

UNICAMP

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química – Departamento de Físico-Química

Dissertação de mestrado

# Híbridos de acetato de celulose e polissiloxanos: preparação, propriedades e morfologia

Aluna: Cristiane Aparecida da Silva Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves

> Campinas – São Paulo Julho de 2005

## FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Silva, Cristiane Aparecida da. Híbridos de acetato de celulose e polissiloxanos: preparação, propriedades e morfologia / Cristiane Aparecida da Silva. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.
Orientadora: Maria do Carmo Gonçalves.
Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
1. Acetato de celulose. 2. Processo sol-gel.
3. Polissiloxanos. I. Gonçalves, Maria do Carmo do. II. Instituto de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Cellulose acetate and polysiloxane hybrids: preparation, properties and morphology

Palavras-chave em inglês: Cellulose acetate, Sol-gel process, Polysiloxanes

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

**Banca examinadora:** Maria do Carmo Gonçalves (Orientadora), Edvaldo Sabadini (Titular), Lúcia Helena Innocentini Mei (FEQ UNICAMP), Maria Isabel Felisberti (suplente) e Claudia Longo (suplente)

Data de defesa: 28/07/2005

**A**gradecimentos ...

A Deus, por todas as oportunidades e graças concedidas, por ser uma pessoa tão amada e abençoada.

À professora Carminha pela orientação, pelo apoio, exemplo e dedicação durante este período.

À professora Valéria pelas diversas dicas.

À Fapesp e ao CNPq pela bolsa de estudo concedida neste período.

Aos colegas de laboratório do grupo Valéria, grupo Bel Felisberti e grupo Bell Bueno, em especial, Mariana, Silvana, Adair, Humberto, Rafaelle e Tatiana.

Aos técnicos e funcionários do Instituto que me ajudaram em diversas situações, em especial a Diva e a Fabi.

Às minhas amigas de república, Aline, Gisele e Rubia, pelas incontáveis conversas sobre assuntos dos mais variáveis.

Aos meus pais, por todo incentivo e apoio dado durante esses anos de vida acadêmica.

À minha avó, meus tios e primas, que neste período foram essenciais para suportar a distância dos meus pais e meus momentos de tristeza.

### SÚMULA CURRICULAR

#### **CRISTIANE APARECIDA DA SILVA**

Rua Diamante, 373

Jardim Real – Maringá/PR CEP: 87080-735 (44) 3265 – 4620 (19) 9169 – 8835

email: crapesil@yahoo.com.br

#### FORMAÇÃO ACADÊMICA

- Mestrado em Química, na área de Físico-Química, título da dissertação: "Híbridos de acetato de celulose e polissiloxanos: preparação, propriedades e morfologia", período: agosto de 2003 com término previsto para julho de 2005. Bolsa de estudos FAPESP, processo nr.: 03/10710-3. Orientadora Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves.
- Superior em química, na modalidade bacharelado, pela Universidade Estadual de Maringá/PR UEM, período: março 2000, concluído em dezembro de 2002.

#### PRODUÇÃO CIENTÍFICA

#### 1. Iniciação científica

- Iniciação científica, na área de Físico-Química, título do trabalho: "Estudo de misturas de lignina com polivinilpirrolidona", período: agosto de 2000 a agosto de 2001. Projeto desenvolvido pelo Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq sem o beneficio da bolsa. Universidade Estadual de Maringá/PR – UEM. Orientadora Profa. Dra. Ana Adelina Winkler Hechnleitner.
- Iniciação científica, na área de Físico-Química, título do trabalho: "Estudo de filmes de misturas polivinilpirrolidona/lignina", período: agosto/2001 a agosto/2002. Bolsa de estudos CNPq. Orientadora Profa. Dra. Ana Adelina Winkler Hechnleitner.

#### 2. Resumo dos principais trabalhos científicos apresentados em congressos

- SILVA, C.A., BORTOLETO, G.G., BUENO, M.I.M.S., YOSHIDA, I.V.P., GONÇALVES, M.C., Caracterização de híbridos de acetato de celulose e polissiloxanos usando micro fluorescência de Raios X. In: 28<sup>a</sup>. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, período: 31 de junho a 02 de julho de 2005, Poços de Caldas – MG. Publicado em anais do evento.
- SILVA, C.A., SEGATELLI, M.G., MACHADO, H.D., YOSHIDA, I.V.P., GONÇALVES, M.C., Compósitos de polipropileno e fibras curtas de sílica. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais Cbecimat, período: 28 de novembro a 02 de dezembro de 2004, Gramado RS. Publicado em cd-rom.

- SILVA, C.A., YOSHIDA, I.V.P., GONÇALVES, M.C., Morphology and thermomechanical properties of cellulose acetate and polysiloxane hybrid films. In: III Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (3rd Brazilian MRS Meeting), período: 10 a 13 de outubro de 2004, Foz do Iguaçu PR. Publicado em cd-rom, v. 3. p. I-P25.
- SILVA, C.A., YOSHIDA, I.V.P., GONÇALVES, M.C., Cellulose acetate modified by highly branched alkoxysilane. In: 5th Internacional Symposium on Natural Polymers and Composites – ISNAPOL, período: 12 a 15 de setembro de 2004, São Pedro – SP. Publicado em cd-rom.
- SILVA, C.A., YOSHIDA, I.V.P., GONÇALVES, M.C., Estudo térmico e morfológico de híbridos de acetato de celulose e polissiloxanos. In: IX Simpósio Latinoamericano de Polímeros - VII Congresso Iberoamericano de Polímeros, período: 11 a 16 de julho de 2004, Valencia – Espanha. Publicado em cd-rom.
- SILVA, C.A., HECHENLEITNER, A.A.W., PINEDA, E.A.G., Polyvinylpirrolidone/Lignin Blends Studied by Infrared Spectroscopy and Thermogravimetric Analysis. In: Fourth International Symposium on Natural Polymers and Composites – ISNAPOL, período: 01 a 04 de setembro de 2002, São Pedro – SP. Publicado em anais do evento, v. IV. p. 159-164.
- SILVA, C.A., HECHENLEITNER, A.A.W., PINEDA, E.A.G., Estudo de Blendas Lignina/Polivinilpirrolidona por FTIR. In: 6°. Congresso Brasileiro de Polímeros/IX International Macromolecular Colloquium, período: 11 a 15 de novembro de 2001, Gramado RS. Publicado em cd-rom, p. 191-194.

#### PUBLICAÇÃO

- SILVA M.F., **SILVA C.A.**, FOGO F.C., PINEDA E.A.G., HECHENLEITNER A.A.W., "Thermal and FTIR Study of Polyvinylpyrrolidone/lignin Blends", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79**(2005), 367.
- SILVA C.A., YOSHIDA I.V.P., GONÇALVES M.C., "Morphology of Cellulose Acetate and Polysiloxane Hybrids Synthesized Via Sol-Gel Process", *Brazilian Journal of Morphological Sciences*, Supplement (2005), 406.

#### OUTROS

#### 1. Monitoria

 Monitoria na disciplina de Química Orgânica I, integralizando 360 horas-aula, no período de 02 de setembro de 2002 a 19 de maio de 2003, no Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá/PR – UEM.

#### 2. Estágio

 Estágio desenvolvido na Empresa Paranaense de Classificação de Produtos – CLASPAR, junto ao laboratório de Análises Químicas de Maringá/PR, no período de 22 de novembro a 17 de dezembro de 2001, perfazendo 136 horas de estágio.

#### RESUMO

O tema central deste trabalho foi a preparação, a caracterização morfológica e a avaliação das propriedades físicas de híbridos de acetato de celulose e polissiloxanos utilizando o processo sol-gel. Inicialmente, foram sintetizadas unidades funcionais a partir da reação dos monômeros orgânicos pentaeritritoltriacrilato (PETA) ou trisisocianurato (TI) com aminopropiltrietoxissilano (APTS). Estas unidades foram utilizadas como agentes modificadores das cadeias de acetato de celulose (AC). Os híbridos foram preparados através de reações de hidrólise e condensação das unidades funcionais na presença do acetato de celulose. A caracterização morfológica dos híbridos foi feita utilizando microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão. As propriedades físicas foram avaliadas por termogravimetria, calorimetria diferencial de varredura e análise dinâmico-mecânica. Os principais resultados obtidos são os seguintes: (i) as análises dos espectros de infravermelho permitiram acompanhar as reações de formação das unidades funcionais APTS-PETA e APTS-TI; (ii) os filmes híbridos apresentaram estabilidade térmica comparável ao acetato de celulose, segundo análises efetuadas por termogravimetria; (iii) a análise por espectroscopia de energia dispersiva acoplada à microscopia eletrônica de varredura confirmou a distribuição uniforme de silício em todos os filmes híbridos obtidos; (iv) a morfologia desses híbridos foi caracterizada por nanodomínios formados pela condensação das unidades funcionais, ricos em siloxano, dispersos na matriz de acetato de celulose; (v) a distribuição desses nanodomínios ricos em polissiloxanos na matriz de AC explica a complexidade do comportamento dinâmico-mecânico desses híbridos e (vi) o efeito da reticulação das cadeias de AC promoveu a estabilização no módulo de armazenamento com o aumento de temperatura. Concluindo, a modificação do acetato de celulose com polissiloxanos, a partir da técnica sol-gel, permitiu obter materias híbridos com características interessantes que permitem estender o uso deste polímero em aplicações que requerem menor caráter hidrofílico.

#### ABSTRACT

The main purpose of this work was to prepare, to morphologically characterize and to evaluate the physical properties of cellulose acetate and polysiloxane hybrids, by using the sol-gel process. Initially, functional units were obtained from the reaction between pentaerytritoltriacrylate (PETA) tris-isocianurate (TI)or and aminopropyltriethoxysilane (APTS). These units were used as an inorganic network precursor for the modification of the cellulose acetate (CA) chains. The CA-modified hybrids were prepared via both hydrolysis and condensation reactions of the functional units in the presence of cellulose acetate. The morphology of the hybrids was investigated by transmission and scanning electron microscopies. The physical properties were evaluated by thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and dynamic mechanical analysis. The main results were as follows: (i) infrared spectroscopy analysis confirmed the reaction formation of the APTS-PETA or APTS-TI functional units; (ii) the hybrid films showed thermal stability similar to pure CA; (iii) energy dispersive spectroscopic analysis in the scanning electron microscope confirmed the uniform dispersion of Si in the hybrid films; (iv) the morphology of theses hybrids was characterized by inorganic nanodomains dispersed in the CA matrix; (v) the polydispersion of these inorganic nanodomains explained the complex dynamic mechanical behavior of these hybrids and (vi) the crosslinking effect of the CA chains promoted storage module stabilization with the temperature increase. The modification of the cellulose acetate with polysiloxanes, via sol-gel process, resulted in hybrid materials with interesting characteristics that suggested the use of this polymer in applications that require lower hydrophilic properties.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema ilustrativo do processo de gelificação para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b)
Figura 2. Precursores do processo sol-gel. (a) tetraalcoxissilano, (b) trialcoxissilano funcional e (c) tetraalcoxititanato
Figura 3. Representação esquemática da estrutura da sílica
Figura 4. Reações envolvidas no processo sol-gel4
Figura 5. Seqüência das mudanças estruturais durante a gelificação, secagem e densificação de materiais obtidos através do processo sol-gel. Adaptado da referência 24
Figura 6. Influência do pH no processo de formação do híbrido, onde, $k_c$ = constante de condensação e $k_h$ = constante de hidrólise
Figura 7. Materiais híbridos contendo pontos (a) ionicamente ligados e (b) covalentemente ligados
Figura 8. Estrutura molecular de um alcoxissilano organicamente modificado
Figura 9. Formas dos diferentes produtos obtidos no preparo de materiais híbridos pelo processo sol-gel. Adaptado da referência 24
Figura 10. Parte de uma cadeia de celulose. As ligações glicosídicas são $\beta(1 \rightarrow 4)$ 17
Figura 11. Estrutura proposta para a unidade de repetição da cadeia de acetato de celulose 18
Figura 12. Estruturas moleculares dos reagentes empregados para a obtenção das unidades funcionais. (a) Aminopropiltrietoxissilano (APTS), (b) tris-isocianurato (TI) e, (c) pentaeritritoltriacrilato (PETA)
Figura 13. Esquema da aparelhagem usada na síntese das unidades funcionais
Figura 14. Equilíbrio de forças que provoca o ângulo de contato
Figura 15. Reação sugerida entre PETA e APTS32
Figura 16. Espectros FTIR do APTS, PETA e da unidade funcional APTS-PETA
Figura 17. Reação sugerida entre TI e APTS
Figura 18. Espectros FTIR do TI, APTS e do produto de reação entre eles, após 6 e 8h de reação
Figura 19. Esquema proposto para a reação de modificação do acetato de celulose com a unidade funcional

Figura 20. Fotografias dos filmes híbridos APTS-PETA/AC e APTS-TI/AC. Barra de escala: 1 cm
Figura 21. Espectros de FTIR do AC puro e dos híbridos: (a) APTS-PETA/AC e (b) APTS-TI/AC.
Figura 22. Termogramas do AC puro e do AC modificado com a unidade funcional APTS-PETA. 45
Figura 23. Termogramas do AC puro e do AC modificado com a unidade funcional APTS-TI 45
<ul> <li>Figura 24. Micrografias eletrônicas de varredura do acetato de celulose puro (a) e dos filmes híbridos: (b) 10APTS-PETA/AC, (c) 20APTS-PETA/AC e (d) 30APTS-PETA/AC. Barra de escala: 10 μm.</li> </ul>
Figura 25. Microscopias eletrônicas de varredura do híbrido 10APTS-PETA/AC: (a) superfície de fratura, (c) superfície livre, (b) e (d) imagens de mapeamento de Si na superfície livre e na superfície de fratura, respectivamente
Figura 26. Espectros de energia dispersiva de raios X dos híbridos: (a) 10APTS-PETA/AC, (b) 20APTS-PETA/AC e (c) 30APTS-PETA/AC
Figura 27. Micrografias eletrônicas de varredura dos filmes híbridos: (a) 10APTS-TI/AC, (b) 20 APTS-TI/AC e (c) 30APTS-TI/AC. <i>Barra de escala: 2μm</i>
Figura 28. Microscopias eletrônicas de varredura do híbrido 10APTS-TI/AC: (a) superfície de fratura, (c) superfície livre, (b) e (d) mapeamento de Si da superfície livre e de fratura, respectivamente
Figura 29. Espectros de energia dispersiva de raios X dos híbridos: (a) 10APTS-TI/AC, (b) 20 APTS-TI/AC e (c) 30APTS-TI/AC55
Figura 30. Microscopias eletrônicas de transmissão dos híbridos APTS-PETA/AC: (a) 10APTS- PETA/AC, (b) 20APTS-PETA/AC e (c) 30APTS-PETA/AC. Os gráficos (b), (d) e (f) mostram a distribuição de tamanhos de domínios da imagem correspondente
Figura 31. Microscopias eletrônicas de transmissão dos híbridos APTS-TI/AC: (a) 10APTS- TI/AC, (b) 20APTS-TI/AC e (c) 30APTS-TI/AC. Os gráficos (b), (d) e (f) mostram a distribuição de tamanhos de domínios da imagem correspondente
Figura 32. Curvas de DSC para o AC puro e os híbridos APTS-PETA/AC
Figura 33. Curvas de DSC para o Ac puro e os híbridos APTS-TI/AC61
Figura 34. Módulo de armazenamento (E') e fator de perda (tanδ) em função da temperatura para o acetato de celulose puro
Figura 35. Módulo de armazenamento (E') e fator de perda (tanδ) em função da temperatura para o híbrido 10APTS-PETA/AC66
Figura 36. Módulo de armazenamento (E') e fator de perda (tanδ) em função da temperatura para o híbrido 20APTS-PETA/AC

Figura 37. Módulo de armazenamento (E') e fator de perda (tanδ) em função da temperatura para o híbrido 30APTS-PETA/AC
Figura 38. Módulo de armazenamento (E') e fator de perda (tanδ) em função da temperatura para o híbrido 10APTS-TI/AC69
Figura 39. Módulo de armazenamento (E') e fator de perda (tanδ) em função da temperatura para o híbrido 20APTS-TI/AC69
Figura 40. Módulo de armazenamento (E') e fator de perda (tanδ) em função da temperatura para o híbrido 30APTS-TI/AC
Figura 41. Ângulo de contato - adição de uma gota de água em: (a) superfície do filme de acetato de celulose puro e (b) superfície do híbrido 30 APTS-PETA/AC. Barra de escala 1cm
Figura 42. Comparação da variação das dimensões dos filmes híbridos APTS-PETA/AC à temperatura ambiente
Figura 43. Comparação da variação das dimensões dos filmes híbridos APTS-TI/AC à temperatura ambiente

### LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Variáveis de síntese e fatores estruturais que influenciam a morfologia final do material obtido pelo processo sol-gel.         6
Tabela 2. Comparação das propriedades físicas entre polímeros orgânicos e inorgânicos. <sup>26</sup> 15
Tabela 3. Determinação do grau de substituição do acetato de celulose
Tabela 4. Atribuições das principais bandas de absorção da unidade funcional APTS-PETA 35
Tabela 5. Abreviatura e composição de todos os filmes híbridos preparados.       37
Tabela 6. Principais características visuais dos híbridos APTS-PETA/AC e APTS-TI/AC 41
Tabela 7. Porcentagem de resíduos dos filmes híbridos obtidos à 900 °C por termogravimetria.
Tabela 8. Concentrações atômicas de silício na superfície livre e de fratura dos filmes híbridosAPTS-PETA/AC, obtidas por EDS, e calculadas.52
Tabela 9. Concentração atômica de silício na superfície de fratura dos filmes híbridos APTS- PETA/AC, obtida por EDS
Tabela 10. Valores de tamanho de diâmetros médios dos nanodomínios observados por TEMpara os híbridos
Tabela 11. Temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) e largura da transição vítrea (ΔL) obtidas por DSC para o acetato de celulose puro e para os híbridos62
Tabela 12. Valores de ângulos de contato dos filmes híbridos e do filme de acetato de celulose puro.         71

### LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- AC: Acetato de celulose
- APTS: Aminopropiltrietoxissilano
- DS: Grau de substituição
- DSC: Calorimetria diferencial de varredura
- DMA: Análise dinâmico-mecânica
- DMF: Dimetilformamida
- DS: Grau de substituição
- E': Módulo de armazenamento
- E": Módulo de perda
- EDS: Espectrômetro de energia dispersiva
- FESEM: Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo
- FTIR: Espectroscopia infravermelho
- Hz: Hertz
- k<sub>c</sub>: Constante de condensação
- k<sub>h</sub>: Constante de hidrólise
- M<sub>n</sub>: Massa molar numérica média
- PDMS: Poli(dimetilssiloxano)
- PETA: Pentaeritritoltriacrilato
- PMHS: Poli(metilhidrossilano)
- PMMA: Poli(metacrilato de metila)
- SEM: Microscopia eletrônica de varredura com fonte termiônica
- T<sub>g</sub>: Temperatura de transição vítrea
- tan 8: Fator de perda
- TEOS: Tetraetoxissilano

TEM: Microscopia eletrônica de transmissão

- TG: Análise termogravimétrica
- THF: Tetrahidrofurano
- TI: Tris-isocianurato
- $\Delta L$ : Largura da transição vítrea
- γ: Tensão superficial
- $\theta_{\text{c}}\!\!:$  Ângulo de contato

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Processo sol-gel	1
1.2	Híbridos	8
1.3	Algumas aplicações que mostram a versatilidade do processo de preparaç materiais híbridos	ção de 14
1.4	Celulose e seus derivados	16
2	OBJETIVOS	20
3	PARTE EXPERIMENTAL	21
3.1	Materiais de partida	21
3.2	Caracterização química do acetato de celulose: determinação do grau de subst	tituição 22
3.3	Síntese das unidades funcionais e dos filmes híbridos	23
3.3.1	Síntese das unidades funcionais	23
3.3.2	Síntese dos filmes híbridos	24
3.4	Técnicas analíticas	25
3.4.1	Espectroscopia infravermelho	25
3.4.2	Análise termogravimétrica (TG)	26
3.4.3	Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM).	27
3.4.4	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	27
3.4.5	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	28
3.4.6	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	29
3.4.7	Ângulo de contato	29
3.4.8	Estabilidade dimensional	30

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
---	------------------------	----

6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
5	CONCLUSÕES	76
4.9	Estabilidade dimensional	73
4.8	Ângulo de Contato	71
4.7	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	34
4.6	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	30
4.5	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	56
4.4	Microscopia eletrônica de varredura (FESEM)	18
4.3	Termogravimetria	14
4.2.2	Síntese dos filmes híbridos	37
4.2.1	Síntese das unidades funcionais	32
4.2	Síntese das unidades funcionais e dos filmes híbridos	32
4.1	Caracterização química do acetato de celulose: determinação do grau de substituiçã	ăo 31

### 1 INTRODUÇÃO

A possibilidade de combinar materiais orgânicos e inorgânicos com propriedades físicas melhores que aquelas apresentadas pelos constituintes individuais tem motivado o desenvolvimento de materiais compósitos ou híbridos.

Nos últimos 20 anos, a tendência na ciência de materiais tem sido a obtenção de compostos onde a interação entre os componentes ocorre em escala nanométrica ou submicrométrica.<sup>1-8</sup> Dentre os materiais orgânicos-inorgânicos tem sido dada atenção especial a híbridos principalmente devido à versatilidade do processo de preparação desses materiais.

O processo sol-gel é a técnica mais utilizada na obtenção de materiais híbridos. Esta técnica usualmente permite a obtenção de polímeros homogêneos e transparentes para uma série de aplicações, tais como: modificadores de superfícies, adesivos, sensores, materiais óticos e eletrônicos e membranas artificiais.<sup>9-19</sup>

A fim de discutir sobre híbridos assim como suas vantagens e aplicações, serão abordados a seguir alguns aspectos sobre a técnica sol-gel.

### 1.1 Processo sol-gel

O interesse no estudo do processo sol-gel teve o seu início na metade do século XIX com Ebelmen<sup>20</sup> e Graham<sup>21</sup>. Porém, só a partir da década de 80 que o processo sol-gel adquiriu a real importância científica e tecnológica.

Segundo Aergerter<sup>22</sup>, no processo sol-gel o termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas estáveis em um fluido, com dimensões que variam entre 1 a 100 nm. O termo gel pode ser visto como uma estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios.<sup>23</sup>

A síntese sol-gel envolve basicamente a agregação de aglomerados de partículas coloidais (sol) para formar um gel. A solução sol é gerada através da hidrólise de precursores alcóxidos metálicos inorgânicos sendo que a gelificação desses sóis ocorre através de reações de condensação. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, conforme esquema ilustrativo na Figura 1(a), que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da solução. Por outro lado, os géis poliméricos são geralmente preparados a partir de soluções onde são promovidas as reações de polimerização. Nesse caso, as estruturas formadas durante a polimerização geralmente são constituídas de moléculas de alta massa molar que se combinam entre si para formar uma rede através de interações físicas ou reticulações, como esquematizado na Figura 1(b).



**Figura 1.** Esquema ilustrativo do processo de gelificação para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b).

Os precursores mais utilizados no processo sol-gel são os alcóxidos metálicos. Esses precursores possuem estrutura molecular do tipo  $M(OR)_z$  onde, M = Si, Sn, Ti, Zr, Al, Mo, V, etc.; e OR = um grupo alcóxido do tipo  $OC_nH_{2n+1}$ . Os alcóxidos metálicos são precursores adequados na síntese sol-gel, uma vez que reagem rapidamente com água, favorecendo as reações de hidrólise e policondensação gerando poli(óxidos metálicos). Na Figura 2 são apresentados alguns dos precursores mais usados para essa finalidade.



**Figura 2.** Precursores do processo sol-gel. (a) tetraalcoxissilano, (b) trialcoxissilano funcional e (c) tetraalcoxititanato.

Dentre os precursores alcoximetalatos, o tetraetoxissilano (TEOS) é um dos componentes inorgânicos mais representativos usados na preparação de híbridos. Sua estrutura, esquematizada na Figura 3, é formada por uma rede tridimensional construída a partir de unidades de ligação siloxano (Si-O-Si).



Figura 3. Representação esquemática da estrutura da sílica.

Na Figura 4 estão esquematizadas as reações envolvidas no processo sol-gel. Primeiramente, ocorre uma reação de hidrólise do precursor produzindo uma solução (sol) de monômeros hidrolisáveis solúveis, seguida de uma reação de policondensação para formar um gel oxihidratado, gerando como subproduto álcool ou água. A remoção controlada de água ou álcool desse gel, por extração ou processos de secagem, produz um xerogel poroso constituído por uma rede de polímero inorgânico reticulado.<sup>24</sup>



M = Si, Ti, Mo, Sn, etc.

Figura 4. Reações envolvidas no processo sol-gel.

Na Figura 5 está esquematizada uma seqüência de mudanças estruturais envolvidas no processo sol-gel que ilustram as alterações envolvidas durante a gelificação, secagem e densificação dos materiais. Durante o envelhecimento e a secagem do gel ocorrem várias mudanças físicas e químicas em sua rede. A rede do gel é deformada por forças capilares que agem sobre as partículas que vão se agregando formando aglomerados que são resultantes de fortes interações entre essas partículas causando o envelhecimento da rede com subseqüente expulsão do líquido dos poros. A resistência da rede aumenta devido à maior densidade de empacotamento da fase sólida e se torna suficiente para resistir a mais encolhimento. Nestas condições, as forças capilares elevadas são incapazes de comprimir ainda mais o gel. Os poros começam então a se esvaziar e como resultado tem-se um material densificado.<sup>24</sup>



**Figura 5.** Seqüência das mudanças estruturais durante a gelificação, secagem e densificação de materiais obtidos através do processo sol-gel. Adaptado da referência 24.

O tamanho e a morfologia dos polímeros resultantes durante as reações de policondensação tem uma relação direta com as propriedades físicas finais de gel. As reações de hidrólise e condensação competem entre si, sendo que uma delas pode ser favorecida em relação à outra em função das condições de reação. Na Tabela 1 estão listadas as variáveis mais importantes que afetam a estrutura e as propriedades físicas do polímero formado. Estas variáveis são organizadas em dois grupos: um relacionado às variáveis de síntese e o segundo relacionado a fatores estruturais. Devido a grande complexidade associada à técnica sol-gel, somente algumas dessas variáveis serão consideradas. Brinker e Scherer<sup>24</sup> escreveram um excelente livro detalhando todas essas variáveis.

Variáveis de síntese	Fatores estruturais	
Catálise (ácida ou básica)	Efeitos estéricos	
рН	Grupo alcóxido	
Estequiometria	Efeitos indutivos	
Concentração	Tipo de metal	
Solvente		
Temperatura		
Pressão		

**Tabela 1.** Variáveis de síntese e fatores estruturais que influenciam a morfologia final do material obtido pelo processo sol-gel.

Dentre essas variáveis, o pH e a catálise ácida ou básica influenciam fortemente a cinética das reações de hidrólise e condensação.

Na presença de um catalisador, a hidrólise do alcoxissilano se processa de forma mais rápida e mais eficiente. São geralmente utilizados ácidos minerais ou amônia como catalisadores. Porém, os ácidos minerais são mais efetivos do que bases para esta mesma finalidade.

Em condições ácidas, a taxa de polimerização é proporcional à concentração de  $H^+$ . Inicialmente um grupo alcóxido do precursor é protonado via mecanismo de substituição nucleofílica,  $S_N 2$ , formando o intermediário (RO)<sub>3</sub>SiORH<sup>+</sup> liberando álcool como subproduto. Neste caso a densidade eletrônica no silício é diminuída, deixando-o mais eletropositivo e susceptível ao ataque nucleofílico. Nessas condições a condensação é favorecida e o polímero cresce como cadeias lineares pouco ramificadas.

Em condições básicas, ânions hidroxila (OH<sup>-</sup>) e silanolatos (SiO<sup>-</sup>) estão presentes no meio, e como são melhores nucleófilos que a água e o silanol (SiOH), são promotores do ataque nucleofílico ao átomo de silício. Desse modo, a taxa de polimerização é proporcional à concentração de OH<sup>-</sup>. A primeira etapa do mecanismo envolve a formação de um intermediário pentacoordenado. A reação de hidrólise é mais

rápida, e o polímero cresce mais reticulado formando agregados.<sup>24</sup> Na Figura 6, está representada a importância do pH no processo de formação da morfologia do híbrido.



**Figura 6.** Influência do pH no processo de formação do híbrido, onde,  $k_c$  = constante de condensação e  $k_h$  = constante de hidrólise.

Em geral dentre as variáveis apresentadas na Tabela 1, a catálise ácida ou básica controla a microestrutura do gel. Como conclusão, podemos considerar que os intermediários distintos originados por catálise ácida ou básica resultam em um produto polimérico com características diferentes. O polímero resultante da catálise ácida apresenta uma rede aberta enquanto que a básica apresenta uma rede compacta, altamente ramificada.<sup>25</sup>

#### 1.2 Híbridos

Na ciência dos materiais o termo híbrido é recente, surgiu na década de 80, quando se iniciou o desenvolvimento de materiais mais sofisticados com alto valor agregado. Enquanto o conceito de híbrido não era ainda mencionado no início da era industrial, a prática de combinar propriedades de compostos orgânicos com compostos inorgânicos já era bem estabelecida e recebia destaque considerável. Cargas inorgânicas como minerais, argila ou talco eram adicionadas aos polímeros com a finalidade de melhorar algumas de suas propriedades. Os materiais obtidos eram chamados de compósitos. Um dos primeiros compósitos de maior impacto surgiu na indústria de tintas, onde partículas inorgânicas eram suspensas em misturas orgânicas.<sup>26</sup>

Em relação aos termos híbridos e compósitos, existe uma certa confusão na literatura devido ao mesmo significado lingüístico de ambos, ou seja, mistura de componentes diferentes.

A maioria dos autores distingue híbridos de compósitos com relação à natureza das interações entre as fases orgânica e inorgânica. Judeinstein<sup>26</sup> e Saegusa<sup>27</sup>,que são os pioneiros no estudo híbridos, definem esses materiais como bifásicos, onde a dispersão de uma fase na outra ocorre de maneira uniforme, com tamanhos de fases variando da escala micrométrica à nanométrica. Na literatura há muitos exemplos e excelentes artigos de revisão que tratam de materiais híbridos.<sup>4,28-30</sup>

Compósitos são definidos como materiais obtidos pela dispersão de um dos componentes na matriz do outro, a partir de fases já constituídas. A fase dispersa pode apresentar uma variedade de dimensões, inclusive na escala macroscópica. Nestes sistemas, as interfaces entre as fases são bem definidas.<sup>31,32</sup>

De uma forma mais clara e simples, a grande diferença entre híbridos e compósitos está relacionada à processabilidade desses materiais. Os materiais híbridos são geralmente obtidos a partir de soluções homogêneas constituídas de componentes

orgânicos, oligômeros ou polímeros reativos, juntamente com um componente inorgânico alcoximetálico. A fase inorgânica é gerada *in situ*, geralmente pelo processo sol-gel, o que permite o controle da morfologia resultando em materiais homogêneos e transparentes. A uniformidade a nível molecular pode ser obtida quando as interações envolvidas entre os componentes forem suficientemente fortes.

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

É importante ressaltar que devido ao tamanho reduzido das fases, as propriedades finais dos materiais híbridos não são apenas a soma das contribuições individuais de ambas as fases e sim resultantes da grande sinergia entre os componentes, possibilitando a obtenção de materiais com propriedades muito diferentes das apresentadas por cada componente.

As propriedades físicas e estruturais dos materiais híbridos são dependentes do método de síntese e da natureza química das fases orgânica e inorgânica, que são determinantes no controle da morfologia dos domínios e da natureza da interface orgânica-inorgânica. <sup>33-36</sup>

Wilkes e colaboradores<sup>37</sup> estudaram o efeito da concentração de ácido e da concentração de tetraetoxissilano (TEOS) nas propriedades físicas de híbridos formados com polidimetilsiloxano (PDMS) de baixa massa molar. Os resultados sugeriram que o grau de dispersão do PDMS dentro da rede orgânica-inorgânica é fortemente dependente da concentração de ácido e da concentração de TEOS. O aumento da concentração de ácido provocou uma melhor dispersão do PDMS na rede inorgânica e o aumento da concentração de TEOS causou um aumento no módulo de armazenamento.

