Figura 8. Porcentagem de intumescimento em massa em função do tempo	
para as blendas: a) CA-PSS-PDMS preparados em THF e DMF e b) CA-	
PSS e CA-PSS-PDMS preparados em THF. Foi utilizado THF como	
solvente de intumescimento para todos os materiais	45
Figura 9. Espectro de infravermelho das frações solúvel e insolúvel da	
blenda CA-PSS-PDMS, preparado em THF	48
Figura 10. Fotografias dos filmes a) CA, b) CA-PSS e c) CA-PSS-PDMS,	
preparados com THF, e d) CA, e) CA-PSS e f) CA-PSS-PDMS, preparados	
com DMF	49

Figura 1	1: M	licrografias de	FES	SEM da su	iperf	ície de fratu	ıra d	los filme	s de	
CA prepa	arado	s em THF	•••••	•••••		•••••		•••••		50
Figura	12:	Micrografias	de	FESEM	da	superfície	de	fratura	dos	
compósit	tos C	A-PSS prepara	dos	em THF			•••••	•••••	•••	50
Figura	13:	Micrografias	de	FESEM	da	superfície	de	fratura	dos	
compósit	tos C	A-PSS-PDMS	prep	arados en	n TH	F		•••••		51
Figura 1	4: M	licrografias de	FES	SEM da su	iperf	ície de fratı	ıra d	los filme	s de	
CA prepa	arado	s em DMF	•••••	•••••			•••••	•••••		52
Figura	15:	Micrografias	de	FESEM	da	superfície	de	fratura	dos	
compósit	tos C	A-PSS prepara	dos	em DMF.	•••••		•••••	•••••	•••	52
Figura	16:	Micrografias	de	FESEM	da	superfície	de	fratura	dos	
compósit	tos C	A-PSS-PDMS	prep	arados en	n DN	1 F	•••••	•••••	••••	53
Figura 1	17. N	licrografias de	TE	M para c	s fil	lmes de CA	A pro	eparados	em	
THF			•••••				• • • • • • •	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••	54
Figura 1	8. M	icrografias de	TEN	I para os i	filme	es de CA-PS	SS p	reparado	s em	
THF	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••		•••••		56
Figura	19. I	Micrografias d	le T	EM para	os	filmes de	CA	-PSS-PD	OMS	
preparad	os en	n THF	•••••				•••••	•••••	••••	56
Figura 2	20. N	licrografias de	TE	M para c	s fil	lmes de CA	A pro	eparados	em	
DMF			•••••				•••••	•••••	•••	57
Figura 2	21. M	icrografias de	TEM	1 para os i	filme	es de CA-PS	SS p	reparado	s em	
DMF	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••••••••••	•••••	•••••		•••••	•••••	•••••		57
Figura	22.]	Micrografias o	le T	TEM para	ı os	filmes de	CA	A-PSS-PI	OMS	
preparad	os en	n DMF	••••	•••••	•••••	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••••	•••••	••••	58
Figura	23. I	Representação	esq	uemática	do	compósito	CA-	PSS-PD	MS,	

preparado em THF	59
Figura 24. Curvas de módulo de armazenamento (E') e modulo de perda	
(E") em função da temperatura para CA, CA-PSS e CA-PSS-PDMS	
preparados em THF (a e b) e em DMF (c e d)	62
Figura 25. Valores de dureza e seus desvios para CA, CA-PSS e CA-PSS-	
PDMS, preparados em THF	64
Figura 26. Curvas de tensão-deformação obtidas em ensaios mecânicos	
sob tração para CA, CA-PSS e CA-PSS-PDMS, preparados usando THF	
como solvente	69
Figura 27. Curvas termogravimétricas para CA e os materiais CA-PSS e	
CA-PSS-PDMS preparados em: a) THF e b) DMF	71
Figura 28. Mecanismo de despolimerização térmica do PDMS	72
Figura 29. Reações propostas para a formação do nanocompósito CA-	
PSS-CNC, a partir da reação de IPTS com: a) CA e b) CNC	78
Figura 30. Espectros de infravermelho: a) CNC, b) IPTS c) CA, d) CA-	
CNC 5% e e) CA-PSS-CNC 5%	80
Figura 31. Espectro de RMN ²⁹ Si do nanocompósito CA-PSS-CNC	
5%	81
Figura 32. Difratogramas de raios X: CNC, CA, CA-CNC 5%, CA-PSS-	
CNC 5% e algodão	84
Figura 33. Micrografias de FESEM das superfícies de fratura do CA	85
Figura 34. Micrografias de FESEM das superfícies de fratura do	
nanocompósito CA-CNC	86
Figura 35: Micrografias de FESEM das superfícies de fratura do	
nanocompósito CA-PSS-CNC 5%	86

Figura 36. Micrografias de TEM para a) CNC e b) CA	87
Figura 37. Micrografias de TEM para o nanocompósito CA-CNC 5%	88
Figura 38. Micrografias de TEM o nanocompósito CA-PSS-CNC 5%	88
Figura 39. Curvas de módulo de armazenamento (E') e módulo de perda	
(E") em função da temperatura para o CA e os nanocompósitos CA-CNC	
5% e CA-PSS-CNC 5%	90
Figura 40. Curvas termogravimétricas do CA, CNC e dos nanocompósitos	
CA-CNC e CA-PSS-CNC com 5% de nanocristais: a) perda de massa e b)	
derivada da perda de massa	93

LISTA DE ABREVIAÇÕES

ACC: Nanocompósitos all cellulose

ACNWS: Nanocristais de celulose acetilados

CA: Acetato de celulose

CA-CNC: Nanocompósito de acetato de celulose/nanocristais de celulose

CA-PSS-CNC: Nanocompósito de acetato de celulose/polissilsesquioxano/

nanocristais de celulose

CA-PSS: Compósito de acetato de celulose/polissilsesquioxano

CA-PSS-PDMS: Compósito de acetato de celulose/polissiloxano

CNC: Nanocristais de celulose

DBTDL: Dibutil-dilaureato de estanho

DMA: Análise dinâmico-mecânica

DMF: N,N-dimetilformamida

DRX: Difração de raios X

DS: Grau de substituição

E': Módulo de armazenamento

E": Módulo de perda

FESEM: Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo

FTIR: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

IPTS: 3-isocianatopropiltrietoxissilano

OAc: Grupo acetila

PDMS: Polidimetilssiloxano

PVDF: Polifluoreto de vinilideno

RMN ²⁹Si: Ressonância magnética nuclear de ²⁹Si

TEM: Microscopia eletrônica de transmissão

Tg: Temperatura de transição vítrea

TGA: Análise termogravimétrica

THF: Tetrahidrofurano

TPVA: Taxa de permeabilidade ao vapor d'água

1. INTRODUÇÃO

1.1. ACETATO DE CELULOSE

O interesse na questão ambiental tem sido crescente e abrange um grande número de áreas. Nos últimos anos, a necessidade de substituir plásticos resistentes à degradação tem incentivado pesquisas no sentido de desenvolver materiais que possam funcionar como polímeros convencionais durante o armazenamento e uso e, posteriormente, serem transformados em produtos não tóxicos e não poluentes, quando expostos ao ambiente.

Polímeros sintéticos são amplamente utilizados em produtos manufaturados devido a suas propriedades físicas e químicas e seu baixo custo de produção. No entanto, estes polímeros são geralmente resistentes à degradação biológica, quando descartados no meio ambiente. Nas últimas décadas, um esforço considerável tem sido dedicado ao desenvolvimento de polímeros de baixo custo que possam ser degradados por micro-organismos, bactérias e fungos no ambiente [1].

Muitas tentativas têm sido feitas para produzir plásticos biodegradáveis e fotodegradáveis [1, 2, 3]. Entre elas pode-se citar misturas de polímeros degradáveis com polímeros sintéticos comerciais, com o objetivo de torná-la susceptível ao ataque biológico, químico e/ou fotoquímico. Um polímero que apresenta esta potencialidade de aplicação é a celulose e seus derivados.

Celulose é o polímero natural mais abundante na Terra, sendo uma alternativa atraente a polímeros originados de produtos do petróleo. A celulose possui uma estrutura macromolecular linearmente estendida formada por cadeiras de unidades anidro-D-glucopiranose ligadas nas posições 1 e 4 por

ligações glicosídicas (Figura 1). Com o advento dos polímeros sintéticos seu uso decresceu, mas algumas aplicações adotam os derivados da celulose como matéria-prima. Além disso, vários estudos ainda são conduzidos para procurar expandir seu uso em novas tecnologias. A celulose é insolúvel em água e na maioria dos solventes, o que é atribuído às fortes interações intra- e intermoleculares entre suas cadeias. Além disso, a celulose se decompõe abaixo do seu ponto de fusão, tornando impossível seu processamento no estado fundido. Para contornar estes problemas, vários derivados da celulose têm sido preparados com intuito de aumentar sua solubilidade e permitir sua processabilidade no estado fundido.

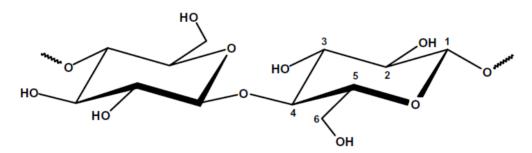


Figura 1. Estrutura química da celulose

Os derivados da celulose (celulósicos ou ésteres de celulose) são obtidos a partir da substituição de grupos hidroxila na cadeia da celulose e possuem diferentes formas e estruturas dependendo dos grupos funcionais substituintes. A molécula da celulose pode ser parcialmente ou completamente derivatizada, influenciando seu comportamento em solução e no estado sólido. Os polímeros de ésteres de celulose são comercialmente importantes por serem polímeros obtidos de fontes renováveis, potencialmente biodegradáveis e recicláveis [4, 5, 6], o que justifica o interesse nesta classe de materiais. Os ésteres de celulose que apresentam maior produção industrial são: acetato de

celulose (CA), butirato de celulose (CAB), propionato de celulose (CAP) e carboximetilcelulose (CMC). O derivado de celulose mais recente é o acetato butirato de carboximetilcelulose (CMCAB), desenvolvido para uso como aditivo de tinta.

O acetato de celulose exibe comportamento de solubilidade diferenciado, dependendo do grau de substituição (DS), isto é, do número médio de grupos acetila por unidade de repetição, que pode variar de 1 até 3, para a celulose completamente substituída. Uma representação esquemática da estrutura do acetato de celulose é mostrada na Figura 2.

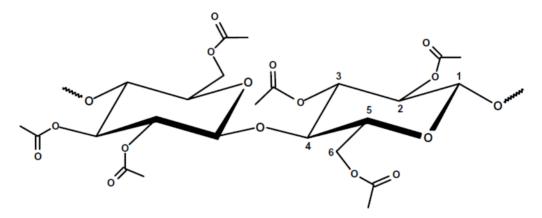


Figura 2. Representação esquemática da estrutura do acetato de celulose

A presença de grupos acetila e hidroxila na cadeia fazem com que o acetato de celulose apresente comportamento variado em diferentes solventes, onde sua dissolução pode ser influenciada dependendo da afinidade do solvente com um grupo funcional específico na cadeia polimérica. De maneira geral, a solubilidade em solventes polares aumenta com a diminuição do grau de acetilação (grau de substituição) de sua estrutura, enquanto que a solubilidade em solventes apolares aumenta com o aumento do grau de substituição. O acetato de celulose com DS entre 0,5 e 1 é solúvel em soluções

aquosas, e com DS > 1 tende a ser insolúvel em meio aquoso, mas solúvel na maioria dos solventes orgânicos [7, 8, 9].

A solubilidade do CA depende das características das cadeias de CA (composição química, estrutura, polaridade, distribuição da massa molar), assim como do tipo e das propriedades físicas do solvente. Os solventes podem ser classificados em dois grupos: solventes básicos ou receptores de próton (cetonas, ésteres, bases heterocíclicas), que interagem primeiramente com grupos hidroxila do CA, e solventes ácidos ou doadores de próton (cresóis, hidrocarbonetos clorados, ácido fórmico, ácido acético, água), que interagem com grupos acetila do CA [9, 10]. A solubilidade do CA também depende significativamente da distribuição dos substituintes na unidade estrutural da celulose ao longo da cadeia polimérica. Grupos acetila e hidroxila promovem fortes interações intra- e intermoleculares no CA, particularmente por ligação de hidrogênio. As ligações de hidrogênio entre unidades estruturais vizinhas na cadeia conferem acentuada rigidez às moléculas, sendo que a quebra parcial dessas ligações é a condição necessária para a dissolução do CA. Entretanto, mesmo em um bom solvente, as cadeias de CA nunca estão no estado molecular completamente disperso, mas em associações moleculares complexas, que dependem da extensão da força e da quantidade de interações intra- e intermoleculares.

Dentre os ésteres de celulose, o acetato de celulose se destaca industrialmente por ser empregado em diversas aplicações, como por exemplo: filtros, membranas, filmes para embalagens, fitas adesivas, filmes de recobrimento para produtos de papel e de plásticos, fios e tecidos, como isolante elétrico, como aditivos em tintas e na formulação de cápsulas para liberação de fármacos [11, 12].

O espectro de aplicações do acetato de celulose o torna comercialmente importante, devido, principalmente à sua excelente transparência, alta estabilidade térmica, resistência ao impacto, elevada rigidez e alta permeabilidade a vapor d'água. Entretanto, sua aplicabilidade é reduzida devido à baixa estabilidade dimensional sob umidade, baixa resistência ao intumescimento em água e compatibilidade limitada com polímeros sintéticos [5, 6].

Nas últimas décadas, ésteres de celulose têm sido usados para desenvolver plásticos biodegradáveis, isoladamente ou em blendas com outros polímeros [1]. Para ampliar as aplicações do acetato de celulose, algumas estratégias têm sido usadas; por exemplo: (i) formação de blendas poliméricas [13, 2, 14]; (ii) modificação química das cadeias de CA por introdução de grupos funcionais [3, 15]; (iii) enxertia de copolímeros à cadeia polimérica de CA [2, 3, 16, 17, 18, 19, 20] e (iv) preparação de materiais híbridos e nanocompósitos organo-inorgânicos [2, 3, 21-27].

Botero e Gandini [28] descreveram uma série de reações para modificação de acetato de celulose em meio homogêneo usando dois isocianatos diferentes estruturalmente: 3-isopropenil- α , α '-dimetilbenzil isocianato (TMI) e 2-isocianato-etil metacrilato (IEM). O aumento no caráter hidrofóbico do CA foi confirmado por medidas de ângulo de contato. Os autores observaram também a diminuição da resistência à tração, o que foi associado à diminuição da quantidade de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas nos materiais modificados.

Rosa e colaboradores [1] prepararam blendas de policaprolactona/ acetato de celulose pelo método *casting*, usando polietileno enxertado com metacrilato de glicidila (PE-g-GMA) que atuou como compatibilizante. Os autores concluíram que adição de PE-g-GMA aumenta a temperatura de fusão

para todas as blendas, diminui a resistência à tração da PCL, do CA e da blenda 40/60. A adição de PE-g-GMA também aumenta o alongamento na ruptura da PCL e das blendas PCL/CA 80/20 e 60/40 e diminui o do CA e da blenda 20/80, e aumenta a rigidez dos polímeros. PE-g-GMA também melhorou a dispersão do PCL indicando maior interação entre as cadeias poliméricas. No geral, os resultados indicaram que o PE-g-GMA é um compatibilizante eficiente para as blendas de PCL/CA.

Han e colaboradores [29] prepararam membranas de ultrafiltração de CA/carboximetil acetato de celulose (CMCA) modificadas, via inversão de fases, usando polietilenoglicol (PEG 600) como aditivo. Análises de SEM e AFM mostraram que as membranas possuem estrutura porosa na seção transversal. Os autores concluíram que blendas de CA/CMCA formaram membranas com características de ultrafiltração melhores em relação às membranas de CA, tais como, menor ângulo de contato e maior fluxo de água.

Jois e Bhat [30] prepararam blendas de poli(metacrilato de metila)/acetato de celulose (PMMA/CA) pelo método *casting*. Blendas PMMA/CA com composição até 50/50 mostraram um aumento na absorção de água, enquanto para outras composições o valor diminuiu. A capacidade de troca iônica e a de condutividade de prótons das blendas diminuíram com o aumento da fração de PMMA. Os autores atribuíram as variações de propriedades nas blendas à presença de interações específicas e à presença de grupos hidroxila trocáveis. A condutividade de prótons das blendas foi da ordem de 10⁻³ S cm⁻¹.

1.2. ORGANOSSILANOS

Compostos organossilanos foram inicialmente preparados no início da década de 40, depois da descoberta do processo Mueller-Rochow e da reação de hidrosililação. O potencial de utilização destes compostos foi prontamente reconhecido e no ano de 1949 ocorreu a primeira aplicação industrial destes compostos no tratamento de fibras de vidro. O resultado obtido foi um excelente desempenho destas fibras como material de reforço para resinas orgânicas. Em 1962, o termo "agente de acoplamento" foi adotado, e o uso destes agentes foi estendido para outros sistemas poliméricos reforçados por cargas inorgânicas.

O maior progresso no campo de aplicação dos agentes de acoplamento foi alcançado no início dos anos 70, quando derivados de silano mostraram-se extremamente efetivos como agentes de acoplamento em artigos de borracha. Desde então, outras aplicações foram desenvolvidas para os silanos nos campos da modificação superficial e adesão interfacial. Atualmente, uma grande variedade de silanos organofuncionalizados é produzida em escala comercial nos EUA, Japão e Europa e suas aplicações são determinadas pela reatividade de seus grupos funcionais [31].

A ampla de aplicação dos organossilanos é baseada em sua bifuncionalidade. Geralmente, os compostos organossilanos mais utilizados como promotores de adesão apresentam fórmula geral YRSiX₃ [32]. Suas estruturas químicas apresentam grupos silanofuncionais (X) hidrolisáveis (Cl, OH, OCH₃, OC₂H₅, OAr, e etc) e grupos organofuncionais (YR) com estabilidade hidrolítica. De um lado, uma ligação química pode ser estabelecida em um material inorgânico por meio de grupos alcóxidos; do outro, o grupo organofuncional permite uma interação com o polímero.

Quando formulados em meio líquido, os silanos devem ser estáveis em solventes apropriados até sua utilização. Após a aplicação da solução a uma carga, o filme formado deve ser compatível com a matriz polimérica e contribuir no estabelecimento de ligações na interface.

Na prática, os organossilanos são aplicados como soluções alcoólicas, aquosas, ou mistura de ambas [33]. Como resultado, reações secundárias podem ocorrer na presença de água, conforme ilustrado na Figura 4. Grupos alcóxido são transformados em grupos hidroxila por reações de hidrólise, levando à formação de silanóis, que podem sofrer reações de condensação gerando oligômeros ou polímeros, mais especificamente, polissiloxanos e silsesquioxanos.

A reatividade do grupo silanol (Si-OH) permite estabelecer ligação entre o organossilano e o material inorgânico com hidroxilas superficais. Assim, a disponibilidade de grupos silanol influencia significativamente a reatividade do organossilano. Esta reatividade diminui com a condensação e, consequentemente, com a formação de compostos reticulados (silsesquioxanos), que podem ser insolúveis, precipitando-se na superfície da carga mineral sem promover adesão adequada.

O mecanismo de acoplamento de um organossilano depende do grupo funcional e dos grupos hidrolisáveis. O grupo funcional é escolhido em função da sua reatividade e da compatibilidade com o polímero, enquanto que o grupo hidrolisável é meramente um intermediário na formação de grupos silanol. A velocidade de hidrólise e de condensação é influenciada por vários fatores, como a natureza do grupo hidrolisável e do grupo organofuncional ligado ao silício, pH, temperatura, concentração e presença de catalisador [33].

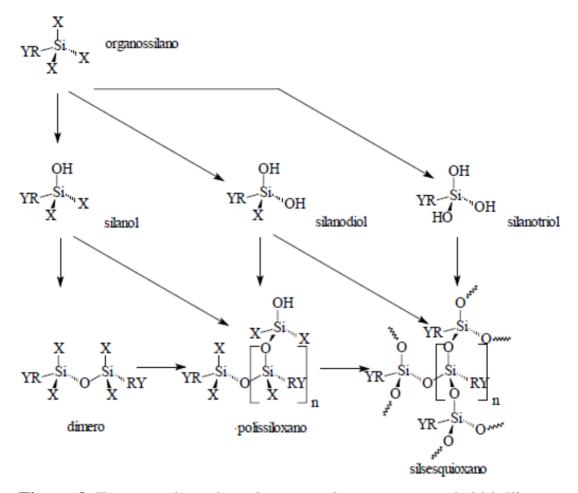


Figura 3. Esquema dos subprodutos gerados por reações de hidrólise e condensação de organossilanos

Embora os organossilanos possam desempenhar várias funções na interface de um material compósito, primeiramente se espera que este melhore a adesão entre a matriz polimérica e a carga e, consequentemente, as propriedades do material final. Porém, as propriedades alcançadas com o uso do silano devem ser mantidas, mesmo na presença de umidade.

1.3. COMPÓSITOS DE ACETATO DE CELULOSE

No início da era industrial, a prática de combinar propriedades de compostos orgânicos com compostos inorgânicos já era bem estabelecida e recebia destaque considerável. Cargas inorgânicas como minerais, argila ou talco eram adicionadas aos polímeros com a finalidade de melhorar algumas de suas propriedades. Os materiais obtidos eram chamados de compósitos. Um dos primeiros compósitos de maior impacto surgiu na indústria de tintas, onde partículas inorgânicas eram suspensas em misturas orgânicas [34].

