UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIELA DE MORAIS ZANATA

GÉIS HÍBRIDOS DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE E POLISSILSESQUIOXANO

CAMPINAS

2017

DANIELA DE MORAIS ZANATA

GÉIS HÍBRIDOS DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE E POLISSILSESQUIOXANO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Química na área de Físico-Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA DANIELA DE MORAIS ZANATA, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. MARIA DO CARMO GONÇALVES.

CAMPINAS

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 136786/2015-4

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Camila Barleta Fullin - CRB 8462

Z15g

Zanata, Daniela de Morais, 1992-
Géis híbridos de nanocristais de celulose e polissilsesquioxano / Daniela de Morais Zanata. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Maria do Carmo Gonçalves.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Géis. 2. Nanocristais de celulose. 3. Polissilsesquioxanos. I. Gonçalves, Maria do Carmo,1957-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Hybrid gels of cellulose nanocrystals and polysilsesquioxane
Palavras-chave em inglês:
Gels
Cellulose nanocrystals
Polysilsesquioxanes
Área de concentração: Físico-Química
Titulação: Mestra em Química na área de Físico-Química
Banca examinadora:
Maria do Carmo Gonçalves [Orientador]
Camila Alves de Rezende
Juliana da Silva Bernardes
Data de defesa: 31-07-2017
Programa de Pós-Graduação: Química

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves (Orientadora)

Dra. Juliana da Silva Bernardes (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron)

Profa. Dra. Camila Alves de Rezende (IQ-UNICAMP)

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do(a) aluno(a).

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo(a) aluno(a) **DANIELA DE MORAIS ZANATA**, aprovada pela Comissão Julgadora em 31 de julho de 2017.

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano.”

- Isaac Newton

Dedico este trabalho aos meus pais, Márcia e Júlio César, que sempre me apoiaram e acreditaram em mim. E ao Renan, por todo o incentivo nesses anos de parceria.

Agradecimentos

À professora Maria do Carmo pela orientação, pelas oportunidades, por todo o aprendizado, por compartilhar suas experiências e, principalmente, pelo carinho e amizade.

Aos meus pais, Márcia e Júlio César, que não mediram esforços para que eu conquistasse meus sonhos e chegasse até aqui. Serei eternamente grata a vocês.

Ao Renan, que acompanhou toda a minha trajetória, desde o ensino médio e sempre acreditou em mim, mesmo quando eu não acreditava. Não tenho palavras para agradecer tamanho apoio.

Às amigas que São Carlos me trouxe: Daiane, Gabi, Julia, Júlia e Mirian que, mesmo distantes, estão sempre torcendo por mim e foram essenciais na minha graduação e na minha vida. Á Amanda, amiga que a Rhodia me trouxe e que, até hoje, compartilha comigo os almoços, as alegrias e loucuras da pós-graduação.

Á Lili, pela grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho e por todo o incentivo nesses dois anos.

Aos amigos do laboratório I-114: Luiz, Laura, Rufino, Lívia, Heloísa, Germana, Marcilli, Lucas, Giovanni, Natal, Rodrigo, Izabela, Victor Z., Victor F. e Cony pela convivência, pelas conversas enriquecedoras, por toda ajuda e paciência e, claro, por todas as risadas que tornam felizes mesmo os dias mais árduos.

À super Cíntia, por toda a ajuda e pelo sorriso de sempre.

Aos técnicos: Hugo, Daniel, Douglas, Renata, Fabi, Anderson, Gustavo, Sônia e Cláudia pelos treinamentos e análises que contribuíram muito no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto de Química e ao laboratório LNNano do CNPEM pela infra-estrutura e suporte à pesquisa.

Á FAPESP e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Resumo

Nanocristais de celulose (CNC) têm sido empregados em diversas áreas em razão de suas características atrativas como baixo custo, disponibilidade, biocompatibilidade, ótimas propriedades mecânicas e funcionalidade. O objetivo deste trabalho foi a obtenção de géis baseados em nanocristais de celulose, utilizando-se 3-isocianatopropiltrietoxissilano (IPTS), uma molécula tetrafuncional, que permite tanto a funcionalização dos CNC, como a ocorrência de reações de hidrólise e condensação dos alcoxissilanos, resultando assim em uma rede de polissilsesquioxano (PSS). Diferentes condições de síntese foram avaliadas para este propósito: tempo de reação, catalisador, concentração de CNC, temperatura e razão molar entre o número de hidroxilas superficiais dos CNC e de grupos isocianato do IPTS. A técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada para confirmar a modificação dos CNC e formação da rede de PSS. A técnica de difração de raios X possibilitou a caracterização da estrutura cristalina, bem como a determinação da fração cristalina de celulose presente, que foi calculada utilizando o método de Segal. Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si permitiram a análise estrutural dos domínios de PSS. Foi possível obter géis hidrofóbicos e anfifílicos, dependendo do catalisador utilizado na etapa de hidrólise e condensação dos alcoxissilanos. A morfologia porosa dos géis liofilizados foi investigada por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo e por microscopia eletrônica de transmissão. A porosidade e o caráter hidrofóbico/hidrofílico dos géis podem ser controlados pelas condições de síntese. Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que a síntese de géis híbridos porosos de CNC/PSS foi bem-sucedida, utilizando uma nova metodologia que combina nanocristais de celulose e redes de polissilsesquioxano. Esses géis apresentam características úteis para aplicações biomédicas, como carreadores de fármacos.

Abstract

Cellulose nanocrystals (CNC) have been used in many areas due to their attractive characteristics such as low cost, biodegradability, biocompatibility, remarkable mechanical properties and functionality. The aim of this work was the use of 3-isocyanatepropyltrietoxysilane (IPTS), a tetrafunctional silane, which can act as a CNC surface modifying agent as well as a crosslink promoter, resulting in a polysilsesquioxane network (PSS). Different synthesis conditions were carried out for this purpose: reaction time, catalyst, CNC concentration, temperature and molar ratio between CNC superficial hydroxyl groups and IPTS isocyanate groups. Infrared spectroscopy was used to confirm the CNC functionalization and the PSS network formation. X-ray diffraction method was used for CNC structural characterization and crystalline cellulose fraction determination, which was calculated using Segal's method. ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectra allowed PSS network structural characterization. Hydrophobic and amphiphilic CNC/PSS gels were obtained, depending on catalyst used for alkoxysilane hydrolysis and condensation. The porous morphology of the freeze dried gels was investigated by field emission scanning and transmission electron microscopies. The porosity and hydrophobic/hydrophilic character of the CNC/PSS gels could be modulated by the synthesis conditions. The results presented in this work showed that highly porous hybrids CNC/PSS gels were successfully prepared by a new cross-linking method, combining cellulose nanocrystals and an oligomeric network of polysilsesquioxane. These gels have a potential use as absorbents in biomedical applications, such as drug delivery systems.

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura da celulose, com destaque para as ligações glicosídicas e a unidade repetitiva (celobiose).....20
Figura 2. Representação esquemática das microfibrilas de celulose presentes nas células vegetais. Adaptado de Moon *et al*[7].....21
Figura 3. Representação esquemática do processo de obtenção das nanofibras de celulose e dos nanocristais de celulose a partir das fibras de celulose.....24
Figura 4. Micrografias eletrônicas de transmissão das diferentes nanoceluloses: a) nanocristais de celulose, CNC. b) nanofibras de celulose, CNF. Micrografias relacionadas à trabalhos anteriores do grupo de pesquisa. 24
Figura 5. Resumo das propriedades físicas e químicas dos nanocristais de celulose. Adaptada de Tang *et al*[20]. 26
Figura 6. Diagrama esquemático da energia de interação entre partículas coloidais em função da distância entre elas. Adaptada de Israelachvili[23]. 27
Figura 7. Representação esquemática da dupla camada elétrica e do potencial zeta. Adaptado de Shaw[26]. 28
Figura 8. Diagramas comparativos entre dispersões de nanopartículas em forma de bastão com maior e com menor razão de aspecto e equação que relaciona a razão de aspecto e a fração volumétrica do regime semi-diluído. 30
Figura 9. Exemplos de modificações químicas na superfície dos nanocristais de celulose. Adaptada de Moon e colaboradores[7]. 32
Figura 10. Representação esquemática do processo de envelhecimento que ocorre nas estruturas obtidas por síntese sol-gel. Adaptada de Kumar e colaboradores[59]..34
Figura 11. Representação esquemática da obtenção de diferentes tipos de géis....36
Figura 12. Representação das reações de hidrólise e condensação de silanos para a formação de silsesquioxanos. Adaptado de Brinker[76]. 40
Figura 13. Possíveis estruturas para as redes de polissilsesquioxano. Adaptado de Diré *et al*[81]. 41
Figura 14. Estrutura do 3-isocianatopropiltrietoxissilano (IPTS). 42
Figura 15. (a) Representação esquemática do procedimento experimental de síntese dos géis. **(b)** Esquema da reação de modificação dos CNC, seguida da formação da rede de polissilsesquioxano, por meio de reações de hidrólise e condensação dos silanos. 46

Figura 16. Representação esquemática da formação de cargas superficiais nos CNC, via hidrólise com H_2SO_4. Adaptada de Ehmann et al[85].....52
Figura 17. (a) Espectro de Infravermelho dos CNC utilizados neste trabalho. **(b)** Comparação entre os espectros do CNC comercial e do CNC obtido por hidrólise com ácido clorídrico. 53
Figura 18. Difratograma de raios X dos CNC. Os índices acima de cada pico correspondem à atribuição dos planos cristalinos. 54
Figura 19. Micrografias obtida por TEM dos CNC. 56
Figura 20. Imagem de microscopia óptica da suspensão de CNC em DMF. 57
Figura 21. Curva de análise termogravimétrica dos CNC utilizados neste trabalho. 58
Figura 22. Esquerda: **(a)** Modelo geométrico de cilindro de seção circular utilizado no cálculo da área total de CNC; **(b)** Modelo da célula cristalina do CNC, utilizado no cálculo de número de hidroxilas por área; **(c)** Representação da celobiose, cuja dimensão é usada no cálculo da área superficial. Adaptada de Lin e Dufresne[86].....61
Figura 23. Mecanismo de catálise do DBTDL nas reações de hidrólise e condensação de silanos. Adaptado do catálogo de King Industries®[99]. 62
Figura 24. Fotografias dos géis obtidos. **(a)** Síntese realizada utilizando-se o CNC comercial na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1 e 8 h de reação na Etapa 1, sem a adição de DBTDL (esquerda); gel obtido com a adição de DBTDL e mantido sob temperatura ambiente (meio); gel obtido com DBTDL e mantido a 60 °C por 24 h na Etapa 2 (direita). **(b)** Gel obtido a partir de CNC comercial na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1, 8 h de reação na Etapa 1 e mantido a 60 °C por 24 h na Etapa 2; **(c)** gel obtido a partir de CNC-HCl na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1, 8 h de reação na Etapa 1 e mantido a 60 °C por 24 h na Etapa 2, utilizando-se CNC-HCl. 64
Figura 25. (a) Espectros de infravermelho do IPTS e do PSS. **(b)** Espectros de infravermelho do CNC, PSS e dos géis de CNC/PSS obtidos na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1, com diferentes tempos de síntese na Etapa 1, diferentes temperaturas na Etapa 2 e na presença de DBTDL (Dow) na Etapa 2, antes e após extração Soxhlet (linhas contínuas e pontilhadas, respectivamente). 65
Figura 26. Difratogramas de raios X dos CNC, PSS e géis de CNC/PSS obtidos na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1 e na presença de DBTDL na Etapa 2, antes e após extração Soxhlet (S).....67
Figura 27. Representação esquemática dos tipos de estruturas formadas após a de hidrólise e condensação dos grupos alcóxido. Adaptado de Salon et al[107].....69

Figura 28. Espectro de ^{29}Si NMR para o gel CNC/PSS 1:116D_D e gaussianas usadas para o ajuste matemático.....69
Figura 29. Curvas de análise termogravimétrica dos CNC e dos géis de CNC/PSS obtidos na razão (CNC_{OH}:IPTS) 1:1 e na presença de DBTDL na Etapa 2.....70
Figura 30. Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas criogênicas dos aerogéis de CNC/PSS: **(a)** 1:18D_D; **(b)** 1:116D_D; **(c,e)** imagens de maior ampliação de 1:18D_D obtidas por elétrons secundários e por elétrons retroespalhados com contraste invertido; respectivamente; **(d,f)** imagens de maior ampliação de 1:18D_D obtidas por elétrons secundários e por elétrons retroespalhados com contraste invertido; respectivamente.....72
Figura 31. Micrografia eletrônica de varredura obtida do aerogel 1:116D_D após a extração Soxhlet.....73
Figura 32. Fotografias do aerogel CNC/PSS 1:116D_D liofilizado, cinco minutos após ser submetido ao teste de molhabilidade, utilizando água (à esquerda) e hexano (à direita). 74
Figura 33. Fotografias de uma gota de água sobre a superfície dos aerogéis CNC/PSS: **(a)** 1:18D_D e **(b)** 1:116D_D. 74
Figura 34. Gráfico de porcentagem de conversão dos grupos isocianato do IPTS a grupos carbamato, em função do tempo de reação da Etapa 1, catalisada com DBTDL e não catalisada. 78
Figura 35. (a) Espectros de ATR-IR do CNC, do PSS e dos géis obtidos utilizando DBTDL na Etapa 1, com diferentes razões CNC_{OH}:IPTS; **(b)** Gráfico das absorbâncias das bandas relacionados à ligação carbamato para os géis CNC/PSS apresentados.....80
Figura 36. Difratogramas de raios X dos géis obtidos utilizando DBTDL na Etapa 1, em diferentes razões CNC_{OH}:IPTS.....81
Figura 37. Espectro de ^{29}Si NMR para o gel CNC/PSS 1:124DH3 e gaussianas correspondentes.....82
Figura 38. Espectro de ^{29}Si NMR para o gel CNC/PSS 1:224DH3 e gaussianas correspondentes.....82
Figura 39. Curvas de análise termogravimétrica do CNC e dos géis de CNC/PSS obtidos nas razões CNC_{OH}:IPTS 2:1, 1:1 e 1:2 e na presença de DBTDL na Etapa 1 e ácido nítrico na Etapa 2 (à esquerda). 84
Figura 40. Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas criogênicas dos aerogéis de CNC/PSS: (a) 2:124DH3, (b) 1:124DH3 e (c) 1:224DH3.....85

Figura 41. Teste de molhabilidade do gel CNC/PSS 1:116H5 nos solventes: **(a)** Gel seco e **(b)** Gel após sorção de solução aquosa de azul de metileno (azul) e de solução de Sudan Orange G em hexano (amarelo). 86
Figura 42. Gráfico de porcentagem de conversão dos grupos isocianato do IPTS a grupos carbamato, em função do tempo de reação da Etapa 1, a 60 °C e sem adição de catalisador. 90
Figura 43. Mecanismo de catálise ácida para as reações de hidrólise e condensação dos alcoxissilanos. Adaptado de Brinker e Scherer[58]. 92
Figura 44. Espectros de ATR-IR dos CNC, PSS e géis obtidos a partir de suspensões iniciais de CNC em DMF, nas concentrações de CNC de **(a)** 10%, **(b)** 12%, **(c)** 15%, nas razões CNC_{OH}:IPTS 2:1, 1:1 e 1:2. 93
Figura 45. Difratogramas de raios X dos CNC, PSS e géis de CNC/PSS obtidos a partir de suspensões iniciais de CNC em DMF, nas concentrações mássicas de **(a)** 10%, **(b)** 12% e **(c)** 15%, nas razões CNC_{OH}:IPTS 2:1, 1:1 e 1:2. 94
Figura 46. Espectros de ^{29}Si NMR para os géis CNC/PSS **(a)** 102:1H3 **(b)** 101:1H3 **(c)** 101:2H3 e gaussianas usadas para o ajuste matemático. 96
Figura 47. Curvas de análise termogravimétrica dos CNC e dos géis de CNC/PSS obtidos a partir de uma suspensão de CNC na concentração de 10% em massa, nas razões CNC_{OH}:IPTS 2:1, 1:1 e 1:2. 98
Figura 48. Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas criogênicas dos aerogéis de CNC/PSS: **(a)** 102:1H3; **(b)** 101:1H3 e **(c)** 101:2H3. 102
Figura 49. Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas criogênicas dos aerogéis de CNC/PSS: **(a)** 122:1H3; **(b)** 121:1H3 e **(c)** 121:2H3. 104
Figura 50. Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas criogênicas dos aerogéis de CNC/PSS: **(a)** 152:1H3; **(b)** 151:1H3; **(c)** 151:2H3 105
Figura 51. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão da parede do poro do aerogel CNC/PSS: **(a)** 101:1H60; **(b)** 101:2H60. 106
Figura 52. Modelo proposto para a estrutura da parede dos poros dos géis obtidos nesse trabalho. 107

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição química de algumas fibras vegetais. Adaptada de Zugenmaier[8]. 22
Tabela 2. Razões de aspecto para nanocristais de celulose obtidos de diferentes fontes e métodos de hidrólise. 29
Tabela 3. Nomenclaturas e condições reacionais dos géis preparados. 47
Tabela 4. Condições reacionais das preparações dos géis iniciais. 63
Tabela 5. Índice de cristalinidade do CNC e frações cristalinas prevista e experimental dos géis CNC/PSS em diferentes tempos de reação. 67
Tabela 6. Porcentagem dos sítios de Si obtida a partir do espectro de ^{29}Si NMR para o gel 1:116D_D. 69
Tabela 7. Porcentagens de resíduos do CNC e dos géis CNC/PSS, obtidas por análise termogravimétrica. 70
Tabela 8. Porcentagem de sorção e porosidade relativa dos géis CNC/PSS, em ensaios realizados em tolueno a 30 ºC, após 24 h. 76
Tabela 9. Composições e condições reacionais utilizadas para a síntese dos géis CNC/PSS. 78
Tabela 10. Índice de cristalinidade do CNC e frações cristalinas prevista e experimental dos géis CNC/PSS em diferentes razões CNC_{OH}:IPTS 81
Tabela 11. Porcentagem dos sítios de Si obtida a partir do espectro de ^{29}Si NMR para o gel 1:124DH3. 82
Tabela 12. Porcentagem dos sítios de Si obtida a partir do espectro de ^{29}Si NMR para o gel 1:224DH3. 82
Tabela 13. Porcentagens de resíduos do CNC e dos géis CNC/PSS obtidas por análise termogravimétrica. 84
Tabela 14. Porcentagens de sorção e porosidade relativa dos géis de CNC/PSS liofilizados, em água a 30 ºC, após 24 h. 88
Tabela 15. Composições e condições reacionais utilizadas para a síntese dos géis CNC/PSS. 91
Tabela 16. Índice de cristalinidade do CNC e frações cristalinas prevista e experimental dos géis CNC/PSS com 10% de CNC. 94

Tabela 17. Índice de cristalinidade do CNC e frações cristalinas prevista e experimental dos géis CNC/PSS com 12% de CNC. 94
Tabela 18. Índice de cristalinidade do CNC e frações cristalinas prevista e experimental dos géis CNC/PSS com 15% de CNC. 94
Tabela 19. Porcentagem dos sítios de Si obtida a partir do espectro de ^{29}Si NMR para o gel 102:1H3. 96
Tabela 20. Porcentagem dos sítios de Si obtida a partir do espectro de ^{29}Si NMR para o gel 101:1H3. 96
Tabela 21. Porcentagem dos sítios de Si obtida a partir do espectro de ^{29}Si NMR para o gel 101:2H3. 96
Tabela 22. Porcentagens de resíduos do CNC e dos géis CNC/PSS obtidas por análise termogravimétrica. 98
Tabela 23. Porcentagem de resíduos resultantes da troca de solvente e da extração Soxhlet para os géis CNC/PSS. 100
Tabela 24. Porcentagens de sorção e porosidade relativa dos géis CNC/PSS obtidos a partir de uma suspensão inicial de CNC em DMF nas concentrações de 10, 12 e 15% em massa, em ensaios realizados em água a 30 ºC, após 24 h. 101

Lista de Abreviaturas e Siglas

CNC: Nanocristais de celulose

PSS: Polissilsesquioxano

IPTS: 3-isocianatopropiltrietoxissilano

DBTDL: Dibutil dilaureato de estanho

CNC_{OH}:IPTS: Razão entre o número de mols de hidroxilas superficiais dos nanocristais de celulose e o número de mols de IPTS adicionados

DMF: Dimetilformamida

THF: Tetrahidrofurano

ATR-IR: Espectroscopia no infravermelho acoplada com acessório de refletância total atenuada