Kioul e Mascia<sup>38</sup> examinaram a compatibilidade de materiais híbridos obtidos a partir de poliimida e sílica. Os autores estudaram o efeito da compatibilidade entre os

materiais como função do aumento da concentração de agentes compatibilizantes, neste caso, alcoxissilanos funcionais. Os resultados demonstraram uma aparente compatibilidade entre a poliimida e a sílica com o aumento da concentração do alcoxissilano.

Wilkes e colaboradores<sup>35</sup> avaliaram o efeito do solvente, e o comportamento de separação de fases no híbrido obtido com polimetilmetacrilato (PMMA) e TEOS. A estrutura do domínio inorgânico foi avaliada pelo estudo de mudanças em dimensões fractais utilizando a técnica de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) em função da concentração de TEOS e do tipo de solvente. Foram obtidos os híbridos utilizando os solventes tetrahidrofurano (THF) e a dimetilformamida (DMF). Os resultados demonstraram que os híbridos obtidos usando THF resultaram em estruturas lineares, enquanto os híbridos preparados pela mistura dos solventes apresentaram estruturas coloidais. O tamanho da partícula e a estrutura formada foram independentes do conteúdo de TEOS quando o solvente utilizado foi o THF. Por outro lado, o sistema formado pela mistura dos solventes foi dependente do conteúdo de TEOS. A diferença de comportamento foi discutida em função da polaridade dos solventes. O DMF é um solvente aprótico polar, sua participação nas reações sol-gel conduzem a formação de partículas coloidais. Entretanto, o efeito do DMF na morfologia da partícula não foi significativo com o aumento da concentração de TEOS, uma vez que, a participação do DMF nas reações de hidrólise e condensação não é considerável. Com relação ao THF, o efeito foi mais pronunciado nas reações de hidrólise e condensação e com o aumento da concentração de TEOS.

Os exemplos discutidos acima demonstram a importância da escolha do método de síntese na morfologia final do material híbrido.

As interações entre as diferentes fases presentes no material híbrido podem ter naturezas distintas. O caso mais simples é definido quando as cadeias dos dois componentes se distribuem de forma aleatória. Neste caso, as interações mais comuns entre as fases são as forças de van der Waals. Quando as interações não são suficientemente fortes pode ocorrer separação de fases produzindo materiais heterogêneos.

A obtenção de um material transparente e homogêneo pode ser promovida por ligações iônicas ou covalentes entre as fases, como representado na Figura 7.



**Figura 7.** Materiais híbridos contendo pontos (a) ionicamente ligados e (b) covalentemente ligados.

A natureza da interação entre as fases presentes pode ser utilizada para dividir esses materiais em duas classes distintas, classe I e classe II.<sup>25,26</sup>

Híbridos da classe I correspondem a sistemas onde moléculas, oligômeros ou polímeros são misturados apenas fisicamente, apresentando interações entre as fases do tipo de forças de van der Waals ou ligações de hidrogênio. Nos híbridos da classe II, as fases são ligadas por ligações covalentes ou iônicas.

Existem diferentes métodos para preparar materiais híbridos, o que pode levar a uma grande diversidade nas propriedades finais desses materiais. A seguir são apresentados alguns dos métodos mais usuais utilizados na preparação desses materiais:<sup>26</sup>

*Corantes orgânicos misturados em uma matriz inorgânica reticulada.* Esse é o caso mais simples de formação de um material híbrido, é um exemplo de híbridos de classe I. Neste método, pequenas moléculas orgânicas são introduzidas nos interstícios de uma rede inorgânica reticulada, resultando em mudanças em propriedades óticas, entre elas as de fluorescência, de fotocromismo ou de ótica nãolinear (NLO).<sup>39</sup>

*Monômeros orgânicos misturados em uma matriz inorgânica reticulada.* Esse é também um exemplo de preparo de híbridos da classe I. A matriz inorgânica é preparada pelo processo sol-gel. Matrizes inorgânicas assim preparadas apresentam geralmente tamanhos de poros da ordem de nanômetros. Essa matriz é então mergulhada na solução contendo o monômero orgânico polimerizável quando então, é promovida a polimerização deste monômero.

*Polímeros com geração de partículas in situ.* Este é um método utilizado com o objetivo de preparar materiais híbridos homogêneos, onde é promovida a formação de *clusters* inorgânicos dentro da estrutura polimérica orgânica. O processo consiste na mistura do polímero orgânico com alcóxidos metálicos em um solvente comum. As reações de hidrólise e policondensação do alcóxido metálico ocorrem *in situ*. A melhor homogeneidade é obtida quando as interações entre as fases induzem a interpenetração molecular mútua dessas fases. Saegusa<sup>40</sup> e Chujo<sup>41</sup> obtiveram um material híbrido homogêneo e transparente pelo processo sol-gel usando um alcoxissilano tetrafuncional e polioxazolina. Isto foi possível devido ao polímero orgânico deste híbrido possuir grupos aceptores de hidrogênio e assim formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila presentes na superfície da sílica.

As moléculas usadas para formação de híbridos da classe II apresentam no mínimo duas funcionalidades distintas: uma proveniente dos grupos alcóxidos metálicos da fase inorgânica e outra proveniente da fase orgânica. Algumas variações do preparo destes híbridos são discutidas a seguir.

*Híbridos obtidos a partir de alcoxissilanos organicamente modificados.* Este método de preparo foi usado na obtenção dos híbridos deste trabalho. Neste método são utilizadas moléculas de alcoxissilano que apresentam em sua estrutura um grupo orgânico funcional não hidrolizável, grupo (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Y conforme esquematizado na Figura 8, que durante as reações de hidrólise e condensação dos grupos alcóxidos (Si-OR) podem reagir com a fase orgânica e assim promover compatibilidade entre os componentes. Esses alcoxissilanos trifuncionais não geram redes muito densas. A rede inorgânica, que também é gerada *in situ*, liga-se covalentemente à matriz orgânica, permitindo uma melhor distribuição entre as fases e produzindo materiais homogêneos e transparentes. Esses híbridos possuem grande aplicabilidade devido à enorme variedade de grupos orgânicos funcionais que podem ser usados na sua formação. Artigos de revisão bastante completos sobre estes materiais são apresentados na literatura.<sup>28,42</sup>



Figura 8. Estrutura molecular de um alcoxissilano organicamente modificado.

Híbridos baseados na formação de redes de óxidos de metais de transição. Uma das formas mais simples de se obter esse tipo de material é feita com o uso de um intermediário de alcóxido metálico funcionalizado, como no caso discutido anteriormente. O substituinte alcóxido desta molécula interage com o metal de transição gerando uma ligação do tipo Metal-O-Si. Já o substituinte orgânico pode apresentar funções do tipo vinil, epóxi ou metacrilato, que por sua vez podem reagir com seus respectivos monômeros, formando um polímero orgânico ao redor do segmento inorgânico.

Como foi exposto anteriormente, os híbridos tanto da classe I como da classe II podem ser obtidos por diferentes metodologias. Uma vez estabelecida a rota sintética de obtenção, esses materiais híbridos podem ser processados na forma de filmes, fibras, monólitos ou nanopartículas (Figura 9).



**Figura 9.** Formas dos diferentes produtos obtidos no preparo de materiais híbridos pelo processo sol-gel. Adaptado da referência 24.

## 1.3 Algumas aplicações que mostram a versatilidade do processo de preparação de materiais híbridos

Os processos sintéticos mencionados para se obter materiais híbridos conduzem a uma vasta variedade de propriedades para estes materiais. Obviamente que as propriedades finais não são apenas contribuições dos componentes primários mas podem ser resultantes do efeito sinérgico da coexistência de fases orgânica e inorgânica em função das dimensões dessas fases e da natureza da interface. Por outro lado, é geralmente observado que as principais características de cada fase são preservadas no material final, como por exemplo, o comportamento mecânico e a estabilidade térmica. Na Tabela 2 é mostrada uma comparação entre as propriedades físicas de polímeros orgânicos e inorgânicos.

Propriedade	Polímeros orgânicos	Inorgânicos (óxidos metálicos)
Natureza das ligações	Covalentes [C-C]	lônicas [M-O]
T <sub>g</sub> (temperatura de transição vítrea)	Baixa (-100 a 200 °C)	Alta (> 200 °C)
Estabilidade térmica	Baixa (< 300 °C)	Alta (>> 100 °C)
Densidade	0,9 - 1,2	2,0-4,0
Índice de refração	1,2 – 1,5	1,4 – 2,7
Propriedades mecânicas	Elasticidade; plasticidade; flexibilidade	Fragilidade; rigidez; dureza
Permeabilidade	$\pm$ permeável a gases	Baixa permeabilidade a gases
Propriedades eletrônicas	Isolantes a condutores; Propriedades redox	Isolantes a semicondutores Propriedades redox
Processabilidade	Alta: moldagem, <i>casting</i> , filmes finos a partir de solução, controle da viscosidade	Baixa para pós: precisam ser misturados com polímeros ou dispersos em solução Alta para materiais obtidos pelo processo sol-gel

Tabela 2. Comparação das propriedades físicas entre polímeros orgânicos e inorgânicos.<sup>26</sup>

A escolha do polímero a ser utilizado na preparação do híbrido é usualmente estabelecida a partir do seu comportamento térmico e mecânico. Entretanto, outras propriedades podem ser consideradas tais como estabilidade química, biocompatibilidade, assim como propriedades óticas e eletrônicas.

Devido à grande versatilidade do processo sintético e a variedade de combinações entre as propriedades do polímero orgânico e da fase inorgânica, é possível obter materiais híbridos com características interessantes, o que não é possível pelo método tradicional de obtenção de compósitos.

Os exemplos a seguir são aplicados em estudos de interesse acadêmicos como também tecnológicos.

**Propriedades mecânicas e térmicas**. Estruturas híbridas altamente ramificadas podem ser obtidas via processo sol-gel utilizando precursores alcóxidos metálicos e um polímero orgânico. Os materiais híbridos resultantes são transparentes e possuem elevada dureza. Esses materiais são muito aplicados em recobrimentos de superfícies, para melhorar a resistência a arranhões, ou ainda explorando as suas propriedades de barreira.<sup>43,44</sup>

**Transparência ótica.** Como os índices de refração de polímeros orgânicos e inorgânicos são muito diferentes, é possível combinar os materiais sem prejudicar sua transparência ótica. A sílica ou híbridos obtidos de sílica são os materiais mais usados nesse propósito por possuírem baixa perda ótica. Esses materiais são muito aplicados em interconexões óticas usadas em redes de telecomunicações.<sup>45</sup>

**Sensores químicos**. Híbridos derivados de polipirimidina e dióxido de estanho apresentam mudanças reversíveis em resistência elétrica a temperatura ambiente quando expostos a uma variedade de vapores orgânicos, como ésteres, álcoois e cetonas. A sensibilidade desses materiais foi a razão da extinção de muitos sensores baseados em filmes poliméricos puros, ou mesmo constituído de materiais cerâmicos.<sup>46</sup>

O que foi exposto mostra claramente que a aplicabilidade desses materiais depende basicamente do controle do tamanho dos domínios presentes, como também do controle das interações estabelecidas entre as fases. Esses aspectos são imprescindíveis para se obter materiais uniformes e com propriedades melhores e diferentes das apresentadas pelos constituintes individuais.

#### 1.4 Celulose e seus derivados

Quando examinamos a estrutura da celulose, encontramos um exemplo de um polissacarídeo no qual a natureza arranjou unidades de glicose monoméricas, de uma maneira a atender a sua função de material estrutural. Diferente do amido e do glicogênio, as ligações na celulose são ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow 4)$  (Figura 10). Esta

configuração dos átomos de carbono anoméricos da celulose é responsável por suas cadeias essencialmente lineares. O arrranjo linear das unidades de glicose associadas por ligações  $\beta$  na celulose resulta em uma distribuição uniforme de grupos OH no exterior da cadeia. Quando duas ou mais cadeias de celulose entram em contato, os grupos hidroxila são orientados de modo a permitir a formação de ligações de hidrogênio. Ligando-se muitas cadeias de celulose, desta maneira, surge um polímero fibroso rígido e praticamente insolúvel em solventes comuns, que constitui um material ideal para a parede celular dos vegetais.<sup>47</sup>



**Figura 10.** Unidade monomérica da celulose. As ligações glicosídicas são  $\beta(1 \rightarrow 4)$ .

A celulose é convertida em ésteres de celulose com o objetivo de controlar suas propriedades físicas, principalmente parâmetros de solubilidade. A conversão da celulose em ésteres de celulose permite obter materiais que são processados em várias formas de uso; objetos tridimensionais, fibras e soluções que podem ser usadas como recobrimento, ou preparadas por *casting* no caso de filmes ou membranas, por exemplo.

Os polímeros de ésteres de celulose são comercialmente importantes por serem polímeros renováveis, biodegradáveis e recicláveis, o que justifica as atividades de pesquisa nesta classe de materiais. Os ésteres de celulose mais importantes, tais como acetato de celulose, propionato de celulose e butirato de celulose, têm atendido às necessidades do mercado e suas propriedades continuam atraindo grande interesse<sup>48</sup>.

Dentre os ésteres de celulose citados, o acetato de celulose (AC) é o mais comercializado (Figura 11)<sup>49</sup>. É um polímero que pode ser facilmente moldado na forma de filmes, membranas, fibras e microesferas. Seu uso industrial como termopláspico de injeção, compressão e extrusão, abrange fios para a indústria têxtil, filtros, filmes fotográficos, membranas e recobrimento de superfície<sup>50</sup>. Membranas de AC têm sido aplicadas com sucesso em sistemas de bioseparações para ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa<sup>51,52</sup>. A utilização de AC tem algumas limitações, principalmente devido a sua suscetibilidade ao ataque por solventes orgânicos.<sup>53</sup> Outra limitação está relacionada ao seu caráter hidrofílico, que é responsável pelas propriedades mecânicas insatisfatórias desses materiais em ambientes úmidos.



Figura 11. Estrutura proposta para a unidade de repetição da cadeia de acetato de celulose.

Em termos de propriedades óticas, 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 dimensional.

Para ampliar as aplicações do acetato de celulose no campo de membranas e termoplásticos algumas estratégias são usadas: (i) formação de blendas poliméricas; (ii) modificação química das cadeiais de AC através da introdução de grupos funcionais; (iii) enxertia de copolímeros à cadeia polimérica de AC;<sup>54,55</sup> e mais recentemente, (iv) preparação de materiais híbridos organo-inorgânicos.<sup>56,57</sup>

Zhou e colaboradores<sup>58</sup> prepararam blendas de acetato de celulose e poliuretanas (PU). Os autores avaliaram a morfologia e a miscibilidade das blendas. Os

resultados de DSC e SEM evidenciaram separação de fases nas blendas com domínios de PU dispersos na matriz de acetato de celulose. Apesar disso, a interface dos polímeros não apresentou cavidades, o que foi atribuído a fortes interações de hidrogênio estabelecidas na interface. Com isso, melhores propriedades mecânicas foram alcançadas, especialmente para blendas com 75 % de acetato de celulose.

Ferjani e colaboradores<sup>59</sup> modificaram parte da superfície do acetato de celulose com polimetilhidroxissilano (PMHS) baseados em membranas para nanofiltração e osmose reversa. As membranas foram caracterizadas em termos de taxa de permeação e separação de soluto usando solução de NaCl. A modificação da superfície da membrana com PMHS resultou em um aumento na rejeição de sal e redução do fluxo transmembrana em relação à respectiva membrana de referência. Os autores concluíram que as membranas compósitas são mais permeáveis (em termos do fator de rejeição) que as correspondentes membranas assimétricas de nanofiltração/osmose reversa.

Zoppi e Gonçalves<sup>60</sup> prepararam híbridos de acetato de celulose e tetraetoxissilano utilizando o processo sol-gel. As autoras avaliaram o efeito da incorporação da carga inorgânica na matriz de acetato de celulose. Foram obtidos polímeros mais rígidos com a incorporação da carga inorgânica, apresentando boas propriedades óticas e mecânicas.

### 2 **OBJETIVOS**

Neste trabalho os objetivos principais foram:

- proposta de uma rota de modificação do acetato de celulose com uma unidade funcional gerada pela reação entre um aminossilano e monômeros orgânicos, visando a obtenção de filmes híbridos;
- > avaliação das características morfológicas e das propriedades físicas dos híbridos obtidos.

### **3 PARTE EXPERIMENTAL**

A parte experimental foi dividida em duas partes. Na primeira parte é descrita a síntese das unidades funcionais. Na segunda parte é descrita a preparação dos filmes híbridos de acetato de celulose com as unidades funcionais sintetizadas, utilizando o processo sol-gel.