Compósitos e blendas são termos básicos para a descrição de misturas poliméricas [35]. Segundo a definição da IUPAC [35], blendas poliméricas são misturas macroscopicamente homogêneas de duas ou mais espécies diferentes de polímeros. Compósitos são materiais multicomponentes que compreendem vários domínios de fases diferentes, dos quais pelo menos um domínio é uma fase continua. As dimensões da fase dispersa podem variar de escala nanométrica à macrométrica e a interface da fase dispersa deve ser bem definida. Quando pelo menos uma das fases possui dimensões em escala nanométrica, o material é denominado nanocompósito. As propriedades finais dos compósitos podem ser apenas a soma das contribuições de cada componente, como podem vir a apresentar uma sinergia entre elas, propiciando a obtenção de um material com propriedades distintas dos componentes isolados.

Os compósitos são geralmente obtidos por mistura física dos componentes orgânicos e inorgânicos e os materiais resultantes são usualmente heterogêneos.

A combinação de polímeros com silano, como a utilizada neste trabalho, é um exemplo de material compósito. Compósitos de acetato de

celulose (CA) preparados com agentes de acoplamento silanos têm sido relatados na literatura [27, 36], além de compósitos preparados com partículas inorgânicas e fibras naturais. A introdução dessas cargas no CA oferece a oportunidade para o desenvolvimento de materiais complexos, o que pode melhorar a estabilidade térmica, resistência mecânica e permeabilidade seletiva desses materiais. A preparação de compósitos de CA, que utilizam agentes de acoplamento silano, pode superar alguns inconvenientes, tais como a aglomeração e limitação da quantidade de cargas. Nestes compósitos, a fase inorgânica dispersa pode ser obtida por hidrólise e condensação de grupos reativos, que podem ou não estar ligados à matriz orgânica [36]. As características destes compostos são determinadas pela composição e natureza dos componentes [37, 38, 39, 40].

Zoppi e Gonçalves [26] prepararam híbridos baseados em acetato de celulose e SiO₂ por hidrólise do tetraetoxissilano (TEOS) usando o processo sol-gel. Como esperado, foram obtidos filmes mais rígidos com o aumento da quantidade da fase inorgânica. A estabilidade térmica dos híbridos foi similar à do CA. Membranas compósitas de misturas de CA/TEOS foram também preparadas por *casting* sobre um suporte poroso de PVDF. A permeabilidade a vapor d'água diminuiu com a adição da fase inorgânica.

Chen e colaboradores [41] prepararam membranas de CA, por formação *in situ* das nanopartículas de sílica, via reações de hidrólise e condensação do precursor tetraetilortossilicato. Os autores demonstraram que as membranas obtidas possuem melhores propriedades de permeação e *antifouling*.

Em um trabalho recente do nosso grupo [27] foi relatada a preparação de nanocompósitos de acetato de celulose/siloxano usando o processo sol-gel. Foi observado o aumento na rigidez dos filmes com o aumento do conteúdo da fase inorgânica e estabilidade térmica similar à apresentada pelo CA puro. A

morfologia dos materiais foi caracterizada por nanodomínios de siloxano dispersos na matriz de CA, Os nanocompósitos CA/siloxano apresentaram-se insolúveis em solventes orgânicos.

Em outro trabalho do grupo, Oliveira Junior e colaboradores [36] prepararam compósitos orgânico-inorgânicos derivados de CA e dois tipos de agentes de acoplamento silano (metiltrimetoxissilano e feniltrietoxissilano). Os compósitos de CA/siloxano foram obtidos usando dois métodos diferentes: reação direta entre as cadeias do CA e o monômero específico e reação de CA com oligômeros, estes últimos produzidos por pré-hidrólise dos mesmos monômeros. Os compósitos apresentaram estabilidade térmica similar à do CA puro, aumento do resíduo e redução da temperatura de transição vítrea. Imagens de mapeamento de silício mostraram a presença de domínios de polissilsesquioxano e também a presença de nanodomínios ricos em silício dispersos por toda a matriz de CA.

Wojciechowska e colaboradores [42] sintetizaram nanocompósitos híbridos de CAP modificado e sílica (MCAP/SiO₂), via processo sol-gel, usando TEOS como precursor e 3-isocianatopropiltrietoxissilano (IPTS) como agente de acoplamento, resultando na formação de uma ligação covalente entre a fase inorgânica e a matriz. Estudos espectroscópicos indicaram a formação de ligações Si-O-Si nesses materiais e mostraram que a fase inorgânica liga-se à matriz CAP por ligações covalentes. Imagens de SEM revelaram estruturas morfológicas diferentes do polímero não modificado e dos nanocompósitos MCAP/SiO₂. Estudos de AFM confirmaram o crescimento da rede inorgânica nos materiais híbridos e mostraram a dependência entre a quantidade de TEOS, usada para preparação dos nanocompósitos, e o tamanho da fase inorgânica.

A combinação de acetato de celulose com elastômeros tem sido também usada, especialmente para melhorar suas propriedades mecânicas, como por exemplo, a tenacidade. Zhou e colaboradores [43] prepararam blendas de acetato de celulose e poliuretanas baseadas em óleo de mamona, pelo método *casting*. Os autores avaliaram a morfologia e a miscibilidade das blendas. Os resultados de DSC e SEM evidenciaram separação de fases nas blendas, evidenciadas por domínios de PU dispersos na matriz de acetato de celulose. Apesar disso, a interface dos polímeros não apresentou cavidades, o que foi atribuído a ligações de hidrogênio estabelecidas na interface. Com isso, melhores propriedades mecânicas foram alcançadas, especialmente para blendas com 25% de poliuretana.

Lima e colaboradores [44] prepararam blendas de acetato de celulose/poliepicloridrina (CA/PEPi) e nanocompósitos de acetato de celulose/poliepicloridrina/argila montmorilonita organicamente modificada, por processamento em extrusora dupla rosca. Os autores investigaram a influência da adição de PEPi e organoargila ao acetato de celulose, a fim de atingir propriedades balanceadas, tais como, tenacidade e resistência ao impacto. A combinação de organoargila, elastômero e CA plastificado não produz um bom balanço entre dureza e tenacidade nas condições experimentais usadas. Por outro lado, a adição do elastômero ao acetato de celulose aumentou significativamente a sua resistência ao impacto.

1.4. POLISSILOXANOS

Polissiloxanos são polímeros constituídos de silício, oxigênio e grupos orgânicos. Podem ser lineares, ramificados ou resinas altamente reticuladas, dependendo da distribuição de unidades mono (M), di (D), tri (T) ou tetra funcionais (Q), cujo átomo central é o silício, conforme ilustrado na Figura 5 [45, 46].

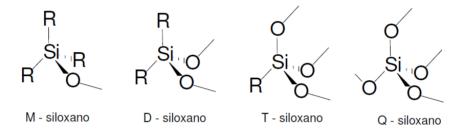


Figura 4. Estruturas das possíveis unidades de repetição em polissiloxanos

Polissiloxanos são obtidos a partir da hidrólise e condensação de clorossilanos ou alcoxissilanos. O número de átomos de cloro ou de grupos alcóxidos ligados ao átomo de silício é que determina sua funcionalidade. As unidades M são utilizadas como bloqueadores de cadeia de polissiloxanos. Os polissiloxanos lineares são obtidos pela condensação de unidades D. Dentre eles, o polidimetilssiloxano (PDMS) é o mais produzido e apresenta-se como um fluído que pode apresentar uma variação considerável de viscosidade, dependendo de sua massa molar. A condensação de unidades T de siloxanos leva à obtenção de estruturas ramificadas chamadas polissilsesquioxanos [45]. Dependendo do grupo orgânico (R) ligado às unidades siloxanos, diferentes funcionalidades químicas são introduzidas nos polissiloxanos, gerando

materiais com diversas características. As unidades Q, quando totalmente hidrolisadas e condensadas, levam à formação de sílica (SiO₂), ou silicatos em geral, que é a forma mais comum que se encontra o silício na natureza. Resinas de silicona são obtidas pela combinação de precursores contendo unidades de silício, estando presente pelo menos um componente de unidades T ou Q e por organossiloxanos lineares contendo unidades M e D, gerando uma rede polimérica tridimensional. As características e estrutura final da resina dependem de uma série de fatores, tais como: massa molar do polímero linear, natureza do alcoxissilano de partida, razão de grupos orgânicos, tamanho de cadeia e estrutura dos grupos orgânicos, bem como a razão entre os grupos D, M e T. Polissiloxanos apresentam um conjunto de propriedades extremamente interessantes, tais como, energia de superfície muito baixa, excelente permeabilidade a gases e umidade, boa estabilidade térmica, estabilidade em baixa temperatura e biocompatibilidade [45].

Fichet e colaboradores [47] reportaram a síntese de redes poliméricas interpenetrantes (IPN) combinando uma rede de PDMS e uma de CAB. A rede de silicone foi formada pela da adição tiol-eno entre α,ω-divinil polidimetilssiloxano e trimetilolpropano tris (3-mercaptopropionato). A rede de CAB foi sintetizada pela reticulação do isocianato usando dilaurato de dibutilestanho (DBTDL) como catalisador. A IPN foi preparada por um processo no qual os componentes são misturados ao mesmo tempo. Estudos cinéticos da IPN sintetizada mostraram que os tióis reagem com DBTDL que desacelera a formação da rede de CAB, diminuindo a quantidade necessária do catalisador. Desse modo, para obter um material transparente e resistente à presença de grupos tiol, a quantidade de DBTDL precisa ser aumentada. A IPN formada apresenta apenas uma Tg, o que indica alto nível de interpenetração.

Em trabalho posterior [48], os autores sintetizaram IPN de PDMS/CAB com diferentes proporções em massa. Para cada composição, as velocidades relativas de formação das redes foram ajustadas pela concentração do catalisador usado na formação da rede de CAB. Desse modo, as redes quimicamente independentes são formadas quase simultaneamente para evitar separação de fases. Todas as IPN sintetizadas são transparentes e somente uma temperatura de relaxação, situada entre as das redes simples de CAB e PDMS, é observada por DMTA. Esses resultados mostram que as redes são interpenetradas, sem a ocorrência de separação de fases. As propriedades mecânicas da rede de PDMS são significativamente melhoradas nessa IPN e seu comportamento em ensaios de tensão-deformação evidenciou um efeito de sinergia decorrente da arquitetura da IPN.

1.5. NANOCOMPÓSITOS ALL CELLULOSE (ACC)

Com o aumento da consciência dos problemas ambientais, o aumento dos preços do petróleo devido ao declínio dos recursos petrolíferos e o aquecimento global, a produção de "materiais verdes" derivados de recursos naturais têm recebido atenção cada vez maior em ambos os campos acadêmico e industrial. Estes materiais são os chamados biopolímeros.

Segundo a IUPAC [49], biopolímeros são macromoléculas formadas por organismos vivos. Biopolímeros se originam a partir de fontes renováveis e, como resultado, a sua utilização terá um menor efeito negativo no meio ambiente em comparação com materiais derivados de petróleo. Hoje em dia, os biopolímeros são usados em uma variedade de aplicações, tais como auxiliares terapêuticos, medicamentos, tintas, produtos alimentícios e materiais para embalagem [50]. Atualmente, biopolímeros podem ser recuperados de, por exemplo, matérias-primas agrícolas, fauna marinha e atividades microbianas. Produtos residuais das indústrias podem também ser utilizados para produzir biopolímeros, por exemplo, resíduos da agricultura e marinha e das indústrias de alimentos [51].

Nanocompósitos são definidos como compósitos constituídos por reforços ou cargas que possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. A vantagem dos nanocompósitos deve-se ao ganho em propriedades, tais como mecânica, térmica, ótica e de barreira [52, 53, 54], principalmente quando utilizadas pequenas quantidades de cargas. Também é possível obter materiais mais leves e mais facilmente recicláveis se comparados aos compósitos convencionais.

Nanocompósitos baseados em nanopartículas de celulose têm atraído muita atenção nos últimos anos devido à sua capacidade de reforço oferecida

pela sua elevada resistência e rigidez [55, 56]. Atualmente, a celulose microfibrilada (MFC) e os nanocristais de celulose (CNC) são as duas nanopartículas de celulose mais comumente usadas. Nanocristais de celulose podem ser produzidos pela hidrólise ácida das regiões amorfas da celulose; suas características incluem alto módulo de elasticidade (143 GPa) [56, 57], dada sua estrutura cristalina quase perfeita, alta rigidez e baixa densidade se comparados com outras cargas comumente utilizadas em matrizes poliméricas, como fibras de vidro.

As características morfológicas dos nanocristais de celulose são dependentes não apenas das condições de obtenção como do tipo de ácido utilizado na hidrólise, concentração, tempo de reação, temperatura, como também da fonte de celulose [58]. A literatura mostra que diferentes condições de tratamento alcalino prévio à hidrólise ácida não afetam o tamanho dos nanocristais de celulose isolados [59].

Nanocristais de celulose podem ser obtidos por método mecânico, químico e enzimático, sendo o principal deles, o método químico. Neste método são empregados ácidos fortes, uma vez que as regiões cristalinas da celulose são insolúveis nas condições em que esses ácidos são empregados. Nessas condições, são obtidos nanocristais cujas dimensões estão entre 100 a 400 nm de comprimento e diâmetros inferiores a 10 nm [60].

Entre as espécies de ácido reportadas na literatura, o ácido sulfúrico é o mais frequentemente usado para o isolamento dos nanocristais. As variáveis relatadas na literatura para as condições de hidrólise são: concentração do ácido, tempo, temperatura e relação ácido/matéria-prima. A concentração de ácido sulfúrico em reações de hidrólise apresenta, geralmente, um valor típico de 65% em massa [61, 62]. As temperaturas empregadas vão da temperatura ambiente até 70 °C, enquanto o tempo de hidrólise varia de 30 minutos a 12

horas, dependendo da temperatura. No entanto, valores entre 30 e 60 minutos são os mais frequentes [63, 64]. Quanto à relação ácido/matéria-prima, concentrações de 10 a 20 mL g⁻¹ são descritas na literatura [62, 64].

A obtenção de nanocristais por hidrólise com ácido sulfúrico produz uma suspensão estável dos nanocristais, devido à repulsão eletrostática causada pela presença de grupos sulfato na superfície dos mesmos.

Batistta e Smith [65] descobriram que a formação de suspensões estáveis também pode ser obtida por hidrólise usando ácido clorídrico seguido por desintegração mecânica. No entanto, nanocristais isolados por hidrólise com ácido clorídrico não formam suspensões estáveis como os isolados por ácido sulfúrico, entretanto, são termicamente mais estáveis, devido à ausência de grupos sulfato na superfície da celulose, cuja presença pode interferir no processo de degradação da celulose [66].

Recentemente, tem se destacado uma nova classe de compósitos monocomponentes à base de materiais celulósicos, os chamados compósitos *all cellulose* (ACC). Estes novos materiais prometem superar o problema crítico da aderência fibra-matriz em biocompósitos (material formado por matriz de biopolímero e reforço de fibras naturais), usando materiais celulósicos quimicamente semelhantes ou idênticos como matriz e reforço. Propriedades mecânicas excepcionais têm sido relatadas para os ACC, tornando-os bem mais atrativos que os biocompósitos tradicionais [67].

Compósitos *all cellulose* oferecem uma rota útil para preparação de materiais monocomponentes reforçados, que podem exibir transparência combinada com melhores propriedades mecânicas [68]. O termo *all cellulose* foi usado pela primeira vez por Nishino e colaboradores em 2004 [69] e refere-se a um material compósito onde tanto a matriz como o reforço é derivado ou a própria celulose. Uma série de estudos foi publicada sobre as

propriedades dos compostos *all cellulose*, combinando fibras vegetais com celulose dissolvida [70], ou dissolvendo seletivamente a superfície das redes compactadas de celulose para formar a matriz [71, 72, 73, 74]. Além disso, também tem sido relatada, a precipitação de compósitos *all cellulose* por dissolução parcial de celulose microcristalina [75] e nanocompósitos *all cellulose* também foram produzidos usando método semelhante [76].

Compreender as interfaces nestes materiais compósitos, também chamados *interfaceless* [68], é fundamental para explorar suas propriedades. Pouco trabalho foi publicado sobre este tema [77]. Um dos trabalhos publicados mostrou como difração de raios X sincrotron pode ser utilizada para acompanhar a deformação nas fases matriz e reforço de um compósito *all cellulose* [78]. Da mesma forma, espectroscopia Raman tem sido relatada como uma ferramenta útil para acompanhar a deformação da matriz e da fase de reforço de forma independente [79]. A abordagem utilizando espectroscopia de Raman avalia a mudança de um pico característico no espectro relativo à mudança conformacional da cadeia principal do polímero [77].

Em trabalho recente, Pallawan e colaboradores [80] prepararam nanocompósitos *all cellulose* usando nanocristais de celulose de duas diferentes fontes (tunicato e algodão) em matrizes de celulose microcristalina usando dois sistemas de solventes (LiCl/DMAc e NaOH/uréia). A obtenção dos nanocristais foi realizada por hidrólise ácida, usando ácido sulfúrico. Estes nanocristais foram então dispersos em matrizes de celulose, produzidas utilizando os dois sistemas de solvente citados anteriormente. Uma fração volumétrica máxima de 15 % (v/v) foi avaliada, a partir da qual as propriedades mecânicas começaram a serem deterioradas. A cristalinidade de ambos nanocompósitos aumenta com a adição de nanocristais até uma fração

volumétrica de 15% (v/v), a partir da qual é atingido um platô. Nanocristais de celulose de tunicato melhoram as propriedades mecânicas dos nanocompósitos em um grau maior que os de algodão, uma vez que os valores obtidos de módulo de Young, resistência à tração e alongamento na ruptura foram maiores em ambos os sistemas de solvente utilizados.

Gindl e Keckes [76] produziram nanocompósitos *all cellulose*, pelo método *casting*, com diferentes razões de celulose I e II, dissolvendo parcialmente celulose microcristalina em LiCl/DMAc. Os filmes obtidos são isotrópicos, transparentes, altamente cristalinos e possuem diferentes quantidades de cristalitos de celulose I, não dissolvidos na matriz de celulose regenerada. Os resultados mostraram que o desempenho mecânico dos nanocompósitos pode ser ajustado, variando a razão de celulose I e II. Foram obtidos nanocompósitos com resistência à tração acima de 240 MPa e módulo de elasticidade de 13,1 GPa.

Petersson e colaboradores [81] produziram nanocompósitos *all cellulose* de acetato butirato de celulose/nanocristais de celulose (CAB/CNC), usando etanol como solvente. Os estudos de microscopia eletrônica de varredura confirmaram que os nanocristais de celulose estão dispersos e distribuídos uniformemente na matriz de CAB, sem aglomerados na escala micrométrica. Os materiais produzidos foram totalmente transparentes, o que indicou uma boa dispersão. Análises dinâmico-mecânicas mostraram aumento do módulo de armazenamento em um amplo intervalo de temperatura para ambos nanocompósitos, quando comparados à matriz de CAB. Este estudo indicou que CNC tem uma aplicação potencial na obtenção de nanocompósitos transparentes, baseados em recursos totalmente renováveis.

Yang e colaboradores [56] prepararam nanocompósitos de CA usando nanocristais de celulose acetilados como carga, pelo método *casting*. Os

nanocristais foram obtidos por hidrólise de fibras de algodão em ácido sulfúrico e foram modificados quimicamente por acetilação. A modificação química foi limitada somente à superfície dos CNC. Todos os nanocompósitos apresentaram alta transparência, indicando uma boa dispersão dos nanocristais de celulose acetilados. Os resultados referentes à resistência à tração, módulo de Young e alongamento na ruptura de todos os nanocompósitos mostraram aumento simultâneo em comparação ao CA puro. A resistência à tração, módulo de Young e alongamento na ruptura, para o nanocompósito com 4,5% de nanocristais de celulose acetilados, aumentaram de 9%, 39% e 44%, respectivamente. Isto foi explicado pela rede de percolação envolvendo ligações de hidrogênio intermoleculares entre CNC.

A baixa quantidade de carga (geralmente 1-10%) é uma das vantagens mais atraentes para utilização de CNC na preparação de nanocompósitos [67].

Nanocompósitos *all cellulose* são, portanto, um novo material interessante na área de biocompósitos e nanocompósitos *green*. Suas propriedades mecânicas (modulo de Young, resistência à tração, alongamento na ruptura) superiores comparadas aos outros biocompósitos e a melhora sugerida nas propriedades interfaciais são notáveis. A variedade de possíveis recursos de celulose, solventes de celulose e as diferentes possibilidades de processamento prometem uma vasta área de investigação. No entanto, tem que ser encontrado um processo de fabricação adequado e que possa ser usado para diferentes fontes de celulose. Seria vantajoso se tal processo pudesse ser adaptado aos métodos de processamento de polímeros já existentes. No entanto, ainda é necessário caracterizar e estudar esses nanocompósitos. Muitos aspectos, por exemplo, as diferentes fases de celulose dentro dos compósitos e sua relação com propriedades mecânicas e térmicas ainda necessitam ser melhor investigadas. Além disso, uma avaliação mais

detalhada da interface entre o material de reforço e a matriz nos ACC, é necessária para explicar os benefícios dos compósitos monocomponentes [67].