XRD: Difração de raios-X

XRF: Fluorescência de raios-X

^{29}Si NMR: Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido

SEM: Microscopia eletrônica de varredura

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

POM: Microscopia óptica com luz polarizada

EDS: Espectroscopia de energia dispersiva

TEM: Microscopia eletrônica de transmissão

TGA: Análise termogravimétrica

Sumário

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO 20

1.1 Celulose 20

1.2. Nanocelulose 23

1.3. Nanocristais de celulose 25

1.4. Modificação superficial dos CNC 31

1.5. Sínteses sol-gel 33

1.6. Géis 35

1.7. Géis baseados em nanocristais de celulose 36

1.8. Polissilsesquioxanos 39

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS 43

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL 44

3.1. Materiais 44

3.2. Hidrólise da fibra de algodão com ácido clorídrico (CNC-HCl) 44

3.3. Modificação dos nanocristais de celulose e obtenção do gel 45

3.4. Caracterizações 47

3.4.1. Fluorescência de Raios X (XRF) 47

3.4.2. Potencial zeta 47

3.4.3. Espectroscopia no Infravermelho (ATR-IR) 48

3.4.4. Difração de Raios X (XRD) 48

3.4.5. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si no estado sólido (^{29}Si NMR) 48

3.4.6. Análise Termogravimétrica (TGA) 48

3.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) 48

3.4.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) 49

3.4.9. Microscopia óptica de luz polarizada (POM) 50

3.4.10. Testes de molhabilidade 50

3.4.11. Ângulo de contato 50

3.4.12. Testes de estabilidade em água 50
3.4.13. Extração Soxhlet 50
3.4.14. Ensaios de sorção 51
CAPÍTULO 4. NANOCRISTAIS DE CELULOSE 52
4.1. Fluorescência de Raios X 52
4.2. Espectroscopia no Infravermelho 53
4.3. Difração de raios X 54
4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão 56
4.5. Microscopia Óptica com Luz Polarizada 57
4.6. Análise Termogravimétrica 57
4.7. Potencial Zeta 59
CAPÍTULO 5. GÉIS OBTIDOS COM DBTDL (ETAPA 2) 60
5.1. Cálculo da razão molar CNC_{OH}:IPTS 60
5.2. Géis obtidos com DBTDL 61
5.2.1. Mecanismo de reação 61
5.2.2. Condições reacionais avaliadas 62
5.2.3. Espectroscopia de infravermelho 65
5.2.4. Difração de raios X 67
5.2.5. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si no estado sólido 68
5.2.6. Análise Termogravimétrica 70
5.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão de campo (FESEM) 71
5.2.8. Testes de molhabilidade/ângulo de contato 73
5.2.9. Testes de estabilidade em água 75
5.2.10. Ensaios de sorção e porosidade 75
CAPÍTULO 6. GÉIS OBTIDOS COM DBTDL (ETAPA 1) E HNO_3 (ETAPA 2) 77
6.1. Condições reacionais avaliadas na obtenção dos géis 77
6.2. Caracterizações 79
6.2.1. Espectroscopia no Infravermelho 79

6.2.2. Difração de Raios X 80
6.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si no estado sólido 81
6.2.4. Análise Termogravimétrica 83
6.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão de campo (FESEM) 84
6.2.6. Testes de molhabilidade 85
6.2.7. Testes de estabilidade em água 87
6.2.8. Ensaios de sorção e porosidade 87
CAPÍTULO 7. GÉIS OBTIDOS COM HNO_3 (ETAPA 2) 89
7.1. Condições reacionais avaliadas na obtenção dos géis 89
7.2. Caracterizações 92
7.2.1. Espectroscopia no infravermelho 92
7.2.2. Difração de raios X 93
7.2.3. Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido 95
7.2.4. Análise termogravimétrica 98
7.2.5. Testes de molhabilidade 99
7.2.6. Testes de estabilidade em água 99
7.2.7. Fração extraída na troca de solvente e na extração Soxhlet 99
7.2.8. Ensaios de sorção e porosidade 101
7.2.9. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo 102
7.2.10. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) 106
CAPÍTULO 8. CONCLUSÕES 108
CAPÍTULO 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 110
APÊNDICES 122

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 Celulose

O primeiro trabalho a utilizar o termo “celulose” foi desenvolvido por Payen, em 1838[1]. A celulose é o polímero mais abundante do planeta, devido a sua presença nas paredes celulares de todas as plantas. A celulose também é encontrada em alguns animais marinhos, como tunicados, além de ser sintetizada por fungos e bactérias[2,3]. Sua estrutura é formada por monômeros de β-D-glicose, que estão presentes como anéis de seis membros nas cadeias de celulose. Esses anéis, chamados de piranoses, são hemiacetais cíclicos de seis membros. Na celulose, as unidades de glicose são unidas por um único átomo de oxigênio entre o C1 de uma piranose e o C4 da próxima piranose[4], conforme indicado na Figura 1. Essas combinações levam à eliminação de água e são conhecidas como ligações do tipo β(1,4)-glicosídicas (Figura 1). A unidade de repetição da celulose é denominada celobiose, que é composta por duas unidades de glicose ligadas e, portanto, é um dissacarídeo.

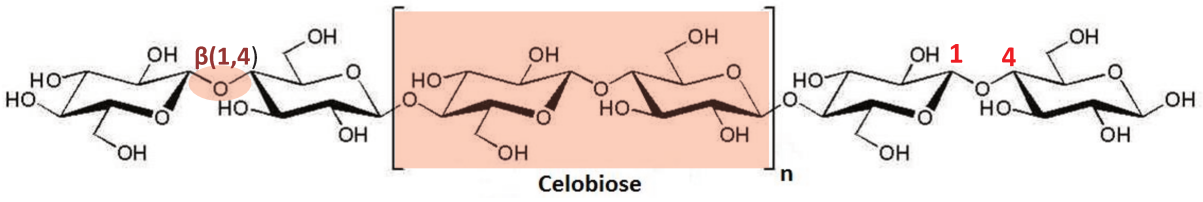


Figura 1. Estrutura da celulose, com destaque para as ligações glicosídicas e a unidade repetitiva (celobiose).

É interessante notar que as cadeias de celulose possuem grupos hidroxila superficiais aptos a realizar ligações de hidrogênio com cadeias vizinhas. Essa característica, unida ao fato de ligações β(1,4)-glicosídicas resultarem em cadeias de celulose essencialmente alinhadas, conferem cristalinidade elevada à celulose[4]. As ligações de hidrogênio, presentes na fração cristalina da celulose, são interações fortes que contribuem para sua estabilidade dimensional[5].

As fibras vegetais *in natura* são compósitos constituídos de macrofibrilas de celulose, lignina e hemicelulose. As macrofibrilas são compostas por microfibrilas que, por sua vez, são formadas por nanofibrilas de celulose, as quais são formadas por regiões cristalinas e amorfas, como está esquematizado na Figura 2[5]. A lignina, hemicelulose e a celulose amorfa constituem a fração amorfa da estrutura celulósica. A lignina tem função estrutural, atua como um cimento para as microfibrilas, sendo responsável pela rigidez da parede celular e age como um protetor contra ataques biológicos[4,6]. Enquanto isso, acredita-se que a hemicelulose atue como compatibilizante entre a celulose e a lignina e confira elasticidade à fibra[4,6].

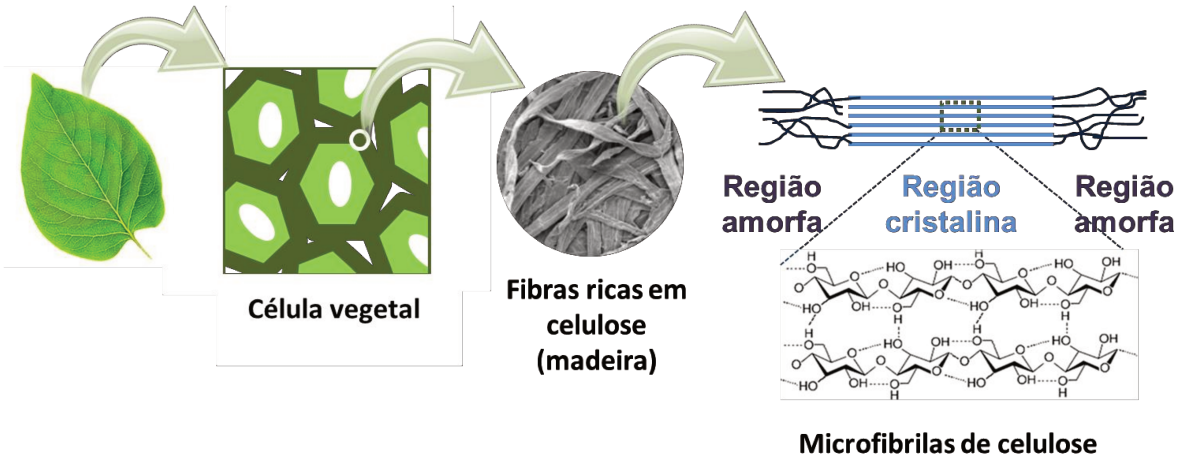


Figura 2. Representação esquemática das microfibrilas de celulose presentes nas células vegetais. Adaptado de Moon *et al*[7].

Adicionalmente, nota-se que tanto a composição, a estrutura, como as propriedades das fibras vegetais variam em razão de diversos fatores. Quanto à composição e estrutura, é possível observar a influência da área de crescimento da planta, do clima, da idade e da espécie da planta[4]. Já as propriedades da fibra dependem de fatores como tamanho, maturidade e métodos de extração. A Tabela 1 mostra a diferença na composição de fibras vegetais, oriundas de diversas matrizes[8].

Tabela 1. Composição química de algumas fibras vegetais. Adaptada de Zugenmaier[8].

	Composição (%)			
Fonte	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrato
Algodão	95	2	1	0,4
Bagaço de cana	40	30	20	10
Fibra de coco	32-43	10-20	43-49	4
Juta	71	14	13	2
Palha de trigo	30	50	15	5
Rami	76	17	1	6
Sisal	73	14	11	2

É interessante ressaltar que a estrutura cristalina da celulose apresenta polimorfismo e a literatura descreve a ocorrência de Celulose I, II, III e IV. A Celulose I é o tipo de estrutura mais encontrada nas fibras vegetais e, por isso, é conhecida como celulose natural. A Celulose I ainda se divide em Celulose Iα e Iβ. As microfibrilas de celulose, presentes nas paredes celulares de algumas algas, contém predominantemente Celulose Iα bem orientada[8]. A Celulose Iβ, orientada e altamente cristalina, é encontrada em fibras de algodão, rami e na celulose proveniente de tunicados[8]. Entretanto, a estrutura da Celulose I é metaestável e pode ser convertida a Celulose II e III[5].

A Celulose II é o alomorfo mais estável e, em contraste à Celulose I, apresenta arranjos antiparalelos das cadeias. A transformação da Celulose I para Celulose II, dentro dos domínios cristalinos, pode ocorrer por meio de tratamento com solução aquosa de NaOH (≈10% em massa)[9,10]. O mecanismo de conversão de Celulose I para Celulose II ainda não é perfeitamente compreendido.

As estruturas de Celulose III são conhecidas como Celulose III_1 e III_2 e podem ser preparadas a partir do tratamento da Celulose I com amônia líquida[10]. A obtenção de Celulose III_1 se dá a partir de fibras de algodão e rami brutas, enquanto a obtenção de Celulose III_2, por exemplo, ocorre a partir de fibras de rami mercerizadas[10]. A cela unitária de ambas estruturas são similares, se diferenciando pelos arranjos: paralelos na Celulose III_1 e antiparalelos na Celulose III_2.

A Celulose IV é o alomorfo menos relatado na literatura. É produzida a partir de fontes de Celulose III por aquecimento em glicerol a 260 °C por 20 minutos. Duas estruturas são obtidas e denotadas assim como os materiais de partida:

Celulose IV_1 e IV_2. Suas células unitárias são muito similares, mas também se diferem quanto aos arranjos (IV_1 paralelo e IV_2 antiparalelo).

Dessa forma, ao classificar os alomorfos de celulose, pode ser estabelecido que as estruturas cristalinas da celulose se agrupam em famílias que se diferem pelo arranjo das cadeias. As Celuloses Iα, Iβ, III_1 e IV_1 são da família das cadeias paralelas e as Celuloses II, III_2 e IV_2 pertencem à família das cadeias antiparalelas[8,10].

É importante destacar a importância industrial da celulose no mercado brasileiro. Em 2015, a produção total de papel no Brasil foi de 10,35 milhões de toneladas, sendo a maior parte deste total (53%) correspondente à produção de papéis para embalagens corrugadas (papelão)[11]. Os papéis para imprimir e escrever representaram 24% do total. A indústria brasileira de base florestal se tornou um negócio altamente competitivo no mercado mundial, em virtude da alta produtividade das florestas plantadas[11]. A alta produtividade das florestas, somada à quantidade de resíduos produzidos nas indústrias de papel e celulose, justificam as pesquisas relacionadas à aplicação de fibras ou partículas de celulose.

1.2. Nanocelulose

Dada a abundância da celulose, a aplicação deste polímero na forma de derivados de celulose, conhecidos como nanoceluloses, vem sendo muito estudada atualmente. Neste grupo incluem-se os nanocristais de celulose (CNC), as nanofibras de celulose (CNF) e a celulose bacteriana (BC)[12]. Os nanocristais de celulose são obtidos comumente por hidrólise ácida. As nanofibras de celulose são obtidas a partir das fibras de celulose, geralmente por processos mecânicos, que envolvem a homogeneização a altas pressões e/ou cisalhamento antes ou após tratamento químico ou enzimático. As diferenças na obtenção de CNF e CNC está esquematizada na Figura 3.

As nanofibras de celulose consistem de nanofibrilas agregadas ou individuais que apresentam tanto domínios cristalinos como amorfos, que estão diretamente relacionadas com a morfologia das fibras de origem. Apresentam pelo menos 1 μm de comprimento e espessura entre 10 a 100 nm[12]. Na Figura 4 são apresentadas as micrografias de diferentes nanoceluloses (CNC e CNF).

Por outro lado, a celulose bacteriana é tipicamente sintetizada por bactérias, que produzem as cadeias de glicose dentro de seus corpos e depois realizam a extrusão dessas cadeias através de pequenos poros presentes em seu envelope celular. Essas cadeias se agregam e formam uma espécie de fita, com diâmetro que varia entre 20 e 100 nm[12].

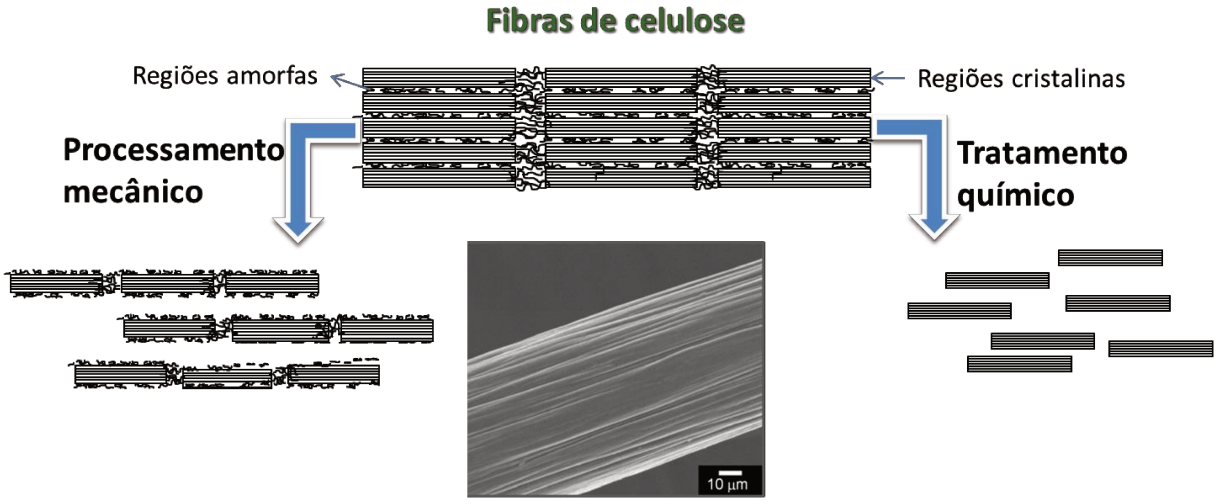


Figura 3. Representação esquemática do processo de obtenção das nanofibras de celulose e dos nanocristais de celulose a partir das fibras de celulose.

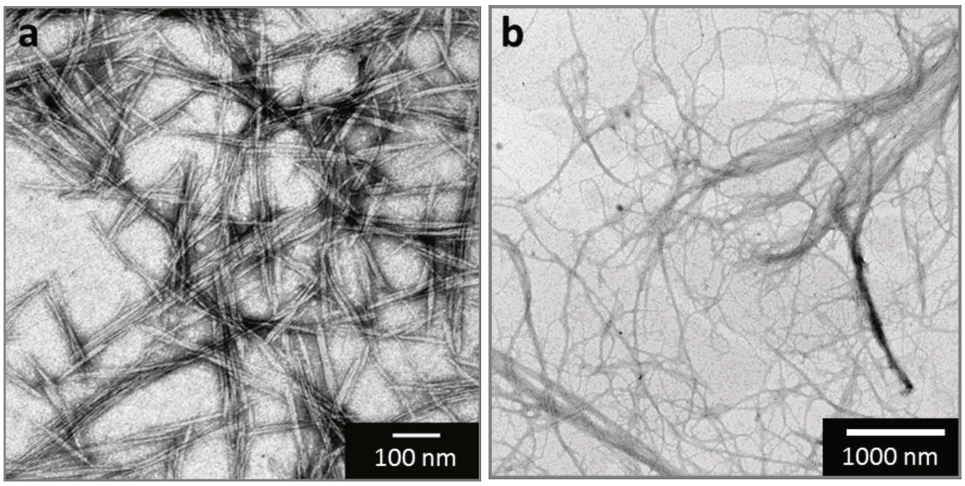


Figura 4. Micrografias eletrônicas de transmissão das diferentes nanoceluloses: **a)** nanocristais de celulose, CNC. **b)** nanofibras de celulose, CNF. Micrografias relacionadas à trabalhos anteriores do grupo de pesquisa.

É importante ressaltar que na Europa e América do Norte já existem diversos centros de produção em larga escala de CNC e CNF. A produção na Europa é voltada para as CNF e existem centros de produção na França (Centre Technique du Papier), Finlândia (Stora Enzo) e Noruega (Borregaard Chemcell)[12].

Na América do Norte, a produção tem foco nos CNC, com centros no Canadá (Vision e Celluforce) e Estados Unidos (Forest Products Laboratory)[12]. Já a produção da BC é ainda bastante limitada, devido ao alto custo envolvido no crescimento das bactérias e ao baixo rendimento. A empresa alemã Jenpolymer é uma das poucas a produzir BC[12].

1.3. Nanocristais de celulose

O uso do ácido sulfúrico para tratamento das fibras de celulose foi relatado a partir da década de 1910[13]. Neste trabalho, o ácido sulfúrico foi utilizado na indústria dos pergaminhos como um solvente para a celulose. Foi relatado que o ácido agia na superfície da fibra, ocorrendo assim uma gelatinação, que após diluição e lavagem, conferia ao pergaminho impermeabilidade à gordura. Os primeiros trabalhos a relatarem a hidrólise ácida para obtenção de celulose cristalina iniciaram-se no final da década de 1940[14,15]. Nickerson e Habrle[15] notaram que o ácido penetrava preferencialmente nas regiões amorfas das fibras, resultando em menores cristalitos de celulose. Mukherjee e Woods[14] estudaram o efeito da degradação das fibras de celulose com ácido sulfúrico na morfologia e na estrutura cristalina da celulose. No entanto, o termo nanocristais de celulose só se tornou popular no início dos anos 2000[16], uma vez que na década de 1990, era utilizado o termo *whiskers* de celulose, em razão de sua morfologia do tipo agulha e elevada cristalinidade[17,18].

Nanocristais de celulose apresentam propriedades atraentes que têm despertado o interesse de inúmeros grupos de pesquisa. Algumas delas são mostradas na Figura 5. Essas propriedades, juntamente com a função estrutural que a celulose apresenta como componente das fibras vegetais torna os nanocristais de celulose candidatos ideais para o processamento de nanocompósitos poliméricos, sendo um potencial substituinte das clássicas fibras de vidro[19].