### 3.1 Materiais de partida

Para a formação das unidades funcionais foi utilizado o aminopropiltrietoxissilano (APTS), 99% de pureza, de procedência Dow Corning, e os monômeros orgânicos pentaeritritoltriacrilato (PETA), com 97%, de pureza, trisisocianurato (TI), fornecidos pelas empresas Dow Chemical e Rhodia do Brasil, respectivamente. As estruturas moleculares destes compostos estão apresentadas na Figura 12.



**Figura 12.** Estruturas moleculares dos reagentes empregados para a obtenção das unidades funcionais. (a) Aminopropiltrietoxissilano (APTS), (b) tris-isocianurato (TI) e, (c) pentaeritritoltriacrilato (PETA).
Para o preparo dos híbridos foi utilizado o acetato de celulose, de procedência Aldrich, na forma de pó, com grau de substituição (DS) de 2,5, contendo 39,8% de grupos acetila e massa molar numérica média (M<sub>n</sub>) igual a 30.000 g/mol.

O solvente utilizado na preparação das unidades funcionais, como também na preparação dos filmes híbridos, foi o tetrahidrofurano (THF) com grau P.A., previamente destilado, de procedência Merck.

Utilizou-se dibutildilaurato de estanho fornecido pela DuPont, como catalisador na reação de modificação do acetato de celulose com a unidade funcional.

# 3.2 Caracterização química do acetato de celulose: determinação do grau de substituição (DS)

O grau de substituição (DS) é definido pelo número médio de grupos hidroxila substituídos por grupos acetila, por unidade monomérica da celulose.

Cerca de 0,50 g de AC foram pesadas e colocadas em três erlenmeyers com capacidade de 250,0 mL. A estes frascos foram adicionados 20,0 mL de etanol (P.A. fornecido pela Merck) (75 % v/v). Em outros três frascos foi adicionado o mesmo volume de solvente sem o polímero, e estes foram tomados como branco. Ao todo foram preparadas seis amostras.

Todos os erlenmeyers (amostras e brancos) foram fechados e aquecidos a 60 °C por um período de 30 min. Após o aquecimento, 20,0 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 0,50 M foram cuidadosamente adicionados aos erlenmeyers, os quais foram novamente aquecidos a 60 °C por mais um período de 15 min. 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 (HCI) 0,50 M (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 1,0 mL) foi adicionado à solução para garantir que toda 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.

# 3.3 Síntese das unidades funcionais e dos filmes híbridos

# 3.3.1 Síntese das unidades funcionais

A fim de promover a modificação das cadeias de acetato de celulose e assim gerar os materiais híbridos, duas unidades funcionais foram sintetizadas. A síntese da primeira unidade funcional foi realizada utilizando o aminopropiltrietoxissilano (APTS) e o monômero pentaeritritoltriacrilato (PETA). Na síntese da segunda unidade funcional foi utilizado o mesmo silano e o monômero tris-isocianurato (TI). As unidades funcionais foram abreviadas de: APTS-PETA e APTS-TI.

Na Figura 13 está esquematizada a aparelhagem usada na síntese destas unidades. No funil de adição foi adicionado o monômero orgânico e no balão foi adicionado o aminossilano em proporções estequiométricas. As reações foram conduzidas à temperatura ambiente sob atmosfera de argônio. A reação de formação dessas unidades foi controlada por espectroscopia infravermelho.



Figura 13. Esquema da aparelhagem usada na síntese das unidades funcionais.

As duas unidades funcionais sintetizadas têm núcleo de natureza orgânica e apresentam 9 grupos funcionais etoxissilano, e estão representadas no Esquema 1. Estes grupos etóxidos ficam disponíveis para reagir com grupos hidroxila presentes na estrutura do acetato de celulose e/ou reagir entre si através de reações de condensação.



Esquema 1. Esquema representativo da unidade funcional APTS-PETA ou APTS-TI.

## 3.3.2 Síntese dos filmes híbridos

Os híbridos foram preparados segundo o procedimento experimental abaixo detalhado.

No balão contendo a unidade funcional sintetizada em proporções que variaram de 10, 20 e 30 % em massa, foi adicionado o acetato de celulose dissolvido em THF, previamente destilado, juntamente com 10  $\mu$ L de uma solução 0,3 % do catalisador

dibutildilaurato de estanho (Sn<sup>2+</sup>). A reação foi mantida à temperatura de 40 °C por 24 horas sob atmosfera inerte com o objetivo de promover a ancoragem destas unidades nas cadeias de acetato de celulose.

A solução resultante foi transferida para placas de Petri de Teflon (diâmetro = 45 mm), as quais foram mantidas em atmosfera saturada com água à temperatura ambiente para que fosse promovida a hidrólise e condensação dos grupos reativos Si-OEt residuais. Essas placas foram mantidas neste ambiente por um período de uma semana para formação dos filmes híbridos. Os híbridos resultantes foram colocados em estufa a vácuo, a 50°C por um período de 4 dias, para eliminar o excesso de solvente e promover a condensação de grupos Si-OH residuais.

Os híbridos obtidos receberam as seguintes abreviações: APTS-PETA/AC e APTS-TI/AC.

## 3.4 Técnicas analíticas

# 3.4.1 Espectroscopia infravermelho

Os espectros de transmitância foram obtidos na região compreendida entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup>, utilizando-se um espectrômetro BOMEM Michelson MB Series, com número de varredura igual a 16 e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Esta análise foi realizada com o objetivo de acompanhar a reação de formação das unidades funcionais, bem como mudanças químicas dos híbridos obtidos.

As amostras foram preparadas segundo o procedimento experimental abaixo detalhado.

Para confirmar a reação de formação das unidades funcionais, após o término da reação uma alíquota foi retirada do sistema e suportada entre janelas de KBr. Tais janelas foram previamente polidas, secas e mantidas em dessecador sob vácuo. Para os híbridos APTS-TI/AC foi retirada uma alíquota do sistema, no final da reação de modificação, que foi também suportada entre janelas de KBr, previamente polidas e secas.

Para os filmes híbridos APTS-PETA/AC, as amostras foram preparadas em pastilhas de KBr (1 mg de pó do híbrido em 100 mg de KBr).

# 3.4.2 Análise termogravimétrica (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica que permite avaliar o processo de perda ou ganho de massa em função da temperatura. Esta técnica possibilita avaliar: (i) as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante; (ii) acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição; (iii) a temperatura em que começam a se decompor. Os experimentos para se avaliar as variações de massa de um dado material em função da temperatura são realizados em uma termobalança, que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais. Essas condições experimentais podem ser diferentes atmosferas gasosas e massa de amostra, taxas de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperaturas específicas, etc. As curvas geradas fornecem informações sobre a estabilidade térmica, a composição e a estabilidade dos compostos intermediários e do produto final.

Neste trabalho, as análises dos filmes híbridos foram realizadas em uma faixa de temperatura de 25 °C e 1000 °C e taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob fluxo constante de argônio. Para este ensaio foram pesadas aproximadamente 15 mg da amostra. Foi utilizada uma termobalança TGA modelo 2950, da TA Instruments.

# 3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)

A microscopia eletrônica de varredura é geralmente utilizada para análise de topografia da amostra. A imagem é formada ponto a ponto, através da varredura da superfície da amostra pelo feixe de elétrons incidente. Os principais atributos desta técnica são: (i) obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução; (ii) fácil interpretação das imagens; (iii) aquisição de sinal digital, possibilitando processamento de sinais e manipulação e processamento de imagens e (iv) com o auxílio de acessórios, existe possibilidade de microanálise de elementos.

Foram analisadas as morfologias dos filmes híbridos APTS-PETA/AC e APTS-TI/AC utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo modelo Jeol JSM – 6340F, operando a 3 kV. As amostras foram inicialmente fraturadas em nitrogênio líquido, fixas em um porta-amostra com o auxílio de fita adesiva de carbono dupla face (material condutor). Os filmes foram recobertos com uma fina camada de carbono, seguida de uma fina camada de liga ouro-paládio, utilizando-se um metalizador modelo BAL-TEC MED 020.

Os filmes híbridos também foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura com fonte termiônica (SEM) modelo Jeol JSM – 6360 LV operando a 20 kV, equipado com um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) da Noran System Six.

#### 3.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão permite obter informação sobre a morfologia interna, bem como a composição elementar no interior de uma amostra, com alta resolução.

Neste tipo de microscópio as informações são obtidas passando-se um feixe de elétrons de alta energia através da amostra, onde estes elétrons interagem com os átomos presentes através de forças eletrostáticas. Alguns destes elétrons são espalhados elasticamente, outros inelasticamente, perdendo energias que são características dos elementos que constituem a amostra. Todos os eventos de espalhamento que ocorrem entre elétrons do feixe e a amostra contribuem para a informação de imagens.

A morfologia dos filmes híbridos APTS-PETA/AC e APTS-TI/AC foi avaliada utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão modelo Zeiss CEM 902, que opera a uma voltagem de 80 kV. Uma câmera Proscan Slow Scan controlada pelo software Analysis 3.0 foi usada para aquisição das imagens. Os filmes híbridos foram diretamente examinados com seções que variaram de 40 a 60 nm de espessura, obtidas por ultramicrotomia.

#### 3.4.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises de DSC permitem verificar o comportamento térmico de um dado material com relação a processos em que há mudanças físicas ou químicas envolvendo trocas de calor. Esta análise permite observar a temperatura de transição vítrea, entalpias de fusão e de cristalização, bem como entalpias envolvidas em processos químicos.

Neste trabalho, as curvas de DSC foram obtidas a partir de amostras secas, aproximadamente 15 mg, com o seguinte programa de análise: (a) aquecimento rápido de 30 °C a 280 °C, com isoterma de 5 minutos na temperatura final; (b) resfriamento até –50 °C a 20 °C/min, com isoterma de 15 minutos e (c) aquecimento até 280 °C a 20 °C/min. O equipamento utilizado foi um DSC de fluxo de calor modelo 2910 da TA Instruments, operando sob atmosfera de argônio.

# 3.4.6 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) é uma técnica muito utilizada para caracterização de polímeros através da detecção de processos de relaxação, tanto macroscópico quanto molecular, uma vez que apresenta sensibilidade muito superior quando comparada às técnicas convencionais de análise térmica, como por exemplo, DSC e TG.

Essa técnica fornece informações a respeito do módulo de armazenamento (E'), do módulo de perda (E'') e do fator de perda ( $\tan \delta = E'/E''$ ) de um material quando sujeito a uma solicitação dinâmica. A partir dessas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento; obter dados acerca do grau de vulcanização (cura) e do efeito de modificadores, tenacificadores, cargas e outros aditivos, bem como avaliar a miscibilidade de blendas poliméricas.<sup>61</sup>

Neste trabalho, as análises de DMA foram feitas em um equipamento DMTA V Rheometric Scientific, operando a uma freqüência fixa de 1 Hz e velocidade de aquecimento de 5 °C/min. A temperatura foi variada de –50 °C a 280 °C para a maioria dos casos 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.

# 3.4.7 Ângulo de contato

O ângulo de contato ( $\theta_c$ ) é uma medida físico-química originada do equilíbrio de forças que atuam na linha de contato entre o líquido e o sólido (Figura 14).



Figura 14. Equilíbrio de forças que provoca o ângulo de contato.

As tensões nas interfaces sólido-gás ( $\gamma_{sg}$ ), sólido-líquido ( $\gamma_{sl}$ ) e líquido-gás ( $\gamma_{lg}$ ) são essencialmente as energias de superfície por unidade de área, necessárias para se formar a interface. As componentes horizontais dessas forças em equilíbrio estão relacionadas entre si segundo a equação:<sup>62</sup>

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{1g} \cos \theta_c \quad (1)$$

O trabalho de adesão do líquido ao sólido (w<sub>ad</sub>) por unidade de área de contato é dado por:

$$w_{ad} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl} \quad (2)$$

As medidas de ângulo de contato foram obtidas utilizando-se um microscópio óptico modelo Zeiss Photo-Mikroskop III e uma câmera filmadora Modelo SONY/CCD-IRIS, acoplada ao microscópio. Foi utilizada água deionizada para a obtenção da gota, cujo volume foi de 10 µL. Foram avaliados os filmes de AC puro e após modificação com as unidades funcionais APTS-PETA e APTS-TI. Todos os valores reportados constituíram uma média de dez medidas, obtidas em diferentes pontos da superfície dos filmes.

#### 3.4.8 Estabilidade dimensional

Este ensaio foi baseado no método descrito por Nie e Narayan<sup>63</sup>. As amostras foram imersas em água e mantidas por 30 horas à temperatura ambiente. O ensaio foi feito em triplicata. Após a exposição à água, os filmes foram secos à temperatura ambiente durante 1 dia para remoção de água superficial e, em seguida, as suas dimensões (comprimento e largura) foram medidas com auxílio de um paquímetro, com precisão de 10<sup>-2</sup> mm. A variação da área do filme foi tomada como parâmetro para avaliar a estabilidade dimensional.

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

# 4.1 Caracterização química do acetato de celulose: determinação do grau de substituição

O grau de substituição<sup>51</sup> (DS) do acetato de celulose foi calculado utilizando as seguintes expressões:

$$\% acetila = \frac{[(V_a - V_b)M_{base} - (V_c - V_d)M_{ácido}]4,3}{m_{amostra}} \quad (3) \qquad e \qquad DS = \frac{[3,86\ (\% acetila)]}{(102,4 - \% acetila)} \quad (4)$$

onde: V<sub>a</sub> é o volume (em mililitros) de NaOH adicionado à amostra; V<sub>b</sub> é o volume de NaOH adicionado ao branco; M<sub>base</sub> é a molaridade da solução de NaOH; V<sub>c</sub> é o volume de HCI adicionado à amostra; V<sub>d</sub> é o volume de HCI adicionado ao branco; M<sub>ácido</sub> é a molaridade da solução de HCI e M<sub>amostra</sub> é a massa em gramas da amostra;

O valor 4,3 corresponde à massa atômica do acetato (43 g/mol) multiplicada por fatores de transformação das unidades na equação. Na Tabela 3 estão apresentados os valores obtidos para as titulações.

Tabela 3. Determinação do grau de substituição do acetato de celulose.

Amostra	V <sub>a</sub> /mL	V <sub>b</sub> /mL	V <sub>c</sub> /mL	V <sub>d</sub> /mL	M <sub>base</sub> /M	M <sub>ácido</sub> /M	M <sub>amostra</sub> /g
А	21,1	21,1	11,7	20,7	0,4857	0,4957	0,50
В	20,9	21,1	11,7	20,7	0,4857	0,4957	0,50
С	21,1	21,2	11,7	20,7	0,4857	0,4957	0,50

De acordo com as equações (3) e (4), a porcentagem média de grupos acetila encontrada foi  $38,5 \pm 0,9$  e o grau de substituição do acetato de celulose foi de  $2,3 \pm 0,1$ . Os resultados se mostram próximos àqueles apresentados no catálogo da Aldrich: 39,8 % de grupos acetila e grau de substituição médio igual a 2,5.

O valor de DS corresponde a um valor médio de grupos acetila encontrados por unidade monomérica de AC. Portanto, DS = 2,5 corresponde a unidades monoméricas contendo quantidade equivalente a 2 e 3 grupos acetila.

## 4.2 Síntese das unidades funcionais e dos filmes híbridos

## 4.2.1 Síntese das unidades funcionais

A unidade funcional gerada pela reação entre o aminopropiltrietoxissilano (APTS) e o pentaeritritoltriacrilato (PETA) foi preparada por reação de adição conjugada ao composto carbonilado  $\alpha$ , $\beta$  insaturado, conhecida por reação de Michael. O esquema de reação sugerido entre o APTS e o PETA está apresentado na Figura 15.



Figura 15. Reação sugerida entre PETA e APTS.

A reação de formação desta unidade foi controlada por FTIR. Após um tempo estimado de 3 horas de reação, uma alíquota foi retirada do sistema e suportada entre janelas de KBr e analisadas. Na Figura 16 encontram-se os espectros de FTIR do APTS, do PETA e do produto de reação entre eles.



Figura 16. Espectros FTIR do APTS, PETA e da unidade funcional APTS-PETA.