Pode-se dizer, com base nos resultados apresentados até agora, que os nanocompósitos *all cellulose* irão desempenhar um papel importante na área da biocompósitos no futuro.

2. OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho foi:

➤ Preparar compósitos e nanocompósitos de acetato de celulose, usando3-isocianato propiltrietoxissilano, IPTS, como agente de acoplamento.

Os objetivos específicos foram:

- ➤ Modificar o acetato de celulose com o agente de acoplamento utilizando tetrahidrofurano e N,N-dimetilformamida como solvente, para investigar o efeito destes na modificação do acetato, bem como avaliar suas características estruturais, térmicas, dinâmico-mecânicas e morfológicas.
- ➤ Preparar compósitos de acetato de celulose/polissiloxano usando os solventes citados acima e duas diferentes etapas: (1) hidrólise seguida pela reação de condensação do acetato de celulose modificado na presença de água e (2) reação de condensação do acetato de celulose na presença de polidimetilsiloxano, para investigar o efeito do solvente na preparação dos compósitos, bem como avaliar as características estruturais, térmicas, dinâmico-mecânicas e morfológicas dos compósitos formados.
- ➤ Preparar nanocompósitos *all cellulose* usando nanocristais de celulose, para investigar o efeito destes nos nanocompósitos formados, bem como avaliar as características estruturais,

térmicas, dinâmico-mecânicas e morfológicas dos nanocompósitos formados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

O acetato de celulose (CA) foi adquirido da Sigma-Aldrich e possui massa molar numérica média de 30.000 g mol⁻¹ e 39,8% de grupos acetila, o que corresponde a um grau de substituição de 2,5. O agente de acoplamento 3-isocianatopropiltrietoxissilano (IPTS) (95%) foi adquirido da ABCR. O catalisador dibutil-dilaureato de estanho (DBTDL) (DC 176 Catalyst) foi obtido da Dow Corning. O polidimetilsiloxano com finais de cadeias (PDMS-OH) com massa molar numérica média Si(CH₃)₂OH aproximadamente 2.200 g mol⁻¹ (DC Q1-3563 Fluido) também foi obtido da Dow Corning. Tetrahidrofurano (THF) foi adquirido da Merck e foi previamente seco, o que consistiu em uma etapa de destilação de 72 horas e manutenção em peneira molecular. N,N- dimetilformamida (DMF) da Vetec foi previamente seco utilizando-se peneira molecular (5Å, ativada em mufla a 400 °C por 4 horas). Para obtenção dos nanocristais de celulose foram utilizadas fibras de algodão comercial York. Para isolar os nanocristais, foram utilizados hidróxido de sódio perolado, adquirido da Lafan, e ácido clorídrico 36,5% de pureza, adquirido da Synth.

3.2. Preparação dos compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS

O acetato de celulose foi seco em estufa a vácuo, por aproximadamente 24 horas a 60 °C. Em seguida, 10,0 g de acetato de celulose foram dissolvidos em 100,0 mL de solvente. A solução foi mantida sob agitação constante até

completa dissolução e então mantida sob fluxo de nitrogênio por 5 minutos. Foi então adicionado 1,0 g de IPTS (dissolvido em 1,0 mL de solvente) à solução de acetato de celulose. A reação permaneceu sob agitação mecânica, por 6 horas, à temperatura ambiente (~26 °C). A solução resultante, denominada CA-IPTS, foi dividida em duas frações de mesmo volume. A primeira fração foram adicionados 0,22 g (12 mmol) de água na proporção água:silano 3:1 e 0,5 g do catalisador DBTDL. Este procedimento foi realizado com o objetivo de promover a hidrólise e condensação dos grupos reativos Si-OEt, originando o compósito CA-PSS. Esta etapa foi conduzida à temperatura ambiente, por aproximadamente 1 h. A segunda fração foram adicionados 1,0 g de PDMS (dissolvido em 1,0 mL de solvente) e 0,5 g do catalisador DBTDL. Essa mistura foi então mantida sob agitação constante, por aproximadamente 1 h, à temperatura ambiente. Este procedimento foi conduzido para preparar o compósito CA-PSS-PDMS a partir do intermediário CA-IPTS funcionalizado. As duas soluções obtidas, referentes ao primeiro e segundo procedimentos, apresentaram alta viscosidade e homogeneidade. Os filmes foram preparados pelo método casting, vertendose separadamente as soluções em placas de Petri de TeflonTM. O solvente foi evaporado à temperatura ambiente e sob atmosfera de nitrogênio. Os solventes utilizados nas preparações descritas foram THF ou DMF.

3.3. Preparação dos nanocristais de celulose

As fibras de algodão foram submetidas a um tratamento alcalino por 2 h em solução aquosa de NaOH 10%, lavadas com água deionizada até a pH=7 e secas até massa constante.

Para a obtenção de nanocristais de celulose (CNC), 1 g de fibras de algodão York foi adicionado a 35 mL de solução aquosa de HCl 4 mol L⁻¹ a 80 °C, por 3h e 45 minutos [82]. A hidrólise foi então interrompida com a adição de igual volume de água deionizada gelada. O excesso de ácido clorídrico foi inicialmente removido por quatro ciclos de centrifugação de 15 min a 12000 rpm em uma centrífuga MPW-350. A cada ciclo o sobrenadante foi descartado e substituído pelo mesmo volume de água deionizada até obtenção de uma dispersão turva (condição em que os nanocristais ficam suspensos).

Após o processo de centrifugação, as suspensões de nanocristais foram dialisadas em água corrente até atingir pH igual a 7. Após a etapa de diálise, as suspensões foram liofilizadas, em Liofilizador K 105, da Liotec, obtendose nanocristais na forma de pó.

3.4. Preparação das membranas suportadas

A solução, preparada como descrito no item 3.2, completamente homogeneizada e sem bolhas de ar, foi espalhada sobre um suporte poroso de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) que estava fixa a uma placa de vidro. Esta placa continha dois fios de níquel-cromo de 0,2 mm de espessura, esticados para possibilitar o controle de uniformidade de espessura da membrana. Espalhou-se a solução com o auxílio de um bastão de vidro, que corria sobre os fios. O suporte poroso foi fornecido pelo Instituto GKSS, Geesthacht, Alemanha. O solvente foi evaporado a temperatura ambiente.

3.5. Preparação dos nanocompósitos all cellulose

Para preparação dos nanocompósitos *all cellulose*, o acetato de celulose foi seco em estufa a vácuo, por aproximadamente 24 horas a 60 °C. Em seguida, 10,0 g de acetato de celulose foram dissolvidos em 100,0 mL de DMF. A solução foi mantida sob agitação constante até completa dissolução e então colocada sob fluxo de nitrogênio por 5 minutos. Os nanocristais, nas concentrações de 5% em massa, foram dispersos em 5,0 mL de DMF em um ultrassom Ultrassonic Processor com amplitude de 40 mm e então adicionados gota a gota à solução de acetato de celulose. A dispersão resultante foi então dividida em duas frações sendo que a uma delas foi adicionado 0,5 g de IPTS (dissolvido em 1,0 mL de DMF), para formação do nanocompósito CA-PSS-CNC. A outra fração, preparada sem o uso de IPTS, resultou no nanocompósito CA-CNC.

Os filmes foram preparados pelo método *casting*, vertendo-se separadamente as soluções em placas de Petri de TeflonTM. O solvente foi evaporado à temperatura ambiente em atmosfera de nitrogênio.

3.6. Caracterização dos materiais

3.6.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas usando um espectrômetro FTIR Bomem MB Série B102. Amostras do IPTS e PDMS foram analisadas como filmes finos

em janelas de NaCl. Os filmes de CA, CA-PSS e CA-PSS-PDMS foram analisados na forma de pastilhas de KBr. Foram realizadas 16 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹.

3.6.2. Ressonância magnética nuclear de ²⁹Si (RMN ²⁹Si)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ²⁹Si de sólidos foram adquiridos com rotação no ângulo mágico utilizando a técnica de polarização cruzada (CP-MAS), à temperatura ambiente em um espectrômetro Bruker 400, operando a 79,5 MHz para os núcleos de ²⁹Si e 400 MHz para os núcleos de ¹H. O tempo de aquisição foi de 40 ms, o tempo de contato de 5 ms e o tempo de repetição de 1s e a largura espectral de 250 kHz.

3.6.3. Teor de insolúveis

Testes iniciais indicaram que os compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS apresentavam solubilidade parcial. Assim, foi feita a determinação do teor de insolúveis pelo método gravimétrico, após a extração contínua e exaustiva da fração solúvel em um extrator Soxhlet. Para tanto, cartuchos de celulose foram secos em estufa de circulação de ar a 100 °C por 8 h. Então, as amostras dos compósitos foram pesadas, inseridas nos cartuchos e submetidas à extração em THF, durante 33 h. THF é um bom solvente para o acetato de celulose, para o PDMS e os produtos da reação deste polímero com silano. Após esse período os cartuchos de celulose, contendo resíduos de material

(fração insolúvel), foram secos em estufa de circulação de ar a 100 °C por 8 h, e pesados. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

3.6.4. Ensaios de intumescimento

Os ensaios de intumescimento dos compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS foram efetuados em THF a 25°C, em um banho termostatizado. As amostras foram previamente pesadas, colocadas em barquinhas de papel de filtro e então imersas em 20,0 mL de THF e, em intervalos regulares, as barquinhas foram secas em papel de filtro, para retirada do excesso do solvente, e imediatamente pesadas. A variação de massa das amostras, em função do tempo, foi determinada em uma balança analítica, até o equilíbrio de intumescimento. Após este período, as amostras foram secas em estufa a vácuo a 50°C, por 24 h, sendo em seguida pesadas. Este procedimento foi realizado em triplicata.

3.6.5. Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas em equipamento Shimadzu modelo XRD7000, operando com radiação Cu K α (λ =1,54060Å) tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, no intervalo de 2 θ entre 5 ° e 90 °.

3.6.6. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)

As morfologias das amostras fraturadas criogenicamente foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo Jeol JSM-6340, operado com tensão de aceleração de 3,0 kV. As amostras foram revestidas com filmes finos de carbono e ouro, utilizando um metalizador-evaporador MD Bal-Tec 020 (Balzers).

3.6.7. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As morfologias das amostras obtidas na forma de filmes e das suspensões de nanocristais foram investigadas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão modelo Zeiss CEM 902, operando a uma voltagem de 80 kV. Uma câmera Proscan Slow Scan controlada pelo software Analysis 3.0 foi usada para aquisição das imagens. Seções ultrafinas de aproximadamente 40 nm de espessura foram cortadas perpendicularmente ao plano do filme a -100 °C em um crioultramicrótomo Leica EM FC6.

Para análise dos nanocristais, foram preparadas suspensões de nanocristais em isopropanol, que foram gotejadas sobre telas com filmes de parlódio e carbono. As telas contendo os nanocristais foram secas à temperatura ambiente e tingidas com solução 2% de acetato de uranila por 3 minutos. Após este período, o excesso de acetato de uranila foi retirado com auxílio de um papel de filtro e as amostras foram secas à temperatura ambiente por, aproximadamente, 24 horas.

3.6.8. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

O comportamento dinâmico-mecânico das amostras foi analisado em um equipamento de análise térmica dinâmico-mecânica DMTA V Rheometric Scientific Instrument, em um intervalo de temperatura de -150 °C a 250 °C, a 2 °C min. Amostras de geometria retangular (30 x 8,0 x 0,7 mm) foram submetidas a deformação tensão/compressão em uma freqüência fixa de 1 Hz e amplitude de 0,02 %.

3.6.9. Nanoindentação

Os compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS e o CA puro foram caracterizados por nanoindentação, usando um equipamento Nano-indentation tester da CSM Instrumentos equipado com ponteira de diamante Berkovich com razão de Poisson = 0,07. Foi utilizado o equipamento instalado no laboratório da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp.

Para o teste de nanoindentação, as amostras foram embutidas em resina epóxi. A superfície foi lixada (lixa 1500) e então polida com pasta de sílica. A taxa de carregamento linear, taxa de descarregamento, força máxima de indentação, pausa na força máxima, razão de Poisson dos filmes, temperatura, velocidade de aproximação da ponteira, inclinação delta de contato e frequência de aquisição foram 4,00 mN min⁻¹, 4,00 mN min⁻¹, 2 mN, 30 s, 0,3, 19 °C, 3000 nm min⁻¹, 80%, 10,0 Hz, respectivamente. O espaçamento entre as medidas foi de 0,04 mm.

3.6.10. Ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato foram realizadas utilizando o equipamento Krüss Easy drop DSA 20. Uma gota séssil de água deionizada foi depositada sobre as superfícies das amostras e as imagens foram registradas. As medidas foram efetuadas à temperatura ambiente (24 ± 2) °C e repetidas 4 vezes, em diferentes áreas da amostra. Os ângulos de contato foram calculados automaticamente pelo instrumento.

3.6.11. Ensaios mecânicos

Os ensaios de tração foram realizados em corpos de prova do tipo fita (100 x 20 x 0,25 mm), segundo a norma ASTM D-882, em uma máquina universal de ensaio da EMIC, modelo DL2000, com cela de carga 500 N e taxa de deformação constante de 12,5 mm min⁻¹. Todos os ensaios foram realizados após 48 horas de acondicionamento das amostras em sala climatizada a 25 °C e 50 % de umidade relativa, sem a utilização de extensômetro. As medidas foram realizadas em pelo menos sete corpos de prova para cada filme.

3.6.12. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento TA Instruments Modelo 2950, a uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, de 25

°C a 1000 °C, sob fluxo de argônio. Para este ensaio foram pesadas aproximadamente 5 mg da amostra.

3.6.13. Determinação da taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA)

As taxas de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) foram determinadas para a condição 25 °C/75% UR por meio do método gravimétrico, ASTM E 96/E 96 M-12 (ASTM INTERNATIONAL, 2012). Esse método se baseia no aumento de peso do cloreto de cálcio anidro, colocado no interior de uma cápsula de alumínio e isolado do ambiente de condicionamento pelo material cuja TPVA se deseja conhecer. O ganho de peso foi quantificado em balança analítica Mettler, modelo AT 400, com resolução de 10^{-4} g. O condicionamento foi feito em câmara Vötsch – VC 0060 com temperatura de $(25,0 \pm 0,5)$ °C e umidade relativa de $75,0 \pm 2,0\%$. Os ensaios foram conduzidos no Instituto de Tecnologia de Alimentos do Centro de Tecnologia de Embalagem, ITAL-CETEA (Campinas, Brasil). Foram avaliados cinco corpos de prova de cada tipo de membrana. O ensaio foi realizado com um sistema de medição de espessura composto por base plana de granito e relógio comparador, ambos da marca Mitutoyo, com resolução de 0,5 µm. Foram avaliados os cinco corpos de prova de cada tipo de membrana nos quais foi determinado a TPVA e, em cada um deles, foram feitas cinco medições, totalizando 25 determinações de espessura por tipo de membrana.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS

4.1.1. Modificação do acetato de celulose

A reação entre acetato de celulose e IPTS resultou na formação do intermediário denominado CA-IPTS, obtido pela reação entre os grupos CH₂-OH presentes nas cadeias de CA e os grupos isocianato do IPTS, formando ligações uretana. A hidrólise, seguida da reação de auto-condensação dos grupos etoxissilano deste intermediário, promoveu a formação de cadeias de polissilsesquioxano (PSS), que atuam como agentes de reticulação na formação do CA-PSS. Devido à condensação incompleta, os grupos silanóis residuais podem ter uma profunda influência sobre as propriedades dos compostos formados, por exemplo, na solubilidade, e viscosidade da solução, como também na reatividade do polissilsesquioxano [83]. A fim de combinar os polímeros CA e PDMS, o intermediário CA-IPTS foi mantido sob atmosfera inerte, para permitir a reação dos grupos reativos Si-OEt com os grupos Si(CH₃)₂-OH terminais presentes nas cadeias do PDMS, na presença do catalisador DBTDL. O produto desta reação é denominado de CA-PSS-PDMS. Figura 5 ilustra esquematicamente a estrutura proposta para o intermediário CA-IPTS, bem como para o CA-PSS e o compósito CA-PSS-PDMS. Na Figura 5, OAc representa os grupos acetila.

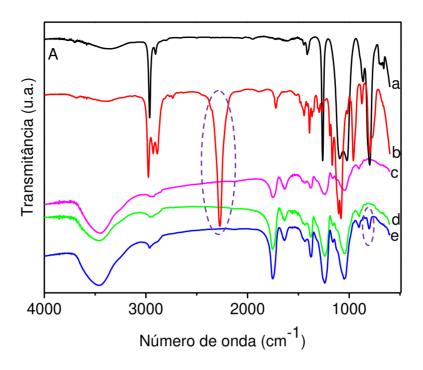
c

Figura 5: Reações propostas entre: a) CA e IPTS, b) condensação na presença de água e c) na presença de PDMS. OAc representa os grupos acetila

Inicialmente foram realizados alguns testes para se chegar a metodologia utilizada. A escolha do IPTS como agente de acoplamento foi devido à conhecida reatividade de hidroxilas (presentes no acetato de celulose) frente a isocianatos e também à disponibilidade comercial destes. O solvente utilizado nos testes iniciais foi o THF, seguindo um método já estabelecido na literatura [28] para derivados de celulose. A concentração de CA utilizada também foi a estabelecida neste método. A proporção CA/IPTS foi estabelecida estequiometricamente, levando-se em consideração as hidroxilas presentes no CA e os grupos isocianatos presentes no silano. A proporção IPTS/água foi estabelecida em 3,1 mols de água em relação ao silano (3:1), devido aos 3 grupos etóxi presentes no IPTS. Foram utilizadas, portanto, as seguintes concentrações (massa/massa): 11% de CA em relação a THF, 9% de IPTS em relação a CA e 16% de PDMS em relação a CA. Foram feitos então alguns testes variando-se o solvente, sendo utilizados acetona e DMF, para tentar controlar o tamanho dos domínios. Os compósitos preparados em acetona apresentaram morfologias semelhantes aos preparados THF e os preparados com DMF apresentaram morfologia e comportamento dinâmico-mecânico diferentes dos obtidos com THF.

4.1.2. Espectroscopia infravermelho

A Figura 6 mostra os espectros de infravermelho do CA, PDMS, IPTS, CA-PSS e CA-PSS-PDMS, preparados nos solventes THF e DMF.



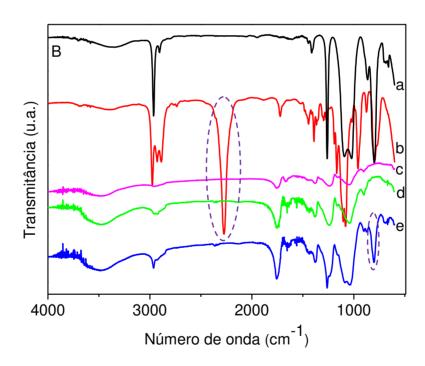


Figura 6. Espectros de infravermelho: a) PDMS, b) IPTS c) CA, d) CA-PSS e e) CA-PSS-PDMS preparados nos solventes A) THF e B) DMF

O espectro do IPTS apresenta as absorções referentes ao v C-H (grupo propil) na região de 2960 a 2850 cm⁻¹ e uma intensa absorção dos grupos isocianato (v N=C=O) em 2273 cm⁻¹ (Espectro 6b). Esta última absorção não é observada nos espectros do CA-PSS e CA-PSS-PDMS, o que é uma indicação indireta da reação de adição entre os grupos isocianato do silano e os grupos CH₂-OH presentes nas cadeias de CA durante a reação inicial, ou sua hidrólise na última etapa da reação. Para o espectro do CA puro (Figura 6c), foram observadas bandas características do v C=O, em torno de 1749 cm⁻¹ ¹, e referente ao v O-H em 3469 cm⁻¹. Uma absorção referente ao v O-H (C-OH e Si-OH) é observada na região de 3600 a 3200 cm⁻¹ (Espectros 6d e 6e). As bandas relacionadas ao v Si-O-Si estão localizadas na região entre 1100 e 1020 cm⁻¹. De acordo com Li e colaboradores [84], polissilsesquioxanos com estruturas tipo escada apresentam uma absorção intensa referente ao v Si-O-Si assimétrico em torno de 1051 cm⁻¹, enquanto que estruturas tipo gaiola apresentam esta absorção em torno de 1150 cm⁻¹. A ocorrência de uma banda em 802 cm⁻¹ referente à δ C-H e v Si-C (Si-CH₃), no espectro do CA-PSS-PDMS (Espectro 6e) pode ser observada, sendo esta uma banda característica para o PDMS [85]. Nestes compósitos não foi possível acompanhar a reação de CA com IPTS pela diminuição do v O-H em aproximadamente 3450 cm⁻¹, pois esta região tem influência da presença de Si-OH residual que deve permanecer nos espectros de CA-PSS e CA-PSS-PDMS, além de grupos CH₂OH, existentes no CA, e de água residual. As principais bandas de PDMS, absorção características de polissilsesquioxanos e anteriormente, estão presentes nos espectros do CA-PSS e CA-PSS-PDMS, que são mostrados na Figura 6A e 6B. Não foram observadas diferenças significativas nos espectros dos materiais preparados nos dois solventes. Os

resultados de FTIR dos compósitos sugerem que ocorreu a reação entre IPTS e acetato de celulose, mas esta técnica sozinha não é conclusiva, e esta discussão requer o uso de resultados de outras técnicas.

