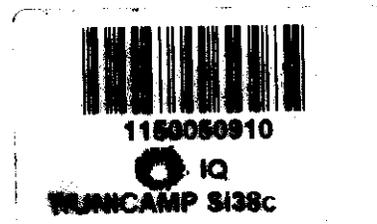




UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

TESE DE DOUTORADO



**“ COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDS DE
ACETATO DE CELULOSE E POLIESTIRENO
COM VINILTRIACETOXISSILANO:
COMPORTAMENTO MORFOLÓGICO E
BIODEGRADAÇÃO ”**

Gislaine Aparecida da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves

**Campinas - SP
- Fev/2002 -**

*“Se você tem algo a escrever, escreva.
Se for bom, ajuda alguém.
Se medíocre, não vai fazer mal a ninguém.
E se for muito ruim,
alguém vai se levantar e fazer melhor”.*

Santo Agostinho

Dedicatória ...

*As pessoas entram em nossa vida
por acaso, mas não é por acaso
que elas permanecem ...
Dedico este trabalho a você, Adão Sabino,
meu esposo, amor, amigo e companheiro.*

*Aos meus pais Eurípedes e Maria que me ensinaram
que quando encontramos o caminho, não podemos
ter medo. Precisamos ter coragem suficiente para
dar passos errados e que as decepções e o desânimo
são ferramentas que Deus utiliza para mostrar a estrada,
para que possamos sempre seguir em frente.*

*Ao meu irmão Lucas, pelo amor,
carinho e incentivo em todos os momentos.*

*E acima de tudo, a DEUS ...
Obrigada por mais esta conquista.*

Agradecimentos ...

À Profa. Dra. *Maria do Carmo Gonçalves* pela orientação, pelas discussões e sugestões, confiança, dedicação, compreensão e amizade, e sobretudo, pelos expressivos ensinamentos que me foram dedicados durante minha passagem por seu grupo de pesquisas.

À Profa. Dra. *Inês Valéria P. Yoshida* pela participação fundamental neste trabalho, pelas constantes discussões e pela amizade.

Ao Prof. Dr. *B. A. Wolf* pela preciosa orientação, discussões e pela amizade durante a minha estadia em seu laboratório na Universidade de Mainz, Alemanha.

À Profa. Dra. *Elisa Esposito* pelo auxílio na etapa dos estudos de biodegradação neste trabalho.

Aos meus pais *Eurípedes e Maria*, meu irmão *Lucas*, meu sogro *Benedito*, minha sogra *Tereza*, minhas sobrinhas *Ana Beatriz e Amanda Letícia*, minhas cunhadas *Eva e Raquel*, minha prima *Ana Paula* e aos meus cunhados *César e Vanderlei*, pela paciência, apoio, cuidado e carinho a mim dedicado durante todos estes anos. As palavras são poucas para expressar o meu amor por todos.

Ao meu afilhado *Guilherme*, por ser uma estrelinha em minha vida.

À minha amiga e comadre *Conceição*, que nas minhas horas de angústia sempre me disse: "Gi, no final tudo dá certo. Se ainda não deu, é porque ainda não chegou ao final". Muito obrigada, de coração.

Ao meu amigo e compadre *Jair*, pelo incentivo e pela alegria irradiada durante o decorrer desta jornada.

Aos amigos ribeirão-pretanos *Léia, Doca, Nina e Tico, João Preto, Rita e Toninho, Rose, Derine e Sônia, Pérsia e Vilson*, pelas poucas, mas ótimas horas de convivência e acima de tudo, pela amizade que ainda nos une.

Aos amigos e colegas de grupo dos laboratórios da Carminha, Valéria e Bel, *Denise, Rita Zoppi, Maurício Sforça (Mau), Jair, Edmir (Cobaia), Ricardo, Adair, Viviane, Mônica, Paula, Leonardo, Eduardo (Radô), Márcia, Graziela, Almir, Humberto, Luís Prado, Silvana, Cristiana, Macê, Lucila, Sílvia, Cristina, Roseli, Simone, Cristiane, Nádia, Sandra, Marco, Fernando e Maurício*, pelas discussões em reunião, pelas sugestões, pela convivência e descontração, pelos assuntos aleatórios, etc... etc...Valeu turma !!

Às amigas *Luciana, Harumi, Renata (Atá), Aline, Denise e Valéria*, pelo companheirismo e pela amizade sincera.

Aos meus velhos e novos amigos, *Elza e João Sampaio, Victor, João Oiano, Adriana e Mauro, Ronaldo Pilli e Paula, Fernando e Gisele, Ângelo e Luzia, Valéria e Maurício, Conceição e José, Denise Curi, Patrícia, Gustavo e Gabriela, Nilton, Rinaldo, Leonardo e Gisa, Gelson, Paulo e Val, Cláudio, Luís Antônio, Laverde e André*, pelo convívio e amizade.

Aos amigos da Alemanha, *Emília e Axel, Sylvie, John, Ines, Andi, Verena e Petra* por toda ajuda dedicada quando estive na Alemanha. Vielen Dank !

Ao *Eduardo Radovanovick* pelo auxílio imprescindível na obtenção das micrografias eletrônicas de varredura com fonte de emissão de campo e micrografias de força atômica, pela paciência e amizade.

À *Viviane*, minha aluna exemplar, pelo precioso auxílio neste trabalho.

À *Lúcia*, pela amizade, predisposição e pelas muitas análises de microscopia eletrônica de varredura.

À *Diva, Graziela e Almir*, pela competência e presteza que sempre nos dedicaram nesses anos no laboratório.

A todos os funcionários do Instituto de Química, particularmente, *Fontana, Renata (DSC), Denise (ex-CPG), Bel e André (CPG), Celi, Sônia (GPC), Iara (in memorian), Paula, Nelson, Toninho e Rose (BIQ), Iveraldo e Eliana (desenho)*, pela atenção e pelos serviços caprichosos.

Aos gerentes da 3M do Brasil, *Ranjit Thakur, Marcelo Gandur, Antônio Espeleta, Ubirajara Araújo, Marcelo Tambascia, Osny Camargo e Laureano Silva*, pela amizade, confiança e pela concessão de um período para que eu pudesse me dedicar a este trabalho.

Aos meus amigos da 3M, *João Talamoni, Gandur, Dirceu, Simone e Nilson, Celinha (fôfô), Miguel (Mig-Mig), Veruska, Rafael, Elaine, João Santana, Zeca, Joe, Ciça, Ana Cláudia, Valter, Camila, Jener, Guacira, Anderson, Milton Mitsuo, Lu Sato, Nelson, Néinton, Dioceli, Nakahira, Marcos Nery, Zé Humberto, Lazinho, João Bosco, Savi, Paulinho, Aparício, Roberto, Dilermando, Valmir e Carlão*, pelo convívio, por acreditarem em minha capacidade de trabalho e por incentivarem a obtenção deste título.

Aos órgãos Capes e Fapesp, pela bolsa e auxílio financeiro concedido.

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

Finalmente, ao meu querido esposo *Adão Sabino*, por todos os nossos anos de convívio, por me completar e me fazer sentir o valor das mãos dadas, do carinho no olhar e da ânsia de estarmos sempre juntos. Esta tese também é sua.

RESUMO

“Compatibilização de Blendas de Acetato de Celulose e Poliestireno com Viniltriacetoxissilano: Comportamento Morfológico e Biodegradação”

Autora: Gislaine Aparecida da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves

Palavras-chave: Acetato de celulose; morfologia; biodegradação.

O tema central deste trabalho foi o estudo da compatibilização de blendas de acetato de celulose (CA) e poliestireno (PS) com um composto organossilano.

Inicialmente, o trabalho envolveu a preparação de blendas de CA e PS sem a adição de viniltriacetoxissilano (VTAS). Nesta etapa observou-se que as blendas de CA/PS apresentaram imiscibilidade e conseqüentemente, uma morfologia de duas fases. Através do estudo do comportamento termodinâmico das blendas de CA/PS em solução foi determinado o diagrama de fases para o sistema ternário CA/PS/THF onde se verificou uma faixa de miscibilidade extremamente pequena para o sistema. A remoção do solvente das misturas ternárias resultou em morfologias distintas e dependentes do caminho seguido durante o processo de evaporação do solvente. Morfologia de fases dispersas resultantes do processo de nucleação e crescimento foi obtida quando as soluções ternárias foram levadas à região instável através da passagem pela região meta-estável do diagrama de fases. Já a morfologia do tipo co-contínua, característica de separação de fases via mecanismo de decomposição spinodal, foi obtida quando a solução ternária atingiu a região instável diretamente. Além disso, verificou-se a ocorrência de separação de fases secundária no interior das fases contínuas e interconectadas.

Com base nos resultados morfológicos obtidos através do estudo do sistema ternário CA/PS/THF, foi proposta uma alternativa de compatibilização entre o CA e o PS, através da incorporação de viniltriacetoxissilano (VTAS) à cadeia de CA e posterior polimerização do estireno na cadeia de CA modificado. Através das análises morfológicas foi possível verificar a redução no tamanho dos domínios das fases dispersas nas blendas de CA/VTAS/PS, evidenciando a compatibilização entre os polímeros CA e PS. As blendas de CA e PS compatibilizadas com VTAS apresentaram um melhor desempenho dinâmico-mecânico do que aquele apresentado para as blendas sem adição de VTAS, consequência de um reforço na matriz promovido pelo organossilano.

Um outro aspecto considerado neste trabalho diz respeito à biodegradação dos polímeros. Os ensaios biológicos realizados com fungos da espécie *trichoderma Harzianum* foram avaliados através das microscopias de força atômica e eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo. As alterações morfológicas dos filmes permitiram avaliar o crescimento e fixação das hifas dos fungos, em filmes densos e porosos, após o período de 1 ano de incubação. O processo de fixação das hifas indicou que o fungo não utiliza a superfície dos filmes apenas como suporte, mas também como fonte de carbono para o seu crescimento. Após o período de 1 ano de incubação, os filmes fragilizados pela atuação do fungo apresentaram uma forte alteração das propriedades dinâmico-mecânicas evidenciada pela redução drástica no módulo de armazenamento (E') das blendas avaliadas. Todas estas considerações forneceram evidências diretas da ocorrência de biodegradação do acetato de celulose, bem como de blendas compatibilizadas.

ABSTRACT

“Compatibilization of Blends of Cellulose Acetate and Polystyrene with Vinyl triacetoxysilane: Morphological Behaviour and Biodegradation”

Author: *Gislaine Aparecida da Silva*

Advisor: *Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves*

Keywords: Cellulose acetate; morphology; biodegradation.

The main purpose of this work was to study the compatibilization of cellulose acetate (CA) and polystyrene (PS) blends by using an organosilane compound.

Initially, the work involved the preparation of blends of CA and PS without organosilicon addition. In this part, it was observed that the CA/PS blends were immiscible and presented a two-phase morphology. The study of the thermodynamic behaviour of the CA/PS blends in solution allowed the determination of the phase diagram for the CA/PS/THF ternary system. A small miscibility gap due to the pronounced incompatibility between CA and PS was verified. The removal of the solvent from the ternary mixtures yielded films of different morphologies depending on the particular path followed during the evaporation process of the solvent. Dispersed phase morphology was obtained from the nucleation and growth process when the ternary solutions reached the unstable region through the metastable region of the phase diagram. The co-continuous structures, typical for spinodal decomposition, were obtained when the ternary solution entered the two-phase regime in the vicinity of the critical point. Moreover, a secondary phase separation was observed inside the continuous and interconnected phases.

Based on the morphological study of the CA/PS/THF ternary system the compatibilization between CA and PS using vinyl triacetoxysilane (VTAS) as a coupling agent was proposed. The resulted morphologies of the CA/VTAS/PS blends showed a size reduction of the dispersed phase indicating the compatibilization between the polymers. These blends also showed an improvement in the dynamical-mechanical behaviour compared with the CA/PS blends due to the matrix reinforcement promoted by the VTAS.

The biodegradation of the system was also evaluated. The biological tests were performed by using *Trichoderma harzianum* specie fungi. The morphology was investigated by atomic force and field emission scanning electron microscopies. The morphological changes allowed evaluating the growth and the fixture of the fungi hyphae on the dense and porous films after 1 year of incubation. The fixture process indicated that the fungi used the surface of the sample not only as a support, but also as a carbon resource for their growth. After 1 year of incubation, the films became fragile what affected their dynamical-mechanical behaviour. This was showed by a drastic reduction on the storage modulus (E') of the biodegradable polymers. These results suggested the occurrence of the biodegradation of the CA and of the compatibilized polymer blends.

CURRICULUM VITAE

Gislaine Aparecida da Silva

Brasileira

Rua: Pedro Vieira da Silva, 64 ap. 31

RG: 19975947-9

Tel: (0xx-19) 32084102

13080-570 Campinas S.P.

Formação Acadêmica

Mestrado:

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar):

1994 - 1996: Mestre em Química na área de Físico-Química de Polímeros com a tese: "Correlação entre Morfologia e Propriedades de Transporte de Diclorometano em Filmes de Poli(éterimida) (PEI)".

Curso superior

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar):

1989 - 1993: Bacharel em Química com atribuições tecnológicas.

Experiência de trabalho

3M do Brasil Ltda. – Sumaré – S.P.

Cargo: Química de laboratório.

Início em Março de 2000

Trabalhos Publicados em Periódicos Internacionais

1. FELICIO, R. C.; SILVA, G. A.; CERIDORIO, L. F. AND DOCKAL, E. R. – "Tetradentate Schiff Base Copper(II) Complexes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **29**(2), 171-192 (1999).
2. SILVA, G. A. and RUVOLO-FILHO, A. - "Transport of Dichloromethane in Poly(ether imide) Films. Effect of the Solvent Activity and Temperature", *J. Macromol. Sci. - Phys.*, **B37** (3), 349-363 (1998).

Trabalhos Apresentados em Congressos Internacionais

1. "Phase Diagram and Morphology of Ternary Systems Consisting of Incompatible Polymers in a Common Solvent" – *VII Simposio Latinoamericano de Polímeros (SLAP), VI Congresso Iberoamericano de Polímeros (CIP) e I Simposio de La Sociedad de Quitina y Quitosana (SOLAQ)*, Havana, Cuba, 2000.
2. "Biodegradation and Morphological studies of cellulose acetate / polystyrene blends" – *V Congresso Interamericano de Microscopia Eletrônica* – Isla de Margarita, Venezuela, 1999.
3. "Blends of modified cellulose acetate and polystyrene" – *VI Simpósio Latino Americano de Polímeros; IV Congresso Iberoamericano de Polímeros; IV Simpósio Chileno de Química e Físico-química de Polímeros* – Viña Del Mar, Chile, 1998.

Trabalhos Apresentados em Congressos Nacionais

1. "Blendas de acetato de celulose e poliestireno modificadas com viniltriacetoxissilano: comportamento morfológico" – *4º Congresso Brasileiro de Polímeros - 4º CBPol* - Salvador, 1997.
2. "Um Estudo Espectroscópico de Complexos de Vanadilo e Cobre (II) com Bases de Schiff" – *17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Caxambu, 1994.
3. "Efeito do Plastificante em Elastômeros no Transporte de Oxigênio. Parte I: Borracha Clorada" – *I Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de São Carlos*, São Carlos, 1993.
4. "Efeito do Grau de Polidispersidade em Algumas Características Físicas de Elastômeros. Parte I: Borracha Clorada" – *Associação Brasileira de Corrosão*, Rio de Janeiro, 1993.
5. "Síntese e Caracterização de Complexos de Cobre (II) com Bases de Schiff. Parte I" – *15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Caxambu, 1992.
6. "Síntese e Caracterização de Complexos de Cobre (II) com Bases de Schiff" – *I Jornada de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo*, São Carlos, 1991.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 – TERMODINÂMICA DE SOLUÇÕES	1
1.1.1 – <i>Equilíbrio de fases de soluções poliméricas</i>	1
1.1.2 – <i>Teoria de Flory-Huggins</i>	4
1.1.3 – <i>Curvas binodal e spinodal, linhas de amarração e ponto crítico</i>	6
1.1.3 – <i>Cálculos teóricos para a determinação da curva spinodal, linhas de amarração e ponto crítico</i>	9
1.2 – BLENDAS POLIMÉRICAS	11
1.2.1 – <i>Aspectos gerais</i>	11
1.2.2 – <i>Termodinâmica</i>	11
1.2.3 – <i>Métodos de obtenção de blendas poliméricas</i>	12
1.2.4 – <i>Morfologia de blendas poliméricas</i>	14
1.2.5 – <i>Aplicações gerais de blendas poliméricas</i>	16
1.3 – ACETATO DE CELULOSE (CA)	18
1.3.1 – <i>Aspectos históricos e estrutura</i>	18
1.3.2 – <i>Propriedades e aplicações do CA</i>	19
1.3.3 – <i>Blendas com CA</i>	21
1.4 – POLIESTIRENO (PS)	23
1.4.1 – <i>Aspectos históricos e estrutura</i>	23
1.4.2 – <i>Propriedades e aplicações do PS</i>	24
1.4.3 – <i>Blendas com PS</i>	26
1.5 – BLENDAS DE ACETATO DE CELULOSE (CA) E POLIESTIRENO (PS)	28
1.6 – COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS	30

1.6.1 – Silanos como agentes de compatibilização	31
1.7 – BIODEGRADAÇÃO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS	34
2. OBJETIVO	39
3. ETAPAS DO TRABALHO	41
4. PARTE EXPERIMENTAL	43
4.1 – ACETATO DE CELULOSE E POLIESTIRENO	43
4.1.1 – Materiais	43
4.1.2 – Caracterização química do acetato de celulose: determinação do grau de substituição (DS) ¹⁸	43
4.1.3 – Blendas de CA e PS	46
4.2 – DETERMINAÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA TERNÁRIO CA/PS/THF	46
4.2.1 – Determinação do ponto de névoa	46
4.2.2 – Determinação do ponto crítico	47
4.2.3 – Determinação das linhas de amarração	47
4.3 – AVALIAÇÃO QUIMIOMÉTRICA: PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS	48
4.4. – MODIFICAÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE	49
4.5 – POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO	52
4.6 – FORMAÇÃO DOS FILMES DENSOS E POROSOS	53
4.6.1 – Filmes densos	53
4.6.2 – Filmes porosos	53
4.7 – TÉCNICAS DE ANÁLISE	54
4.7.1 – Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	54
4.7.2 – Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si (RMN ²⁹ Si)	54
4.7.3 – Ângulo de contato	55
4.7.4 – Análise termogravimétrica (TGA)	55
4.7.5 – Análise dinâmico-mecânica (DMA)	55

4.7.6 – Microscopia óptica (OM).....	56
4.7.7 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	56
4.7.8 – Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e imagem espectroscópica de elétrons (ESI). 57	
4.7.9 – Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM).....	59
4.7.10 – Microscopia de força atômica (AFM).....	59
4.8 - ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO.....	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
5.1 – BLENAS DE CA E PS.....	63
5.1.1 – Diagrama de fases para o sistema ternário CA/PS/THF.....	63
5.1.1.1 – Cálculos experimentais para a determinação dos pontos de névoa, ponto crítico e linhas de amarração para o sistema ternário CA/PS/THF.....	63
5.1.1.2 – Cálculos teóricos para a determinação da curva spinodal, ponto crítico e linhas de amarração para o sistema ternário CA/PS/THF.....	67
5.1.1.3 – Correlação do diagrama de fases com a morfologia da blenda de CA/PS.....	69
5.2 – BLENAS DE CA MODIFICADO COM VTAS	76
5.2.1 – Modificação do CA	76
5.2.1.1 – Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	78
5.2.1.2 – Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si.....	79
5.2.1.3 – Ângulo de contato	81
5.2.1.4 – Polimerização de estireno	83
5.2.2 – Formação dos filmes	85
5.2.3 – Análise termogravimétrica (TGA).....	86
5.2.4 – Morfologia: Análises de SEM, TEM e ESI	88
5.2.5 – Análise dinâmico-mecânica (DMA)	95
5.3 – ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO.....	105
5.3.1 – Filmes densos	106
5.3.2 – Filmes porosos.....	109

5.3.3 – Avaliação das propriedades mecânicas através de ensaios dinâmico-mecânicos (DMA) após a biodegradação	112
5.3.4 – Avaliação morfológica através de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM).....	116
5.3.5 – Avaliação morfológica através de microscopia de força atômica (AFM).....	125
6. CONCLUSÕES.....	135
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	139
8. ANEXO	141
8.1 – EQUAÇÕES UTILIZADAS NOS CÁLCULOS TEÓRICOS PARA A DETERMINAÇÃO DA CURVA SPINODAL, LINHAS DE AMARRAÇÃO E PONTO CRÍTICO ^{7,8}	141
8.1.1 – Curva spinodal	141
8.1.2 – Linhas de Amarração.....	142
8.1.3 – Ponto crítico	143
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1: Determinação de DS.....</i>	45
<i>Tabela 2: Composições utilizadas para a preparação das blendas.....</i>	49
<i>Tabela 3: Determinação do índice de iodo.....</i>	52
<i>Tabela 4: Frações em massa nos pontos de névoa para o sistema ternário CA/PS/THF a 25°C.....</i>	64
<i>Tabela 5: Linhas de amarração para o sistema CA/PS/THF a 25°C calculadas via GPC.....</i>	66
<i>Tabela 6: Propriedades físico-químicas e parâmetros de interação para o sistema ternário CA/PS/THF a 25°C.....</i>	68
<i>Tabela 7: Frações em massa escolhidas para a avaliação da morfologia de separação de fases.....</i>	70
<i>Tabela 8: Valores de ângulo de contato para filmes de CA puro e CAVTAS.....</i>	82

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1: Diagrama de fases para misturas: (a) variação da energia livre de Gibbs em função da composição para várias temperaturas; (b) digrama UCST (Upper Critical Solution Temperature) e (c) diagrama LCST (Low Critical Solution Temperature)..... 3
- Figura 2: Diagrama de fases para um sistema binário..... 7
- Figura 3: Diagrama de fases para um sistema ternário demonstrando as curvas binodal e spinodal e o ponto crítico..... 8
- Figura 4: Diagrama de fases para um sistema ternário demonstrando a dependência do ponto crítico com as linhas de amarração..... 9
- Figura 5 : Representação da estrutura do Acetato de Celulose..... 19
- Figura 6: Representação da estrutura do Poliestireno..... 24
- Figura 7: Representação esquemática do processo de inversão de fases para preparação de filme poroso..... 54
- Figura 8: Diagrama de fases para o sistema ternário CA/PS/THF a 25°C. (■) Pontos de névoa; (●) ponto crítico e (▲) linhas de amarração 1, 2, 3, 4 e 5..... 63
- Figura 9: Razão volumétrica entre as fases coexistentes do sistema ternário CA/PS/THF a 25°C em função da fração em massa de: (a) CA e (b) PS. As linhas pontilhadas indicam as frações críticas em massa de CA e PS..... 65
- Figura 10: Diagrama de fases calculado para o sistema ternário CA/PS/THF a 25°C. Dados experimentais: (■) curva de ponto de névoa e (▲) ponto crítico. Dados teóricos: (—) curva binodal; (---) curva spinodal; (●) ponto crítico e (...) linhas de amarração..... 69
- Figura 11: Diagrama de fases do sistema ternário CA/PS/THF, microscopias ópticas e eletrônicas de varredura com fonte de emissão de campo para sistemas binários CA/PS. (■) Curva de ponto de névoa; (▲) ponto crítico experimental; (●) ponto crítico teórico; (—) curva binodal teórica e (---) curva spinodal teórica. As setas indicam os caminhos percorridos para a formação da blenda binária partindo-se das composições 1, 2 e 3. As morfologias resultantes estão indicadas pelas micrografias. Barras de escala: 10µm..... 71
- Figura 12: Diagrama de fases do sistema ternário CA/PS/THF e microscopias ópticas para as blendas de CA/PS. Concentração total de polímeros de 2,5% em massa: (a) 30/70; (b) 50/50 e (c) 70/30. Concentração total de polímeros de 5% em massa: (d) 30/70; (e) 50/50 e (f) 70/30. (■) Curva de ponto de névoa; (▲) ponto crítico experimental; (●) ponto crítico teórico; (—) curva binodal teórica e (---) curva spinodal teórica. As setas

indicam os caminhos percorridos para a formação da blenda binária partindo-se das composições (a), (b), (c), (d), (e) e (f). Barras de escala: $10\mu\text{m}$ 73

Figura 13: Micrografias eletrônicas de varredura para as blendas de CA/PS: (a) 30/70; (b) 50/50 e (c) 70/30. Composições na concentração de 5% em massa. Barras de escala: $50\mu\text{m}$ 75

Figura 14: Proposta para a modificação do acetato de celulose com viniltriacetoxissilano..... 77

Figura 15: Espectros de FTIR das amostras: (a) CA puro e (b) após 4h de reação com 17% em massa de VTAS..... 78

Figura 16: Espectro de RMN MAS ^{29}Si para o CA modificado com VTAS..... 80

Figura 17: Modelo proposto para a estrutura do CA/VTAS..... 81

Figura 18: Ângulo de contato - formação de uma gota de água em: (a) superfície de CA puro e (b) superfície de CA modificado com VTAS..... 83

Figura 19: Polimerização do monômero de estireno..... 84

Figura 20: Filmes obtidos após secagem do solvente..... 85

Figura 21: Curvas termogravimétricas para o acetato de celulose e poliestireno puros e CA/VTAS/PS em duas composições diferentes..... 86

Figura 22: Morfologias observadas a partir de SEM para CA/VTAS/PS nas composições: (a) 81/6/13; (b) 70/17/13; (c) 33/6/61 e (d) 22/17/61, com 0,01% de POB. Barras de escala: $10\mu\text{m}$ 89

Figura 23: Morfologias observadas a partir de SEM para CA/VTAS/PS nas composições: (a) 81/6/13; (b) 70/17/13; (c) 33/6/61 e (d) 22/17/61, com 0,1% de POB. Barras de escala: $10\mu\text{m}$ 91

Figura 24: Representação geométrica das diferentes morfologias obtidas a partir de filmes finos de CA/VTAS/PS. Os níveis mínimo e máximo dados em porcentagem em massa estão indicados para as seguintes variáveis: poliestireno (PS); peróxido de benzoíla (POB) e viniltriacetoxissilano (VTAS). Os números indicados nas micrografias correspondem aos números das blendas na Tabela 2. Barras de escala: (---) $0,5\mu\text{m}$ e (—) $1,0\mu\text{m}$ 93

Figura 25: Microscopia eletrônica de transmissão da blenda CA/VTAS/PS na composição 22/6/61, com 0,1% de POB: (a) imagem de campo claro e (b) imagem de mapeamento de silício. As micrografias apresentam a mesma escala..... 94

Figura 26: Comportamento dinâmico-mecânico para o PS puro. 96

Figura 27: Comportamento dinâmico-mecânico para o CA puro. 96

Figura 28: Comportamento dinâmico-mecânico para a blenda CA/PS na composição 30/70....	98
Figura 29: Comportamento dinâmico-mecânico para a blenda CA/PS na composição 50/50....	99
Figura 30: Comportamento dinâmico-mecânico para a blenda CA/PS na composição 70/30....	99
Figura 31: Comportamento dinâmico-mecânico para CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 com 0,1% de POB	101
Figura 32: Comportamento dinâmico-mecânico para CA/VTAS/PS na composição 22/17/61 com 0,1% de POB.....	103
Figura 33: Comportamento dinâmico-mecânico para CA/VTAS/PS na composição 81/6/13 com 0,01% de POB.....	104
Figura 34: Filmes densos de CA e PS puros e CA/VTAS/PS em diferentes composições, submetidos ao meio de cultura com 30 dias sem inoculação dos fungos.	107
Figura 35: Teste de biodegradação para os filmes densos de CA e PS puros e CA/VTAS/PS em diferentes composições, 30 dias após contato com o fungo <i>T. harzianum</i>.....	108
Figura 36: Teste de biodegradação para os filmes densos de CA e PS puros e CA/VTAS/PS em diferentes composições, 1 ano após contato com o fungo <i>T. harzianum</i>.	108
Figura 37: Filmes porosos de CA e PS puros e CA/VTAS/PS em diferentes composições submetidos ao meio de cultura sem a inoculação dos fungos.....	110
Figura 38: Teste de biodegradação para os filmes porosos de CA e PS puros e CA/VTAS/PS em diferentes composições, 30 dias após contato com o fungo <i>T. harzianum</i>.....	110
Figura 39: Teste de biodegradação para os filmes porosos de CA e PS puros e CA/VTAS/PS em diferentes composições, 1 ano após contato com o fungo <i>T. harzianum</i>.....	111
Figura 40: Comportamento dinâmico-mecânico de filmes densos de CA puro após o contato com o fungo <i>T. harzianum</i>	113
Figura 41: Comportamento dinâmico-mecânico de filmes densos de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13, após o contato com o fungo <i>T. harzianum</i>	114
Figura 42: Micrografias de FESEM de fraturas de filme denso de CA puro: (a) antes do contato com o fungo <i>T. harzianum</i> e (b) 30 dias após contato com o fungo. Barras de escala: 1 μm.....	117
Figura 43: Micrografias de FESEM de superfície de filme denso de CA puro 30 dias após contato com o fungo <i>T. harzianum</i>. Barras de escala: 10 μm.	118

- Figura 44: Micrografias de FESEM de fraturas de filme denso de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13: (a) antes do contato com o fungo *T. harzianum* e (b) 30 dias após contato com o fungo. Barras de escala: 1 μ m. 119**
- Figura 45: Micrografias de FESEM de fraturas de filme denso de CA puro 1 ano após contato com o fungo *T. harzianum*: (a) interior do filme e (b) superfície e interior do filme. Barras de escala: 10 μ m. 119**
- Figura 46: Micrografias de FESEM de fraturas de filme denso de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 após 1 ano de incubação com o fungo *T. harzianum*: (a) interior do filme e (b) ampliação da região em destaque. Barras de escala: 10 μ m 120**
- Figura 47: Micrografias de FESEM de fraturas de filme poroso de CA puro: (a) antes do contato com o fungo *T. harzianum* e (b) 30 dias após contato com o fungo. Barras de escala: 10 μ m. 122**
- Figura 48: Micrografias de FESEM de fraturas de filme poroso de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13: (a) antes do contato com o fungo *T. harzianum*, (b), (c) e (d) 30 dias após contato com o fungo. Barras de escala: 10 μ m para (a) e (b) e 1 μ m para (c) e (d). 123**
- Figura 49: Micrografias de FESEM de fraturas de filme poroso de PS puro: (a) antes do contato com o fungo *T. harzianum* e (b) 30 dias após contato com o fungo. Barras de escala: 10 μ m. 124**
- Figura 50: Micrografias de FESEM para fratura de filmes porosos 1 ano após contato com o fungo *T. harzianum*: (a) CA puro e (b) CA/VTAS/PS na composição 70/17/13. Barras de escala: 10 μ m. 125**
- Figura 51: Micrografia de AFM para o filme denso de CA puro antes do contato com o fungo *T. harzianum*. 126**
- Figura 52: Micrografia de AFM da superfície do filme denso de CA puro 30 dias após contato com o fungo *T. harzianum*. 127**
- Figura 53: Micrografia de AFM da superfície do filme denso de CA puro 1 ano após contato com o fungo *T. harzianum*. 128**
- Figura 54: Micrografia de AFM da superfície do filme denso de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 antes do contato com o fungo *T. harzianum*. 128**
- Figura 55: Micrografia de AFM da superfície do filme denso de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 30 dias após contato com o fungo *T. harzianum*. 129**
- Figura 56: Micrografia de AFM da superfície do filme poroso de CA puro antes do contato com o fungo *T. harzianum*. 130**
- Figura 57: Micrografia de AFM da superfície do filme poroso de CA puro 30 dias após contato com o fungo *T. harzianum*. 130**

- Figura 58: Micrografia de AFM da superfície do filme poroso de CA puro 1 ano após contato com o fungo *T. harzianum*. 131**
- Figura 59: Micrografia de AFM da superfície do filme poroso de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 antes do contato com o fungo *T. harzianum*..... 132**
- Figura 60: Micrografia de AFM da superfície do filme poroso de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 30 dias após contato com o fungo *T. harzianum*. 132**
- Figura 61: Micrografia de AFM da superfície do filme poroso de PS puro 1 ano após contato com o fungo *T. harzianum*. 133**

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- A₂**: Coeficiente de virial.
- ABS**: Estireno-butadieno-acrilonitrila.
- AFM**: Microscopia de força atômica.
- AP**: Acrilato de metil propano.
- aPS**: Poliestireno atático.
- CA**: Acetato de Celulose.
- CAB**: Acetato butirato de celulose.
- CTA**: Triacetato de celulose.
- DMA**: Análise dinâmico-mecânica.
- DS**: Grau de substituição.
- E'**: Módulo de Armazenamento.
- ESI**: Imagem espectroscópica de elétrons
- f_{CA}**: Fator de correção para o cálculo da massa de acetato de celulose.
- FESEM**: Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo.
- f_{PS}**: Fator de correção para o cálculo da massa de poliestireno.
- FTIR**: Espectroscopia na região do infravermelho.
- GPC**: Cromatografia de permeação em gel.
- GPTMS**: Glicidoxipropiltrimetoxissilano.
- HIPS**: Poliestireno de alto impacto.
- HPLC**: Cromatografia de alta eficiência.
- IPN's**: Redes Poliméricas Interpenetrantes.
- iPP**: Polipropileno isotático.
- IR**: Índice de refração.
- K**: Número de componentes.
- LCST**: Low critical solution temperature.
- MA**: Monômero de acrilato de metila.

NCO: Isocianato.

NG: Nucleação e crescimento.

n_i : Número de moles do componente i .

NR: Borracha natural.

OM: Microscopia óptica.

P: Pressão.

PAA: Poli (ácido acrílico).

PAN: Poliacrilonitrila.

Par: Poliarilato.

PCL: Policaprolactona.

PDMS: Poli (dimetil siloxano).

PLLA: Poli (L-ácido láctico).

PMMA: Poli (metacrilato de metila).

POB: Peróxido de benzoíla.

POH: Propanol.

POPZ: Poliorganofosfazano.

PP: Polipropileno.

PS: Poliestireno.

PTMO: Poli (óxido tetra metileno).

PU: Poliuretano

PVAL: Poli (álcool vinílico).

PVC: Poli (cloreto de vinila).

R: Constante dos gases.

RMN: Ressonância magnética nuclear.

SAN: Poli (estireno-co-acrilonitrila).

SBS: Estireno-butadieno-estireno.

SD: Decomposição spinodal.

SEM: Microscopia eletrônica de varredura.

T: Temperatura.

$\tan \delta$: Tangente de delta.

- T_c: Temperatura de cristalização.
- TEM: Microscopia eletrônica de transmissão.
- TEOS: Tetraetoxissilano.
- T_g: Transição vítrea.
- TGA: análise termogravimétrica.
- THF: Tetrahidrofurano.
- T_m: Temperatura de fusão.
- UCST: Upper critical solution temperature.
- UV: Ultravioleta.
- V': Volume da fase sol.
- V^{''}: Volume da fase gel.
- VTAS: Viniltriacetoxissilano.
- w_{CA}: Fração em massa de acetato de celulose.
- w_{PS}: Fração em massa de poliestireno.
- w_{THF}: Fração em massa de tetrahidrofurano.
- x: Fração molar dos componentes.
- XPS: Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X.
- ΔG^{hip} : Energia livre de Gibbs hipotética.
- ΔG_M : Energia livre de Gibbs de mistura.
- ΔH_M : Entalpia de mistura.
- ΔS_M : Entropia de mistura.
- χ : Parâmetro de interação de Flory-Huggins.
- ϕ : Fração volumétrica dos componentes.
- μ_i : Potencial químico do componente i.

1. INTRODUÇÃO

1.1 – Termodinâmica de Soluções

1.1.1 – Equilíbrio de fases de soluções poliméricas

A termodinâmica é considerada a chave para a compreensão do comportamento e propriedades dos polímeros. Uma solução polimérica termodinamicamente estável é caracterizada por:

$$\Delta G_M < 0 \quad (1)$$

Além disso, a estabilidade de uma solução deve ser verificada a partir da análise da segunda derivada da energia livre em relação à composição, com temperatura e pressão fixas. Para que a existência de uma só fase seja a condição mais estável, tem-se que:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

onde ϕ_2 corresponde à fração volumétrica do polímero.

Se a condição de instabilidade termodinâmica ocorrer, observa-se o seguinte comportamento na derivada segunda da energia livre de Gibbs:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (3)$$

Quando a separação de fases ocorre, a condição termodinâmica de equilíbrio é dada pela equação que se segue:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, \dots \quad \text{para todo } i \quad (4)$$

onde μ_i é o potencial químico do componente i nas fases α , β , etc.

O potencial químico pode ser calculado pela equação:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \mu_i \quad (5)$$

onde n_i é o número de moles do componente i . Portanto, μ_i pode ser obtido a partir da tangente da curva de ΔG_M em função número de moles¹.

A Figura 1 mostra a variação da energia livre de Gibbs em função da composição e da temperatura para um sistema binário, bem como os diferentes diagramas de fases correspondentes.

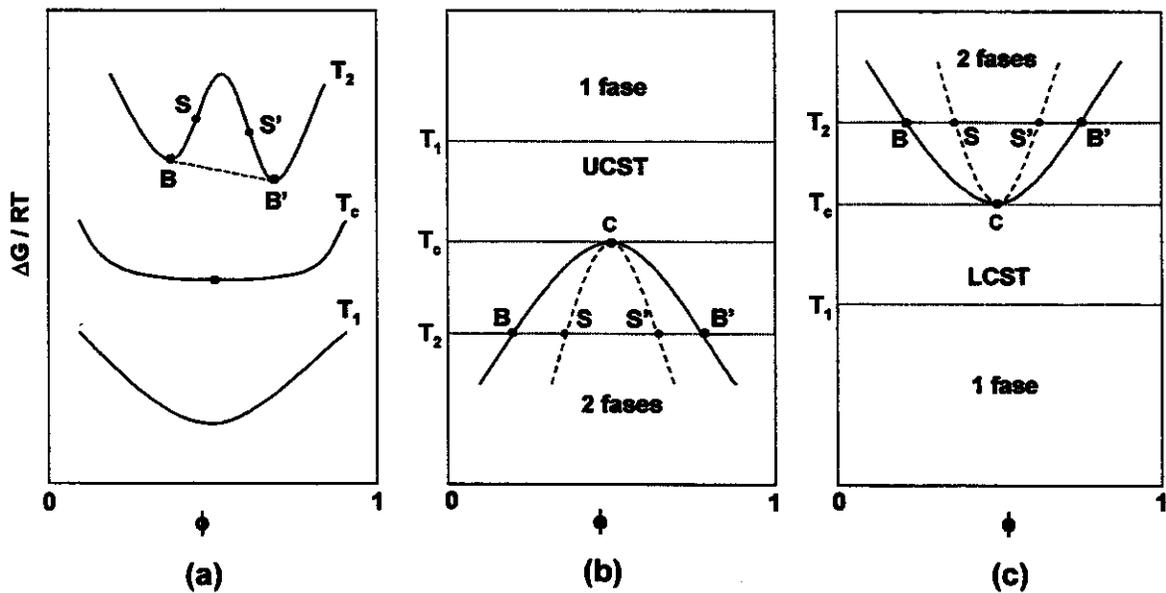


Figura 1: Diagrama de fases para misturas: (a) variação da energia livre de Gibbs em função da composição para várias temperaturas; (b) digrama UCST (Upper Critical Solution Temperature) e (c) diagrama LCST (Low Critical Solution Temperature).

A Figura 1(a) mostra a dependência da energia livre de mistura com a concentração em três temperaturas distintas. Na temperatura T_1 , a condição mostrada pela equação 2 é satisfeita, ou seja, o ΔG_M é negativo e a sua derivada segunda é positiva. O sistema é miscível nesta temperatura, apresentando uma única fase para todas as composições. Neste caso, a tangente à curva da energia livre pode ser traçada em qualquer ponto e representa o potencial químico naquela composição. Já na temperatura T_2 , a condição imposta pela equação 2 não é satisfeita para todas as composições e as misturas localizadas entre os pontos B e B' separam-se em duas fases coexistentes. Neste caso, a solução inicialmente homogênea apresenta energia livre de mistura (ΔG_M) maior do que aquela apresentada pelo sistema contendo duas fases em equilíbrio. A curva de energia livre apresenta duas composições com o mesmo potencial químico (pontos B e B'), indicando a existência de duas fases em equilíbrio termodinâmico. A curva para a temperatura intermediária T_c representa a

temperatura crítica na qual os pontos de mesma tangente e os pontos de inflexão são coincidentes.

Na Figura 1(b), $T_1 > T_2$ e T_c é considerada “upper critical solution temperature” (UCST) e, neste caso, a separação de fases ocorre com a diminuição da temperatura. Um exemplo deste comportamento é observado para a blenda formada por poliestireno e poliisopreno. Na Figura 1(c), $T_2 > T_1$ e T_c é considerada “lower critical solution temperature” (LCST). Sistemas que apresentam diagramas do tipo LCST separam fases com o aumento da temperatura. Um exemplo deste sistema é verificado para a blenda formada por SAN [poli(estireno-co-acrilonitrila)] e PMMA [poli(metacrilato de metila)]².

Nas Figuras 1(b) e 1(c), a curva que contém os pontos B e B' e que separa a região de uma fase da região de duas fases é denominada de curva binodal. Os pontos S e S' correspondem aos pontos de inflexão da curva de energia livre para T_2 em função de ϕ . Determinando-se estes pontos a várias temperaturas obtém-se a curva spinodal. O ponto crítico resulta no ponto de intersecção entre as curvas binodal e spinodal. A curva binodal define o comportamento de equilíbrio das fases enquanto que a curva spinodal diz respeito aos mecanismos e cinética do processo de separação de fases.

Comportamento de fases mais complexos incluindo ambos UCST e LCST num mesmo diagrama são também verificados².

1.1.2 – Teoria de Flory-Huggins

A termodinâmica clássica para sistemas binários polímero-solvente foi desenvolvida por P. J. Flory e M. L. Huggins. Ela está baseada no modelo qualitativo de rede formulado por K. H. Meyer. Este modelo descreve o efeito da diferença no tamanho molecular do polímero e do solvente na entropia de mistura. O cálculo

quantitativo da entropia de mistura leva a introdução de um valor adimensional denominado parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ)¹.