No espectro do PETA, o estiramento do grupo carbonílico (vC=O) encontra-se em freqüência menor, 1732 cm<sup>-1</sup>, quando comparado ao vC=O de um éster, que ocorre em 1750 cm<sup>-1</sup>. Este fato ocorre devido ao efeito de conjugação do grupo carbonílico com grupos vinila na molécula<sup>64</sup>. O estiramento de ligações vinílicas (vC=C) está associado a uma absorção de intensidade média em aproximadamente 1627 cm<sup>-1</sup>. A banda localizada na região de 1062 a 1184 cm<sup>-1</sup> corresponde à vibração de estiramento C-O-C. Ainda no espectro do PETA, o estiramento do grupo hidroxila ocorre na região de 3400 a 3600 cm<sup>-1</sup>, sugerindo diferentes graus de associação do grupo C-OH.<sup>64</sup>

No espectro do APTS é possível evidenciar duas absorções na região de 3300-3382 cm<sup>-1</sup> que são atribuídas ao estiramento (vN-H) de amina primária. A banda de maior intensidade (3382 cm<sup>-1</sup>) corresponde ao estiramento assimétrico enquanto a de menor (3304 cm<sup>-1</sup>) é resultado do estiramento simétrico. A absorção de baixa intensidade em aproximadamente 1600 cm<sup>-1</sup> é atribuída à deformação da ligação N-H ( $\delta$ N-H). A absorção em aproximadamente 1390 cm<sup>-1</sup> com intensidade fraca é atribuída à deformação da ligação C-N ( $\delta$ C-N). As absorções na região de 2790 a 3056 cm<sup>-1</sup> são atribuídas aos estiramentos da ligação C-H de grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>. O vSi-C ocorre em aproximadamente 794 cm<sup>-1</sup>, enquanto que em 1166 cm<sup>-1</sup> a absorção é atribuída à deformação C-H do segmento propil ligado ao silício.<sup>65</sup> As bandas de absorção características de estiramentos dos grupos Si-O-Si e Si-O-C são observadas em 1104 cm<sup>-1</sup> e 1080 cm<sup>-1</sup>. A banda em aproximadamente 960 cm<sup>-1</sup> corresponde à deformação da ligação Si-OH.<sup>65</sup> O APTS é um organossilano reativo e sensível a pequenas quantidades de água que podem estar presentes no solvente ou ser absorvida do ar pelo próprio composto.

Após a reação de formação da unidade funcional APTS-PETA é esperado que a intensidade relativa da banda correspondente ao estiramento da ligação C=C diminua, assim como as bandas características da amina primária. Após o tempo estimado, 3 horas, estes variações espectrais foram observadas no espectro correspondente ao produto da reação entre o APTS e o PETA (Figura 16), além das outras absorções características de cada um dos componentes que a originaram.

As principais bandas de absorção da unidade funcional APTS-PETA estão indicadas na Tabela 4.

ν/cm <sup>-1</sup>	Atribuições <sup>66</sup>	
3382	$\nu_{as}(N-H)$	
3304	v <sub>s</sub> (N-H)	
2974	ν(C-H)	
1750	v(C=O)	
1600	δ(N-H)	
1390	ν(C-N)	
1170	v(C-O-C)	
1166	δ(C-H)(Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> )	
1104	v <sub>as</sub> (Si-O-Si)	
1080	v <sub>as</sub> (Si-O-C)	
960	δ(SOH)	
793	v(SI-C)	

**Tabela 4.** Atribuições das principais bandas de absorção da unidade funcional APTS-PETA.

A unidade funcional aminopropiltrietoxissilano-tris-isocianurato (APTS-TI) foi preparada por reação de adição simples do grupo NH<sub>2</sub> do silano ao carbono do grupo isocianato. O esquema proposto para esta reação está apresentado na Figura 17.

A reação entre o TI e APTS foi monitorada por FTIR nos tempos de 6 e 8 horas. Os espectros são mostrados na Figura 18.



Figura 17. Reação sugerida entre TI e APTS.



**Figura 18.** Espectros FTIR do TI, APTS e do produto de reação entre eles, após 6 e 8h de reação.

No espectro do tris-isocianurato (TI), a forte absorção em 2268 cm<sup>-1</sup> é referente ao estiramento do grupo isocianato (vN=C=O). Este grupo contém átomo de carbono *sp* hibridizado e, essa classe de composto apresenta uma banda de absorção intensa nessa região.<sup>64</sup> O estiramento do grupo carbonílico (vC=O) ocorre em aproximadamente 1690 cm<sup>-1</sup>. A banda localizada na região de 2800 a 3000 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento das ligações CH<sub>2</sub>. A reação de formação dessa unidade também foi monitorada por FTIR nos tempos de 6 e 8 horas. Foi observado no espectro do produto APTS-TI que a intensidade relativa do pico de absorção do grupo isocianato decresce de forma acentuada após 6 horas de reação, mantendo-se praticamente constante após 8 horas (Figura 18).

O produto obtido (APTS-TI) apresenta o grupamento HN-CO-NH (uréia) em sua estrutura, com absorções em 1580 e 1630 cm<sup>-1</sup> relacionadas aos modos vibracionais da ligação N-H deste grupamento. O estiramento do grupo carbonílico desse grupamento (uréia) ocorre em 1680 cm<sup>-1</sup>. A banda intensa em 3330 cm<sup>-1</sup> está relacionada ao vN-H, que é absorção característica em compostos que contém o grupamento uréia.65

As análises dos espectros de infravermelho portanto permitiram acompanhar as reações de formação das unidades funcionais APTS-PETA e APTS-TI.

# 4.2.2 Síntese dos filmes híbridos

Na Tabela 5 encontram-se as abreviaturas e as respectivas composições de todos os filmes híbridos estudados nesse trabalho.

Abreviatura do híbrido	Unidade funcional (% em massa)	Acetato de celulose (% em massa)
10APTS-PETA/AC	10	90
20APTS-PETA/AC	20	80
30APTS-PETA/AC	30	70
10APTS-TI/AC	10	90
20APTS-TI/AC	20	80
30APTS-TI/AC	30	70

Tabela 5. Abreviatura e composição de todos os filmes híbridos preparados.

A obtenção dos híbridos envolve uma série de processos químicos e físicos complexos e interrelacionados que influenciam nas propriedades finais dos materiais obtidos. Neste sentido, é importante estabelecer uma metodologia adequada para a obtenção do híbrido. A eficiência do processo de inserção das unidades funcionais às cadeias de AC pode ser controlada pela estequiometria dos componentes reativos, neste caso, pela relação entre os grupos hidroxila provenientes das cadeias de AC e de grupos silanóis provenientes das unidades funcionais. Por outro lado, a síntese das unidades funcionais é muito sensível a qualquer traço de água presente no solvente ou quimisorvida pela solução. Em presença de água, as reações de condensação podem ocorrer no início do processo, o que não é desejável. Para evitar que essas reações se antecipem ou que sejam minimizadas, é importante controlar a atmosfera do meio reacional na etapa de síntese dos híbridos. Por esta razão, neste trabalho foi utilizada atmosfera de argônio na reação de obtenção dos híbridos.

No processo sol-gel, a solução reacional contendo o híbrido de AC-unidade funcional, inicialmente líquida (sol), tem sua viscosidade aumentada à medida que as reações de condensação ocorrem, formando um gel constituído por uma rede do híbrido orgânico-inorgânico intumescido pelo solvente. Nesta fase, a policondensação continua a ocorrer, e é responsável pelo aumento da conectividade da rede e pela sinerese do gel, ou seja, encolhimento e expulsão do solvente.

A modificação do acetato de celulose ocorreu em duas etapas:

A primeira envolveu a inserção das unidades APTS-PETA ou APTS-TI, ao acetato de celulose através da reação de condensação dos grupos hidroxila presentes nas cadeias do AC com grupos etóxidos provenientes das unidades funcionais, sob atmosfera inerte. Nesta reação de modificação do AC empregou-se o catalisador dibutildilaurato de estanho, que catalisa reações de condensação de alcoxissilanos ou silanóis (Si-OH). O mecanismo de ação do estanho é pouco conhecido. Entretanto, alguns modelos sugerem que o complexo sofre uma hidrólise parcial, formando dibutilhidroxilaurato de estanho, como ilustra a equação a seguir.<sup>67</sup>

```
(C_4H_9)_2 \longrightarrow Sn \longrightarrow (OCOC_{11}H_{23})_2 + H_2O
```

```
(C_4H_9)_2 Sn (OCOC_{11}H_{23})OH + C_{11}H_{23}COOH
```

O dibutildilaurato de estanho é considerado a espécie que efetivamente atua como o catalisador deste tipo de reação. Tem sido proposto que a etapa inicial deste processo catalítico envolve o ataque nucleofílico de um grupo SiOH ao estanho, formando um intermediário que contém a ligação Sn-O-Si. Desta forma, o átomo de silício torna-se mais susceptível ao ataque nucleofílico de outro grupo SiOH, promovendo a condensação. Nesta etapa ocorre a liberação de H<sub>2</sub>O, que pode participar de uma nova etapa de hidrólise. Sendo assim, pode-se dizer que o catalisador favorece a etapa de hidrólise, bem como a de condensação.

Nesta primeira etapa é importante considerar a mobilidade relativa de grupos silanóis "livres", ou seja, grupos silanóis das unidades funcionais não associados às cadeias de AC e grupos silanóis das unidades funcionais enxertadas nas cadeias de AC. Assim, é esperado que a diferença de mobilidade relativa desses grupos na fase sol, ou na fase gel, possa levar à formação de microambientes com diferentes densidades de reticulação no material híbrido formado.

Na segunda etapa da modificação do acetato de celulose, a solução polimérica contendo o AC modificado com a unidade funcional foi transferida para ambiente úmido, para que fosse promovida a hidrólise e condensação de grupos reativos Si-OEt residuais. Nestas condições, é razoável admitir que além da condensação destes com grupos hidroxila do AC, também possa ocorrer a autocondensação destas unidades, gerando oligômeros ou mesmo *nanoclusters* de organossilanos. Neste caso, tais oligômeros e *nanoclusters* podem atuar como modificadores do acetato de celulose, gerando novos sítios de reticulação no híbrido. A Figura 19 ilustra uma proposta para a reação de modificação do AC com a unidade funcional APTS-PETA ou APTS-TI.



Figura 19. Esquema proposto para a reação de modificação do acetato de celulose com a unidade funcional.

A Tabela 6 apresenta as principais características visuais dos filmes produzidos, que tiveram espessura média de 0,5 mm. Todos os filmes apresentaram-se transparentes, com exceção do híbrido com 20 % de modificador APTS-TI, e sem fraturas visíveis, independentes do conteúdo adicionado da unidade funcional. A transparência desses filmes pode ser um indicativo inicial da não ocorrência de separação de fases. Além disso, os filmes apresentaram-se insolúveis em THF, o que é uma forte evidência da reticulação dos híbridos obtidos. As fotografias de todos os híbridos obtidos estão apresentadas na Figura 20. Com relação à cor, foi observado que os filmes adquiriram coloração amarelada à medida que a concentração da unidade funcional foi aumentada, o que pode ser atribuído à oxidação parcial de grupos amínicos presentes no híbrido.

Híbridos	Opacidade/Cor		
AC	Transparente/Incolor		
10APTS-PETA/AC	Transparente/Amarelado		
20APTS-PETA/AC	Transparente/Amarelado		
30APTS-PETA/AC	Transparente/Amarelado		
10APTS-TI/AC	Transparente/Amarelado		
20APTS-TI/AC	Opaco/Amarelado		
30APTS-TI/AC	Transparente/Amarelado		

 Tabela 6. Principais características visuais dos híbridos APTS-PETA/AC e APTS-TI/AC.



Filme de acetato de celulose



**10APTS-PETA/AC** 



10APTS-TI/AC



20APTS-PETA/AC



20APTS-TI/AC



**Figura 20.** Fotografias dos filmes híbridos APTS-PETA/AC e APTS-TI/AC. *Barra de escala: 1 cm.* 

Os espectros na região do infravermelho do acetato de celulose puro e dos híbridos são apresentados na Figura 21.



(a)



(b)

**Figura 21.** Espectros de FTIR do AC puro e dos híbridos: (a) APTS-PETA/AC e (b) APTS-TI/AC.

Para o acetato de celulose, as bandas mais representativas são atribuídas ao grupo acetila da cadeia polimérica: em 1759 cm<sup>-1</sup> (do vC=O) e uma absorção de intensidade média em 1273 cm<sup>-1</sup> (relacionada à  $\delta$ C-H do grupo éster metila). A banda presente em 3495 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento da ligação O-H.<sup>64</sup>

Em relação à banda de absorção da hidroxila (vOH) do acetato de celulose, nos espectros dos híbridos APTS-PETA/AC, não foram observadas variações significativas nas absorções, provavelmente devido à presença de água residual nos filmes, como também de silanóis residuais nos domínios da unidade funcional. Além disso, deve-se considerar ainda a presença de traços de água na janela de KBr. Deste modo, esta região espectral não é confiável para esta análise.

Com relação aos híbridos APTS-TI/AC foi observado um pequeno deslocamento e alargamento do pico de absorção do grupo hidroxila para freqüência menor, sugerindo a ocorrência de interações que enfraquecem as ligações OH. Também foi observada a absorção característica do grupamento uréia na região de 1650-1700 cm<sup>-1</sup> em todos os híbridos APTS-TI/AC.

A técnica de FTIR não se mostrou adequada para acompanhar a reação de modificação do acetato de celulose com as unidades funcionais, devido à complexidade do sistema.

#### 4.3 Termogravimetria

As análises de TGA permitiram avaliar a estabilidade térmica dos filmes híbridos e o processo de perda de massa destes com o aumento da temperatura, conforme apresentado nos termogramas das Figura 22 e 23.

44



**Figura 22.** Termogramas do AC puro e do AC modificado com a unidade funcional APTS-PETA.



Figura 23. Termogramas do AC puro e do AC modificado com a unidade funcional APTS-TI.

A curva correspondente ao AC puro indica três estágios de perda de massa. O primeiro, entre 32 °C e 180 °C, está associado à evaporação de voláteis ou água residual absorvida. O segundo, entre 180 °C a 300 °C (com perda de 7% de massa), está associado à perda de grupos acetila presentes na estrutura do AC e o terceiro estágio, a partir de 300 °C, correspondente à cisão da cadeia polimérica. Esses três estágios de degradação correspondem ao que foi proposto por Chatterjee<sup>68</sup>. O autor

investigou a degradação térmica de materiais celulósicos e representou os estágios como descrito a seguir.

 $\begin{array}{ll} \mbox{Primeiro estágio:} & A \rightarrow B_1 \mbox{ produtos voláteis ou remoção de água residual absorvida.} \\ \mbox{Segundo estágio:} & B_1 \rightarrow B_2 + L. \\ & B_2 \rightarrow B_3 + L \mbox{ degradação térmica} \\ & B_n \rightarrow B_n + 1 + L \\ & \Sigma B_n \rightarrow \Sigma B_n + 1 + L. \\ \mbox{Terceiro estágio:} & \Sigma B_n \rightarrow \mbox{ carbonização (cinzas)} \end{array}$ 

onde A representa as moléculas originais do acetato de celulose, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>,... B<sub>n</sub> são moléculas fragmentadas e L representa os produtos voláteis.

Hanna e colaboradores também relatam a existência de três etapas de degradação para o acetato de celulose puro como proposto por Chatterjee<sup>68</sup>. A primeira, entre 25 °C e 330 °C, com pequena perda de massa, correspondente à evaporação de voláteis e/ou evaporação de água residual absorvida. A segunda etapa, entre 330 °C e 500 °C, está relacionada à degradação térmica das cadeias de AC. A terceira etapa, que se inicia em 500 °C, corresponde à carbonização dos produtos em cinza<sup>69</sup>.

Os filmes híbridos com a unidade funcional APTS-PETA, conforme termogramas apresentados na Figura 22, apresentaram estabilidade térmica comparável ao acetato de celulose, sendo que o mesmo perfil de degradação foi verificado até aproximadamente 380 °C em dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio o qual ocorreu entre 175 °C a 295 °C, está associado à condensação de silanóis residuais, com a correspondente volatilização de água, além da condensação de grupos acetóxi provenientes da cadeia de AC; o segundo, entre 295 °C e 370 °C, correspondente à degradação da cadeia polimérica. Em todos os filmes híbridos foi observada a formação de quantidade considerável de resíduos, provavelmente constituídos de carbono e oxicarbetos de silício (SiCxOy)<sup>70</sup>. Esta quantidade foi maior

quanto maior o teor da unidade funcional no material híbrido, devido ao aumento da contribuição da fase inorgânica proveniente do APTS.