4.1.3. Ressonância magnética nuclear de ²⁹Si

A Figura 7 mostra o espectro de RMN ²⁹Si dos compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS, preparados em THF. A eficiência da condensação dos sítios de Si pode ser avaliada pelos sinais de RMN ²⁹Si. A presença de diferentes sítios de Si (T) fornece evidências da existência de condensação incompleta da rede de siloxano. O compósito CA-PSS apresenta o sinal T³ (C-Si-(O-Si)₃) em -65 ppm, referente a alcóxidos condensados, T² (C-Si(OH)-(O-Si)₂) em -57 ppm, correspondente a grupos Si-OH parcialmente condensados, T⁰ (C-Si(OH)_x(OCH₂CH₃)_{3-x}) em -47 ppm, também correspondente ao intermediário parcialmente hidrolisado com grupos Si-OH não condensados. Este último sítio é normalmente detectado quando Si está ligado a grupos substituintes muito volumosos, que pode ser o caso das cadeias de CA. Neste trabalho, a presença do sítio T⁰ sugere que as reações de condensação não ocorreram com grande eficiência, devido ao efeito estérico das cadeias de CA, e/ou devido às associações de ligações de hidrogênio entre Si-OH (da rede de siloxano) e C-OH (das cadeias de CA) [86]. A observação de três sinais para os sítios T no compósito é uma indicação que o material obtido apresenta heterogeneidades estruturais, causadas pela presença de cadeias volumosas de CA, com domínios mais ou menos condensados.

O compósito CA-PSS-PDMS apresentou sinais T³ e T² em -67 ppm e -57 ppm, respectivamente. Um sinal em -21 ppm também foi observado,

correspondendo ao sítio D (-O-Si(CH $_3$) $_2$ -O-), que é característico do PDMS [87]. A ausência do sítio em T 0 é uma confirmação de que o compósito também encontra-se hidrolisado e parcialmente condensado.

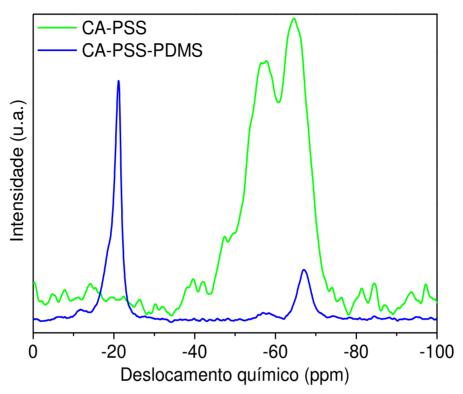


Figura 7. Espectro de RMN ²⁹Si dos filmes CA-PSS e CA-PSS-PDMS, preparados em THF

Abbehausen e colaboradores [86] observaram a presença dos sítios T^3 em -67 ppm, T^2 em -58 ppm, T^1 em -50 ppm e T^0 em -44 ppm no espectro de híbridos de PSS- β -CD, o que foi atribuído à condensação incompleta da rede de siloxano.

4.1.4. Testes de intumescimento e determinação da fração insolúvel

Um polímero reticulado, ou parcialmente reticulado, quando imerso em um bom solvente tende a intumescer, incorporando este solvente nos vazios da rede polimérica, até atingir um equilíbrio, o equilíbrio de intumescimento. Tal equilíbrio está associado às características do solvente, ao balanço entre a pressão osmótica do solvente no exterior e no interior do filme e à flexibilidade das cadeias da rede, as quais são forçadas a assumir uma conformação mais distendida. Quanto maior a densidade de reticulação do polímero, menores serão os comprimentos dos segmentos entre nós da cadeia e, consequentemente, menor será o grau de intumescimento. Além disso, para uma dada densidade de reticulação, pode-se dizer que quanto mais favorável for a interação polímero-solvente, maior será o intumescimento do polímero por este solvente. Assim, é esperado que o intumescimento seja mais efetivo quanto mais próximos forem os parâmetros de solubilidade do polímero e do solvente.

Na Figura 8 estão apresentados os gráficos de porcentagem de intumescimento em função do tempo para os compósitos CA-PSS-PDMS preparados em THF e DMF e para o CA-PSS e CA-PSS-PDMS preparados em THF.

Os resultados apresentados na Figura 8 indicam que o intumescimento ocorre de forma rápida, atingindo uma porcentagem máxima de intumescimento, no intervalo total de tempo dos ensaios (46 h), de 123% e 149% para os compósitos preparados em DMF e THF, respectivamente.

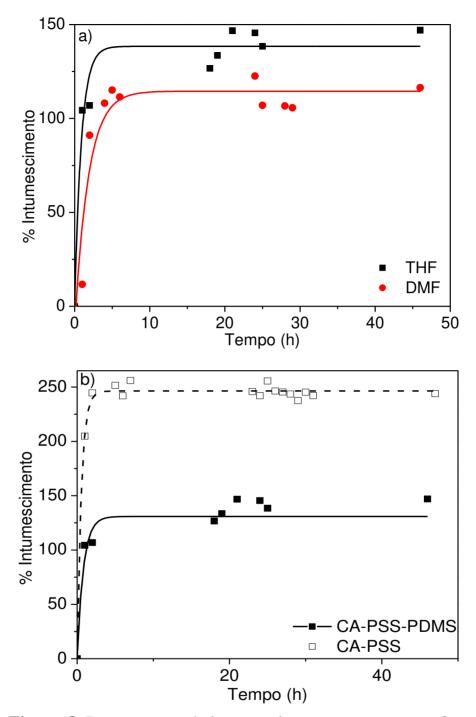


Figura 8. Porcentagem de intumescimento em massa em função do tempo para os compósitos: a) CA-PSS-PDMS preparados em THF e DMF e b) CA-PSS e CA-PSS-PDMS preparados em THF. Foi utilizado THF como solvente de intumescimento para todos os compósitos. As barras de erro são muito pequenas e são sobrepostas pelos pontos.

Porém, o equilíbrio de intumescimento não pode ser obtido, uma vez que os compósitos são parcialmente reticulados e uma fração da sua massa se solubiliza ao mesmo tempo em que a fração reticulada intumesce, o que explica a irregularidade dos pontos nas curvas de intumescimento em função do tempo, como pode ser visualizado na Figura 8.

Os resultados obtidos em relação à quantificação da fração insolúvel dos compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS, preparados em THF (44,4% e 68,5%, respectivamente) e DMF (42,9% e 63,5%, respectivamente), em ensaios de extração Sohxlet, foram muito próximos, comparando-se o mesmo tipo de material. Esses resultados também indicam que o compósito CA-PSS-PDMS possui maior densidade de reticulação que o compósito CA-PSS, independente do solvente. Por outro lado, os ensaios de intumescimento (Figura 8a) mostram que os compósitos CA-PSS-PDMS, preparados em DMF, possuem maior densidade de reticulação que os compósitos preparados em THF.

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros de solubilidade de Hansen para o acetato de celulose e os solventes utilizados. O parâmetro de solubilidade de Hansen é descrito em função de três componentes: forças de dispersão (δd), dipolo-dipolo permanente ou interações polares (δp), e ligação de hidrogênio (δH); onde $\delta^2 = \delta d^2 + \delta p^2 + \delta h^2$ [88]. THF e DMF são considerados bons solventes para o acetato de celulose, como indicado pela proximidade dos valores de parâmetro de solubilidade (Tabela 1) [88]. Os grupos éter, presentes no THF, interagem com os grupos acetila e hidroxila do acetato de celulose. Já os grupos amida, presentes no DMF, também interagem com os grupos acetila e hidroxila do acetato de celulose. Além disso, é conhecido que as cadeias de CA formam agregados moleculares em

solução, devido a fortes interações de hidrogênio estabelecidas entre grupos hidroxila da cadeia de CA [8].

Tabela 1. Parâmetros de solubilidade de Hansen para o acetato de celulose e os solventes utilizados na preparação dos materiais [88]

Polímero/solvente	Parâmetros de solubilidade (MPa) ^{1/2}			
	δ	δ_d	δ_{p}	δ_h
CA	25,1	18,6	12,7	11,0
THF	18,6	16,8	5,7	8,0
DMF	24,8	17,4	13,7	11,3

Comparando-se as interações de hidrogênio presentes nos pares CA/DMF e CA/THF, é esperado que a N,N-dimetilformamida apresente maior tendência de estabelecer interações com moléculas de CA por apresentar o valor da componente associada a esta interação (δ_h) mais próximo ao do CA que o THF. Assim, é esperado que ocorra diminuição na quantidade das interações intra e intermoleculares entre as cadeias de CA e, consequentemente, diminuição na formação de agregados de CA nesse solvente (DMF), levando a uma quantidade maior de grupos hidroxila livres para reagir com IPTS. Comparando-se os compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS preparados em THF (Figura 8b), pode-se observar que o CA-PSS apresentou maior intumescimento desde as primeiras horas de ensaio. Este resultado pode ser atribuído à menor densidade de reticulação deste material, como discutido anteriormente em relação à quantificação da fração solúvel. No caso do compósito CA-PSS-PDMS, deve-se ainda considerar a existência de cadeias 'livres' de PDMS que podem ter sido extraídas por Soxhlet. Isto

foi avaliado pela análise de FTIR da fração solúvel do compósito preparada em THF, cujos resultados são apresentados na Figura 9.

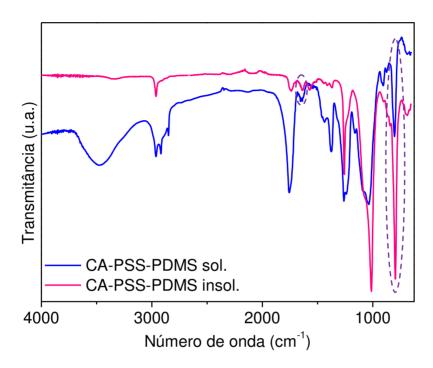


Figura 9. Espectro de infravermelho das frações solúvel e insolúvel do compósito CA-PSS-PDMS, preparado em THF

A análise da Figura 9 permite observar a presença da banda em 802 cm⁻¹ referente à δ C-H e v Si-C (Si-CH₃), na fração solúvel. Esta última é uma banda característica do PDMS e sua presença indica que uma parte do PDMS do compósito foi realmente extraída. Além disso, foi possível observar claramente a banda em 1637 cm⁻¹, atribuída à absorção dos grupos uretana. Estes resultados, em conjunto com os resultados de infravermelho e de RMN ²⁹Si, confirmam, portanto, a ocorrência da reação entre IPTS e CA.

4.1.5. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)

As características morfológicas da superfície de fratura dos filmes de CA, CA-PSS e CA-PSS-PDMS, preparados em THF e DMF, foram investigadas por FESEM. As fotografias dos filmes e algumas micrografias estão apresentadas nas Figuras de 10 a 16.

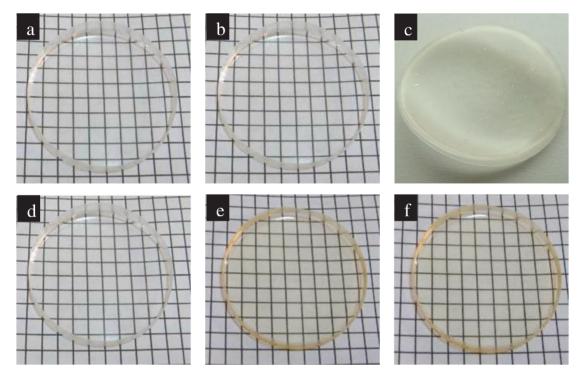


Figura 10. Fotografias dos filmes a) CA, b) CA-PSS e c) CA-PSS-PDMS, preparados com THF, e d) CA, e) CA-PSS e f) CA-PSS-PDMS, preparados com DMF

Os filmes de CA e CA-PSS, preparados em ambos os solventes, apresentaram transparência (Figuras 10a, 10b, 10d e 10e) e suas superfícies de fratura indicam uma morfologia rugosa e uniforme (Figuras 11,12,14 e 15). Os

filmes preparados em DMF (Figuras 14 e 15) apresentaram maior rugosidade, atribuído ao efeito do solvente.

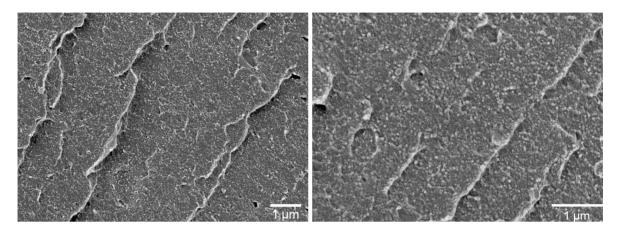


Figura 11: Micrografias de FESEM da superfície de fratura dos filmes de CA preparados em THF

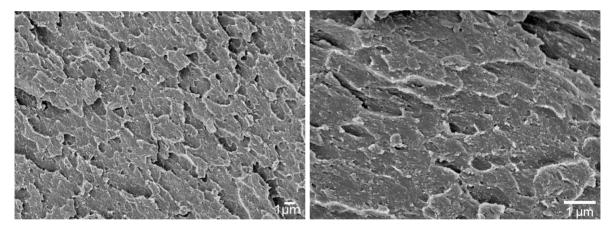


Figura 12: Micrografias de FESEM da superfície de fratura dos compósitos CA-PSS preparados em THF

Por outro lado, o filme CA-PSS-PDMS, preparado em THF, apresentou-se translúcido (Figura 10c), o que é uma indicação inicial da ocorrência de separação de fases. A separação de fases deste filme foi confirmada pela presença de domínios com rugosidades superficiais

dispersos de PDMS com 9,5 ± 3,2 μm de diâmetro (na direção mais longa), com superfície lisa, estão dispersos na matriz de CA, com superfície rugosa. Nota-se também que os domínios dispersos são elipticamente deformados devido à contração gerada durante a evaporação do solvente, uma vez que as amostras foram obtidas pelo método *casting*. A morfologia de filmes preparados por *casting* depende de um número de fatores, tais como: composição, velocidade de evaporação do solvente e viscosidade da solução. Entretanto, o tamanho dos domínios dispersos é governado pelas condições de preparação dos filmes [89]. A imagem na Figura 14 também indica uma boa adesão entre PDMS e a matriz de acetato de celulose, uma vez que as interfaces entre as fases não tem fissuras ou vazios.

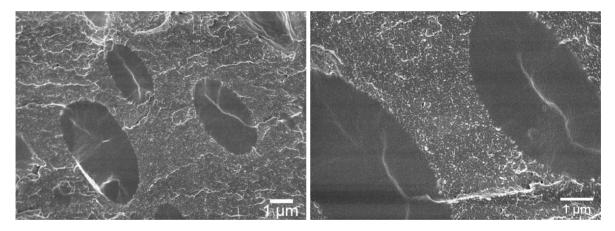


Figura 13: Micrografias de FESEM da superfície de fratura dos compósitos CA-PSS-PDMS preparados em THF

O filme CA-PSS-PDMS (Figura 16), preparado com DMF, apresentouse transparente e não foi possível observar domínios de separação de fases por esta técnica. Essas diferenças morfológicas podem estar relacionadas ao efeito do solvente, que influencia a força e a densidade das interações intra e

intermoleculares entre as cadeias de CA e, consequentemente, à formação da rede reticulada resultante entre CA, IPTS e PDMS.

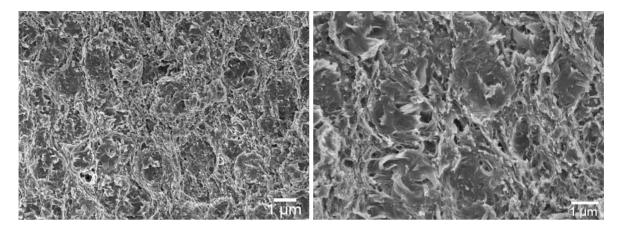


Figura 14: Micrografias de FESEM da superfície de fratura dos filmes de CA preparados em DMF

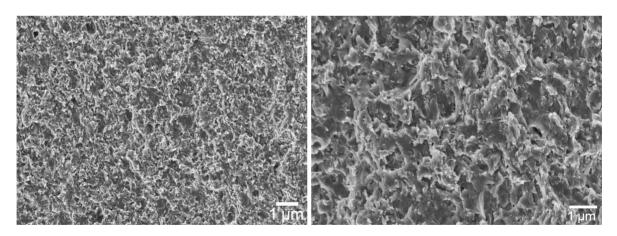


Figura 15: Micrografias de FESEM da superfície de fratura dos compósitos CA-PSS preparados em DMF

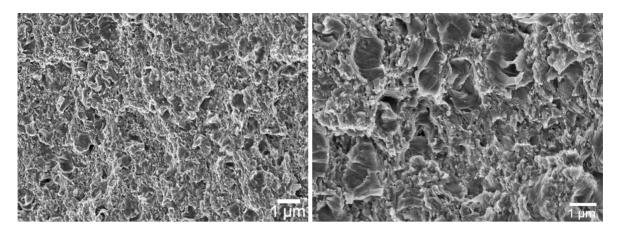


Figura 16: Micrografias de FESEM da superfície de fratura dos compósitos CA-PSS-PDMS preparados em DMF

Em um trabalho anterior do grupo [27] foi observado que a morfologia das superfícies de fratura de nanocompósitos de acetato de celulose/siloxano não apresenta separação de fases, mas somente redução da rugosidade com o aumento do conteúdo de siloxano. Por outro lado, as imagens da superfície livre mostraram um aumento na rugosidade com o aumento do conteúdo de siloxano.

Oliveira Jr. e colaboradores [36] observaram que compósitos de acetato de celulose com metiltrimetoxissilano apresentam morfologia de separação de fases devido à presença de domínios esféricos na matriz, com diâmetro médio de $(3,0\pm1)~\mu m$, porém com má adesão entre as fases. Os autores observaram também que os compósitos de acetato de celulose com feniltrietoxissilano não apresentam separação de fases, sendo este comportamento de fases justificado pela alta afinidade do CA por compostos químicos contendo grupos pendentes ricos em elétrons, como é o caso dos grupos fenila.

4.1.6. Microscopia eletrônica de transmissão

As morfologias das amostras, preparadas em THF e DMF, foram também analisadas por TEM e as imagens de campo claro estão apresentadas nas Figuras 17 a 22. As análises de TEM foram usadas a fim de observar detalhes finos da morfologia da matriz, o que não foi possível investigar por FESEM.

O filme de CA puro, preparado com THF, apresenta morfologia uniforme (Figura 17), enquanto o filme de CA puro e preparado com DMF (Figura 20) apresenta uma morfologia nodular. Esse tipo de morfologia foi também observado por Ferrarezi e colaboradores [90] para filmes de CA preparados por *casting* em DMF.

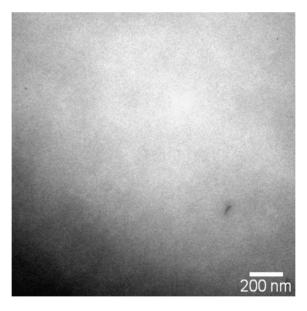


Figura 17. Micrografia de TEM para os filmes de CA preparados em THF

O filme CA-PSS, preparado com THF, que não havia apresentado microdomínios de separação de fases visíveis por FESEM, quando analisado por TEM mostrou nanodomínios de polissilsesquioxano, dispersos na matriz

de CA, que aparecem como as regiões escuras na Figura 18. Por outro lado, além

dos microdomínios observados anteriormente por FESEM, o compósito CA-PSS-PDMS, preparado no mesmo solvente, apresentou também nanodomínios dispersos na matriz de CA (Figura 19). Estes domínios correspondem a regiões ricas em silício e podem ser associados a regiões contendo alta concentração dos produtos de condensação (polissilsesquioxanos). Silva e colaboradores [27] também observaram, em nanocompósitos de acetato de celulose/siloxano, regiões escuras correspondentes a nanodomínios de polissilsesquioxano formados pela condensação do siloxano. Os domínios apresentaram uma alta de polidispersão em tamanho, variando desde alguns nanômetros a centenas de nanômetros. Essas dimensões aumentaram com o aumento do teor de siloxano. Além disso, as imagens de TEM mostraram a integridade das interfaces entre os nanodomínios de polissiloxano e a matriz, o que indica uma boa adesão interfacial. Oliveira Jr. e colaboradores [36] também mostraram a presença de nanodomínios dispersos, em imagens de mapeamento de silício, demonstrando que os mesmos apresentam maior concentração de silício que a matriz e correspondem a nanodomínios de polissilsesquioxano.

Neste trabalho, as imagens de TEM mostraram também a integridade das interfaces entre os nanodomínios e a matriz, o que indica boa adesão interfacial, como esperado de uma interface covalente CA-polissilsesquioxano.