Este parâmetro considera as interações específicas entre os segmentos de polímeros e moléculas de solvente em um sistema polímero-solvente particular. Foi primeiramente introduzido para ser independente da composição, mas alguns estudos realizados em sistemas poliméricos têm demonstrado a necessidade de considerar no tratamento do parâmetro de Flory-Huggins um fator dependente da concentração².

A energia livre de mistura de Gibbs (por mol) ΔG_M , para a descrição de sistemas reais é dada pela equação à P e T constantes:

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \bar{x}_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2 + \chi x_1 \varphi_2 \quad (6)$$

onde:

x = fração molar dos componentes.

R = constante dos gases.

T = temperatura (K).

χ = parâmetro de interação de Flory-Huggins para polímero-solvente.

φ = fração volumétrica dos componentes.

A dependência de χ com a fração volumétrica pode ser descrita através da equação polinomial:

$$\chi = \chi_0 + \chi_1 \varphi_2 + \chi_2 \varphi_2^2 + \dots \quad (7)$$

onde χ_0 representa o limite de valor para χ a diluições infinitas podendo ser calculado através do segundo coeficiente de virial A_2 .

Para sistemas com mais de dois componentes como uma mistura envolvendo dois polímeros e um solvente a teoria de Flory-Huggins pode ser descrita através da seguinte equação:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \sum_{i=1}^K \frac{1}{N_i} \varphi_i \ln \varphi_i + \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=i+1}^K \chi_{ij} \varphi_i \varphi_j \quad (8)$$

onde ΔG é a energia livre por mol de segmento, K é o número de componentes, φ_i é a fração volumétrica de segmentos para um certo componente i do sistema e χ_{ij} é o parâmetro de interação binário entre os componentes i e j .

Experimentalmente, o parâmetro de interação entre polímeros e solvente pode ser calculado através de experimentos de espalhamento de luz, de osmose ou de pressão de vapor.

1.1.3 – Curvas binodal e spinodal, linhas de amarração e ponto crítico

Em um diagrama de fases para sistemas binários, a curva binodal corresponde aos pontos de composição das fases coexistentes, originadas por decomposições de misturas líquidas (soluções) e ao mesmo tempo corresponde a curva de separação da região estável da metaestável³⁻⁵. Um diagrama de fases binário é mostrado na Figura 2.

A curva binodal pode ser obtida experimentalmente pela determinação do ponto de névoa ou pela determinação das curvas de coexistência. Num sistema binário, as composições das fases coexistentes em equilíbrio termodinâmico (potenciais químicos iguais) tomadas em diferentes temperaturas originam a curva de coexistência. No caso de misturas contendo polímeros monodispersos, as curvas de ponto de névoa e de coexistência são iguais ou coincidentes.

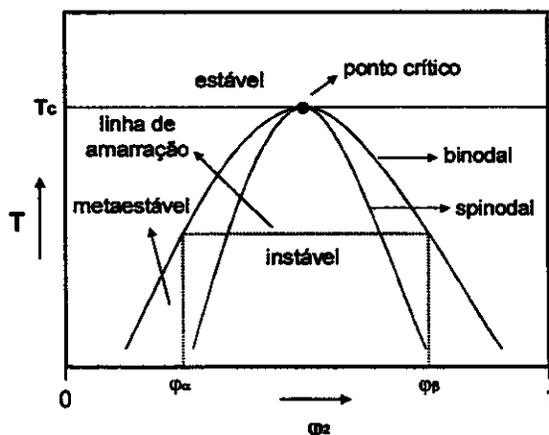


Figura 2: Diagrama de fases para um sistema binário.

O ponto de névoa de um sistema marca o aparecimento da primeira turbidez em uma solução inicialmente miscível indicando o início da separação de fases. Para soluções poliméricas, as fases originadas são denominadas sol e gel. O ponto de névoa pode ser obtido experimentalmente através do resfriamento da solução ou através da adição de um não solvente à solução polimérica sob agitação.

Titulações turbidimétricas são métodos simples para determinação de curvas de ponto de névoa e também dos limites de solubilidade em sistemas envolvendo polímero-solvente-não solvente. As curvas de ponto de névoa para soluções poliméricas são influenciadas não só pela massa molar média, mas também pela polidispersidade do sistema.

A curva spinodal separa as regiões metaestável e instável e esta pode ser determinada através de experimentos de espalhamento de luz, utilizando a Teoria de Cahn ou pelo método conhecido como PICS, "Pulse-Induced Critical Scattering".

Um diagrama de fases ternário contendo um polímero, um solvente e um não solvente é mostrado na Figura 3.

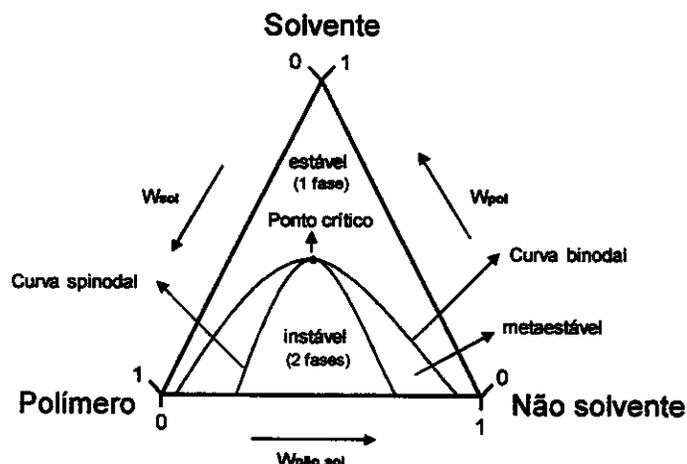


Figura 3: Diagrama de fases para um sistema ternário demonstrando as curvas binodal e spinodal e o ponto crítico.

A determinação do ponto crítico sobre a curva de ponto de névoa é difícil tanto em sistemas binários como em multicomponentes. No ponto crítico, as fases coexistentes coincidem e se unem em uma fase crítica, isto é, as composições das fases coexistentes tornam-se cada vez mais semelhantes até se tornarem idênticas no ponto crítico. Como já foi mencionado anteriormente para um sistema binário, o ponto crítico resulta no ponto de intersecção entre as curvas binodal e spinodal. Para sistemas ternários, o ponto crítico difere do vértice da binodal e depende das linhas de amarração (Figura 4). Uma maneira de obter o ponto crítico é assumir que uma extrapolação linear a partir da metade das linhas de amarração passa pelo ponto crítico⁶. Como consequência, pode ser usada a fração volumétrica das fases coexistentes para definir este ponto. Neste caso, a razão dos volumes das fases (sol e gel para soluções poliméricas) no ponto crítico é igual a um.



Figura 4: Diagrama de fases para um sistema ternário demonstrando a dependência do ponto crítico com as linhas de amarração.

As linhas de amarração conectam as fases coexistentes e a extremidade dessas linhas descreve a curva binodal.

1.1.3 – Cálculos teóricos para a determinação da curva spinodal, linhas de amarração e ponto crítico

Horst^{7,8} desenvolveu um método que permite o cálculo teórico de diagramas de fases. Tais cálculos utilizam a energia de mistura de Gibbs porém, a derivada desta energia com respeito à composição não é requerida, facilitando os cálculos do diagrama de fases principalmente para misturas que envolvem três ou mais componentes.

Normalmente, o cálculo das linhas de amarração é feito através da resolução de equações numéricas que descrevem a igualdade dos potenciais químicos, μ , os quais estão relacionados com ΔG . Já a curva spinodal é calculada por equações contendo a segunda derivada de ΔG . Quando o sistema apresenta dois componentes, é possível calcular facilmente os valores teóricos de ΔG e sua derivada. Porém, quando o número de componentes aumenta, o cálculo se torna muito complicado.

Segundo Horst^{7,8}, para se determinar a curva spinodal fixa-se valores para o parâmetro de interação χ e avalia-se, para cada composição, o valor do ΔG . Primeiramente, assume-se que o sistema apresenta uma variação de energia livre de Gibbs hipotética (ΔG^{hip}). O ΔG^{hip} para um sistema homogêneo com fração volumétrica ϕ^{hip} é comparado ao $\Delta G^{\alpha,\beta}$ que o sistema teria se separasse em duas fases com frações volumétricas ϕ^{α} e ϕ^{β} . Neste caso, a linha que une as composições resultantes é denominada linha de amarração teste.

É importante ressaltar que tal teste hipotético de separação de fases não pode ser confundido com a situação de equilíbrio do sistema.

Após o cálculo, os valores de equilíbrio encontrados são avaliados da seguinte forma:

- 1) Se $\Delta G^{\alpha,\beta} < \Delta G^{\text{hip}}$, o sistema se encontra numa situação instável: separação de fases.
- 2) Se $\Delta G^{\alpha,\beta} > \Delta G^{\text{hip}}$, o sistema se encontra numa situação metaestável.
- 3) Se $\Delta G^{\alpha,\beta} = \Delta G^{\text{hip}}$, ou seja, $\Delta G^{\alpha,\beta} - \Delta G^{\text{hip}} = 0$, o sistema está localizado exatamente sobre a linha spinodal.

Para sistemas com mais de dois componentes, a condição de equilíbrio é estabelecida numericamente pela condição onde $\Delta G^{\alpha,\beta}$ é mínimo.

Para a obtenção das linhas de amarração é assumido que o ΔG é mínimo e isto significa fixar um dos pontos que fará parte da linha de amarração. A repetição deste procedimento em outras composições resulta na curva binodal.

O ponto crítico também pode ser obtido através dos cálculos teóricos. Quando as linhas de amarração correspondem ao mínimo de energia livre elas se tornam muito curtas, fazendo com que as frações volumétricas das fases sejam iguais e determinando o ponto crítico.

1.2 – Blendas Poliméricas

1.2.1 – Aspectos gerais

Atualmente, a obtenção de blendas poliméricas constitui o principal caminho para a modificação das propriedades de materiais poliméricos. Blendas de polímeros miscíveis são materiais que podem apresentar propriedades mecânicas melhoradas. Já as blendas originadas a partir de polímeros imiscíveis apresentam separação de fases sendo suas propriedades mecânicas dependentes da morfologia de fases.

A primeira geração de blendas foi desenvolvida nos anos 50 para melhorar propriedades de impacto. Introduzidos no início dos anos 60, os polímeros de engenharia tornaram-se disponíveis como resinas básicas para o desenvolvimento de blendas. Esta segunda geração de blendas oferecia uma melhora na resistência a temperaturas elevadas quando comparadas com a primeira geração de blendas⁹. Atualmente, cerca de 40% das blendas comerciais tem como objetivo a melhoria da resistência ao impacto.

1.2.2 – Termodinâmica

Na preparação de uma blenda, a miscibilidade constitui um fator relevante.

Utracki² define que a miscibilidade de blendas poliméricas, em termos de equilíbrio termodinâmico, deve ser considerada somente dentro do limite de variáveis independentes (temperatura, pressão, massa molar, estrutura molecular, etc.), onde a energia livre de mistura é negativa. A miscibilidade de uma mistura qualquer é determinada pela energia livre molar de mistura de Gibbs (ΔG_m), a qual está relacionada com a entalpia de mistura (ΔH_m) e com a entropia de mistura (ΔS_m) do sistema através da equação:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - \Delta S_M \quad (9)$$

De acordo com Utracki, os termos relacionados a blendas poliméricas, são definidos da seguinte maneira:

(a) *Blenda polimérica*: uma mistura de pelo menos dois polímeros ou copolímeros.

(b) *Blenda polimérica miscível*: blendas poliméricas homogêneas, as quais apresentam um valor negativo para a energia livre de mistura,

$$\Delta G_M \cong \Delta H_M \leq 0 \quad (10)$$

Um exemplo desta classe de blenda é aquela formada por poli(óxido fenileno) e poliestireno.

(c) *Blenda polimérica imiscível*: qualquer blenda polimérica onde,

$$\Delta G_M \cong \Delta H_M > 0 \quad (11)$$

Um exemplo de blenda imiscível é a de acetato de celulose e poliestireno.

(d) *Blenda polimérica compatível*: termo que indica uma mistura de polímeros com melhoria das propriedades físicas em relação aos polímeros constituintes. Ex: blendas de polietileno e poliestireno compatibilizadas com a adição de copolímeros dibloco de butadieno-estireno.

1.2.3 – Métodos de obtenção de blendas poliméricas

Uma variedade de técnicas experimentais é utilizada para a preparação e caracterização de blendas poliméricas.

As técnicas mais comuns para a preparação de blendas são a dissolução dos polímeros em um solvente formando filmes por "casting" (evaporação do solvente) e a mistura mecânica através da fusão dos polímeros. Além destas técnicas, pode-se destacar outras: polimerização *in situ* e mistura de látex².

Blendas em solução:

O método de formação de filmes de blendas por evaporação do solvente (“casting”) pode levar à obtenção de filmes densos ou ainda filmes porosos, como no caso das membranas.

Quando uma solução polimérica é espalhada sobre uma superfície plana e é permitida a evaporação total do solvente, ocorre a formação de um filme denso e homogêneo. Se a mesma camada de solução é introduzida em um banho de não solvente obtém-se um filme poroso. Este tipo de preparação de filme é denominada de “inversão de fases”.

Os filmes porosos podem ser classificados como simétricos ou assimétricos. Os simétricos apresentam um tamanho uniforme de poros, enquanto que os filmes porosos assimétricos apresentam um tamanho gradual de poros ao longo da secção transversal.

Algumas variações da técnica de inversão de fases são utilizadas na prática^{10,11}. Variações na composição da solução polimérica e do banho de imersão, bem como alterações de temperatura podem levar à formação de filmes com morfologias diferenciadas. Esta versatilidade faz do método de inversão de fases um dos mais utilizados na preparação de membranas porosas^{12,13}.

Os primeiros polímeros utilizados na fabricação de filmes porosos na forma de membranas foram a celulose e seus derivados¹⁴, pela sua disponibilidade e conhecida capacidade de formar filmes. Atualmente é possível preparar filmes porosos a partir de muitos polímeros, como por exemplo, siliconas, polissulfonas, poliimidaz, etc¹³.

Mistura mecânica:

Esta técnica consiste na mistura de polímeros através da fusão dos mesmos. O principal método de produção das blendas é realizado em extrusoras, além dos misturadores do tipo Banbury. A tecnologia envolvida nesta técnica de produção de blendas poliméricas é determinada pela termodinâmica e pelas condições reológicas do sistema durante o processo de fusão. Além disso, a morfologia final da blenda é de extrema importância, pois apresenta influência direta nas propriedades finais do

material obtido. Um exemplo é o de blendas de polistireno e polietileno de baixa densidade.

Mistura de látex:

Consiste na mistura de dispersões aquosas de dois polímeros ou mais. Em termos de morfologia, o tamanho dos domínios é restrito ao tamanho das partículas de látex. Um exemplo é a reação entre SAN (estireno-acrilonitrila) e AB (butadieno-acrilonitrila) na formação do copolímero ABS (estireno-butadieno-acrilonitrila).

Polimerização in situ:

A polimerização *in situ* envolve soluções ou géis de polímeros em monômeros, os quais são subsequentemente polimerizados. A polimerização *in situ* de estireno, a qual permite a formação de poliestireno de alto impacto (HIPS), é considerada a mais importante em termos industriais. As redes poliméricas interpenetrantes (IPN's) também são resultados da polimerização *in situ*⁹. O princípio da formação das IPN's é baseado na combinação de dois polímeros, onde um deles é sintetizado ou reticulado na presença do outro².

1.2.4 – Morfologia de blendas poliméricas

A interação entre dois polímeros é o principal fator que determina a morfologia resultante para uma blenda. A morfologia de sistemas binários completamente imiscíveis pode resultar em um sistema de duas fases: uma fase dispersa de um polímero em uma matriz do outro polímero. Uma outra possibilidade morfológica consiste em uma rede co-continua e interpenetrante formada por ambos os polímeros.

A influência da temperatura no comportamento termodinâmico da blenda polimérica também é importante, pois ela determina o comportamento de separação de fases e a morfologia.

Uma blenda homogênea, quando resfriada ou aquecida através da curva binodal, separa fases de acordo com dois mecanismos distintos: *nucleação e crescimento* (nucleation and growth – NG) ou *decomposição spinodal* (spinodal decomposition – SD). Tais mecanismos dependem da temperatura final e se a composição está localizada entre as curvas binodal e spinodal ou inteiramente dentro da curva spinodal¹⁵.

Uma solução inicialmente estável, quando levada a uma condição metaestável, entre as curvas binodal e spinodal, separa fases pelo mecanismo de nucleação e crescimento (NG). Para iniciar a separação de fases é necessária uma energia de ativação para formação de pequenos domínios (núcleos). A partir desta etapa, a separação de fases continua com o aumento do diâmetro dos núcleos sem que a sua composição seja alterada. Neste caso, durante todo o processo de separação a morfologia observada é do tipo matriz-domínios dispersos.

Quando a solução inicialmente estável é conduzida rapidamente para uma condição instável (abaixo da curva spinodal), ocorre a separação de fases pelo mecanismo de decomposição spinodal (SD). Este mecanismo difere daquele de nucleação e crescimento apenas nos primeiros estágios. No mecanismo de NG, a composição dos domínios é constante e somente o tamanho dos núcleos muda com o tempo. Já no mecanismo de SD observam-se três estágios de separação. No início ocorrem flutuações de concentração de amplitude crescente mas com comprimento de onda constante. No estágio intermediário, tanto a amplitude como o comprimento de onda aumenta com o tempo; a partir deste ponto pode ocorrer a coalescência das fases. A morfologia observada para o sistema no estágio inicial é de duas fases contínuas e entrelaçadas. Num estágio mais avançado, a morfologia pode evoluir, por coalescência, para o tipo matriz-domínios dispersos².

A morfologia obtida para polímeros após um processo de fusão, que pode ser realizado em extrusoras ou em misturadores do tipo Banbury, depende da tensão interfacial entre as fases, da viscosidade e da elasticidade dos componentes. O componente com viscosidade mais baixa tende a encapsular o componente mais

viscoso assumindo assim, a fase contínua. O tamanho da fase dispersa é governado pela tensão interfacial e pelas características reológicas dos componentes. Já a forma da fase dispersa pode partir de esferas até fibrilas, dependendo do processamento aplicado.

Frequentemente existe uma situação intermediária onde uma fase co-contínua ou mesmo uma rede polimérica interpenetrante pode ser originada através do controle da composição, reologia e condições de processamento. Portanto, a morfologia obtida durante o processamento é uma estrutura dinâmica que pode estar sujeita a mudanças, originando sistemas em não equilíbrio.

1.2.5 – Aplicações gerais de blendas poliméricas

O fator que determina se uma blenda polimérica específica é apropriada para uma dada aplicação é o perfil da necessidade. A necessidade e a especificação de um material são geralmente determinadas por normas padrões (ex: ASTM, DIN, ABNT) dentro de um segmento industrial. Estas normas padrão são controladas por métodos de teste padronizados e variam em diferentes países e segmentos industriais.

As principais áreas de aplicação industrial para blendas poliméricas são o mercado automotivo, seguido da indústria de embalagem, eletro-eletrônicos e eletrodomésticos. Os segmentos industriais de menor aplicação são o mercado de construção e a indústria aeroespacial.

Aplicações automotivas:

Um número de diferentes áreas de aplicação das blendas pode ser identificado no setor automotivo. Alguns exemplos podem ser citados:

- Revestimento de rodas: são utilizadas blendas que possuem uma boa estabilidade dimensional e que são capazes de resistir as temperaturas elevadas causadas pela frenagem do veículo.

- **Sistemas de iluminação:** requerem materiais refletivos com estabilidade dimensional elevada e boas propriedades mecânicas. Além disso, o material refletivo deve apresentar resistência à temperatura.
- **Partes estruturais (por exemplo, chassis):** este caso demanda um material com alta resistência ao impacto, resistências elétrica e química.
- **Tanque de combustível:** local que utiliza polímeros com propriedades de barreira, além da elevada resistência química. Um exemplo é a blenda de polietileno e poliamida que apresenta uma morfologia especial na forma de camadas, assegurando impenetrabilidade.

Mercado de embalagens:

A necessidade básica para materiais utilizados em embalagens é a característica de barreira para água, oxigênio e dióxido de carbono. A permeabilidade é geralmente satisfeita utilizando-se blendas poliméricas.

Aplicações elétricas e eletrônicas:

A necessidade predominante para este tipo de mercado consiste na obtenção de blendas com elevada resistência à temperatura e resistência química, além da estabilidade dimensional. Materiais que suportam aquecimento elevado também são desejados para a montagem de circuitos, nos quais os termoplásticos são combinados com metais. Além disso, estes materiais devem resistir a banhos químicos, soldas, ou até mesmo, laser.

Setor de eletrodomésticos:

As necessidades básicas para esta área são a resistência à umidade e temperatura e inércia química. Neste caso, as propriedades elétricas também são levadas em consideração.

Mercado de construção:

No mercado de construção, as aplicações variam de país para país. Porém, a maior desvantagem dos plásticos nesta área é a sua inflamabilidade intrínseca,

resultado de sua natureza orgânica. Para reduzir o risco do fogo, apenas uma pequena quantidade de materiais plásticos tem sido utilizada em áreas consideradas de baixo risco, como por exemplo, sinalizações em estrada.

No caso de tubulações (por exemplo, para água), o material utilizado precisa apresentar uma vida útil longa e prevenir a migração de compostos de baixa massa molar para o seu interior⁹.

1.3 – Acetato de Celulose (CA)

1.3.1 – Aspectos históricos e estrutura

O acetato de celulose foi primeiro sintetizado por P. Schutzenberger em 1865, através do aquecimento da celulose e ácido acético sob pressão obtendo, assim, um produto de massa molar muito baixa.

A solubilidade limitada do acetato de celulose constitui um obstáculo considerável para o seu uso industrial. O problema foi resolvido em 1904 quando, F.D. Miler e A. Eichengüin simultaneamente sintetizaram um acetato secundário solúvel em acetona, a partir da hidrólise parcial de um triacetato primário.

Embora a tecnologia de produção dos ésteres de celulose esteja bem estabelecida, pesquisas ainda continuam no campo do aperfeiçoamento dos métodos de produção, visando a obtenção de produtos com maior uniformidade e melhores propriedades, assim como o desenvolvimento de novos campos de aplicação¹⁶.

O acetato de celulose (CA) é um dos polímeros termoplásticos mais importantes devido a sua larga aplicação em fibras, plásticos, filmes fotográficos e membranas. Ele é preparado com diferentes graus de substituição (DS), isto é, com diferentes números médios de grupos acetila, que podem variar de 1 até 3 (para a celulose completamente

substituída: triacetato)^{17,18}. Normalmente, o acetato de celulose comercial apresenta um DS igual a 2,5.

A estrutura do CA está representada na Figura 1.

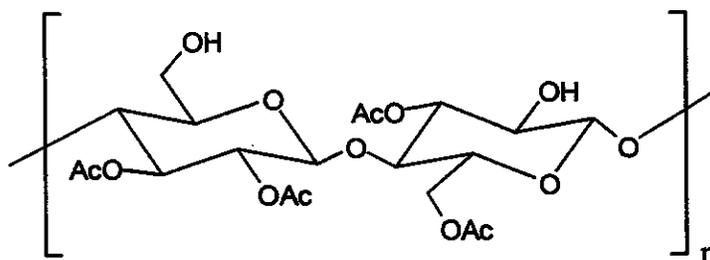


Figura 5 : Representação da estrutura do Acetato de Celulose.

1.3.2 – Propriedades e aplicações do CA

O acetato de celulose é um polímero amorfo, obtido através do processo de esterificação da celulose utilizando-se o anidrido acético. A reação de esterificação dos grupos hidroxila da celulose não difere da reação observada para os álcoois.

O CA não é tóxico, é inodoro e apresenta uma estabilidade térmica em torno de 300°C. É considerado resistente a ácidos fracos e é muito estável na presença de óleos minerais.

Em termos de propriedades ópticas, o acetato de celulose apresenta excelente transparência. Entretanto, sua aplicabilidade reduzida deve-se às propriedades mecânicas limitadas, sendo um dos problemas mais significativos a sua baixa estabilidade dimensional¹⁶.

As propriedades e aplicações do CA são determinadas com base na viscosidade da sua solução e no grau de esterificação (grau de substituição). A viscosidade, que constitui um indicador do grau de polimerização, influencia diretamente as propriedades

mecânicas das fibras ou filmes formados. Já o grau de esterificação determina a solubilidade e a compatibilidade com plastificantes e outros polímeros e também exerce influência sobre as suas propriedades mecânicas.

A compatibilidade do CA com plastificantes e a solubilidade em solventes polares aumentam com a diminuição dos grupos acetila (grau de substituição) na estrutura, enquanto que a solubilidade em solventes não polares diminui com a diminuição do grau de substituição. A combinação de alguns solventes pode promover a dissolução do acetato de celulose e, em alguns casos, cada solvente puro pode funcionar como um não solvente.

Em termos de utilização, o acetato de celulose é um dos derivados de celulose de maior consumo comercial, seguido do triacetato de celulose, acetato butirato de celulose e acetato propionato de celulose.

Devido a sua excelente transparência e fácil processabilidade, o filme de acetato de celulose é utilizado na indústria de embalagens e materiais plásticos extrudados. Plásticos a partir de CA moldados por injeção são utilizados em cabos de escovas de dente, pentes e escovas de cabelo, além de uma variedade de outras aplicações.

O acetato de celulose de baixa viscosidade é utilizado como verniz e cobertura protetora para papéis, metais, vidros e outros substratos. Adesivos sensíveis ao calor para têxteis têm sido preparados a partir de CA, uma vez que filmes extrudados de CA constituem uma excelente base para adesivos sensíveis à pressão¹⁹.

Os filmes de CA também podem ser obtidos na forma de filmes porosos (membranas) ou fibras porosas para serem aplicados no processo de osmose reversa para a purificação de água salobra, purificação do sangue (hemodiálise), bem como na indústria de alimentos para a purificação de sucos de fruta.

Atualmente, filmes porosos de acetato de celulose têm sido utilizados na imobilização de microorganismos. Chung e colaboradores²⁰ desenvolveram uma membrana de acetato de celulose contendo uma estrutura microporosa com o objetivo de imobilizar bactérias que promovem a degradação de produtos fenólicos.

Outra potencialidade dos filmes de acetato de celulose está na sua utilização como materiais biodegradáveis, além de sistemas utilizados na liberação de drogas microencapsuladas.

1.3.3 – Blendas com CA

Comportamento de separação de fases, compatibilidade, características morfológicas, propriedades mecânicas, permeabilidade e absorção, biodegradabilidade, têm sido investigados em muitos sistemas de polímeros, dentre eles, o acetato de celulose.

Geralmente, misturas de polímeros imiscíveis, tais como o acetato de celulose e outros polímeros sintéticos, resultam em uma morfologia de duas fases. No entanto, este fato também indica a possibilidade de manipular e controlar a estrutura das fases na blenda polimérica²¹.

O comportamento de separação de fases, assim como a variação das propriedades e morfologia de blendas de acetato de celulose com polímeros sintéticos têm sido estudados por diversos pesquisadores.

Oh e co-autores^{22,23} avaliaram o efeito da modificação hidrofílica e hidrofóbica na morfologia de fibras de poliacrilonitrila (PAN), modificadas com monômeros de acrilato de metila (MA) e acrilato de metil propano (AP), com acetato de celulose (CA). Os autores observaram que o tamanho e a forma dos poros, bem como a homogeneidade interna das fibras formadas, variam com a concentração do banho de coagulação utilizado para a formação das fibras e com a temperatura deste banho. A velocidade de coagulação do acetato de celulose é maior do que aquela apresentada pelos copolímeros de poliacrilonitrila. Portanto, a variação da composição das fibras altera o seu comportamento hidrofílico / hidrofóbico. Também foi observado que a poliacrilonitrila modificada com AP apresentou uma miscibilidade parcial com o acetato de celulose, evidenciada pela análise das propriedades mecânicas das amostras. Em

relação à morfologia, as amostras de AP-PAN/CA mostraram a presença de domínios muito menores do que as amostras de MA-PAN/CA, indicando uma miscibilidade e adesão interfacial melhoradas devido a dois fatores: interação entre o acceptor de prótons do grupo acetila do CA e o doador de prótons do grupo ácido da poliacrilonitrila modificada com AP e também por pontes de hidrogênio formadas entre os oxigênios do grupo acetila da CA e os grupos amidas da PA.

Chang-Fa e co-autores²⁴ avaliaram as propriedades hidrofílicas, bem como o mecanismo de formação de microporos em fibras sintéticas acrílicas. Para tal estudo, os autores utilizaram acetato de celulose para formação de blendas com copolímeros de poliacrilonitrila. As blendas formadas apresentaram microporos da ordem de 200 – 400 Å devido à separação de fases ocorrida na blenda, facilitando a absorção de água no sistema. Foi observado que a absorção de água em tais microporos foi elevada quando a “pele” do poro era composta por acetato de celulose.

Vázquez-Torres e colaboradores²⁵ estudaram o comportamento de miscibilidade e morfologia de blendas binárias de policaprolactona (PCL) e ésteres de celulose [acetato de celulose (CA), acetato butirato de celulose (CAB) e triacetato de celulose (CTA)]. Os autores observaram que o sistema composto pela blenda PCL/CAB apresentou-se parcialmente miscível, enquanto que as blendas de PCL/CA e PCL/CTA mostraram-se completamente imiscíveis. No caso das blendas compostas por PCL/CA, o acetato de celulose foi responsável pelo retardamento do processo de cristalização da policaprolactona, visto que a temperatura de cristalização da PCL é mais baixa do que a temperatura de transição vítrea do acetato de celulose.

Na área de membranas, o processo de ultrafiltração apresenta grande importância quando determinadas espécies químicas, assim como proteínas e alguns íons de metais pesados presentes em baixas concentrações, devem ser seletivamente removidos de uma mistura. Sivakumar e co-autores²⁶ estudaram a utilização de blendas de acetato de celulose (CA) e poliuretano (PU) no processo de ultrafiltração de íons metálicos, pepsina, albumina (contida em carne e ovos) e tripsina. Foi avaliada a influência da composição dos polímeros da blenda na separação dos íons metálicos,

bem como das proteínas. Os autores verificaram que as membranas de CA-PU se mostraram muito efetivas no processo de ultrafiltração quando comparadas com as membranas de CA puras.

Stamatialis e colaboradores²⁷ utilizaram a técnica de microscopia de força atômica (AFM) para avaliar a estrutura da superfície de membranas de acetato de celulose (CA) e acetato butirato de celulose (CAB) preparadas pelo processo de inversão de fases sob diferentes condições de “casting”. Os resultados obtidos mostraram que as condições de “casting” da membrana influenciam a rugosidade da sua superfície. Estas membranas apresentam boas características de permeação nos processos de ultrafiltração e osmose reversa e, de acordo com os autores, estas características estão diretamente correlacionadas com a rugosidade da superfície.

1.4 – Poliestireno (PS)

1.4.1 – Aspectos históricos e estrutura

O estireno, conhecido como *styrax*, foi primeiramente isolado em 1831 por Bonastre a partir de uma resina de âmbar de uma árvore. Porém, em 1839 E. Simon foi quem primeiro descreveu o polímero e deu o nome ao monômero. Além disso, ele observou que o estireno era lentamente convertido em uma solução viscosa. Por volta de 1925 ocorreu o desenvolvimento do processo industrial de produção para o poliestireno. Este processo alcançou seu sucesso na indústria IG Farbenindustrie na Alemanha, em 1930. Nos Estados Unidos, a primeira produção de poliestireno ocorreu em 1938 pela companhia Dow Chemical²⁸.

O poliestireno (PS) é um polímero termoplástico que apresenta propriedades marcantes, tais como: rigidez e resistência à biodegradação.

A Figura 6 apresenta a unidade estrutural do poliestireno.

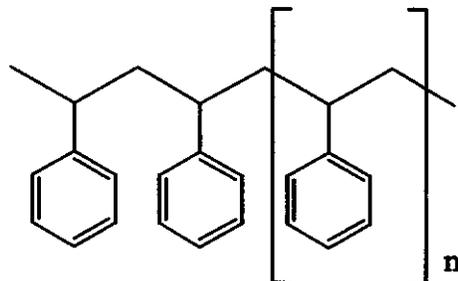


Figura 6: Representação da estrutura do Poliestireno.

1.4.2 – Propriedades e aplicações do PS

O poliestireno pertence ao grupo dos termoplásticos considerados convencionais e de grande uso, o qual inclui os polietilenos, polipropileno e o policloreto de vinila.

O poliestireno é obtido a partir da polimerização do monômero vinílico, o estireno. Do ponto de vista de mecanismo de reação, pode-se dizer que existem dois tipos de mecanismos de reação na obtenção de poliestirenos: polimerização radicalar e iônica (catiônica ou aniônica), que se diferenciam principalmente pelo tipo de iniciadores de reação utilizados. A polimerização radicalar é o método mais usado na obtenção de poliestirenos comerciais na condição de homopolímeros. Já a polimerização iônica apresenta maior aplicação na obtenção de copolímeros.

Na polimerização radicalar, o mecanismo de propagação para o crescimento da cadeia procede pela adição de monômero ao final da cadeia do radical. O crescimento da cadeia é terminado pela recombinação dos radicais.

O PS comercial é um polímero linear, atático e amorfo, apresentando uma temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 100°C. É considerado um bom

isolante elétrico e apresenta um baixo fator de perda dielétrica a frequências moderadas.

Sendo um hidrocarboneto linear ligado a grupos laterais fenila, o PS apresenta boa solubilidade em hidrocarbonetos aromáticos (tolueno, etilbenzeno), hidrocarbonetos halogenados, éteres alifáticos (tetrahydrofurano), ésteres (acetato de etila) e cetonas (butanona). No entanto, o PS não é solúvel em hidrocarbonetos alifáticos (hexano) e álcoois (metanol) e apresenta resistência elevada a ácidos diluídos, bases e soluções salinas.

A exposição à radiação UV na presença de oxigênio causa o amarelecimento do PS, particularmente no poliestireno de alto impacto (HIPS), que é modificado com polibutadieno. As reações com as duplas ligações restantes provocam a perda da propriedade elástica do HIPS. Este tipo de dano pode ser controlado pela adição de antioxidantes.

Em termos de propriedades físicas, os materiais à base de PS apresentam perfis de propriedades específicas para diferentes tecnologias de processamento, assim como moldagem por injeção e extrusão. Os comportamentos mecânico e reológico são determinados pela massa molar do PS.

As principais áreas de aplicação do PS incluem a fabricação de utensílios domésticos e itens técnicos, tais como gabinetes para rádios, televisores, vídeo cassete e acessórios para computador. O PS também encontra aplicações na confecção de brinquedos, containeres, móveis, copos descartáveis e na fabricação de espumas ou como polímero expandido.

Outra aplicação potencial do PS está no setor de embalagens onde ele é usado para a embalagem de discos compactos (CD), fitas cassetes de áudio e vídeo, produtos farmacêuticos e alimentos. Os filmes de PS são autorizados oficialmente para o contato com alimentos não gordurosos, não afetando o odor ou o gosto dos mesmos²⁸.

1.4.3 – Blendas com PS

O poliestireno é considerado um polímero muito frágil e quebradiço com baixa resistência ao impacto, o que reduz a sua aplicabilidade. Muitos destes problemas podem ser amenizados por meio de mistura com polímeros ou copolímeros, formando blendas poliméricas.

Blendas de poliestireno com poliolefinas têm sido desenvolvidas para o setor de embalagens com o objetivo de alcançar uma combinação de propriedades tais como, resistência a óleos e gorduras, barreira a gases e características adequadas de impressão.

Os copolímeros de poliestireno oferecem excelentes possibilidades de formação de blendas e, atualmente, são extremamente utilizados. Um exemplo é o copolímero acrilonitrila – butadieno – estireno (ABS). As principais propriedades do ABS incluem a elevada resistência ao impacto, boas propriedades mecânicas, resistência química e excelente comportamento de moldagem por injeção. Sua principal desvantagem é a baixa resistência à exposição prolongada a luz devido a presença de ligações insaturadas em sua estrutura²⁸.

Patel e colaboradores²⁹ estudaram o comportamento mecânico, bem como a morfologia de blendas de polipropileno (PP) e acrilonitrila – butadieno – estireno (ABS) compatibilizadas com polipropileno enxertado com ácido acrílico. Os autores observaram que as blendas ternárias obtidas mostraram boas propriedades morfológicas e mecânicas. O uso de 5% (em massa) do compatibilizante resultou em uma dispersão mais fina e homogênea da fase de ABS na fase de PP.

Smit e Radonjic³⁰ utilizaram o SBS [poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno)] como compatibilizante para as blendas imiscíveis de iPP (polipropileno isotático) e aPS (poliestireno atático). Eles avaliaram o efeito do SBS na morfologia dessas blendas, onde a presença do compatibilizante possibilitou a formação de uma camada interfacial entre as partículas dispersas de aPS e a matriz iPP.

Chun e co-autores³¹ avaliaram as propriedades térmicas e reológicas de blendas de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e poliestireno (PS) com duas massas molares diferenciadas (PS1 e PS2). Através da análise térmica, os autores verificaram que as temperaturas de cristalização (T_c) e fusão (T_m) da PCL são diretamente influenciadas pela massa molar do PS e que, de acordo com os valores de T_c e de T_m , a blenda de PS de massa molar média menor (PS1) e PCL é parcialmente miscível. A partir dos resultados da avaliação das propriedades reológicas, os autores observaram um aumento no módulo de armazenamento para blenda PCL/PS1.

Ton-That e colaboradores³² utilizaram as técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) para avaliar a estrutura da superfície formada pelas blendas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poliestireno (PS) em clorofórmio. Foi verificado que filmes das blendas com concentração de PMMA menor do que 50% apresentam superfícies com “buracos” e que o tamanho destes buracos varia em função da composição e da espessura do filme. Quando a concentração de PMMA é superior a 50%, a superfície do filme muda, mostrando uma estrutura do tipo domínios dispersos. A segregação da superfície e a morfologia obtida são explicadas em termos de solubilidade dos dois polímeros no solvente.

Mathew e co-autores³³ estudaram a estabilidade térmica e a reticulação de blendas obtidas a partir de borracha natural (NR) e poliestireno (PS), dando origem a redes poliméricas interpenetrantes (IPN's). Através de análise térmica, verificou-se que as IPN's são mais estáveis do que os componentes puros. Além disso, as IPN's mostram uma melhora na resistência mecânica devido ao processo de reticulação após a cura.

O poliestireno de alto impacto (HIPS) também merece destaque, pois é muito utilizado em blendas que necessitam de alta resistência ao impacto. A resistência ao impacto do HIPS é maior do que a do PS puro devido ao componente borrachoso. HIPS é formado por poliestireno e polibutadieno, onde o poliestireno compõe a matriz e o

polibutadieno compõe a fase dispersa. Aditivos, antioxidantes e retardantes de chama podem ser adicionados ao HIPS visando a melhoria de suas propriedades.

1.5 – Blendas de Acetato de Celulose (CA) e Poliestireno (PS)

As blendas de acetato de celulose (CA) e poliestireno (PS), apresentam uma morfologia de duas fases do tipo matriz / domínios dispersos, onde a interface exerce um papel importante em seu desempenho. Essa característica pode reduzir a aplicabilidade dessas blendas devido à limitação de suas propriedades. Dessa forma, uma etapa de compatibilização muitas vezes se torna essencial, seja pela adição de copolímeros ou pela modificação química dos polímeros envolvidos³⁴, garantindo uma dispersão elevada das fases presentes no sistema, bem como a boa adesão entre elas.

A enxertia utilizando polímeros reativos tem também como propósito a formação de blendas compatibilizadas. Alguns estudos podem ser encontrados na literatura utilizando, por exemplo, copolímeros enxertados de acetato de celulose com poliestireno copolimerizado com anidrido maleico. A reação de enxertia entre o acetato de celulose e copolímeros aleatórios de estireno-anidrido maleico confere novas características ao acetato de celulose, melhorando sua estabilidade dimensional.

Um exemplo deste estudo foi efetuado por Nie e Narayan³⁵, onde foi observado que a formação de copolímeros enxertados compostos por acetato de celulose (com grau de substituição DS igual a 2,45) e estireno-anidrido maleico, conduzia à obtenção de blendas compatibilizadas contendo domínios microscópicos (< 1 μ m) de poli(estireno-anidrido maleico). A dispersão destes domínios na matriz de acetato de celulose gerou novas propriedades, melhorando a estabilidade dimensional do produto final quando comparado ao acetato de celulose puro.

O mesmo grupo de pesquisadores³⁶ avaliou a homogeneidade de fases dos copolímeros enxertados compostos por acetato de celulose e poli(estireno-anidrido maleico). Os estudos mostraram que a homogeneidade das fases ocorreu quando a enxertia de poli(estireno-anidrido maleico) atingiu 50%.

Mansson e Westfelt³⁷ avaliaram alguns métodos de enxertia de poliestireno de baixa massa molar em acetato de celulose. Os autores concluíram que o método de enxertia mais indicado para o sistema (PS com baixa massa molar) é através de reações de esterificação. Inicialmente, o PS foi modificado com a adição de ácido carboxílico, seguido da reação com os grupos hidroxila livres do acetato de celulose.

Bhattacharyya e Maldas³⁸ estudaram a morfologia de copolímeros enxertados baseados em estireno e acrilamida, e acetato de celulose. A modificação da superfície dos filmes, devido ao processo de enxertia, foi avaliada via microscopia eletrônica de varredura. No caso dos filmes não enxertados, a superfície polimérica se mostrou extremamente lisa. Após o processo de enxertia, a superfície dos filmes apresentou-se coberta por fibras. Os autores observaram que o padrão da modificação da superfície variou com o grau de enxertia.

A enxertia de polímeros vinílicos em acetato de celulose pode oferecer uma alternativa para a obtenção de uma classe de materiais de engenharia. As propriedades dos polímeros derivados do processo de enxertia podem ser obtidas para satisfazer especificações determinadas, através do controle de vários parâmetros, tais como a massa molar da cadeia lateral enxertada, o número e o tipo de cadeias laterais enxertadas³⁹.

1.6 – Compatibilização de Blendas Poliméricas

De acordo com a definição de Utracki, a *compatibilização* é um processo de modificação das propriedades interfaciais de uma blenda imiscível, conduzindo a uma morfologia modificada, bem como a propriedades mecânicas diferenciadas².