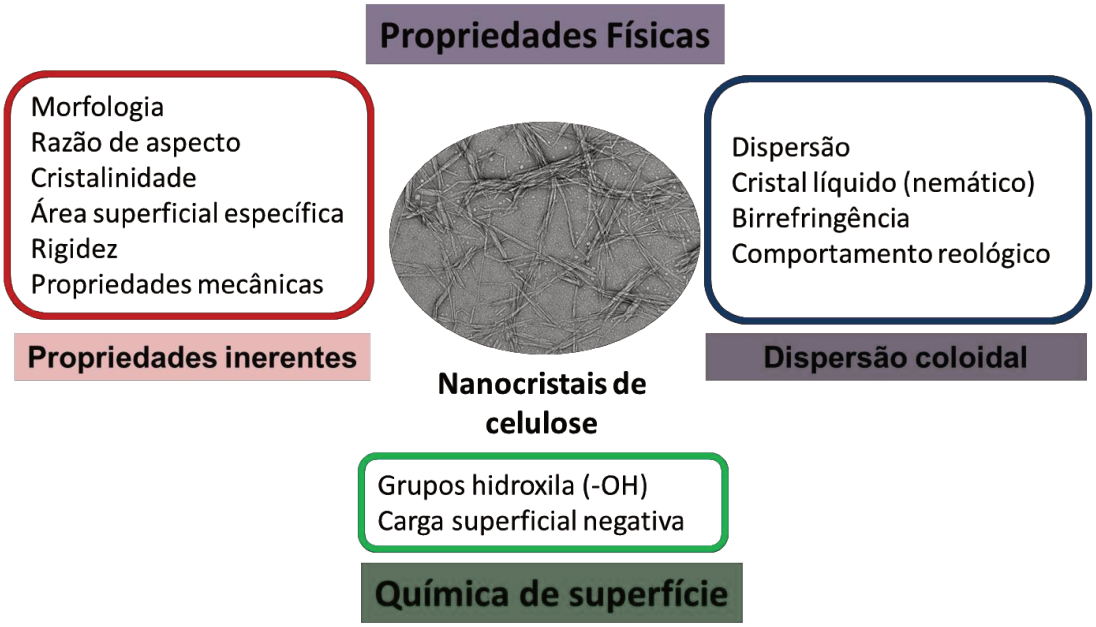


Figura 5. Resumo das propriedades físicas e químicas dos nanocristais de celulose. Adaptada de Tang *et al*[20].

Como citado anteriormente, os nanocristais de celulose são obtidos pela hidrólise ácida das fibras de celulose, que apresentam domínios cristalinos e domínios amorfos (Figura 2). Os íons hidrônio conseguem penetrar nos domínios amorfos e realizar a clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas, restando apenas os domínios cristalinos que, são conhecidos como nanocristais de celulose, em razões de suas dimensões nanométricas. A Figura 3 (à direita) mostra esquematicamente o processo de hidrólise ácida das fibras de celulose.

Na literatura, é relatado o uso de diversos ácidos na hidrólise das microfibrilas de celulose. Dentre eles, pode-se citar os ácidos sulfúrico, clorídrico, fosfórico e acético, sendo o primeiro o mais utilizado. A escolha do ácido sulfúrico deve-se à substituição de grupos OH da celulose por grupos sulfato durante a reação. Esses grupos estão negativamente carregados e permitem a obtenção de suspensões coloidais estáveis, devido à repulsão entre as nanopartículas.

A estabilidade das suspensões coloidais é determinada pela teoria DLVO, que possui esse nome em homenagem aos cientistas que a formularam: Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek[21,22]. A teoria DLVO considera o balanço entre as forças de van der Waals entre as partículas, que são atrativas, e as forças entre as duplas camadas elétricas das partículas, que são repulsivas[22]. Esse balanço está esquematizado na Figura 6.

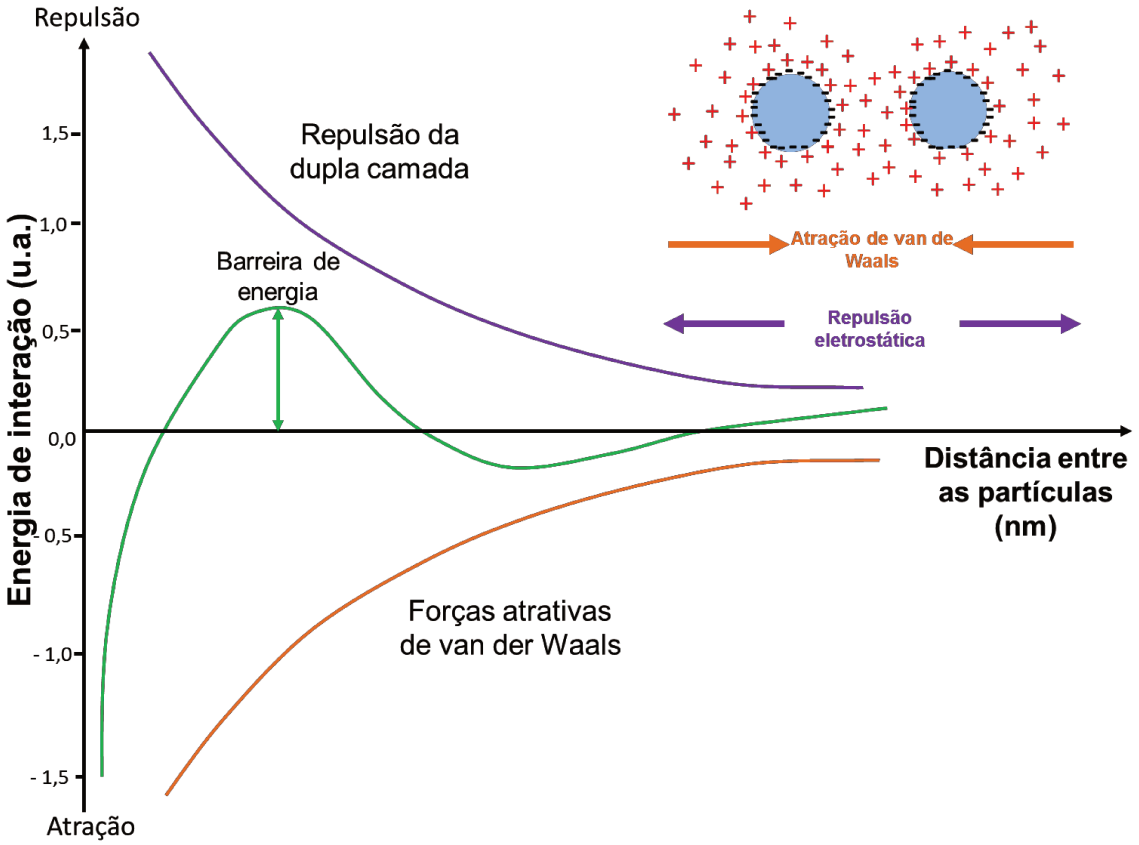


Figura 6. Diagrama esquemático da energia de interação entre partículas coloidais em função da distância entre elas. Adaptada de Israelachvili[23].

Quando a distância de separação entre as partículas é grande, as forças de van der Waals são dominantes, já que o potencial de interação total (curva verde) é negativo. À medida que a distância entre as partículas diminui, as forças repulsivas se tornam mais importantes e o potencial total torna-se positivo, resultando na separação das partículas. Ao diminuir ainda mais a distância, atinge-se o potencial máximo (barreira de energia) e após esse ponto, o potencial de interação total decresce até atingir valores negativos. Essa diminuição ocorre porque as forças de van der Waals predominam novamente e contribuem para a agregação das partículas[24].

O potencial zeta (ζ) é um parâmetro importante na avaliação da estabilidade de suspensões coloidais. Partículas eletricamente carregadas atraem espécies carregadas de sinal oposto, gerando assim a dupla camada elétrica. Essa camada é formada ao redor da partícula e se move juntamente com ela quando em movimento Browniano. A Figura 7 mostra a formação da dupla camada elétrica, bem

como os diferentes potenciais em torno da molécula. O potencial zeta é o potencial elétrico medido no plano de cisalhamento da dupla camada, sendo influenciado pela força iônica ou pelo pH do meio. Na literatura há um consenso de que uma suspensão coloidal é estável se a mesma apresentar potencial zeta maior ou igual a +30 mV ou menor ou igual a -30 mV[25]. Portanto, quanto maior o potencial zeta, maior será a repulsão entre as partículas e, consequentemente, menor é a tendência de ocorrer agregação.

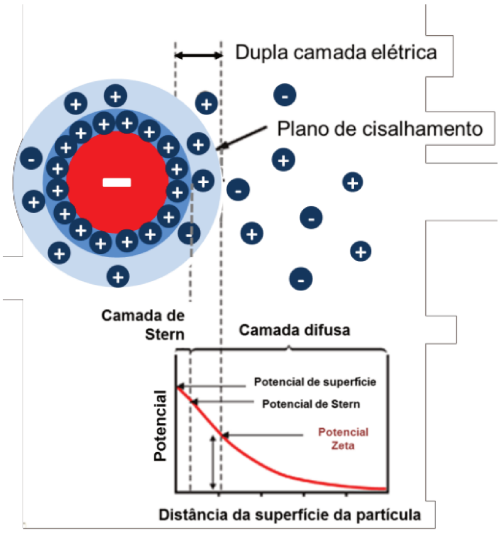


Figura 7. Representação esquemática da dupla camada elétrica e do potencial zeta. Adaptado de Shaw[26].

Apesar de promover o aumento da estabilidade das suspensões, os grupos sulfato reduzem a termoestabilidade dos CNC[27]. O uso de ácido clorídrico, por outro lado, não modifica superficialmente os CNC, consequentemente não altera a termoestabilidade das nanopartículas. Porém, suas suspensões são instáveis. Para obtenção de suspensões estáveis e termicamente resistentes, alguns autores desenvolveram métodos de hidrólise combinando H_2SO_4 e HCl[28]. Outra alternativa é o uso do ácido fosfórico[29]. Esse ácido também promove a modificação superficial pela introdução de grupos fosfato, que são negativamente carregados nos CNC, formando suspensões estáveis. Braun e Dorgan[30] utilizaram uma mistura de ácido acético e ácido clorídrico para obtenção dos CNC. Neste caso, os íons hidrônio provenientes do HCl são responsáveis pela hidrólise dos domínios amorfos das fibras de celulose e também catalisam a substituição dos grupos hidroxila por grupos acetato[30].

Liang e Marchessault[31] foram os primeiros autores a relatarem que a reação química entre ácido sulfúrico e grupos hidroxila da celulose formam grupos ester sulfatos, que resultam em interações eletrostáticas repulsivas entre as partículas. Araki e colaboradores[27] estudaram a morfologia e as propriedades reológicas de suspensões de nanocristais de celulose obtidos com ácido sulfúrico e ácido clorídrico e notaram que o estado de agregação dos CNC é maior em suspensões de nanocristais hidrolisados com ácido clorídrico[27].

Adicionalmente, como apresentado na Tabela 1, diferentes fibras de celulose apresentam diferentes composições, o que tem influência direta na morfologia e nas propriedades dos CNC. Uma das razões é que diferentes fontes de celulose apresentam domínios cristalinos com diferentes tamanhos. A outra está relacionada com o tempo de hidrólise e a concentração do ácido que tem influência direta sobre a morfologia dos CNC. Os parâmetros citados afetam diretamente a razão de aspecto dos CNC, que é definida como a razão entre o comprimento e o diâmetro das partículas em formato de bastão. Na Tabela 2 são apresentados os valores de razão de aspecto para nanocristais a partir de celulose obtidos de diferentes fontes e métodos de hidrólise.

Tabela 2. Razões de aspecto para nanocristais de celulose obtidos de diferentes fontes e métodos de hidrólise.

Fonte	Razão de aspecto, L/d	Método de hidrólise	Referências
Tunicado	>140	H_2SO_4	[32,33]
Algodão	11-13	H_2SO_4	[34–36]
Algodão	11	H_3PO_4	[29]
Switchgrass	39	H_2SO_4	[35]
Curauá	13-17	H_2SO_4	[28,37]
Celulose microcristalina comercial	10,5	HCl	[38]
Polpa de madeira	10-20, 30	H_2SO_4	[39,40]

A razão de aspecto dos CNC é um parâmetro de grande influência no comportamento reológico das suas dispersões e dos seus géis. Wu et al[35] estudaram a reologia de dois CNC com diferentes razões de aspecto e notaram que CNC com maior razão de aspecto (L/d = 39) apresentam gelificação em

concentrações acima de 1,5% em massa, enquanto que CNC com razão de aspecto inferior (L/d = 13) apresentam gelificação em concentração acima de 3% em massa. Esse comportamento ocorre uma vez que as nanopartículas suspensas, estando em constante rotação devido ao movimento Browniano, podem estabelecer interações de hidrogênio entre si. A Figura 8 mostra, esquematicamente, a diferença de razão de aspecto entre dois sistemas contendo nanopartículas rígidas e alongadas. A equação apresentada na Figura 8 indica a fração volumétrica em que ocorre o regime semi-diluído (Φ_{SD}), definido como a concentração em que as partículas começam a se tocar, o qual é proporcional à raiz quadrada da razão de aspecto (L/d). Assim, nanopartículas com maior razão de aspecto podem estabelecer interações em menores concentrações.

Figura 8. Diagramas comparativos entre dispersões de nanopartículas em forma de bastão com maior e com menor razão de aspecto e equação que relaciona a razão de aspecto e a fração volumétrica do regime semi-diluído.

Quanto ao comportamento reológico, as suspensões de nanocristais de celulose apresentam comportamento pseudoplástico, ou seja, sua viscosidade diminui à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. O comportamento reológico ajuda a revelar a microestrutura das suspensões de CNC, já que as suspensões podem apresentar desde um comportamento isotrópico até uma estrutura interconectada, como os géis[41].

É interessante acrescentar que o método de secagem pode afetar a microestrutura das nanopartículas, sendo possível a obtenção de nanocristais de celulose esféricos, após a etapa de isolamento dos CNC a partir de fibras vegetais, por meio de secagem por atomização (*spray drying*). Durante a secagem, os CNC (em formato de agulhas) se agregam e formam partículas aproximadamente

esféricas. Essas partículas podem variar na faixa de nano a micrometros e tem potencial uso como aditivos ou cargas em nanocompósitos[42]. Por outro lado, quando os CNC são secos, utilizando a técnica de liofilização (*freeze drying*), sua morfologia tipo agulha é mantida. Na liofilização, a água é removida por meio de sublimação evitando a aglomeração dos nanocristais, como ocorre na secagem por atomização.

1.4. Modificação superficial dos CNC

Além das modificações que podem ocorrer durante o isolamento dos CNC (substituição dos grupos hidroxila superficiais por grupos sulfato, fosfato, acetato, entre outros), podem ser citadas outras modificações da superfície dos CNC, por exemplo, via adsorção e modificação química. No caso de modificação por adsorção, são estabelecidas interações físicas entre o agente modificador e os CNC. O exemplo mais comum é o uso de surfactantes, que estabelecem interações eletrostáticas com os CNC negativamente carregados, reduzindo o potencial zeta das nanopartículas[43]. Essa estabilização também pode ser obtida com o uso de macromoléculas. O último tipo de modificação superficial, trata-se das modificações químicas dos CNC, que são as mais relatadas na literatura. Alguns exemplos são apresentados na Figura 9.

A funcionalização dos nanocristais de celulose permite a criação de materiais avançados com propriedades novas ou aperfeiçoadas. A partir da introdução de componentes funcionais ao sistema, efeitos sinérgicos podem ser obtidos, impactando em suas propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas[20]. Dessa forma, a funcionalização tem expandido o uso dos CNC para aplicações como estabilizadores de emulsão, agentes antimicrobianos, sistemas carreadores de fármacos, catalisadores sustentáveis e sistemas eletrônicos[20]. Grande parte dessas aplicações está relacionada com o uso de componentes inorgânicos incorporados aos CNC, produzindo materiais híbridos orgânico-inorgânicos[20].

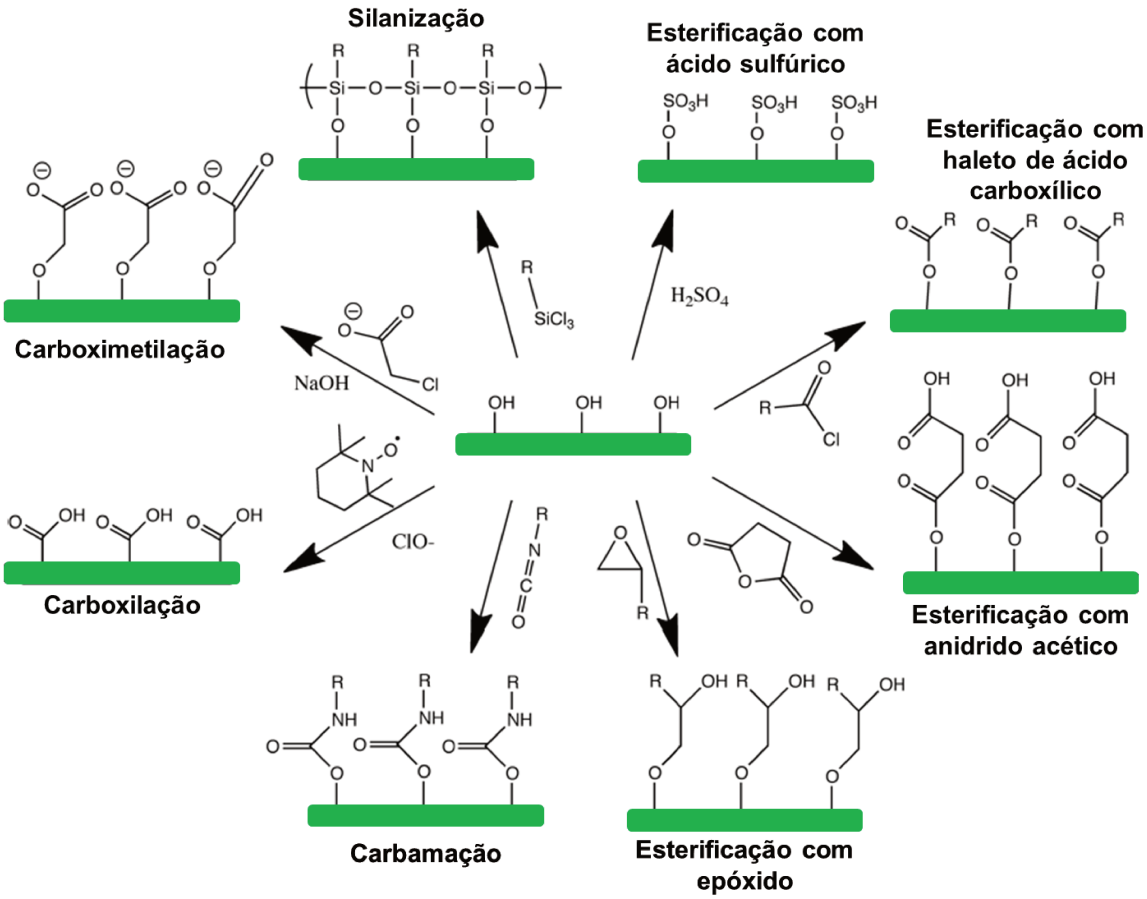


Figura 9. Exemplos de modificações químicas na superfície dos nanocristais de celulose. Adaptada de Moon e colaboradores[7].

A funcionalização dos CNC para obtenção de biomateriais também tem sido relatada na literatura. As propriedades dos CNC somadas à sua biocompatibilidade e baixa citotoxicidade[44], tem levado a um grande número de estudos sobre aplicações do CNC em biomateriais. Seu uso já foi relatado como agentes antibacterianos e antivirais, na engenharia de tecidos, biosensores, veículos de carreamento de fármacos e biocatalisadores[12].

Para a aplicação de CNC como agente antibacteriano, comumente é conduzida a modificação superficial dos CNC com nanopartículas de prata[45], polímeros[46], lectina[47], entre outros. Quanto à aplicação em engenharia de tecidos, o uso de CNC tem se mostrado promissor devido à sua capacidade de reforço em matrizes poliméricas, além de promover proliferação celular. O uso dos CNC pode ser explorado em aplicações como arcabouços injetáveis, regeneração de tecidos ósseos e enxertos vasculares[20]. Devido à sua elevada estabilidade coloidal, os CNC também podem ser usados para encapsulamento e liberação de biomoléculas.

Neste caso, o carreamento de fármacos, carregados e neutros, e sua liberação controlada vem sendo estudados[48]. O transporte de genes para células-alvo também é relatado[49].