Um comportamento similar foi observado para os filmes híbridos com a unidade funcional APTS-TI, conforme termogramas apresentados na Figura 23. Acima de aproximadamente 400 °C, na etapa de mineralização do AC, houve uma influência marcante da degradação do núcleo tris-isocianurato. Novamente, em todas as composições foi possível observar que a quantidade de resíduo formado é diretamente proporcional à quantidade da unidade funcional enxertada.

Na Tabela 7 é apresentada a porcentagem de resíduo a 900 °C de todos os híbridos, APTS-PETA/AC e APTS-TI/AC.

Híbridos	Resíduo/%
AC	0
10APTS-PETA/AC	13,5
20APTS-PETA/AC	17,7
30APTS-PETA/AC	23,4
10APTS-TI/AC	4,2
20APTS-TI/AC	20,6
30APTS-TI/AC	25,3

Tabela 7. Porcentagem de resíduos dos filmes híbridos obtidos à 900 °C por termogravimetria.

Shojaie e colaboradores<sup>53</sup> obtiveram perfis semelhantes para as curvas de TGA de materiais híbridos orgânicos/inorgânicos baseados em acetato de celulose e tetraetoxissilano. Os experimentos foram realizados a fim de determinar o conteúdo inorgânico nos materiais híbridos. Os autores observaram que a presença do reticulante afeta o perfil de perda de massa, restringindo a mobilidade molecular dos híbridos gerando uma quantidade considerável de resíduos.

# 4.4 Microscopia eletrônica de varredura (FESEM).

As micrografias eletrônicas de varredura do acetato puro e de todos os filmes híbridos foram obtidas usando um microscópio com fonte de emissão de campo operando à baixa voltagem de aceleração, 3 kV. A operação do microscópio em baixa voltagem é mais apropriada para analisar materiais poliméricos, tendo em vista a sua baixa condutividade elétrica, como também a sensibilidade desses materiais ao feixe eletrônico, o que é o caso dos híbridos estudados neste trabalho.

As micrografias das superfícies das fraturas criogênicas do acetato de celulose puro e dos híbridos APTS-PETA/AC estão apresentadas na Figura 24.



**Figura 24.** Micrografias eletrônicas de varredura do acetato de celulose puro (a) e dos filmes híbridos: (b) 10APTS-PETA/AC, (c) 20APTS-PETA/AC e (d) 30APTS-PETA/AC. *Barra de escala: 10 \mum.* 

A micrografia apresentada na Figura 24 (a) revela a morfologia da superfície de fratura do filme de acetato de celulose puro preparado por *casting*. A morfologia observada é relativamente rugosa, apresentando relevos originados durante a fratura do filme.

A morfologia da superfície de fratura dos híbridos 10APTS-PETA/AC, 20APTS-PETA e 30APTS-PETA/AC apresentadas na Figura 24 (b), (c) e (d) não revelam característica de separação de microfases com a adição da unidade funcional. Esta observação é consistente com o fato dos filmes desses híbridos serem transparentes, o que também é um indicativo da uniformidade macroscópica desses filmes. Por outro lado, a superfície de fratura dos filmes híbridos se torna mais densa e lisa com o aumento do conteúdo de unidade funcional. Isto é uma evidência do efeito da modificação no comportamento de fratura da matriz de acetato de celulose.

A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) permitiu investigar a distribuição de silício nos filmes híbridos com a unidade funcional APTS-PETA. As micrografias eletrônicas de varredura (SEM) e as imagens de mapeamento de silício do híbrido 10APTS-PETA/AC estão apresentadas na Figura 25. Foi observada uma distribuição uniforme de silício na área analisada, tanto na superfície livre como na superfície de fratura de todos os híbridos obtidos com essa unidade. Com relação aos espectros de energia dispersiva de raios X dos híbridos 10APTS-PETA/AC, 20APTS-PETA/AC e 30APTS-PETA/AC, apresentados na Figura 26, foi observado um aumento da intensidade do pico de silício com o aumento no conteúdo de unidade funcional.



**Figura 25.** Microscopias eletrônicas de varredura do híbrido 10APTS-PETA/AC: (a) superfície de fratura, (c) superfície livre, (b) e (d) imagens de mapeamento de Si na superfície livre e na superfície de fratura, respectivamente.



**Figura 26.** Espectros de energia dispersiva de raios X dos híbridos: (a) 10APTS-PETA/AC, (b) 20APTS-PETA/AC e (c) 30APTS-PETA/AC.

Na Tabela 8 estão apresentados os valores experimentais de concentração atômica de silício, obtidos por EDS, da superfície livre e de fratura dos híbridos com a unidade APTS-PETA. Nesta tabela também estão listados os valores de concentração atômica de Si calculados a partir da concentração em massa da unidade funcional em cada híbrido.

Híbrido	Concentração atômica (%) experimental de Si na superfície livre do híbrido	Concentração atômica (%) experimental de Si na superfície de fratura do híbrido	Concentração atômica (%) calculada de Si
10APTS-PETA/AC	1,82	0,93	0,90
20APTS-PETA/AC	2,11	1,52	1,89
30APTS-PETA/AC	3,04	1,92	2,67

**Tabela 8.** Concentrações atômicas de silício na superfície livre e de fratura dos filmes híbridos APTS-PETA/AC, obtidas por EDS, e calculadas.

Os valores médios da concentração atômica de Si obtidos por EDS são comparáveis aos valores calculados em cada composição estudada, como pode ser observado na Tabela 8. Neste tipo de análise deve-se considerar que a composição do elemento de interesse depende da área da amostra selecionada para análise. É portanto esperado que flutuações de composição em função da área escolhida para a análise resultem em variações nos valores obtidos.

O maior valor experimental da concentração de silício na superfície livre do híbrido pode ser atribuído ao efeito de tensão superficial. Os aminossilanos apresentam valores de tensão superficial na faixa de 33,7 – 35,7 mN/m e, portanto, menor que o valor descrito na literatura para a tensão superficial do acetato de celulose, que é de 45,9 mN/m.<sup>71</sup> Assim, a menor tensão superficial esperada para a unidade funcional pode explicar a sua concentração na superfície do híbrido.

As micrografias dos filmes híbridos obtidos a partir da unidade funcional APTS-TI estão apresentadas na Figura 27. As morfologias apresentadas por esses filmes são semelhantes às dos filmes híbridos APTS-PETA/AC apresentados na Figura 24. O híbrido 20APTS-TI/AC, Figura 27(b), é uma exceção. Na micrografia desse híbrido aparecem microporos característicos de separação de fases.

A presença de Si também foi confirmada pela técnica de EDS nos filmes híbridos com a unidade funcional APTS-TI. As micrografias eletrônicas de varredura e as imagens de mapeamento de silício estão apresentadas na Figura 28. O comportamento foi semelhante ao mapeamento do Si nos híbridos com a unidade funcional APTS-PETA, ou seja, a distribuição uniforme do elemento tanto na superfície livre como na superfície de fratura do material.



**Figura 27.** Micrografias eletrônicas de varredura dos filmes híbridos: (a) 10APTS-TI/AC, (b) 20 APTS-TI/AC e (c) 30APTS-TI/AC. *Barra de escala: 2µm.* 



**Figura 28.** Microscopias eletrônicas de varredura do híbrido 10APTS-TI/AC: (a) superfície de fratura, (c) superfície livre, (b) e (d) mapeamento de Si da superfície livre e de fratura, respectivamente.

Com relação aos espectros de energia dispersiva de raios X dos híbridos 10APTS-TI/AC, 20APTS-TI/AC e 30APTS-TI/AC, apresentados na Figura 29, foi também observado um aumento da intensidade do pico de silício com o aumento do conteúdo de unidade funcional no híbrido.

A maior densidade de pontos nas imagens de mapeamento de Si do híbrido 10APTS-TI/AC é justificada pelo maior tempo de contagem do sinal.



**Figura 29.** Espectros de energia dispersiva de raios X dos híbridos: (a) 10APTS-TI/AC, (b) 20 APTS-TI/AC e (c) 30APTS-TI/AC.

Na Tabela 9 estão apresentados os valores experimentais de concentração atômica de silício, obtidos por EDS, da superfície livre e de fratura dos híbridos com a unidade APTS-TI. Foram observadas as mesmas tendências que as obtidas para os híbridos com a unidade funcional APTS-PETA. Os resultados obtidos indicam que a concentração experimental de Si na superfície de fratura é menor que a concentração média calculada. Entretanto, em relação à superfície livre do híbrido, observa-se o acúmulo deste elemento devido a menor tensão superficial do polissiloxano.

**Tabela 9.** Concentração atômica de silício na superfície de fratura dos filmes híbridos APTS-TI/AC, obtida por EDS.

Híbrido	Concentração atômica (%) experimental de Si na superfície livre do híbrido	Concentração atômica (%) experimental de Si na superfície de fratura do híbrido	Concentração atômica média (%) calculada de Si
10 APTS-TI/AC	1,01	0,52	0,88
20 APTS-TI/AC	1,84	1,19	1,73
30 APTS-TIAC	5,56	2,01	2,56

# 4.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão permite investigar a morfologia e a composição elementar no interior da amostra, com alta resolução. Embora nas análises por microscopia eletrônica de varredura não tenha sido observada a presença de domínios de separação de fases na superfície de fratura dos híbridos, não se pode afirmar que a distribuição dos diferentes componentes nos híbridos obtidos seja uniforme em outra escala. Assim, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi empregada para melhor avaliar a morfologia dos híbridos, como também a distribuição da unidade funcional na matriz de acetato de celulose.

As micrografias apresentadas nas Figura 30 e 31 são imagens de campo claro de filmes finos de todos os híbridos estudados. Esses filmes finos foram obtidos por ultramicrotomia, apresentando espessuras que variaram de 40 nm a 60 nm. A parte clara nas imagens corresponde a matriz de acetato de celulose e a parte escura, aos domínios contendo as duas unidades funcionais.

Nas imagens de campo claro dos híbridos APTS-PETA/AC e APTS-TI/AC, apresentadas nas Figura 30 e 31, nota-se a presença de nanodomínios dispersos mais densos que a matriz, com relativa polidispersão de tamanhos. Para melhor visualização, os gráficos referentes à distribuição de tamanho de domínios estão apresentados no lado direito de cada micrografia.


**Figura 30.** Microscopias eletrônicas de transmissão dos híbridos APTS-PETA/AC: (a) 10APTS-PETA/AC, (c) 20APTS-PETA/AC e (e) 30APTS-PETA/AC. Os gráficos (b), (d) e (f) mostram a distribuição de tamanhos de domínios da imagem correspondente.



**Figura 31.** Microscopias eletrônicas de transmissão dos híbridos APTS-TI/AC: (a) 10APTS-TI/AC, (c) 20APTS-TI/AC e (e) 30APTS-TI/AC. Os gráficos (b), (d) e (f) mostram a distribuição de tamanhos de domínios da imagem correspondente.

Na Tabela 10 estão listados os valores numéricos dos diâmetros médios dos nanodomínios. Estes valores foram obtidos de uma média de 1000 medidas para cada híbrido.

Tabela	10.	Valores	de	tamanho	de	diâmetros	médios	dos	nanodomínios	observados	por	TEM
para os	híbr	ridos.										

Híbrido	Diâmetro médio / nm
10APTS-PETA/AC	45 ± 24
20APTS-PETA/AC	101 ± 67
30APTS-PETA/AC	$119\pm59$
10APTS-TI/AC	37 ± 18
20APTS-TI/AC	$54 \pm 24$
30APTS-TI/AC	$95\pm 63$

A variação do diâmetro médio dos nanodominios de polissiloxano seguiu a mesma tendência para os dois híbridos obtidos. O aumento observado está relacionado com a maior possibilidade de reações de condensação entre as unidades funcionais com o aumento da sua concentração no híbrido, gerando oligômeros de siloxano que podem evoluir a *nanoclusters* de polissiloxanos do tipo silsesquioxanos.

## 4.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas com o propósito de verificar as transições térmicas do AC após sua modificação com as unidades funcionais APTS-PETA e APTS-TI. As Figura 32 e 33 exibem as curvas de DSC do acetato de celulose puro e dos híbridos. As temperaturas das principais transições térmicas observadas para esses materiais encontram-se na Tabela 11.



Figura 32. Curvas de DSC para o AC puro e os híbridos APTS-PETA/AC.



Figura 33. Curvas de DSC para o AC puro e os híbridos APTS-TI/AC.

Híbrido	T <sub>g</sub> /⁰C	T <sub>m</sub> /⁰C	∆L/ºC
AC	182	215	17
10APTS-PETA/AC	187	220	21
20APTS-PETA/AC	190	-	28
30APTS-PETA/AC	190	-	28
10APTS-TI/AC	186	-	28
20APTS-TI/AC	190	-	32
30APTS-TI/AC	193	-	33

**Tabela 11.** Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e largura da transição vítrea ( $\Delta L$ ) obtidas por DSC para o acetato de celulose puro e para os híbridos.

Para o acetato de celulose puro foi observado um pico endotérmico em 215 °C, que é devido à fusão da fração cristalina do AC, e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em 182 °C. A  $T_g$  observada neste trabalho corresponde a um valor um pouco maior do que os valores descritos na literatura para o acetato de celulose. <sup>72-74</sup> Esta variação pode ser atribuída ao modo de preparação do filme de AC, que neste trabalho envolveu a evaporação da solução polimérica (*casting*).

Gushikem e Campos<sup>72</sup> prepararam filmes de membranas compósitas de acetato de celulose com óxido de nióbio utilizando o método de *spread coating*. Os filmes foram obtidos após espalhar a solução polimérica sobre um suporte. O solvente utilizado foi uma mistura de ácido acético glacial e acetona. A partir dos resultados de DSC, a T<sub>g</sub> observada para o filme de acetato de celulose puro foi de 143 °C.

Nishio e colaboradores<sup>73</sup> estudaram a miscibilidade de blendas de acetato de celulose com polímeros vinílicos. Os filmes de blendas foram preparados por dissolução dos polímeros em dimetilformamida com posterior evaporação do solvente. Os autores utilizaram AC com diferentes graus de substituição. Os filmes de AC puro com DS inferiores a 2,0 apresentaram valores de T<sub>g</sub> relativamente altos ao redor de 200 °C. Os

filmes de AC puro com DS acima de 2,0 apresentaram valores de  $T_g$  em torno de 175 °C. Baseados nesses resultados de análise térmica, os autores verificaram que a miscibilidade das blendas pode ser correlacionada com o grau de substituição do acetato de celulose.

No trabalho de Hatakeyama e colaboradores<sup>74</sup>, as blendas de AC com policaprolactonas foram preparadas a partir da mistura dos polímeros fundidos. Nesse caso, a T<sub>g</sub> observada para o acetato de celulose foi de aproximadamente 147 °C.

No presente trabalho, a fusão do acetato de celulose não foi observada para quase todos os híbridos estudados. Neste caso, a presença da fase inorgânica pode restringir a mobilidade das cadeias de AC e assim inibir a cristalização do polímero. Com relação à temperatura de transição vítrea, observa-se um pequeno aumento da T<sub>g</sub> quando o conteúdo de unidade funcional é aumentado, tanto para os híbridos APTS-PETA/AC, como para os híbridos APTS-TI/AC. Este aumento da T<sub>g</sub> pode estar associado à modificação das cadeias de AC com a inserção de unidades funcionais. A inserção de unidades funcionais confere uma maior barreira energética para mudanças conformacionais das cadeias de AC, causando assim o aumento da T<sub>g</sub>.

Em relação à largura da transição vítrea ( $\Delta$ L), foi observado um aumento com a adição da unidade funcional ao acetato de celulose. Esta largura é definida como a distância entre o começo e o fim da transição vítrea, sendo geralmente associada à presença de microheterogeneidades nos materiais, causada por diferenças de densidade de interações entre os componentes ou pela presença de microambientes com diferentes composições. Portanto, o alargamento na transição vítrea é causado pelo maior número de relaxações associadas aos diferentes microambientes.

Existem pelo menos dois tipos possíveis de separação de fases que podem ocorrer nesses sistemas. As descrições desses dois tipos de separação de fases serão correlacionadas aos híbridos obtidos neste trabalho.