Portanto, a adesão interfacial entre duas superfícies poliméricas pode ser conseguida através da utilização de um agente de ligação, ou seja, um agente de compatibilização que possibilite a modificação estrutural de um polímero.

A tensão interfacial entre dois polímeros é definida como o trabalho requerido para aumentar a interface entre os mesmos. A magnitude da tensão interfacial é determinada pela diferença de polaridade entre as duas fases poliméricas e também está relacionada com as tensões superficiais dos polímeros constituintes. O aumento na área superficial de um polímero envolve o transporte de segmentos poliméricos a partir da massa polimérica (bulk) para a superfície. Em termos práticos, isto significa que a adesão aumenta quando a atração interfacial entre os polímeros aumenta, correspondendo a um decréscimo da tensão interfacial.

Um compatibilizante reduz a tensão interfacial e melhora a adesão interfacial, permitindo uma dispersão mais fina das fases durante o processo de mistura dos polímeros.

Os tipos mais comuns de compatibilizantes são os copolímeros do tipo bloco AB para blendas formadas pelos polímeros A e B. Tais copolímeros reduzem a tensão interfacial através da dissolução do segmento do copolímero em seu respectivo homopolímero, levando ao posicionamento das ligações covalentes na interface. O ancoramento físico de ambas as fases contribui para a estabilidade da morfologia resultante e para um aumento de resistência mecânica do material formado.

Em blendas comerciais são normalmente utilizados cerca de 2 – 10% de compatibilizantes⁹.

Outros compatibilizantes utilizados são o anidrido maleico e isocianatos, os quais são utilizados em processos de enxertia.

Botaro e Gandini⁴⁰ fizeram um estudo que descreve uma série de reações entre grupos isocianato (NCO) e a hidroxila do acetato de celulose com grau de substituição igual a 2,4. Foi realizado um acompanhamento das reações por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), onde se verificou a modificação química do acetato de celulose. Tal modificação foi caracterizada por análises de ângulo de contato, FTIR e ensaios de tração. De forma geral, todas as técnicas empregadas pelos autores para a caracterização comprovaram a ocorrência da modificação estrutural do acetato de celulose, além do aumento do caráter hidrofóbico dos filmes modificados quando comparados ao do acetato de celulose não modificado. De acordo com os autores, estes filmes modificados podem participar de processos de polimerização com monômeros com a finalidade de obter celuloses modificadas com estruturas poliméricas sintéticas, bem como blendas compatibilizadas.

Ainda existem outras rotas disponíveis para o processo de compatibilização de fases em blendas poliméricas, tais como a utilização de silanos.

1.6.1 – Silanos como agentes de compatibilização

A boa adesão interfacial entre os polímeros orgânicos e substratos inorgânicos pode ser acentuada pelo uso de silanos. Os silanos são considerados excelentes agentes promotores de adesão interfacial. Geralmente, os compostos organossilanos mais utilizados como promotores de adesão são aqueles que apresentam a fórmula geral $Y(CH_2)_nSiX_3$, onde o X é geralmente um grupo cloro, alcoxi ou acetoxi, e Y é escolhido em função da reatividade química da matriz polimérica a ser modificada⁴¹.

Os compostos organossilanos foram inicialmente preparados no início da década de 40. O potencial de utilização destes compostos foi prontamente reconhecido e no ano de 1949 ocorreu a primeira aplicação industrial destes compostos: o 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 ligação 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 ligação foi alcançado no início dos anos 70, quando certos derivados de silano mostraram-se extremamente efetivos como agentes de ligação em artigos de borracha. Desde então, outras aplicações para os silanos nos campos da modificação superficial foram desenvolvidas. Como resultado deste desenvolvimento, os silanos organofuncionalizados são produzidos atualmente, em escala comercial, pelos EUA, Japão e Europa e suas aplicações são determinadas pela reatividade de seus grupos funcionais⁴².

Muitas cargas minerais têm melhorado as propriedades mecânicas de polímeros após o seu tratamento com silanos. Os métodos utilizados para a aplicação dos silanos nas cargas inorgânicas são o tratamento da carga em soluções orgânicas ou aquosas ou ainda em mistura dos componentes, resultando em mudanças úteis nas propriedades físicas (redução na aglomeração das partículas, por exemplo).

O tratamento de fibras de vidro com silano, antes da incorporação das mesmas em vários sistemas poliméricos, constitui uma das suas maiores aplicações. Dependendo do sistema polimérico a ser reforçado deve ser feita uma escolha apropriada do grupo funcional do silano.

Wang e Jones⁴³ avaliaram a interação entre fibras de vidro contendo silanos em sua superfície e matrizes de resinas epoxi. A adesão entre as fibras e a resina epoxi apresentam um papel essencial na eficiência do reforço de uma matriz. Para a obtenção de tal reforço, o silano utilizado promoveu a formação de ligações covalentes entre grupos amino contidos no silano e grupos epóxido da resina epoxi, além da ligação entre grupos siloxano do silano e grupos silanos na superfície da fibra de vidro.

Hong e Boerio⁴⁴ avaliaram o efeito da presença de silanos com grupamentos amino na composição interfacial de adesivos à base de epoxi em substratos metálicos. Foi verificado que a presença de silanos facilita a ligação entre o adesivo e os substratos metálicos.

Elvy e colaboradores⁴⁵ avaliaram o efeito de um silano, como agente de ligação, nas propriedades físicas de compósitos baseados em PMMA [poli(metacrilato de metila)] e madeira. Segundo os autores, o PMMA não forma ligações com os grupos hidroxila das fibras de celulose contidas na madeira. Para promover a ligação entre os dois polímeros, os autores efetuaram um pré-tratamento da superfície da madeira com viniltriacetoxissilano (VTAS). O resultado obtido foi um aumento significativo na adesão dos compósitos.

Outras aplicações de compostos organossilanos ainda são observadas. Esmalte dentário e materiais baseados em polímeros acrílicos reforçados contêm silanos funcionalizados, pois estes promovem a adesão entre o polímero orgânico e o material natural do dente⁴².

A silanização de fibras têxteis constitui uma das grandes aplicações dos organossilanos conferindo características de repelência a água aos tecidos⁴².

Os silanos também estão presentes na cromatografia, onde representam uma importante ferramenta na preparação de sílica gel modificada, as quais são utilizadas como fase estacionária nas cromatografias a gás e líquida⁴².

Os alcoxissilanos têm sido utilizados na produção de biomateriais recobrendo materiais à base de cerâmica ou polímero orgânico. Muitos polímeros orgânicos apresentam um conjunto de características (biocompatibilidade, permeabilidade) opostas àquelas apresentadas pelas cerâmicas. Uma possibilidade de resolver este problema está na síntese e produção de materiais que combinem as propriedades dos constituintes (polímeros orgânicos e cerâmicas). Uma grande oportunidade para novos materiais é a obtenção de materiais híbridos, nos quais os silanos apresentam uma participação efetiva⁴⁶.

1.7 – Biodegradação de Sistemas Poliméricos

A concepção de polímeros biodegradáveis como uma solução para o descarte de lixo no ambiente não é certamente nova. Um marco no estudo de biodegradabilidade de embalagens plásticas foi a pesquisa realizada por Potts e colaboradores. Em uma série de trabalhos, na década de 70, Potts demonstrou a biodegradabilidade da policaprolactona (PCL), um polímero adequado para muitas aplicações. Ele também verificou que PCL era miscível ou parcialmente miscível com uma variedade de polímeros⁴⁷.

Atualmente, o interesse na questão ambiental é ainda 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 ser transformados em produto não tóxico quando expostos ao ambiente⁴⁸. Dados estatísticos apontam que cerca de 52 milhões de toneladas de polímeros são produzidas e descartadas anualmente no meio ambiente. Muitos destes polímeros podem levar mais de 30 anos para serem degradados, indicando a necessidade de um aumento nas medidas de controle, reciclagem e biodegradabilidade^{49,50}.

A grande maioria do lixo no Brasil é encaminhada para aterros sanitários, sendo reciclado apenas 11%. No Brasil, já se recicla cerca de 80% das latas de alumínio, 34% dos vidros, 33% de papel, 20% de aço e 20% dos plásticos. A cidade de São Paulo produz em média 19000 toneladas de lixo por dia, onde 94% são destinados aos aterros e apenas 6% são destinados à reciclagem. Rio de Janeiro e Salvador geram cerca de 6500 e 4000 toneladas de lixo por dia, respectivamente. Curitiba é a capital que mais avançou na reciclagem brasileira. O seu sistema de coleta seletiva recolhe

cerca de 445 toneladas de lixo reciclável por dia, o que corresponde a 15% do lixo gerado pela cidade*.

O processo de incineração do lixo brasileiro ainda é incipiente, ao contrário do que é observado nos países da Europa, EUA e Japão.

O objetivo da comunidade europeia em relação aos plásticos residuais é a incineração de cerca de 50% a 65% em peso, até a metade de 2001⁵¹. O Japão já realiza a incineração de cerca de 70% do seu lixo residual, para a geração de vapor, água quente ou eletricidade⁵². Os EUA produzem cerca de 16,3 milhões de toneladas por ano de polímeros de origem petroquímica. Cerca de 63500 toneladas desse total destinam-se à produção de filmes de polietileno para coberturas na agricultura. Tais números mostram apenas uma pequena parte do problema, mas são suficientes para despertar a preocupação dos ambientalistas, setores governamentais, cientistas e outros grupos da sociedade⁵³.

A biodegradação refere-se à degradação e assimilação dos materiais poliméricos por organismos vivos, principalmente os microorganismos como fungos e bactérias. A degradação microbiológica geralmente é facilitada pela hidrólise e oxidação do polímero devido à exposição ambiental⁵⁴⁻⁵⁶.

Muitas tentativas têm sido feitas para produzir plásticos biodegradáveis e fotodegradáveis^{48,57-62}. Entre elas pode-se citar a mistura de um polímero degradável 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 o acetato de celulose, cujas características de biodegradação estão relacionadas com o seu grau de substituição (DS). O acetato de celulose com DS < 2,0 é considerado biodegradável, enquanto que o acetato de celulose com DS igual a 3 não é biodegradável.

Gross e co-autores⁶³ avaliaram a biodegradação do acetato de celulose (CA) com grau de substituição (DS) igual a 1,7 e 2,5 quando submetido a um meio sintético,

* Fonte: TV Cultura, Fundação Padre Anchieta – As Faces do Mundo: Desafio do Lixo. Programa exibido em 30/06/2001.

formulado em laboratório, denominado de compostagem aeróbica. Os autores monitoraram a conversão do acetato de celulose a CO₂ e observaram que os polímeros com DS 1,7 e 2,5, sofreram uma degradação completa após 10 e 25 dias, respectivamente.

Sakai e colaboradores⁶⁴ avaliaram a biodegradação do acetato de celulose com graus de substituição que variaram entre 1,81 a 2,34, por bactérias da espécie *Neisseria sicca*. Os autores observaram mudanças estruturais, bem como mudanças na massa molar do acetato de celulose degradado através das técnicas de RMN, FTIR e GPC, além disso, a reatividade das enzimas produzidas pela bactéria para o CA com DS 1,81 foi maior do que para o CA com DS 2,34.

A biodegradação do CA com um grau de substituição (DS) elevado tem sido investigada por vários autores^{18,57,65-70}. Porém, existe um conflito sobre sua biodegradabilidade. Alguns autores afirmam que o CA contendo um DS igual a 2,5 é biodegradável⁶⁵⁻⁶⁹, por outro lado, outros discordam dessa linha⁷⁰. Ainda existem outros autores que defendem a idéia de que uma modificação química prévia é necessária para tornar a biodegradação viável⁵⁷.

Cantor e Mechalas⁶⁵ investigaram em 1969 a degradação microbiológica de membranas de acetato de celulose (DS = 2,5) produzidas por osmose-reversa. Após dois meses, os autores observaram a degradação completa das membranas.

Em vários trabalhos, Buchanan e colaboradores^{66,67,69} mostraram que a taxa de biodegradabilidade do acetato de celulose (CA) varia com o grau de substituição e que o CA com DS = 2,5 apresentou degradação parcial após 3 semanas. O suporte para a evidência da potencial biodegradação do CA foi obtido através da síntese do acetato de celulose com carbono marcado (¹⁴C), que foi monitorado após conversão a CO₂, durante o processo de biodegradação.

Mayer e colaboradores⁶⁸ também demonstraram a potencialidade de biodegradação do acetato de celulose com DS 2,5 presente em blendas com amido. Os resultados obtidos mostraram que as blendas formadas apresentaram boas

propriedades para aplicação como materiais moldados por injeção, além da biodegradabilidade e não toxicidade.

Já os autores Stutzenberger e Kahler⁷⁰ reportaram que o acetato de celulose com DS = 2,5 é um substrato pobre para a biodegradação, devido à extrema resistência ao ataque microbiológico. Os autores utilizaram bactérias da espécie *Thermomonospora curvata* para os ensaios biológicos e monitoraram a biossíntese de celulases, formação de proteínas extracelulares e formação de açúcar a partir da biodegradação de celulose e ésteres de celulose. Através da análise de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), os autores verificaram uma produção extremamente baixa de açúcar proveniente da quebra das cadeias do acetato de celulose, quando comparado com a celulose pura.

Ach⁵⁷ reportou que uma modificação química do acetato de celulose é necessária para que a biodegradação se torne viável. De acordo com o autor, quando plastificantes são adicionados à estrutura do acetato de celulose, o material formado pode apresentar características plásticas e ainda se decompor mais facilmente.

O presente trabalho tenta mostrar a possibilidade de biodegradação do CA puro com DS igual a 2,5 e de blendas do mesmo CA (modificadas com VTAS) e PS, utilizando fungos celulolíticos da espécie *Trichoderma harzianum*.

O gênero *Trichoderma* foi introduzido por Persoon há quase 200 anos e consiste em fungos isolados primeiramente do solo e de matéria orgânica em decomposição. Os fungos do gênero *Trichoderma* são relativamente fáceis de isolar e cultivar. Crescem rapidamente em vários substratos, incluindo substratos artificiais, e produzem um grande número de pequenos conídios (esporos produzidos por reprodução assexuada) de coloração verde ou branca. Em 1969, M. A. Rifai dividiu o gênero *Trichoderma* em nove espécies agregadas com base em suas características morfológicas, das quais uma das espécies é a *harzianum*^{71,72}.

2. OBJETIVO

Acetato de celulose (CA) e poliestireno (PS) formam blendas imiscíveis resultando em uma morfologia de duas fases. Na tentativa de compatibilização dos polímeros CA e PS é proposta, neste trabalho, a utilização de um organossilano (viniltriacetoxissilano) como agente de compatibilização.

Outro objetivo deste trabalho é o estudo comparativo das propriedades morfológicas, térmicas e dinâmico-mecânicas, bem como da biodegradabilidade das blendas obtidas antes e após o processo de compatibilização.

3. ETAPAS DO TRABALHO

Inicialmente, este trabalho envolveu a preparação e obtenção de filmes a partir das blendas de CA e PS sem adição de VTAS como compatibilizante.

A obtenção de blendas compatibilizadas com VTAS seguiu as etapas: (1) determinação das composições das blendas a partir de um planejamento fatorial do tipo 2^3 ; (2) modificação do CA com VTAS; (3) polimerização de estireno no sistema modificado; (4) formação dos filmes densos e porosos e (5) caracterização desses filmes.

A *caracterização estrutural* da modificação do acetato de celulose foi realizada através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear de silício (RMN ^{29}Si). As *propriedades químicas* do sistema foram investigadas através da avaliação do diagrama de fases para o sistema ternário CA/PS/THF. As *propriedades físicas* foram investigadas através de medidas de ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM), microscopia de força atômica (AFM) e ensaios dinâmico-mecânicos (DMA). Em relação à *avaliação da biodegradabilidade*, o estudo foi feito através de ensaios de biodegradação *in vitro*, utilizando-se fungos celulolíticos da espécie *Trichoderma harzianum*, além de ensaios dinâmico-mecânicos (DMA).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – Acetato de Celulose e Poliestireno

4.1.1 – Materiais

O material de partida foi acetato de celulose (Aldrich) na forma de pó, com grau de substituição de 2,5, contendo 39,8% de grupos acetila, massa molar numérica média igual a 30 kg/mol e polidispersidade igual a 2,35. Foi utilizado PS comercial (Proquigel) de massa molar numérica média igual a 250 kg/mol e polidispersidade igual a 2,73 para a obtenção de blendas com CA puro. Como agente de modificação do CA foi utilizado viniltriacetoxissilano (VTAS) destilado, fornecido pela Dow Corning, com grau de pureza de 97%. Estireno (pureza de 99%), previamente destilado à pressão reduzida, foi utilizado para a polimerização de poliestireno. Peróxido de benzoila (POB) com grau de pureza 97% foi utilizado como iniciador radicalar. Como solvente, foi utilizado tetrahidrofurano (THF) previamente destilado. O THF apresentou um grau de pureza de 99,5% e foi fornecido pela Merck.

4.1.2 – Caracterização química do acetato de celulose: determinação do grau de substituição (DS)¹⁸

Foram preparadas seis amostras das quais três continham acetato de celulose (CA), e outras três foram tomadas como brancos (sem CA).

Cerca de 0,5000g de amostra de CA foram pesadas e colocadas em erlenmeyers com capacidade de 250,0mL. A estes frascos foram adicionados 20,0mL de etanol (PA fornecido pela Merk) (75% v/v).

Todos os erlenmeyers (amostras e brancos) foram fechados e aquecidos a 60°C por um período de 30min. Após o aquecimento, 20,0mL de hidróxido de sódio (NaOH) 0,50M foram cuidadosamente adicionados aos erlenmeyers, os quais foram novamente aquecidos a 60°C por mais um período de 15min. Após a etapa de aquecimento, todos os erlenmeyers foram bem vedados e mantidos à temperatura ambiente por 72 horas.

O excesso de base foi titulado utilizando-se ácido clorídrico (HCl) 0,50M (fornecido pela Merck com concentração de 35%) e fenolftaleína como indicador. Vale ressaltar que tanto a base como o ácido foram previamente padronizados.

Um excesso de ácido (cerca de 1,0mL) foi adicionado à solução para garantir que toda a base fosse neutralizada. Para tal, todos os frascos foram mantidos fechados por um período de 12 horas.

O excesso de ácido foi submetido a uma retrotitulação com a base até o ponto de viragem da fenolftaleína. Após a solução adquirir uma coloração levemente rosada, os erlenmeyers foram fechados e submetidos a uma agitação vigorosa. O processo de retrotitulação foi repetido até que a coloração rosa da solução persistisse, garantindo assim a completa neutralização do excesso de ácido que eventualmente poderia estar retido na celulose.

O grau de substituição (DS) do acetato de celulose foi calculado da seguinte maneira:

$$\% \text{ acetila} = [(V_a - V_b)M_{\text{base}} - (V_c - V_d)M_{\text{ácido}}] \times \frac{4,3}{m_{\text{amostra}}} \quad (12)$$

e

$$\text{DS} = (3,86 \times \% \text{ acetila}) / (102,4 - \% \text{ acetila}) \quad (13)$$

onde:

V_a é o volume (em mililitros) de NaOH adicionado à amostra;

V_b é o volume de NaOH adicionado ao branco;

M_{base} é a molaridade da solução de NaOH;

V_c é o volume de HCl adicionado à amostra;

V_d é o volume de HCl adicionado ao branco;

$M_{ácido}$ é a molaridade da solução de HCl;

$m_{amostra}$ é a massa (em gramas) da amostra;

O valor de 4,3 corresponde à massa atômica do acetato (43,0 g/mol) multiplicada por fatores de transformação das unidades na equação.

DS é o número médio de grupos acetila por unidade de *D*-glicose da celulose.

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos para as titulações.

Tabela 1: Determinação de DS.

Amostra	V_a / mL	V_b / mL	V_c / mL	V_d / mL	M_{base} / M	$M_{ácido}$ / M	$m_{amostra}$ / g
A	20,95	20,9	11,5	20,7	0,51	0,49	0,5004
B	21,0	20,9	11,5	20,7	0,51	0,49	0,5000
C	20,95	20,9	11,4	20,7	0,51	0,49	0,5003

De acordo com as equações (12) e (13), a porcentagem média de grupos acetila encontrada foi $39,2 \pm 0,2$ e o grau de substituição do acetato de celulose foi de $2,39 \pm 0,02$. Os resultados se mostraram próximos àqueles apresentados pela Aldrich: DS = 2,5, contendo 39,8% de grupos acetila.

O valor de DS corresponde a um valor médio de grupos acetila encontrados por unidade monomérica de CA. Portanto, DS = 2,5 corresponde a unidades contendo quantidade equivalente de 2 a 3 grupos acetila em sua estrutura.

4.1.3 – Blendas de CA e PS

Foram preparadas blendas de CA e PS (soluções 2,5% e 5%) nas proporções, em massa, de 30/70, 50/50 e 70/30 CA/PS a partir da dissolução dos componentes nas proporções desejadas, em tetrahidrofurano (THF).

4.2 – Determinação do Diagrama de Fases para o Sistema Ternário CA/PS/THF

4.2.1 – Determinação do ponto de névoa

O diagrama de fases para o sistema CA/PS/THF, o qual descreve a composição das fases no equilíbrio, foi obtido à 25°C a partir da determinação do ponto de névoa por titulação turbidimétrica das soluções de CA e PS em THF. Foram preparadas soluções de CA e PS em composições que variaram de 4% a 6% (em massa). Cada solução de CA em uma determinada concentração foi titulada com a solução de PS com a respectiva concentração e vice-versa. O sistema foi mantido em um banho termostatizado a 25°C e a titulação procedeu, sob agitação, até a determinação visual da ocorrência da primeira turbidez da solução. Após este procedimento, a massa do sistema foi determinada e a composição de cada componente na mistura foi também calculada.

4.2.2 – Determinação do ponto crítico

Foram preparadas algumas soluções sobre a curva de ponto de névoa para a determinação do ponto crítico. O ponto de névoa foi obtido através da primeira turbidez do sistema. Após o sistema atingir esta condição, algumas gotas do titulante (duas a três gotas) foram adicionadas em excesso. Esta solução foi, então, mantida em repouso até que o equilíbrio de separação de fases fosse atingido. Os volumes de cada fase (uma rica em CA e outra rica em PS) formada foram determinados e os mesmos foram colocados num gráfico de $\ln(V/V^0)$ em função da fração molar de um dos polímeros. Quando o volume da fase rica em CA foi idêntico ao da fase rica em PS, ou seja, o valor de $\ln(V/V^0)=0$, obteve-se o ponto crítico.

4.2.3 – Determinação das linhas de amarração

Foram também obtidas algumas linhas de amarração experimentais no diagrama de fases. Para a determinação das composições dos extremos das linhas de amarração, foram preparadas diferentes soluções com composições situadas na região de duas fases do diagrama ternário. Estas soluções foram mantidas em repouso até atingirem o equilíbrio. As fases sol e gel originadas após a separação de fases foram recolhidas separadamente. Através de cromatografia de permeação em gel (GPC), as massas molares de cada fase foram determinadas e a composição das mesmas foi estimada através do cálculo da área dos picos obtidos. As linhas de amarração foram obtidas a 25°C.

4.3 – Avaliação Quimiométrica: Planejamento e Otimização de Experimentos

O planejamento de experimentos é idealizado em função do número, do critério de escolha e da definição das variáveis e de seus níveis.

Dentre as técnicas estatísticas utilizadas no planejamento de experimentos, destaca-se o planejamento fatorial⁷³ pelas inúmeras aplicações na otimização e modelagem matemática de experimentos.

Para satisfazer a condição de interdependência entre as variáveis escolhidas para a realização dos experimentos, o que se faz na prática é utilizar arranjos ortogonais. A partir desses arranjos observa-se que os níveis das variáveis experimentais são normalizados em -1 e $+1$, ou seja, níveis mínimo e máximo, respectivamente. Sendo assim, o número de combinações matematicamente possíveis pode ser facilmente calculado. Por exemplo, ao mudar uma variável em dois níveis com n variáveis estudadas, o número de experimentos é igual a 2^n . Assim, 2 e 4 variáveis requerem a realização de 4 e 16 experimentos, respectivamente.

A técnica fatorial constitui uma estrutura lógica para a otimização e adequação de variáveis de forma racional. O número de experimentos depende da escolha de arranjos experimentais que permitam atingir os resultados desejados⁷³.

As blendas de CA e PS foram obtidas a partir da execução de um planejamento fatorial do tipo 2^3 , onde foram avaliadas as seguintes variáveis na preparação das blendas: concentrações de VTAS, de monômero de estireno e de iniciador radicalar (POB).

As respostas esperadas através do planejamento fatorial foram em termos de transparência dos filmes formados e morfologia (comportamento de separação de fases e tamanho de domínios).

A Tabela 2 apresenta as composições dos sistemas obtidos.

Tabela 2: Composições utilizadas para a preparação das blends.

Blenda	Polímero	% CA	% VTAS	% PS	% POB
1	CA/VTAS/PS	81	6	13	0,01
2	CA/VTAS/PS	70	17	13	0,01
3	CA/VTAS/PS	33	6	61	0,01
4	CA/VTAS/PS	22	17	61	0,01
5	CA/VTAS/PS	81	6	13	0,1
6	CA/VTAS/PS	70	17	13	0,1
7	CA/VTAS/PS	33	6	61	0,1
8	CA/VTAS/PS	22	17	61	0,1
-	CA puro	100	-	-	-
-	PS puro	-	-	100	-

A porcentagem dos componentes na Tabela é dada em massa.

4.4. – Modificação do Acetato de Celulose

Previamente, 1,000g de acetato de celulose foi dissolvido em 21,6mL de THF (CA 5% em massa) à temperatura ambiente. Esta solução polimérica foi colocada em uma ampola de vidro com capacidade de 50,0mL e a ela foi adicionado VTAS de acordo com as proporções indicadas nos cálculos quimiométricos. O sistema foi mantido em atmosfera de argônio e sob agitação vigorosa por um período de 4 horas à temperatura ambiente.

O CA foi modificado quimicamente através da reação dos grupos acetoxi presentes no VTAS com as hidroxilas livres da cadeia polimérica do CA. A reação foi monitorada através de espectro infravermelho (FTIR) obtido para vários tempos de reação. A modificação também foi avaliada através de ressonância magnética nuclear de silício (RMN ²⁹Si) em amostras sólidas. A amostra de CA modificada com VTAS foi previamente triturada e submetida a várias extrações em um extrator Soxhlet contendo éter para a remoção de VTAS não reagido bem como derivados residuais. A extração foi conduzida a 40°C, até que a massa da amostra permanecesse constante. Após a extração, a amostra foi mantida durante 2 dias sob vácuo a 50°C para secagem.

Uma vez que o CA reage quimicamente com o VTAS através de seus grupos funcionais, a determinação da quantidade de grupos vinila presentes no VTAS reagido pode ser uma medida indireta da modificação do CA. Assim, o grau de insaturação do CA modificado com VTAS (após extração) foi avaliado através do cálculo do índice de iodo⁷⁴. Este método faz uso da reação do iodo com as duplas ligações do polímero. Para isto, adiciona-se à amostra, uma solução de iodo molecular de coloração violeta. Durante a adição, observa-se que a mistura se descolore devido ao consumo de iodo.

Foram preparadas oito amostras das quais quatro continham acetato de celulose (CA) modificado com VTAS e outras quatro foram tomadas como branco.

Todas as amostras foram colocadas em erlenmeyers com capacidade de 250,0mL. A estes frascos foram adicionados 50,0mL de THF, à temperatura ambiente. A estas soluções foram adicionados 15,0mL do reagente de Wij*.

Todos os erlenmeyers contendo as amostras dissolvidas foram agitados, fechados, envoltos em papel alumínio e deixados em repouso por um período de 2h. Após este período, foram adicionados 13,0mL de iodeto de potássio (KI).

* Reagente de Wij: I₂ em ácido acético

O iodo presente no sistema foi titulado sob agitação com tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (previamente padronizado), utilizando 3,0mL de solução de amido como indicador. A porcentagem de iodo consumida, em massa, foi calculada da seguinte maneira:

$$\%I_2 = \frac{(V_1 - V_2) \times N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 12,69}{m_{\text{amostra}}} \quad (14)$$

onde:

V_1 corresponde ao volume (em mililitros) de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ adicionado ao branco;

V_2 corresponde ao volume (em mililitros) de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ adicionado à amostra;

N é a normalidade da solução do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ calculada após a padronização;

m_{amostra} é a massa pesada da amostra de CA modificado com VTAS.

O valor de 12,69 corresponde à massa atômica do iodo (126,9 g/mol) multiplicada por fatores de transformação das unidades na equação.

A Tabela 3 apresenta os valores obtidos para a determinação do índice de iodo.

Tabela 3: Determinação do índice de iodo.

Amostra	V ₁ / mL	V ₂ / mL	m _{amostra} / g	N _{Na2S2O3} / eqg.L ⁻¹	% I ₂ ^a
CAVTAS ^b	28,00	11,20	1,6857	0,10065	12,7
CAVTAS ^b	27,70	10,60	1,6933	0,10065	12,9
CAVTAS ^c	27,90	24,80	1,0732	0,10065	3,7
CAVTAS ^c	28,00	25,10	1,0728	0,10065	3,5

^a Porcentagem em massa de I₂.

^b CAVTAS: composição contendo 17% de VTAS.

^c CAVTAS: composição contendo 6% de VTAS.

De acordo com a análise da determinação do índice de iodo, a amostra que foi preparada com a quantidade de 17% de VTAS apresentou uma porcentagem média de VTAS remanescente na cadeia de CA de $12,8 \pm 0,1$. Já a amostra de CA modificado com 6% de VTAS apresentou uma porcentagem média de VTAS remanescente de $3,6 \pm 0,1$.

4.5 – Polimerização do Estireno

Foram adicionados o monômero de estireno e o iniciador radicalar (POB) à solução polimérica contendo o CA modificado com VTAS. O sistema foi colocado em uma ampola e submetido a ciclos de deaeração em uma linha de vácuo. A ampola deaerada foi selada e posteriormente colocada em um banho de silicone a 60°C por um período de 48 horas, visando promover a polimerização radicalar do estireno.

4.6 – Formação dos Filmes Densos e Porosos

Após a polimerização do monômero de estireno foram formados filmes densos e espessos, além de filmes porosos das blendas segundo as composições quimiométricas.

4.6.1 – Filmes densos

A solução polimérica foi colocada em placas de Petri (diâmetro = 100mm). Essas placas foram mantidas sob atmosfera saturada com o solvente (THF), à temperatura ambiente, por um período de 15 dias com o objetivo de se promover uma evaporação lenta do solvente. Os filmes resultantes permaneceram em uma estufa à vácuo a 50°C durante 5 dias para eliminar o excesso de solvente. Os filmes resultantes apresentaram cerca de 0,5mm de espessura. Após este procedimento, os filmes foram armazenados em dessecador sob vácuo.

4.6.2 – Filmes porosos

Filmes porosos de CA e PS puros, bem como de CA/VTAS/PS nas composições 81/6/13, 70/17/13 e 22/17/61 foram obtidos através do processo de inversão de fases. Neste caso, a separação de fases do sistema foi conduzida sem imersão em banho de não solvente. A solução polimérica foi espalhada em uma placa de vidro previamente limpa e a mesma foi colocada em uma câmara com atmosfera saturada com vapor de água. A espessura dos filmes obtidos foi de 0,361mm.

A Figura 7 ilustra o processo de obtenção desses filmes.

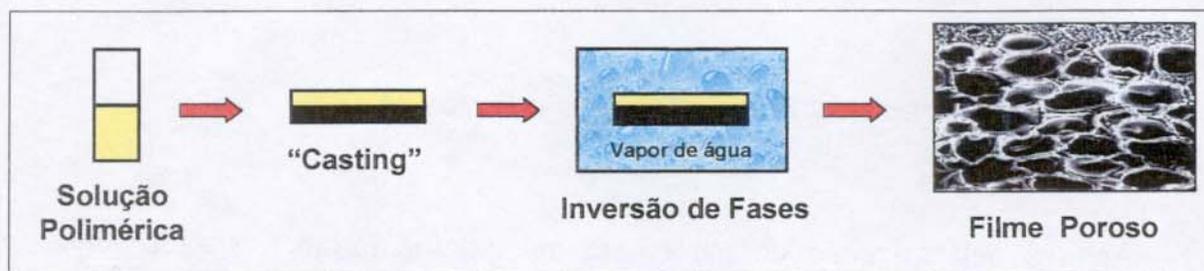


Figura 7: Representação esquemática do processo de inversão de fases para preparação de filme poroso.

4.7 – Técnicas de análise

4.7.1 – Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção dos filmes foram obtidos na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) utilizando-se um espectrômetro BOMEM Michelson MB Series, com resolução de 4 cm^{-1} . Os filmes foram suportados entre janelas de KBr. Tais janelas foram previamente polidas, secas e mantidas em dessecador sob vácuo.

4.7.2 – Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (RMN ^{29}Si)

O espectro de RMN ^{29}Si foi obtido com amostra sólida, num espectrômetro Bruker modelo AC 300 (79,5 MHz), utilizando-se a técnica de rotação em ângulo mágico, MAS. O intervalo entre pulsos foi de 10 minutos para garantir a relaxação de todos os núcleos de silício e o número de varreduras igual a 100. Utilizou-se um tempo de contato igual a 5ms. Tetrametilssilano (TMS) foi utilizado como padrão interno.

4.7.3 – Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram obtidas utilizando-se um microscópio óptico e uma câmera filmadora Modelo SONY/CCD-IRIS color video camera, acoplada ao microscópio. Foi utilizada água deionizada para a obtenção da gota, cujo volume foi de 10 μ L. Foram avaliados os filmes de CA puro e após modificação da superfície com 17% de VTAS. Todos os valores reportados constituíram uma média de dez medidas, obtidas em diferentes pontos da superfície dos filmes.

4.7.4 – Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas dos filmes foram efetuadas na faixa de temperatura entre 25° e 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, sob fluxo constante de argônio. Todas as análises foram efetuadas em uma termobalança TGA módulo 2050 da TA Instruments.

4.7.5 – Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As análises foram feitas utilizando o aparelho DuPont TA Instruments-DMA 983 Dynamic Mechanical Analyser, operando a uma frequência fixa de 1Hz e velocidade de aquecimento de 5°C/min. A temperatura foi variada de 25°C a 350°C e a amplitude de deformação foi de 0,2 mm. As amostras foram previamente secas sob vácuo a 60°C por um período de 24 horas.

4.7.6 – Microscopia óptica (OM)

O comportamento de separação de fases das blendas de CA/PS foi avaliado através de microscopia óptica, utilizando-se para tal, microscópios ópticos modelo Zeiss Photo-Mikroskop III e modelo Nikon Eclipse E-800.

4.7.7 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura é geralmente utilizada para análise de topografia da amostra. Sua principal característica reside no fato de que a imagem é formada ponto a ponto, através da varredura da superfície da amostra pelo feixe de elétrons incidente.

As morfologias do CA e PS puros, das blendas de CA/PS e das blendas obtidas a partir das diferentes composições de CA/VTAS/PS, bem como os tamanhos das fases foram avaliadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura modelo Jeol T-300 operando a 15keV.

A preparação das amostras para microscopia eletrônica de varredura é relativamente simples. Neste trabalho, as amostras inicialmente foram fraturadas em nitrogênio líquido, fixas em um porta-amostra com o auxílio de fita adesiva de carbono dupla face e uma fita de cobre (materiais condutores). Uma vez que a amostra não é condutora, se faz necessário o recobrimento da mesma com uma fina camada condutora que pode ser ouro, liga de ouro-paládio ou ainda carbono. O recobrimento metálico tem a função de evitar o acúmulo de elétrons sobre a superfície da amostra, permitindo descarregar o excesso de carga negativa da amostra, sem prejudicar a imagem. As amostras estudadas foram recobertas com uma fina camada de ouro, utilizando-se um Metalizador modelo BAL-TEC MED 020.

4.7.8 – Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e imagem espectroscópica de elétrons (ESI)

A microscopia eletrônica de transmissão permite o conhecimento da morfologia e da composição elementar no interior de uma amostra, com alta resolução.

Quando o feixe de elétrons atravessa a amostra, podem ocorrer os seguintes eventos:

- Colisão dos elétrons do feixe com o núcleo dos átomos da amostra originando os *elétrons espalhados elasticamente*, ou seja, elétrons que sofreram desvio da direção original, mas não perderam energia.
- Colisão dos elétrons do feixe com elétrons dos orbitais dos átomos da amostra originando os *elétrons espalhados inelasticamente*, os quais sofrem desvio da direção original e perdem energia, que é característica dos elementos constituintes da amostra.
- Passagem dos elétrons pela amostra sem sofrer colisões ou desvios, havendo conservação da direção e energia originais, os quais são ditos *elétrons não espalhados*.

Em TEM, o detector localiza-se abaixo da amostra e dessa forma, o contraste da imagem é devido à variação de densidade eletrônica da amostra, bem como de sua espessura.

Têm - se dois tipos de imagem:

- *Imagem de campo claro*: é a imagem convencional. Os pontos claros são originários de elétrons não espalhados e elétrons inelásticos; os pontos escuros são originários de elétrons elásticos que foram bloqueados pelo diafragma da objetiva.

- *Imagem de campo escuro*: é aquela onde os pontos claros são originários de elétrons elásticos. Este tipo de imagem é bastante importante, pois permite a determinação da dimensão e orientação de materiais cristalinos, além de permitir maior contraste do que a imagem de campo claro. As áreas brilhantes indicam regiões cristalinas.

Os elétrons inelásticos prejudicam a qualidade e o contraste da imagem. Para eliminar este efeito, o microscópio dispõe de um sistema de prisma que funciona como um "filtro", o qual permite somente a passagem de elétrons com determinado valor de energia. Além disso, a análise da imagem espectroscópica de elétrons (ESI), obtida a partir dos elétrons inelásticos fornece informações sobre o tipo de elemento presente na amostra^{75,76}.

A morfologia de filmes finos obtidos a partir das diferentes composições de CA/VTAS/PS, foi avaliada utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão modelo Zeiss CEM 902, que opera a uma voltagem de 80keV. Não foi necessário realizar o coramento desses filmes.

Os filmes finos foram preparados a partir de soluções estoques diluídas a 0,5% (em massa). Essa solução diluída foi gotejada sobre uma lâmina de vidro previamente recoberta com uma fina camada de carbono. Este recobrimento se fez necessário para facilitar a remoção do filme fino. Após a evaporação do solvente, o filme sobre a lâmina de vidro foi cortado em pequenos pedaços com o auxílio de um estilete e estes, foram removidos em água e depositados sobre grades de cobre de 300 mesh. Vale ressaltar que todo o processo de gotejamento foi realizado no interior de uma câmara anidra, sob atmosfera de argônio.

Uma vez que os filmes finos apresentam silício em sua composição, foi efetuada uma análise da imagem espectroscópica de elétrons inelásticos, a qual forneceu informações sobre a localização deste elemento na amostra. Para tal, foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão equipado com um espectrômetro de energia Castaing-Henry dentro da coluna. As imagens foram gravadas por uma câmara CCD Proscan Slow Scan controlada pelo software AnalySis 3.0. As imagens espectroscópicas foram obtidas ajustando-se a fenda de seleção de

energia em 15eV. As imagens elementares foram obtidas para o elemento Si, usando a técnica de três janelas⁷⁷, com elétrons monocromáticos correspondentes a borda L_{2,3} (169eV). Áreas claras nos mapas de distribuição elementar correspondem a domínios ricos naquele elemento.

4.7.9 – Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)

As morfologias das blendas de CA/PS, dos filmes densos e das membranas obtidos a partir das diferentes composições de CA/VTAS/PS, foram avaliadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo modelo Jeol JSM-6340F, operando a 5keV. A principal diferença entre esse microscópio e o microscópio eletrônico de varredura convencional é dada pelo tipo de fonte de elétrons, neste caso, responsável por sua melhor resolução. Além disso, a técnica de FESEM permite que se obtenha imagens utilizando-se um feixe de elétrons com energia mais baixa, prevenindo a danificação da amostra.

Os filmes foram fraturados em nitrogênio líquido, fixados em um porta-amostras com fitas condutoras de carbono e cobre e recobertos com uma fina camada de carbono, seguida de uma segunda camada de ouro, utilizando-se para tal o metalizador modelo Bal-Tec MED 020.

4.7.10 – Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica permite a análise de superfícies com a vantagem de não ser necessário qualquer tratamento prévio da amostra a ser analisada, possibilitando a observação de superfícies não condutoras em condições ambientes. Na microscopia de força atômica, uma sonda extremamente fina (~ 10nm de diâmetro na extremidade da sonda), montada sobre a

extremidade livre de uma alavanca, varre a superfície da amostra. Quando a sonda se aproxima da superfície, forças de interação (van der Waals) sonda-amostra fazem a alavanca defletir. Esta deflexão é monitorada por um detector à medida que a sonda varre a superfície da amostra. Para gerar as imagens de topografia, determina-se a intensidade da força que se quer monitorar constantemente sobre a superfície da amostra. O computador, então, ajusta a posição vertical da amostra durante a varredura, através de um "scanner" piezelétrico, de maneira a manter a força, ou o sinal, no valor previamente estabelecido. Assim, a variação de altura obtida no "scanner" corresponde exatamente à variação topográfica da amostra.

As imagens de microscopia de força atômica dos filmes densos e filmes porosos, obtidos a partir das diferentes composições de CA/VTAS/PS, foram obtidas em um microscópio Topometrix Discoverer TMX 2010 AFM Scanner, operando no modo de não-contato e utilizando uma sonda de silício (Ultralevers™) de raio de curvatura nominal de 10nm.

4.8 - Ensaios de Biodegradação

Os fungos celulolíticos utilizados para os ensaios de biodegradação foram os da espécie *Trichoderma harzianum* CCT - 4790, os quais são facilmente encontrados no solo. Estes microorganismos foram adquiridos através da Coleção de Culturas Tropical (CCT) da Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia André Tonsello – Campinas / S.P.. As cepas (espécies) desses fungos foram ativadas em um meio de cultura contendo extrato de malte (1,25%), Agar sólido (2%) e água destilada. O pH do meio foi mantido em 7,0.