Por outro lado, Roman e colaboradores estudaram o uso de CNC como biosensores[50]. Sistemas contendo CNC podem ser capazes de detectar biomoléculas específicas e de diagnosticar doenças. Por fim, os CNC podem ser usados como arcabouços para biocatalisadores ou biomarcadores a fim de prolongar a meia vida de compostos ativos, bem como estender sua atividade para condições de maior temperatura e pH[51,52].

Taipina e colaboradores[53] modificaram a superfície de nanocristais de celulose utilizando a molécula 3-isocianatopropiltrietoxissilano (IPTS), de forma a diminuir o caráter hidrofílico dos CNC e permitir sua melhor adesão a matrizes poliméricas. A partir de imagens espectroscópicas obtidas no microscópio eletrônico de transmissão, foi possível observar que domínios ricos em silício estão localizados nas regiões em que há maior concentração de nanocristais de celulose, confirmando o sucesso da modificação. Os resultados obtidos no trabalho de Taipina e colaboradores[53] motivaram o desenvolvimento de géis híbridos de CNC modificados com IPTS, que é o tema do trabalho apresentado nesta dissertação.

1.5. Sínteses sol-gel

As primeiras sínteses sol-gel começaram a ser relatadas a partir de 1840[54]. Ebelmen[54] desenvolveu a primeira sílica-gel estável, em 1846. Entretanto, apenas a partir do final da década de 1980, essas sínteses ganharam importância no meio acadêmico, tecnológico e industrial[55,56].

As sínteses sol-gel baseiam-se no princípio de que as partículas coloidais se agregam, formando aglomerados que podem originar a formação de um gel[57]. Essa agregação pode ser explicada pela teoria DLVO, discutida anteriormente. Aergerter[56] definiu *sol* como sendo uma dispersão de partículas estáveis, com dimensões entre 1 e 100 nm, e *gel* como uma estrutura rígida de partículas coloidais que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios.

A gelificação de partículas coloidais se difere da gelificação de polímeros[57]. Para obtenção de um gel coloidal, parte-se de uma suspensão de partículas coloidais, que é submetida a alterações físico-químicas no meio a fim de

favorecer a agregação das partículas. Essa agregação pode ser resultado de interações físicas ou de reações químicas. No caso dos géis poliméricos, estes podem ser formados a partir de soluções contendo seus precursores ou de soluções poliméricas. Neste caso, polímeros de alta massa molar se combinam e interagem entre si física ou quimicamente. Como os polímeros apresentam massa molar significativamente mais elevada do que os colóides, apresentam maior capacidade de realizar mudanças conformacionais que auxiliam na sorção de solventes. Por esse motivo, géis coloidais apresentam menor variação dimensional quando submetidos a ensaios de intumescimento, em comparação com géis poliméricos.

Os precursores de sínteses sol-gel mais comuns são os alcóxidos metálicos, entre eles os alcoxissilanos, que pertencem à família dos compostos metalorgânicos e podem reagir rapidamente com a água. A partir desses alcoxissilanos é possível obter polissilsesquioxanos em sínteses sol-gel. A formação do gel se inicia com a formação de agregados com estruturas do tipo fractal. Essas estruturas crescem até se chocarem, formando *clusters* que, por sua vez, realizam reticulações entre si, formando um grande *cluster* que é então chamado de gel[58].

É interessante ressaltar que a formação das ligações não termina quando o gel é obtido (ponto de gel)[58]. Mesmo após a gelificação os segmentos da rede do gel podem se mover, permitindo que novas reações de condensação ainda ocorram. Além disso, a presença de sóis dentro da rede do gel também pode gerar a formação de novas ligações, integrando-se à rede do gel[58]. O processo de mudança na estrutura e nas propriedades após a gelificação é chamado de envelhecimento (Figura 10). O envelhecimento pode envolver novas reações de condensação, dissolução e reprecipitação de monômeros e oligômeros, ou ainda, a transformação de fases[58].

Figura 10. Representação esquemática do processo de envelhecimento que ocorre nas estruturas obtidas por síntese sol-gel. Adaptada de Kumar e colaboradores[59].

A síntese sol-gel permite a obtenção de microestruturas com composições únicas e, por esse motivo, podem ser aplicadas em diversas áreas, tais como energia, óptica, eletrônica, sensores, nanopartículas, tecnologia de separação e medicina (biomateriais)[59].

1.6. Géis

O termo gel foi introduzido em 1861 pelo químico Thomas Graham, sendo o primeiro a formular uma teoria sobre géis[60]. Acredita-se que esse termo foi influenciado pela palavra da língua inglesa *jell*, por ter consistência de geléia. Em 1926, a cientista inglesa Dorothy Jordan Lloyd descreveu o gel como sendo "aquele que é mais fácil de se reconhecer do que definir"[61]. Muitos autores concordam com Lloyd e a definição de gel tem sido aprimorada desde então[60]. Segundo o Webster's Third New Dictionary (1993)[62], citado por Weiss e Térech (2006, p. 3)[63] o termo gel possui a seguinte definição: "um colóide em uma forma mais sólida do que um sol: uma substância semi-sólida aparentemente homogênea que pode ser elástica e gelatinosa (gelatina) ou mais ou menos rígida (sílica-gel) e que é formada pela coagulação de um sol de diversas formas". Desde então esta definição vem sendo reconhecida como uma das mais apropriadas para o termo gel.

A obtenção de um gel ocorre comumente por meio das sínteses sol-gel, discutidas anteriormente. A alteração de parâmetros de reação como a concentração da suspensão (sol), pH, força iônica, temperatura ou pressão leva à agregação das partículas de forma que elas se organizem como uma rede tridimensional, correspondendo ao gel. Quando a água é o solvente do sol, o gel resultante é denominado hidrogel. A secagem desse hidrogel, sob condições ambientes, pode gerar uma estrutura colapsada denominada xerogel. Por outro lado, quando a secagem é realizada utilizando técnicas como a liofilização ou a secagem supercrítica, a estrutura do hidrogel é mantida e o material resultante é denominado aerogel[64]. Por último, quando o sol é liofilizado resultando em um gel, este é denominado criogel, porque o mesmo é sintetizado em baixas temperaturas. O criogel é formado pelo congelamento da fase líquida, que promove separação de fases e com esta a formação do gel[65]. A Figura 11 mostra esquematicamente os diferentes tipos de géis encontrados na literatura.

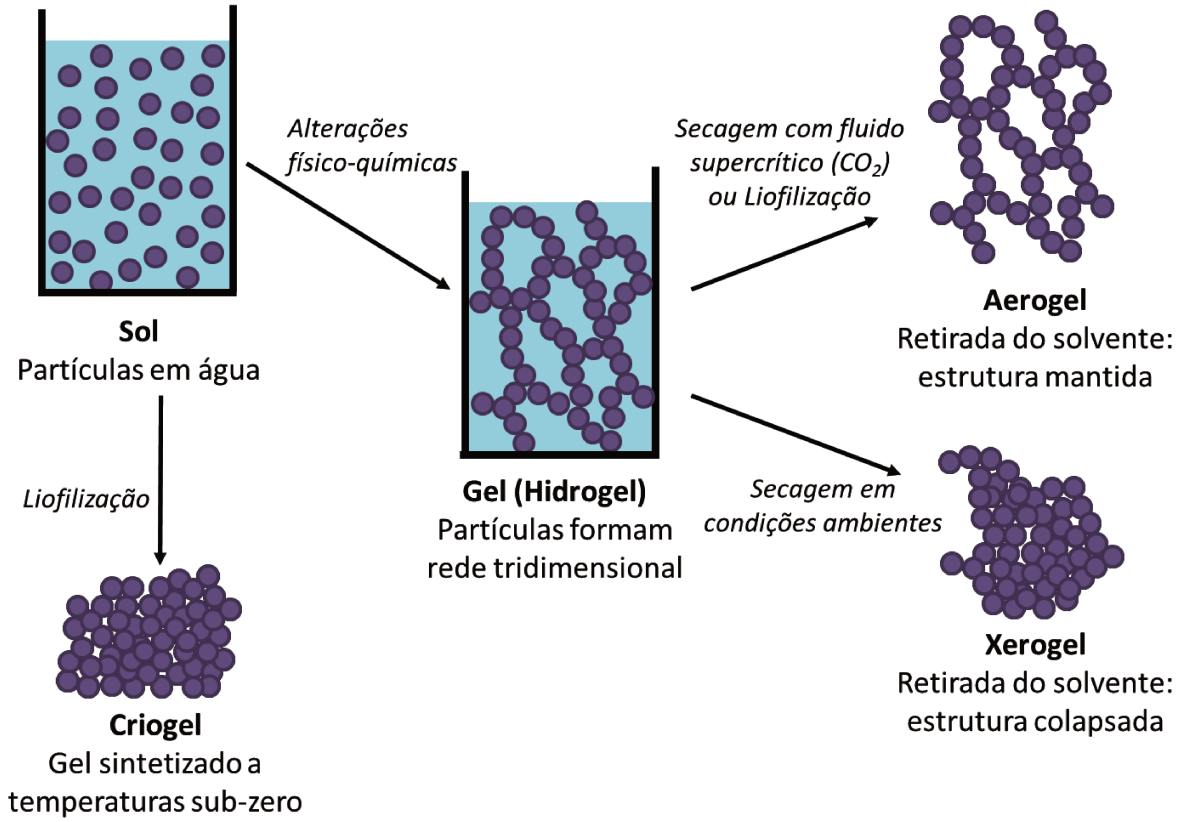


Figura 11. Representação esquemática da obtenção de diferentes tipos de géis.

Ciftci e colaboradores[66] compararam aerogéis preparados a partir de hidrogéis de nanofibras de celulose por dois diferentes métodos: secagem supercrítica (utilizando CO_2 como fluido supercrítico) e liofilização. Os autores observaram que os aerogéis obtidos por secagem supercrítica exibirem estrutura de poros mais homogênea, contendo fibras não agregadas e paredes de poros mais finas, consequentemente, um maior volume de poros[66]. Apesar da secagem supercrítica ser um método mais vantajoso do ponto de vista morfológico, tanto ele como a liofilização resultam na remoção do líquido, sem causar o colapso total da estrutura da rede. Por esse motivo, ambos os métodos são usados na obtenção de aerogéis.

1.7. Géis baseados em nanocristais de celulose

O uso de CNC como carga em hidrogéis com matrizes poliméricas já é bem relatada na literatura, devido à rigidez e ao alto módulo elástico dos nanocristais de celulose[67]. Entretanto, quando se trata de géis compostos

majoritariamente por CNC, há poucos trabalhos relatados. Isso se deve ao fato dos CNC apresentarem habilidade limitada de entrelaçamento[67], o que resulta em géis com baixa estabilidade estrutural. Esse é o caso dos organogéis compostos apenas por CNC. Nestes géis, a rede é formada por nanocristais de celulose que interagem entre si por ligações de hidrogênio, favorecidas pela troca do solvente da suspensão de CNC, normalmente água, por solventes orgânicos. Chau e colaboradores[68] estudaram o efeito do aumento da força iônica, com a adição de sais com cátions de diferentes tamanhos, na formação de géis a partir de suspensões de CNC. Neste trabalho foi observado que o aumento da carga do cátion e de seu raio aumentam a rigidez dos géis. A transição sol-gel para esses géis ocorre em concentrações em torno de 1,5% em massa, que é relativamente pequena em relação a suspensões de CNC semelhantes e sem adição de sal[34]. Neste caso, a adição de cátions na suspensão reduz a camada de Debye dos CNC, diminuindo a repulsão entre os nanocristais e favorecendo a sua associação em uma rede, isto é, a formação do gel[68].

Outro método usado para a formação de géis de CNC faz uso da funcionalização. Way e colaboradores[69] modificaram a superfície dos CNC com ácidos carboxílicos (CNC-C(O)OH) e aminas (CNC-NH_2), obtendo géis com propriedades mecânicas que são sensíveis ao pH do meio, já que estes grupos podem ser facilmente protonados ou desprotonados. Assim, em pH elevado, os CNC-NH_2 se encontram sem cargas superficiais e a atração entre as nanopartículas é dominante, favorecendo a obtenção do gel. Enquanto isso, em pH baixo, os grupos NH_2 estão protonados e há repulsão eletrostática entre os CNC, inibindo a agregação. Os CNC-C(O)OH apresentam comportamento oposto.

Quanto ao uso dos CNC como reforço em géis poliméricos, é possível citar hidrogéis em que os CNC são fisicamente ou quimicamente incorporados à matriz polimérica. As matrizes dos hidrogéis são comumente compostas por poli(acetato de vinila), poli(acrilamidas), poli(metacrilatos), poli(etileno glicol) e polissacarídeos solúveis como alginato e gelatina[67]. É importante destacar que, atualmente, o uso de CNC em hidrogéis tem sido focado na incorporação física dos CNC como cargas ou agentes de reforço. Os CNC fisicamente incorporados são adicionados às matrizes poliméricas nas concentrações entre 0,1 e 5% em massa. Estes hidrogéis são preparados por métodos que envolvem a homogeneização e o entrelaçamento físico de polímeros. Dentre estes métodos estão: polimerização

radicalar de espécies poliméricas dentro de suspensões de CNC, reticulação da rede polimérica ao redor dos CNC mediada por radiação UV e o processo de *freeze-thaw*[67]. Way et al[69] incorporaram CNC responsivos ao pH em uma matriz de poli(acetato de vinila), obtendo-se assim filmes finos e mecanicamente adaptativos. Yang et al [70] estudaram as propriedades mecânicas e viscoelásticas de hidrogéis de polietilenoglicol (PEG) reforçados com CNC e obtiveram melhorias nas propriedades de tensão na ruptura, módulo elástico e extensibilidade. Os resultados foram discutidos com base na dissipação de energia causada pelo rearranjo das interações PEG/CNC. Entretanto, foi observado que em concentrações de CNC acima de 1,5% em volume, o sistema se torna heterogêneo, reduzindo a estabilidade mecânica do gel.

Por outro lado, hidrogéis contendo CNC quimicamente incorporados possuem ligações covalentes entre os CNC e a matriz do hidrogel. Nesse caso, é necessário modificar a superfície dos CNC de forma estratégica. As concentrações de CNC utilizadas são similares às usadas em hidrogéis com CNC fisicamente incorporados, variando entre 0,1 e 6% em massa (em relação à massa total do gel intumescido). Hidrogéis preparados pela formação de ligações covalentes são geralmente mais resistentes (comparados a hidrogéis com matrizes similares formados por interações físicas) e possuem menor grau de intumescimento, sendo mais versáteis e mecanicamente estáveis. Cranston e colaboradores[71] desenvolveram um hidrogel injetável composto por carboximetilcelulose e dextrano, reforçado com nanocristais de celulose funcionalizados com aldeído, que apresentam potencial para aplicação em engenharia de tecidos[71].

Também é reportado o uso de CNC em aerogéis. Cranston e colaboradores desenvolveram um aerogel com CNC funcionalizados com aldeído e hidrazida, que ao reagir, formam uma ligação imida entre os CNC, resultando em um aerogel reticulado com baixa densidade (5.6 mg/cm^3) e alta porosidade (99.6%). Estes aerogéis exibem melhoria nas propriedades mecânicas com o aumento da porcentagem de CNC, bem como capacidade de recuperação de forma em água.

A absorção preferencial de óleo ou água é uma aplicação comum dos aerogéis. Para isso, os aerogéis baseados em CNC são submetidos a pós tratamentos que promovem interações específicas. Fumagalli e colaboradores[72] obtiveram um aerogel físico de alta área superficial que foi preparado pelo processo de liofilização de suspensões de CNC diluídas em misturas de água e butanol. Em

seguida, esses aerogéis foram submetidos a uma esterificação em fase gasosa, utilizando vapores de cloreto de palmitoílo visando obter aerogéis hidrofóbicos[72].

Ainda há muito a se explorar na obtenção de géis reticulados compostos majoritariamente por CNC. Géis formados por CNC, contendo ligações covalentes entre as nanopartículas, possuem elevada resistência mecânica quando comparados a géis formados por ligações de hidrogênio. Portanto, géis formados por ligações covalentes são mais adequados para aplicações onde a estabilidade estrutural é necessária por longos períodos de tempo[71]. É interessante também ressaltar que géis de CNC covalentemente ligados a polímeros inorgânicos, que são o foco deste trabalho, têm potencial para aplicações biomédicas, já que ambos os componentes são biocompatíveis[73].

1.8. Polissilsesquioxanos

Os silsesquioxanos definem um conjunto de compostos caracterizado por possuir uma razão de 1,5 átomos de oxigênio para cada átomo de sílicio, onde *sesqui* significa “um e meio”[74]. Estes compostos podem ser indicados pela fórmula geral (**R**-$SiO_{1,5}$)$_n$, onde n é um número par[75]. É possível obter silsesquioxanos a partir de sínteses sol-gel[57]. Para isto, os silanos são submetidos a uma etapa de hidrólise, originando os silanóis (I). Os silanóis (sóis) são então condensados (II) e (III), gerando os grupos siloxano. Essas reações de condensação podem ocorrer entre um silano e um silanol (condensação de álcool (II)) ou entre dois silanóis (condensação de água (III)). Essas reações estão esquematizadas na Figura 12. A etapa de condensação é normalmente realizada por catálise ácida, básica ou com catalisadores organometálicos de estanho.

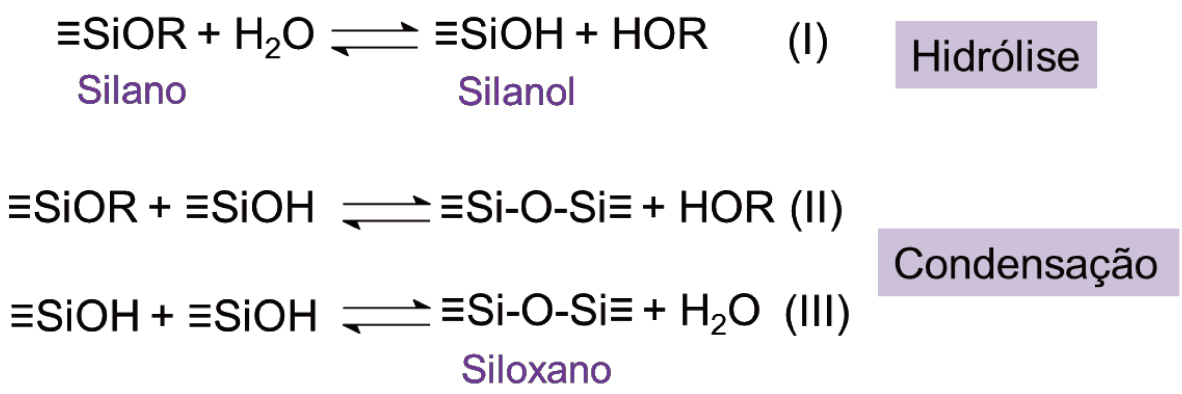


Figura 12. Representação das reações de hidrólise e condensação de silanos para a formação de silsesquioxanos. Adaptado de Brinker[76].

Sprung e Guenther foram os primeiros a reportarem silsesquioxanos oligoméricos, em 1955[77]. Os autores observaram a formação de pequenas quantidades de precipitados brancos durante as reações de polimerização do metiltrietoxissilano. Ao analisar esses precipitados, foram identificadas estruturas T_6 e T_8, que correspondem a anéis de silsesquioxano de 6 e 8 membros, respectivamente. O polissilsesquioxano (PSS) é um polímero reticulado obtido a partir dos de reações sucessivas de hidrólise e condensação de alcoxissilanos a silsesquioxanos. Na prática, essas reações ocorrem simultaneamente e normalmente resultam em redes com baixa ordem estrutural. Entretanto, também é possível obter polissilsesquioxanos em redes regulares, mas isso envolve um grande controle reacional. A síntese sol-gel é uma técnica complexa, onde diversas variáveis podem afetar a estrutura e as propriedades físicas do polímero formado[57].

A estrutura do polissilsesquioxano resultante é portanto função da concentração do monômero, natureza dos substituintes hidrolisáveis, natureza do solvente, quantidade de água adicionada, temperatura, tipo de catalisador e da natureza dos substituintes não hidrolisáveis[78]. Algumas estruturas de PSS encontradas na literatura são mostradas na Figura 13. PSS possui alta resistividade, boas propriedades mecânicas e pode ter grupos funcionais adicionados à sua cadeia lateral, por isso tem sido amplamente utilizado na obtenção de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos[79]. Estes materiais apresentam enorme potencial nas áreas de catálise e química de coordenação, optoeletrônica, entre outras[72].