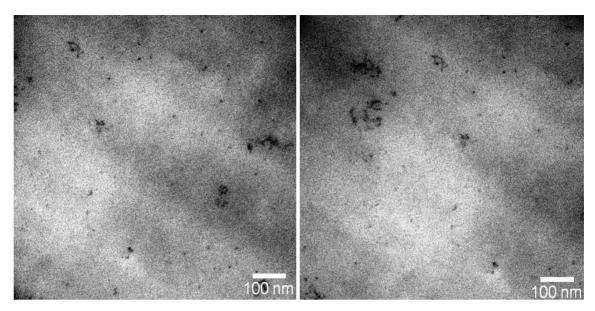


Figura 18. Micrografias de TEM para os filmes de CA-PSS preparados em THF

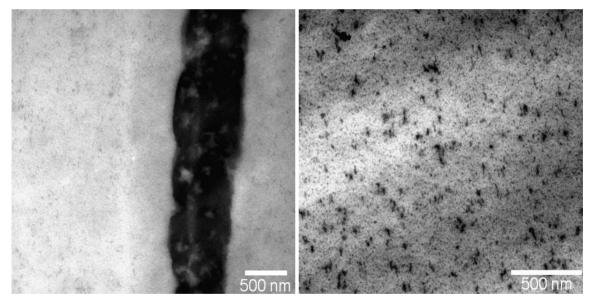


Figura 19. Micrografias de TEM para os filmes de CA-PSS-PDMS preparados em THF

As imagens revelam também diferenças em relação à densidade dos nanodomínios de polissilsesquioxano, a qual é maior para o CA-PSS-PDMS. Esta maior densidade pode ser devido à presença de PDMS neste compósito, distribuído não somente nos microdomínios, observados por FESEM, mas também nos nanodomínios de polissilsesquioxano vistos por TEM.

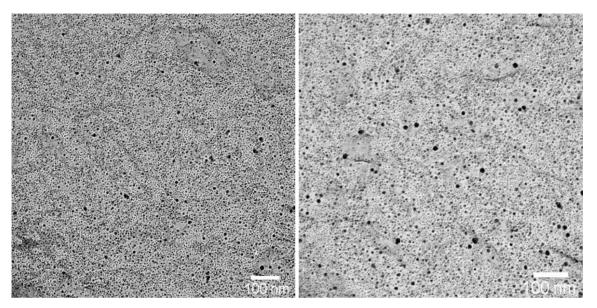


Figura 20. Micrografias de TEM para os filmes de CA preparados em DMF

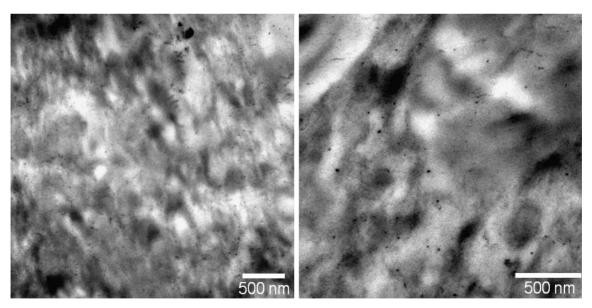


Figura 21. Micrografias de TEM para os filmes de CA-PSS preparados em DMF

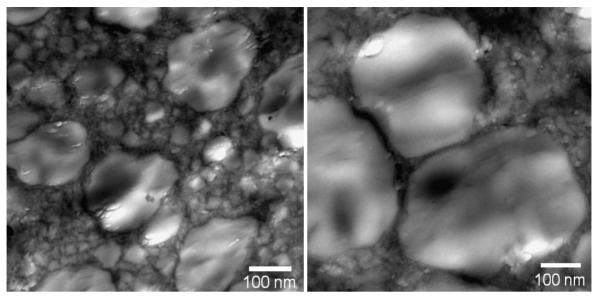


Figura 22. Micrografias de TEM para os filmes de CA-PSS-PDMS preparados em DMF

A partir das observações de TEM, uma representação esquemática do compósito CA-PSS-PDMS é proposta na Figura 23. Essa representação está coerente com os resultados até agora apresentados e sintetiza a incorporação dos organossilanos na matriz tanto na forma de nanodomínios dispersos de polissilsesquioxano, como de microdomínios de PDMS.

Por outro lado, quando os compósitos foram preparados em DMF, nano e microdomínios de siloxano, que não foram observados por FESEM, foram também identificados por TEM (Figuras 21 e 22). Essas diferenças nas morfologias dos compósitos são, provavelmente, relacionadas ao efeito do solvente utilizado na sua síntese, que influencia a força e densidade das interações intra e intermoleculares entre as cadeias de acetato de celulose e, consequentemente, resultam na formação de redes reticuladas entre CA, IPTS e PDMS com diferentes características, como verificado nos resultados de fração de massa insolúvel e intumescimento, discutidos anteriormente.

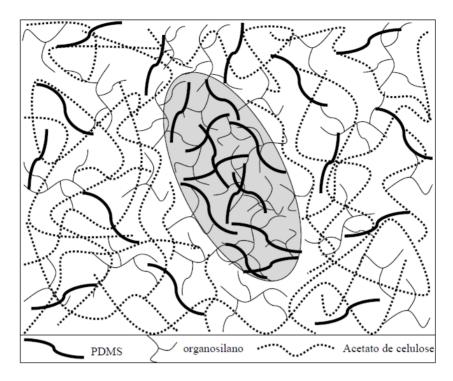


Figura 23. Representação esquemática do compósito CA-PSS-PDMS, preparado em THF

4.1.7. Análise dinâmico-mecânica

A Figura 24 apresenta o módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E") em função da temperatura, para os filmes CA, CA-PSS e CA-PSS-PDMS, preparados com THF e DMF.

A transição vítrea dos materiais é visualizada pela queda abrupta do módulo de armazenamento e pelos picos das curvas no módulo de perda. A temperatura correspondente ao máximo do pico, na curva E" x T, é atribuída à temperatura de transição vítrea do material (Tg) e seus valores correspondentes estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Temperaturas de transição vítrea do CA para as amostras CA, CA-PSS e CA-PSS-PDMS, preparadas em THF e DMF

Filmes	Tg (°C)			
	THF *	DMF *		
CA	169	158		
CA-PSS	156	173		
CA-PSS-PDMS	139	168		

^{*} Solventes utilizados na preparação dos filmes

A curva do módulo de perda para o filme de CA mostra um pico em 169 °C, correspondente à Tg. Existe também uma transição secundaria relacionada à relaxação β em torno de -23 °C. É bem conhecido o fato que a presença de grupos acetila e hidroxila promove interações intra- e intermoleculares nas cadeias de CA por ligações de hidrogênio. Estas pontes de ligações de hidrogênio entre os segmentos vizinhos da estrutura da celulose tornam o CA particularmente rígido e resulta no alto valor da temperatura de transição vítrea dos filmes do acetato de celulose [10]. É relatado na literatura que o acetato de celulose pode apresentar de três a cinco transições que são detectadas por análise dinâmico-mecânica [91], sendo estas atribuídas à transição vítrea, quando ocorre no intervalo de 150 a 250 °C [92], em temperaturas inferiores ao movimento de uma parte da cadeia principal [93], ao movimento de anéis de glicose [93], ao de grupos associados à água [35,91] e à água adsorvida [93]. A mobilidade das cadeias é reduzida ainda mais por ligações de hidrogênio, cuja quantidade depende do grau de substituição [94]. Somente duas transições foram observadas neste trabalho para o CA: Tg e ralaxação β. Nos compósitos preparados em THF neste trabalho, observou-se que a Tg do CA deslocou para temperaturas menores. Esta redução pode ser interpretada pela contribuição de dois fatores: i)

aumento do volume livre, devido à inserção de grupos laterais siloxano e ii) redução das ligações de hidrogênio, devido à substituição dos grupos hidroxila por silanos [95].

Por outro lado, a influência isolada da formação da rede reticulada, como foi observado experimentalmente, deveria resultar no aumento do valor de Tg. No entanto, esse efeito não foi pronunciado quando comparado aos mencionados anteriormente. No caso de CA-PSS-PDMS, a diminuição da Tg do CA pode ser atribuida à propria presença de cadeias flexíveis de PDMS ancoradas nas cadeias de CA [94], devido à baixa barreira de energia rotacional que é característica da ligação Si-O [96]. Além disso, uma transição β aparece em torno de -23 °C. Esse pico é atribuído ao movimento das unidades individuais repetitivas (anéis de glicose) [93] ou à água sorvida a grupos hidroximetila [91].

O efeito da presença de micro e nanodomínios de siloxano no comportamento dinâmico mecânico pode ser analisado pelas curvas dos módulos de armazenamento e perda. As curvas dos compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS (Figura 24a) mostram queda acentuada de módulo com o aumento da temperatura, no intervalo de temperaturas entre -150 e 0 °C, comparada à do CA puro, que pode ser uma indicação da presença de domínios de siloxano. Além disso, a largura da transição vítrea nas curvas E' também pode ser utilizada como critério para a identificação de heterogeneidades estruturais nos compósitos. Observa-se que a largura das transições vítreas do CA-PSS e CA-PSS-PDMS são mais amplas quando comparadas à do CA puro. Este comportamento também é associado aos domínios de siloxano, responsáveis pela heterogeneidade desses compósitos.

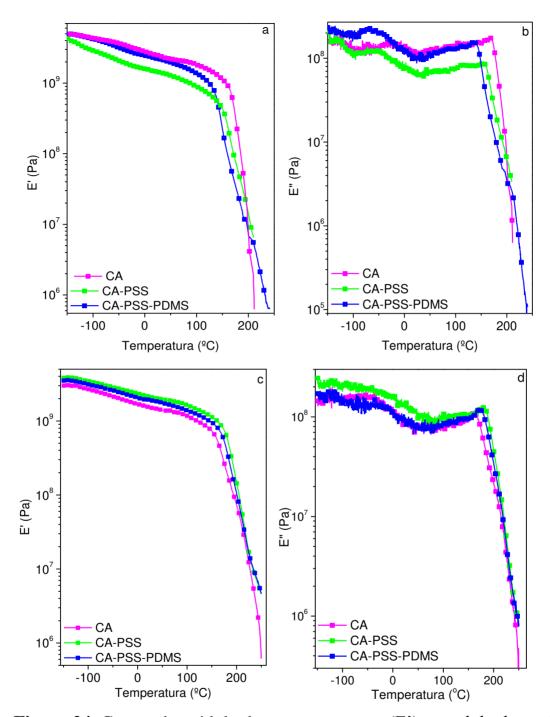


Figura 24. Curvas de módulo de armazenamento (E') e modulo de perda (E") em função da temperatura para CA, CA-PSS e CA-PSS-PDMS preparados em THF (a e b) e em DMF (c e d)

Por outro lado, quando os compósitos foram preparados em DMF, foi observado um aumento dos valores de Tg dos compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS, em relação à do acetato puro (Tabela 2). Além dos picos correspondentes à Tg, observa-se a transição β do CA, atribuída ao movimento das unidades individuais repetitivas (anéis de glicose) [93] ou à água sorvida a grupos hidroximetila [91], que aparece em torno de -67 °C.

Para explicar o aumento nos valores de Tg deve-se considerar, além de fatores sugeridos anteriormente, a formação de uma rede reticulada com maior densidade de reticulação que a formada nos compósitos preparados com THF, confirmada pelos ensaios de extração Soxhlet e de intumescimento. Assim, a formação de uma rede que limita a mobilidade dos segmentos da cadeia de CA parece ser o efeito predominante sobre a Tg, nesses compósitos.

Shojaie e colaboradores [97] observaram um comportamento de reticulação para materais híbridos organo-inorgânicos compostos por CA e TEOS. A partir de ensaios dinâmico-mecânicos, os autores verificaram o efeito da concentração de TEOS na composição dos híbridos. De acordo com Shojaie, os ensaios de DMA para os híbridos contendo 30% e 50% de TEOS apresentam um platô na região elástica seguido de um aumento do módulo de armazenamento devido à reticulação do material.

Sforça e colaboradores [98] mostrou o efeito da heterogeneidade no comportamento dinâmico-mecânico de membranas obtidas a partir da reação entre poli(propilenoglicol-*b*-propilenoglicol) e 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS). Os autores observaram que a presença do GPTMS, além de enrijecer o material, também provoca um aumento na heterogeneidade, observado pelo alargamento do módulo de armazenamento na região vítrea.

4.1.8. Nanoindentação

A técnica de nanoindentação permite avaliar uma propriedade mecânica do material como resposta a uma carga aplicada em uma área de dimensão nanométrica.

Os valores médios de dureza e seus desvios para CA puro, CA-PSS e CA-PSS-PDMS, preparados em THF, são apresentados na Figura 25.

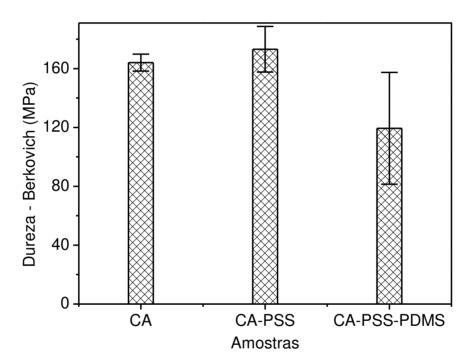


Figura 25. Valores de dureza e seus desvios para CA, CA-PSS e CA-PSS-PDMS, preparados em THF

A adição do agente de acoplamento silano ao CA não alterou significativamente o valor médio de dureza, enquanto que a adição do agente de acoplamento silano juntamente com PDMS diminuiu os valores médios de dureza do CA-PSS-PDMS em 27%, quando comparado ao CA puro. A

diminuição no valor médio para o compósito CA-PSS-PDMS é provavelmente devido ao efeito da combinação da rede de polissilsesquioxano e da presença do PDMS de baixo módulo. Os valores de dureza foram quase constantes para o CA puro, no entanto, os desvios na dureza tornaram-se elevados nos compósitos, especialmente no compósito CA-PSS-PDMS. Estes desvios na dureza são associados à não uniformidade de composição química e/ou da distribuição da rede de polissilsesquioxano na superfície do material e refletem propriedades mecânicas localizadas diferentes.

Kaboorani e colaboradores [99] observaram que a adição de nanocristais de celulose a um adesivo de poli(acetato de vinila) aumenta significativamente os valores médios de dureza. Adicionando 1% de CNC, os valores médios de dureza aumentam 70%, com 2% a 3% de CNC aumentam 155%. Flutuações na dureza para um mesmo compósito, também foram observadas com a adição de CNC. Desvios na dureza não foram muito altos para o PVA puro, mas com a adição dos CNC esses desvios tornaram-se muito elevados. Quanto maior a razão CNC/PVA, maior a variação na dureza.

Calleja e colaboradores [100] observaram que a dureza de compósitos de poli(tereftalato de etileno)/poli(naftalato de etileno) (PEN) é afetada pelo envelhecimento térmico e composição de PEN, devido à maior cristalização deste polímero no compósito.

4.1.9. Ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato em água foram usadas para avaliar o efeito da rede de polissilsesquionano e PDMS nas características superficiais do CA-PSS e CA-PSS-PDMS. Na Tabela 3 são apresentados os valores dos

ângulos de contato do CA e dos compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS, preparados em THF e DMF. Pode ser observado que a superfície do filme de CA puro é parcialmente hidrofílica, uma vez que as cadeias de CA podem estabelecer ligações de hidrogênio com a água.

O aumento do ângulo de contato nos compósitos está relacionado à diminuição do caráter hidrofílico do CA e, consequentemente, à diminuição da molhabilidade de sua superfície. Como esperado, a introdução de redes de polissilsesquioxano no CA, bem como a adição de cadeias de PDMS, confere um caráter hidrofóbico à superfície do CA.

Além disso, um maior aumento do ângulo de contato foi observado para o compósito CA-PSS-PDMS em relação ao CA-PSS. Além da presença de rede de polissilsesquioxano, a presença de PDMS pode contribuir para este aumento. Neste caso, além dos microdomínios de PDMS distribuídos na matriz de CA, é possível que as cadeias livres de PDMS tenham migrado para a superfície do filme durante a etapa de *casting*, devido à sua baixa energia superficial.

Tang e colaboradores [101] observaram que a adição de 1,2% e 2,4%, em massa, de copolímeros de policaprolactona-polidimetilsiloxano-policaprolactona (PDMS-PCL) a poli(cloreto de vinila) (PVC) resulta em um aumento de hidrofobicidade com a adição de copolímero. Esse aumento do ângulo de contato com a adição de PDMS-PCL suporta a idéia de que os segmentos de PDMS, que são altamente hidrofóbicos, se arranjam na superfície do material.

Anjos e colaboradores [102] observaram, ao contrário do que foi observado neste trabalho, para compósitos de PDMS-PMMA compatibilizados com o organossilano metacriloxipropil-trimetoxissilano (MAPTMS), que a adição do organossilano diminui o ângulo de contato de

todas as compósitos (valor médio de 9,35%) em comparação ao PDMS puro e às compósitos de PDMS-PMMA sem adição de MAPTMS. Esse comportamento é devido à hidrólise dos grupos metóxi do MAPTMS que origina grupos silanol hidrofílicos.

Tabela 3. Medidas de ângulo de contato em água do CA puro e dos compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS preparados com THF e DMF

Materiais	Ângulo de contato (°)		
	THF *	DMF *	
CA	$70,1 \pm 0,2$	68.8 ± 0.3	
CA-PSS	$98,3 \pm 0,2$	$91,4 \pm 0,2$	
CA-PSS-PDMS	$110,6 \pm 0,4$	$111,4 \pm 0,1$	

^{*} Solventes utilizados na preparação dos materiais

4.1.10. Propriedades mecânicas

A investigação das propriedades mecânicas de materiais é de grande interesse científico e tecnológico, devido às características que os mesmos devem apresentar para seu uso. O efeito da adição do agente de acoplamento e do PDMS foi avaliado nas propriedades mecânicas do CA. Os ensaios foram realizados mediante solicitação mecânica ao material sob condições controladas, deformação à velocidade constante, até a ruptura do material [103]. Na Figura 26 estão apresentadas as curvas representativas dos ensaios mecânicos para o CA, CA-PSS e o compósito CA-PSS-PDMS, preparados usando THF como solvente. Não foi possível realizar as mesmas medidas para os filmes preparados com DMF devido à baixa espessura dos filmes. Os

resultados numéricos referentes aos ensaios mecânicos de tração estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades mecânicas obtidas em ensaios sob tração para CA, CA-PSS e CA-PSS-PDMS, preparados usando THF como solvente

Materiais	Módulo de	Resistência à	Alongamento na
	Young (MPa)	tração (MPa)	ruptura (%)
CA	$17,9 \pm 2$	$46,1 \pm 5$	$40,5 \pm 15$
CA-PSS	$10,5 \pm 10$	$42,8 \pm 11$	$43,6 \pm 15$
CA-PSS-PDMS	$15,0 \pm 1$	30.8 ± 3	$39,0 \pm 13$

As curvas tensão *versus* deformação para os materiais apresentaram um aumento abrupto da tensão para deformações até 5%, seguida de uma região em que a tensão pouco varia com a deformação. O módulo de Young foi obtido pela média dos coeficientes angulares das curvas de tensão x deformação. Foi observada uma diminuição no valor médio do módulo de 41% e 16%, para o CA-PSS e o compósito CA-PSS-PDMS, respectivamente, em relação ao CA puro. Essa diminuição pode ser atribuída à presença de nanodomínios de polissilsesquioxano e de microdomínios de PDMS. Esperase que tanto os nanodomínios quanto os microdomínios apresentem menor módulo, o que é responsável pela redução do módulo de Young nos dois compósitos.

A resistência à tração do compósito CA-PSS-PDMS também apresentou diminuição em relação ao CA puro. Esta diminuição pode ser atribuída ao menor valor de Tg apresentado por esse material, como verificado por DMA. Lima e colaboradores [44] verificaram que a adição de

3% e 5% de argila ao CA leva a um aumento no módulo de Young e na resistência à tração. No entanto, não foi observada variação significativa no módulo de Young para os nanocompósitos ternários CA/PEPi/MMTO. Por outro lado, estes nanocompósitos ternários apresentam uma diminuição na resistência à tração em relação aos nanocompósitos binários CA/argila.

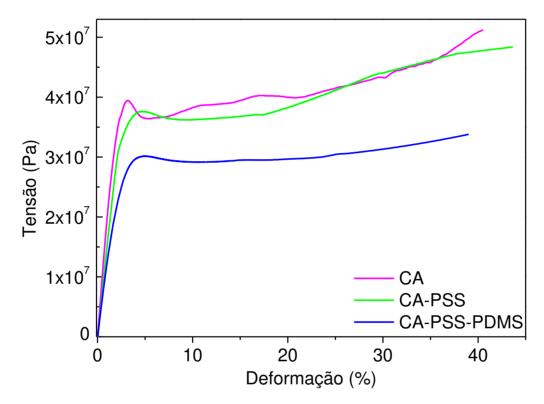


Figura 26. Curvas de tensão-deformação obtidas em ensaios mecânicos sob tração para CA, CA-PSS e CA-PSS-PDMS, preparados usando THF como solvente

Analisando-se os resultados de alongamento na ruptura dos compósitos, verificou-se que não houve uma variação significativa dos valores obtidos para o CA-PSS e para o compósito CA-PSS-PDMS em relação ao CA puro.

4.1.11. Análise termogravimétrica

O comportamento térmico dos compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS foi avaliado por TGA e os resultados foram comparados com os do acetato de celulose puro. A Figura 27 mostra as curvas termogravimétricas para os filmes de CA, CA-PSS e CA-PSS-PDMS, preparados com THF e DMF.