Alguns ensaios de biodegradação foram realizados em placas de Petri previamente esterilizadas em uma autoclave a 200°C por um período de 1 hora. As amostras utilizadas nos ensaios foram filmes densos como também, filmes

porosos. Os filmes foram submetidos a um processo de assepsia antes de serem inoculados e incubados com os fungos. A assepsia desses filmes foi feita através da imersão dos mesmos, durante 15min, em uma solução de etanol 93%, visto que este não constitui um solvente para os polímeros estudados. Após esse período, os filmes foram lavados com água destilada e inoculados nas placas de Petri contendo o meio de cultura e os fungos. Foram realizados experimentos em triplicata, ou seja, foram preparadas 6 placas de Petri, das quais 3 continham o meio de cultura, as amostras e os fungos, e 3 foram mantidas como controles, isto é, continham somente o meio de cultura e as amostras.

Após a inoculação, as placas de Petri foram incubadas em uma estufa a 28°C por períodos que variaram de 7, 15, 21, 30 dias e 1 ano. No final de cada período de incubação, os filmes foram isolados e submetidos ao processo de assepsia para uma posterior avaliação da morfologia.

É importante salientar que os ensaios de biodegradação não foram realizados com todas as composições de CA/VTAS/PS obtidas neste trabalho. Além dos filmes de CA e PS puros, algumas composições foram selecionadas de acordo com os seguintes critérios:

- filmes que continham baixas quantidades de compatibilizante (VTAS), iniciador radicalar (POB) e PS;
- filmes que não apresentaram separação de fases e
- filmes que apresentaram quantidades elevadas de compatibilizante (VTAS), iniciador radicalar (POB) e PS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Blendas de CA e PS

5.1.1 – Diagrama de fases para o sistema ternário CA/PS/THF

5.1.1.1 – Cálculos experimentais para a determinação dos pontos de névoa, ponto crítico e linhas de amarração para o sistema ternário CA/PS/THF

O diagrama ternário de fases obtido experimentalmente para o sistema CA/PS/THF a 25°C é mostrado na Figura 8. Verifica-se que este diagrama representa uma área reduzida do diagrama de fases que engloba todas as composições (área pontilhada no triângulo representado à direita).

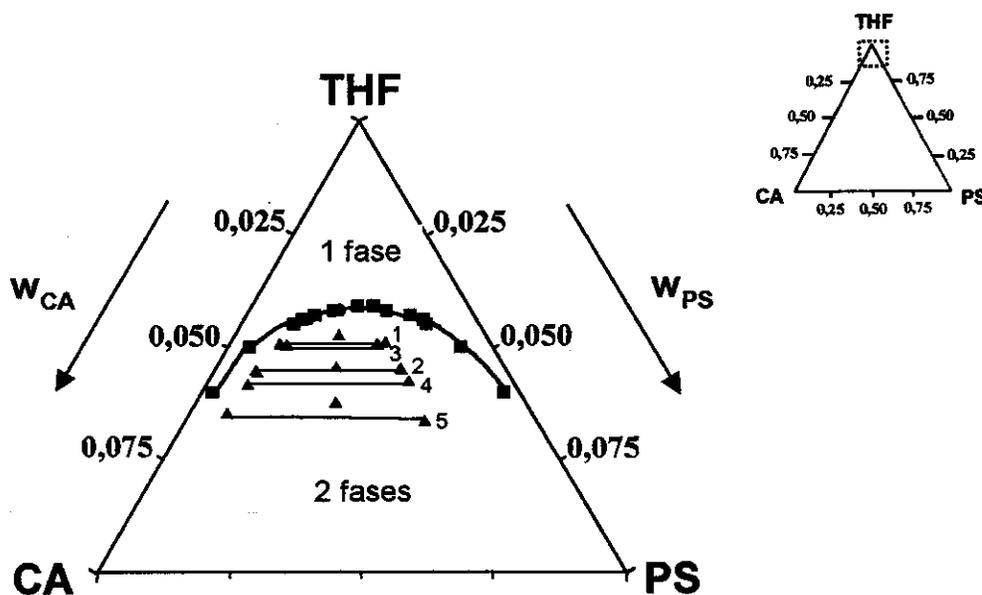


Figura 8: Diagrama de fases para o sistema ternário CA/PS/THF a 25°C. (■) Pontos de névoa; (●) ponto crítico e (▲) linhas de amarração 1, 2, 3, 4 e 5.

Os pontos em preto mostrados no diagrama correspondem aos pontos de névoa, que representam o limite entre as composições completamente estáveis de uma única fase e composições instáveis ou metaestáveis. Este limite constitui uma curva experimental semelhante à curva binodal. O ponto de névoa foi determinado visualmente pela turbidez da solução, como descrito anteriormente na parte experimental.

De acordo com o diagrama de fases, o sistema CA/PS/THF apresenta uma faixa de miscibilidade extremamente pequena e próxima ao vértice correspondente ao solvente puro, onde as concentrações dos polímeros são baixas. Os valores das frações em massa dos componentes do sistema nos pontos de névoa a 25°C são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Frações em massa nos pontos de névoa para o sistema ternário CA/PS/THF a 25°C.

W_{CA}	W_{PS}	W_{THF}
0,058	0,002	0,940
0,046	0,004	0,950
0,035	0,010	0,955
0,010	0,035	0,955
0,006	0,044	0,950
0,003	0,057	0,940
0,021	0,020	0,959
0,026	0,016	0,958
0,030	0,013	0,957
0,033	0,011	0,956
0,018	0,023	0,959
0,016	0,026	0,958
0,012	0,031	0,957
0,010	0,034	0,956

Os valores das frações em massa dos componentes, determinados para o sistema CA/PS/THF no ponto crítico, foram representados no diagrama de fases (ponto em vermelho destacado no diagrama) sobre a curva de ponto de névoa (Figura 8). Neste ponto, as composições das fases coexistentes tornam-se semelhantes.

A Figura 9 mostra um gráfico de $\ln(V'/V'')$, razão dos volumes das duas fases (rica em CA e outra rica em PS) em função da fração em massa de cada um dos polímeros (w_{CA} e w_{PS}). Quando o volume da fase rica em CA é idêntico ao da fase rica em PS, ou seja, quando o valor de $\ln(V'/V'')=0$ tem-se a composição do ponto crítico. Para o sistema ternário estudado, as frações em massa encontradas para o ponto crítico experimental foram: $w_{CA} = 0,025$; $w_{PS} = 0,017$ e $w_{THF} = 0,958$.

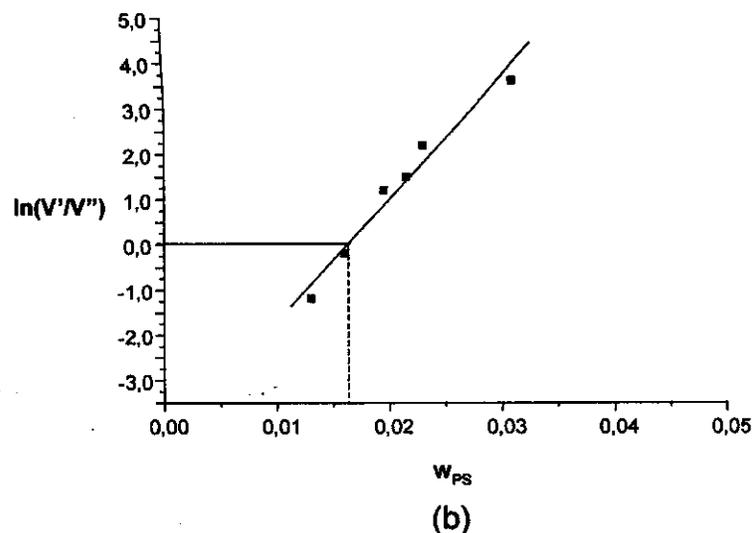
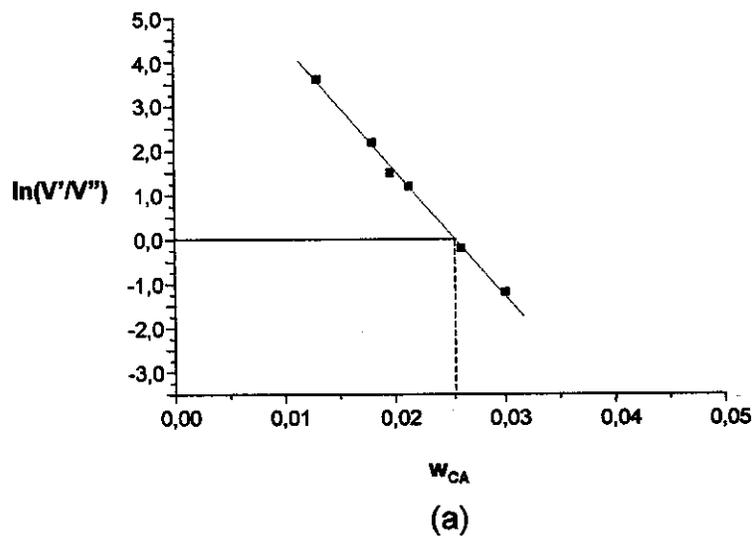


Figura 9: Razão volumétrica entre as fases coexistentes do sistema ternário CA/PS/THF a 25°C em função da fração em massa de: (a) CA e (b) PS. As linhas pontilhadas indicam as frações críticas em massa de CA e PS.

A Figura 8 também mostra cinco linhas de amarração, sendo que duas delas foram feitas em duplicadas para verificar a reprodutibilidade do método de obtenção das mesmas, bem como da sua direção. As frações em massa correspondente aos extremos das linhas de amarração, tanto da fase sol quanto da fase gel, foram obtidas a partir da massa de cada polímero encontrada em cada fase. Para a determinação da proporção entre as massas foi utilizada a técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC). As massas foram determinadas em função da área dos picos nos cromatogramas obtidos. Porém, uma vez que o PS apresenta sinal tanto no índice de refração (IR) quanto no ultravioleta (UV), e o CA apresenta sinal apenas no IR, foi necessária a obtenção de um fator de correção para o cálculo da massa dos polímeros por GPC. Este fator foi descrito pela relação: $f_{PS \text{ ou } CA(\text{no IR ou UV})} = \text{área} / \text{massa injetada no GPC}$. Os valores das frações em massa obtidos para os extremos das linhas de amarração estão mostrados na Tabela 5. As linhas de amarração 2 e 4 correspondem às duplicatas para as linhas de amarração 1 e 3, respectivamente. Para a linha 5 não foi obtida a duplicata (Figura 8).

Tabela 5: Linhas de amarração para o sistema CA/PS/THF a 25°C, calculadas via GPC.

linha	fase	m_{THF} (g)	m_{CA+PS} (g)	área UV	área IR	m_{PS} (GPC) (mg)	m_{CA} (GPC) (mg)	m_{PS} (g)	m_{CA} (g)	W_{PS}	W_{THF}	W_{CA}
1	sol	9,635	0,501	0,561	0,421	0,312	0,240	0,283	0,218	0,028	0,951	0,021
	gel	8,560	0,444	0,185	0,265	0,103	0,435	0,085	0,359	0,009	0,951	0,040
2	sol	4,135	0,212	0,559	0,410	0,311	0,212	0,126	0,086	0,029	0,951	0,020
	gel	4,816	0,251	0,197	0,258	0,109	0,396	0,054	0,196	0,011	0,951	0,039
3	sol	8,241	0,502	0,626	0,439	0,348	0,182	0,329	0,172	0,038	0,943	0,020
	gel	9,725	0,600	0,127	0,241	0,070	0,468	0,078	0,521	0,008	0,942	0,051
4	sol	2,724	0,158	0,620	0,441	0,345	0,196	0,101	0,057	0,035	0,945	0,020
	gel	3,269	0,192	0,133	0,238	0,074	0,446	0,027	0,164	0,008	0,945	0,047
5	sol	8,373	0,593	0,574	0,397	0,319	0,149	0,404	0,189	0,045	0,934	0,021
	gel	9,528	0,658	0,097	0,219	0,054	0,454	0,069	0,588	0,007	0,935	0,058

$$m_{PS} \text{ (GPC)} = \text{área UV} / f_{PS}(\text{UV})$$

$$m_{CA} \text{ (GPC)} = (\text{área IR} - f_{PS}(\text{IR}) * m_{PS} \text{ (GPC)}) / f_{CA}(\text{IR})$$

$$f_{PS}(\text{UV}) = 1.799$$

$$f_{PS}(\text{IR}) = 1.078$$

$$f_{CA}(\text{IR}) = 0.354$$

As linhas de amarração unem as duas composições resultantes da separação de fases do sistema. No caso de sistemas monodispersos, as linhas de amarração conectam as fases coexistentes e as extremidades dessas linhas descrevem a curva binodal. Porém, para o sistema estudado, pôde-se observar que as composições das fases coexistentes das linhas de amarração não coincidem exatamente sobre a curva de ponto de névoa e isto pode ser explicado pela polidispersidade dos polímeros em questão. Um comportamento muito semelhante foi observado por Eckelt e colaboradores⁷⁸ para o sistema ternário PLA/PMMA/CH₃Cl [poli(ácido láctico)/poli(metacrilato de metila)/clorofórmio] e também por Tong e co-autores⁷⁹ para o sistema ternário H₂O/2-POH/PAA [água/2-propanol/poli(ácido acrílico)].

5.1.1.2 – Cálculos teóricos para a determinação da curva spinodal, ponto crítico e linhas de amarração para o sistema ternário CA/PS/THF

Foram efetuados cálculos teóricos para a curva de ponto de névoa, ponto crítico e linhas de amarração do sistema ternário CA/PS/THF^{7,8}. Para este tipo de cálculo é necessário o conhecimento dos parâmetros de interação de Flory para o sistema. Os parâmetros de interação $\chi_{CA/THF}$ e $\chi_{PS/THF}$ foram tomados da literatura^{80,81} e o parâmetro de interação entre os polímeros ($\chi_{CA/PS}$) foi estimado.

O parâmetro de interação pode ser determinado ajustando os cálculos teóricos com base nos dados experimentais. Para este propósito, $\chi_{CA/PS}$ foi tratado na forma de parâmetro independente da concentração de CA ou PS, e variado até a obtenção de um valor de ponto crítico de forma a ficar situado sobre a curva experimental de ponto de névoa. A Tabela 6 contém as características físico-químicas dos polímeros e que foram utilizadas para os cálculos teóricos.

Tabela 6: Propriedades físico-químicas e parâmetros de interação para o sistema ternário CA/PS/THF a 25°C.

$d_{CA} / \text{g.cm}^{-3}$	1,30
$d_{PS} / \text{g.cm}^{-3}$	1,03
$d_{THF} / \text{g.cm}^{-3}$	0,88
$M_{CA} / \text{kg.mol}^{-1}$	30,00
$M_{PS} / \text{kg.mol}^{-1}$	250,00
$M_{THF} / \text{kg.mol}^{-1}$	0,07211
$V_{\text{segmentos de CA}} / \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	281,62
$V_{\text{segmentos de PS}} / \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	2952,01
$V_{\text{segmentos de THF}} / \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	1,00
Parâmetros de interação independentes da concentração	
$\chi_{CA/THF}$	0,442 ⁸⁰
$\chi_{PS/THF}$	0,475 ⁸¹
$\chi_{CA/PS}$	0,057

A Figura 10 mostra o diagrama de fases obtido a partir dos cálculos teóricos, onde pode ser observado que o ponto crítico calculado teoricamente (ponto verde localizado sobre a curva de ponto de névoa) está muito próximo àquele obtido experimentalmente (ponto vermelho), porém, as linhas de amarração teóricas diferem das experimentais (Figura 8).

Para se obter um modelo mais realista para o diagrama de fases do sistema ternário CA/PS/THF a 25°C, é necessário considerar a dependência da concentração de CA e de PS no cálculo dos parâmetros de interação. Neste trabalho, porém, não foi

realizado o tratamento teórico levando em consideração o parâmetro de interação dependente da concentração.

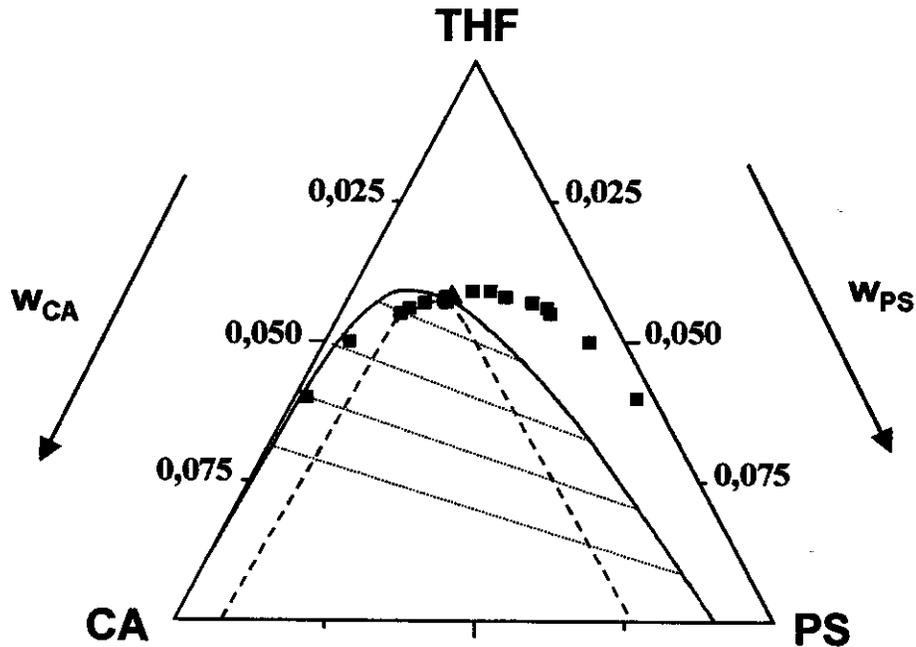


Figura 10: Diagrama de fases calculado para o sistema ternário CA/PS/THF a 25°C. Dados experimentais: (■) curva de ponto de névoa e (▲) ponto crítico. Dados teóricos: (—) curva binodal; (---) curva spinodal; (●) ponto crítico e (...) linhas de amarração.

5.1.1.3 – Correlação do diagrama de fases com a morfologia da blenda de CA/PS

Para avaliar a influência dos diferentes caminhos de separação de fases na morfologia de fases, foram preparadas três soluções para diferentes composições da solução de partida. As composições escolhidas estão indicadas na Tabela 7.

Tabela 7: Frações em massa escolhidas para a avaliação da morfologia de separação de fases.

Composições	W_{CA}	W_{PS}	W_{THF}
1	0,035	0,005	0,960
2	0,023	0,015	0,962
3	0,015	0,023	0,962

Vale ressaltar que as composições para a avaliação da morfologia foram escolhidas de forma a estarem localizadas o mais próximo possível da curva de ponto de névoa e do ponto crítico.

Em relação à formação da morfologia de um sistema, uma solução polimérica inicialmente estável pode ser levada a uma condição de instabilidade termodinâmica ocorrendo separação de fases através de dois possíveis mecanismos: decomposição spinodal (DS) e nucleação e crescimento (NG). Estes mecanismos já foram descritos anteriormente na parte introdutória deste trabalho.

A Figura 11 mostra o diagrama de fases para o sistema ternário CA/PS/THF e suas respectivas morfologias, observadas a partir de microscopia óptica e de FESEM. Partindo-se da composição no ponto 2, a solução polimérica passa através do ponto crítico experimental atingindo diretamente a região instável, o que caracteriza um processo de separação de fases do tipo decomposição spinodal. Neste caso, tem-se a formação de uma morfologia de fases co-contínuas.

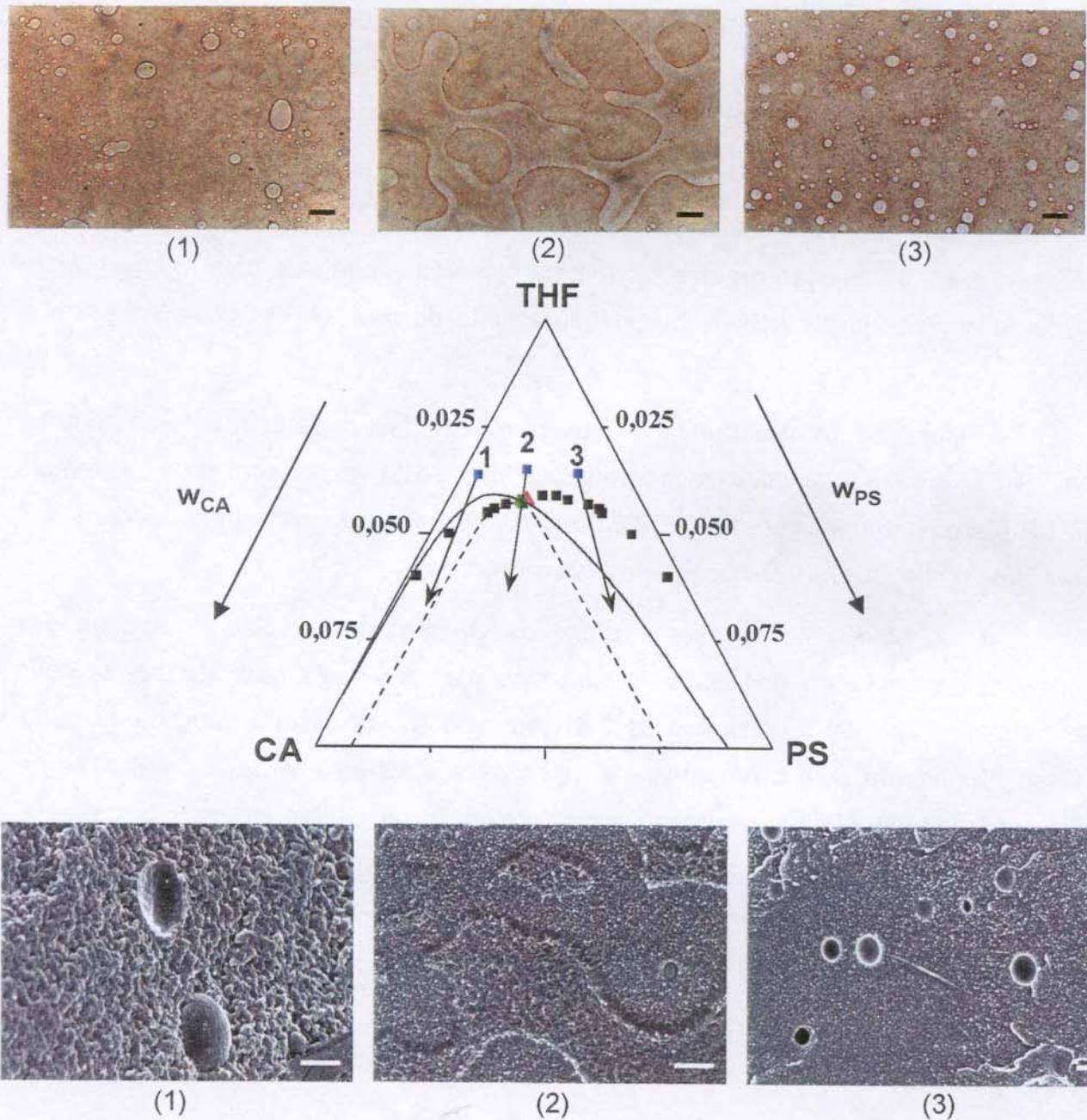


Figura 11: Diagrama de fases do sistema ternário CA/PS/THF, microscopias ópticas e eletrônicas de varredura com fonte de emissão de campo para sistemas binários CA/PS. (■) Curva de ponto de névoa; (▲) ponto crítico experimental; (●) ponto crítico teórico; (—) curva binodal teórica e (---) curva spinodal teórica. As setas indicam os caminhos percorridos para a formação da blenda binária partindo-se das composições 1, 2 e 3. As morfologias resultantes estão indicadas pelas micrografias. Barras de escala: 10 μ m.

As soluções poliméricas nos pontos 1 e 3 (Figura 11) apresentam composições distantes do ponto crítico e a separação de fases acontece na região metaestável, resultando em uma morfologia de domínios dispersos. No ponto 1, tem-se uma fase rica em CA que compõe a matriz, com domínios dispersos de PS. No ponto 3 tem-se domínios de CA dispersos na matriz de PS.

Um comportamento muito semelhante foi observado por Lee e colaboradores⁸² que avaliaram a evolução de uma morfologia dispersa a partir de uma morfologia co-contínua em blendas imiscíveis de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poliestireno (PS).

A Figura 12 mostra também o diagrama de fases para o sistema ternário CA/PS/THF e suas respectivas micrografias ópticas, desta vez, obtidas para as blendas de CA/PS nas composições 30/70, 50/50 e 70/30 em duas concentrações totais dos polímeros (CA + PS) nas soluções ternárias de partida.

Com o objetivo de avaliar o efeito da concentração inicial da solução dos polímeros na morfologia das fases, foram preparadas blendas a partir de uma solução de concentração total de polímero de 2,5% em massa e também a partir de 5,0% em massa. De acordo com o diagrama de fases para o sistema ternário CA/PS/THF, a primeira condição de concentração está localizada na região de miscibilidade do sistema (região estável do diagrama) e a segunda, na região de imiscibilidade do sistema (região instável do diagrama).

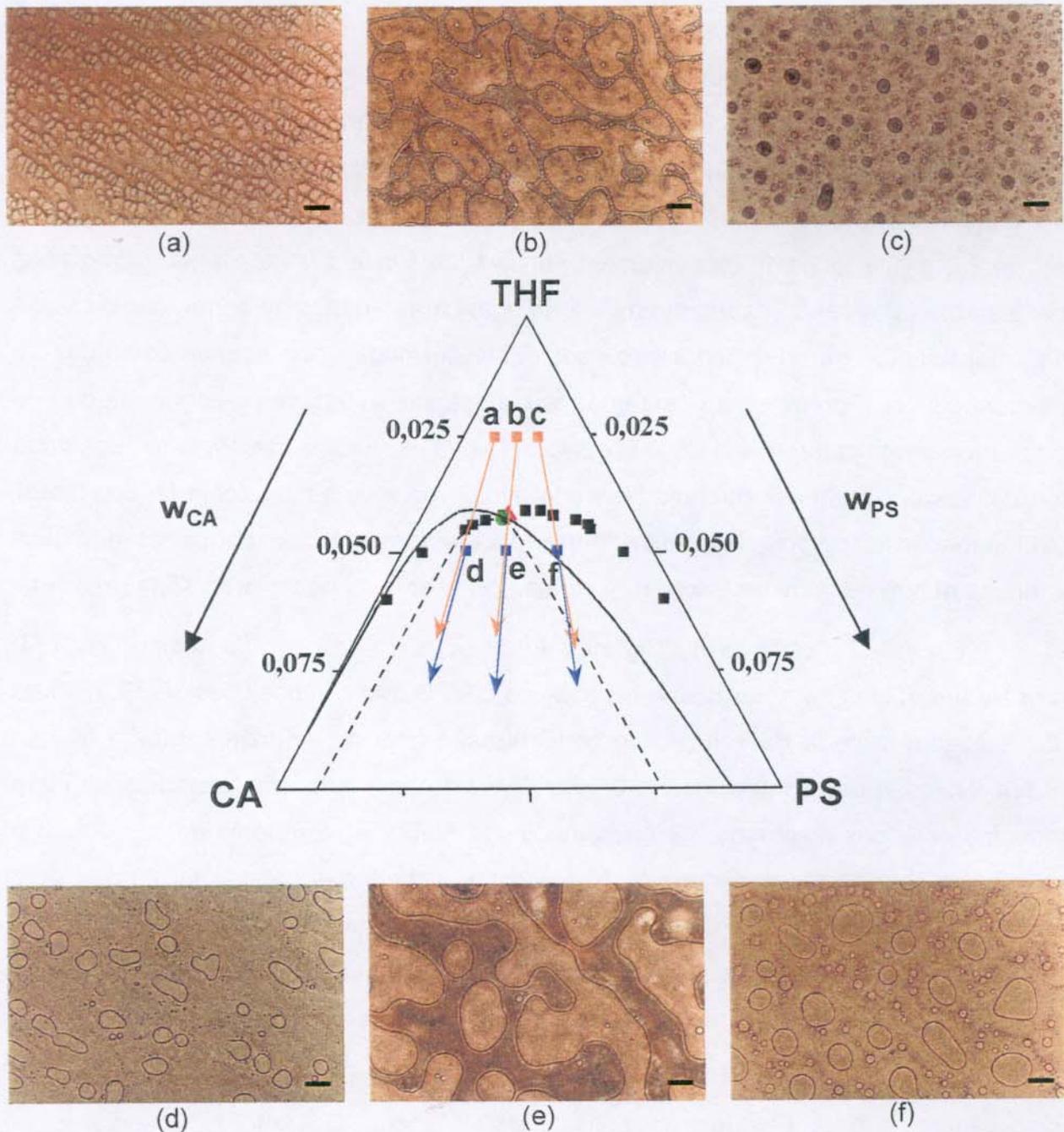


Figura 12: Diagrama de fases do sistema ternário CA/PS/THF e microscopias ópticas para as blendas de CA/PS. Concentração total de polímeros de 2,5% em massa: (a) 30/70; (b) 50/50 e (c) 70/30. Concentração total de polímeros de 5% em massa: (d) 30/70; (e) 50/50 e (f) 70/30. (■) Curva de ponto de névoa; (▲) ponto crítico experimental; (●) ponto crítico teórico; (—) curva binodal teórica e (---) curva spinodal teórica. As setas indicam os caminhos percorridos para a formação da blanda binária partindo-se das composições (a), (b), (c), (d), (e) e (f). Barras de escala: 10 μ m.

A morfologia encontrada para as blendas CA/PS a partir da solução de concentração 2,5% em massa [Figura 12, micrografias (a), (b) e (c)] se mostrou extremamente semelhante àquela apresentada pelas blendas de CA/PS a partir da solução de concentração 5% em massa [Figura 12, micrografias (d), (e) e (f)]. Pode-se observar apenas uma diferença nas dimensões das fases dispersas e co-contínuas formadas. A morfologia de separação de fases das blendas mostradas nas micrografias (a), (c), (d) e (f) é típica de mecanismo de nucleação e crescimento. Já as micrografias das blendas (b) e (e) apresentam uma morfologia característica de separação de fases via mecanismo de decomposição spinodal, formada por fases contínuas e interconectadas. Porém, em um estágio mais avançado esta fase co-contínua pode se romper formando pequenas fases dispersas. Isto é, a morfologia inicialmente observada de duas fases contínuas entrelaçadas pode evoluir para uma morfologia do tipo matriz com domínios dispersos. Isto é evidenciado pela formação de pequenos domínios esféricos dentro de cada fase contínua, como pode ser visto nas micrografias (b) e (e).

A Figura 13 mostra as micrografias eletrônicas de emissão de campo (FESEM) para as superfícies de fraturas das blendas de CA/PS nas composições 30/70, 50/50 e 70/30, obtidas a partir da solução de concentração total de polímeros igual a 5% em massa. No caso das composições 30/70 e 70/30 é observada uma morfologia do tipo domínios esféricos dispersos. Já na composição 50/50, a morfologia de fases final é também do tipo de fases dispersas. Neste caso, a morfologia inicial foi gerada pelo mecanismo de decomposição spinodal, porém, os domínios observados por FESEM evidenciam a ocorrência de separação de fases secundária no interior das fases interconectadas, provavelmente originada via mecanismo de nucleação e crescimento.

Este tipo de comportamento morfológico foi observado por Oyangurem e colaboradores⁸³ para blendas de polissulfona e epoxi. Os autores observaram a separação de fases das blendas durante o processo de reticulação, conduzindo a uma estrutura do tipo co-contínua. Os autores verificaram, também, um processo secundário de separação de fases no interior das fases contínuas promovida pelo processo de nucleação e crescimento.

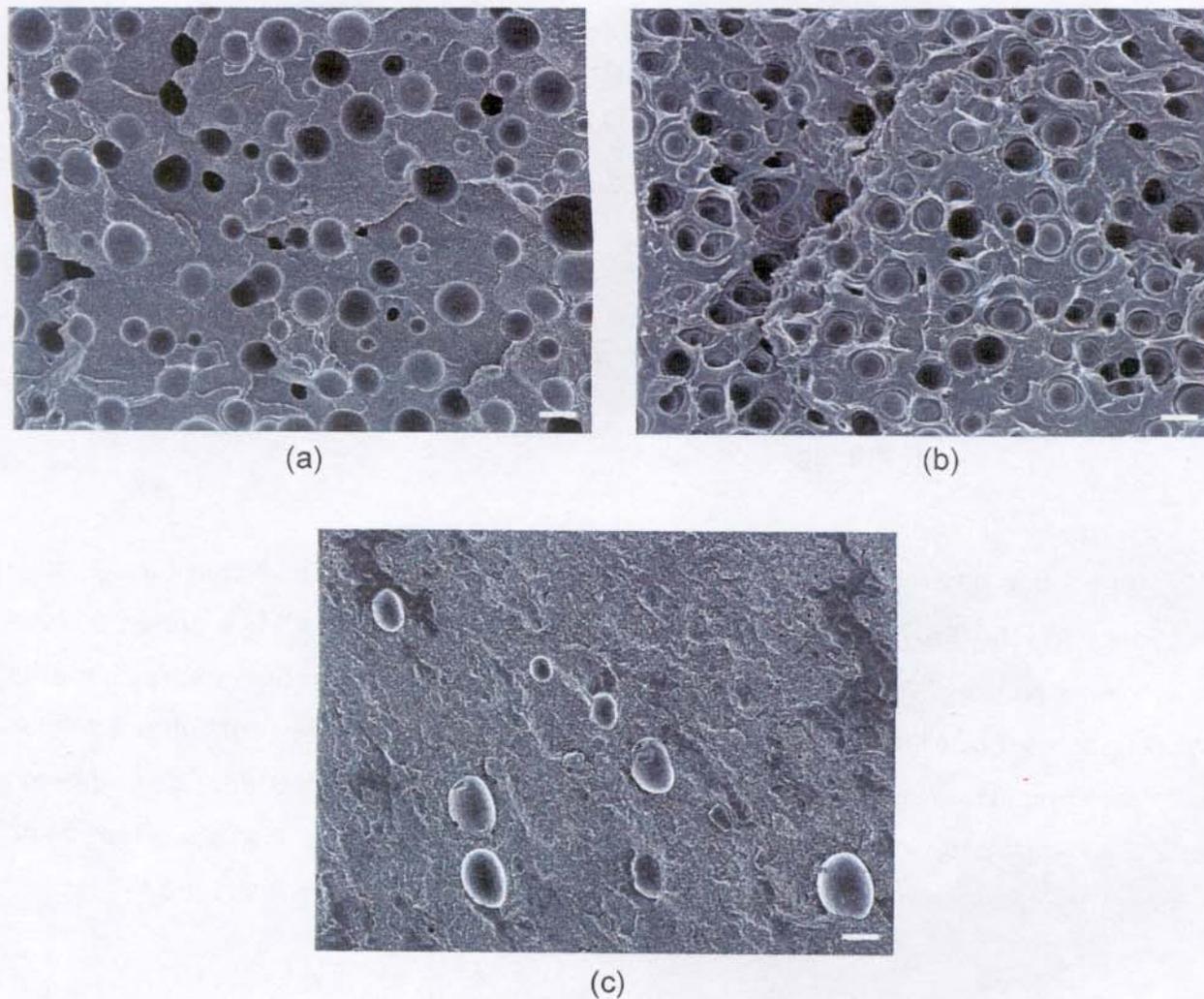


Figura 13: Micrografias eletrônicas de varredura para as blendas de CA/PS: (a) 30/70; (b) 50/50 e (c) 70/30. Composições na concentração de 5% em massa. Barras de escala: 50 μ m.

Ainda na Figura 13 nota-se que a fase dispersa apresenta um tamanho médio de domínios que varia de 30 a 70 μ m para as três composições estudadas. Outra observação diz respeito ao fato de que os filmes obtidos a partir destas composições apresentaram-se completamente opacos (embranquecidos), o que constitui, de imediato, um forte indicativo de separação de fases.

A falta de compatibilidade entre as fases de acetato de celulose e poliestireno pode ser contornada através da modificação estrutural de um dos polímeros pela adição

de um agente compatibilizante. Neste trabalho, esta alternativa de compatibilização entre o CA e o PS foi conduzida através da incorporação do viniltriacetoxissilano (VTAS) à cadeia de CA e posterior polimerização de PS na cadeia de CA modificado. Com base nesta proposição, pôde-se observar algumas alterações extremamente interessantes na morfologia das blendas estudadas.

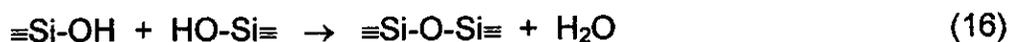
5.2 – Blendas de CA modificado com VTAS

5.2.1 – Modificação do CA

O acetato de celulose foi modificado pela reação com VTAS. A estrutura química da cadeia de CA/VTAS resultante da reação é proposta na Figura 14. A primeira etapa de modificação do CA envolve a enxertia de grupos VTAS na cadeia de CA. Como há três grupos acetoxi reativos neste silano, dois destes grupos podem continuar a reação de forma complexa: reagindo com outros grupos C-OH da mesma cadeia de CA, ou de moléculas distintas, gerando grupos SiOH por hidrólise em contato com o ar. Posteriormente, podem ainda ocorrer as seguintes reações de condensação:



e



A probabilidade de ocorrer estas reações de condensação é grande, quando houver aproximação dos grupos VTAS enxertados nas cadeias de CA. Conseqüentemente pode ocorrer a formação de sítios provenientes da formação de ligações cruzadas entre grupos VTAS ligados a cadeias distintas de CA.

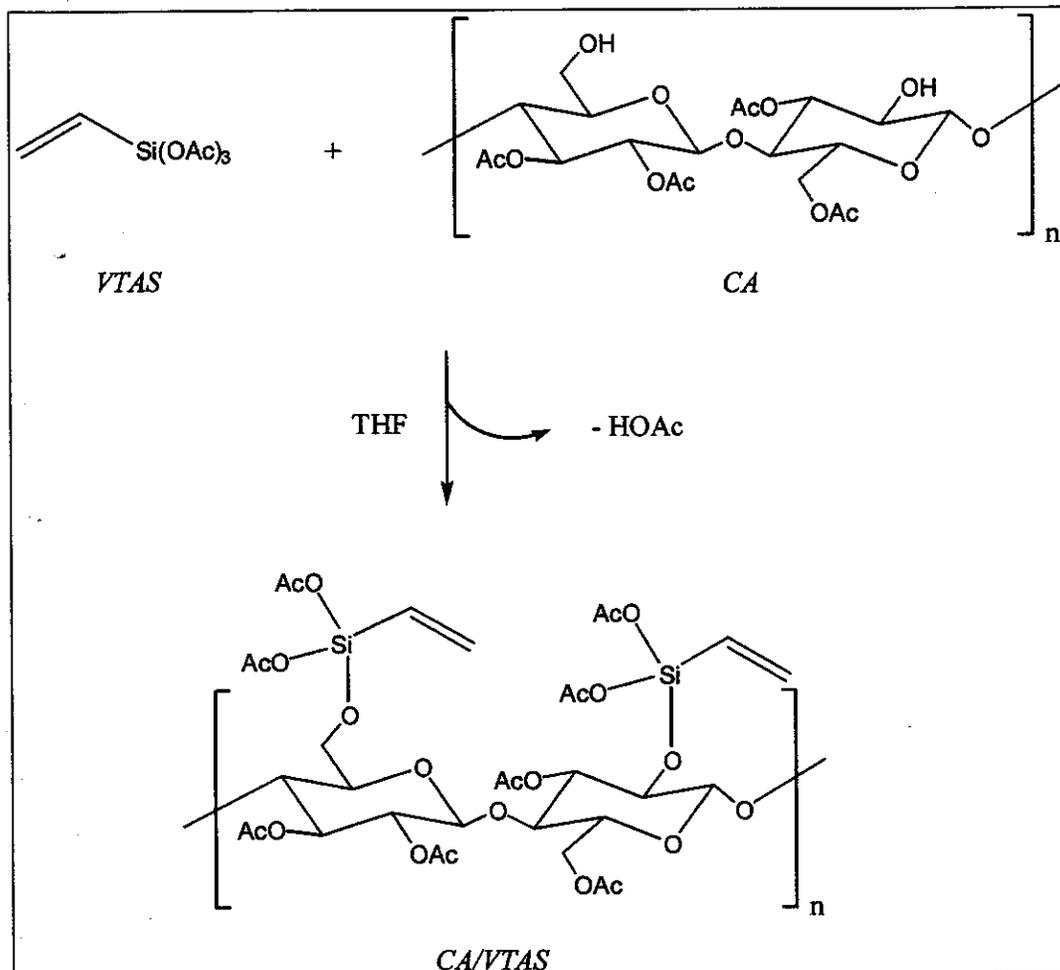


Figura 14: Proposta para a modificação do acetato de celulose com viniltriacetoxissilano.

Pemberton e colaboradores⁸⁴ usaram trietoxissilano $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ como agente de ligação entre o poli(álcool vinílico) (PVAL) e poliorganofosfazano (POPZ). Inicialmente, os autores funcionalizaram a superfície de PVAL e, durante o processo de funcionalização, foram observados três tipos de reações: 1) conversão hidrolítica dos grupos $\equiv\text{Si-OEt}$ em $\equiv\text{Si-OH}$; 2) condensação entre grupos silanóis e funções hidroxila do PVAL e 3) condensação dos grupos silanóis originando ligações cruzadas.

5.2.1.1 – Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 15 mostra os espectros de FTIR de filmes finos obtidos a partir da solução polimérica antes e após a reação de modificação do CA.

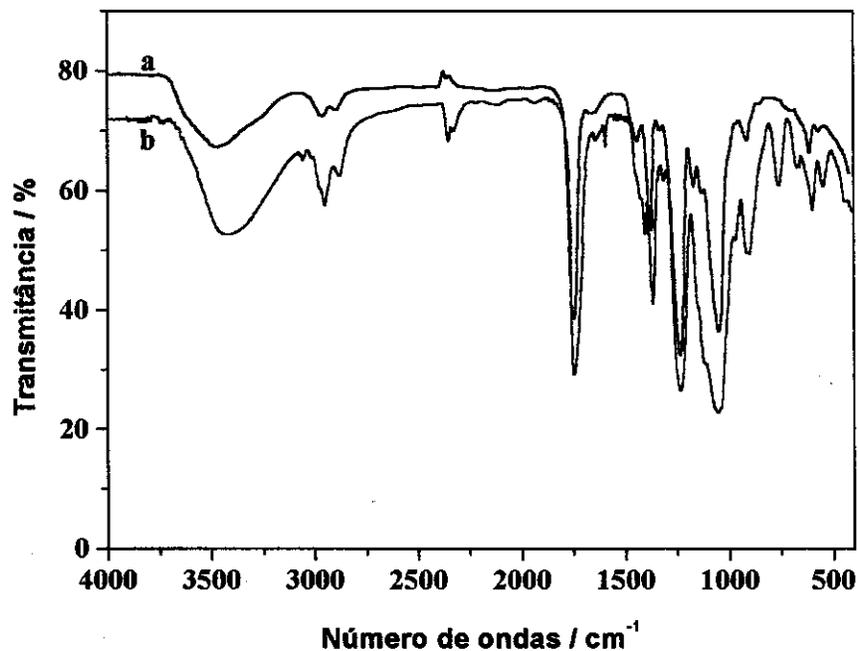


Figura 15: Espectros de FTIR das amostras: (a) CA puro e (b) após 4h de reação com 17% em massa de VTAS.