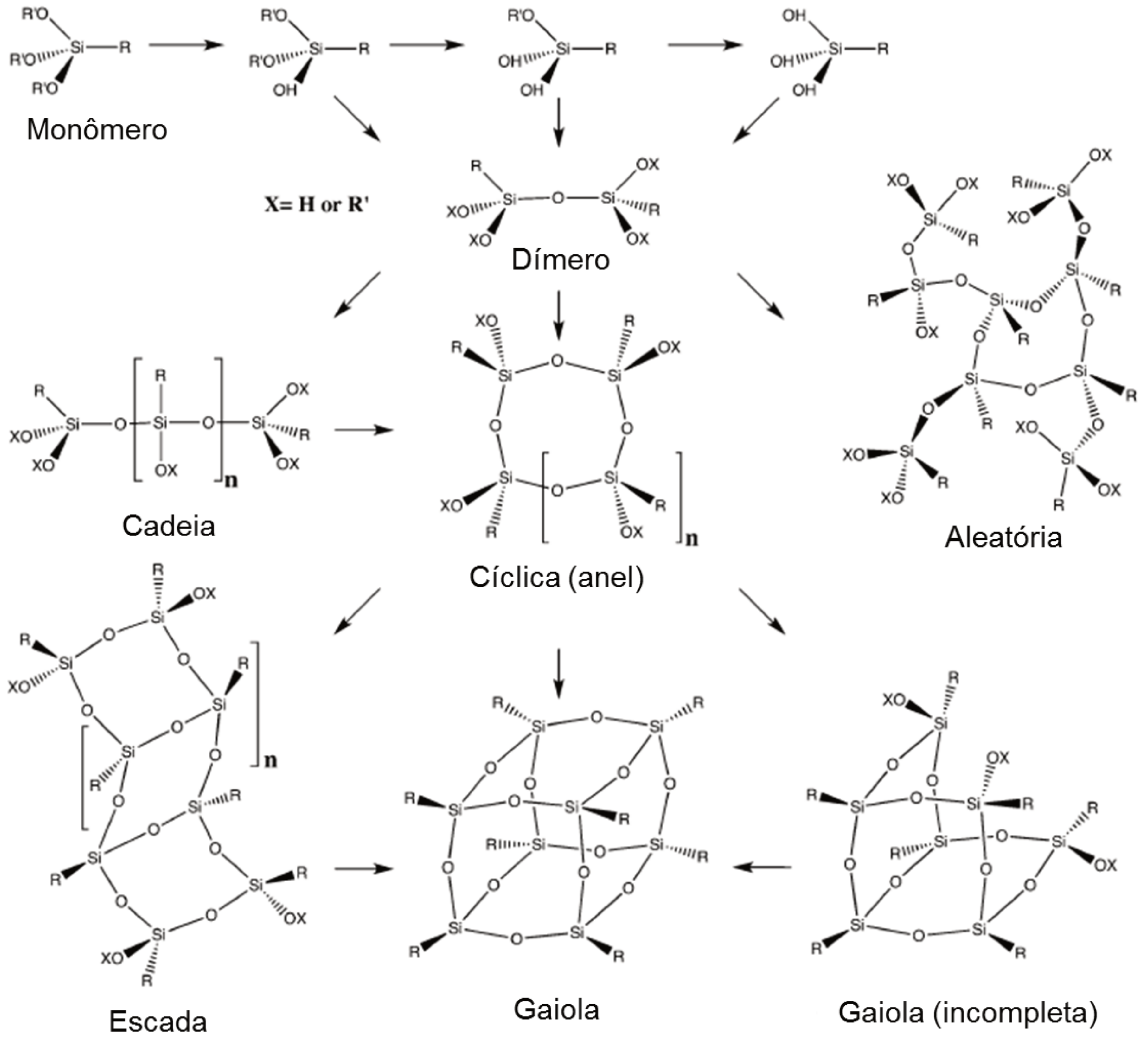


Figura 13. Possíveis estruturas para as redes de polissilsesquioxano. Adaptado de Diré *et al*[81].

É importante destacar que o grupo orgânico **R**, ligado aos alcoxissilanos, tem enorme influência na formação de estruturas, principalmente naquelas do tipo gaiola ou escada[81]. Devido aos efeitos eletrônicos e estéricos do grupo orgânico **R,** os alcoxissilanos podem atingir alto grau de condensação ou se apresentarem parcialmente condensados[81]. Quanto menor o volume do grupo **R**, maior será o grau de condensação dos alcoxissilanos[77]. Grupos **R** cíclicos favorecem estruturas parcialmente condensadas[82].

Przybylak e colaboradores[83] estudaram a modificação superficial de fibras de algodão com dois diferentes silsesquioxanos funcionais, preparados a partir do tetraetoxissilano (TEOS), a fim de aumentar o caráter hidrofóbico das mesmas. O processo sol-gel resultou na formação de uma camada de siloxano-silsesquioxano na superfície da fibra. Para isso, foram utilizados três diferentes catalisadores:

hidróxido de amônio, ácido nítrico e dibutil dilaureato de estanho (DBTDL). Concluiu-se que as condições utilizadas no processo sol-gel não afetam significativamente as propriedades hidrofóbicas das fibras modificadas. No entanto, foram observados melhores resultados de recobrimento quando hidróxido de amônio foi utilizado como catalisador.

Recentemente, Li e colaboradores desenvolveram esponjas obtidas a partir de uma suspensão de celulose microcristalina, dopamina e um silano, o aminopropiltrietoxissilano[84]. Posteriormente, essa suspensão foi submetida à liofilização. As esponjas resultantes apresentaram boas propriedades mecânicas, de isolamento térmico e retardante de chamas[84]. Essas propriedades foram resultado da adição do organossilano. O aminopropiltrietoxissilano atua como agente reticulante, que promove as reticulações por meio de processos sequenciais de hidrólise e condensação[84]. Além disso, os silanos promovem a carbonização em elevadas temperaturas, resultando na propriedade de retardante de chamas[84].

No presente trabalho, foi utilizado como silano o 3-isocianopropiltrietoxissilano (IPTS), cuja estrutura é mostrada na Figura 14. Este silano possui um grupo isocianato (O=C=N) ligado a uma cadeia alifática com 3 carbonos. A reação do grupo isocianato do IPTS com as hidroxilas presentes na superfície dos CNC é denominada carbamação. Nessa reação, tem-se a modificação superficial dos CNC. Em outra etapa, ocorre a reação a etapa de hidrólise (sol) e condensação (gel) dos grupos alcóxidos, na presença de água e catalisador, permitindo assim a formação uma rede de polissilsesquioxano. Desta forma, a formação da rede de polissilsesquioxano incorpora os CNC modificados, resultando na obtenção de um gel híbrido e reticulado. É interessante acrescentar que não há relatos na literatura sobre géis baseados em nanocristais de celulose e polissilsesquioxanos.

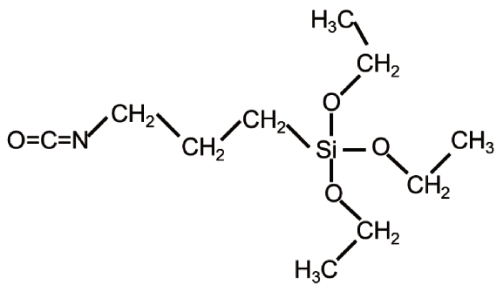


Figura 14. Estrutura do 3-isocianatopropiltrietoxissilano (IPTS).

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi a obtenção de géis híbridos de nanocristais de celulose e polissilsesquioxano, a partir da modificação superficial de nanocristais de celulose com 3-isocianatopropiltrietoxissilano, bem como de reações de hidrólise e condensação deste silano, gerando a rede de polissilsesquioxano.

Entre os objetivos específicos estão:

i. Estudo dos efeitos dos parâmetros de síntese na estrutura e nas propriedades dos géis (tempo de reação, catalisador, concentração de CNC e razão molar CNC/IPTS);
ii. Estudo morfológico dos géis obtidos em diferentes condições reacionais;
iii. Avaliação da porosidade e do caráter hidrofílico/hidrofóbico dos géis híbridos;

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Os CNC utilizados neste trabalho foram produzidos pelo *Forest Products Laboratory (FPL),* laboratório integrante da Universidade de Maine (EUA) e foram adquiridos na forma de *pó liofilizado*. Os mesmos foram obtidos, segundo informações do fabricante, a partir da hidrólise da polpa de madeira, um material intermediário da indústria de papel e celulose, com ácido sulfúrico. O 3-isocianatopropiltrietoxisilano (IPTS), com 95% de pureza, foi adquirido da Sigma Aldrich. O catalisador dibutil dilaureato de estanho (DBTDL) foi doado pela Dow Corning, sendo um catalisador comercial. Também foi utilizado DBTDL, com 95% de pureza, adquirido da Sigma Aldrich. Dimetilformamida (DMF), ácido nítrico (HNO_3) e tetrahidrofurano (THF) foram adquiridos da Labsynth. DMF foi seco em coluna de alumina (Vetec) e mantido sob atmosfera de argônio e peneira molecular. Foi utilizado argônio 5.0 analítico da White Martins.

3.2. Hidrólise da fibra de algodão com ácido clorídrico (CNC-HCl)

Utilizou-se 35 mL de HCl 4 M para a hidrólise de 1 g de fibras de algodão. A suspensão formada, contendo fibras e HCl, foi aquecida em um banho de silicone a 80 °C por 270 min, sob agitação constante. Após o término do tempo de reação, o material obtido foi resfriado em banho de gelo. Retirou-se o sobrenadante e o excesso de ácido foi removido por dois ciclos de centrifugação a 12000 rpm por 15 min e dois ciclos de centrifugação a 4000 rpm por 10 min, chegando-se a pH próximo de 4. Em seguida, o material centrifugado foi dialisado por 3 dias, chegando a pH 7. Depois, o material foi congelado em nitrogênio líquido e liofilizado.

3.3. Modificação dos nanocristais de celulose e obtenção do gel

O procedimento de síntese dos géis foi dividido em duas etapas: i) Etapa 1, que consistiu na modificação superficial dos CNC pela reação com o grupo isocianato do IPTS; e ii) Etapa 2, que envolveu a formação do gel pela hidrólise e condensação dos alcoxissilanos do IPTS.

Na Etapa 1, os nanocristais de celulose liofilizados foram previamente secos a 70 °C em estufa a vácuo por 24 h. Em seguida, uma suspensão de CNC em DMF (10, 12 ou 15% em massa) foi preparada, purgada por 20 min com argônio e submetida a banho de ultrassom (Thornton, 40 kHz) por 1,5 h. Adicionou-se IPTS, previamente dissolvido em DMF, a essa suspensão. Em algumas sínteses, foi adicionado DBTDL puro (20% em relação à massa de IPTS) como catalisador da reação de modificação. Assim, deixou-se a suspensão sob agitação magnética e aquecimento (40 ou 60 °C), por tempos de reação variados (8,16, 24 ou 72 h).

Na Etapa 2 utilizou-se o DBTDL (Dow) como catalisador (50% em relação à massa de IPTS) e interrompeu-se a agitação após 30 s. Em substituição ao DBTDL, adicionou-se uma solução aquosa de HNO_3 (1, 3 ou 5% em massa) como catalisador, seguindo o mesmo procedimento. Então, verteu-se a suspensão em um frasco de Teflon, mantido a 60 °C por 24 h, obtendo-se assim o gel de CNC e PSS.

Na Figura 15a está esquematizado o procedimento experimental apresentado neste item. Na Figura 15b, estão representadas as reações esperadas em cada etapa do processo de obtenção do gel.

Após a obtenção dos géis CNC/PSS, foi realizada a troca de solvente, substituindo DMF por água. Este procedimento foi realizado para permitir a liofilização dos géis. Para isso, o gel formado foi colocado em água e o volume de solvente foi trocado três vezes por dia, durante três dias. Em seguida o gel intumescido com água foi congelado em nitrogênio líquido e liofilizado em um liofilizador Liotop K105. Todas as caracterizações foram realizadas a partir dos géis CNC/PSS após troca de solvente e liofilização.

As condições reacionais e as nomenclaturas dos géis apresentados neste trabalho estão resumidas na Tabela 3.

.

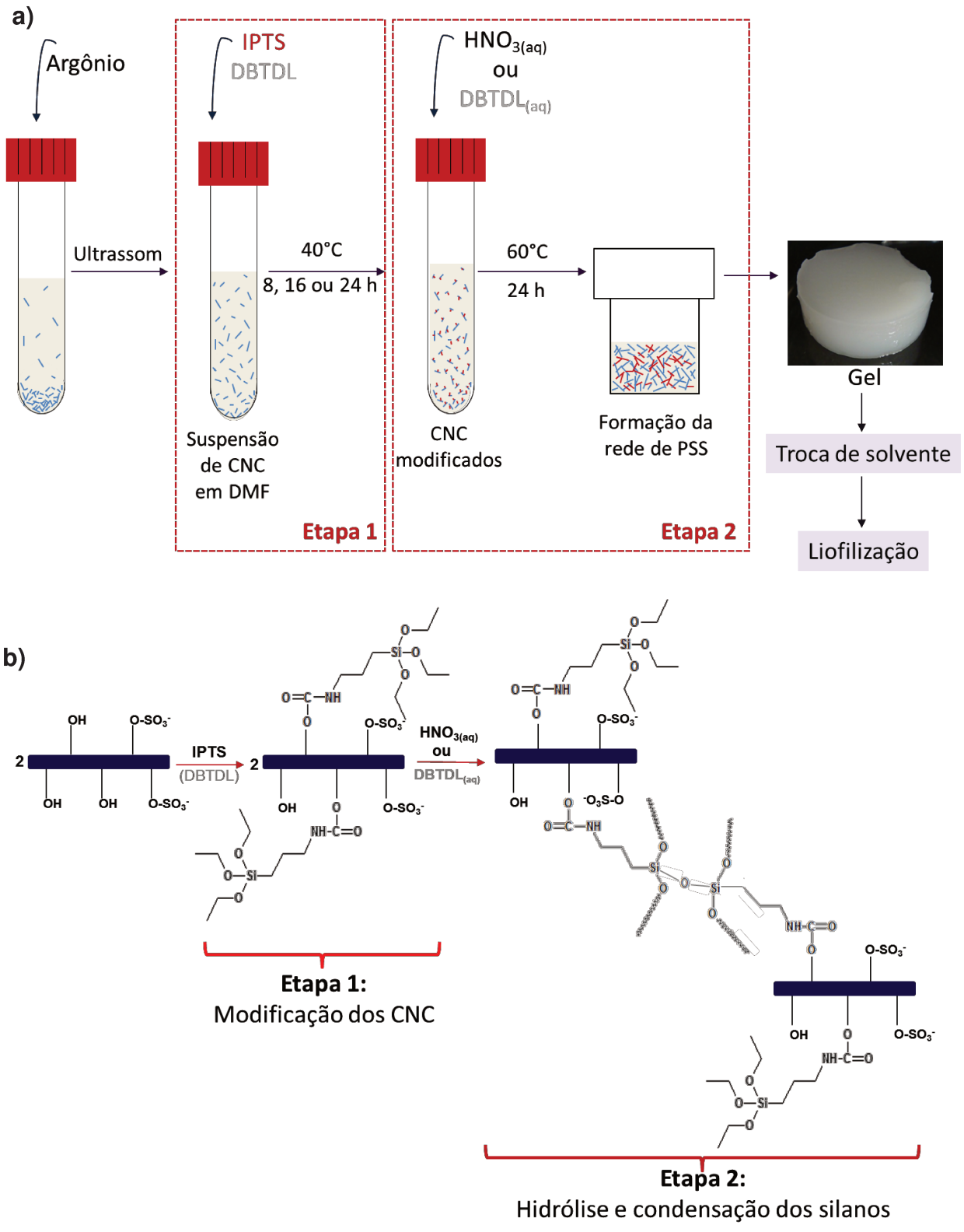


Figura 15. (a) Representação esquemática do procedimento experimental de síntese dos géis. **(b)** Esquema da reação de modificação dos CNC, seguida da formação da rede de polissilsesquioxano, por meio de reações de hidrólise e condensação dos silanos.

Tabela 3. Nomenclaturas e condições reacionais dos géis preparados.

CNC/PSS	Razão CNC_{OH}:IPTS	%CNC (m/m)	Temperatura Etapa 1 (°C)	Tempo Etapa 1 (h)	Catalisador Etapa 1	Catalisador Etapa 2
1:18D	1:1	10	40	8	-	DBTDL
1:116D	1:1	10	40	16	-	DBTDL
2:124DH3	2:1	12	40	24	DBTDL	HNO_3 3%
1:124DH3	1:1	12	40	24	DBTDL	HNO_3 3%
1:224DH3	1:2	12	40	24	DBTDL	HNO_3 3%
102:1H3	2:1	10	60	72	-	HNO_3 3%
101:1H3	1:1	10	60	72	-	HNO_3 3%
101:2H3	1:2	10	60	72	-	HNO_3 3%
122:1H3	2:1	12	60	72	-	HNO_3 3%
121:1H3	1:1	12	60	72	-	HNO_3 3%
121:2H3	1:2	12	60	72	-	HNO_3 3%
152:1H3	2:1	15	60	72	-	HNO_3 3%
151:1H3	1:1	15	60	72	-	HNO_3 3%
151:2H3	1:2	15	60	72	-	HNO_3 3%

3.4. Caracterizações

3.4.1. Fluorescência de Raios X (XRF)

A análise semi-quantitativa dos grupos sulfato presentes na superfície dos CNC foi realizada em um Espectrômetro Sequencial por Comprimento de Onda, Shimadzu XRF-1800. As amostras foram preparadas por compressão, usando pastilhador e prensa hidráulica.

3.4.2. Potencial zeta

O potencial zeta da suspensão aquosa de CNC (1% em massa) foi medido utilizando-se o equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltda).

3.4.3. Espectroscopia no Infravermelho (ATR-IR)

Para as análises estruturais, os géis liofilizados foram cortados em pequenos pedaços e analisados no espectrômetro de infravermelho Agilent Cary 630 FTIR, utilizando o acessório de refletância total atenuada. Foram realizadas 64 varreduras da faixa de 4000 a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1}. A técnica também foi utilizada para o estudo cinético da síntese. Para isso, retirou-se alíquotas do meio reacional e monitorou-se o consumo da banda relacionada ao grupo isocianato em função do tempo de síntese.

3.4.4. Difração de Raios X (XRD)

As análises de XRD foram realizadas em um Difratômetro de Raios X Shimadzu XRD 7000, operando a 40 kV e 30 mA. A faixa de ângulos varrida foi de 5 a 40° na velocidade de 1° min^{-1}.

3.4.5. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si no estado sólido (^{29}Si NMR)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si das amostras no estado sólido foram obtidos em espectrômetro Bruker 300, utilizando a técnica de rotação de ângulo mágico com polarização cruzada (CP-MAS). As condições de operação foram: 79,5 MHz, com tempo de contato de 5 ms, tempo de repetição de 3 s e largura espectral de 50 kHz.

3.4.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento da TA Instruments® Modelo 2950. Utilizou-se aproximadamente 5 mg de material, na forma de pó, empregando-se taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} e faixa de temperatura de 25 a 750 °C. As análises foram conduzidas em atmosfera inerte.

3.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Para análise da morfologia dos géis liofilizados foram realizadas fraturas criogênicas dos géis congelados por 5 min em nitrogênio líquido. As amostras foram metalizadas com Irídio em um metalizador Bal-Tec MD 020 (Balzers®) por 90 s, sob corrente de 11,3 mA.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM) foram adquiridas em um Microscópio Eletrônico de Varredura FEI QUANTA 250 FEG, operando a 10 kV. Um dos géis híbridos também foi analisado em um microscópio eletrônico de varredura com fonte termiônica (SEM) modelo Jeol JSM 6360 LV, operando a 10 kV e equipado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) da Noran System Six.

3.4.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Para a análise morfológica dos CNC foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão JEM 1400 plus (JEOL), sob voltagem de aceleração de 120 kV, e as imagens adquiridas pela câmera Multiscan 794 (Gatan), com resolução de 1k x 1k. Para o preparo da amostra, uma gota de 5 µL de uma suspensão de 2 mg ml^{-1} de CNC foi colocada na superfície de uma grade de cobre recoberta com filme suporte de carbono ultrafino e deixada por 2 minutos, sendo o excesso da gota removido com o auxílio de papel de filtro. Em seguida, 3 µL de uma solução 2% de acetato de uranila foram colocados sobre a grade contendo os nanocristais. A solução de acetato de uranila foi deixada sobre a grade por um minuto, lavada, seca com papel de filtro e o processo foi repetido mais uma vez. A análise microscópica foi conduzida após a secagem completa da amostra.