63

O primeiro tipo é a separação de fases sólido-líquido, que pode ocorrer durante a formação do híbrido. Na preparação dos híbridos realizada neste trabalho, a solução polimérica contendo a mistura da unidade funcional e o AC foi evaporada em um ambiente úmido. Além disso, houve formação de água durante as reações de hidrólise e condensação da unidade funcional. Como a água é um não solvente para o AC e para os produtos de condensação da unidade funcional, é possível considerar que a separação de fases sólido-líquido possa ocorrer durante a etapa de evaporação de solvente e formação dos filmes.

O segundo tipo de separação de fases que pode ocorrer está relacionado ao produto da reação de condensação do AC com a unidade funcional, ou ainda, ao produto da autocondensação dessas unidades. Uma segunda fase pode ser originada à medida que a condensação evolui, diminuindo a compatibilidade entre as fases e ocasionando a sua segregação.

## 4.7 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Esta técnica é útil para determinar a temperatura de transição vítrea por ser um método direto de medição. Permite ainda determinar transições secundárias que estão relacionadas a relaxações de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica. Essas temperaturas de transição podem ser definidas através de máximos nas curvas de fator de perda (tan $\delta$ ) como uma função da temperatura. Já o módulo de armazenamento (E') deve apresentar apenas a inflexão correspondente à temperatura de transição vítrea.

Os ensaios de DMA foram feitos para complementar os estudos morfológicos apresentados por TEM. Todos os filmes híbridos utilizados nesses ensaios foram previamente submetidos a tratamento térmico a 50°C, sob vácuo, por um período de 24 horas. Este procedimento foi realizado com o objetivo de evitar o efeito de plastificação

que eventualmente poderia ser proporcionado pela presença de água residual e/ou umidade.

A Figura 34 mostra as curvas de módulo de armazenamento e de tan $\delta$  para o filme de acetato de celulose puro.



**Figura 34.** Módulo de armazenamento (E') e fator de perda  $(\tan \delta)$  em função da temperatura para o acetato de celulose puro.

Avaliando-se a curva de tan $\delta$  da Figura 34, pôde-se observar que não há nenhuma transição secundária presente na faixa de temperatura estudada, apenas a presença de uma transição primária referente à transição vítrea. Acima da T<sub>g</sub>, em aproximadamente 170 °C, ocorre queda no módulo de armazenamento, seguida do rompimento do filme de AC. Um comportamento dinâmico-mecânico similar foi observado para o híbrido com 10 % da unidade funcional APTS-PETA, como mostrado nas curvas da Figura 35. Após atingir a transição vítrea, em torno de 175 °C, também foi observado o rompimento do filme.



**Figura 35.** Módulo de armazenamento (E') e fator de perda  $(\tan \delta)$  em função da temperatura para o híbrido 10APTS-PETA/AC.

Os híbridos obtidos com a unidade funcional APTS-PETA apresentam a matriz composta por acetato de celulose e a fase dispersa, constituída por nanodomínios de polissiloxanos, como mostrado nas micrografias de TEM ao lado das curvas dinâmicomecânicas correspondentes. Neste caso, nas curvas de tanδ dos híbridos 20 e 30 APTS-PETA/AC, Figura 36 e 37 foram observadas transições secundárias na faixa de temperatura de 0 a 130 °C, respectivamente, que podem estar associadas às relaxações desses nanodomínios de polissiloxanos. A alta funcionalidade das unidades funcionais utilizadas (9 grupos etóxidos por unidade) pode justificar a presença dessas relaxações em temperaturas distintas. A condensação destas unidades pode levar à formação de cadeias de polissiloxanos contendo segmentos com diferentes densidades de reticulação e, conseqüentemente, com diferentes mobilidades.



**Figura 36.** Módulo de armazenamento (E') e fator de perda  $(\tan \delta)$  em função da temperatura para o híbrido 20APTS-PETA/AC.



**Figura 37.** Módulo de armazenamento (E') e fator de perda  $(\tan \delta)$  em função da temperatura para o híbrido 30APTS-PETA/AC.

Ainda com relação às curvas tanδ, os híbridos 20 e 30APTS-PETA/AC apresentaram um pico máximo em 217 e 212 °C, respectivamente, e um ombro em 188 °C, conforme podem ser observados nas Figura 36 e 37. Esses picos são detectados em temperaturas mais altas que os correspondentes para o acetato de celulose puro (170 °C), e podem estar associados à fusão de cristalitos de diferentes tamanhos presentes na matriz. A inserção da unidade funcional à cadeia de AC desloca esses picos para temperaturas maiores, como também observado nas análises de DSC. Como comentado anteriormente, este comportamento pode estar relacionado ao movimento da cadeia polimérica restringido pela rede inorgânica. O ombro observado em aproximadamente 188 °C também sugere que a inserção de unidades funcionais às cadeias de AC é responsável pela formação de diferentes microambientes. Além disso, pode-se notar também que a intensidade do pico máximo em 212 °C para o híbrido 30 APTS-PETA/AC (Figura 37) diminui e alarga com o aumento da concentração da unidade funcional.

O módulo de armazenamento, em geral diminui, entretanto o módulo de armazenamento para o híbrido 30APTS-PETA/AC mostra uma região de estabilização acima de 220 °C, o que pode ser atribuído à reticulação das cadeias de AC.

Os híbridos APTS-TI/AC apresentaram comportamento dinâmico-mecânico similar aos híbridos APTS-PETA/AC. As curvas dinâmico-mecânicas estão apresentadas nas Figura 38, 39 e 40.



**Figura 38.** Módulo de armazenamento (E') e fator de perda  $(tan\delta)$  em função da temperatura para o híbrido 10APTS-TI/AC.



**Figura 39.** Módulo de armazenamento (E') e fator de perda  $(tan\delta)$  em função da temperatura para o híbrido 20APTS-TI/AC.



**Figura 40.** Módulo de armazenamento (E') e fator de perda  $(\tan \delta)$  em função da temperatura para o híbrido 30APTS-TI/AC..

Com relação ao módulo de armazenamento, foi observado comportamento semelhante ao híbrido 30APTS-PETA/AC, ou seja, estabilização do módulo acima de 250 °C devido à reticulação das cadeiais de AC.

Comportamentos similares foram descritos por Sarwar e Ahmad<sup>75</sup> em materiais híbridos de sílica-aramida preparados pelo processo sol-gel. Todos os filmes preparados pelos autores apresentaram transparência e mostraram um deslocamento da temperatura de transição vítrea das cadeias de aramida para temperaturas maiores com a incorporação de sílica. Esse comportamento foi atribuído às interações físicas entre a sílica e os segmentos de cadeia de aramida.

Tian e colaboradores<sup>76</sup> observaram o aparecimento de uma nova transição na curva de tan $\delta$  para híbridos de tetraetoxissilano/poli( $\varepsilon$ -craprolactona) (TEOS/PCL), na forma de um pico largo e de baixa intensidade. Inicialmente, a transição observada foi atribuída à relaxação  $\beta$  da PCL. Porém, essa transição não foi observada para a PCL

pura, indicando que tal transição era característica da fase inorgânica incorporada que atuou como reforço da matriz de policrapolactona.

Sforça<sup>77</sup> mostrou o efeito da heterogeneidade no comportamento dinâmicomecânico de membranas poliméricas obtidas a partir da reação entre poli(propilenoglicol-b-etilenoglicol-b-propilenoglicol) e 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS). Foi observado que a presença de GPTMS, além de enrijecer o material, também provocou um aumento na heterogeneidade de microambientes, observado pelo alargamento do módulo de armazenamento na região vítrea.

# 4.8 Ângulo de Contato

Também para evidenciar a modificação do acetato de celulose com as unidades funcionais APTS-PETA e APTS-TI foram realizadas medidas de ângulo de contato de água sobre os filmes híbridos. Os resultados obtidos para as medidas do ângulo de contato estão mostrados na Tabela 12, e correspondem a uma média de 10 medidas.

Híbridos	Ângulo de contato médio/grau
AC	65 ± 1
10APTS-PETA/AC	67 ± 1
20APTS-PETA/AC	$73\pm2$
30APTS-PETA/AC	$84 \pm 1$
10APTS-TI/AC	72 ± 1
20APTS-TI/AC	$80 \pm 1$
30APTS-TI/AC	91 ± 1

**Tabela 12.** Valores de ângulos de contato dos filmes híbridos e do filme de acetato de celulose puro.

A partir dos valores de ângulo de contato obtidos, pode-se observar que a superfície do filme de acetato de celulose puro constitui um substrato parcialmente hidrofílico, uma vez que pode estabelecer ligações de hidrogênio com a água. Desta forma, a molhabilidade da superfície do AC puro pela água é significativa.

Quando o AC é modificado com as unidades funcionais, o valor de ângulo de contato aumenta. Este aumento está relacionado com a diminuição do caráter hidrofílico da superfície do AC, promovido pela inserção de grupos provenientes das unidades funcionais à cadeia de AC. Portanto, a modificação do AC com as unidades funcionais conferiu um caráter hidrofóbico à superfície do AC, diminuindo a sua molhabilidade por água. O maior aumento no ângulo de contato foi verificado nos híbridos contendo 30 % da unidade funcional APTS-TI. Estes híbridos também apresentaram maior concentração de silício em sua superfície livre, como foi constatado pela técnica de EDS (Tabela 9 na página 57).

A Figura 41 apresenta fotografias obtidas através da adição de uma gota de água sobre a superfície do filme de AC puro e no híbrido com 30 % da unidade funcional APTS-PETA. Nestas fotografias, é possível observar claramente a diferença no ângulo de contato para as duas superfícies através do formato da gota obtida.



**Figura 41.** Ângulo de contato - adição de uma gota de água em: (a) superfície do filme de acetato de celulose puro e (b) superfície do híbrido 30 APTS-PETA/AC. *Barra de escala: 1cm*.

Trejo-O'Reilly e colaboradores<sup>78</sup> avaliaram a modificação da superfície de substratos celulósicos através de medidas de ângulo de contato obtidas 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, os autores observaram que quanto menor a polaridade dos agentes modificadores, maior foi a perda do caráter hidrofílico do substrato.

Tang e colaboradores<sup>79</sup> estudaram as propriedades antiinflamatórias de biomateriais copoliméricos compostos por policaprolactona (PCL), poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e poli(cloreto de vinila) (PVC). A mudança da superfície dos biomateriais obtidos foi avaliada através de medidas de ângulo de contato. Os resultados obtidos mostraram 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.

#### 4.9 Estabilidade dimensional

Este ensaio foi baseado no método descrito por Nie e Narayan<sup>63</sup>. A estabilidade dimensional do acetato de celulose está relacionada com sua mudança de dimensão em contato com a água. As áreas dos filmes híbridos APTS-PETA/AC e APTS-TI/AC foram medidas antes e após o contato com a água e foram comparadas com as variações de área do filme de acetato de celulose puro. Os resultados estão apresentados nas Figura 42 e 43.



**Figura 42.** Comparação da variação das dimensões dos filmes híbridos APTS-PETA/AC à temperatura ambiente.



**Figura 43.** Comparação da variação das dimensões dos filmes híbridos APTS-TI/AC à temperatura ambiente.

Foi verificado que em todos os filmes híbridos houve expansão da dimensão relativa à área devido à absorção de água. Porém, os valores de variação dimensional obtidos foram menores para a maioria dos híbridos do que o valor medido para o AC puro. A variação dimensional dos híbridos preparados com a unidade funcional APTS-

PETA (Figura 42) foi reduzida de 6,0 a 3,3 % e 3,6 %, para os híbridos 10 e 20APTS-PETA/AC, quando comparado ao acetato de celulose puro, com exceção do híbrido 30 APTS-PETA/AC. Para os híbridos APTS-TI/AC (Figura 43), a variação verificada foi de 6,0 para 0,8 e 1,2 %, nos híbridos 20 e 30APTS-TI/AC, respectivamente. Já o híbrido 30APTS-TI/AC apresentou redução de 3,7 %.

Nie e Narayan<sup>63</sup> estudaram a estabilidade dimensional em ambiente úmido de acetato de celulose (DS = 2,5) modificado com anidrido maleico. Os testes comprovaram que a estabilidade dimensional dos materiais foi melhorada cerca de 50 %, em relação ao acetato de celulose puro.

A melhora na estabilidade dimensional da maioria dos híbridos obtidos neste trabalho pode ser atribuída ao aumento do caráter hidrofóbico da matriz de AC após a modificação com as unidades funcionais.

# 5 CONCLUSÕES

- Foi possível obter filmes híbridos de acetato de celulose com as unidades funcionais através do processo sol-gel, que apresentaram boas propriedades físicas e óticas.
- As análises dos espectros de infravermelho permitiram acompanhar as reações de formação das unidades funcionais APTS-PETA e APTS-TI. Porém, a análise dos híbridos obtidos não foi adequada para confirmar a reação de modificação do acetato de celulose com as unidades funcionais. Apesar disso, a modificação foi constatada pela caracterização morfológica e dinâmico-mecânica dos materiais híbridos.
- Os filmes híbridos apresentaram estabilidade térmica comparável ao acetato de celulose, segundo análises efetuadas por termogravimetria.
- As análises morfológicas efetuadas por FESEM evidenciaram que os filmes híbridos não apresentaram separação de fases detectáveis por esta técnica. No entanto, o uso da técnica TEM permitiu caracterizar a morfologia desses híbridos, sendo constituída de nanodomínios formados pela condensação das unidades funcionais, ricos em siloxano, dispersos na matriz de acetato de celulose. Estes nanodomínios apresentaram alta polidispersão em tamanho.
- A análise por espectroscopia de energia dispersiva confirmou a distribuição uniforme de silício tanto na superfície livre como na superfície de fratura de todos os filmes híbridos obtidos. Foi também constatada a maior concentração de silício na superfície livre de todos os filmes híbridos obtidos.
- Foi possível ainda correlacionar as informações obtidas por TEM com as análises de DMA. A distribuição dos nanodomínios de polissiloxanos na matriz de AC explica a complexidade do comportamento dinâmico-mecânico desses híbridos. Além disso, o efeito da reticulação das cadeiais de AC promoveu a estabilização no módulo de armazenamento com o aumento de temperatura.

As medidas de ângulo de contato permitiram examinar a superfície do AC após a inserção das unidades funcionais. Os resultados obtidos através da deposição das gotas de água evidenciaram a modificação da superfície do AC, devido à redução do caráter hidrofílico da mesma. A inserção dessas unidades mostrou também uma melhora aparente na estabilidade dimensional da maioria dos filmes híbridos, onde foi alcançada uma redução de 45 % na variação das dimensões dos híbridos APTS-PETA/AC e de 85 % para os híbridos APTS-TI/AC.

# 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

<sup>1</sup> C. Sanchez, G. J. de A. A. Soller-Ilia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, <u>Designed</u> <u>hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks</u>, *Chemistry of Materials*, **13**(2001), 3061.

<sup>2</sup> K. J. Shea, D. A. Loy, <u>Bridge polysilsesquioxanes. Molecular-engineered hybrid organic-inorganic materials</u>, *Chemistry of Materials*, **13**(2001), 3306.

<sup>3</sup> G. Cerveau, R. J. P. Corriu, E. Framery, <u>Nanostructured organic-inorganic hybrid materials</u>: <u>kinetic control of the texture</u>, *Chemistry of Materials*, **13**(2001), 3373.

<sup>4</sup> G. Schottner, <u>Hybrid sol-gel-derived polymers: applications of multifunctional materials</u>, *Chemistry of Materials*, **13**(2001), 3422.

<sup>5</sup> J. Pyun, K. Matyjaszewski, <u>Synthesis of nanocomposite organic/inorganic hybrid materials</u> using controlled/"living" radical polymerization, *Chemistry of Materials*, **13**(2001), 3436.

<sup>6</sup> U. Schubert, <u>Polymers reinforced by covalently bonded inorganic clusters</u>, *Chemistry of Materials*, **13**(2001), 3487.

<sup>7</sup> Z. Ahmad, J. E. Mark, <u>Polyimide-ceramic hybrid composites by sol-gel route</u>, *Chemistry of Materials*, **13**(2001), 3320.

<sup>8</sup> L. M. Bronstein, C. Joo, R. Karlinsey, A. Ryder, J. W. Zwanziger, <u>Nanostructured inorganic-organic composites as a basis for solid polymer electrolytes with enhanced properties</u>, *Chemistry of Materials*, **13**(2001), 3678.