Nos dois espectros tem-se a presença da banda característica do estiramento da ligação C=O do CA em torno de 1750 cm^{-1} .

Após a reação do CA com VTAS, foi observado um aumento na intensidade das bandas de absorção na região entre $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$, as quais são características de estiramentos dos grupos Si-O-Si e Si-O-C⁸⁵⁻⁸⁸. Essas bandas se sobrepõem à absorção correspondente ao estiramento da ligação C-O-C da cadeia de CA, como pode ser observado no espectro (a) da Figura 15.

Foi observada uma banda fraca localizada na região de 970 cm^{-1} correspondente à deformação da ligação Si-O-H. O VTAS é um organossilano extremamente reativo e sensível a pequenas quantidades de água, que podem estar presentes no solvente ou ser absorvida do ar pelo próprio composto. O espectro (b) da Figura 15 mostra uma banda na região de 760 cm^{-1} associada ao estiramento da ligação Si-C⁸⁸. Nas regiões de 1592 cm^{-1} e 3055 cm^{-1} têm-se a presença de bandas fracas, as quais estão relacionadas aos estiramentos das ligações C=C e C-H do grupo vinila, respectivamente.

Schaub e colaboradores⁸⁹ utilizaram a técnica de FTIR para investigar a estrutura formada em monocamadas de filmes finos de trimetilsililcelulose, os quais são preparados a partir da incorporação de um silano à estrutura da celulose. Os autores observaram bandas (Si-O-H; Si-O-C; Si-C; etc.) com seus respectivos estiramentos muito semelhantes aos observados neste trabalho.

5.2.1.2 – Ressonância magnética nuclear de ²⁹Si

A técnica de RMN de ²⁹Si pode ser utilizada para identificar e efetuar uma avaliação quantitativa das espécies individuais de silício em diferentes ambientes químicos. A atribuição de cada sinal varia de acordo com o número de ligações de siloxanos ao redor do átomo central de silício e este número é denotado por Tⁱ, onde i representa a quantidade de ligações de oxigênio entre dois átomos de silício. Um espectro representativo de RMN MAS ²⁹Si da amostra de acetato de celulose modificado com 17% em massa de viniltriacetoxissilano (CA/VTAS) é mostrado na Figura 16. Vale ressaltar, que o espectro foi obtido após o material ser submetido a várias extrações com éter e seco sob vácuo durante 48 horas para remoção de VTAS não reagido e derivados residuais. Através do espectro pôde-se observar a presença de dois sinais intensos correspondentes a diferentes ambientes químicos para o núcleo de silício, em $\delta = -70,4\text{ ppm}$ e $\delta = -77,9\text{ ppm}$. Estes sinais foram atribuídos de acordo com

estudos prévios com etoxissilanos substituídos, retratados na literatura^{90,91,92}, correspondendo a espécies do tipo T² e T³, respectivamente. As primeiras, podem ser associadas às estruturas (SiO)₂Si(R)(OH) e (SiO)₂Si(R)(OR'), onde R representa CH=CH₂ e R' a cadeia de acetato de celulose, possíveis de serem formadas.

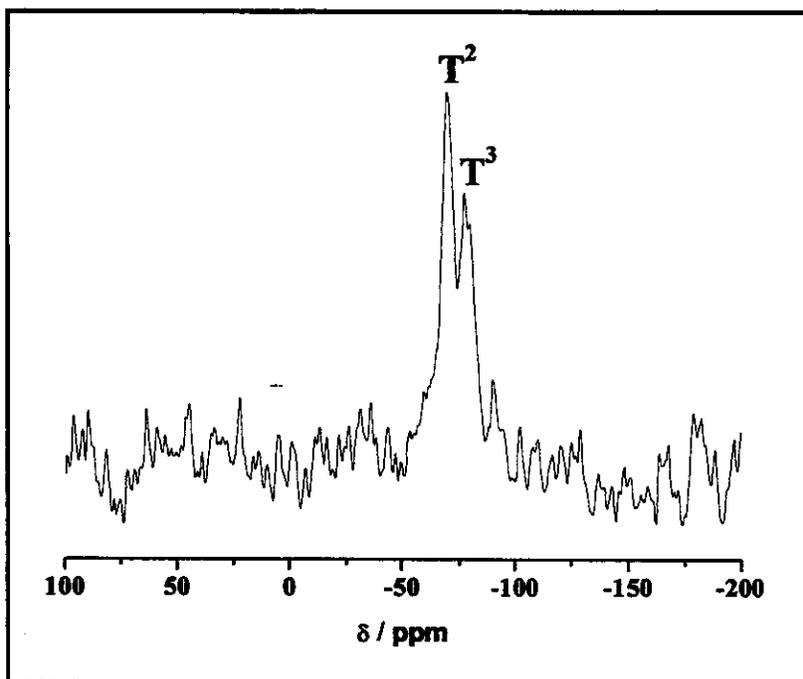


Figura 16: Espectro de RMN MAS ²⁹Si para o CA modificado com VTAS.

O segundo pico localizado em $\delta = -77,9$ ppm pode ser atribuído a espécies do tipo T³, as quais correspondem à estrutura: (SiO)₃SiR, onde R representa CH=CH₂. Esta espécie é proveniente da policondensação dos monômeros de viniltriacetoxissilano na superfície da cadeia de CA.

Com base em todos os resultados obtidos, foi proposto um modelo esquemático para representar a estrutura do acetato de celulose modificado com viniltriacetoxissilano. A Figura 17 mostra o modelo sugerido, onde R representa CH=CH₂.

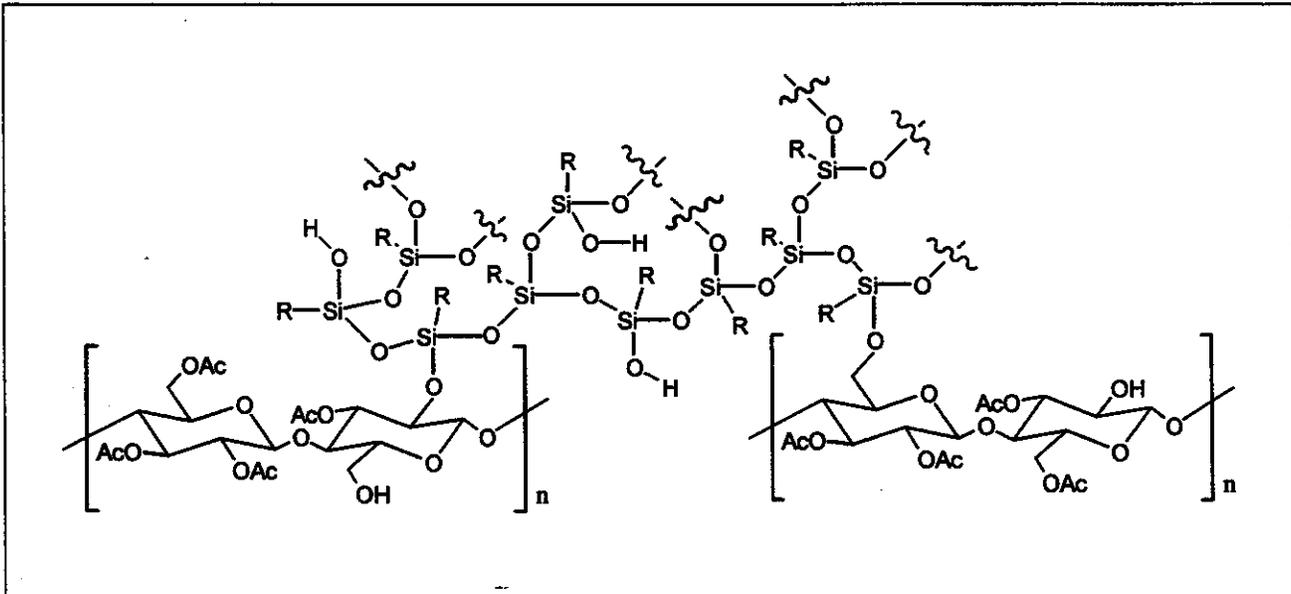


Figura 17: Modelo proposto para a estrutura do CA/VTAS.

Neste modelo, o CA é modificado com o VTAS, e que por sua vez, pode se ligar a outros grupos VTAS presentes no meio e formar oligômeros de silsesquioxanos, que seriam de fato o modificador do CA, ou ainda se ligar diretamente a outra molécula de CA. O VTAS pode, desta forma, ficar incorporado à matriz de CA e assim promover a alteração da morfologia e das propriedades da matriz.

5.2.1.3 – Ângulo de contato

Como análise complementar para caracterizar a modificação do CA com o VTAS foram realizadas medidas de ângulo de contato de água sobre filmes dos polímeros. Os resultados obtidos para as medidas do ângulo de contato estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Valores de ângulo de contato para filmes de CA puro e CAVTAS.

Amostra	Ângulo de contato médio / grau
CA puro	57,0 ± 0,5
CAVTAS ^a	92,5 ± 0,5

^aVTAS na concentração de 17% em massa.

A partir dos valores de ângulo de contato obtidos, pode-se observar que a superfície do filme de acetato de celulose puro (não modificado com VTAS) constitui um substrato hidrofílico, uma vez que pode estabelecer pontes de hidrogênio com a água. Desta forma, a molhabilidade da superfície do CA puro com água é altamente favorecida.

Quando o CA é modificado pela adição do VTAS, o valor de ângulo de contato aumenta cerca de 35 graus. Este aumento está relacionado com a redução da polaridade da superfície do CA, promovida pelo VTAS. Portanto, a modificação do CA pelo VTAS confere um caráter não-polar à superfície do CA, diminuindo a sua molhabilidade.

A Figura 18 mostra fotos de uma gota de água sobre a superfície do CA puro e do CA modificado com VTAS, onde é possível observar claramente a diferença no ângulo de contato para as duas superfícies através do formato da gota obtida.

Trejo-O'Reilly e colaboradores⁹³ avaliaram a modificação da superfície de substratos celulósicos através de medidas de ângulo de contato promovidas antes e depois da modificação, com diferentes agentes modificadores, tais como: isocianatos e copolímero de estireno-anidrido maleico. Através das medidas de ângulo de contato, eles observaram uma grande variação no caráter hidrofílico do substrato.

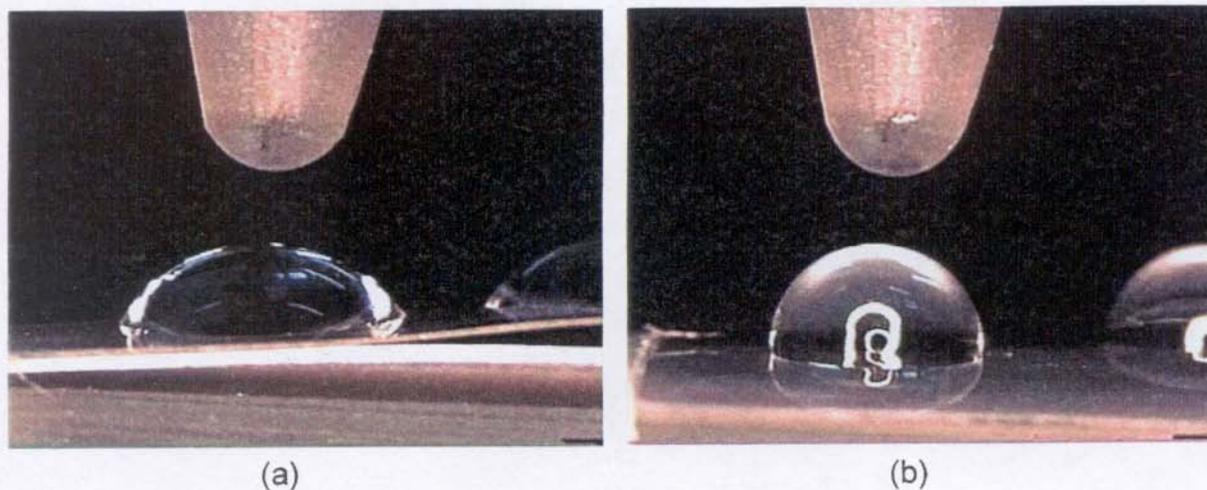


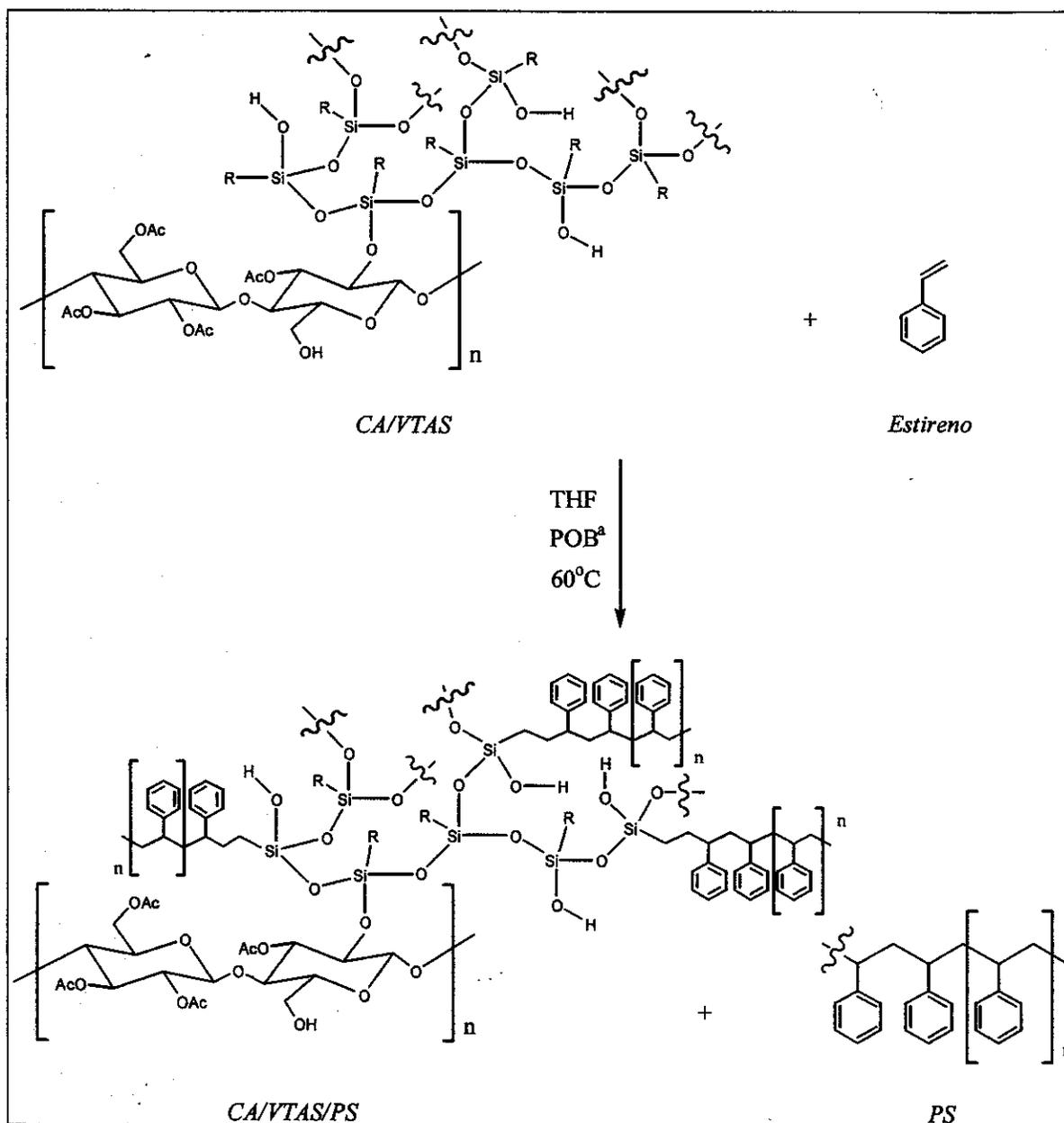
Figura 18: Ângulo de contato - formação de uma gota de água em: (a) superfície de CA puro e (b) superfície de CA modificado com VTAS.

Tang e co-autores⁹⁴ estudaram as propriedades antiinflamatórias de biomateriais copoliméricos compostos por policaprolactona (PCL), poli(dimetil siloxano) (PDMS) e poli(cloreto de vinila) (PVC). O PDMS foi utilizado por apresentar uma boa hemo e biocompatibilidade, além de promover a modificação superficial de matrizes implantáveis. A mudança da superfície dos biomateriais obtidos foi avaliada através de medidas de ângulo de contato. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que houve um aumento da hidrofobicidade da matriz. O aumento observado para o ângulo de contato após a adição de PDMS, reforça a idéia de que os segmentos de PDMS, os quais são altamente hidrofóbicos, migraram para a superfície do biomaterial.

5.2.1.4 – Polimerização de estireno

A reação entre os monômeros de estireno e o acetato de celulose modificado com VTAS foi realizada através da polimerização por radicais livres. Neste método é prevista uma copolimerização randômica através dos grupos vinila presentes na cadeia do CA modificado. Entretanto, pode também ocorrer formação de homopolímero de PS,

devido à maior reatividade do grupo vinila do estireno entre si. Uma proposta para a estrutura química da cadeia de CA/VTAS/PS formada pela reação entre o CA modificado e os monômeros de estireno é mostrada na Figura 19, onde R representa $\text{CH}=\text{CH}_2$.



^aPOB: peróxido de benzóila

Figura 19: Polimerização do monômero de estireno.

5.2.2 – Formação dos filmes

Quando se fala em compatibilização de uma blenda, geralmente tem-se em mente a melhoria de uma determinada propriedade, seja ela mecânica ou mesmo óptica. No caso das blendas de acetato de celulose e poliestireno a imiscibilidade entre os polímeros é uma característica que reduz a aplicabilidade dessas blendas.

As propriedades ópticas são importantes em muitas aplicações, principalmente no setor de embalagens⁵⁷. É interessante notar que, em termos de propriedades ópticas, os filmes obtidos neste trabalho, especialmente aquele preparado a partir de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 (com 0,1% de POB) foi o que se mostrou mais transparente (Figura 20). Este fato pode ser um indicativo inicial de que a compatibilização entre o CA e PS, nas condições em que a blenda foi preparada, tenha sido alcançada.

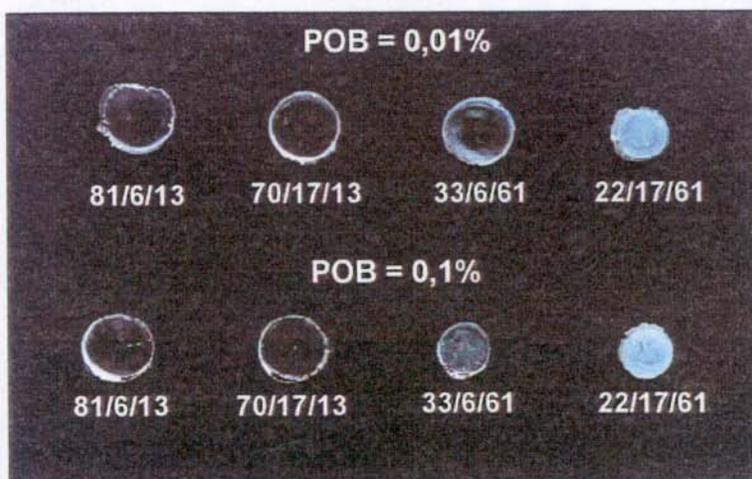


Figura 20: Filmes obtidos após secagem do solvente.

5.2.3 – Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA possibilitaram a avaliação da estabilidade térmica das amostras de CA e PS puros, bem como de duas amostras de CA/VTAS/PS selecionadas, de composições 70/17/13 e 22/17/61 (ambas com 0,1% de POB). A Figura 21 mostra as curvas termogravimétricas de tais amostras.

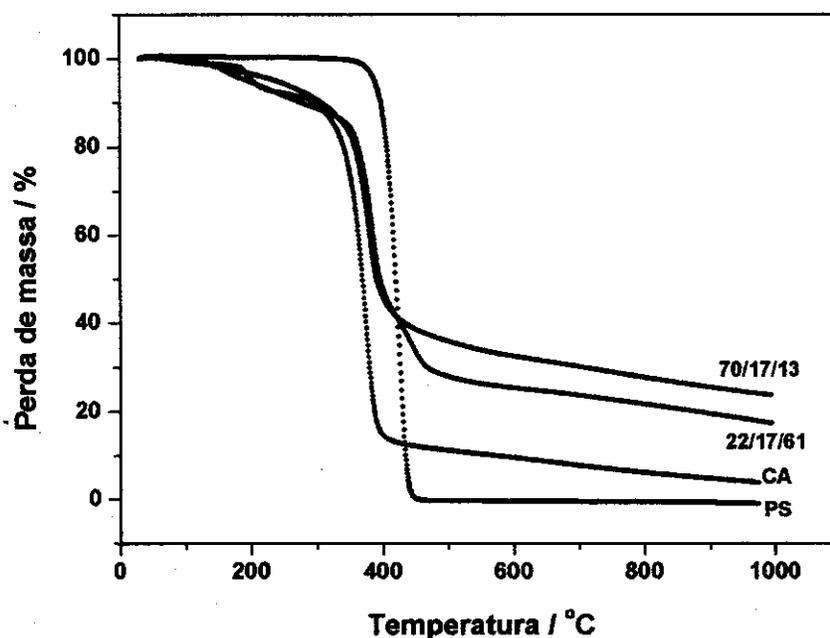


Figura 21: Curvas termogravimétricas para o acetato de celulose e poliestireno puros e CA/VTAS/PS em duas composições diferentes.

A curva termogravimétrica para o filme de CA puro apresentou uma perda de massa em dois estágios. O primeiro estágio, o qual ocorreu entre 185°C e 220°C, está associado à condensação de grupos acetoxi presentes na estrutura, e o segundo, entre 290°C e 400°C, está associado à cisão da cadeia polimérica. O CA apresentou um resíduo final de aproximadamente 5% em massa de carbono.

Savage⁹⁵ verificou um comportamento muito semelhante para a conversão de celulose em carbono durante o processo de pirólise. O autor observou uma quantidade de resíduo final constituído por carbono igual a 20%.

O PS puro apresentou um único estágio de decomposição na faixa de temperatura estudada. Este estágio ocorreu entre 360°C e 445°C e foi decorrente da cisão das cadeias. A decomposição térmica do PS foi eficiente não apresentando resíduos finais.

As amostras de CA/VTAS/PS nas composições 70/17/13 e 22/17/61 apresentaram uma estabilidade térmica um pouco mais elevada do que aquela apresentada pelo CA puro. Na composição 70/17/13 pôde-se observar dois estágios de decomposição. O primeiro localizado entre 120°C e 350°C, está associado à presença de silanóis residuais, à saída de água proveniente da condensação desses silanóis, além da condensação dos grupos acetoxi provenientes da cadeia do CA. O segundo estágio, entre 350°C e 420°C, corresponde à degradação da cadeia polimérica. Acima de 420°C ainda é possível observar um terceiro estágio com uma perda de massa de cerca de 15%. Este processo se refere à degradação de siloxano presente na cadeia do CA e também à degradação da cadeia de celulose. Neste caso, a concentração de acetato de celulose é elevada, mascarando o processo de degradação do siloxano. A porcentagem residual para esta composição foi de aproximadamente 22%. Este resíduo resultante da decomposição do polímero é constituído de carbono, bem como de oxicarbeto de silício (SiC_xO_y).

Um comportamento similar foi observado para a amostra CA/VTAS/PS de composição 22/17/61. Neste caso, foi possível observar quatro estágios de decomposição. O primeiro estágio variou de 125°C a 350°C e o segundo estágio variou de 350°C a 420°C; ambos corresponderam às mesmas transformações observadas para a composição 70/17/13. O terceiro estágio observado está localizado entre 420°C e 470°C e corresponde à degradação de siloxano. Nesta composição foi possível observar a perda de massa relacionada ao siloxano, pois a quantidade de acetato de celulose presente nesta amostra não é tão elevada como na amostra anterior. A partir

de 470°C tem-se um quarto estágio com perda de massa de aproximadamente 10%. Para esta composição foi observada a presença de uma quantidade percentual de resíduo em torno de 19%, referente ao carbono e ao oxidocarbeto de silício restantes.

Resultados similares para copolímeros de metil α -bromoacrilato; 2-bromo etil metacrilato e 2,3-dibromopropil metacrilato com viniltriacetoxissilano foram obtidos por Rao e colaboradores⁹⁶. Shojaie e colaboradores¹⁷ também obtiveram resultados muito semelhantes para materiais híbridos orgânicos/inorgânicos baseados em acetato de celulose (CA) e tetraetoxissilano (TEOS).

5.2.4 – Morfologia: Análises de SEM, TEM e ESI

As micrografias apresentadas nas Figuras 22 e 23 revelam as morfologias da superfície de fratura de filmes densos de CA/VTAS/PS, que foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Na Figura 22 observa-se a presença de domínios de PS dispersos na matriz de CA nas amostras de CA/VTAS/PS nas composições: 81/6/13 e 70/17/13 (micrografias (a) e (b), respectivamente). O tamanho médio desses domínios, obtido através de aproximadamente 200 medidas tomadas em vários pontos das amostras, foi de 5 μ m de diâmetro para a blenda de composição 81/6/13 e de 3 μ m para a composição 70/17/13. Comparando-se estas duas blendas com as blendas de CA/PS sem a adição de compatibilizante (Figura 13), pode-se verificar que o tamanho médio dos domínios é aproximadamente 10 vezes menor. A adição de compatibilizante conduz a uma redução no tamanho da fase dispersa. De acordo com a literatura⁹⁷⁻¹⁰⁰, o compatibilizante apresenta dois papéis principais no controle da morfologia de uma blenda: na prevenção do processo de coalescência e na redução da tensão interfacial. A uniformidade do tamanho dos domínios causada pela adição do compatibilizante pode ser um resultado da redução da coalescência devido à estabilização estérica promovida pelo compatibilizante. Já a mudança no tamanho dos domínios é causada pelo decréscimo na tensão interfacial.

Com o aumento da fração de poliestireno na blenda, este agora forma a matriz onde se encontram dispersos os domínios de CA. No caso da amostra de CA/VTAS/PS na composição 33/6/61 (micrografia (c) da Figura 22), o tamanho dos domínios variou de 5 a 20 μm , enquanto que para a composição 22/17/61 (micrografia (d) da Figura 22), a variação foi de 10 a 30 μm , onde 30 μm atinge o limite inferior do tamanho dos domínios apresentados pelas blendas de CA/PS sem adição de compatibilizante.

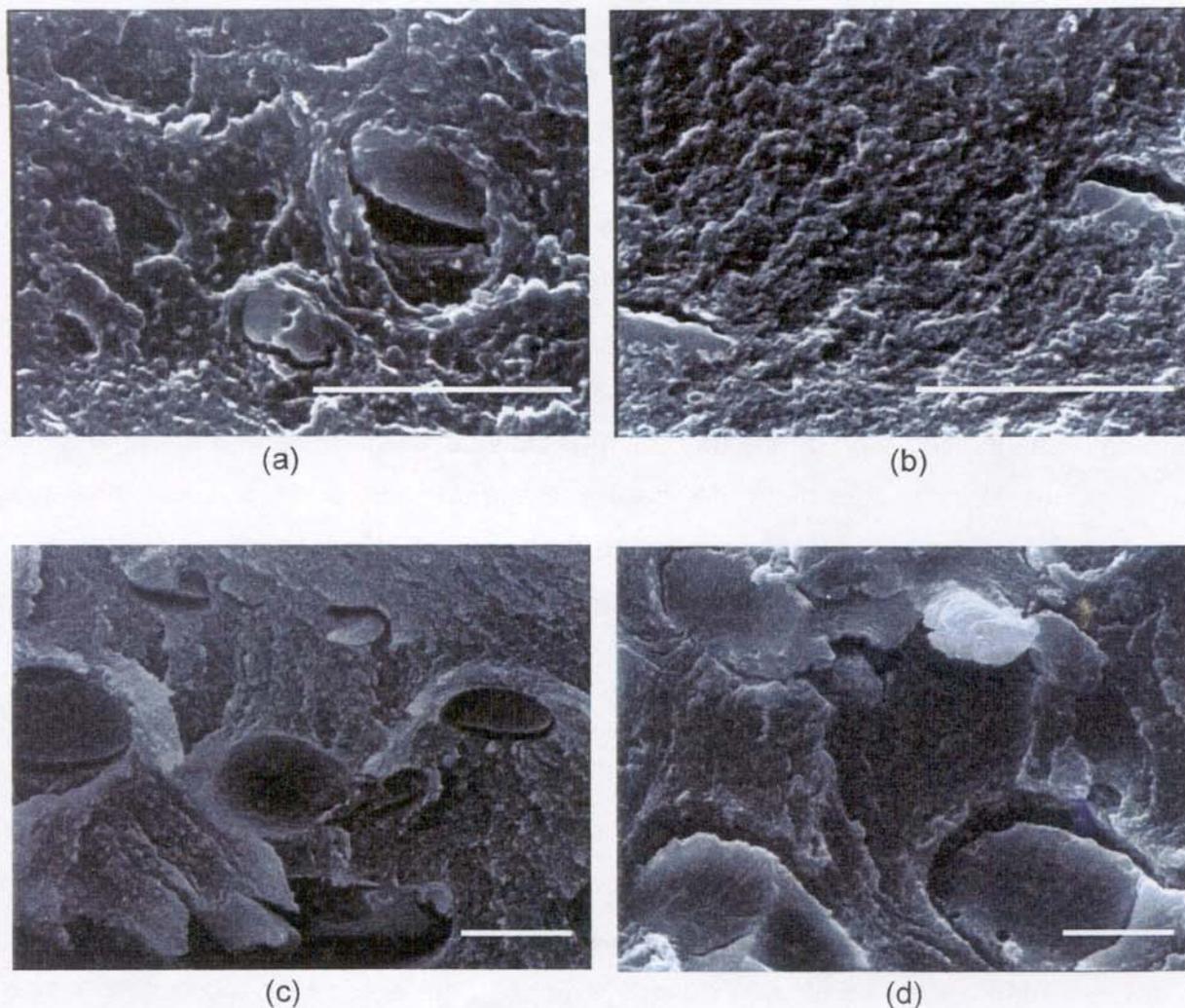


Figura 22: Morfologias observadas a partir de SEM para CA/VTAS/PS nas composições: (a) 81/6/13; (b) 70/17/13; (c) 33/6/61 e (d) 22/17/61, com 0,01% de POB. Barras de escala: 10 μm .

Ainda na Figura 22, a diferença observada para o tamanho dos domínios entre as composições onde o CA constitui a matriz e as composições onde o PS constitui a matriz, pode estar associada à eficiência do compatibilizante no controle da morfologia da fase dispersa. Quando a matriz da blenda é composta por CA, a modificação do polímero permite a melhor dispersão da fase de PS. Neste caso, o CA modificado pode se concentrar na interface matriz/domínio de PS, reduzindo assim a tensão interfacial e o tamanho dos domínios da fase dispersa. O mesmo comportamento não é favorecido quando a matriz da blenda é formada por PS, uma vez que não foi observada uma redução acentuada no tamanho médio dos domínios de CA após a modificação do polímero.

Mudanças mais profundas na morfologia das fases foram observadas para as blendas de CA/VTAS/PS nas composições 81/6/13 e 70/17/13 (com 0,1% de POB) (Figura 23, micrografias (a) e (b), respectivamente). A blenda na composição 81/6/13 apresentou domínios extremamente pequenos de PS (em torno de $0,5\mu\text{m}$) enquanto que a blenda na composição 70/17/13 (micrografia (b) da Figura 23) foi a única onde a morfologia não indicou a presença de domínios visíveis, além de apresentar uma matriz com uma textura da superfície de fratura diferente das demais. Essa alteração morfológica está relacionada com a redução da tensão interfacial entre as fases de CA e PS causada pela compatibilização e conseqüentemente, uma melhora significativa na adesão entre elas.

No caso da blenda CA/VTAS/PS na composição 70/17/13, o tamanho médio dos domínios de PS pode ter sido reduzido a um tamanho menor do que o comprimento de onda da luz visível. Isto explica a elevada transparência apresentada por esta blenda. Um comportamento semelhante foi observado por Ohishi e colaboradores¹⁰¹ para blendas de policarbonato (PC) e copolímeros bloco de poliestireno-poliarilato (PS-PAr). Os autores verificaram que através do ajuste de composição do PAr, a copolimerização do PS-PAr com o PC resultou na formação de domínios dispersos de PS extremamente pequenos. Desta forma, foi possível a obtenção de um substrato com a transparência requerida para a aplicação em discos ópticos com alta densidade de memória.

Nas composições 33/6/61 e 22/17/61 CA/VTAS/PS (micrografias (c) e (d) da Figura 23), os tamanhos dos domínios dispersos de CA variaram de 10 a 20 μm . Apesar de serem menores, o tamanho máximo dos domínios destas blendas ficou próximo ao tamanho mínimo dos domínios encontrados para as blendas de CA/PS sem adição de compatibilizante.

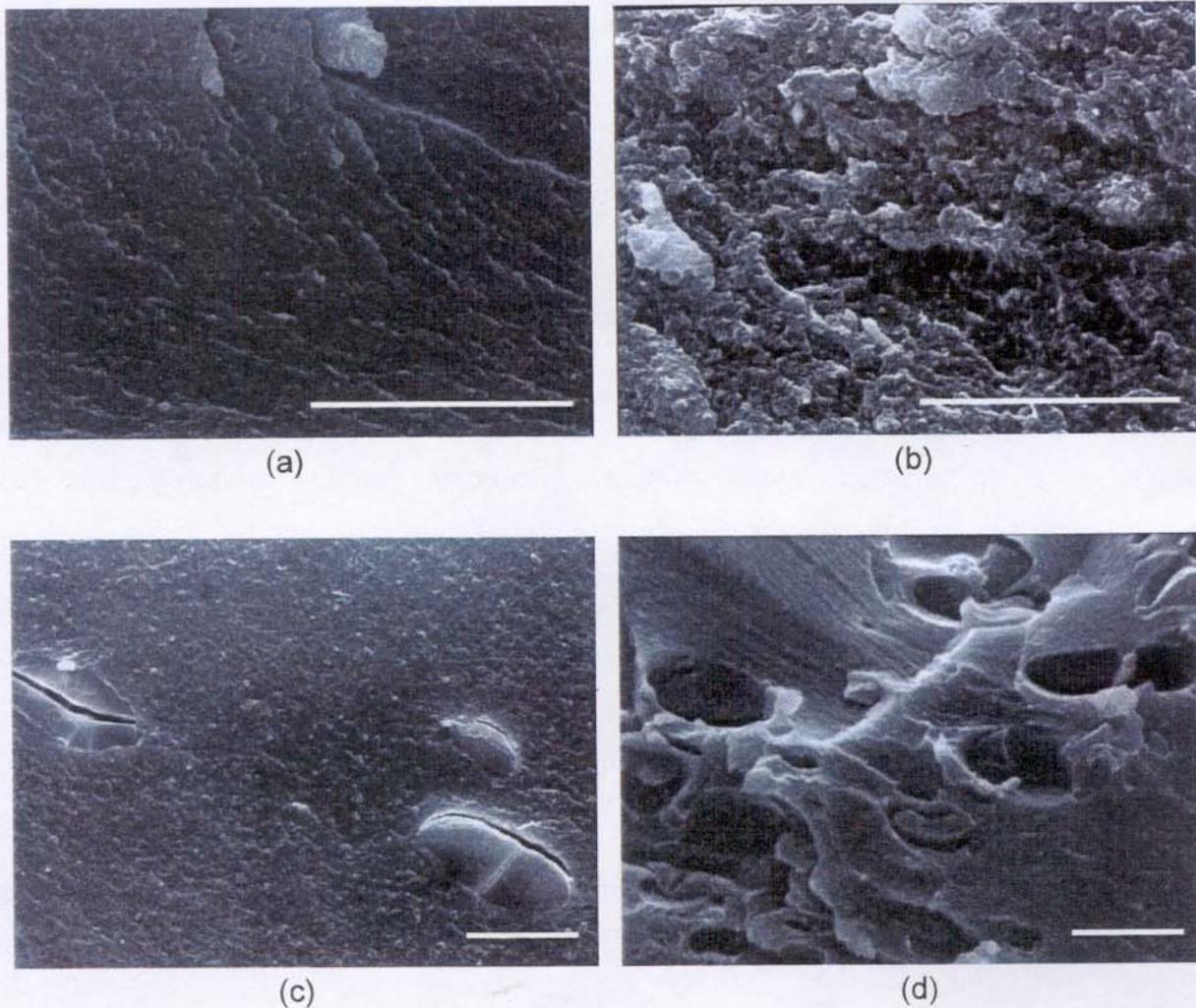


Figura 23: Morfologias observadas a partir de SEM para CA/VTAS/PS nas composições: (a) 81/6/13; (b) 70/17/13; (c) 33/6/61 e (d) 22/17/61, com 0,1% de POB. Barras de escala: 10 μm .

A Figura 24 revela as morfologias de filmes finos das blendas obtidos a partir de soluções diluídas dos polímeros em THF, observadas via microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Os domínios observados por TEM apresentam um tamanho inferior àqueles observados por SEM. Essa diferença está associada principalmente ao método de obtenção dos filmes. Porém, os resultados apresentados corroboram os resultados obtidos via SEM.

De acordo com a representação para as diferentes morfologias na Figura 24, verifica-se no lado esquerdo da Figura, que o poliestireno se distribui na forma de microdomínios, com diâmetro médio menor do que $0,05\mu\text{m}$, dispersos na matriz de CA (blendas 1 e 2). Observa-se, neste caso, que a dispersão das fases de PS é extremamente fina e homogênea. No caso da blenda 6, também não foi possível observar a presença de domínios de PS, como já verificado pela microscopia eletrônica de varredura (SEM). Embora a blenda 5 não esteja mostrada na Figura 24, ela apresentou microdomínios extremamente pequenos, ainda menores que os microdomínios apresentados pelas blendas 1 e 2.

Quando o poliestireno constitui a matriz (lado direito da Figura 24) observa-se uma completa inversão de morfologia e a presença de domínios grandes (com diâmetro médio menor que $1\mu\text{m}$) de CA dispersos na matriz de PS. Nesta condição, o VTAS (representado no eixo z) não muda, de forma significativa, a morfologia das blendas 3, 4, 7 e 8.

Portanto, a compatibilização apresenta-se mais efetiva quando a matriz da blenda é composta por CA.

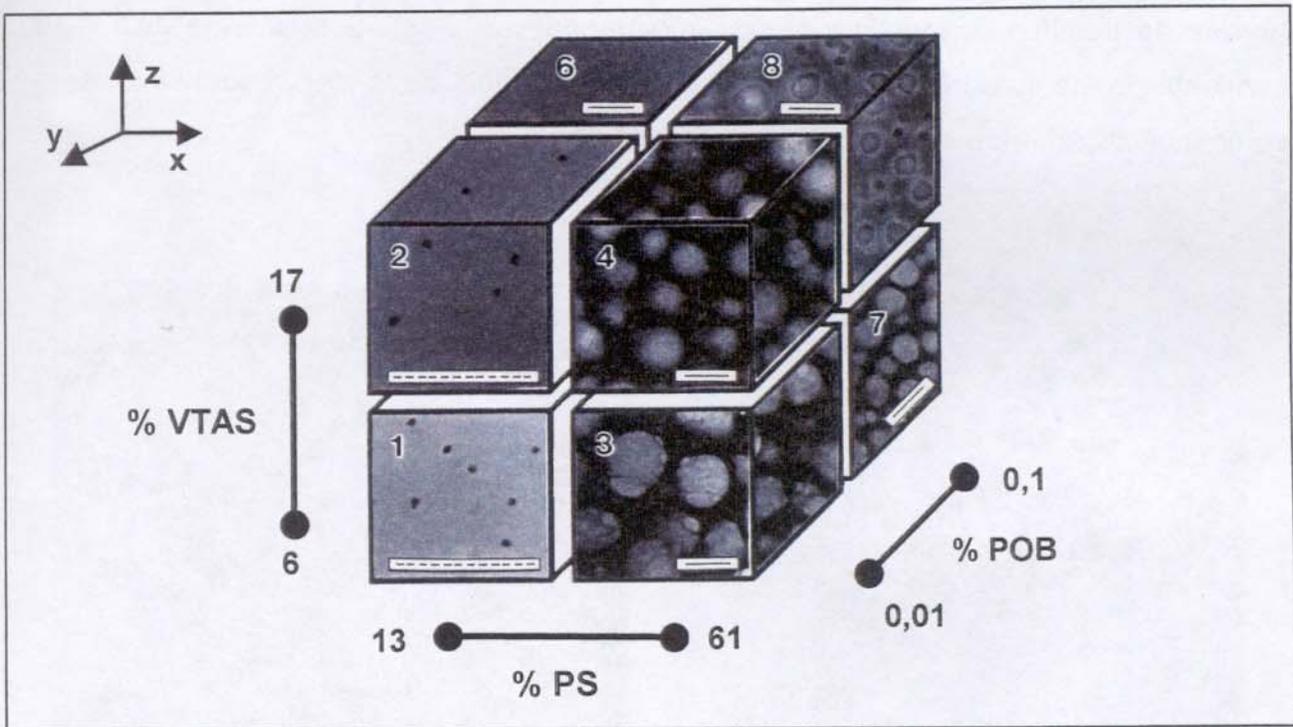


Figura 24: Representação geométrica das diferentes morfologias obtidas a partir de filmes finos de CA/VTAS/PS. Os níveis mínimo e máximo dados em porcentagem em massa estão indicados para as seguintes variáveis: poliestireno (PS); peróxido de benzoíla (POB) e viniltriacetoxissilano (VTAS). Os números indicados nas micrografias correspondem aos números das blendas na Tabela 2. Barras de escala: (—) $0,5\mu\text{m}$ e (—) $1,0\mu\text{m}$.