Para a caracterização morfológica dos géis híbridos foi necessário inicialmente o embutimento dos géis em resina Eponate 12 (Ted Pella). Para isso, a resina foi adicionada em um molde e, então, um pequeno pedaço de gel liofilizado foi depositado levemente sobre a resina, aguardando-se sua submersão. Depois disso, o molde foi mantido a 60 ºC por 24 h para a cura da resina. Após esse tempo, as amostras foram cortadas em seções ultrafinas utilizando-se a técnica de crioultramicrotomia. As seções, com cerca de 50 nm de espessura, foram cortadas com faca de diamante a -100 °C, utilizando o crioultramicrótomo Leica UC6 Reichert Ultracut. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Libra 120 (Zeiss), operando a 80 kV, com câmera Olympus 2k x 2x e 16 bits acoplada.

3.4.9. Microscopia óptica de luz polarizada (POM)

A dispersão de CNC em DMF foi observada no Microscópio Óptico Nikon Eclipse 80i, em conjunto com a câmera Nikon Digital Sight DS-Fi1, utilizando-se polarizadores cruzados. A suspensão foi preparada com auxílio de banho de ultrassom, de forma a apresentar 10% em massa de nanocristais suspensos. Uma gota da suspensão foi colocada sobre uma lâmina de vidro e pressionada com auxílio de uma lamínula.

3.4.10. Testes de molhabilidade

O caráter hidrofílico/hidrofóbico dos géis foi avaliado qualitativamente, adicionando-se gotas de água, ou de hexano, na superfície dos géis liofilizados e observando-se a forma das gotas com o tempo.

3.4.11. Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas em goniômetro FM40 EasyDrop da Krüss, com câmera CCD Toshiba Teli acoplada. Foi adicionada uma gota de 4,0 μL na superfície dos géis liofilizados e avaliou-se a mudança no ângulo de contato por 60 s, na velocidade de 1 frame/s.

3.4.12. Testes de estabilidade em água

Para avaliar a estabilidade em água dos géis, uma pequena porção dos mesmos foi adicionada a 10 mL de água e deixada por 7 minutos em banho de ultrassom na potência de 81 W e frequência de 40 kHz (Ultrasonic Cleaner Thornton), bem como durante 10 minutos em agitador orbital (Ika KS 260), na frequência de 250 rpm.

3.4.13. Extração Soxhlet

Inicialmente, pesou-se uma fração do gel liofilizado e adicionou-se em um cone de papel filtro. O cone foi colocado em um cartucho de celulose e adicionado no extrator Soxhlet. A extração foi realizada utilizando THF a 60 ºC, por 24 h. Após esse tempo, secou-se os géis que restaram no cone de papel filtro (fração insolúvel) em estufa a vácuo a 50 °C e pesou-se os géis secos.

3.4.14. Ensaios de sorção

A sorção de água pelos géis foi também avaliada. Para isso, os géis liofilizados foram previamente secos em estufa a vácuo por 8 horas a 50 °C e pesados. Em seguida, foram colocados em suportes de alumínio vazados, submersos em água deionizada e mantidos em banho termostatizado a 30 °C por 24 h. Após esse tempo, os suportes foram retirados da água, secos cuidadosamente com papel toalha para remoção da água superficial, e então pesados.

CAPÍTULO 4. NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Os nanocristais de celulose utilizados neste trabalho foram adquiridos na forma de pó liofilizado. As caracterizações estruturais (XRF, ATR-IR e XRD), morfológicas (TEM e POM), térmicas (TGA) e superficiais (potencial zeta) são apresentadas neste capítulo.

4.1. Fluorescência de Raios X

Os CNC comerciais adquiridos para esse estudo foram obtidos a partir da hidrólise com ácido sulfúrico, que está esquematicamente representada na Figura 16.

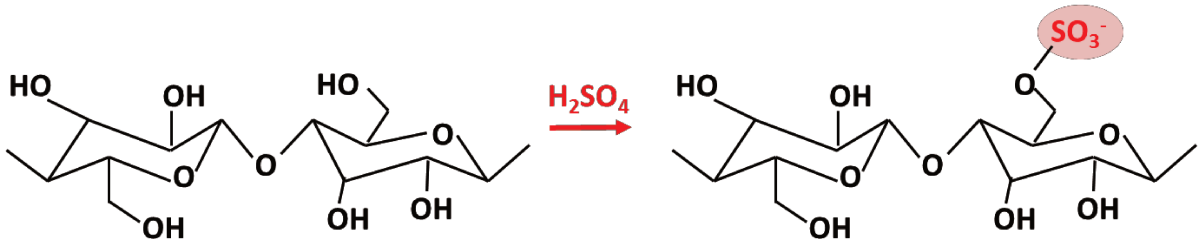


Figura 16. Representação esquemática da formação de cargas superficiais nos CNC, via hidrólise com H_2SO_4. Adaptada de Ehmann et al[85].

É comum usar o termo "grau de sulfatação" para quantificar o número de hidroxilas superficiais (CNC_{OH}) substituídas por grupos $–OSO_3^-$, após hidrólise com H_2SO_4. O grau de sulfatação dos CNC utilizados nesse trabalho foi medido por fluorescência de raios X, a partir da determinação da porcentagem mássica de grupos $-OSO_3^-$ (detecção de enxofre), considerando uma matriz formada por monômeros de glucose ($C_{12}H_{20}O_{10}$). A análise qualitativa indicou a presença de 1,8% de grupos $–OSO_3^-$ no pó liofilizado. A partir da estimativa do número de hidroxilas superficiais por área de CNC ($8{,}13 \times 10^{-6}$ mol m^{-2}, definido por Lin e Dufresne[86]), foi possível estimar que, cerca de 10% das hidroxilas superficiais dos CNC foram substituídas por grupos $–OSO_3^-$.

4.2. Espectroscopia no Infravermelho

Assim como a celulose, os nanocristais de celulose apresentam bandas características de absorção no infravermelho [87]. Dentre elas estão o estiramento da ligação O-H, que ocorre na região de 3300 cm^{-1}, o estiramento da ligação C-H que ocorre em 2890 cm^{-1} e o estiramento do grupo O-C-O, que ocorre em 1110 e 1160 cm^{-1}, referente à estrutura do sacarídeo[87]. O espectro de infravermelho dos CNC adquiridos neste trabalho é apresentado na Figura 17a. A fim de avaliar a presença dos grupos sulfato presentes nos CNC, o espectro da Figura 17a foi comparado com o espectro de CNC extraídos no laboratório por hidrólise com ácido clorídrico (Figura 17b). Como comentado anteriormente, a hidrólise com HCl não promove a modificação superficial das nanopartículas. Para comparação, são apresentadas apenas as regiões em menores números de onda. Nota-se a presença de duas bandas de baixa intensidade que estão ausentes no espectro de infravermelho do CNC-HCl. Uma em 995 cm^{-1} e outra em 813 cm^{-1}. Na literatura é relatada a ocorrência de bandas relacionadas ao estiramento do grupo sulfato[86] e ao estiramento da ligação C-O-S[25] em números de onda similares. Dessa forma, as duas bandas destacadas são atribuídas a esses grupos.

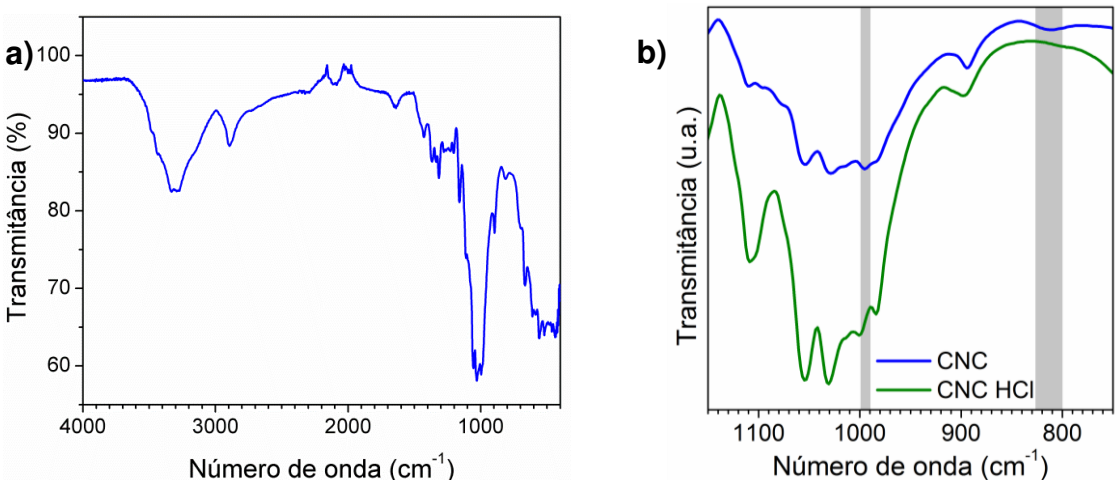


Figura 17. (a) Espectro de Infravermelho dos CNC utilizados neste trabalho. **(b)** Comparação entre os espectros do CNC comercial e do CNC obtido por hidrólise com ácido clorídrico.

4.3. Difração de raios X

O difratograma de raios X do CNC é apresentado na Figura 18, juntamente com a atribuição dos planos cristalinos correspondentes a cada pico[88]. Os números indicados nos picos correspondem aos índices de Miller dos planos cristalinos, enquanto que os subscritos nos índices correspondem à estrutura cristalina da Celulose I e II, destacados nas cores vermelho e vinho, respectivamente.

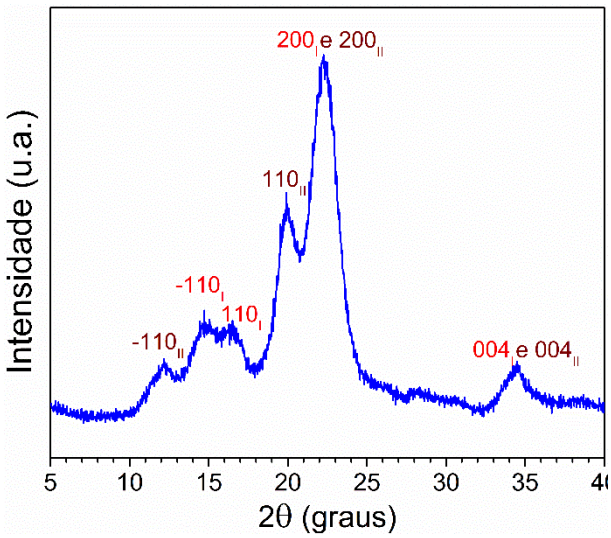


Figura 18. Difratograma de raios X dos CNC. Os índices acima de cada pico correspondem à atribuição dos planos cristalinos.

Comparando os difratogramas disponíveis na literatura com o difratograma dos CNC deste trabalho (Figura 18), pode-se inferir que os picos em 2θ correspondentes a 14,7°, 16,4°, 22,5° e 34,5° são característicos da Celulose I[88] e os picos em 12,1º, 19,8°, 22,5° e 34,5° são característicos da Celulose II[88], o que indica polimorfismo (mistura de Celulose I e II). Os picos cristalinos presentes no difratograma dos CNC são resultado da composição de diferentes planos cristalinos[88]. Por exemplo, o pico em 14,7° é uma combinação dos planos cristalinos 011, 101 e -110 da Celulose I, porém, o último plano corresponde ao sinal dominante e, assim, este pico foi atribuído ao plano -110[88]. A Celulose I tem maior ocorrência em materiais celulósicos e o polimorfismo apresentado pode ser devido ao processo industrial de obtenção dos CNC. Neste caso, a ocorrência de Celulose II deve-se ao tratamento com ácido sulfúrico concentrado, como discutido por Peng e colaboradores[88]. Outra possível razão para a formação da Celulose II é o uso de

altas concentrações de NaOH antes ou após a hidrólise, no processo industrial de obtenção dos CNC[89]. Na literatura é reportado que o tratamento com solução aquosa de NaOH (≈10 % em massa) causa a transformação da Celulose I para Celulose II dentro dos domínios cristalinos. Por esse motivo, a literatura propõe a ocorrência de transformação polimórfica de parte da Celulose I para Celulose II dentro dos domínios cristalinos.

O Índice de Cristalinidade (CI) da celulose pode ser determinado pela proporção entre as intensidades (I) do principal pico cristalino da Celulose I (22,5°, plano 200) e da região amorfa (18,0°)[90]. Esse método foi desenvolvido por Segal[90] e é amplamente empregado para estimar a cristalinidade de materiais celulósicos, utilizando-se a Equação 1:

$$CI = 100 \cdot \frac{I_{[200]} - I_{[amorfo]}}{I_{[200]}} \qquad \text{(Equação 1)}$$

Entretanto, o método de Segal é muito simplificado, podendo superestimar a cristalinidade de materiais celulósicos. Dessa forma, foram desenvolvidos métodos alternativos para o cálculo do índice de cristalinidade. Park e colaboradores[91] utilizaram três diferentes métodos para o cálculo de CI, a partir dos resultados de difração de raios X. O primeiro foi o método clássico de Segal. O segundo foi a deconvolução de picos, que é feita a partir do uso de softwares específicos. Neste caso, os picos cristalinos individuais são extraídos por ajustes adequados das curvas utilizando funções matemáticas do tipo Gaussianas[92,93], Lorentzianas[94] e de Voigt[95]. Por último, foi utilizado o método de subtração da contribuição amorfa, conhecido como método de Ruland-Vonk[96]. Para isso, é necessário selecionar um padrão amorfo que deve ser similar à componente amorfa da amostra, o que pode dificultar a aplicação deste método. Ao comparar os índices de cristalinidade calculados pelos diferentes métodos, os autores notaram que o método de Segal sempre resulta em valores significativamente maiores do que os dos demais métodos e concluíram que é importante utilizar os métodos de deconvolução de picos ou de Ruland-Vonk, para medidas mais precisas.

Contrariamente, em um trabalho realizado por Peng e colaboradores[88], baseado em cálculos apresentados por French e Cintrón[97], a caracterização de CNC mostra que o pico em 22,5° não apresenta alteração de intensidade devido à

combinação dos planos 200 da Celulose I e II. Tem-se assim que o método de Segal pode ser utilizado neste caso e o índice de cristalinidade corresponde à contribuição dos dois polimorfos. Cranston e colaboradores[89] analisaram os CNC produzidos na Universidade de Maine e obtiveram valores de 53,9 % e 46,1% para a Celulose I e Celulose II, respectivamente. Neste trabalho, utilizou-se o método de Segal para calcular o índice de cristalinidade dos CNC. O valor obtido foi de 77,3%.

4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia dos CNC foi caracterizada por TEM e está apresentada na Figura 19.

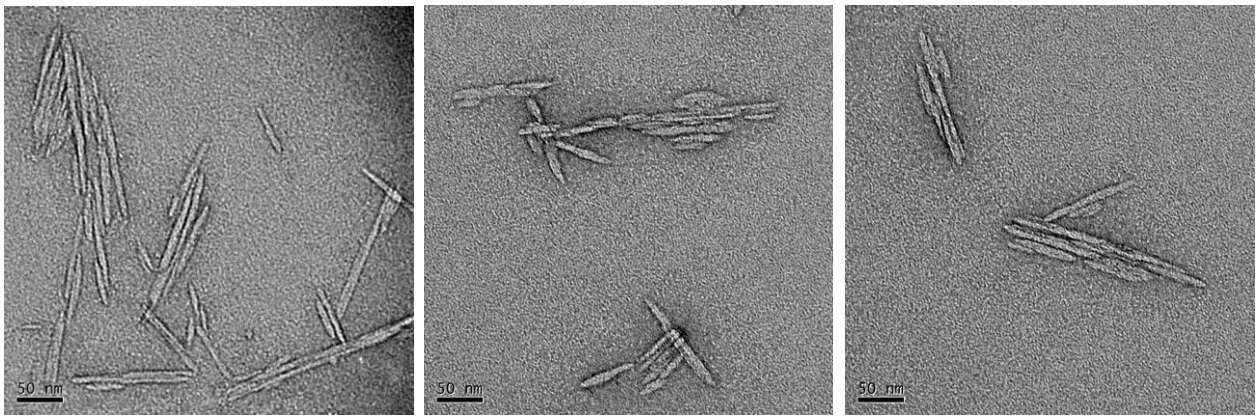


Figura 19. Micrografias obtida por TEM dos CNC.

Assim como relatado na literatura, é possível observar a morfologia do tipo agulha, típica dessas nanopartículas[17,37]. A partir dessa e de outras micrografias dos CNC, foram medidos o diâmetro (d) e o comprimento (L) de cerca de 200 nanopartículas. Obteve-se os valores de 11 ± 4 nm e 83 ± 41 nm para o comprimento e o diâmetro médios, respectivamente. A razão de aspecto média (L/d) foi calculada a partir da média dos valores de razão de aspecto medidos para cada nanopartícula, sendo este igual a 7,5 ± 3,5. O diâmetro médio determinado foi superior ao especificado pelo fabricante (5 nm); por esse motivo, a razão de aspecto medida foi menor do que a esperada. Cranston e colaboradores[89] obtiveram a razão de aspecto de 19 ± 9 para os CNC produzidos pela Universidade de Maine, indicando possíveis diferenças entre os lotes produzidos.

4.5. Microscopia Óptica com Luz Polarizada

A fim de confirmar se a suspensão de CNC em DMF utilizada nas reações de modificação (concentração de 10% em massa) apresentava agregados de CNC, mesmo após ser submetida a ultrassom, a mesma foi observada em microscópio óptico com polarizadores cruzados. Uma imagem obtida em baixa ampliação é apresentada na Figura 20. Como os CNC apresentam dimensões nanométricas, seria esperada uma imagem escura, já que essa dimensão está abaixo do limite de resolução do microscópio óptico. Entretanto, é possível observar inúmeros pontos claros, que chegam a apresentar orientação preferencial em algumas regiões. Esses pontos correspondem a aglomerados de CNC.

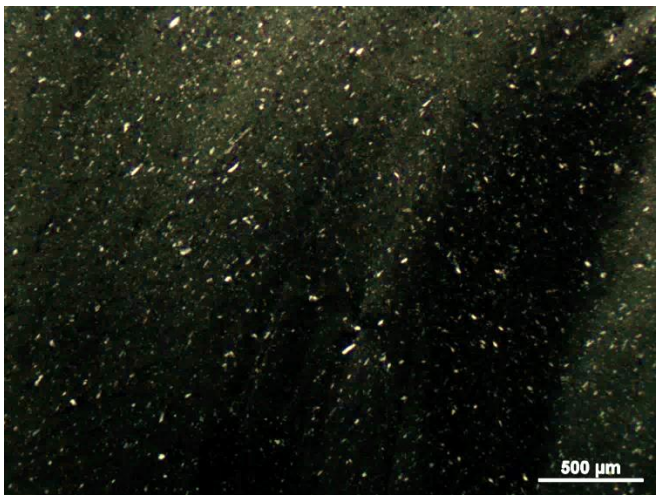


Figura 20. Imagem de microscopia óptica da suspensão de CNC em DMF.

4.6. Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica é um parâmetro importante na caracterização de CNC, principalmente quando os CNC são usados como cargas em nanocompósitos. A análise termogravimétrica (TGA) permite avaliar essa estabilidade. A curva de TGA dos CNC, apresentada na Figura 21, relaciona a perda de massa com o aumento da temperatura. Nota-se a presença de quatro eventos de degradação térmica. As temperaturas de início de degradação de cada evento são 255 °C (I), 305 °C (II), 435 °C (III) e 575°C (IV). O principal evento (255°C) é característico da pirólise da cadeia principal da celulose.

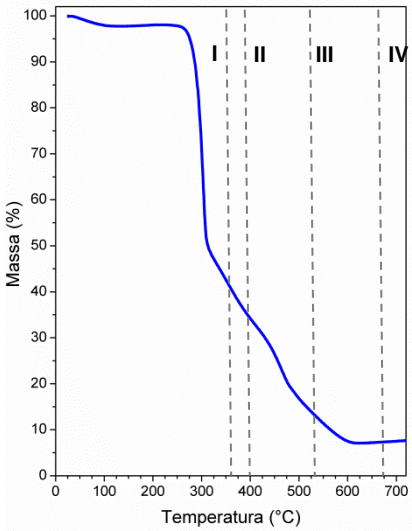


Figura 21. Curva de análise termogravimétrica dos CNC utilizados neste trabalho.