Para o acetato de celulose foram observadas três etapas de degradação. A primeira etapa, entre 30 °C e 100 °C, referente à perda de produtos voláteis e/ou a de água residual adsorvida; a segunda etapa, entre 180 °C e 280 °C é relatada para a perda de grupos acetila, seguida pela volatilização de ácido acético, que catalisa a decomposição do acetato de celulose. A terceira etapa, a partir de 280 °C representa a principal degradação térmica das cadeias do acetato de celulose. Acima de 500 °C ocorre a carbonização dos produtos a cinzas. O perfil das curvas e as etapas de degradação estão de acordo com Hanna e colaboradores [104] e Chatterjee [105], e são resumidas nas etapas a seguir.

Primeira etapa: $A \rightarrow B_1$ produtos voláteis ou desidratação,

Segunda etapa: $B_1 \rightarrow B_2 + L$,

 $B_2 \rightarrow B_3 + L$ degradação térmica,

 $B_n \rightarrow B_{n+1} + L$,

 $\Sigma B_n \to \Sigma B_{n+1} + L,$

Terceira etapa: $\Sigma B_n \rightarrow carbonização$ (cinzas) [104]

A representa as moléculas iniciais de acetato de celulose, B_1 , B_2 , B_n as moléculas fragmentadas e L os produtos voláteis.

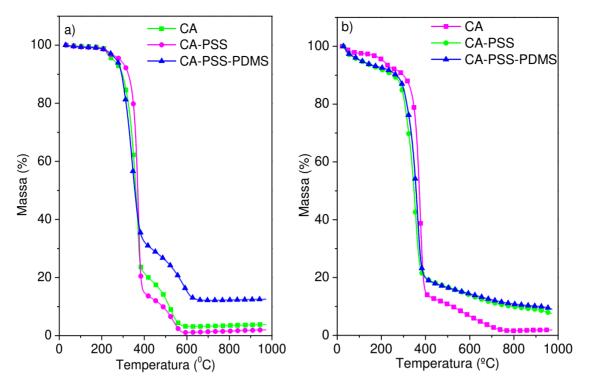


Figura 27. Curvas termogravimétricas para CA e os compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS preparados em: a) THF e b) DMF

Segundo a literatura, o componente PDMS, presente no filme CA-PSS-PDMS, tem sua degradação térmica sob atmosfera inerte ou sob vácuo, caracterizada pela despolimerização de sua cadeia entre aproximadamente 350 °C e 550 °C, produzindo oligômeros cíclicos, sendo o trímero hexametilciclotrissiloxano o produto mais abundante, e quantidades menores de tetrâmeros, pentâmeros, hexâmeros e oligômeros maiores [106, 107]. A despolimerização ocorre, preferencialmente, nas extremidades livres das cadeias como resultado de rearranjos intramoleculares de segmentos contínuos da cadeia, envolvendo ligações siloxanos (Si-O) e grupos Si-OH em finais de cadeia (que não participaram da formação da rede polimérica), resultando cisão da cadeia principal. Rearranjos intermolecularesenvolvendo apenas ligações siloxano também ocorrem na

degradação do PDMS [108], segundo mecanismo indicado na Figura 28 [108, 109, 110].

Rearranjo intramolecular:

Rearranjo intramolecular ou intermolecular:

Figura 28. Mecanismo de despolimerização térmica do PDMS [108]

O estado de transição cíclico intramolecular resultante do ataque nucleofílico do oxigênio ao silício é a etapa determinante da degradação térmica e pode ser formado em qualquer ponto da cadeia polimérica. Estes fatos sugerem que a despolimerização do PDMS é governada, principalmente, pela estrutura molecular e por fatores cinéticos. A eliminação dos oligômeros, com conseqüente diminuição do tamanho da cadeia polimérica, pode acontecer indefinidamente, até que a estrutura do resíduo linear seja muito curta para haver a ciclização, ocorrendo assim a evaporação destes segmentos [106, 107].

Por outro lado, no caso do filme CA-PSS, a perda de massa inicial corresponde à condensação de grupos Si-OH residuais, desaminação e decarbamatação da amostra entre 25 °C e 100 °C, seguida pela degradação dos grupos propila, tendo também a contribuição da cadeia polimérica entre 180°C e 450°C [25]. Para o filme de CA-PSS-PDMS, a etapa principal de degradação ocorre entre 320°C e 420°C. A Tabela 5 apresenta alguns resultados obtidos a partir das curvas de TGA.

Tabela 5. Dados de TGA dos filmes obtidos: temperatura de máxima velocidade de degradação (T_d) e porcentagem de resíduos (%)

Filmes	T _d (°C)		Resíduo (%)*	
	THF **	DMF **	THF **	DMF**
CA	373	374	2,0	2,0
CA-PSS	368	355	4,0	8,0
CA-PSS-PDMS	342	364	12,0	9,0

^{*}Resíduos obtidos à 950°C, **Solventes utilizados na preparação dos filmes

Na Tabela 5 observa-se uma pequena diminuição das temperaturas de velocidade máxima de degradação como também de início de degradação térmica causada pela presença de polissilsesquioxano e PDMS. Essa diminuição indica que houve uma diminuição na estabilidade térmica dos filmes em relação ao acetato de celulose puro, independente do solvente utilizado na preparação dos compósitos. A introdução de componente inorgânico, como silanos e PDMS, aumentou a porcentagem de resíduos, provavelmente consistindo de SiCxOy [111, 112, 86], que é o produto de pirólise, sob uma atmosfera inerte, do polissilsesquioxano formado pela policondensação do silano enxertado nas cadeias de CA [36]. Esse aumento

sugere o sucesso da incorporação do polissiloxano no acetato de celulose. Quando a porcentagem de resíduos é comparada, os compósitos preparados com THF apresentaram maior porcentagem de resíduos, o que pode estar relacionado à maior incorporação de silano nesses compósitos. Stiubianu e colaboradores [113] também observaram um aumento da porcentagem de resíduos com a adição de siloxano no CA. Zoppi e Gonçalves [26] verificaram, para filmes híbridos de CA/TEOS que, independente da composição, a estabilidade térmica dos híbridos foi similar à observada para o filme de CA puro.

4.1.12. Permeabilidade

A busca por novos materiais que apresentem permeação reduzida a gases e vapores de água tem importância decisiva para produtos alimentícios, bebidas gaseificadas, pneus de automóveis e outros artefatos poliméricos, nos quais o estudo das propriedades de barreira é essencial [114].

Vários métodos têm sido desenvolvidos para melhorar o desempenho de membranas de CA, como por exemplo, preparando as membranas com [115,116][117].aditivos ou compósitos com outros polímeros Arthanareeswaran e colaboradores [117] modificaram uma membrana de CA com PEG 600 e verificaram que um aumento da concentração de aditivo tem uma influência direta nas taxas de fluxo de permeado e de rejeição a proteínas devido ao maior número de poros formados. Saljoughi e colaboradores [118] estudaram esse fenômeno, ajustando a temperatura do banho de coagulação (CBT) e investigando seu efeito sobre a morfologia da membrana, a permeabilidade, e a estabilidade térmica/química. Os resultados indicaram

que o aumento da concentração de PEG e a redução do CBT resultam no aumento da estabilidade térmica/química das membranas preparadas devido à restrição do movimento de rotação dos segmentos de CA ao redor das ligações da cadeia principal. Além disso, o fluxo de água pura diminui na membrana modificada de CA.

Assim como foi observado acima, os resultados deste trabalho também apresentaram uma redução da taxa de permeabilidade para as membranas modificadas de CA. Estes resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Taxas de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) a 25°C e 75% UR para as membranas suportadas em PVDF, preparadas com THF

	TPVA (g água m ⁻² dia ⁻¹)		
Membranas suportadas	M	IV	CV
CA	1808	1622 - 2218	13,3%
CA - PSS	1573	1492 - 1634	3,5%
CA – PSS - PDMS	1455	1387 - 1494	2,8%

Valores referentes a cinco determinações M - média; IV - intervalo de variação; CV - coeficiente de variação

A redução observada na taxa de permeabilidade ao vapor de água para os compósitos CA-PSS e CA-PSS-PDMS, em relação ao filme de CA, indica uma melhora na propriedade de barreira e pode ser atribuída aos nanodomínios de polissilsesquioxano dispersos na matriz de CA. A redução mais pronunciada para o compósito CA-PSS-PDMS pode ser atribuída ao fato de o compósito apresentar também microdomínios de polissilsesquioxano.

Zoppi e Gonçalves [26] prepararam membranas de CA/TEOS suportadas em PDVF. As autoras também observaram que a permeação de fluxo de água foi diminuída com a incorporação da fase inorgânica à matriz CA. Tseng e colaboradores [119] observaram que para menores razões de CAP/PVDF, em membranas de compósitos de CAP/PVDF, preparadas pelo método de inversão de fases, o processo de precipitação é governado pelo mecanismo de separação de fases, que altera a quantidade de macrovazios e consequentemente a permeabilidade de água pura. No entanto, em maiores razões de PVDF/CAP, a cristalização aumenta e a estrutura da membrana está repleta de partículas cristalinas empacotadas e interligadas, o que resulta numa redução da porosidade e da permeabilidade de água pura.

Neste trabalho também foi possível observar que a incorporação da fase inorgânica à matriz de CA, IPTS e PDMS diminuiu a taxa de permeabilidade das membranas.

4.2. Nanocompósitos all cellulose

O IPTS é um agente de modificação que pode também ser a alternativa interessante para modificação da superfície de nanocristais de celulose, como também um agente de acoplamento interfacial em compósitos. [120]. Neste caso, o IPTS pode se ligar à hidroxila do CA como também à hidroxila da superfície dos CNC, tanto pelo grupo orgânico, ou seja, o grupo etóxi, quanto pelo grupo isocianato. Este último é bastante reativo com hidroxilas livres, portanto, é esperado que a modificação do CA e/ou da superfície dos CNC com IPTS torne—os mais reativos e promova o ancoramento químico entre a matriz de CA e as nanopartículas dispersas. Além disso, as ligações uretânicas

formadas apresentam estabilidade química à umidade, representando uma proteção para os nanocompósitos frente à umidade. Nanocristais obtidos a partir da hidrólise com ácido sulfúrico apresentam grupos sulfato em sua superfície, responsáveis por gerar suspensões estáveis em água, mas também por comprometer a estabilidade térmica dos nanocristais. Resultados obtidos em nosso grupo [82] indicaram que a presença de grupos sulfato na superfície dos nanocristais, também dificulta a modificação de superfície, uma vez que diminui o número de hidroxilas susceptíveis à reação com IPTS, devido à esterificação da superfície ou mesmo dificulta o acesso do IPTS às hidroxilas vizinhas por impedimento estérico. Além disso, nanocristais obtidos por hidrólise com ácido sulfúrico, quando modificados com IPTS, apresentam sinais de degradação da carga durante o processamento térmico. Nesse trabalho o HCl foi escolhido para a hidrólise dos nanocristais, uma vez que os íons Cl⁻ não influenciam a modificação da superfície dos nanocristais, deixando as hidroxilas livres para reação. A escolha do DMF está relacionada à melhor dispersão dos nanocristais neste solvente em relação ao THF.

A Figura 29 ilustra esquematicamente a estrutura proposta para a formação do nanocompósito CA-PSS-CNC, considerando a reação entre o IPTS, a matriz de CA e os nanocristais de celulose.

Figura 29. Reações propostas para a formação do nanocompósito CA-PSS-CNC, a partir da reação de IPTS com: a) CA e b) CNC

4.2.1. Espectroscopia infravermelho

A Figura 30 mostra os espectros de infravermelho do CA puro, do IPTS, dos nanocristais e dos nanocompósitos CA-CNC e CA-PSS-CNC contendo 5% em massa de nanocristais.

As bandas em 3340 cm⁻¹ (v O-H), em 2868 cm⁻¹ (v C-H) e em 1108 cm⁻¹ e 1160 cm⁻¹ (v C-O-C do sacarídeo) são bandas características da celulose natural (Figura 30a). O espectro do IPTS (Figura 30b) apresenta as bandas em 2273 cm⁻¹ (v assimétrico N=C=O) e em 1724 cm⁻¹ (v simétrico N=C=O), que são bandas características do grupo isocianato. Essas bandas não foram observadas para os nanocompósitos modificados, o que é uma indicação indireta da ocorrência da ligação uretana entre esse grupo e os grupos hidroxila presentes no CA e/ou CNC. Para o espectro do CA puro (Figura 30c), foram observadas bandas características do v C=O, em torno de 1749 cm⁻¹, e referente ao v O-H em 3469 cm⁻1. Para os nanocompósitos não foram observadas mudanças significativas em relação ao espectro do acetato de celulose e dos CNC puros. O polímero e a carga absorvem em regiões semelhantes no infravermelho e, portanto, é muito difícil observar alterações nas bandas de absorção dos nanocompósitos em relação ao polímero e a carga pura por esta técnica. Apesar dessa indicação, os resultados de FTIR sozinhos não são conclusivos, uma vez que não se observa a banda referente ao grupo uretana. Em trabalho recente do nosso grupo de pesquisa, Taipina e colaboradores [120] verificaram que os resultados de infravermelho sugerem que a reação do IPTS com as hidroxilas superficiais do nanocristal de celulose ocorre, mas que essa técnica não é conclusiva.

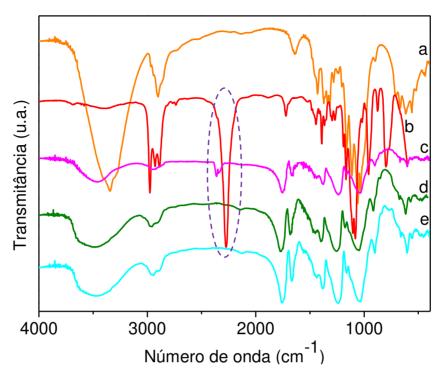


Figura 30. Espectros de infravermelho: a) CNC, b) IPTS c) CA, d) CA-CNC 5% e e) CA-PSS-CNC 5%

4.2.2. Ressonância magnética nuclear de ²⁹Si

Como mencionado anteriormente, a eficiência da condensação dos sítios de Si pode ser avaliada pela análise de RMN ²⁹Si. Dessa forma, a presença de diferentes sítios de Si (T) fornece evidências da condensação incompleta da rede de siloxano.

A Figura 31 apresenta o espectro de RMN 29 Si do nanocompósito CA-PSS-CNC 5%. Este apresenta o sinal T^3 (C-Si-(O-Si)₃) em -66 ppm, referente aos alcóxidos condensados, T^2 (C-Si(OH)-(O-Si)₂) em -57 ppm, correspondente aos grupos Si-OH parcialmente condensados e T^0 (C-Si(OH)_x(OCH₂CH₃)_{3-x}) em -47 ppm, correspondente ao intermediário

parcialmente hidrolisado com grupos Si-OH não condensados [86]. Este último sítio é normalmente detectado quando Si está ligado a grupos substituintes muito volumosos, que pode ser o caso das cadeias de CA. A presença do sítio T⁰ sugere que as reações de condensação não ocorreram com grande eficiência, devido ao efeito estérico das cadeias de CA. A observação de três sinais para os sítios T no nanocompósito é uma indicação que o material obtido apresenta heterogeneidades estruturais, causadas pela presença de cadeias volumosas de CA. O nanocompósito CA-PSS-CNC apresenta os mesmos sítios (T) observados para o filme CA-PSS. Taipina e colaboradores [120] observaram a presença de dois picos: T³ em -63ppm e T² em -57 ppm no espectro de RMN ²⁹Si de nanocristias de celulose modificados com IPTS. A presença dos dois picos confirma a formação de polissilsesquioxano e também que este está ligado covalentemente à superfície do nanocristal modificado.

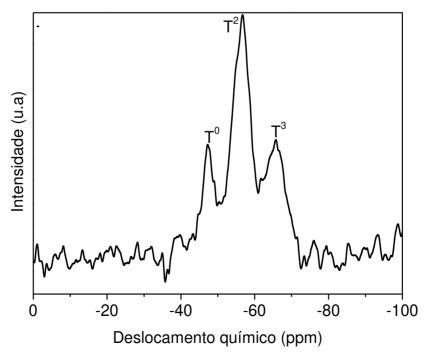


Figura 31. Espectro de RMN ²⁹Si do nanocompósito CA-PSS-CNC 5%

4.2.3. Difração de raios X

Os nanocompósitos também foram analisados por DRX. A Figura 32 mostra os difratogramas de raios X do CA puro, dos nanocristais e dos nanocompósitos CA-CNC e CA-PSS-CNC ambos contendo 5% em massa de nanocristais.

A celulose pode apresentar quatro polimorfos, celulose I, II, III e IV, que podem ser caracterizados por difração de raios X. Os picos em aproximadamente 16° , $22,7^{\circ}$ e 34° são característicos da celulose I e são atribuídos à célula unitária tricíclica (celulose 1_{α}) e à célula unitária monoclínica (celulose 1_{β}) [121]. A existência de um pico duplo em aproximadamente 16° , para o CNC puro, é descrito na literatura [122, 123, 124] como sendo característico de alto teor celulósico no material. Isso já era esperado, dado que o algodão industrial contém cerca de 97% de celulose [125]. O acetato de celulose apresenta dois picos difusos característicos em 15° e 22° que correspondem ao empacotamento das cadeias de CA e indica principalmente uma estrutura polimérica amorfa e cristalina ambígua [56].

Foi calculado o índice de cristalinidade (I_c) para os nanocristais, uma vez que este é usado para avaliar mudanças na estrutura da celulose causadas por tratamentos biológicos e físico-químicos. Alguns trabalhos da literatura [126, 127, 128] indicam que o método mais frequentemente utilizado para estimar o índice de cristalinidade de nanocristais de celulose relaciona a intensidade do pico em $2\theta = 22,5^{\circ}$, referente ao conteúdo cristalino ($I_{cristalino}$), a uma região de mínimo $2\theta = 18^{\circ}$, relacionada ao conteúdo amorfo (I_{amorfo}). O valor de I_c foi calculado pela equação 8, que considera que o material amorfo apresenta a mesma intensidade de espalhamento nessas duas regiões e que a celulose cristalina não contribui para a intensidade em $2\theta = 18^{\circ}$. Os

nanocristais preparados a partir do algodão apresentam 95% de cristalinidade e o algodão fonte de celulose utilizado para preparação dos nanocristais, apresentam o valor de 81%. Taipina e colaboradores [120] obtiveram valores de cristalinidade semelhantes: 82% para as fibras de algodão e 94% para os nanocristais de celulose.

$$I_c = 1 - I_a / I_c$$
 (8)

A diferença entre os valores de I_c pode estar relacionada ao tipo de processo utilizado, tanto de tratamento prévio da fibra quanto no isolamento dos nanocristais, bem como associado diretamente aos desvios provenientes do método de cálculo do índice de cristalinidade [129]. Os valores dos índices de cristalinidade encontrados para o algodão e os nanocristais estão coerentes com os valores descritos na literatura, que também apresentam valores de I_c superiores a 80% [129, 128].

Martins e colaboradores [128] obtiveram índices de cristalinidade inferiores aos obtidos neste trabalho: 77% para as fibras de algodão e 91% para os CNC preparados a 45 °C e 75 minutos e 90% para os preparados a 60 °C e 20 minutos, enquanto os obtidos neste trabalho foram 82% para as fibras de algodão e 94% para os nanocristais de celulose.

Yang e colaboradores [56] observaram uma diminuição na intensidade dos picos cristalinos da celulose dos nanocompósitos CA/ACNWs com o aumento concentração da carga, indicando que os ACNWs dispersos na matriz de CA não agem como promotores, mas impedem a cristalização do CA, restringindo o movimento das moléculas de CA. Neste trabalho também foi observada uma diminuição na intensidade dos picos cristalinos da celulose dos nanocompósitos.

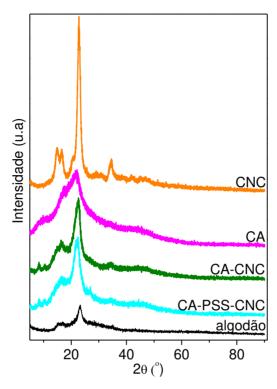


Figura 32. Difratogramas de raios X: CNC, CA, CA-CNC 5%, CA-PSS-CNC 5% e algodão.

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)

As Figuras 33 a 35 mostram as superfícies de fratura do CA e seus nanocompósitos.

A imagem mostra que a superfície de fratura do CA puro (Figura 33) apresenta rugosidade diferente dos nanocompósitos (Figuras 34 e 35), onde pequenos pontos brancos podem ser observados. As micrografias das superfícies de fratura indicam também que os CNC são distribuídos uniformemente dentro da matriz polimérica, uma vez que não são observados

grandes agregados [81]. Espera-se que a boa dispersão das cargas no interior da matriz resulte em características óticas similares e propriedades mecânicas diferenciadas em relação ao CA puro [56]. Siqueira e colaboradores [81] confirmaram, por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, que os CNC são dispersos e distribuídos uniformemente na matriz de CAB sem aglomerados, na escala micrométrica. Yang e colaboradores [56] encontraram evidências morfológicas na superfície de fratura dos nanocompósitos de CA-CNC acetilados, que foram atribuídas a aglomerados de nanocristais de celulose acetilados (ACNWs). As morfologias dos nanocompósitos, nos quais o conteúdo de ACNWs é relativamente baixo, foram diferentes da superfície de fratura do CA puro. Com o aumento do conteúdo de nanocristais, o número de pontos brancos aumentou, enquanto que a superfície fraturada tornou-se gradualmente mais rugosa.