A Figura 25 apresenta duas micrografias eletrônicas de transmissão de um filme espesso da blenda CA/VTAS/PS na composição 33/6/61 e com 0,1% de POB. A micrografia (a) representa uma imagem de campo claro onde se pode verificar a presença de domínios de CA na matriz de PS. A micrografia (b) apresenta um mapa de distribuição do elemento silício, obtido a partir da imagem espectroscópica de elétrons (ESI). Vale ressaltar que ambas as micrografias correspondem à mesma região na amostra.

Os pontos claros na imagem de mapeamento indicam regiões de maior concentração de Si (Figura 25b). O silício está distribuído na superfície do domínio de CA, porém a intensidade de pontos claros é um pouco mais acentuada próximo às

bordas do domínio do que no interior, mostrando que o VTAS realmente está mais concentrado na interface entre o CA e o PS, o que deve ser responsável pela compatibilização entre os polímeros em questão.

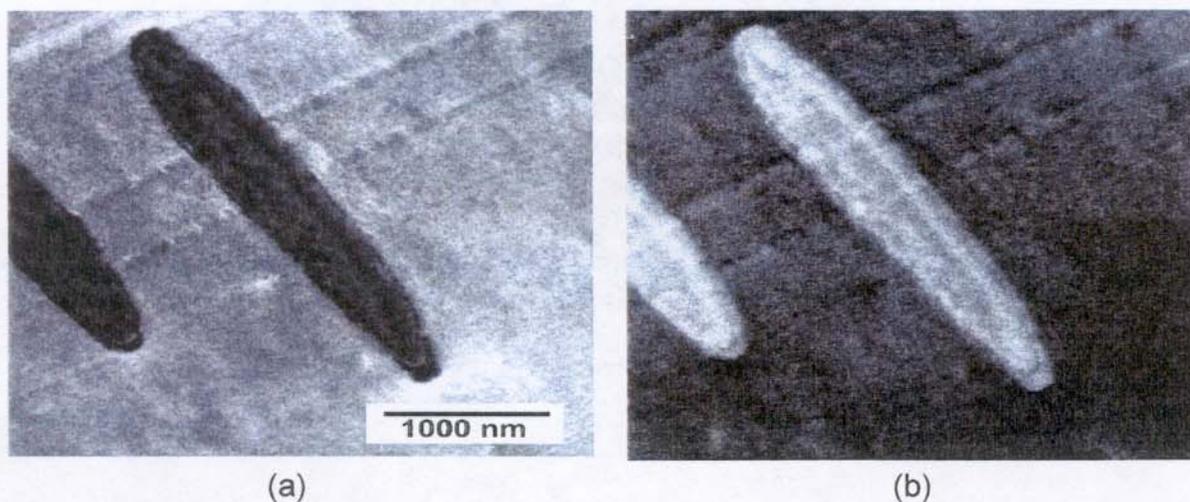


Figura 25: Microscopia eletrônica de transmissão da blenda CA/VTAS/PS na composição 22/6/61, com 0,1% de POB: (a) imagem de campo claro e (b) imagem de mapeamento de silício. As micrografias apresentam a mesma escala.

A técnica de espectroscopia de perda de energia tem sido aplicada para a avaliação da distribuição de elementos químicos em polímeros sintéticos por diversos pesquisadores.

Silveira e colaboradores¹⁰² usaram a técnica de ESI para estudar a morfologia de materiais híbridos compostos por PMMA/sílica, preparados pelo processo sol-gel. Os autores demonstraram que as diferentes morfologias apresentadas pelo material final são atingidas usando diferentes composições e massas molares dos polímeros.

Cardoso e co-autores^{103,104} prepararam partículas de látex de poliestireno-co-(2-hidroxi-etil metacrilato) utilizando a técnica de ESI para avaliar a distribuição dos elementos carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre, sódio e potássio, presentes na

composição do látex. Através do mapeamento destes elementos, os autores demonstraram que: (a) os domínios de látex com comportamento hidrofílico e hidrofóbico estão distribuídos por todas as partículas; (b) cargas negativas estão presas no “bulk” das partículas e (c) os contra-íons estão concentrados na superfície.

5.2.5 – Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Os ensaios de DMA foram efetuados para complementar os estudos morfológicos apresentados anteriormente. Todos os filmes utilizados nestes ensaios foram previamente submetidos a um tratamento térmico a 60°C, sob vácuo por um período de 24 horas, para evitar o efeito de plastificação que eventualmente poderia ser proporcionado pela presença de água.

A Figura 26 mostra o módulo de armazenamento (E') e a tangente de delta ($\tan \delta$) para o filme de poliestireno (PS) puro. Avaliando-se a $\tan \delta$, pôde-se observar que não há nenhuma relaxação secundária presente na faixa de temperatura estudada, há apenas a presença de uma relaxação primária referente à transição vítrea (T_g). Após a passagem pela T_g ($\sim 100^\circ\text{C}$), ocorreu uma queda no módulo de armazenamento, seguida do rompimento do filme de PS, uma vez que o PS em estudo é amorfo. Um comportamento similar foi observado para o filme de acetato de celulose (CA) puro, mostrado na Figura 27. Após atingir a transição vítrea, em torno de 160°C , o filme de CA também se rompeu.

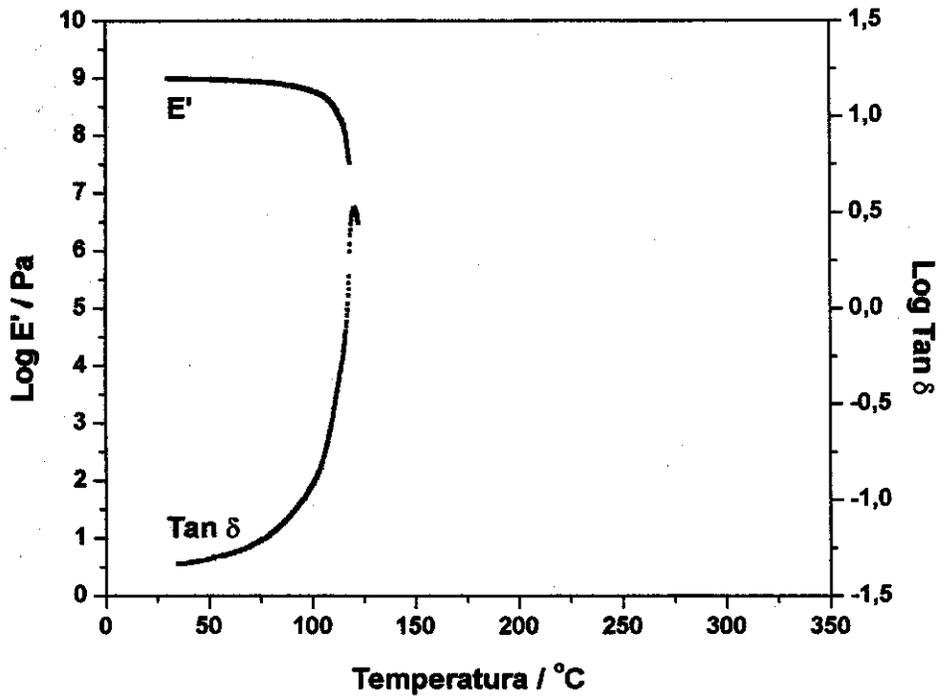


Figura 26: Comportamento dinâmico-mecânico para o PS puro.

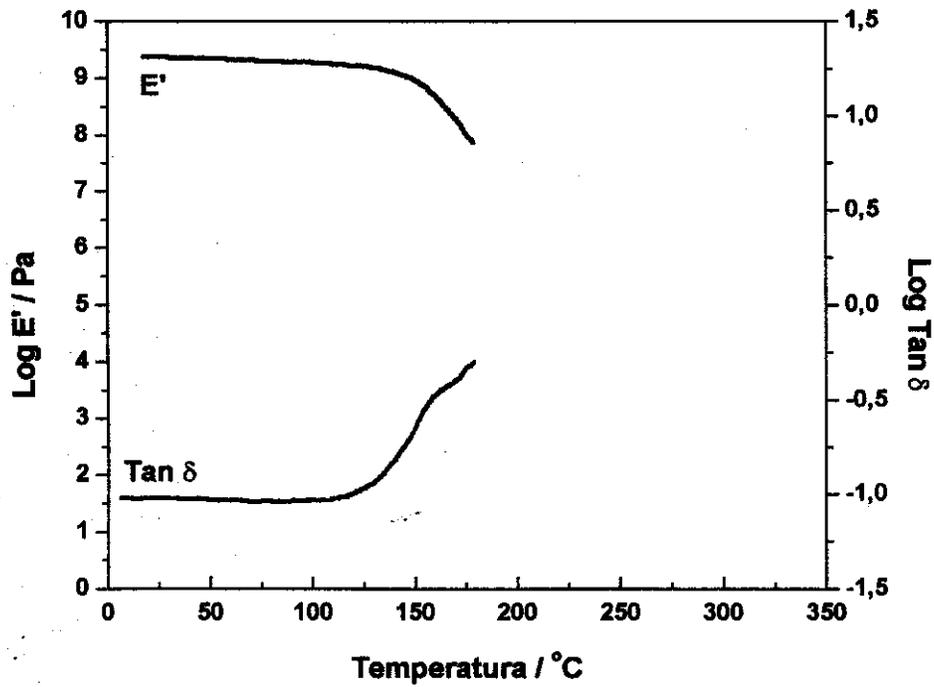


Figura 27: Comportamento dinâmico-mecânico para o CA puro.

As propriedades dinâmico-mecânicas de blendas poliméricas são determinadas pela miscibilidade dos homopolímeros presentes. No caso de blendas com separação de fases, a curva de $\tan \delta$ com relação à temperatura deve apresentar dois picos, cada um característico da temperatura de transição vítrea de cada componente. A intensidade dos picos depende da concentração do polímero na blenda. Já o módulo de armazenamento (E') deve apresentar apenas a inflexão correspondente à temperatura de transição vítrea.

As Figuras 28, 29 e 30 mostram o comportamento dinâmico-mecânico para as blendas de CA/PS, sem adição de VTAS, nas composições 30/70; 50/50 e 70/30, respectivamente.

Na blenda CA/PS com composição 30/70, a matriz é composta por PS e a fase dispersa é composta por CA, conforme mostrado na micrografia de FESEM ao lado da curva dinâmico-mecânica da Figura 28. Neste caso, observa-se que durante o ensaio dinâmico-mecânico, a blenda apresenta um comportamento similar àquele apresentado pelo PS puro e ao atingir a T_g do PS ($\sim 100^\circ\text{C}$), a matriz passa do estado vítreo para um estado borrachoso e ocorre uma queda do módulo de armazenamento seguido do rompimento do filme. No caso desta blenda, pode ser observado pela micrografia eletrônica que a fase dispersa apresenta uma baixa adesão à matriz polimérica. Esta baixa adesão pode influenciar diretamente as propriedades mecânicas da blenda, causando o rompimento do filme.

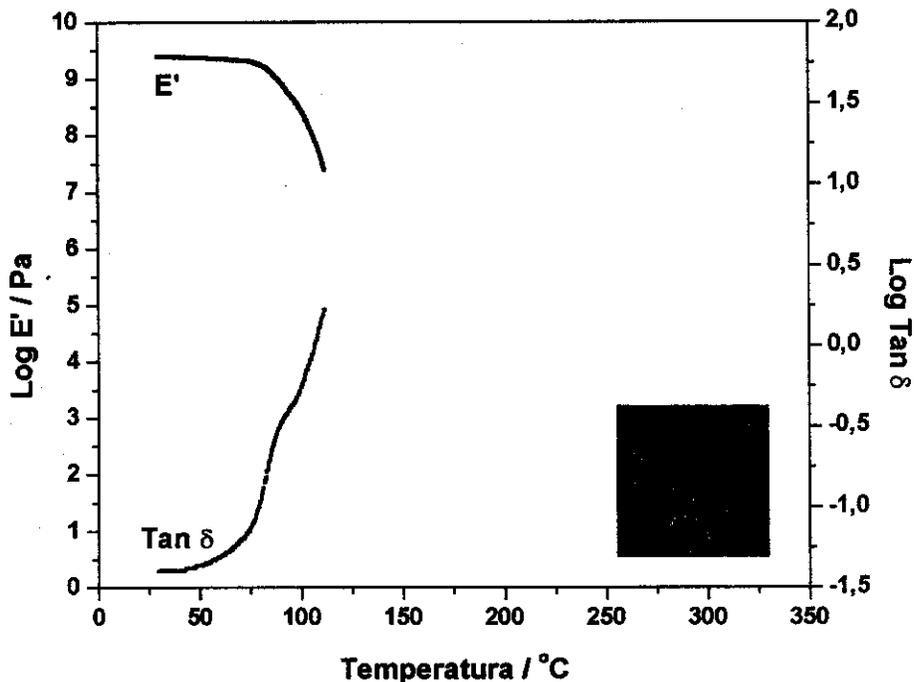


Figura 28: Comportamento dinâmico-mecânico para a blenda CA/PS na composição 30/70.

Para a composição de CA/PS 50/50 (Figura 29), observa-se um comportamento muito próximo àquele observado para a composição 30/70 (onde o PS corresponde à matriz e o CA à fase dispersa). Como observado anteriormente, a composição 50/50 apresentou uma morfologia de fases do tipo co-contínua contendo domínios dispersos dentro de cada fase. Neste caso, quando a temperatura atinge a transição vítrea da fase rica em PS ocorre o rompimento do filme.

Já na composição 70/30 (Figura 30), observa-se a transição vítrea para o PS em torno de 100°C e para o CA em torno de 160°C. Após a passagem pela Tg do CA, o filme se rompe. Neste caso, a matriz é composta por CA e os domínios dispersos são compostos por PS, como mostra a micrografia de FESEM ao lado da curva dinâmico-mecânica.

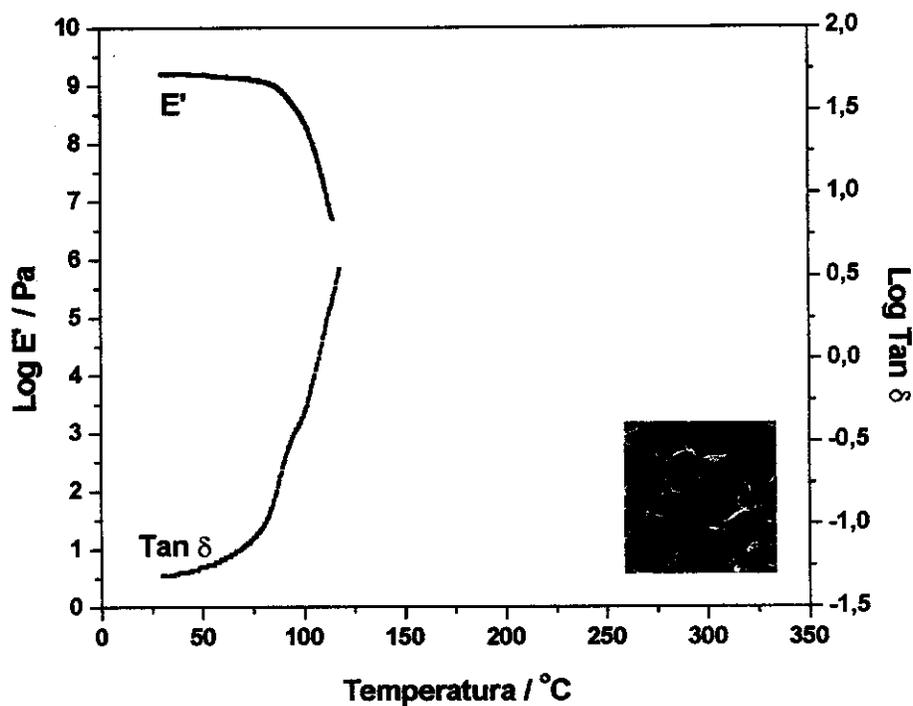


Figura 29: Comportamento dinâmico-mecânico para a blenda CA/PS na composição 50/50.

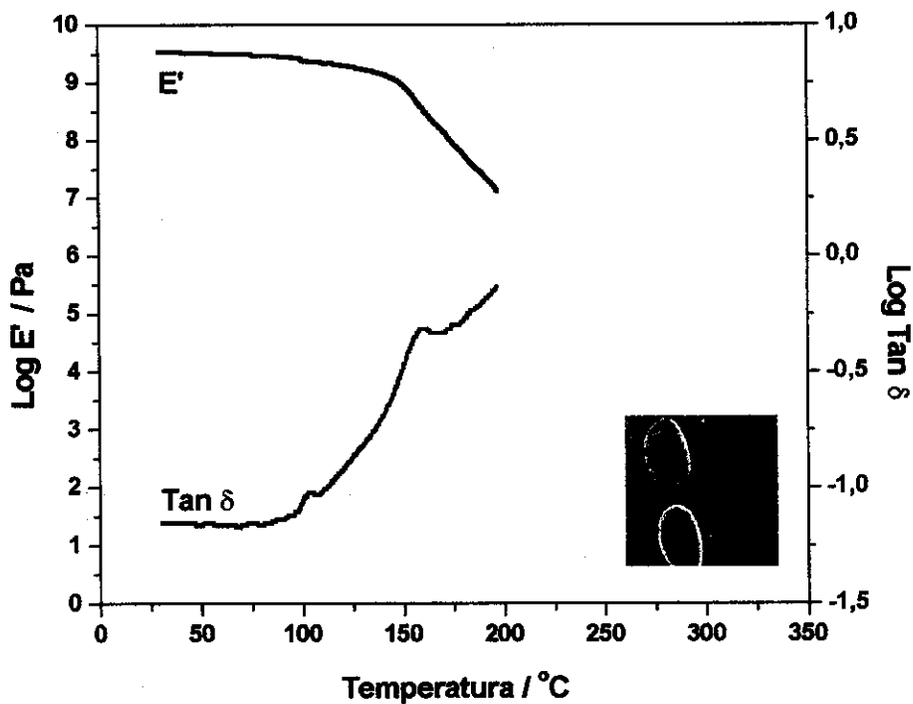


Figura 30: Comportamento dinâmico-mecânico para a blenda CA/PS na composição 70/30.

A morfologia de fases apresentada pelas blendas de CA/PS, bem como a baixa adesão entre as fases são os principais fatores responsáveis por suas propriedades mecânicas.

A Figura 31 mostra o comportamento dinâmico-mecânico para a amostra CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 (com 0,1% de POB), a qual não exibiu separação de fases, o que pode ser verificado na micrografia de FESEM mostrada ao lado da curva dinâmico-mecânica. Observando-se a curva de $\tan \delta$ para esta amostra, é possível verificar a presença de um máximo a 155°C, referente à Tg do CA e um ombro em torno de 180°C. Não foi observada nenhuma transição em torno 100°C, referente ao PS. De acordo com os resultados morfológicos obtidos via microscopia eletrônica, verificou-se que os domínios de PS são extremamente pequenos podendo atingir a ordem de pouco nanômetros e não serem visualizados. Sendo assim, a transição do PS pode estar sendo mascarada pela matriz, ou ainda, pelo fato dos domínios serem pequenos, sua mobilidade pode estar sendo suprimida pela rigidez da matriz.

A 180°C houve o aparecimento de um ombro o qual não foi observado para as demais amostras avaliadas por DMA. Esta transição pode estar relacionada à formação de microrregiões mais resistentes na matriz de CA, uma vez que esta transição se dá a uma temperatura mais elevada do que a transição observada para o CA puro. Este reforço da matriz pode ser causado pela incorporação de VTAS, que é um material inorgânico.

Comportamentos similares foram observados na literatura:

Kim e co-autores²³ estudaram o comportamento dinâmico-mecânico de blendas de poliacrilonitrila (PAN), modificadas com monômeros de acrilato de metila (MA) e metil propano acrilonitrila (AP), com acetato de celulose (CA). Através das curvas de $\tan \delta$, os autores observaram que as blendas modificadas com metil propano acrilonitrila, nas composições AP-PAN/CA 40/60 e 20/80, apresentaram uma nova região de transição atribuída ao efeito de reforço produzido pela compatibilização dessas blendas.

Tian e colaboradores¹⁰⁵ também observaram o aparecimento de uma nova transição na curva de $\tan \delta$ para cerâmicas compatibilizadas baseadas em tetraetoxissilano / poli(ϵ -caprolactona) (TEOS/PCL). Os autores observaram a presença de um pico largo e de baixa intensidade na curva de $\tan \delta$ para as amostras de TEOS/PCL, independente do compatibilizante utilizado para a modificação da PCL. Inicialmente, a transição observada foi atribuída a uma relaxação β da PCL. Porém, esta transição não foi observada para a PCL pura, indicando que tal transição era característica da fase inorgânica incorporada, reforçando o material obtido.

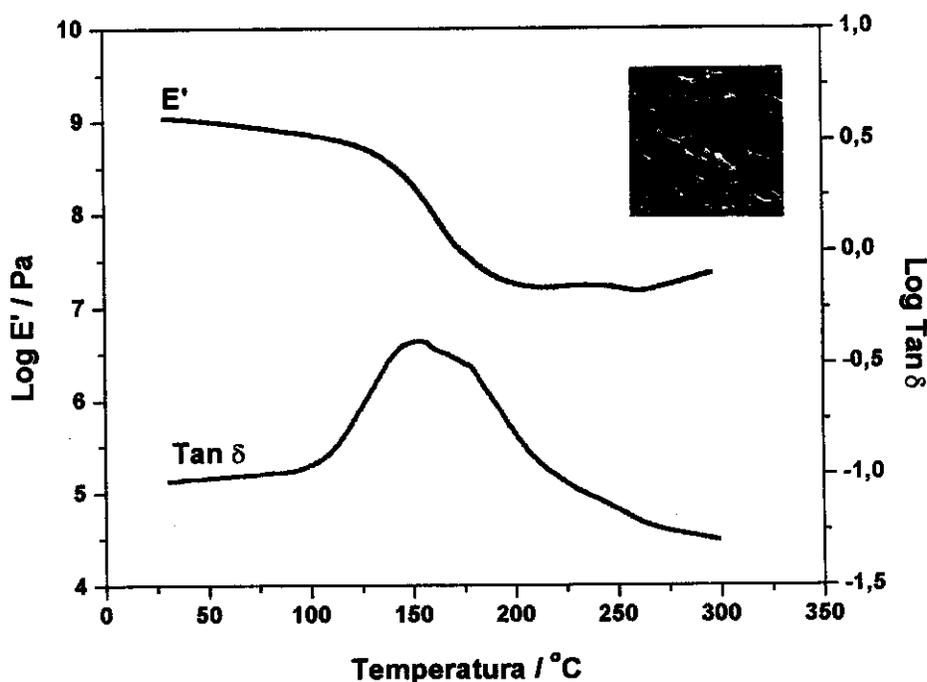


Figura 31: Comportamento dinâmico-mecânico para CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 com 0,1% de POB.

Ainda sobre a Figura 31, a partir de 275°C observa-se um aumento no módulo de armazenamento e uma queda na curva de $\tan \delta$, que podem ser atribuídos à reticulação

do filme. Neste caso, a adição de 17% de VTAS na amostra promove a reticulação das cadeias com o aumento da temperatura.

Shojaie e colaboradores¹⁷ observaram um comportamento semelhante de reticulação para o sistema de materiais híbridos orgânico-inorgânicos compostos por acetato de celulose (CA) e tetraetoxissilano (TEOS). Através 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, indicando a reticulação do material.

Através da avaliação do comportamento de materiais híbridos compostos a partir de poli(óxido tetra metileno) (PTMO) e tetraetoxissilano (TEOS), Huang e co-autores¹⁰⁶ verificaram, através de ensaios dinâmico-mecânicos, o efeito do número de grupos reativos presentes na estrutura do material. Eles observaram que quando o número de grupos reativos (tri-EOS) aumentava, ocorria um aumento do módulo de armazenamento, a temperaturas elevadas, também atribuído ao efeito de reticulação.

O efeito da concentração de PS no comportamento dinâmico-mecânico é mostrado na Figura 32, onde se tem, de acordo com o planejamento fatorial, a quantidade máxima de PS na composição. Esta amostra exibiu separação de fases, o que pôde ser verificado através da micrografia mostrada na mesma Figura.

Neste caso, observando-se a curva de $\tan \delta$, verifica-se a presença de um máximo em torno de 120°C e um ombro em 160°C.

O máximo observado está relacionado com a matriz, a qual é composta por poliestireno. A polimerização do monômero de estireno no sistema pode levar a uma heterogeneidade na composição química da blenda, pois os monômeros podem dar origem a homopolímeros com tamanhos de cadeia diferenciados. A curva do módulo de armazenamento, bem como a curva de $\tan \delta$, refletem o alargamento da região de transição vítrea em relação ao PS puro. Este comportamento pode ser atribuído à

heterogeneidade no tamanho das cadeias de poliestireno, bem como pode ser um indicativo da compatibilização da blenda.

Estudando o sistema de membranas poliméricas obtidas a partir da reação entre poli(propilenoglicol-*b*-etilenoglicol-*b*-propilenoglicol) e 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS), Sforça¹⁰⁷ mostrou o efeito da heterogeneidade no comportamento dinâmico-mecânico dessas membranas. Sforça observou 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.

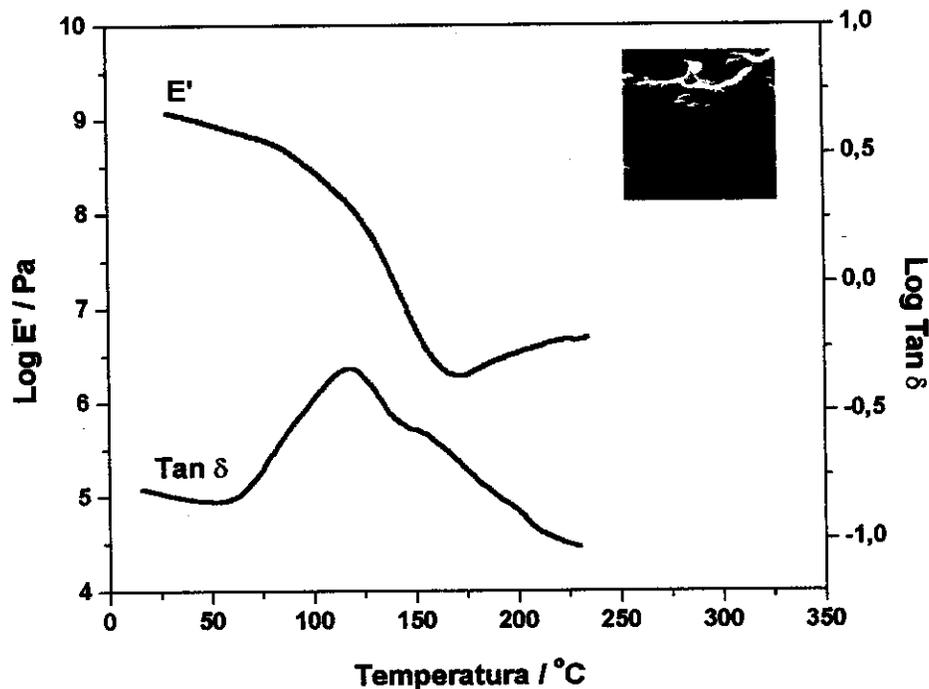


Figura 32: Comportamento dinâmico-mecânico para CA/VTAS/PS na composição 22/17/61 com 0,1% de POB.

A transição mostrada em torno de 160°C na Figura 32, refere-se à transição vítrea do CA. O efeito da reticulação nas propriedades dinâmico-mecânicas também é

observado para esta blenda, através do aumento no módulo de armazenamento (E') na região elástica e queda na curva de $\tan \delta$.

A Figura 33 apresenta o comportamento dinâmico-mecânico para o CA/VTAS/PS na composição 81/6/13 (com 0,01% de POB). Neste caso é possível verificar dois máximos na curva de $\tan \delta$ e duas quedas no módulo de armazenamento referentes às transições vítreas do PS e do CA, respectivamente. O comportamento de fases exibido para esta blenda é típico para sistemas imiscíveis¹⁰⁸. É evidente, nesta amostra, o efeito da composição e homogeneidade nas propriedades dinâmico-mecânicas do material. As transições observadas não apresentaram um alargamento acentuado, pois tanto a matriz como a fase dispersa estão separadas em domínios bem definidos. Após a região de transição vítrea do CA, não é observado o efeito de reticulação, uma vez que não se verifica um aumento no módulo de armazenamento (E') na região elástica. No caso desta blenda, foi utilizada uma quantidade menor de VTAS.

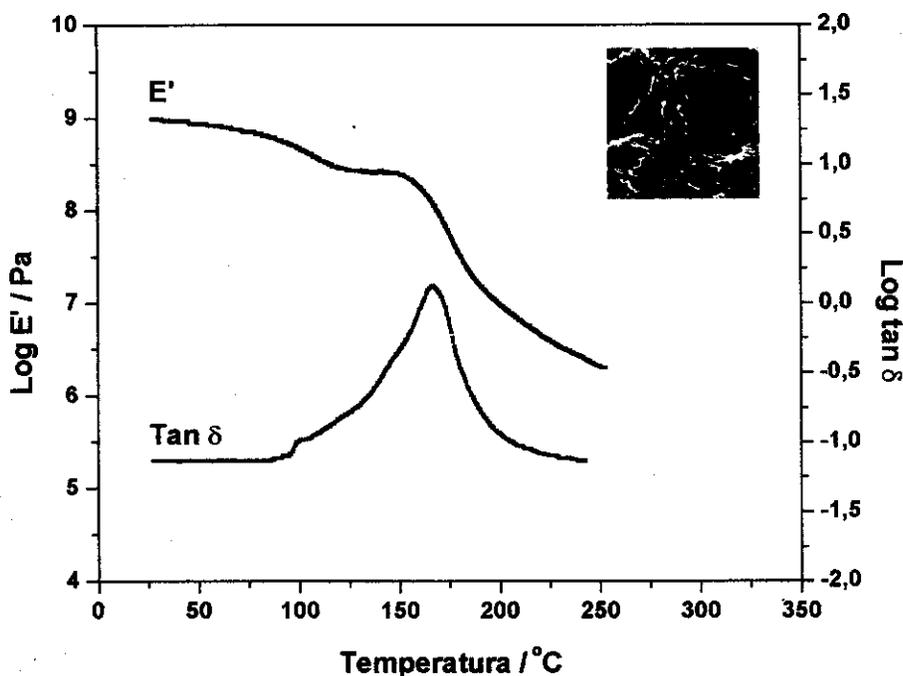


Figura 33: Comportamento dinâmico-mecânico para CA/VTAS/PS na composição 81/6/13 com 0,01% de POB.

De acordo com os resultados obtidos, a adição de VTAS nas blendas de CA e PS proporcionou um melhor desempenho dinâmico-mecânico do que aquele apresentado para as blendas sem adição de VTAS. A blenda de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 mostrou uma matriz com características de reforço que não foi verificado para a blenda na composição 81/6/13. Neste caso, apesar da matriz ser constituída por CA, a quantidade de VTAS adicionada é menor, o que pode influenciar na eficiência do reforço da matriz em questão.

5.3 – Ensaio de Biodegradação

O lixo plástico representa um sério problema para o ambiente devido à sua resistência ao ataque microbiológico. O perigo real para o ambiente marinho e terrestre, causado pela presença de materiais plásticos, é bem documentado na literatura^{109,110}.

Os polímeros sintéticos, quando comparados aos polímeros naturais, são mais resistentes ao ataque microbiológico devido à falta de susceptibilidade ao sistema enzimático de fungos e bactérias. Essa susceptibilidade está relacionada, em particular, com a estrutura e propriedades de interação da superfície do polímero com o microorganismo, o que caracteriza o primeiro estágio do complexo processo de biodegradação.

Muitas pesquisas têm sido focadas no tratamento biológico de resíduos plásticos e no desenvolvimento de plásticos biodegradáveis. Tais pesquisas mostram que muitos fatores importantes afetam a biodegradabilidade dos polímeros. Estes fatores estão relacionados com a composição química, massa molar, cristalinidade, área da superfície polimérica, propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas, estereorregularidade da cadeia¹¹¹, etc. Desta forma, uma alteração da estrutura polimérica causa mudanças na morfologia e nas propriedades físicas, afetando diretamente a biodegradabilidade do polímero.

A complexidade estrutural dos polímeros requer um grupo de enzimas específicas que atuem em sinergismo para promover a “quebra” desses polímeros. A maioria dos microorganismos que cresce sobre resíduos de plantas e solo produz mais do que uma enzima. Dentre eles, a espécie *Trichoderma harzianum* merece destaque na produção de enzimas envolvidas na degradação de celulose e materiais baseados em celulose¹¹².

A celulose, que é uma fonte renovável de carbono, consiste somente de unidades de glicose e é degradada por enzimas extracelulares excretadas por vários microorganismos. Dentre eles se destacam os fungos das espécies *Trichoderma*, *Penicillium* e *Fusarium*. Estes fungos são eficientes produtores de enzimas celubióticas. A espécie *Trichoderma* apresenta uma capacidade excepcionalmente elevada de excreção de enzimas celulases^{113,114}.

Filmes densos, bem como filmes porosos de CA e PS puros e de CAVTAS/PS nas composições 81/6/13; 70/17/13 e 22/17/61 foram inoculados, em placas de Petri, com fungos da espécie *Trichoderma harzianum* e incubados a 28°C, por períodos que variaram de 7 dias a 1 ano. O critério de escolha dessas amostras foi descrito anteriormente na parte experimental deste trabalho.

Foi realizado um monitoramento inicial a cada 7 dias até que as amostras atingissem 30 dias de incubação. Em seguida, amostras foram monitoradas mês a mês até que atingissem o período de 1 ano de incubação. Serão comentados a seguir, apenas os resultados obtidos para os períodos de 30 dias e 1 ano.

5.3.1 – Filmes densos

A Figura 34 mostra a foto do controle (amostras não inoculadas) com 30 dias de incubação com o fungo *T. harzianum*.

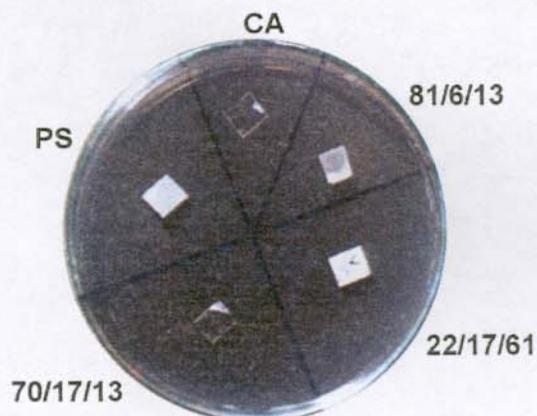


Figura 34: Filmes densos de CA e PS puros e CA/VTAS/PS em diferentes composições, submetidos ao meio de cultura com 30 dias sem inoculação dos fungos.

É importante ressaltar que a foto referente ao controle com 30 dias sem inoculação dos fungos, não mostra nenhuma alteração nas amostras, sejam elas de coloração ou formato.

Após 30 dias de incubação das amostras houve um bom desenvolvimento da colônia de fungos *T. harzianum* (Figura 35), o que é denotado pela coloração amarelada na placa de Petri. As amostras de CA e CA/VTAS/PS nas composições 81/6/13 e 70/17/13 apresentaram uma coloração amarelada bem intensa. Neste estágio, a amostra de CA/VTAS/PS na composição 22/17/61 também apresentou uma tonalidade amarelada e esse resultado foi surpreendente, visto que essa amostra contém uma quantidade elevada de poliestireno. Já a amostra de PS puro permaneceu com as características inalteradas.



Figura 35: Teste de biodegradação para os filmes densos de CA e PS puros e CA/VTAS/PS em diferentes composições, 30 dias após contato com o fungo *T. harzianum*.

Após 1 ano de incubação das amostras, foi observado um grande desenvolvimento da colônia de *T. harzianum* na placa de Petri, como pode ser visto na Figura 36. Uma alteração muito importante foi verificada após este período de incubação: as amostras se apresentaram muito frágeis ao tato. Já as amostras de PS puro e CA/VTAS/PS na composição 22/17/61 não apresentaram a mesma fragilidade observada para as demais.



Figura 36: Teste de biodegradação para os filmes densos de CA e PS puros e CA/VTAS/PS em diferentes composições, 1 ano após contato com o fungo *T. harzianum*.

O fato do poliestireno não ser degradado pelo fungo *Trichoderma harzianum* após o período de 1 ano de incubação não significa que ele não possa sofrer algum tipo de degradação, mesmo em pequena escala, promovida por outras espécies de fungos ou bactérias.

Hartmans¹¹⁵ avaliou a toxicidade, bem como a degradação microbial do estireno. Para tal estudo, o autor utilizou algumas bactérias do tipo *Pseudomonas Putida* S12, *Rhodococcus* S5 e *Xantobacter* 124X e S3. Baseado nos experimentos realizados por Hartmans, foi proposto que o estireno é degradado via oxidação, transformando-se em 2-feniletanol através da enzima “estireno-óxido-redutase”.

Já o pesquisador Andreoni e colaboradores¹¹⁶ sugeriram a degradação do estireno através da oxidação do anel aromático promovida pela bactéria da espécie *Nocardia* sp.

5.3.2 – Filmes porosos

Alguns filmes porosos de CA, PS e CA/VTAS/PS nas mesmas composições tomadas para os filmes densos também foram submetidos a ensaios de biodegradação em placas de Petri.

A Figura 37 apresenta o controle para os filmes porosos durante o experimento de biodegradação. Não foi observada nenhuma alteração visual nas amostras, seja ela de coloração ou formato.

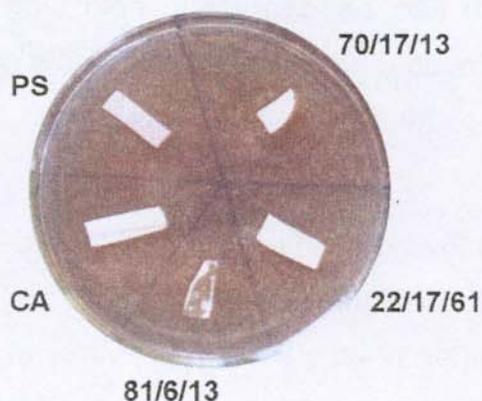


Figura 37: Filmes porosos de CA e PS puros e CA/VTAS/PS em diferentes composições submetidos ao meio de cultura sem a inoculação dos fungos.

Trinta dias após inoculação, foi observado um crescimento dos fungos sobre os filmes porosos semelhante ao crescimento apresentado sobre os filmes densos. A amostra de PS puro não apresentou evidências de crescimento da cultura de fungos, enquanto que a amostra de CA/VTAS/PS na composição 22/17/61 apresentou uma leve alteração em sua coloração. As amostras incubadas durante este período são apresentadas na Figura 38.



Figura 38: Teste de biodegradação para os filmes porosos de CA e PS puros e CA/VTAS/PS em diferentes composições, 30 dias após contato com o fungo *T. harzianum*.

Um ano após o período de incubação, houve um crescimento bastante acentuado da colônia de fungos *T. harzianum* sobre toda a superfície da placa de Petri, como pode ser observado na Figura 39.



*Figura 39: Teste de biodegradação para os filmes porosos de CA e PS puros e CA/VTAS/PS em diferentes composições, 1 ano após contato com o fungo *T. harzianum*.*

Além do crescimento de fungos observado na superfície de todas as amostras, os filmes de CA puro e CA/VTAS/PS nas composições 81/6/13 e 70/17/13 apresentaram-se extremamente frágeis ao tato. Esta fragilidade acentuada pode ser atribuída ao efeito sinérgico caracterizado pela presença de poros no sistema e pelo processo de biodegradação.

Comparando as placas de Petri contendo filmes densos e porosos após um ano de incubação, é claramente observado um crescimento maior da colônia de fungos nos filmes porosos do que nos filmes densos. Isto mostra que a presença de poros no sistema pode auxiliar no processo de biodegradação, facilitando a penetração dos microorganismos no interior dos filmes.

As amostras de filmes densos e filmes porosos de CA puro e CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 foram aquelas onde se observou maior atuação do fungo, uma vez que a matriz é composta por acetato de celulose.

5.3.3 – Avaliação das propriedades mecânicas através de ensaios dinâmico-mecânicos (DMA) após a biodegradação

Como já foi dito anteriormente, as amostras de filmes densos de CA puro e de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 (com 0,1% de POB) apresentaram uma maior atuação do fungo. Estes filmes foram submetidos a ensaios dinâmico-mecânicos para a avaliação das alterações dessas propriedades.

As amostras de filmes porosos não foram submetidas a ensaios dinâmico-mecânicos devido à extrema fragilidade dos filmes.

A Figura 40 mostra o comportamento dinâmico-mecânico para as amostras de CA puro, após todo o processo de incubação com o fungo *T. harzianum*. Após 30 dias de incubação com o fungo observa-se uma ligeira queda do módulo E' e um abaixamento na T_g do CA. Este abaixamento pode ter sido causado por plastificação do filme provocado pela umidade do meio de cultura e também pela provável diminuição da massa molar devido à degradação. Após o período de 1 ano, o módulo de armazenamento reduziu drasticamente (cerca de sete ordens de grandeza), além de ser observado o rompimento precoce do filme devido a sua maior fragilidade.