Lin e Dufresne estudaram a estabilidade térmica de fibras de algodão e dos CNC obtidos a partir das mesmas[86]. Os CNC foram submetidos a pós tratamentos de sulfatação, gerando aumento no número de grupos sulfato na sua superfície, como também de dessulfatação, para redução da quantidade dos grupos sulfato[86]. Os autores notaram que a fibra de algodão apresenta a maior temperatura de início de degradação, seguida dos nanocristais dessulfatados e dos nanocristais submetidos à pós-sulfatação[86]. Dessa forma, foi comprovado que a presença dos grupos sulfato afeta a estabilidade térmica dos CNC, devido à ocorrência de novos mecanismos de degradação[6]. Taipina e colaboradores realizaram hidrólise ácida de fibras de algodão, utilizando ácido sulfúrico, e determinaram que a temperatura de início do principal evento de degradação desses CNC ocorre em 239 °C. Essa análise foi realizada nas mesmas condições que a apresentada neste trabalho.

A partir das curvas de TGA, também é possível quantificar o resíduo a 750 °C obtido após a realização da análise, que foi de 7,7%. Esse resíduo é atribuído à presença de sais, provavelmente Na_2SO_4, resultantes do processo industrial de síntese (combinação entre ácido sulfúrico da hidrólise e de hidróxido de sódio da neutralização).

4.7. Potencial Zeta

Neste trabalho, o potencial zeta foi medido a partir de duas suspensões aquosas dos CNC comerciais, nas concentrações de 0,01 e 1% (m/m). Foram realizadas três medidas para cada concentração. Como não houve diferença significativa entre elas, o resultado apresentado corresponde à suspensão de 1% em massa de CNC. O valor de potencial zeta obtido foi de -49,0 $\pm$ 2,7 mV. Esse potencial é relativamente alto e está relacionado com a presença dos grupos sulfato, derivados da esterificação dos grupos hidroxila presentes na superfície dos CNC. Boluk e colaboradores relataram o valor de -51,5 $\pm$ 0,8 mV para uma suspensão aquosa de CNC, obtido por hidrólise da polpa de madeira[98]. Vasconcelos e colaboradores[25] realizaram a hidrólise da celulose bacteriana com H_2SO_4 em diferentes concentrações e diferentes tempos de hidrólise. Os autores verificaram que o aumento da concentração de H_2SO_4, bem como o aumento no tempo de hidrólise, resultam em potenciais zeta mais negativos. Entretanto, quando condições de hidrólise muito severas são usadas, há diminuição na estabilidade da suspensão, resultado da diminuição do tamanho dos CNC[25].

CAPÍTULO 5. GÉIS OBTIDOS COM DBTDL (ETAPA 2)

A síntese de géis híbridos de CNC/PSS consiste numa reação em duas Etapas. Na Etapa 1 há a formação de um intermediário CNC-IPTS a partir da reação das hidroxilas superficiais do CNC com o grupo isocianato do IPTS. Na Etapa 2, há a hidrólise e condensação dos grupos alcóxidos do IPTS para a formação do polissilsesquioxano. Neste capítulo, estão apresentados os resultados obtidos para os géis em que se utilizou DBTDL como catalisador da Etapa 2. Trata-se de um estudo exploratório com ênfase na formação da rede de PSS e respectivos géis contendo CNC e PSS.

5.1. Cálculo da razão molar CNC_{OH}:IPTS

O primeiro aspecto considerado na síntese dos géis foi a relação entre CNC e IPTS, que foi estabelecida em razão molar. Para se estabelecer essa relação, utilizou-se o trabalho de Lin e Dufresne[86], onde é calculado o número de moles de hidroxilas superficiais (CNC_{OH}) por área de CNC. Para esse cálculo, os autores utilizaram parâmetros da célula unitária da celulose (Figura 22b). São descritos quatro modelos para dimensionar a área superficial total dos CNC, com base em sua forma geométrica: cilindro de seção circular e elíptica, bem como cubóide de seção quadrada e retangular. Além disso, foram utilizados outros parâmetros, como a densidade da celulose e a massa de CNC utilizada, além de parâmetros morfológicos como diâmetro e comprimento dos CNC[86].

No presente trabalho, o modelo escolhido para o cálculo da área superficial total dos CNC foi o cilindro de seção circular. A Figura 22 mostra uma representação simplificada do modelo empregado. Para o cálculo do número de moles de hidroxilas superficiais dos CNC, utilizou-se o número de hidroxilas por área superficial calculada por Lin e Dufresne, que é de $8{,}13 \times 10^{-6}$ mol m^{-2}, e este valor foi multiplicado pela área total de CNC ($A_{total(CNC)}$), calculada de acordo com a Equação

2, onde m_{CNC} é a massa de CNC usada na síntese (em gramas), $\rho_{celulose}$ é a densidade da celulose (1,5 g cm^{-3}) e d é o diâmetro dos CNC utilizados (10 nm)[86]. A dedução desta equação está detalhada no Apêndice 1.

$$A_{total(CNC)} = \frac{m_{CNC}}{\rho_{celulose}} \frac{4}{d} \qquad \text{(Equação 2)}$$

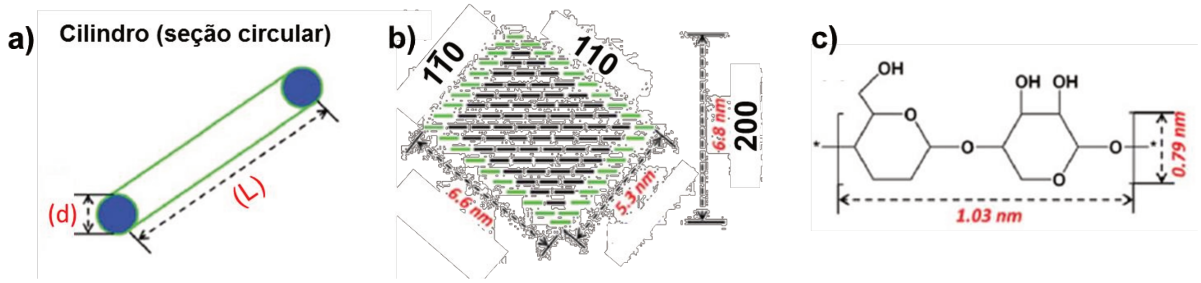


Figura 22. Esquerda: **(a)** Modelo geométrico de cilindro de seção circular utilizado no cálculo da área total de CNC; **(b)** Modelo da célula cristalina do CNC, utilizado no cálculo de número de hidroxilas por área; **(c)** Representação da celobiose, cuja dimensão é usada no cálculo da área superficial. Adaptada de Lin e Dufresne[86].

5.2. Géis obtidos com DBTDL

Neste trabalho, foram utilizados diferentes DBTDL. Um deles é comercial, apresenta baixo grau de pureza e será relatado como DBTDL (Dow) ou D_D. O outro apresenta maior grau de pureza (95%) e será denominado DBTDL puro, ou apenas D. Inicialmente, serão apresentados os géis obtidos utilizando-se o DBTDL (Dow) na Etapa 2 de síntese.

5.2.1. Mecanismo de reação

Na Figura 23 é apresentado o mecanismo proposto para a catálise da hidrólise e condensação de alcoxissilanos a partir de compostos de estanho[99]. O mecanismo de reação do estanho relatado na literatura sugere uma hidrólise parcial do complexo, formando-se dibutilhidroxilaurato de estanho (I)[100,101]. Essa espécie sofre ataque nucleofílico do oxigênio ligado ao silício e forma uma ligação Sn-O-Si (II) que, posteriormente, sofre um ataque nucleofílico da água presente no meio

reacional, resultando em silanol (III). Esse silanol pode então reagir com a espécie formada em II, gerando uma ligação siloxano (IV), resultado da condensação dos silanóis, e regenerando o catalisador dibutilhidroxilaurato de estanho.

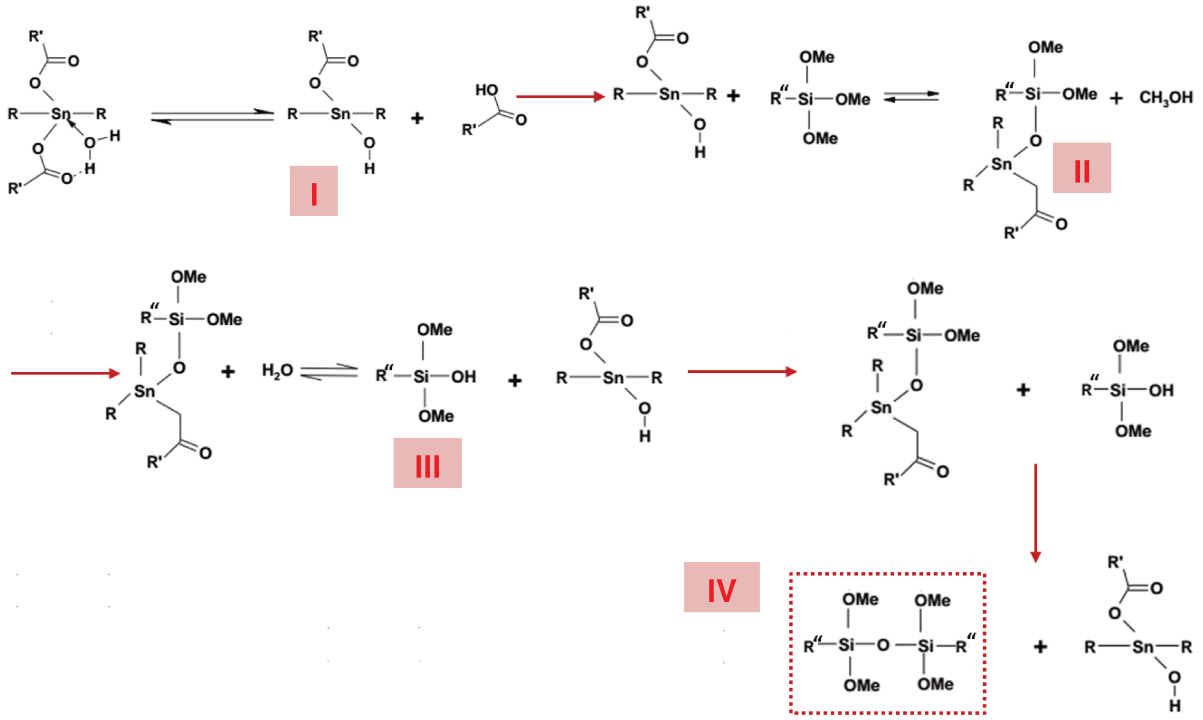


Figura 23. Mecanismo de catálise do DBTDL nas reações de hidrólise e condensação de silanos. Adaptado do catálogo de King Industries®[99].

5.2.2. Condições reacionais avaliadas

Inicialmente, foram exploradas diversas razões molares entre as hidroxilas superficiais dos CNC e o isocianato do IPTS (CNC_{OH}:IPTS), visando a compreensão das propriedades dos géis em função deste fator. Além disso, também foram testados diferentes tempos de síntese e CNC obtidos por hidrólise com diferentes ácidos. Algumas das condições experimentais utilizadas nesses testes estão resumidas na Tabela 4 e seguiram as condições de síntese descritas por Taipina e colaboradores[53]. Além de utilizar os CNC adquiridos da Universidade de Maine (hidrólise com ácido sulfúrico), foi feita uma síntese utilizando os CNC obtidos a partir da hidrólise com ácido clorídrico (CNC-HCl). O catalisador utilizado na Etapa 2 foi o DBTDL (Dow), representado pela notação D_D. A nomenclatura dos géis

também está apresentada na Tabela 4. Como exemplo, a amostra CNC/PSS 1:18D_D corresponde à razão CNC_{OH}:IPTS 1:1, tempo de reação de 8 h, e catalisador DBTDL (Dow), nas concentração de 50% em relação à massa de IPTS. O gel HCl1:18D_D foi obtido com o CNC-HCl.

Tabela 4. Condições reacionais das preparações dos géis iniciais.

CNC/PSS	CNC_{OH}:IPTS	%CNC (m/m)	Tempo Etapa 1 (h)	Catalisador Etapa 2
1:18D_D	1:1	40	8	D_D
1:116D_D	1:1	40	16	D_D
HCl1:18D_D	1:1	40	8	D_D

Em todas as sínteses citadas foi utilizado dimetilformamida (DMF) como solvente, uma vez que este forma suspensões de CNC cineticamente estáveis. Artaki e colaboradores[102] estudaram o efeito de diferentes solventes na velocidade de reação de condensação de silanos. Os autores notaram que o DMF pode retardar a reação de condensação dos silanos, já que esse solvente possui um átomo de oxigênio capaz de fazer ligações de hidrogênio com espécies presentes no meio reacional, como os silanóis[102]. Dessa forma, ele pode reduzir a habilidade dos silanóis de difundirem e participarem de reações de condensação. Entretanto, os melhores solventes para a etapa de condensação são solventes não-polares apróticos, que não são adequados para a obtenção de suspensões estáveis de CNC[72].

A justificativa de se utilizar CNC obtidos por hidrólise com diferentes ácidos deve-se ao estudo do efeito dos grupos $-OSO_3^-$ presentes na superfície dos CNC, os quais poderiam diminuir a eficiência da reação com o IPTS devido ao impedimento estérico. Como apresentado anteriormente (Capítulo 4, Item 4.1), utilizando o valor de 8,13 x 10^{-6} mol m^{-2} para o número de hidroxilas por área superficial, proposto por Lin e Dufresne[86], e os resultados de XRF, tem-se que cerca de 10% de hidroxilas superficiais foram substituídas por grupos $-OSO_3^-$ no CNC comercial. Os CNC obtidos por hidrólise com ácido clorídrico não apresentam grupos $-OSO_3^-$ em sua superfície.

Deve-se destacar que não foram obtidos géis mecanicamente estáveis quando se utilizou as razões CNC_{OH}:IPTS de 20:1, 13:1 e 6:1, provavelmente, devido à baixa densidade de reticulação alcançada nestas composições reacionais – resultados não apresentados. As fotografias dos géis obtidos na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1 e 8 h de reação (Etapa 1), utilizando-se diferentes CNC, estão apresentadas na Figura 24.

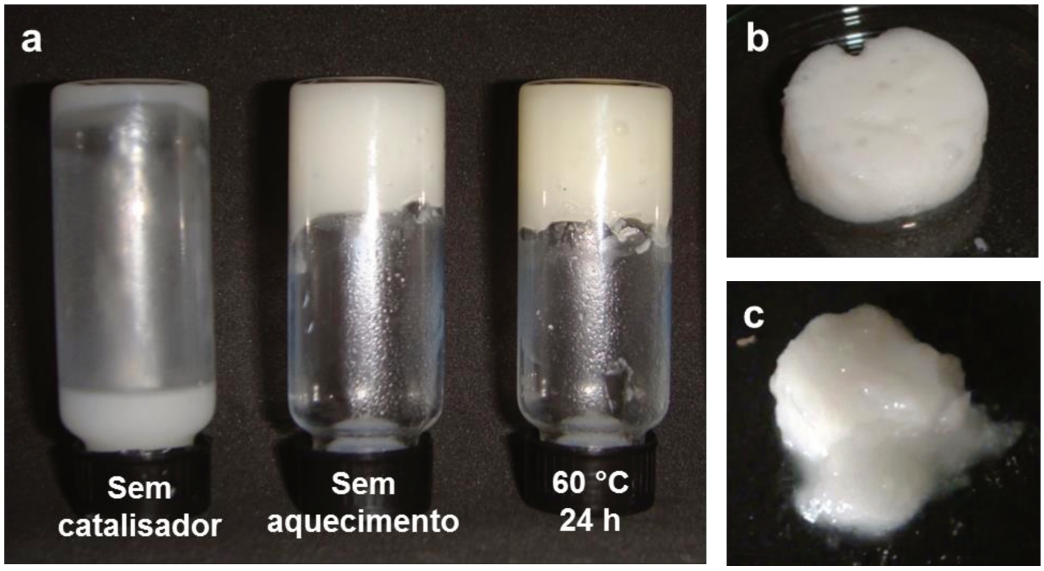


Figura 24. Fotografias dos géis obtidos. **(a)** Síntese realizada utilizando-se o CNC comercial na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1 e 8 h de reação na Etapa 1, sem a adição de DBTDL (esquerda); gel obtido com a adição de DBTDL e mantido sob temperatura ambiente (meio); gel obtido com DBTDL e mantido a 60 °C por 24 h na Etapa 2 (direita). **(b)** Gel obtido a partir de CNC comercial na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1, 8 h de reação na Etapa 1 e mantido a 60 °C por 24 h na Etapa 2; **(c)** gel obtido a partir de CNC-HCl na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1, 8 h de reação na Etapa 1 e mantido a 60 °C por 24 h na Etapa 2, utilizando-se CNC-HCl.

Na Figura 24a são apresentados os géis obtidos utilizando-se CNC comercial, na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1, com 8 h de reação (Etapa 1). Com esta composição, foram realizados testes utilizando catalisador e na ausência deste, bem como variando-se a temperatura na Etapa 2. Como pode ser observado, não ocorreu reticulação dos alcoxissilanos na ausência do catalisador no meio reacional (Figura 24a, esquerda). Em relação ao aquecimento, é possível notar (Figura 24a, direita) que o aumento do tempo de aquecimento na Etapa 2 resultou em géis amarelados, provavelmente devido à degradação térmica do DMF. Na Figura 24b, é apresentado o gel obtido com CNC comercial, na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1, com 8 h de

reação e mantido a 60 °C por 24 h na Etapa 2, após a troca de solvente. Nota-se que o tom amarelado desaparece após a troca de DMF por água, confirmando que o amarelecimento foi consequência da degradação deste solvente durante a síntese.

Foi observado que a síntese com o CNC-HCl não foi bem sucedida, tendo em vista que o gel obtido apresentou baixa estabilidade em água, como o apresentado na Figura 24c. Isto se deve, provavelmente, à instabilidade da suspensão de CNC-HCl em DMF, devido à ausência de cargas superficiais. Consequentemente, a suspensão de CNC em DMF formou aglomerados por ligações de hidrogênio entre as nanopartículas.

5.2.3. Espectroscopia de infravermelho

A Figura 25 mostra os espectros obtidos por ATR-IR para o precursor IPTS e PSS (Figura 25a) e dos géis CNC/PSS (Figura 25b). O PSS, utilizado como referência, foi obtido a partir de IPTS dissolvido em DMF, submetido à hidrólise e condensação. O filme obtido se apresentou rígido e quebradiço, que é um comportamento típico para filmes de polissilsesquioxano[103] devido à elevada densidade de reticulação.

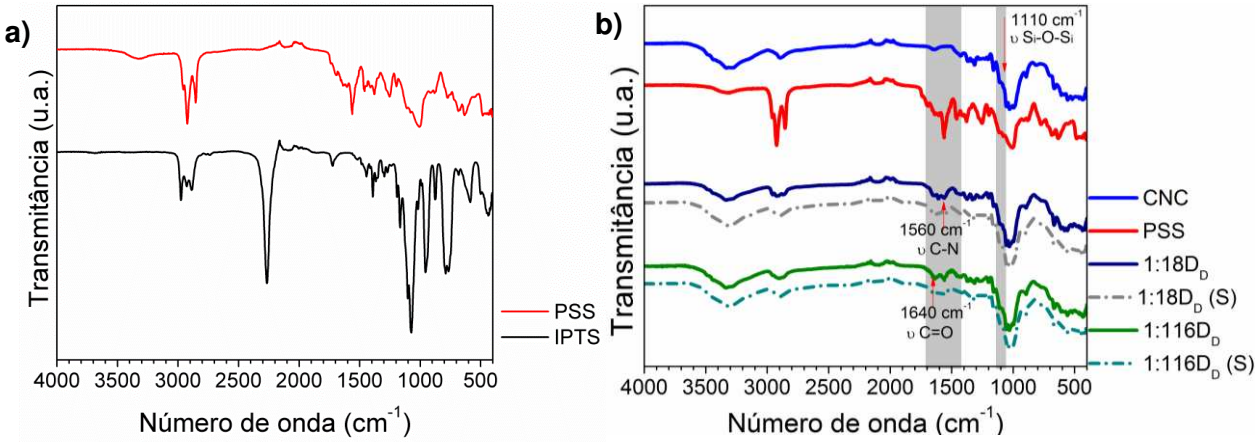


Figura 25. (a) Espectros de infravermelho do IPTS e do PSS. **(b)** Espectros de infravermelho do CNC, PSS e dos géis de CNC/PSS obtidos na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1, com diferentes tempos de síntese na Etapa 1, diferentes temperaturas na Etapa 2 e na presença de DBTDL (Dow) na Etapa 2, antes e após extração Soxhlet (linhas contínuas e pontilhadas, respectivamente).