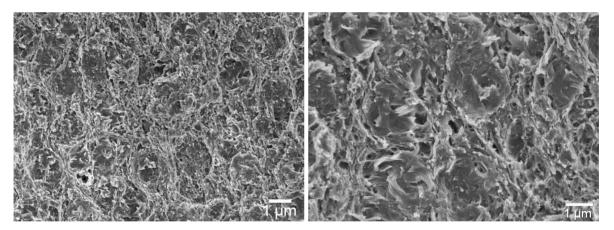


Figura 33. Micrografias de FESEM das superfícies de fratura do CA

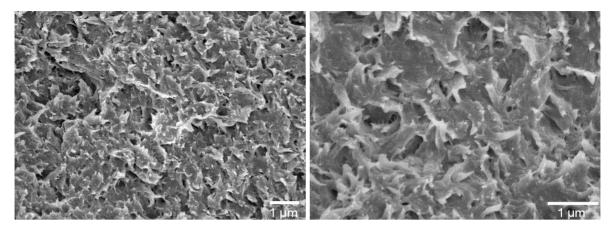


Figura 34. Micrografias de FESEM das superfícies de fratura do nanocompósito CA-CNC

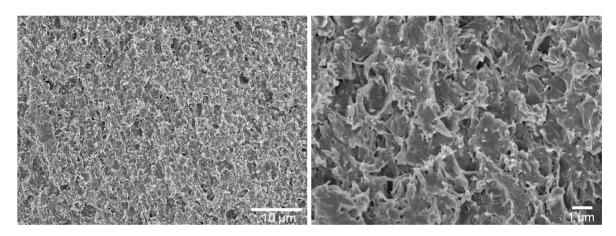


Figura 35: Micrografias de FESEM das superfícies de fratura do nanocompósito CA-PSS-CNC 5%

4.2.5. Microscopia eletrônica de transmissão

As morfologias das amostras foram também analisadas por TEM e estão apresentadas nas Figuras 36 a 38. Na Figura 36a estão ilustrados alguns agregados de nanocristais de algodão isolados neste trabalho. Esta imagem confirma que as condições de hidrólise foram adequadas para quebrar as

ligações interfibrilares de forma eficiente, dando origem a estruturas em forma de agulha. No entanto, não foi possível medir o tamanho dos nanocristais obtidos. Zhang e colaboradores [130] relataram que o diâmetro médio das nanopartículas está associado a variações na quantidade de hemicelulose presente na estrutura da fibra, uma vez que limitam a organização das cadeias de celulose. Já o comprimento do nanocristal celulósico está relacionado ao seu grau de polimerização, que é dependente da origem do material de partida. A razão de aspecto é um parâmetro importante quando se considera o uso de nanopartículas na preparação de nanocompósitos. O filme de CA puro, preparado em DMF (Figura 36b), apresenta nódulos dispersos uniformemente no interior do filme.

Comparando-se os nanocompósitos (Figura 37 e 38), observou-se que houve melhor dispersão de nanocristais no CA-PSS-CNC, uma vez que as imagens não mostraram a presença de agregados, mas apresentaram estrias que podem ser originadas do alinhamento dos nanocristais dispersos.

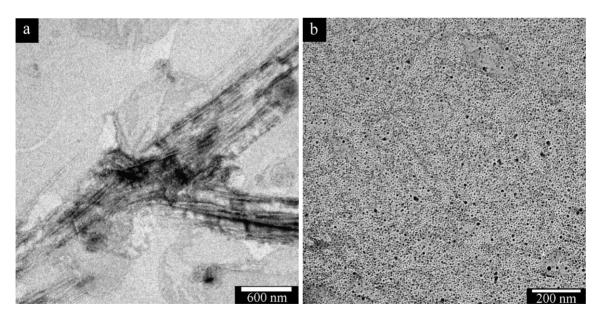


Figura 36. Micrografias de TEM de a) CNC e b) CA

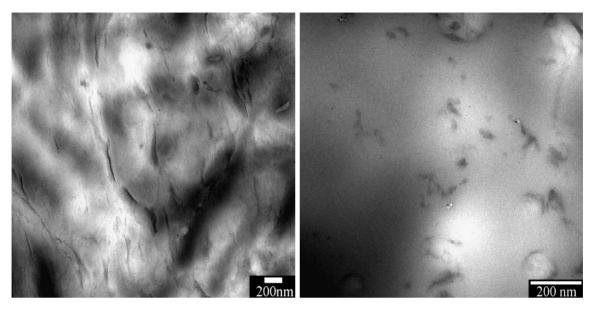


Figura 37. Micrografias de TEM do nanocompósito CA-CNC 5%

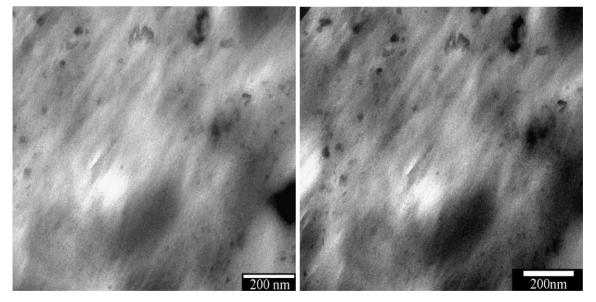


Figura 38. Micrografias de TEM do nanocompósito CA-PSS-CNC 5%

4.2.6. Análise dinâmico-mecânica

A Figura 39 apresenta o módulo de armazenamento (E') e perda (E") em função da temperatura, para o acetato de celulose puro e os nanocompósitos CA-CNC e CA-PSS-CNC com 5% de nanocristais. Para os nanocompósitos, houve um aumento na Tg no caso do CA-PSS-CNC (125 °C) em relação ao CA-CNC (114 °C), mas ambos apresentaram menores valores de Tg que o CA puro (158 °C). Este resultado é uma indicação de que a presença de nanocristais interfere na formação de agregados moleculares que são arranjos estruturais característicos do acetato de celulose.

O módulo de armazenamento pode ser usado para avaliar o efeito de reforço da fase dispersa de alto módulo na matriz polimérica e seu aumento pode ser atribuído à presença de nanocristais de celulose de maior módulo e à resistência interfacial [131, 25]. Os nanocompósitos CA-CNC e CA-PSS-CNC apresentaram um aumento no módulo de armazenamento de 36% e 41%, respectivamente (2071 MPa e 2145 MPa, respectivamente), em relação ao CA puro (1523 MPa), até aproximadamente 100 °C, relacionado ao efeito de reforço dos CNC. Este aumento pode ser também atribuído à dispersão uniforme dos CNC, bem como a interações matriz-carga efetivas [132]. Devido à grande área superficial específica das nanoreforços, estes têm a capacidade de afetar a mobilidade da cadeia polimérica da matriz e, assim, aumentar o módulo, mesmo com conteúdo muito baixo de reforço.

Por outro lado, não foi observada variação no módulo de armazenamento do nanocompósito CA-PSS-CNC (2145 MPa) em relação ao compósito CA-PSS (2113 MPa), não sendo verificado, portanto, o efeito de reforço dos CNC. Siqueira e colaboradores [81] observaram um aumento do módulo para todos os nanocompósitos de CAB/nanocristais de celulose em

relação ao CAB puro, em toda faixa de temperatura estudada. Os autores atribuíram este comportamento à incorporação dos nanocristais na matriz de CAB.

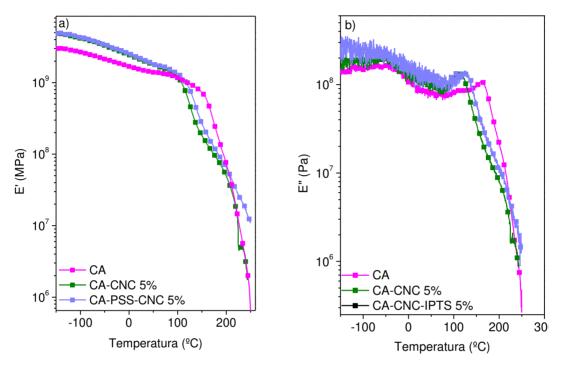


Figura 39. Curvas de módulo de armazenamento (E') (a) e módulo de perda (E") (b) em função da temperatura para o CA e os nanocompósitos CA-CNC 5% e CA-PSS-CNC 5%

O efeito da presença de CNC no comportamento dinâmico mecânico pode ser analisado pelas curvas dos módulos de armazenamento e perda. As curvas dos nanocompósitos CA-CNC e CA-PSS-CNC (Figura 25) mostram queda acentuada de módulo com o aumento da temperatura, no intervalo de temperaturas entre -150 e 0 °C, que pode ser uma indicação da presença de CNC. Além disso, a largura da transição vítrea nas curvas E' também pode ser utilizada como critério para a identificação de heterogeneidades estruturais nos materiais. Observa-se que a largura das transições vítreas do

CA-CNC e CA-PSS-CNC são mais amplas em relação à do CA. Este comportamento também é associado aos CNC, responsáveis pela heterogeneidade desses materiais.

4.2.7. Ângulo de contato

Na Tabela 7 são apresentados os valores dos ângulos de contato do CA e dos nacompósitos CA-CNC e CA-PSS-CNC contendo 5% de CNC.

Como já mencionado anteriormente, pode ser observado que a superfície do filme de CA puro é parcialmente hidrofílica, uma vez que as cadeias de CA podem estabelecer ligações de hidrogênio com a água. A adição de CNC ao acetato de celulose aumentou o ângulo de contato apesar do caráter hidrofílico dos nanocristais de celulose [133]. Por outro lado, a introdução de redes de polissilsesquioxano, formadas pela adição do IPTS matriz de CA, confere um caráter hidrofóbico à superfície do CA. Assim como foi observado anteriormente para o compósito CA-PSS, esse aumento do ângulo de contato no nanocompósito CA-PSS-CNC está relacionado à diminuição do caráter hidrofílico do material e, consequentemente, à diminuição do ângulo de contato do nanocompósito CA-PSS-CNC em relação ao compósito CA-PSS, conferindo um caráter hidrofílico à superfície do CA. Esta diminuição do ângulo de contato no nanocompósito CA-PSS-CNC está relacionada ao caráter hidrofílico dos nanocristais de celulose.

Tabela 7. Medidas de ângulo de contato em água do CA puro e dos nanocompósitos CA-CNC e CA-PSS-CNC com 5% de nanocristais

Materiais	Ângulo de contato (°)
CA	$63,3 \pm 0,3$
CA-CNC*	74.8 ± 0.1
CA-PSS	$91,4 \pm 0,2$
CA-PSS-CNC*	$87,1 \pm 0,2$
VA-PSS-CINC*	87,1 ± 0,2

*5% de CNC

Vallejos e colaboradores [134] verificaram que a adição de CNC à matriz de compósitos *all cellulose*, produzidos por eletrofiação, resulta na diminuição do ângulo de contato dos compósitos. Em um trabalho anterior [133], os autores observaram um comportamento oposto em relação à absorção de água, ou seja, quando os CNC são adicionados à matriz hidrofílica de PVA ocorre menor absorção de água. Esse comportamento foi explicado pela menor disponibilidade de grupos OH, que forma uma rede de ligações de hidrogênio com os CNC, impedindo assim a interação das cadeias poliméricas com a água.

4.2.7. Análise termogravimétrica

A Figura 40 apresenta as curvas termogravimétricas para os nanocristais e os nanocompósitos CA-CNC e CA-PSS-CNC com 5% de nanocristais.

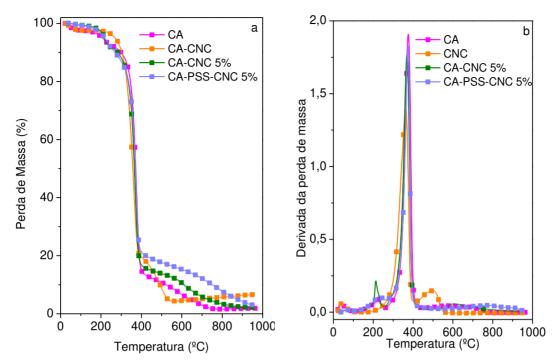


Figura 40. Curvas termogravimétricas do CA, CNC e dos nanocompósitos CA-CNC e CA-PSS-CNC com 5% de nanocristais: a) perda de massa e b) derivada da perda de massa

A degradação de polissacarídeos como celulose, pode ocorrer pela quebra de ligações glicosídicas, quebra de ligações C-H, C-O e C-C, reações de desidratação, descarboxilação e descarbonilação, com formação de ligações C-C, C=C, C-O, bem como grupos carbonila e carboxila. Perdas de massa em temperaturas inferiores a 100 °C devem-se a perdas de água, como comentado anteriormente (item 4.1.12).

A etapa de degradação entre 265 °C e 425 °C, com temperatura de máxima velocidade de degradação em 375 °C é atribuída à degradação das cadeias da celulose e do CA [124, 135, 136]. O início da degradação dos nanocompósitos ocorreu em temperatura inferior a dos nanocristais. Isso se deve provavelmente a grupos residuais da hidrólise ácida, usada para produzir os CNC [132]. A etapa entre 300 °C e 400 °C está associada à degradação

principal das cadeias de celulose e de CA. Acima de 425 °C ocorre a carbonização dos produtos a cinzas. A partir desses resultados pode-se concluir que a adição de CNC não afetou de forma significativa a estabilidade térmica da matriz de CA.

Samir e colaboradores [137] relataram, para nanocompósitos eletrólitos poliméricos baseados em poli(óxido de etileno) e nanocristais de celulose, que a temperatura inicial de degradação do eletrólito polimérico não é alterada na presença de CNC de tunicato.

Assim como foi observado no trabalho citado acima, neste trabalho a temperatura inicial de degradação do CA também não foi alterada pela presença dos nanocristais de celulose.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparados compósitos de acetato de celulose e all polidimetilsiloxano e nanocompósitos cellulose. usando isocianatopropiltrietoxissilano como agente de acoplamento. A modificação do acetato de celulose foi possível por meio da reação entre os grupos hidroxila presentes na cadeia do acetato de celulose e os grupos isocianato presentes no agente de acoplamento. A preparação do compósito CA-PSS foi possível pela hidrólise e condensação do acetato modificado na presença de água. Esta condensação também ocorreu na presença de PDMS-OH, inserindo-o na rede de siloxano, originando o compósito CA-PSS-PDMS. As reações propostas entre cadeias de CA e de silano foram avaliadas em espectros de infravermelho e de RMN de Si²⁹, e confirmadas pela formação de uma quantidade significativa de fração insolúvel. Os compósitos CA-PSS-PDMS, preparados em THF e DMF, apresentaram micro e nanodomínios de polissilsesquioxano, porém com morfologias distintas. Além disso, foi observada a boa adesão entre a fase dispersa de PDMS e a matriz de CA nos compósitos obtidos. Foi possível correlacionar as informações obtidas por TEM com as análises de DMA. A distribuição dos nanodomínios de polissiloxanos na matriz de CA explica a complexidade do comportamento dinâmico-mecânico desses compósitos. O compósito CA-PSS-PDMS, preparado em THF, apresentou menores valores de Tg, diminuição do valor médio de dureza e aumento do caráter hidrofóbico de sua superfície, evidenciando a modificação do CA. O compósito preparado em DMF também apresentou aumento do caráter hidrofóbico de superfície, porém, apresentou maiores valores da Tg. Os compósitos preparados em ambos os solventes formaram redes reticuladas, sendo que o compósito obtido a partir DMF

apresentou maior densidade de reticulação. Os compósitos preparados em ambos os solventes apresentaram estabilidade térmica similar ao CA puro. Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram a utilidade dessa metodologia para a preparação de compósitos de acetato de celulose/polissiloxano com diferentes propriedades, o que pode ser útil para estender a utilidade do acetato de celulose em diferentes aplicações, tais como em revestimentos, embalagens, membranas semipermeáveis e fibras.

A preparação dos nanocómpósitos de acetato de celulose/nanocristais de celulose, pelo método *casting*, usando 3-isocianatopropiltrietoxissilano como agente de acoplamento foi possível por meio da reação entre os grupos hidroxila presentes no CA e/ou CNC e os grupos isocianato presentes no agente de acoplamento. As reações propostas entre CA e/ou CNC e o silano foram indicadas em espectros de infravermelho e de RMN de Si²⁹. Todos os nanocompósitos apresentaram diminuição da Tg, aumento do módulo de armazenamento em relação à matriz de CA e estabilidade térmica comparável ao CA puro. No entanto, em relação ao compósito CA-PSS, o nanocompósito CA-PSS-CNC apresentou valor similar de módulo de armazenamento e diminuição do ângulo de contato. Algumas características morfológicas indicaram boa dispersão das nanopartículas incorporadas na matriz de CA. Observou-se também que houve melhor dispersão de nanocristais no CA-PSS-CNC em relação ao CA-CNC, uma vez que as imagens mostraram a formação de uma estrutura contendo estrias, indicando o alinhamento dos nanocristais dispersos.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Rosa D S, Guedes C G F, Bardi M A G. Evaluation of thermal, mechanical and morphological properties of PCL/CA and PCL/CA/PE-g-GMA blends. *Polymer Testing* **2007**, 26, 209-215.
- [2] Sivakumar M, Mohanasundaram A K, Mohan D, Balu K, Rangarajan R. Modification of cellulose acetate: its characterization and application as an ultrafiltration membrane. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 67, 1939-1946.
- [3] Samios E, Dart R K, Dawkins, J V, Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution. *Polymer* **1997**, 38, 3045-3054.
- [4] Collins T. Toward sustainable chemistry. *Science* **2001**, 291, 48-49.
- [5] Balser K, Eicher T, Wnadel M, Astheinmer H J. Cellulose Esters, In: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th Ed., v. A5, W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto (eds), VCH, Weinheim, **1986**.
- [6] Gedon S, Fengl R, Cellulose Acetate, In: The Polymeric Materials Encyclopedia. CRP Press Inc., Boca Raton, **1996**.
- [7] Fuchs O, In: Brandrup J, Immergut E H, editors. Solvents and non-solvents for polymers, Polymer handbook 3rd ed., vol. II. New York: John Wiley & Sons Inc, 1989.
- [8] Appaw C, Gilbert R D, Khan S A. Viscoelastic behavior of cellulose acetate in a mixed solvent system. *Biomacromolecules* **2007**, 8, 1541-1547.
- [9] Kawanishi H, Tsunashima Y, Okada S, Horii F. Change in chain stiffness in viscometric and ultracentrifugal fields: cellulose diacetate in N,N-

dimethylacetamide dilute solution. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, 108, 6014-6025.

- [10] Schulz L, Seger B, Burchard W. Structure of cellulose in solution. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, 201, 2008-2022.
- [11] E-325 Eastman's cellulose-based performance additives, disponível em: http://www.eastman.com/NR/rdonlyres/CC69DB3D-D1D3-4456-A654 20809FEDA49/0/E325.pdf.,acesso em 13 de dezembro de 2010.
- [12] PCI-105 Eastman cellulose esters for pharmaceutical drug delivery, disponível em:http://www.eastman.com/NR/rdonlyres/159C674E-6055-4F52-925C7B4CFB00BF28/0/PCI105.pdf, acesso em 13 de dezembro de 2010.
- [13] Pereira R F P, Cerqueira D A, Valente A J M, Polishchuk A Y, Burrows H D, Lobo V M M. Effects of pH and temperature on the sorption of sodium dodecyl Sulfate by cellulose acetate/polyaniline blend membranes. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 111, 1947-1953.
- [14] Rodríguez F, Castillo-Ortega M M, Encinas J C, Grijalva H, Brown F, Sanchez-Corrales V M, Castaño V M. Preparation, characterization, and adsorption properties of cellulose acetate-polyaniline membranes. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 111, 1216-1224.
- [15] Ferjani E, Lajimi R H, Deratanib A, Roudeslib M S. Bulk and surface modification of cellulose diacetate based RO/NF membranes by polymethylhydrosiloxane: preparation and characterization. *Desalination* **2002**, 146, 325-330.
- [16] Narayan R, Nie L. Grafting cellulose acetate with styrene maleic anhydride random copolymers for improved dimensional stability of cellulose acetate. *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, 54, 601–617.

- [17] Narayan R, Nie L. Upper limit of grafting conversion and phase homogeneity: cellulose acetate/poly(styrene-comaleic anhydride) grafting reaction system. *Polymer* **1994,** 35, 4334–4342.
- [18] Mansson P, Westfelt L. Grafting of monodisperse low molecular-weight polystyrene onto cellulose acetate. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition* **1981**, 19, 1509–1515.
- [19] Maldas D, Bhattacharyya SNJ. Radiation-induced graft copolymerization of mixtures of styrene and acrylamide onto cellulose acetate. IV. Studies on some physical properties and structural characterization by means of scanning electron microscopy. *Journal of Applied Polymer Science* **1984**, 29, 1559–1568.
- [20] Biermann CJ, Chung JB, Narayan R. Grafting of polystyrene onto cellulose acetate by nucleophilic displacement of mesylate groups using the polystyrylcarboxylate anion. **Macromolecules 1987**, 20, 954–957.
- [21] Park H M, Mohanty A K, Misra M, Drzal L T. Effect of compatibilizer on nanostructure of the biodegradable cellulose acetate/organoclay nanocomposites. *Macromolecules* **2004**, 37, 9076-9082.
- [22] Ruan D, Zhang L, Zhang Z, Xia X J. Structure and properties of regenerated cellulose/tourmaline nanocrystal composite films. *Journal Polymer Science B Polymer Physics* **2004**, 42, 367-373.
- [23] Park H M, Mohanty A K, Drzal L T, Lee E, Mielewiski D F, Misra M. Effect of sequential mixing and compounding conditions on cellulose acetate/layered silicate nanocomposites. *Journal Polymer and the Environment* **2006**, 14, 27-35.
- [24] Wibowo A C, Misra M, Park H M, Drzal L T, Schelek R, Mohanty A K, Biodegradable nanocomposites from cellulose acetate: mechanical, morphological, and thermal properties, *Composites, Part A:Applied Science and Manufacturing* **2006**, 37, 1428-1433.