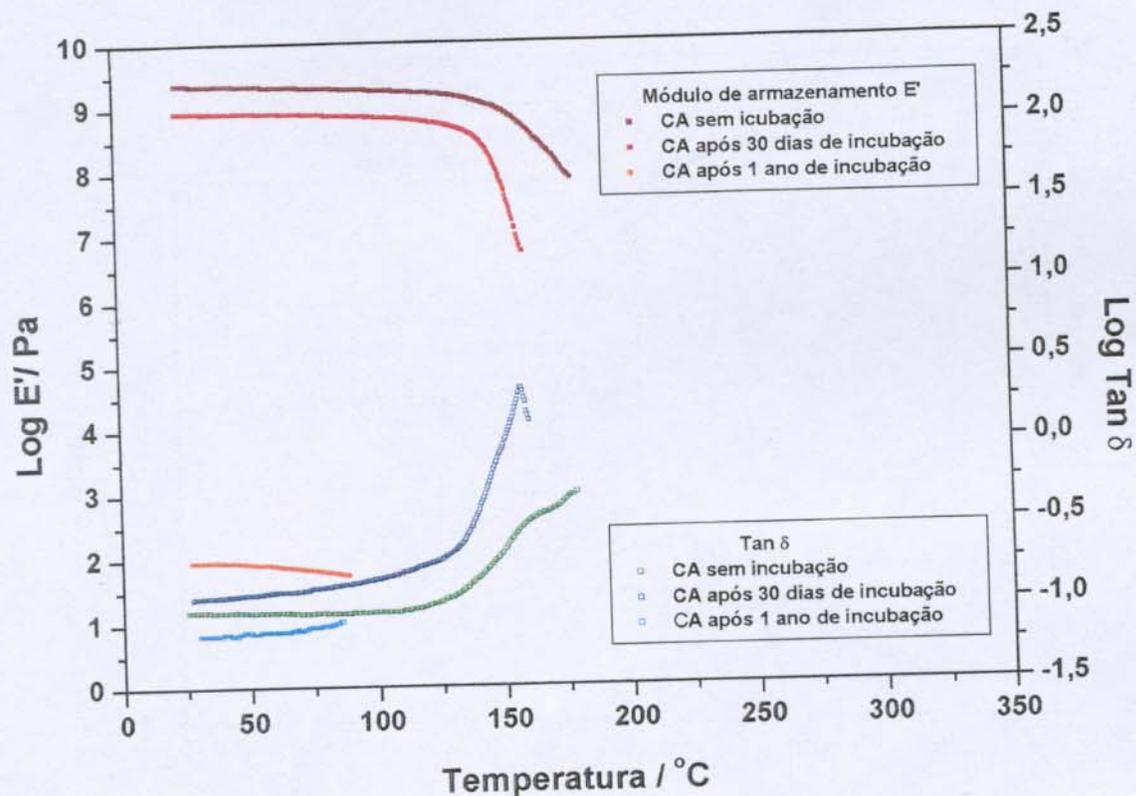


Figura 40: Comportamento dinâmico-mecânico de filmes densos de CA puro após o contato com o fungo *T. harzianum*.

O comportamento dinâmico-mecânico para as amostras de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 é observado na Figura 41. Observa-se que após 30 dias de incubação com os fungos *T. harzianum*, o módulo de armazenamento se aproxima muito daquele apresentado para a amostra de CA/VTAS/PS sem inoculação. Porém, observa-se algo muito interessante na curva de $\tan \delta$: o aparecimento de um ombro em torno de 100°C e um pico em torno de 200°C. A 160°C observa-se a transição vítrea do CA.

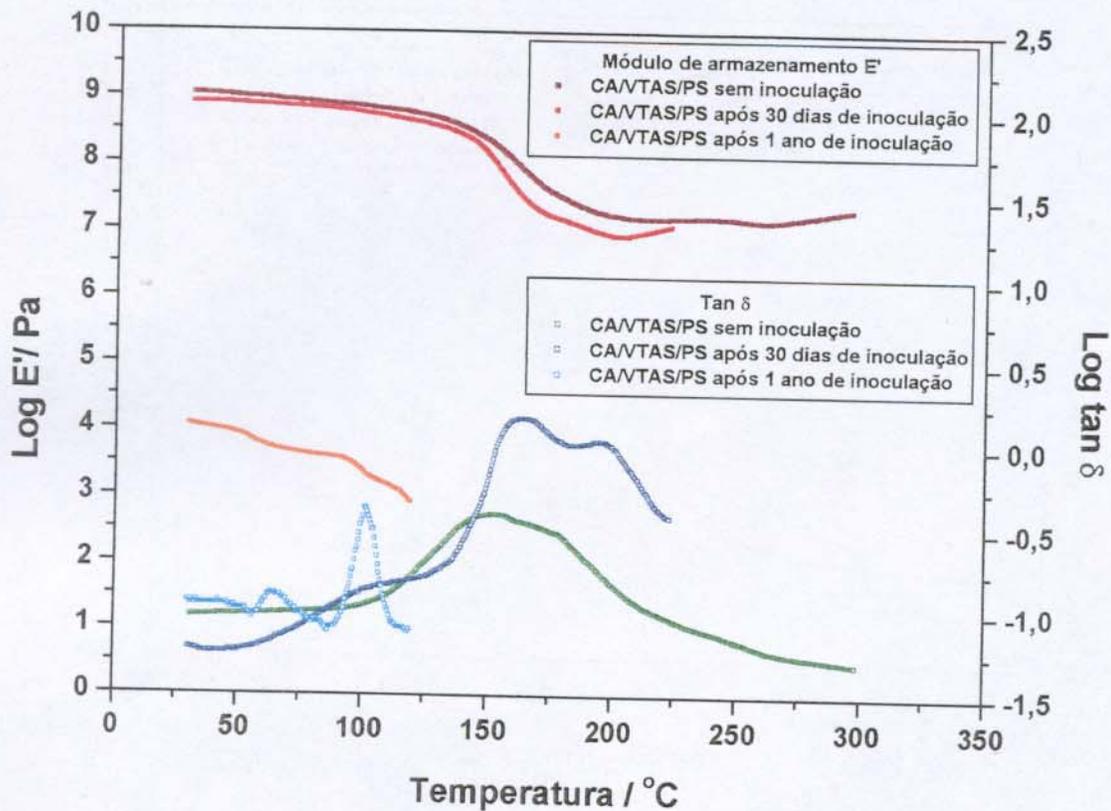


Figura 41: Comportamento dinâmico-mecânico de filmes densos de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13, após o contato com o fungo *T. harzianum*.

O ombro a 100°C refere-se à transição vítrea do PS, a qual não era observada na amostra sem inoculação. Isto mostra que o fungo degradou a fase da matriz formada por acetato de celulose. A degradação da matriz de CA permite agora visualizar a transição térmica da fase dispersa de PS.

Além disso, na curva de tan δ para a amostra sem inoculação representada na Figura 41, observa-se um ombro em torno de 180°C, o qual pode estar relacionado ao reforço da matriz de CA promovido pelo compatibilizante. Este ombro se torna mais pronunciado após 30 dias de incubação com o fungo, dando origem a um pico observado em torno de 200°C. Neste caso, a transição relacionada à fase reforçada do material ficou mais evidente após o contato com o fungo. Este fato pode evidenciar uma

atuação preferencial do fungo em microrregiões específicas da matriz deixando mais expostas microrregiões contendo CA modificado por VTAS.

Após um ano de incubação, observa-se que o módulo de armazenamento da amostra sofre uma queda acentuada em relação ao valor inicial, mostrando que o processo de biodegradação exerce grande influência nas propriedades dinâmico-mecânicas do material. A curva de $\tan \delta$ indica duas transições bem acentuadas: uma em torno de 60°C e outra, a 100°C. A primeira transição, a qual não fôra observada anteriormente, pode ser associada a uma transição secundária provocada pelo aumento de umidade na amostra ou ainda, pela presença de substâncias produzidas e excretadas pelo fungo que podem atuar como plastificantes. A outra transição, observada a 100°C é referente à fase de PS e que agora, se mostra bastante nítida, o que evidencia sua resistência à biodegradação.

O filme de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 também se mostrou frágil após 1 ano de incubação, uma vez que seu rompimento ocorreu logo acima da Tg do PS.

Estudos de degradação e biodegradação utilizando a análise dinâmico-mecânica para a avaliação de propriedades finais de materiais podem ser encontrados na literatura.

Merloz e colaboradores¹¹⁷ estudaram a degradação de poli(L-ácido láctico) (PLLA) submetido a um processo de esterilização em um ambiente fisiológico a 37°C. Os resultados obtidos mostraram que o PLLA se tornou muito frágil, sendo que após 1 mês nestas condições houve uma forte alteração de suas propriedades dinâmico-mecânicas.

McCarthy e co-autores¹¹⁸ estudaram a biodegradação de blendas de poli(ácido láctico) (PLA) e poliéster succinato alifático (Bionolle3000). As blendas foram submetidas a ensaios de biodegradação em solo. A investigação das propriedades mecânicas dessas blendas, permitiu observar que após um período de dois meses houve uma redução no módulo de armazenamento (E') das blendas provocada pela ação das bactérias.

Mano e colaboradores¹¹⁹ avaliaram o desempenho dinâmico-mecânico de biomateriais compostos por blendas de amido e copolímeros de poli(álcool etileno vinílico) (SEVA-C). As propriedades dinâmico-mecânicas das amostras de SEVA-C foram avaliadas em função do tempo de imersão em dois tipos de soluções salinas: uma contendo NaCl + soro bovino, e outra contendo apenas NaCl. Após um período de 60 dias, os autores observaram uma queda acentuada no módulo de armazenamento (E') devido ao efeito enzimático do componente do soro bovino, que acelera o processo de biodegradação do SEVA-C.

5.3.4 – Avaliação morfológica através de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)

A microscopia eletrônica constitui uma ferramenta extremamente útil para a avaliação das mudanças físicas que ocorrem nos materiais expostos à ação de fungos e bactérias. Janik¹²⁰ utilizou vários tipos de técnicas microscópicas, tais como, microscopias óptica e eletrônica para verificar as mudanças na superfície e no interior de diferentes tipos de poliuretanas e blendas de polietileno com amido, provocadas pela ação de alguns microorganismos.

Os detalhes estruturais da superfície dos filmes densos e porosos, em contato com a cultura de fungos *Trichoderma harzianum*, foram avaliados neste trabalho através da microscopia de FESEM. As micrografias mostram mudanças morfológicas dos filmes densos e porosos a partir da superfície das fraturas das amostras. Vale ressaltar que todas as amostras foram submetidas a um processo de assepsia antes de serem avaliadas por FESEM.

A Figura 42 mostra as micrografias para fraturas dos filmes densos de acetato de celulose puro, antes e após o contato com o fungo.

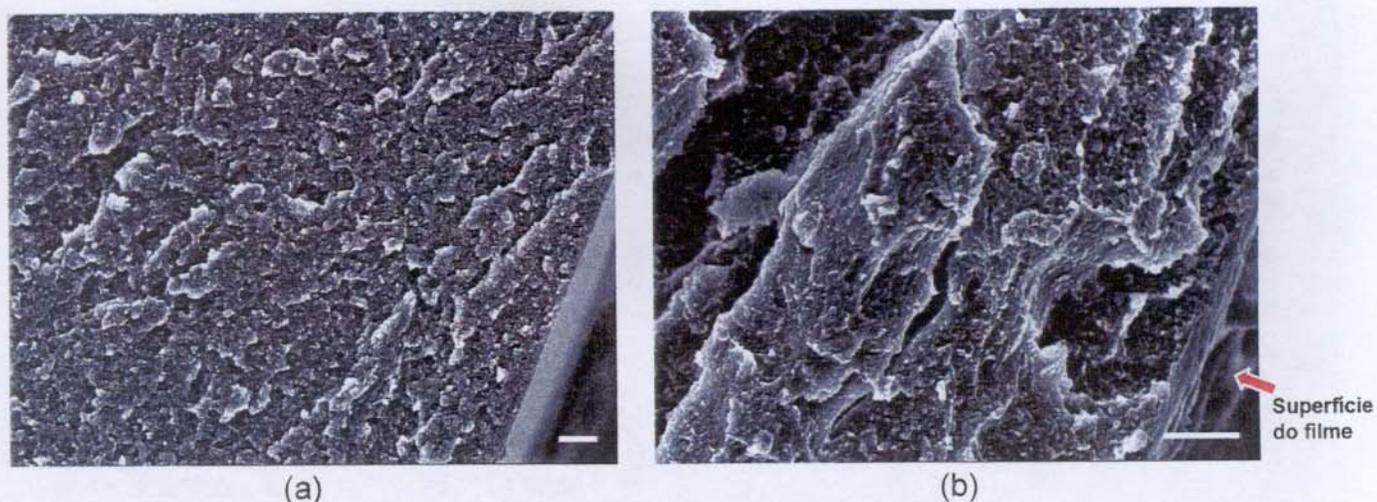


Figura 42: Micrografias de FESEM de fraturas de filme denso de CA puro: (a) antes do contato com o fungo *T. harzianum* e (b) 30 dias após contato com o fungo. Barras de escala: $1\mu\text{m}$.

Pode-se observar uma mudança na morfologia do filme caracterizada pela presença de maior relevo da fratura (Fig. 42b), resultado da atuação do fungo. Porém este efeito é superficial, uma vez que o filme é extremamente compacto, dificultando a penetração do fungo para o interior da amostra.

A superfície do filme denso de CA puro também foi avaliada após a incubação com o fungo. O filme foi submetido a um processo de assepsia e posteriormente, avaliado pela microscopia de FESEM. A Figura 43(a) mostra a morfologia da superfície do CA, na qual é claramente observada a presença de uma grande quantidade de hifas e esporos. As hifas são filamentos que constituem os fungos, enquanto que os esporos são corpúsculos reprodutivos dos fungos. Estas hifas penetram a superfície do filme provocando uma espécie de erosão da mesma. Este fato pode ser observado na micrografia da Fig. 43(b). Neste caso, a superfície adquire um aspecto rugoso.

A presença de células reprodutivas (esporos) do fungo sobre o material é um bom resultado, pois indica que o fungo está utilizando o polímero como fonte de carbono para o seu crescimento e desenvolvimento.

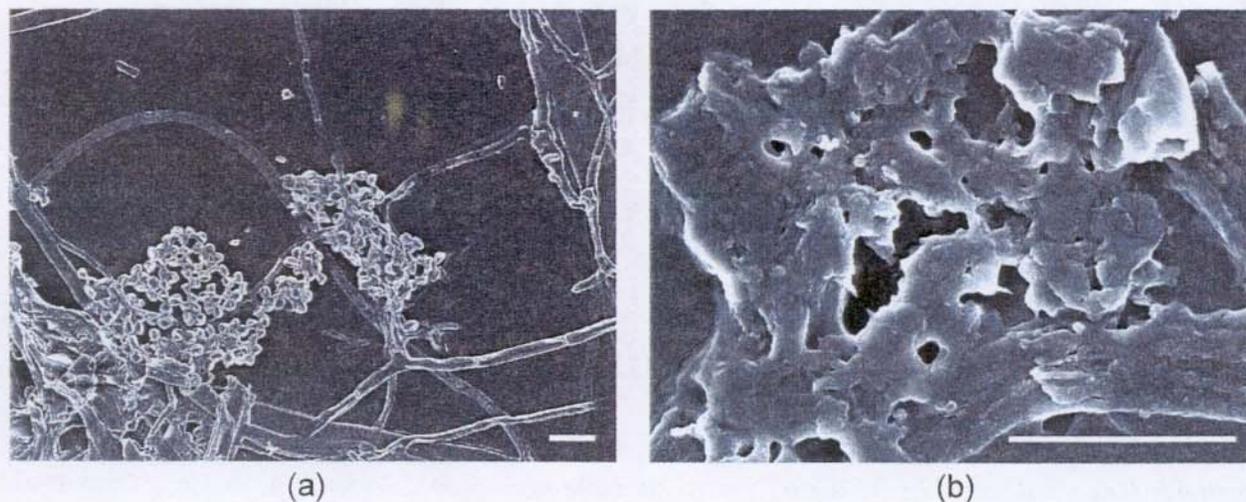


Figura 43: Micrografias de FESEM de superfície de filme denso de CA puro 30 dias após contato com o fungo *T. harzianum*. Barras de escala: $10\mu\text{m}$.

A Figura 44 mostra um comportamento morfológico semelhante para a amostra CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 (com 0,1% de POB), onde 30 dias após contato com o fungo, pode-se observar uma ligeira modificação através da fratura da matriz. Este resultado era esperado, pois durante o período de incubação de todas amostras, o fungo apresentou um crescimento bastante significativo sobre esta amostra específica.

De maneira similar ao CA puro, não foi observada nenhuma atuação do fungo ou mesmo modificação morfológica no lado do filme que não ficou em contato com o fungo *T. harzianum*, mas com o meio de cultura.

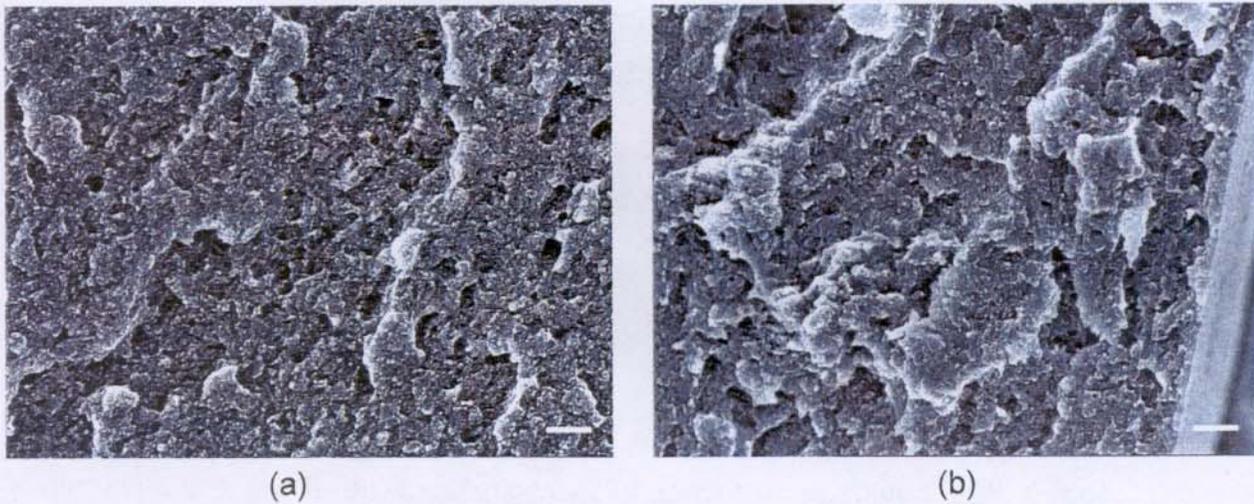


Figura 44: Micrografias de FESEM de fraturas de filme denso de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13: (a) antes do contato com o fungo *T. harzianum* e (b) 30 dias após contato com o fungo. Barras de escala: $1\mu\text{m}$.

O filme de PS foi também observado por FESEM após 30 dias em contato com o fungo. Porém, nenhuma modificação morfológica foi verificada.

A seguir, tem-se a Figura 45 apresentando as micrografias de FESEM para o CA puro após 1 ano de incubação com os fungos.

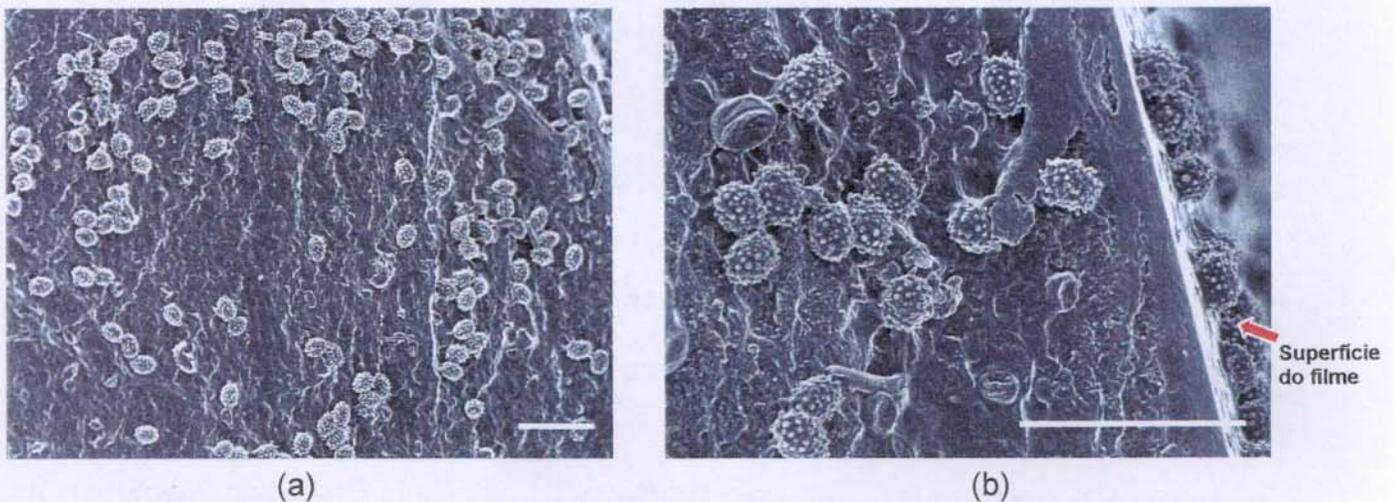


Figura 45: Micrografias de FESEM de fraturas de filme denso de CA puro 1 ano após contato com o fungo *T. harzianum*: (a) interior do filme e (b) superfície e interior do filme. Barras de escala: $10\mu\text{m}$.

Após 1 ano, é possível observar uma grande quantidade de fungos fixos tanto na superfície como no interior do filme de CA.

A amostra de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 também foi avaliada após 1 ano de incubação. A Figura 46 mostra as micrografias obtidas.

Um comportamento semelhante àquele apresentado pelo CA puro foi exibido para a amostra de CA/VTAS/PS. Na Figura 46 observa-se a atuação do fungo no filme. Na micrografia (a) verifica-se uma extensa quantidade do fungo no interior do filme. A região em destaque na micrografia (a) mostra a presença de cavidades originadas pela ação do fungo. Estas cavidades provocam a fragilização do filme, influenciando diretamente nas propriedades mecânicas do material, como pôde ser verificado através dos estudos de comportamento dinâmico-mecânico para esta amostra.

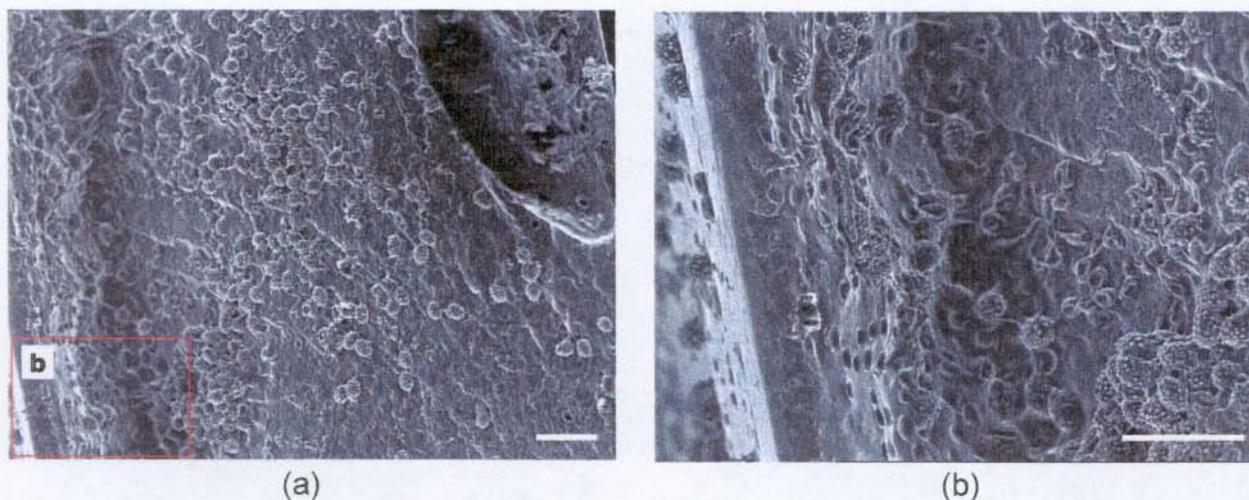


Figura 46: Micrografias de FESEM de fraturas de filme denso de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 após 1 ano de incubação com o fungo *T. harzianum*: (a) interior do filme e (b) ampliação da região em destaque. Barras de escala: 10 μ m

A morfologia dos filmes porosos, submetidos aos ensaios biológicos, também foi avaliada via microscopia de FESEM. Tais filmes apresentaram resultados de biodegradação bastante significativos.

A Figura 47 apresenta as micrografias para filmes porosos de CA puro. Estes filmes foram obtidos pelo método de inversão de fases¹²¹, o qual dá origem a filmes com poros de tamanhos diferenciados [Fig. 47(a)]. Estes poros podem facilitar a penetração do fungo no interior da amostra, auxiliando a biodegradação do material [Fig. 47(b)].

Segundo Chung e colaboradores²⁰, as membranas de acetato de celulose contendo uma estrutura microporosa podem promover a imobilização de bactérias. Estas bactérias podem se fixar no interior dos poros e se desenvolver.

O crescimento dos fungos no interior do polímero é evidente. É importante notar que a presença de esporos comprova o crescimento e desenvolvimento dos fungos durante o processo de biodegradação sofrido pela amostra. Além disso, a Figura 47(b) mostra uma mudança no tamanho e quantidade de esporos, o aparecimento de “ramificações” entre os esporos e a fixação de uma enorme quantidade de fungo no material.

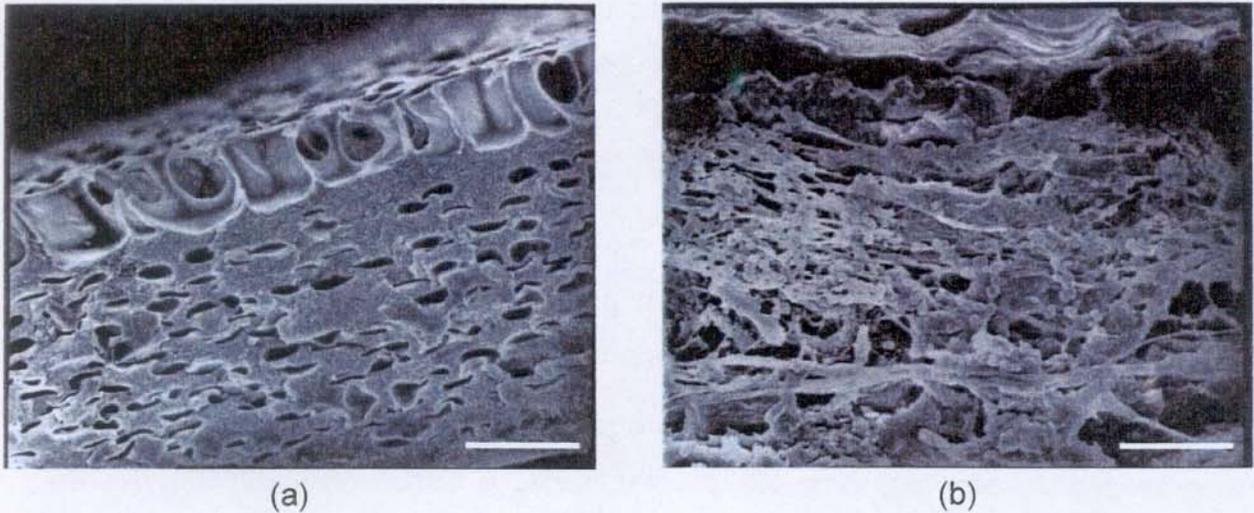


Figura 47: Micrografias de FESEM de fraturas de filme poroso de CA puro: (a) antes do contato com o fungo *T. harzianum* e (b) 30 dias após contato com o fungo. Barras de escala: $10\mu\text{m}$.

Um resultado bem sucedido foi obtido com a amostra CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 (com 0,1% de POB), a qual exibiu um grande crescimento superficial do fungo. Através das micrografias apresentadas nas Figuras 48(b) e (c), pôde-se observar uma superfície recoberta por fungos. Um outro resultado importante é que as hifas se projetam para o interior do filme, utilizando os poros como canais de passagem, podendo assim se desenvolver no interior do material. Na micrografia (c) verifica-se a presença de hifas bem finas, as quais se assemelham a “fios de linha”. A Figura 48(d) mostra a fixação do fungo no interior de uma cavidade na matriz polimérica. As estruturas alongadas correspondem às hifas do fungo.

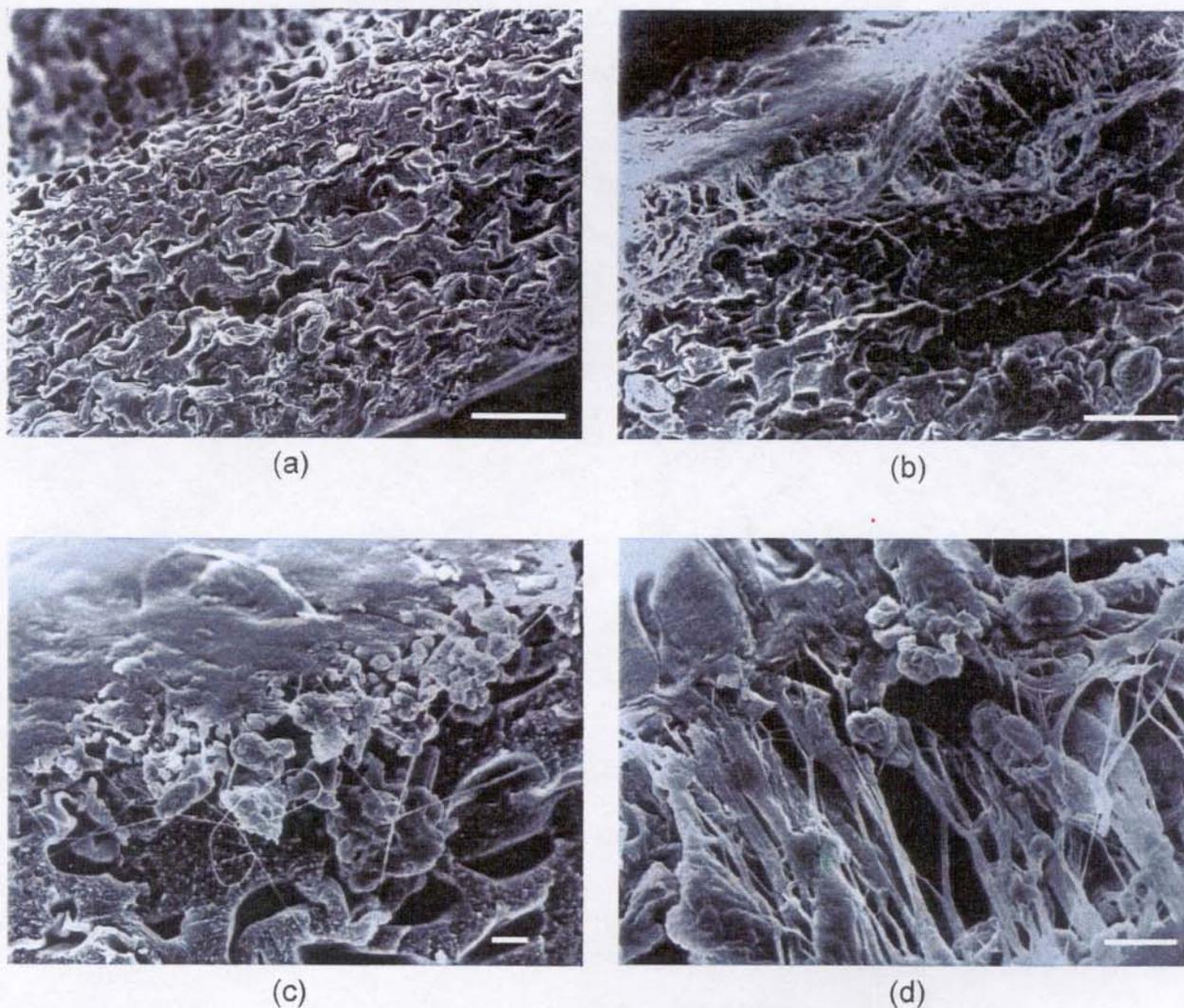


Figura 48: Micrografias de FESEM de fraturas de filme poroso de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13: (a) antes do contato com o fungo *T. harzianum*, (b), (c) e (d) 30 dias após contato com o fungo. Barras de escala: 10 μ m para (a) e (b) e 1 μ m para (c) e (d).

A amostra de CA/VTAS/PS, cuja composição apresenta 61% de PS, mostrou a presença de hifas no interior da amostra. Porém, a quantidade encontrada destas hifas foi extremamente baixa.

Um comportamento similar foi verificado para o PS puro onde não foi observada alteração morfológica. Assim como na amostra CA/VTAS/PS na composição 22/17/61

(com 0,1% de POB), houve o aparecimento de algumas hifas e esporos no interior de algumas cavidades na matriz de PS [Fig. 49(b)]. Porém, estas hifas parecem estar soltas da matriz, não havendo nenhum tipo de fixação das mesmas.

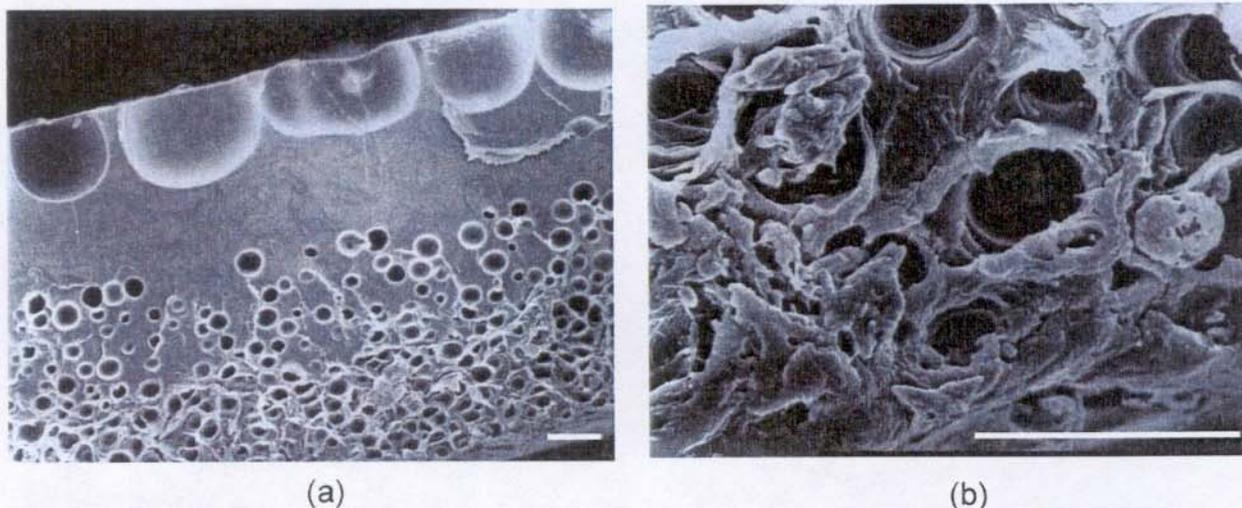


Figura 49: Micrografias de FESEM de fraturas de filme poroso de PS puro: (a) antes do contato com o fungo *T. harzianum* e (b) 30 dias após contato com o fungo. Barras de escala: 10µm.

Os filmes densos de PS também não apresentaram nenhuma alteração morfológica proporcionada pela presença do fungo *T. harzianum* após 30 dias de incubação.

Após o período de 1 ano de incubação, as amostras de filmes porosos de CA puro e CA/VTAS/PS nas composições 70/17/13 e 81/6/13 apresentaram-se bem deterioradas e extremamente frágeis, devido à presença dos poros e atuação dos fungos.

A Figura 50 mostra micrografias de FESEM para as amostras de CA puro e CA/VTAS/PS na composição 70/17/13.

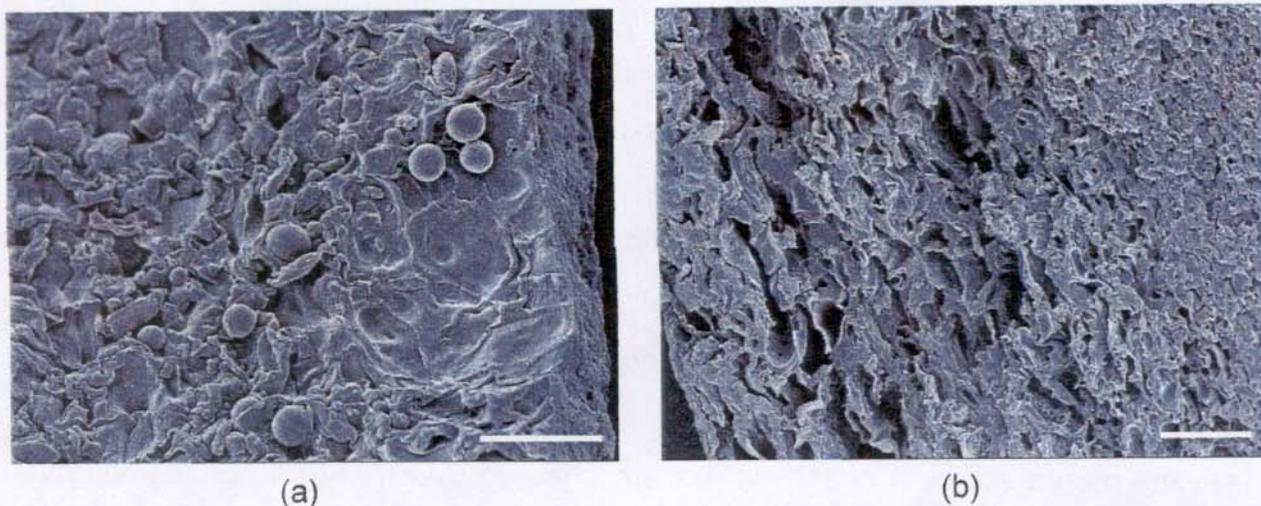


Figura 50: Micrografias de FESEM para fratura de filmes porosos 1 ano após contato com o fungo *T. harzianum*: (a) CA puro e (b) CA/VTAS/PS na composição 70/17/13. Barras de escala: 10 μ m.

As amostras de PS puro e CA/VTAS/PS na composição 22/17/61 mantiveram as mesmas características observadas após 30 dias de incubação, ou seja, sem alterações morfológicas.

5.3.5 – Avaliação morfológica através de microscopia de força atômica (AFM)

As características da superfície, bem como a morfologia de materiais poliméricos susceptíveis à biodegradação são a chave da interação entre estes e o meio ambiente. Portanto, a avaliação cuidadosa das mesmas pode auxiliar no desenvolvimento de materiais biodegradáveis.

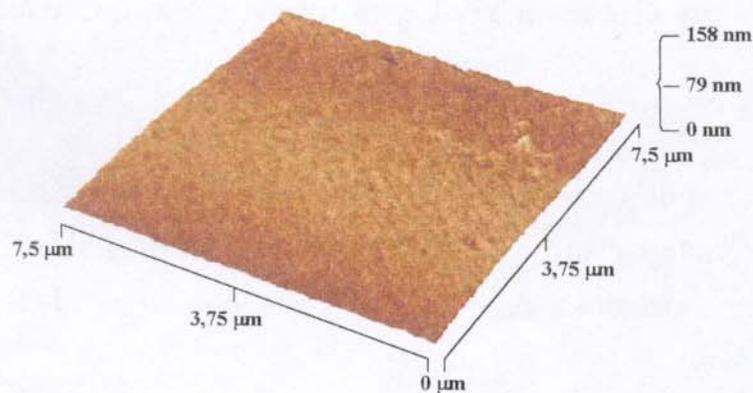
A microscopia de força atômica constitui uma ferramenta extremamente poderosa para o estudo da morfologia da superfície polimérica e da distribuição de

fases em sistemas multicomponentes. Sua principal vantagem sobre a microscopia eletrônica de varredura está no fato de não ser necessária qualquer preparação prévia da amostra a ser analisada¹²².

Utilizando-se a técnica de AFM, Shakesheef e colaboradores¹²³ estudaram o processo de biodegradação de filmes finos de poli(anidrido sebácio) (PSA) e poli(ácido láctico) (PLA) quando submetidos a soluções aquosas, por diferentes períodos de tempo. Os resultados de AFM permitiram avaliar as mudanças ocorridas na morfologia da superfície dos filmes durante o processo de biodegradação.

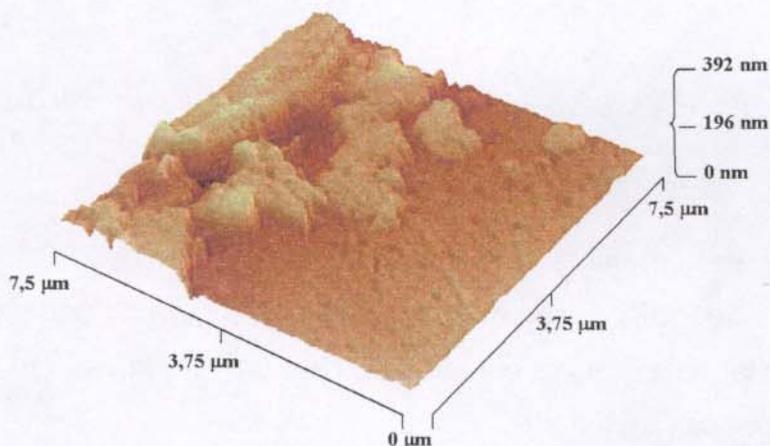
Neste trabalho, a microscopia de força atômica operada no modo de não-contato foi utilizada para a avaliar a superfície das amostras de CA/VTAS/PS, bem como dos polímeros puros, após os ensaios de biodegradação. Foram observados tanto os filmes densos como os filmes porosos. Todas as amostras que foram submetidas aos ensaios de biodegradação também foram submetidas a um processo de assepsia antes de serem avaliadas por AFM.

A Figura 51 mostra uma micrografia de AFM para um filme denso de CA puro. Pode-se observar que não há uma grande variação de relevo na superfície, mostrando uma morfologia muito compacta com poucos detalhes e apenas com alguns defeitos superficiais provenientes da evaporação do solvente.



*Figura 51: Micrografia de AFM para o filme denso de CA puro antes do contato com o fungo *T. harzianum*.*

Porém, após o contato com a cultura de fungos, a superfície do filme de CA apresentou uma grande variação de morfologia. Na Figura 52 é possível verificar o aparecimento de protuberâncias, as quais estão relacionadas com a presença de hifas do fungo na superfície, mesmo após a assepsia da amostra. É interessante notar que ao redor das hifas existem cavidades. Este resultado mostra que os fungos realmente estão fixados na superfície do filme utilizando-o como fonte de carbono, e complementam aqueles obtidos por FESEM.



*Figura 52: Micrografia de AFM da superfície do filme denso de CA puro 30 dias após contato com o fungo *T. harzianum*.*

A Figura 53 mostra a superfície de um filme denso de CA puro 1 ano após o período de incubação com os fungos.