<sup>9</sup> K. F. Silveira, I. V. P. Yoshida, S. P. Nunes, <u>Phase separation in PMMA/silica sol-gel systems</u>, *Polymer*, **36**(1995), 1425.

<sup>10</sup> R. A. Zoppi, I. V. P. Yoshida, S. P. Nunes, <u>Hybrids of perfluorosulfonic acid ionomer and</u> <u>silicon oxide by sol-gel reaction from solution: Morphology and thermal analysis</u>, *Polymer*, **39**(1997), 1309.

<sup>11</sup> R. A. Zoppi, C. R. de Castro, I. V. P. Yoshid, S. P. Nunes, <u>Hybrids of SiO<sub>2</sub> and poly(amide 6-*b*-ethylene oxide)</u>, *Polymer*, **38**(1997), 5705.

<sup>12</sup> S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi, S. Hirano, <u>Improvement of corrosion resistance of metals by an</u> <u>environmentally friendly silica coating method</u>, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **29**(2004), 147.

<sup>13</sup> L. Hu, X. Zhang, H. You, Y. Liu, H. Zhang, D. Zun, <u>Characterization and coating properties of</u> <u>silsesquioxanes derived from the hydrolytic condensation of (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane</u>, *Journal of Materials Science*, **39**(2004), 1331.

<sup>14</sup> M. Spirkova, J. Brus, D. Hlavata, H. Kamisova, L. Matejka, A. Strachota, <u>Preparation and</u> characterization of hybrid organic-inorganic epoxide-based films and coatings prepared by the sol-gel process, *Journal of Applied Polymer Science*, **92**(2004), 937.

<sup>15</sup> C. J. Wung, W. M. K. P. Wijekoon, P. N. Prasada, <u>Characterization of sol-gel processed</u> poly(*p*-phenylenevinylene) silica and  $V_2O_5$  composites using waveguide Raman and FTIR spectroscopy, *Polymer*, **34** (1993), 1174.

<sup>16</sup> S. Murugesan, G. S. Sur, J. E. Mark, G. Beaucage, *In-situ* catalyst generation and controlled hydrolysis in the sol–gel precipitation of zirconia and titania particles in poly(dimethylsiloxane), *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, **14**(2004), 239.

<sup>17</sup> U. Schubert, <u>Catalysts made of organic-inorganic hybrid materials</u>, *New Journal of Chemistry*, **18** (1994), 1049.

<sup>18</sup> J. Nitanda, K. Wakasa, H. Matsui, Y. Kasahara, M. Yamaki, A. Matsui, <u>Dental application of</u> <u>glass cloth to denture: dimensional accuracy in reinforced resins</u>, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **3**(1992), 137.

<sup>19</sup> Z. Ahmad, J. E. Mark, <u>Biomimetic materials: recent developments in organic-inorganic</u> <u>hybrids</u>, *Materials Science & Engineering C*, **6**(1998), 183.

<sup>20</sup> M. Ebelmen, <u>Annales de Chimie et de Physique</u>, **16**(1846), 129. APUD: L. L. Hench, <u>The sol-</u> <u>gel process</u>, *Chemical Reviews*, **90**(1990), 33.

<sup>21</sup> T. Graham, *Journal of American Chemical Society*, **17**(1864), 318. APUD: L. L. Hench, <u>The</u> <u>sol-gel process</u>, *Chemical Reviews*, **90**(1990), 33.

<sup>22</sup> M. A. Aergerter, M. Jafeliceci Jr., D. F. Souza, E. D. Zanotto, <u>Sol-gel science and technology</u>, Singapore: World Scientific, 1989.

<sup>23</sup> R. K. Iller, <u>The chemistry of silica</u>, New York:Wiley, 1979.

<sup>24</sup> C. J. Brinker, Scherer G. W. <u>Sol gel science, the Physics and chemistry of sol-gel processing</u>,
San Diego: Academic Press, 1990.

<sup>25</sup> C. Sanchez, F. Ribot, <u>Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel</u> <u>chemistry</u>, *New Journal of Chemistry*, **18** (1994), 1007.

<sup>26</sup> P. Judeinstein, C Sanchez, <u>Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinarity</u>, *Journal of Materials Chemistry*, **6**(1996), 511.

<sup>27</sup> T. Saegusa, <u>Organic-inorganic polymers hybrids</u>, *Pure & Applied Chemistry*, **67**(1995), 1965.

<sup>28</sup> U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz, <u>Hybrid Inorganic-organic materials by sol-gel processing</u> <u>organofunctional metal alkoxides</u>, *Chemistry of Materials*, **7**(1995), 2010.

<sup>29</sup> R. Corriu, <u>A new trend in metal-alkoxide chemistry: the elaboration of monophasic organic-</u> <u>inorganic materials</u>, *Polyhedron*, **17**(1998), 925.

<sup>30</sup> J. Wen, G. L. Wilkes, <u>Organic-inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach</u>, *Chemistry of Materials*, **8**(1998), 1667.

<sup>31</sup> H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overbeyer, G. Menges. In: <u>Encyclopedia of polymer science</u> <u>and engineering</u>, New York: John Wiley & Sons, 1989. v. 14. p.391.

<sup>32</sup> F. L. Mathews, R. D. Rawlings, <u>Composite materials: engineering and science</u>, London: Chapman & Hall, 1994.

<sup>33</sup> B. Wang, G. L. Wilkes, <u>Novel hybrid inorganic–organic abrasion-resistant coatings prepared</u> <u>by a sol–gel process</u>, *Journal of Macromolecular Science - Pure Applied Chemistry*, **A31**(1994), 249.

<sup>34</sup> Z. Ahmad, M. I. Sarwar, J. E. Mark, <u>Chemically bonded silica-polymer composites from linear</u> <u>and branched polyamides in a sol-gel process</u>, *Journal of Materials Chemistry*, **7**(1997), 259.

<sup>35</sup> D. E. Rodrigues, B. G. Risch, G. L. Wilkes, <u>Phase separation behavior of silicate phases</u> grown in poly(methyl methacrylate) by a sol-gel process, *Chemistry of Materials*, **9**(1997), 2709.

<sup>36</sup> L. Mascia, A. Kioul, <u>Influence of siloxane composition and morphology on properties of</u> <u>polyimide-silica hybrids</u>, *Polymer*, **36**(1995), 3649.

<sup>37</sup> B. Wang, A. B. Brennan, H. huang, G. L. Wilkes, <u>Synthesis and characterization of new</u> <u>alumina and titania-containing hybrid network creamer</u>, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, **A27**(1990), 1447.

<sup>38</sup> A Kioul, L Mascia, <u>Compatibility of polyimide–silicate ceramers induced by alkoxysilane silane</u> <u>coupling agents</u>, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **175**(1994), 169.

<sup>39</sup> R. Reisfeld, Ch. K. Jorgensen, <u>Chemistry, spectroscopy and applications of sol-gel process</u>, Berlin:Springer-Verlag, 1991. p.207.

<sup>40</sup> T. Saegusa, <u>Organic polymer silica-gel hybrid - A precursor of highly porous silica-gel</u> *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, **A28** (1991), 817.

<sup>41</sup> Y. Chujo, E. Ihara, S. Kure, K. Suzuki, T. Saegusa, <u>Block copolymer of 2-methyl-2-oxazoline</u> <u>with silica-gel - an organic-inorganic hybrid polymer</u>, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia*, **42-43** (1991), 303. <sup>42</sup> L. A. Douglas, J. S. Kenneth, <u>Bridged polysilsesquioxanes. Highly porous hybrid organic-</u> <u>inorganic materials</u>, *Chemical Reviews*, **95**(1995), 1431.

<sup>43</sup> K. G. Sharp, <u>A new rote to polymer-filled glass. Hybrid interpenetrating networks with</u> <u>appreciable toughness</u>, *ACS Symposium*, **585**(1995), 163. APUD: G. Kickelbick, <u>Concepts for</u> <u>the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale</u>, *Progress in Polymer Science*, **28** (2003), 83.

<sup>44</sup> S. Amberg-Schwab, M. Hoffmann, H. Bader, M. Gessler, <u>Inorganic-organic polymers with</u> <u>barrier properties for water vapor, oxygen and flavors</u>, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **13**(1998), 141.

<sup>45</sup> C. Xu, L. Eldada, C. Wu, R. A. Norwood, L. W. Shachlette, J. T. Yardley, Y. Wei, <u>Photoimageable, low shrinkage organic-inorganic hybrid materials for practical multimode</u> <u>channel waveguides</u>, *Chemistry of Materials*, **8**(1996), 2701.

<sup>46</sup> B. P. J. deLacyCostello, P. Evans, R. J. Ewen, C. L. Honeybourne, N. M. Ratcliffe, <u>Novel</u> <u>composite organic-inorganic semiconductor sensors for the quantitative detection of target</u> <u>organic vapors</u>, *Journal of Materials Chemistry*, **6**(1996), 289.

<sup>47</sup> T. W. G. Solomons, C. B. Fryhle, <u>Química Orgânica 2</u>, 7<sup>a</sup>. Ed. Rio de Jeneiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002. p. 353.

<sup>48</sup> K. Balser, T. Eicher, M. Wnadel, H. J. Astheinmer, <u>Cellulose esters</u>, In: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Ed., v. A5, W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto (eds), VCH, Germany, 1986.

<sup>49</sup> S. Gedon, R. Fengl, <u>Cellulose acetate</u>, In: The Polymeric Materials Encyclopedia, CRP Press Inc., 1996.

<sup>50</sup> C. B. Spriago, A. Bolzair, R. A. F. Machado, L. H. C. Carlson, J. C. C. Petrus, <u>Separation of</u> <u>nutmeg essential oil and dense CO<sub>2</sub> with a cellulose acetate reverse osmosis membrane</u>, *Journal of Membrane Science*, **188** (2001), 173.

<sup>51</sup> E. Samios, R. K. Dart, J. V. Dawkins, <u>Preparation, characterization and biodegradation studies</u> on cellulose acetates with varying degrees of substitution, *Polymer*, **38** (1997), 3045.

<sup>52</sup> M. Sivakumar, A. K. Mohanasundaram, D. Mohan, K. Balu, R. Rangarajan, <u>Modification of</u> <u>cellulose acetate: its characterization and application as an ultrafiltration membrane</u>, *Journal of Applied Polymer Science*, **67** (1998), 1939.

<sup>53</sup> S. S. Shojaie, T. G. Rials, S. S. Kelley, <u>Preparation and characterization of cellulose acetate</u> <u>organic-inorganic hybrid films</u>, *Journal of Applied Polymer Science*, **58**(1995), 1263.

<sup>54</sup> H. Warth, R. Mülhaupt, J. Schätzle, <u>Thermoplastic cellulose acetate and cellulose acetate</u> <u>compounds prepared by reactive processing</u>, *Journal of Applied Polymer Science*, **64** (1997), 231.

<sup>55</sup> A. N. Hoenich, C. Woffindin, S. Stamp, S. J. Roberts, J. Turnbull, <u>Synthetically modified</u> <u>cellulose: an alternative to synthetic membranes for use in hemodialysis?</u>, *Biomaterials*, **18** (1997), 1299.

<sup>56</sup> E. A. Campos, Y. Gushikem, <u>Composite membrane of niobium (V) oxide and cellulose</u> <u>acetate: preparation and characterization</u>, *Journal of Colloid and Interface Science*, **193** (1997), 121.

<sup>57</sup> Y. Gushikem, E. A. Campos, <u>Cobalt (II) hematoporphyrin IX immobilizied in a cellulose</u> <u>acetate niobium (V) oxide composite membrane: preparation and oxygen reduction study,</u> *Journal Brazilian Chemical Society*, **9** (1998), 273.

<sup>58</sup> Q. Zhou, L. Zhang, M. Zhang, B. Wang, S. Whang, <u>Miscibility, free volume behavior and</u> properties of blends from cellulose acetate and castor oil-based polyurethane, *Polymer,* **44**(2003), 1733.

<sup>59</sup> E. Ferjani, R. H. Lajimi, A. Deratani, M. S. Roudesli, <u>Bulk and surface modification of cellulose</u> <u>diacetate based RO/NF membranes by polymethylhydrosiloxane - Preparation and</u> <u>characterization</u>, *Desalination*, **146** (2002), 325.

<sup>60</sup> R. A. Zoppi, M. C. Gonçalves, <u>Hybrids of cellulose acetate and sol-gel silica: Morphology,</u> <u>thermomechanical properties, water permeability, and biodegradation evaluation</u>, *Journal of Applied Polymer Science*, **84**(2002), 2196.

<sup>61</sup> S. V. Jr Canevaloro, <u>Técnicas de caracterização de polímeros</u>, 1a. Ed., São Paulo:Artliber Editora Ltda, 2004. v. 01.

<sup>62</sup> P. W. Atkins, <u>Físico-Química</u>, 6<sup>a</sup>. Ed., Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1999. v. 1, p.123.

<sup>63</sup> L. Nie, R. Narayan, <u>Grafting cellulose acetate with styrene maleic anhydride random</u> <u>copolymers for improved dimensional stability of cellulose acetate</u>, *Journal of Applied Polymer Science*, **54** (1994), 601.

<sup>64</sup> D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kris, <u>Introduction to spectroscopy</u>. New York:Saunders College Publishing, 1996.

<sup>65</sup> L. J. Bellamy, <u>The infrared spectra of complex molecules</u>, New York: John Wiley & Sons, 1966.

<sup>66</sup> W. Yuan, W. J. van Ooji, <u>Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates</u>, *Journal of Colloid And Interface Science*, **185**(1997), 197.

<sup>67</sup> J. Toynbee, <u>Silane crosslinking of polyolefins: observations on the tin catalyst employed</u>, *Polymer*, **35**(1994), 438.

<sup>68</sup> P.K. Chatterjee, <u>Thermogravimetric analysis of cellulose</u>, *Journal of Polymer Science Part A-1* Polymer Chemistry, **6**(1968), 3217.

<sup>69</sup> A. A. Hanna, A. H. Basta, H. El-Saied, I. F. Abadir, <u>Thermal properties of cellulose acetate</u> <u>and its complexes with some transition metals</u>, *Polymer Degradation and Stability*, **63**(1999), 293.

<sup>70</sup> E. Radovanovic, M. F. Gozzi, M. C. Gonçalves, I. V. P. Yoshida, <u>Silicon oxycarbide glasses</u> <u>from silicone</u> networks, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **248**(1999), 37.

<sup>71</sup> Wu S., <u>Polymer handbook</u>, 3<sup>rd</sup> Edition, Brandrup, Immergut E. H. (eds), New York:John Wiley & Sons, 1989.

<sup>72</sup> E. A. Campos, Y. Gushikem, <u>Composite membrane of niobium (V) oxide and cellulose</u> <u>acetate: preparation and characterization</u>, *Journal of Colloid and Interface Science*, **193**(1997), 121.

<sup>73</sup> Y. Miyashita, T. Suzuki, Y. Nishio, <u>Miscibility of cellulose acetate with vinyl polymers</u>, *Cellulose*, **9**(2002), 215.

<sup>74</sup> H. Hatakeyama, T. Yoshida, T. Hatakeyama, <u>The effect of side chain association on thermal</u> <u>and viscoelastic properties: cellulose acetate based polycrapolactones</u>, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **59**(2000), 157.

<sup>75</sup> M. I. Sarwar, Z. Ahmad, <u>Interphase bonding in organic-inorganic hybrid materials using</u> aminophenyltrimethoxysilane, *European Polymer Journal*, **36** (2000), 89.

<sup>76</sup> D. Tian, S. Blacher, Ph. Dubois, R. Jerome, <u>Biodegradable and biocompatible inorganic-</u> <u>organic hybrid materials</u>, *Polymer*, **(39)** (1998), 855.

<sup>77</sup> M. L. Sforça, <u>Membranas poliméricas preparadas a partir de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos</u>. Campinas, SP, 1999. 105p. Tese (Doutorado em Físico-química), Instituto de Química, UNICAMP.

<sup>78</sup> J. A. Trejo-O'Reilly, J. Y. Cavaille, N. M. Belgacem, A. Gandini, <u>Surface energy and wettability</u> of modified cellulosic fibres for use in composite materials. *Journal of Adhesion*, **67**, (1998), 359.
<sup>79</sup> L. Tang, M. –S. Sheu, T. Chu, Y. H. Huang, <u>Anti-inflammatory properties of triblock siloxane</u> copolymer-blended materials. *Biomaterials*, **20**, 1365-1370 (1999).