- [25] Romero R B, Leite C A P, Gonçalves M C. The effect of the solvent on the morphology of cellulose acetate/montmorillonite nanocompósitos. *Polymer* **2009**, 50, 161-170.
- [26] Zoppi R A, Gonçalves M C. Hybrids of cellulose acetate and sol–gel silica: morphology, thermomechanical properties, water permeability, and biodegradation evaluation. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 84, 2196-2205.
- [27] Silva C A, Favaro M M, Yoshida I V P, Gonçalves M C, Nanocomposites derived from cellulose acetate and highly branched alkoxysilane. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**,121, 2559-2566.
- [28] Botaro V R, Gandini A, Modificação do acetato de celulose em meio homogêneo via reações de condensação com diferentes isocianatos. *Polímeros* **1998**, 8, 64-71.
- [29] Han B, Zhang D, Shao Z, Kong L, Lv S. Preparation and characterization of cellulose acetate/carboxymethyl cellulose acetate blend ultrafiltration membranes. *Desalination* **2013**, 311, 80-89.
- [30] Jois H S S, Bhat D K, Miscibility, water uptake, ion exchange capacity, conductivity and dielectric studies of poly(methyl methacrylate) and cellulose acetate blends. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 130, 3074-3081.
- [31] Deschler U, Kleinschmit P, Panster P, 3-Chloropropyltrialkoxysilanes Key intermediates for the commercial production of organofunctionalized silanes and polysiloxanes. *Angewandte Chemie International Edition* **1986**, 25, 236-257.
- [32] Leiden D E. Silanes, Surfaces and Interfaces. Gordon and Breach Science Publishers, New York, **1986**.
- [33] Pluddemann E P. Silane coupling agents. Plenum Press, New York, 1991.

- [34] Judeinstein P, Sanchez C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinarity. *Journal of Materials Chemistry* **1996**, 6, 511-525.
- [35] Work W J, Horie K, Hess M, Stepto R F T. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. *Pure and Applied Chemistry* **2004**, 76, 1985-2007.
- [36] de Oliveira Junior A R, Favaro M M, Yoshida I V P, Gonçalves M C. Cellulose acetate/polysilsesquioxane composites: thermal properties and morphological characterization by electron spectroscopy imaging. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 123, 2027-2035.
- [37] Mayer J M, Elion G R, Buchanan C M, Sullivan B K, Pratt S D, Kaplan D L.Biodegradable blends of cellulose acetate and starch: production and properties. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **1995**, 32, 775-785.
- [38] Ach A. Biodegradable plastics based on cellulose acetate. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. 1993, 30, 733-740.
- [39] Bragança F C, Guedes C G F, Casarin F, Rosa D S. The effect of the M_w of PEG in PCL/CA blends. *Polymer Testing* **2005**, 24, 542-548.
- [40] Bhat D K, Kumar M S. Biodegradability of PMMA blends with some cellulose derivatives. *Journal of Polymer and Environment* **2006**, 14, 385-392.
- [41] Chen W, Su Y, Zhang L, Shi Q, Peng J, Jiang Z. In situ generated silica nanoparticles as pore-forming agent for enhanced permeability of cellulose acetate membranes. *Journal of Membrane Science* **2010**, 348, 75-83.
- [42] Wojciechowska P, Foltynowicz Z, Nowicki M. Synthesis and characterization of modified cellulose acetate propionate nanocomposites via sol-gel process. *International Journal of Spectroscopy* **2013**, 1-8.

- [43] Zhou Q, Zhang L, Zhang M, Wang B, Wang S. Miscibility, free volume behavior and properties of blends from cellulose acetate and castor oil-based polyurethane. *Polymer* **2003**, 44, 1733-1739.
- [44] de Lima J A, Pinotti C A, Felisberti M I, Gonçalves M C. Blends and clay nanocomposites of cellulose acetate and poly(epichlorohydrin). *Composites: Part B* **2012**, 43, 2375-2381.
- [45] Patai S, Rappoport Z, The Chemistry of Organic Silicon Compounds Part 1, John Wiley & Sons Ltd, New York, **1989**.
- [46] Mark J E, Silicon based polymer science, a comprehensive resourse in Ziegler JM, Fordon FW Advances Chemistry Series, 224, Washington DC, American Chemical Society, **1990**.
- [47] Fichet O, Vidal F, Laskar J, Teyssié D. Polydimethylsiloxane—cellulose acetate butyrate interpenetrating polymer networks synthesis and kinetic study. Part I. *Polymer* **2005**, 46, 37-47.
- [48] Fichet O, Vidal F, Laskar J, Teyssié D. Polysiloxane–Cellulose acetate butyrate cellulose interpenetrating polymers networks close to true IPNs on a large composition range. Part II. *Polymer* **2006**, 47, 3747-3753.
- [49] http://goldbook.iupac.org/PDF/B00661.pdf, acesso em 14/11/13
- [50] Oksman K, Mathew A P, Bondeson D, Kvien I. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocompósitos. Composites Science and Technology **2006**, 66, 2776-2784.
- [51] Petersson L, Kvien I, Oksman K. Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Composites Science Technology* **2007**, 67, 2535-2544.

- [52] Hubbe M, Rojas O, Lucia L, Sain M. Cellulose nanocomposites: A review. *Bioresources* **2008**, 3, 929-980.
- [53] Fukuzumi H, Saito T, Wata T, Kumamoto Y, Isogai A. Transparent and high gás barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules* **2009**, 10, 162-165.
- [54] Bondeson D, Oksman K. Polylact acid/cellulose wisklers nanocompósitos modified by polyvinyl alcohol. *Composites: Part A* **2007**, 38, 2486-2492.
- [55] Nakagaito A N, Yano H. Toughness enhancement of cellulose nanocomposites by alkali treatment of the reinforcing cellulose nanofiber. *Cellulose* **2008**, 15, 323-331.
- [56] Yang Z Y, Wang W J, Shao Z Q, Zhu H D, Li Y H, Wang F J. The transparency and mechanical properties of cellulose acetate nanocomposites using cellulose nanowhiskers as fillers. *Cellulose* **2013**, 20, 159-168.
- [57] Sturcova A, Davies G R, Eichhorn S J. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules* **2005**, 6, 1055-1061.
- [58] Angle's M, Dufresne A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules* **2000**, 33, 8344-8353.
- [59] Fahma F, Iwamamoto S, Hori N, Iwata T. Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk. *Cellulose* **2011**, 18, 443-450.
- [60] Favier V, Canova G, Shrivastava S, Cavaille J Y. Mechanical percolation in cellulose whiskers nanocomposites. *Polymer Engineering and Science* **1997**, 37, 1732-1739.

- [61] Habibi Y, Foulon L, Aguié-Béghin V, Molinari M, Douillard R. Langmuir-blodget films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. *Journal of Colloid and Interfaces Science* **200**7, 316, 388-397.
- [62] Jean B, Dubreuil F, Heux L, Cousin F. Structural details of cellulose nanocrystals/polyeletrolytes multilayers probed by neutron reflectivity and AFM. *Langmuir* **2008**, 24, 3452-3458.
- [63] Hafraoui S, Nishiyama Y, Putaux J, Heux L, Dubreuil F Rochas C. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules* **2008**, 9, 57-65.
- [64] Podsiadlo P, Choi S H, Shim B, Lee J, Cuddihy M, Kotov N. Molecularly engineered nanoconposites: Layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules* **2005**, 6, 2914-2918.
- [65] Battista O A, Smith PA. Microcrystalline cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry* **1962**, 54, 20-29.
- [66] Roman M, Winter T. Effect of sulfate group from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules* **2004**, 5, 1671-1677.
- [68] Huber <u>T</u>, Müssig <u>J</u>, Curnow <u>O</u>, Pang <u>S</u>, Bickerton <u>S</u>, Staiger M P. A critical review of all-cellulose composites. *Journal of Materials Science* **2012**, 47, 1171-1186.
- [69] Nishino T, Matsuda I, Hirao K. All-cellulose composite. *Macromolecules* **2004**, 37, 7683-7687.
- [70] Qin C, Soykeabkaew N, Xiuyuan N, Peijs T. The effect of fibre volume fraction and mercerization on the properties of all-cellulose composites. *Carbohydrate Polymers* **2008**, 71, 458-467.

- [71] Soykeabkaewa N, Arimoto N, Nishino T, Peijs T. All-cellulose composites by surface selective dissolution of aligned ligno-cellulosic fibres. *Composites Science and Technology* **2008**, 68, 2201-2207.
- [72] Soykeabkaewa N, Sian C, Gea S, Nishino T, Peijs T. All-cellulose nanocomposites by surface selective dissolution of bacterial cellulose. *Cellulose* **2009**, 16, 435-444.
- [73] Arévalo R, Picot O T, Wilson R M, Soykeabkaew N, Peijs T. All-Cellulose Composites by Partial Dissolution of Cotton Fibres. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* **2010**, 4, 129-138.
- [74] Duchemin BJC, Mathew AP, Oksman K. All-cellulose composites by partial dissolution in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Composites: Part A* **2009**, 40, 2031-2037.
- [75] Duchemin B J C, Newman R H, Staiger M. Structure–property relationship of all-cellulose composites. *Composites Science and Technology* **2009**, 69, 1225-1230.
- [76] Gindl W, Keckes J. All-cellulose nanocompósito. *Polymer* **2005**, 46, 10221-10225.
- [77] Pullawan T, Wilkinson A N, Eichhorn S J. Influence of Magnetic Field Alignment of Cellulose Whiskers on the Mechanics of All-Cellulose Nanocomposites. *Biomacromolecules* **2012**, 13, 2528-2536.
- [78] Gindl W, Martinschitz K J, Boesecke P, Keckes J. Structural changes during tensile testing of an all-cellulose composite by in situ synchrotron X-ray diffraction. *Composites Science and Technology* **2006**, 66, 2639-2647.
- [79] Pullawan T, Wilkinson A N, Eichhorn S J. Discrimination of matrix–fibre interactions in all-cellulose nanocompósitos. *Composites Science and Technology* **2010**, 70, 2325-2330.

- [80] Pullawan T, Wilkinson A N, Zhang L N, Eichhorn S J. Deformation micromechanics of all-cellulose nanocomposites: Comparing matrix and reinforcing components. *Carbohydrate Polymers* **2014**, 16, 31-39.
- [81] Siqueira G, Mathew A P, Oksman K. Processing of cellulose nanowhiskers/cellulose acetate butyrate nanocomposites using sol–gel process to facilitate dispersion. *Composites Science and Technology* **2011**, 71, 1886-1892.
- [82] Taipina MO, Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- [83] Barani, H; Bahrami, S. H. Investigation on polyacrylonitrile/cellulose acetate blends. *Macromolecular Research* **2007**, 15, 605-609.
- [84] Li Y, Yang S, Liu H, Li X, Dai Z, Zhao N, Xu J. Polymethylsilsesquioxane and hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane composite: vapor incubation before thermal curing. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 111, 1454-1461.
- [85] Bellamy L J, The infrared spectra of complex molecules, Wiley, New York, **1966**.
- [86] Abbehausen C, Formiga A L B, Sabadini E. Yoshida I V P. A β -cyclodextrin/siloxane hybrid polymer: synthesis, characterization and inclusion complexe. *Journal of Brazilian Chemical Society* **2010**, 21, 1867-1876.
- [87] Leite C A P, Castro S, Soares R F, Galembeck F, Termoplasticidade e reatividade de siliconas. *Polímeros* **1995**, 4, 23-28.
- [88] Hansen C M, Hansen Solubility Parameters, CRC Press: Boca Raton, **2000**.

- [89] Kim B K, Oh Y S, Lee Y M, Yoon L K, Lee S. Modified polyacrylonitrile blends with cellulose acetate: blend properties. *Polymer* **2000**, 41, 385-390.
- [90] Ferrarezi M M F, Rodrigues G V, Felisberti M I, Gonçalves M C. Investigation of cellulose acetate viscoelastic properties in different solvents and microstructure. *European Polymer Journal* **2013**, 49, 2730-2737.
- [91] Backman A C, Lindberg K A H. Differences in wood material responses for radial and tangential direction as measured by dynamic mechanical thermal analysis. *Journal of Materials Science* **2001**, 36, 3777-3783.
- [92] Hatakeyama H, Yoshida T, Hatakeyama T. The effect of side chain association on thermal and viscoelastic properties: cellulose acetate based polycaprolactones. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, 59, 157-168.
- [93] Vidéki B, Klébert S, Pukánszky B. External and internal plasticization of cellulose acetate with caprolactone: structure and properties. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics* **2007**, 45,873-883.
- [94] Vidéki B, Klébert S, Pukánszky B. Grafting of caprolacton to cellulose acetate by reactive processing. *European Polymer Journal* **2005**, 41, 1699.
- [95] de Oliveira Jr, A R, *Obtenção e caracterização de acetato de celulose modificado com organossilano*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- [96] Westman E R A, Marthy M K, Silicone in: encyclopedia of polymer science and technology, Wiley, New York, **1996**.
- [97] Shojaie S S, Rials Y G, Kelley S S. Preparation and characterization of cellulose acetate organic/inorganic hybrid films. *Journal of Applied Polymer Science* 1995, 58, 1263-1274.

- [98] Sforça M L, Membranas poliméricas preparadas a partir de materiais híbridos orgânico-inorgânico. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, **1999**.
- [99] Kaboorani A, Riedl B, Blanchet P, Fellinc M, Hosseinaei O, Wang S. Nanocrystalline cellulose (NCC): A renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive. *European Polymer Journal* **2012**, 48, 1829-1837.
- [100] Calleja F J B, Giri L. New aspects of the microstructure of glassy PET/PEN blends as revealed by microhardness, *Journal of Materials Science* **1997**, 32, 1117-1119.
- [101] Tang L, Sheu M S, Chu T, Huang Y H. Anti-inflammatory properties of triblock siloxane copolymer-blended materials. *Biomaterials* **199**9, 20, 1365-1370.
- [102] dos Anjos D S C, Revoredo E C V, Galembeck A. Silicone-polyacrylate chemical compatibilization with organosilanes. *Polymer Engineering and Science* **2010**, 606-612.
- [103] Canto L B, Pessan L A, Resistência à tração, flexão e compressão. In: Técnicas de caracterização de polímeros, S. Canevarollo editor, Artliber Editora, São Paulo, **2003**.
- [104] Hanna A A, Basta A H, El-Saied H, Abadir I F. Thermal properties of cellulose acetate and its complexes with some transition metals. *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 63, 293-296.
- [105] Chatterjee P K, Conrad C M. Thermogravimetric analysis of cellulose. *Journal of Polymer Science: Part A-1: Polymer Chemistry* **1968**, 6, 3217-3233.
- [106] Camino G, Lomakin S M, Lazzari M. Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects. *Polymer* **2001**, 42, 2395-2402.

- [107] Camino G, Lomakin S M, Lageard M. Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 2. The degradation mechanisms. *Polymer* 2002, 43, 2011-2015.
- [108] Lewickn J P, Liggat J J, Patel M. The thermal degradation behavior of polydimethylsiloxane/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94, 1548-1557.
- [109] Silva V P. Compósitos elastoméricos de fibras curtas de sílica/silicona. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- [110] Prado L A S A, Sforça M L, Oliveira A G, Yoshida I V P. European Polymer Journal 2008, 44, 3080-3086.
- [111] Schiavon M A, Sorarú G D, Yoshida I V P J. Synthesis of a polycyclic silazane network and its evolution to silicon carbonitride glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002**, 304, 72-83.
- [112] Radovanovic E, Gozzi M F, Gonc alves M C, Yoshida I V P. Silicon oxycarbide glasses from silicone networks. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, 248, 37-48.
- [113] Stiubianu G, Racles C, Cazacu M. Silicone-modified cellulose. crosslinking of cellulose acetate with poly[dimethyl(methyl-H)siloxane] by Pt-catalyzed dehydrogenative coupling. *Journal of Materials Science* **2010**, 45, 4141-4150.
- [114] Sherman LM, Nanocomposites: A little goes a long way, disponível em: http://www.plasticstechnology.com/articles/199906fa4.html, acesso em 15 de dezembro de 2011.
- [115] Arthanareeswaran G, Thanikaivelan P, Srinivasn K, Mohan D, Rajendran M. Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose

acetate membranes with additive. *European Polymer Journal* **2004**, 40, 2153-2159.

- [116] Idris A, Yet L K. The effect of different molecular weight PEG additives on cellulose acetate asymmetric dialysis membrane performance. *Journal of Membrane Science* **2006**, 280, 920-927.
- [117] Saljoughi E, Mohammadi T. Cellulose acetate (CA)/polyvinylpyrrolidone (PVP) blend asymmetric membranes: preparation, morphology and performance. *Desalination* **2009**, 249, 850-854.
- [118] Saljoughi E, Amirilargani M, Mohammadi T. Effect of PEG additive and coagulation bath temperature on the morphology, permeability and thermal/chemical stability of asymmetric CA membranes. *Desalination* **2010** 262, 72-78.
- [119] Tseng H H, Zhuang G L, Su Y C. The effect of blending ratio on the compatibility, morphology, thermal behavior and pure water permeation of asymmetric CAP/PVDF membranes. *Desalination* **2012**, 284, 269-278.
- [120] Taipina M O, Ferrarezi M M F, Yoshida I V P, Gonçalves M C. Surface modification of cotton nanocrystals with a silane agent. *Cellulose* 2013, 20, 217-226.
- [121] Habibi Y, Dufresne A. Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals. *Biomacromolecules* 2008, 9, 1974-1980.
- [122] Hossain K M Z, Ahmed I, Parsons A J, Scotchford C A, Walker G S, Thielemans W, Rudd C D. Physico-chemical and mechanical properties of nanocompósitos prepared using cellulose nanowhiskers and poly(lactic acid). *Journal Materials Science* **2012**, 47, 2675-2686.

- [124] Spinacé M A S, Lambert C S, Fermoselli K K G, De Paoli M A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. Carbohydrate Polymer **2009**, 77, 47.
- [125] Miranda R, Sosa_Blanco C, Bustos-Martínez D, Vasile C. Pyrolysis of textile wastes I. Kinetics and yields. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **2007**, 80, 489-495.
- [126] Martins M A, Teixeira E M, Corrêa A C, Ferreira M, Mattoso L H C. Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers. *Journal of Materials Science* **2011**, 46, 7858-7864.
- [127] Parikh D V, Thibodeaux D P, Condon B. X-ray crystallinity of bleached and crosslinkend cottons. *Textile Research Journal* **2007**, 77, 612-616.
- [128] Teixeira E M, Corrêa A C, Manzoli A, Leite F L, Oliveira C R, Mattoso L H C. Cellulose nanofibers from White and naturally colored cotton fibers. *Cellulose* **2010**, 17, 595-606.
- [129] Park S, Baker J O, Himmel M. E, Parilla P A, Johson D K. Cellulose crysllinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulose performance. *Biotechnology for Biofuels* **2010**, 3, 1-10.
- [130] Zhang H, Tong M. Influence of hemicelluloses on the structure and properties of Lyocell fibers. *Polymer Engineering and Science* **2007**, 47, 702-706.
- [131] Rao Y Q, Pochan J M. Mechanics of polymer-clay nanocompósites. *Macromolecules* **2007**, 40, 290-296.
- [132] Rueda L, D'Arlas B F, Zhou Q, Berglund L A, Corcuera M A, Mondragon I, Eceiza A. Isocyanate-rich cellulose nanocrystals and their selective insertion in elastomeric polyurethane. Composites Science and Technology. 2011, 71, 1953-1960.

- [133] Peresin M S, Habibi Y, Zoppe J O, Pawlak J J, Rojas O J. Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: manufacture and characterization. *Biomacromolecules* **2010**, 11, 674-681.
- [134] Vallejos M E, Peresin M S, Rojas O J. All-cellulose composite fibers obtained by electrospinning dispersions of cellulose acetate and cellulose nanocrystals. *Journal of Polymer Environment* **2012**, 20, 1075-1083.
- [135] Roy C, Pakdel H, Brouillard D. The role of extractives during vacuum pyrolysis of wood. *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, 41, 337-348.
- [136] Perez M G, Chaala A, Yang J, Roy, C. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Parte I: thermogravimetric analysis. *Fuel* 2001, 80, 1245-1258.
- [137] Samir M A S A, Alloin F, Gorecki W, Sanchez J Y, Dufresne A. Nanocomposite polymer electrolytes based on poly(oxyethylene) and cellulose nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 10845-10852.