Comparando-se as micrografias de AFM obtidas antes do contato com o fungo (Figura 51) e após o período de 1 ano, verifica-se um aumento significativo da rugosidade da superfície. Inicialmente, a rugosidade máxima atingia 158nm e após o processo de biodegradação, a rugosidade atingiu cerca de 1241nm. Este resultado demonstra a atuação do fungo na superfície do acetato de celulose.

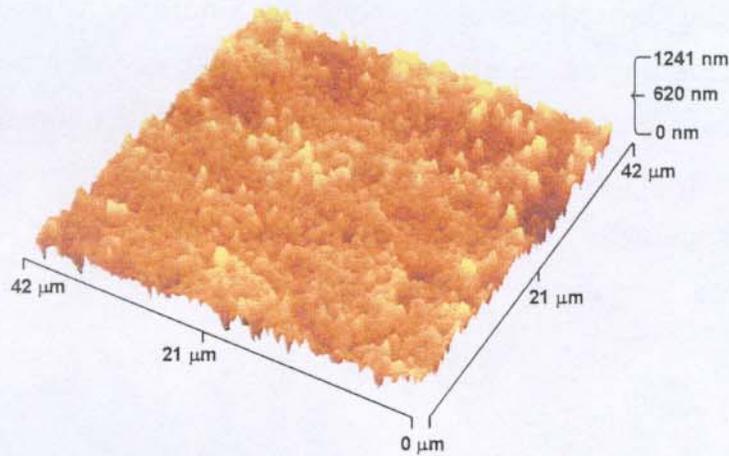


Figura 53: Micrografia de AFM da superfície do filme denso de CA puro 1 ano após contato com o fungo *T. harzianum*.

A superfície de um filme denso da amostra CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 (com 0,1% de POB) também foi avaliada. Na Figura 54 pode-se observar um comportamento similar àquele apresentado pelo CA puro, contendo uma superfície com poucos detalhes e pouca rugosidade.

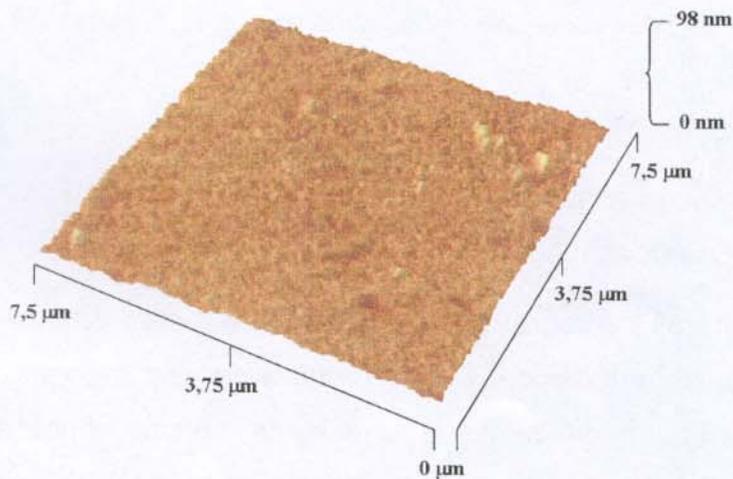
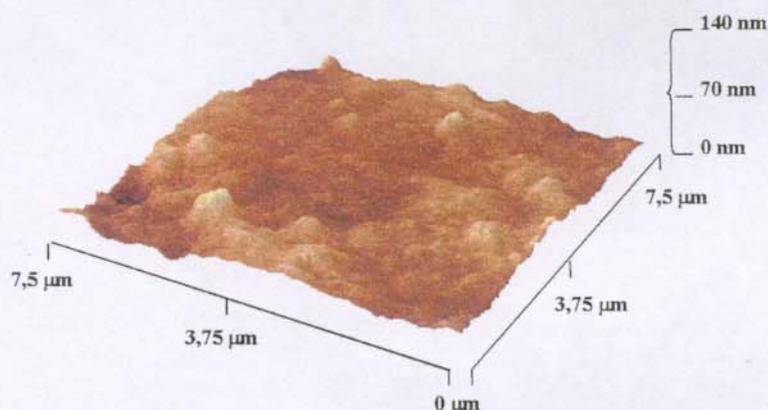


Figura 54: Micrografia de AFM da superfície do filme denso de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 antes do contato com o fungo *T. harzianum*.

Após o ensaio de biodegradação (Figura 55), a superfície do filme de composição 70/17/13 apresentou uma rugosidade mais elevada, que se deve à presença de hifas incrustadas na superfície da amostra mesmo após a sua assepsia.



*Figura 55: Micrografia de AFM da superfície do filme denso de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 30 dias após contato com o fungo *T. harzianum*.*

Não foi realizada uma avaliação morfológica via AFM para esta amostra 1 ano após o período de incubação. Porém, através da microscopia de FESEM (Figura 46), foi verificada a alteração na morfologia desta amostra causada pela ação do fungo.

Através de FESEM pôde-se verificar a presença de poros nas membranas de CA, PS e para as amostras de CA/VTAS/PS em diferentes composições. Estes poros foram bem evidenciados pela técnica de AFM. A Figura 56 mostra uma micrografia para o CA puro, onde a superfície apresenta poros com tamanhos diferenciados.

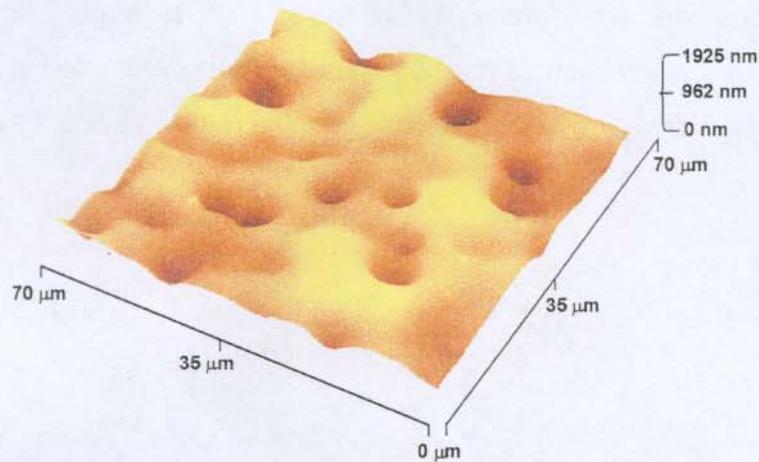


Figura 56: Micrografia de AFM da superfície do filme poroso de CA puro antes do contato com o fungo *T. harzianum*.

Estes poros facilitam a entrada das hifas no interior do polímero, bem como o depósito de esporos na superfície. Na Figura 57 pode-se observar a presença de uma grande quantidade de hifas e esporos recobrendo quase toda a superfície do filme poroso.

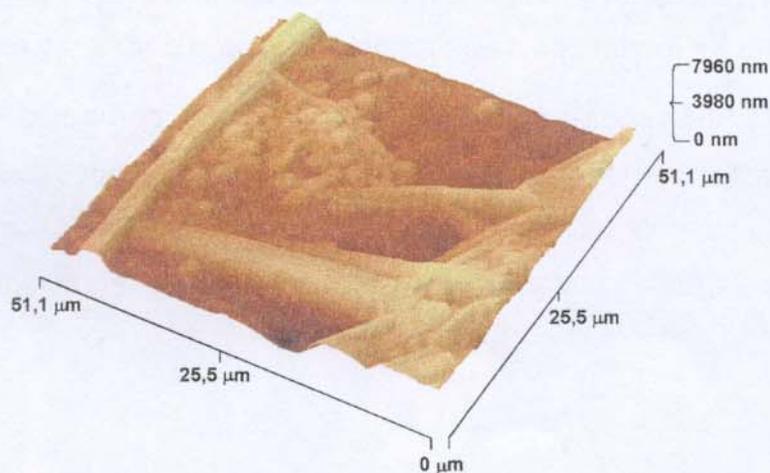


Figura 57: Micrografia de AFM da superfície do filme poroso de CA puro 30 dias após contato com o fungo *T. harzianum*.

Na Figura 58 verifica-se a forte atuação dos fungos na superfície do filme poroso 1 ano após o período de incubação.

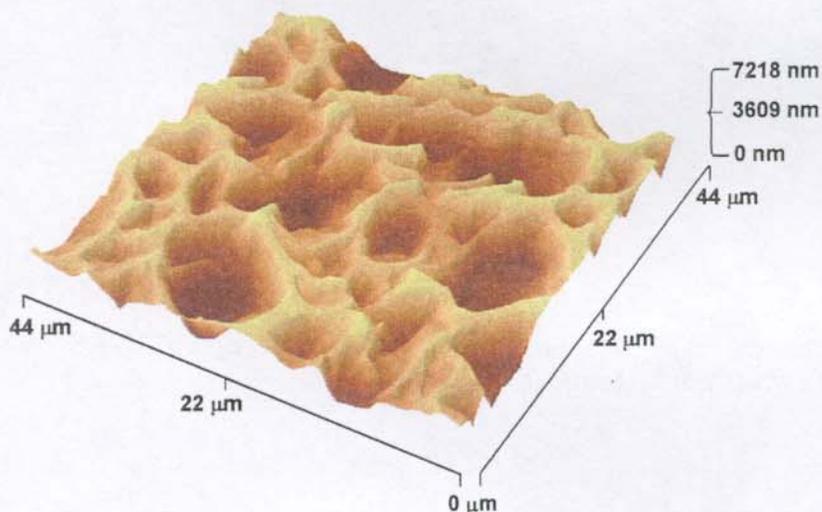


Figura 58: Micrografia de AFM da superfície do filme poroso de CA puro 1 ano após contato com o fungo *T. harzianum*.

O filme poroso de CA apresentou superfície com um grande número de depressões causadas pela atuação dos fungos. Comparando-se a morfologia obtida para o filme denso de CA após 1 ano de incubação com o fungo (Figura 53) e a morfologia obtida para o filme poroso, verifica-se uma atuação mais efetiva do fungo na superfície do filme poroso.

O filme poroso formado a partir da composição 70/17/13 de CAVTAS/PS apresentou uma quantidade menor de poros na superfície da amostra (Figura 59), mostrando um relevo um pouco mais compacto quando comparado com o filme poroso de CA puro. Após o contato com o fungo, a sua superfície também apresentou hifas e esporos incrustados (Figura 60); porém, em quantidades menores em relação ao CA puro.

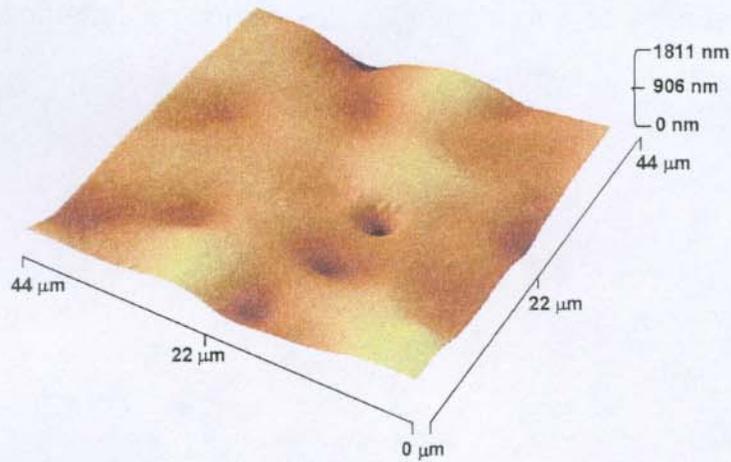


Figura 59: Micrografia de AFM da superfície do filme poroso de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 antes do contato com o fungo *T. harzianum*.

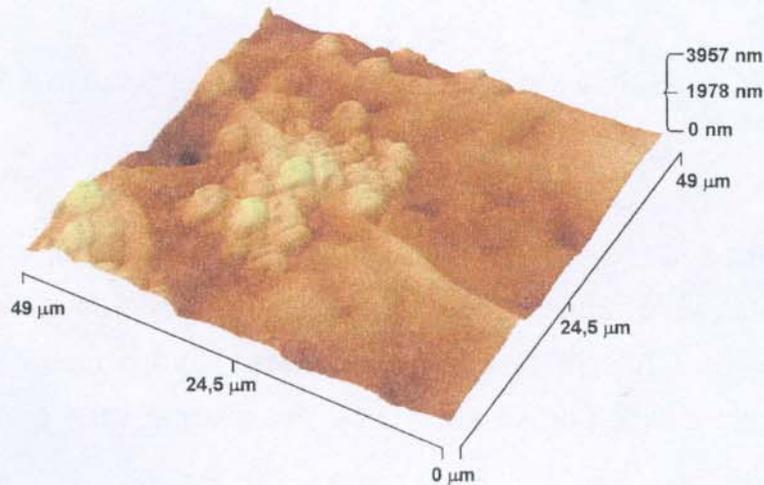


Figura 60: Micrografia de AFM da superfície do filme poroso de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 30 dias após contato com o fungo *T. harzianum*.

A superfície do filme poroso de poliestireno também foi avaliada por microscopia de força atômica antes e após o contato com o fungo. Como já foi dito, o PS apresenta uma resistência à biodegradação bastante elevada e este fato realmente é comprovado

através do estudo morfológico deste material. O PS apresenta uma superfície extremamente lisa com a presença de grandes cavidades. Como pode ser verificado na Figura 61, não há indícios da presença de fungos sobre a superfície do filme após o período de 1 ano de incubação.

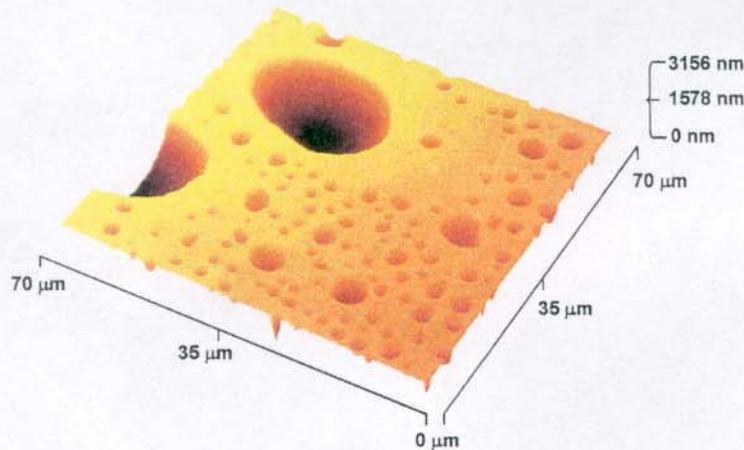


Figura 61: Micrografia de AFM da superfície do filme poroso de PS puro 1 ano após contato com o fungo *T. harzianum*.

Através das análises efetuadas para os ensaios de biodegradação neste trabalho, pôde-se ter uma pequena noção de que os materiais plásticos utilizados atualmente estão se tornando um problema cada vez mais sério quando se pensa em meio ambiente. Isto se deve ao fato de que os polímeros são projetados para serem resistentes e duráveis. Todavia, são exatamente estas propriedades que agora estão se tornando uma desvantagem em termos ambientais. Muitas vezes estes materiais plásticos são abandonados no ambiente permanecendo intactos durante centenas de anos.

O uso de materiais passíveis de biodegradação além de constituir uma alternativa para o descarte de lixo abre várias novas aplicações como, por exemplo, na agricultura e medicina, bem como em outras áreas. Mas, infelizmente, estes materiais ainda são deficientes em certas propriedades requeridas (por exemplo, mecânicas)

para muitas aplicações e apresentam um custo ainda mais elevado do que os polímeros convencionais.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem destacar os seguintes pontos:

- Com o intuito de se avaliar o comportamento termodinâmico das blendas de CA/PS em solução, foi determinado o diagrama ternário de fases para o sistema CA/PS/THF a 25°C. Foram realizados cálculos experimentais para a determinação dos pontos de névoa, ponto crítico e linhas de amarração que compõem o diagrama. De acordo com o diagrama de fases obtido, pôde-se observar que além do sistema CA/PS/THF apresentar uma faixa de miscibilidade extremamente pequena, as extremidades das linhas de amarração das fases coexistentes não coincidem com a curva de ponto de névoa. Este resultado se deve à alta polidispersidade dos polímeros em estudo.
- Além dos cálculos experimentais, foram efetuados cálculos teóricos a partir dos resultados obtidos experimentalmente para a curva de ponto de névoa, ponto crítico e linhas de amarração. Para estes cálculos foi necessário o conhecimento dos parâmetros de interação de Flory para o sistema. O parâmetro de interação $\chi_{CA/PS}$ foi determinado ajustando-se os cálculos teóricos com base nos dados experimentais. O valor encontrado para o parâmetro de interação $\chi_{CA/PS}$ foi 0,057.
- Através do diagrama de fases obtido a partir dos cálculos teóricos verificou-se que o ponto crítico calculado teoricamente estava muito próximo àquele obtido experimentalmente, porém, as linhas de amarração teóricas diferiram das linhas de amarração experimentais. Este resultado indicou que para se obter um modelo mais realista para o diagrama de fases do sistema ternário CA/PS/THF a

25°C deve-se levar em conta no cálculo dos parâmetros de interação, uma dependência da concentração, tanto de CA como de PS.

- A morfologia obtida para as blendas de CA/PS a partir do sistema ternário CA/PS/THF foi avaliada em diferentes composições. Foi possível verificar que as blendas de CA/PS, além de serem imiscíveis, apresentam a formação de dois tipos distintos de morfologia de fases: dispersa e co-contínua. Além disso, foi verificada a ocorrência de separação de fases secundária no interior das fases contínuas e interconectadas, originada pelo processo de nucleação e crescimento.
- Utilizando-se a técnica de FTIR foi possível identificar a presença de grupos silanóis e siloxanos na estrutura polimérica do CA funcionalizado com VTAS. Os grupos silanóis podem atuar como pontos de reticulação do material. Estes resultados foram confirmados qualitativamente por RMN MAS ^{29}Si .
- As medidas de ângulo de contato permitiram examinar a superfície do CA após adição do VTAS. Os resultados obtidos através da deposição das gotas de água evidenciaram a modificação da superfície do CA, devido à redução do caráter polar da mesma.
- As análises de TGA possibilitaram a avaliação da estabilidade térmica das amostras de CA e PS puros e de duas amostras de CA/VTAS/PS nas composições 70/17/13 e 22/17/61 (com 0,1% de POB). As amostras de CA/VTAS/PS apresentaram uma estabilidade térmica um pouco mais elevada do que aquela apresentada pelo CA puro, causada pela presença do VTAS em sua estrutura.
- As análises morfológicas permitiram verificar a ocorrência da compatibilização das blendas de CA/VTAS/PS através da diminuição no tamanho médio dos domínios das fases dispersas, quando comparados com as blendas de CA/PS não modificadas. Neste caso, a presença de compatibilizante na interface apresentou o efeito de redução da tensão interfacial.

- Através das análises morfológicas utilizando-se as técnicas de FESEM e TEM, foi verificado que a blenda de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 (com 0,1% de POB) não apresentou domínios de separação de fases detectáveis. Em termos de propriedades ópticas, o filme obtido a partir desta blenda foi aquele que se mostrou mais transparente. Este fato é um indicativo de uma compatibilização efetiva desta blenda.
- Com o auxílio das microscopias de SEM e FESEM foi possível caracterizar as morfologias das blendas de CA/PS e CA/VTAS/PS e correlacioná-las com as análises de DMA. Foi observado que o efeito da concentração de PS e de VTAS influenciam diretamente as propriedades dinâmico-mecânicas das blendas. De acordo com os resultados obtidos, a adição de VTAS nas blendas de CA e PS proporcionou um melhor desempenho dinâmico-mecânico do que aquele apresentado para as blendas sem adição de VTAS. A adição de 17% de VTAS nas blendas promove a reticulação das cadeias com o aumento da temperatura. O efeito da reticulação nas propriedades dinâmico-mecânicas foi verificado através do aumento no módulo de armazenamento (E') na região elástica e queda na curva de $\tan \delta$. A heterogeneidade no tamanho das cadeias de PS causou o alargamento da região de transição vítrea relacionada ao PS, observado nas curvas de módulo de armazenamento e de $\tan \delta$. A blenda de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 mostrou uma matriz com características de reforço diferenciadas em relação às outras blendas.
- Os ensaios biológicos realizados *in vitro* com fungos da espécie *Trichoderma harzianum* apresentaram resultados extremamente positivos, como pôde ser verificado através das micrografias de FESEM e AFM. Os fungos exibiram um crescimento considerável sobre filmes densos e porosos de CA puro e de CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 (com 0,1% de POB) após o período de 1 ano de incubação. As análises de FESEM e AFM permitiram avaliar o crescimento dos fungos e a biodegradação dos filmes densos e porosos através das alterações morfológicas observadas, além da presença de hifas fixadas na

superfície das amostras. O processo de fixação das hifas indicou que o fungo não utiliza a superfície dos filmes apenas como suporte, mas também como fonte de carbono para o seu crescimento. Todas estas considerações forneceram evidências visuais diretas da ocorrência de biodegradação do sistema estudado.

- Outras evidências do processo de biodegradação dos filmes são relativas à fragilização observada para as amostras, evidenciadas pela alteração nas propriedades dinâmico-mecânicas dos materiais. Após o período de 1 ano, houve uma redução drástica no módulo de armazenamento (E') das blendas avaliadas, além disso, a blenda CA/VTAS/PS na composição 70/17/13 exibiu uma transição observada a 100°C, referente à fase de PS que não havia sido observada na amostra sem inoculação. Durante o ensaio de DMA para esta amostra, a transição vítrea da fase de poliestireno foi detectada evidenciando sua resistência à biodegradação.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Atualmente, dois trabalhos baseados na linha de pesquisa de modificação de polímeros já estão em andamento, onde um deles avalia a modificação do acetato de celulose com outros silanos, e um segundo trabalho avalia a modificação de fibras de celulose para obtenção de compósitos com poliestireno^{124,125}.

Um outro trabalho muito interessante seria efetuar um estudo detalhado da biodegradação das blendas de acetato de celulose e poliestireno compatibilizadas com viniltriacetoxissilano através de análise de fluorescência das amostras.

8. ANEXO

8.1 – Equações utilizadas nos cálculos teóricos para a determinação da curva spinodal, linhas de amarração e ponto crítico^{7,8}

8.1.1 – Curva spinodal

Utilizando-se valores fixos para os parâmetros de interação (χ) entre os componentes, a instabilidade do ΔG é avaliada. As frações volumétricas das fases são dadas por:

$$\varphi^\alpha = \varphi^{\text{hip}} + \Delta\varphi \quad (17)$$

$$\varphi^\beta = \varphi^{\text{hip}} - \Delta\varphi \quad (18)$$

O valor total de ΔG para um sistema com separação de fases, ΔG^{hip} , pode ser avaliado relacionando-se as valores da energia de Gibbs das duas fases através da equação:

$$\Delta G^{\text{hip}} = \varphi^\beta \Delta G^\beta + (1 - \varphi^\beta) \Delta G^\alpha \quad (19)$$

Para o cálculo de um sistema ternário, o diagrama ternário de fases é descrito por um sistema de coordenadas cartesianas x , y , onde a conversão das variáveis é dada por:

$$x = \varphi_2 + \frac{\varphi_3}{2} \quad (20)$$

$$y = \frac{\sqrt{3}}{2} \varphi_3 \quad (21)$$

Neste caso, as linhas de amarração teste giram em um ângulo α . Os valores de $\Delta\varphi_i(\alpha)$ para cada fase são calculados por:

$$\Delta\varphi_1 = -\frac{1}{2n} \left[\text{sen}\alpha + \frac{1}{\sqrt{3}} \text{cos}\alpha \right] \quad (22)$$

$$\Delta\varphi_2 = \frac{1}{2n} \left[\text{sen}\alpha - \frac{1}{\sqrt{3}} \text{cos}\alpha \right] \quad (23)$$

$$\Delta\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \text{cos}\alpha \quad (24)$$

Para os cálculos dos valores de ΔG , são feitas as mesmas considerações usadas para soluções binárias, porém com uma dependência de um ângulo α :

$$\varphi^\alpha(\alpha) = \varphi^{\text{hip}} + \Delta\varphi(\alpha) \quad (25)$$

$$\varphi^\beta(\alpha) = \varphi^{\text{hip}} - \Delta\varphi(\alpha) \quad (26)$$

8.1.2 – Linhas de Amarração

Os cálculos das linhas de amarração são feitos usando a condição em que ΔG^{hip} é mínimo:

$$\varphi^{\text{hip}} = \sum_{j=1}^P \varphi^{(j)} \varphi_i^{(j)}; i = 1 \dots k \quad (27)$$

k = número de componentes.

P = número de fases.

$$\overline{\Delta G}^{\text{hip}} = \sum_{j=1}^P \varphi^{(j)} \overline{\Delta G}^{(j)} \quad (28)$$

$$\overline{\Delta G}^{\text{hip}}(\varphi^{(1)}, \varphi_2^{(1)}, \dots, \varphi_{k-2}^{(1)}, \varphi_{k-1}^{(1)}) = \text{mínimo} \quad (29)$$

8.1.3 – Ponto crítico

O ponto crítico é calculado com base nas equações de determinação da curva spinodal, ou seja, são feitos cálculos utilizando as linhas de amarração testes. No cálculo do ponto crítico, as linhas de amarração de testes correspondem ao mínimo de energia e são calculadas paralelas à curva spinodal, onde:

$$\left[\overline{\Delta \Delta G}^{\alpha, \beta} \left((\varphi_1^{\alpha})^{\text{min}}, (\varphi_2^{\alpha})^{\text{min}}, \dots, (\varphi_{k-1}^{\alpha})^{\text{min}} \right) \right]^2 + \left[\overline{\Delta \Delta G}^{\alpha, \beta} \left((\varphi_1^{\beta})^{\text{min}}, (\varphi_2^{\beta})^{\text{min}}, \dots, (\varphi_{k-1}^{\beta})^{\text{min}} \right) \right]^2 = 0 \quad (30)$$

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] Flory, P. J., "*Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- [2] Utracki, L. A., "*Polymer Alloys and Blends – Thermodynamics and Rheology*". Munich: Carl Hanser Verlag Publishers, 1989.
- [3] Thompa, H., "*Polymer Solutions*", Butterworths, London, 1956.
- [4] Koningsveld, R. e Staverman, A. J., *J. Polym. Sci. A-2* (6), 325-347 (1968).
- [5] Francuskiewicz, F., "*Polymer Fractionation*", Springer-Verlag, Germany, 1994.
- [6] Bomm, R. M. e Smolders, C. A., *Macromolecules*, **27**, 2041-2044 (1994).
- [7] Horst, R., *Macromol. Theory Simul.*, **4**, 449-458 (1995).
- [8] Horst, R. e Wolf, B. A., *Macromol. Theory Simul.*, **5**, 81-92 (1996).
- [9] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th Edition. VCH: Germany. Vol. **A21**, 273-304 (1986).
- [10] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. **9**, 509-572, Academic Press, New York, 1988.
- [11] Lonsdale, H. K., *J. Membr. Sci.*, **10**, 81-181 (1982).
- [12] Stropnik, C.; Germic, L. e Zerjal, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1821-1830 (1996).
- [13] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th Edition. VCH: Germany. Vol. **A16**, 187-258 (1986).
- [14] Sirkar, K. K.; Agarwal, N. K. e Rangaiah, G. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1919-1944 (1978).
- [15] Nunes, S. P. e Inoue, T., *J. Membr. Sci.*, **111**, 93-103 (1996).
- [16] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th Edition. VCH: Germany. Vol. **A5**, 438-459 (1986).
- [17] Shojaie, S. S., Rials, T. G. e Kelley, S. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1263-1274 (1995).
- [18] Samios, E.; Dart, R. K. e Dawkins, J. V., *Polymer*, **38** (12), 3045-3054 (1997).

- [19] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Academic Press: New York. Vol. 3, 158-181, 1988.
- [20] Chung, T. S.; Loh, K. C. e Goh, S. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1677-1688 (1998).
- [21] Berger, W.; Morgenstern, B. e Kammer, H. W. – “*Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects*”. New York: Ellis Horwood, 1993.
- [22] Oh, Y. S.; Lee, S.; Min, S. K.; Shin, Y. J. e Kim, B. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1937-1946 (1997).
- [23] Kim, B. K.; Oh, Y. S.; Lee, Y. M.; Yoo, L. K. e Lee, S., *Polymer*, **41**, 385-390 (2000).
- [24] Chang-Fa, X. e Zhao-Feng, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 439-444 (1990).
- [25] Vázquez-Torres, H. e Cruz-Ramos, C. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1141-1159 (1994).
- [26] Sivakumar, M.; Mohan, D. e Rangarajan, R., *Polymer International*, **47**, 311-316 (1998).
- [27] Stamatialis, D. F.; Dias, C. R. e Pinho, M. N., *J. Membr. Sci.*, **160**, 235-242 (1999).
- [28] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th. Edition. VCH: Germany. Vol. **A21**, 615-663 (1986).
- [29] Patel, A. C.; Brahmabhatt, R. B.; Sarawade, B. D. e Devi, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1731-1741 (2001).
- [30] Smit, I. e Radonjic, G., *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2144-2160 (2000).
- [31] Chun, Y. S.; Kyung, Y. J.; Jung, H. C. e Kim, W. N., *Polymer*, **41**, 8729-9733 (2000).
- [32] Ton-That, C.; Shard, A. G.; Teare, D. O. H. e Bradley, R. H., *Polymer*, **42**, 1121-1129 (2001).
- [33] Mathew, A. P.; Packirisamy, S. e Thomas, S., *Polym. Degrad. Stability*, **72**, 423-439 (2001).
- [34] Warth, H.; Mülhaupt, R. e Schätzle, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 231-242 (1997).
- [35] Nie, L. e Narayan, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 601-617 (1994).
- [36] Nie, L. e Narayan, R., *Polymer*, **35** (20), 4334-4342 (1994).
- [37] Mansson, P. e Westfelt, L., *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1509-1515.
- [38] Bhattacharyya, S. N. e Maldas, D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **29** (5), 1559-1568 (1984).

- [39] Biermann, C. J.; Chung, J. B. e Narayan, R., *Macromolecules*, **20**, 954-957 (1987).
- [40] Botaro, V. R. e Gandini, A., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, jul-set, 64-71 (1988).
- [41] Leyden, D. E., "*Silanes, Surfaces and Interfaces*". New York: Gordon and Breach Science Publishers. 1986.
- [42] Deschler, U.; Kleinschmit, P. e Panster, P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 236-252 (1986).
- [43] Wang, D. e Jones, F. R., *Surface and Interface Analysis*, **20**, 457-467 (1993).
- [44] Hong, S. G. e Boerio, F. J., *Surface and Interface Analysis*, **21**, 650-658 (1994).
- [45] Elvy, S. B.; Dennis, G. R. e Ng, L-T., *J. Mat. Proces. Technol.*, **48**, 365-372 (1995).
- [46] Tian, D.; Dubois, P.; Grandfils, C.; Jérôme, R.; Viville, P.; Lazzaroni, R.; Brédas, J. L. e Leprince, P., *Chem. Mater.*, **9**, 871-874 (1997).
- [47] Buchanan, C. M.; Dorschel, D. D.; Gardner, R. M.; Komarek, R. J. e White, A. W., *J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem.*, **A32** (4), 683-697 (1995).
- [48] Albertsson, A. C., *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A30** (9&10), 757-765 (1993).
- [49] Martins, A. B.; Mothé, C. G. e Leite S. G., *Plástico Moderno*, dez-jan, 20-23 (1997).
- [50] Otake, Y.; Kobayashi, T.; Asabe, H.; Murakami, N. e Ono, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1789-1796 (1995).
- [51] Amass, W.; Amass, A. e Tighe B., *Polymer International*, **47**, 89-144 (1998).
- [52] Cain, R. B., *Symposium of the Society for General Microbiology*, **48**, 293-339 (1992).
- [53] Souza, J. P. e Lopes, J. C., *Plástico Moderno*, março, 15-17 (1993).
- [54] Jellinek, H. H. G., "*Aspects of Degradation of Polymers*". Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, 617-657 (1978).
- [55] Klemchuk, P. P., *Polym. Degrad. Stability*, **27**, 183-202 (1990).
- [56] Mark, J. E., "*Physical Properties of Polymers Handbook*", Ed. American Institut of Physics, Woodbury, New York, 625-635 (1996).
- [57] Ach, A., *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A30** (9&10), 733-740 (1993).
- [58] Tiefenbacher, K. F., *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A30** (9&10), 727-731 (1993).

- [59] N'Angola, K.; Amass, A. J. e Tigue, B. J., *Macromolecular Reports*, **A32** (5&6), 933-940 (1995).
- [60] Tomasi, G. e Scandola, M., *J. Macromol. Sci.- Pure and Appl. Chem.*, **A32** (4), 671-681 (1995).
- [61] Breslin, V. T. e Boen, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 2063-2076 (1993).
- [62] Swift, G., *J. Macromol. Sci.- Pure and Appl. Chem.*, **A32** (4) 641-651 (1995).
- [63] Gross, R. A.; Gu, J.-D.; Eberiel, D. e McCarthy, S. P., *J. Macromol. Sci.- Pure and Appl. Chem.*, **A32** (4) 613-628 (1995).
- [64] Sakai, K.; Yamauchi, T.; Nakusu, F. e Ohe, T., *Biosci. Biotech. Biochem.*, **60** (10), 1617-1622 (1996).
- [65] Cantor, P.A. e Mechalias, B. J., *J. Polym. Sci.: Part C*, **28**, 225-241 (1969).
- [66] Buchanan, C. M.; Gardner, R. M. e Komarek, R. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1709-1719 (1993).
- [67] Komarek, R. J.; Gardner, R. M.; Buchanan, C. M. e Gedon, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1739-1746 (1993).
- [68] Mayer, J. M.; Elion, G. R.; Buchanan, C. M.; Sullivan, B. K.; Pratt, S. D. e Kaplan, D. L., *J. Macromol. Sci.- Pure and Appl. Chem.*, **A32** (4) 775-785 (1995).
- [69] Buchanan, C. M.; Pearcy, B. G.; White, A. W. e Wood, M. D., *J. Environ. Polym. Degrad.*, **5** (4), 209-223 (1997).
- [70] Stutzenberger, F. e Kahler, G., *J. Appl. Bacteriology*, **61**, 225-233 (1986).
- [71] Grondona, I.; Hermosa, R.; Tejada, M.; Gomis, M.D.; Mateos, P. F.; Bridge, P. D.; Monte, E. e Garcia-Acha, I., *Appl. Environm. Microbiology*, **63** (8), 3189-3198 (1997).
- [72] Gams, W. e Meyer, W., *Mycologia*, **90** (5), 904-915 (1998).
- [73] Scarmínio, I. S., Bruns, R. E. e Barros-Neto, B., "*Planejamento e Otimização de Experimentos*". Campinas: Editora da Unicamp. 1995.
- [74] "AOAC Official Methods of Analysis", Supplement March, Chap. 41: Oils and Fats, 6-7 (1997).

- [75] Goodhew, P. J. e Humphreys, F. J., *"Electron Microscopy and Analysis"*, 2nd Edition. Taylor & Francis: New York. 1988.
- [76] Sawyer, L. C. e Grubb, D. T., *"Polymer Microscopy"*, Chapman and Hall: New York. 1987.
- [77] Reimir, L.; Zepke, U.; Moesch, J.; Schulze – Hillert, St.; Ross – Messemer, M.; Probst, W. e Weimer, E., *"EELS Spectroscopy. A Reference Handbook of Standard Data for Identification and Interpretation of Electron Energy Loss Spectra and for Generation of Electron Spectroscopic Images"*. Carl Zeiss: Oberkochen. 1992.
- [78] Eckelt, J.; Enders, S.; Gonçalves, M. C.; Queiroz, D. P. e Wolf, B. A., *Fluid Phase Equilibria*, **171**, 219-232 (2000).
- [79] Tong, Z.; Meissner, K. e Wolf, B. A., *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 521-527 (1995).
- [80] Mark, J. E., *"Physical Properties of Polymers"*. American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1989. p. 179.
- [81] Shiomi, T.; Kuroki, K.; Kobayashi, A.; Nikaido, H.; Yokoyama, M.; Tezuka, Y. e Imai, K., *Polymer*, **36** (12), 2443-2449, 1995.
- [82] Lee, J. K. e Han, C. D., *Polymer*, **40**, 2521-2536 (1999).
- [83] Oyangurem, P. A.; Galante, M. J.; Andromaque, K.; Frontini, P. M. e Williams, R. J. J., *Polymer*, **40**, 5249-5255 (1999).
- [84] Pemberton, L.; Jaeger, R. e Gengembre, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1965-1974 (1998).
- [85] Bellamy, L. J., *"The Infra-red Spectra of Complex Molecules"*. John Wiley & Sons, New York, 1958, p. 334.
- [86] Patai, S. e Rappoport, Z., *"The Chemistry of Organic Silicon Compounds"*. John Wiley & Sons, Vol. 2, 1989.
- [87] Pavia, D. L.; Lampman, G. M. e Kris, G. S., *"Introduction to Spectroscopy"*. Saunders College Publishing, 1996.
- [88] Ou, D. L. e Seddon, A. B., *J. Non-Crystalline Solids*, **210**, 187-203 (1997).

- [89] Schaub, M.; Wenz, G.; Wegner, G.; Stein, A. e Klemm, D., *Adv. Mater.*, **5** (12), 919-922 (1993).
- [90] Hook, R. J., *J. Non-Crystalline Solids*, **195**, 1-15 (1996).
- [91] Glaser, R. H.; Wilkes, G. L. e Bronnimann, J., *J. Non-Crystalline Solids*, **113**, 73-87 (1989).
- [92] Pouxviel, J. C.; Boilot, J. P.; Beloeil, J. C. e Lallemand, J. Y., *J. Non-Crystalline Solids*, **89**, 345-360 (1987).
- [93] Trejo-O'Reilly, J. A.; Cavaille, J. Y.; Belgacem, N. M. e Gandini, A., *J. Adhesion*, **67**, 359-374 (1998).
- [94] Tang, L.; Sheu, M-S.; Chu, T. e Huang, Y. H., *Biomaterials*, **20**, 1365-1370 (1999).
- [95] Savage, G., *Carbon – Carbon Composites*. Chapman and Hall: New York. 1993.
- [96] Rao, V. L. e Babu, G. N., *Eur. Polym. Journal*, **26** (2), 227-231 (1990).
- [97] Zhaohui, L.; Zhang, X.; Tasaka, S. e Inagaki, N., *Materials Letters*, **48**, 81-88 (2001).
- [98] Guerrero, C.; Lozano, T.; González, V. e Arroyo, E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1382-1390 (2001).
- [99] Pluta, M.; Bartczak, Z.; Pawlak, A.; Galeski, A. e Pracella, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1423-1436 (2001).
- [100] Huang, J-M.; You, M-F. e Chang, F-C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 3321-3332 (2001).
- [101] Ohishi, H.; Ikehara, T. e Nishi, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2566-2582 (2001).
- [102] Silveira, K. F.; Yoshida, I. V. P. e Nunes, S. P., *Polymer*, **36** (7), 1425-1434 (1995).
- [103] Cardoso, A. H.; Leite, C. A. P. e Galembeck, F., *Langmuir*, **14**, 3187-3194 (1998).
- [104] Cardoso, A. H.; Leite, C. A. P. e Galembeck, F., *Langmuir*, **15**, 4447-4453 (1999).
- [105] Tian, D.; Blacher, S.; Dubois, P. e Jérôme, R., *Polymer*, **39**, 855-864 (1998).
- [106] Huang, H. H.; Wilkes, G. L. e Carlson, J. G., *Polymer*, **30**, 2001-2012 (1989).
- [107] Sforça, M. L., *“Membranas Poliméricas Preparadas a Partir de Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos”*. Campinas, SP, 1999. 105p. Tese (Doutorado em Físico-Química). Instituto de Química, UNICAMP.
- [108] Huelck, V.; Thomas, D. A. e Sperling, L. H., *Macromolecules*, **5**, 340-353 (1972).

- [109] Chiellini, E. e Solaro, R., *Adv. Mater.*, **8**(4), 305-313 (1996).
- [110] Breslin, V. T. e Li, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 2063-2079 (1993).
- [111] Nishida, H. e Tokiwa, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1467-1476 (1992).
- [112] Silveira, F. Q. P.; Melo, I. S. e Ferreira Filho, E. X., *Revista de Microbiologia*, **28**, 152-156 (1997).
- [113] Itävaara, M.; Siika-aho, M. e Viikari, L., *J. Environ. Polym. Degrad.*, **7** (2), 67-73 (1999).
- [114] Lee, I.; Evans, B. R.; Lane, L. M. e Woodward, J., *Bioresource Technology*, **58**, 163-169 (1996).
- [115] Hartmans, S., *Process in Industrial Microbiology*, **32**, 227-238 (1995).
- [116] Andreoni, V.; Baggi, G.; Galli, E. e Treccani, V., *Soc. Gen. Microbiol. Quart.*, **6**, 18-19 (1978).
- [117] Amass, W.; Amass, A. e Tighe B., *Polymer International*, **47**, 89-144 (1998). Apud Merloz, P.; Minfelde, R.; Schelp, C.; Lavaste, F.; Huetolivier, J.; Faure, C. e Butel, J., *Rev. Chirurg. Orthoped. Repar. Appar. Moteur*, **81**, 433 (1995).
- [118] MacCarthy, S. P.; Ranganathan, A. e Ma, W., *Macromol. Symp.*, **144**, 63-72 (1999).
- [119] Mano, J. F.; Reis, R. L. e Cunha, A. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 2345-2357 (2000).
- [120] Janik, H., *Macromol. Symp.*, **130**, 179-197 (1998).
- [121] Sivakumar, M.; Malaisamy, R.; Sajitha, C., J.; Mohan, D.; Mohan, V. e Rangarajan, R., *J. Membr. Sci.*, **169**, 215-228 (2000).
- [122] Herrmann, P. S.; Silva, M. A. P.; Bernardes F^o, R.; Job, A. E.; Colnago, L. A.; Frommer, J. E. e Mattoso, L. H. C., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, out-dez, 51-61 (1997).
- [123] Shakesheef, K. M.; Davies, M. C.; Roberts, C. J.; Tendler, S. J. B.; Shard, A. G. e Domb, A., *Langmuir*, **10**, 4417-4419 (1994).
- [124] Redondo, S. U. A.; Radovanovic, E.; Gonçalves, M. C. e Yoshida, I. V. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, no prelo.

[125] Sacchi, V. C.; Yoshida, I. V. P. e Gonçalves, M. C., *Acta Microscópica*, 9(A), 287-288 (2000).