No espectro do IPTS (curva preta, Figura 25a), é possível notar uma banda intensa em 2274 cm^{-1}, característica da vibração do grupo isocianato (O=C=N-), a qual foi monitorada para o estudo da cinética de reação. A banda em 1074 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento Si-O-C. A formação de PSS a partir de IPTS ocorreu a partir de reações de hidrólise e condensação dos grupos Si-O-C, resultando na menor intensidade de banda a 1070 cm^{-1} do espectro do PSS (Figura 25a) em relação ao do IPTS. A região entre 2960 cm^{-1} e 2860 cm^{-1}, atribuída ao grupo propil do IPTS, permanece inalterada mesmo após as reações de hidrólise e condensação dos alcoxissilanos. Quanto ao espectro do PSS (curva vermelha, Figura 25a), é interessante notar o surgimento das bandas em 1640 cm^{-1} e 1560 cm^{-1}. Estas são atribuídas, respectivamente, ao estiramento C=O e ao estiramento C-N, que são as ligações presentes no grupo carbamato, formado após a reação do isocianato com o grupo hidroxila[53]. Além destes, a banda em 1110 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação Si-O-Si, resultante da condensação dos alcoxissilanos.

Os géis obtidos na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1 e utilizando CNC comercial, com 8 e 16 h de reação (Etapa 1) apresentaram estabilidade em água satisfatória, permitindo a manipulação dos mesmos e a condução de etapas de troca de solvente (DMF por água) e liofilização. Deve-se destacar que a estrutura dos géis foi mantida após a liofilização e todas as caracterizações apresentadas foram realizadas nos géis liofilizados. Inicialmente, foram obtidos géis utilizando diferentes temperaturas na Etapa 2. Entretanto, não houveram diferenças significativas entre os espectros obtidos para essas amostras. Assim, serão apresentadas as caracterizações dos géis obtidos com tempo de reação de 8 e 16 h na Etapa 1 e 24 h de aquecimento a 60 °C na Etapa 2, utilizando-se apenas o CNC comercial.

O surgimento de bandas em comprimentos de onda característicos dos modos vibracionais presentes no espectro do PSS, confirma a formação da rede. A região entre 2940 e 2870 cm^{-1} apresenta bandas que são atribuídas às vibrações de deformação axial dos grupos CH_2 presentes no IPTS[104]. Estruturas moleculares contendo o grupo carbamato (R-NH-CO-OR)' apresentam modos vibracionais acoplados, que envolvem C=O e NH, devido à possibilidade de contribuição ressonante de formas ceto (R-CO-NH-) e enólica (R-(HO)C=N)[103]. Dessa forma, as duas bandas 1640 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, aos

estiramentos da ligação C=O (contribuição ceto) e da ligação C-N (contribuição enólica)[53,105]. Outro resultado importante é o aumento de intensidade da banda em 1100 cm^{-1} (em comparação ao espectro do CNC puro), atribuída ao estiramento da ligação Si-O-Si. Os espectros de linha pontilhada na Figura 25b são referentes aos géis CNC/PSS 1:18D_D e 1:116D_D, após serem submetidos à extração Soxhlet (S). Essa extração foi realizada com tetrahidrofurano (THF) a quente, a fim de extrair a fração do material não ligada covalentemente ao gel. Pode-se verificar que não ocorreram alterações significativas nas bandas características quando comparados os espectros antes e após a extração.

5.2.4. Difração de raios X

Na Figura 26 estão apresentados os difratogramas de raios X dos CNC, PSS e dos géis obtidos na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1 e na presença de DBTDL na Etapa 2. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor visualização dos dados. Na Tabela 5 são apresentados o índice de cristalinidade dos CNC e as frações cristalinas dos géis CNC/PSS 1:18D_D e 1:116D_D.

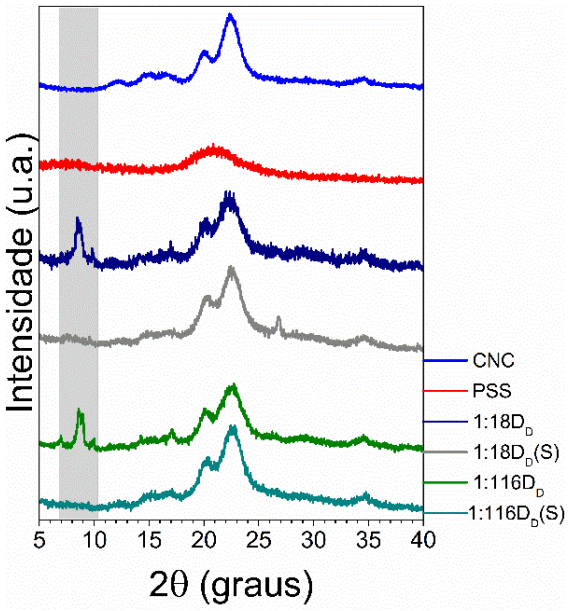


Tabela 5. Índice de cristalinidade do CNC e frações cristalinas prevista e experimental dos géis CNC/PSS em diferentes tempos de reação.

Amostra	Fração Cristalina (%)
CNC	77,3
1:18D_D	59,9
1:116D_D	63,8

Figura 26. Difratogramas de raios X dos CNC, PSS e géis de CNC/PSS obtidos na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1 e na presença de DBTDL na Etapa 2, antes e após extração Soxhlet (S).

Para a amostra de PSS, o difratograma apresentou um halo amorfo centrado em 21°, característico de um material com baixa ordem estrutural. Após a reação dos CNC com IPTS, foi possível observar que a integridade dos domínios

cristalinos dos nanocristais não foi alterada, uma vez que os picos característicos da celulose estão presentes. Gandini e colaboradores[104] modificaram fibras de celulose com IPTS e também observaram que essa modificação não afeta em grande extensão a integridade da celulose[104].

O valor previsto da fração cristalina dos géis foi calculado com base nas quantidades iniciais de CNC e IPTS e dos difratogramas desses componentes puros, desconsiderando as perdas de material durante a troca de solvente. O cálculo é apresentado no Apêndice 2. Para o gel na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1, este valor foi de 62,4%. Ao comparar esse valor com os valores de fração cristalina dos géis (Tabela 4), nota-se que os resultados estão próximos ao esperado. Comparando-se com o índice de cristalinidade dos CNC, os valores das frações cristalinas são significativamente menores. Isso se deve à presença do PSS, o qual promoveu o aumento da fração amorfa nos géis. Por fim, é importante ressaltar a presença de picos em valores de 2θ em torno de 8°, que não estão presentes nos difratogramas dos CNC, do PSS puro e dos géis após a extração Soxhlet. Portanto, estes são atribuídos a uma estrutura cristalina presente nos géis antes da extração.

Na literatura há diversos trabalhos relacionados à estrutura cristalina formada a partir de silanos, conhecida como Poliedro Oligomérico de Silsesquioxano (POSS). Trata-se de uma estrutura tridimensional bem definida, no formato de gaiola, representada por $(RSiO_{1,5})n$, onde R é o grupo orgânico presente nos vértices da gaiola e n=6, 8, 10 ou mais[106]. Liu et al[106] estudaram compósitos de POSS e elastômeros de polissiloxano em diferentes temperaturas. Em temperaturas abaixo de 180 °C estão presentes dois picos intensos em 7,9 e 8,8 graus, atribuídos ao octaisobutil-POSS, indicando cristalinidade[106]. Os valores de ângulos de difração reportados para o POSS são muito similares aos encontrados neste trabalho, sugerindo a formação de POSS durante a reação entre os CNC e o IPTS, nas condições experimentais utilizadas.

5.2.5. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si no estado sólido

A técnica de ^{29}Si NMR possibilitou a caracterização da estrutura dos domínios de polissilsesquioxano. Para isso, analisou-se a amostra $1{:}116D_D$. Como produto da hidrólise e condensação dos silanos, são formados dímeros (T^1), que

geram sinal em torno de -48 ppm, siloxanos lineares (T^2), com sinal em -57 ppm, bem como polissiloxano tridimensional do tipo cadeia (T^3), em -66 ppm[107]. Essas estruturas estão representadas esquematicamente na Figura 27.

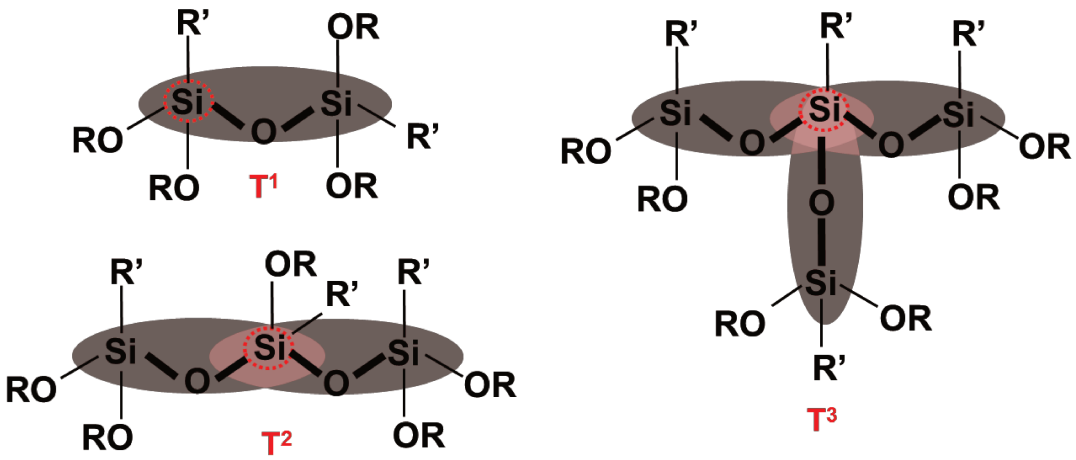


Figura 27. Representação esquemática dos tipos de estruturas formadas após a de hidrólise e condensação dos grupos alcóxido. Adaptado de Salon et al[107]

Com a finalidade de obter uma análise quantitativa da proporção de sítios característicos de silício, efetuou-se um tratamento matemático de ajuste das curvas dos espectros de ^{29}Si NMR, utilizando-se o software Origin 8.1 e empregando-se o modelo Gaussiano para obter a integração da área de cada pico (Figura 28). As áreas calculadas foram utilizadas para estimar a porcentagem molar de cada sítio de silício (Tabela 6)[103]. Como os difratogramas evidenciaram que o POSS foi extraído com solvente à quente, o gel CNC/PSS 1:116D$_D$ também foi analisado após a extração Soxhlet.

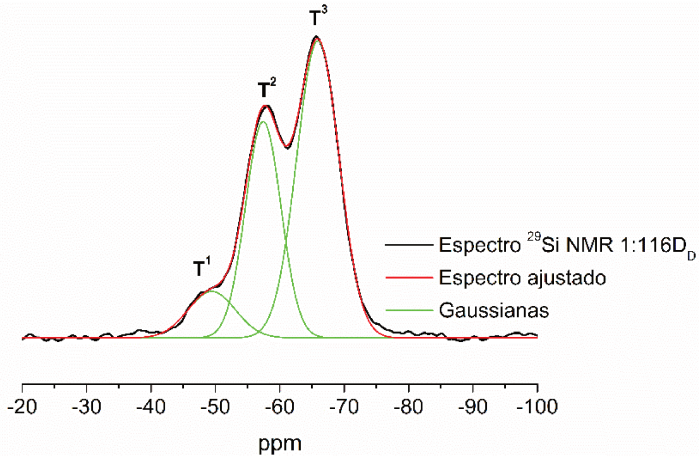


Tabela 6. Porcentagem dos sítios de Si obtida a partir do espectro de ^{29}Si NMR para o gel 1:116D$_D$.

	% molar do sítio
T^1	9,7
T^2	34,2
T^3	56,1
Total	100

Figura 28. Espectro de ^{29}Si NMR para o gel CNC/PSS 1:116D$_D$ e gaussianas usadas para o ajuste matemático.

Assim como o espectro de ^{29}Si NMR para o gel CNC/PSS 1:116D_D, o espectro do gel após a extração Soxhlet (não apresentado) mostrou que os domínios de Si também são constituídos majoritariamente de sítios T^3. Estes são os principais domínios formadores de rede de PSS. Também há uma porcentagem significativa de sítios T^2 que, juntamente com os sítios T^3, correspondem a 90% dos sítios de Si presentes no gel. Os sítios T^1 são atribuídos a espécies que sofreram menor grau de condensação e, portanto, têm menor contribuição na formação da rede tridimensional de PSS. Dessa forma, a estrutura do PSS formada caracteriza o gel obtido. Além disso, não foi notada diferença significativa entre as áreas dos picos antes a após a extração Soxhlet, o que confirma que não houve alteração na estrutura da rede de PSS após a extração.

5.2.6. Análise Termogravimétrica

As curvas de TGA, apresentadas na Figura 29, relacionam a perda de massa de cada material com o aumento da temperatura. Perdas de massa em temperaturas próximas e inferiores a 100 °C estão relacionadas à perda de água. Quanto aos géis, é possível observar que não há diferença significativa entre os perfis das curvas.

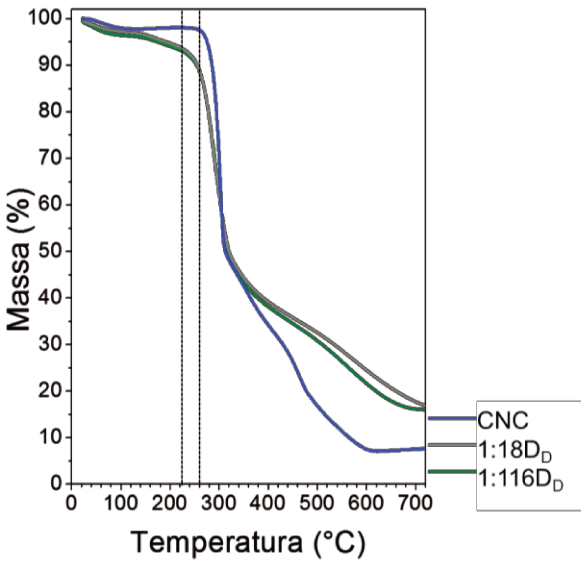


Tabela 7. Porcentagens de resíduos do CNC e dos géis CNC/PSS, obtidas por análise termogravimétrica.

Amostra	Resíduo (%)
CNC	7,7
1:18D_D	16,8
1:116D_D	16,0

Figura 29. Curvas de análise termogravimétrica dos CNC e dos géis de CNC/PSS obtidos na razão (CNC_{OH}:IPTS) 1:1 e na presença de DBTDL na Etapa 2.

Os géis obtidos com o DBTDL (Dow) apresentaram um evento de degradação em temperatura menor (225 °C) em relação ao CNC (255 °C). Esse fato era esperado, pois a modificação de superfície pode introduzir novos mecanismos de degradação térmica devido às novas interações e/ou ligações formadas[6]. Além disso, a partir das curvas de TGA é possível quantificar o resíduo a 750 °C de material obtido após a realização da análise (Tabela 7). Para os géis, o aumento da quantidade de resíduo é devido a subprodutos contendo silício (oxicarbeto de silício). Barry e colaboradores[108] verificaram que após aquecimento acima de 400 °C, os resíduos inorgânicos de PSS correspondem a valores entre 50 e 64% de sua massa inicial, independentemente do polímero orgânico associado. Essa variação é atribuída à volatilização dos grupos propil do IPTS e de pequenas moléculas contendo silício, além dos produtos voláteis de degradação dos CNC.

5.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)

A morfologia dos géis foi analisada por FESEM e as imagens obtidas são apresentadas na Figura 30. Nota-se que não é possível observar os CNC individualmente, tendo em vista a resolução do microscópio e que as nanopartículas estão ligadas covalentemente à rede de PSS. A parede dos poros provavelmente foi formada durante as etapas de hidrólise e condensação, com a ocorrência de separação de fases sólido-líquido. O efeito do tempo de reação na estrutura de poros também pode ser observado. Neste caso, as amostras com maior tempo de reação (Figura 30b) apresentaram estrutura de poros mais uniforme do que sua análoga, com menor tempo de reação (Figura 30a).

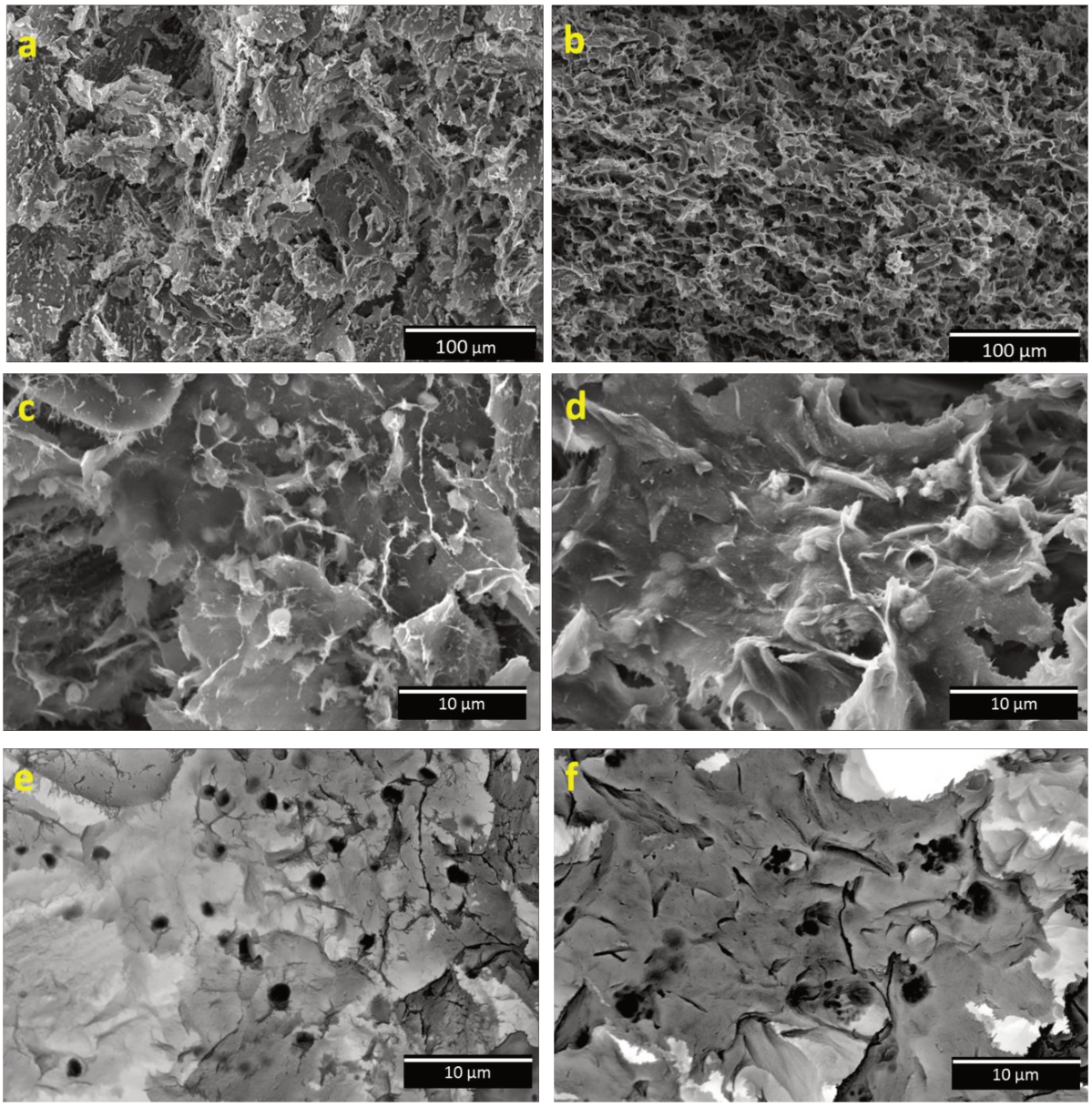


Figura 30. Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas criogênicas dos aerogéis de CNC/PSS: **(a)** 1:18D_D; **(b)** 1:116D_D; **(c,e)** imagens de maior ampliação de 1:18D_D obtidas por elétrons secundários e por elétrons retroespalhados com contraste invertido; respectivamente; **(d,f)** imagens de maior ampliação de 1:18D_D obtidas por elétrons secundários e por elétrons retroespalhados com contraste invertido; respectivamente.

Além disso, as micrografias evidenciaram a presença de domínios esféricos por toda a estrutura do gel, como pode ser melhor visualizado nas imagens de maior ampliação (Figura 30c e 30d). Para melhor análise das estruturas esféricas formadas, foram obtidas imagens de FESEM de elétrons retroespalhados. Utilizou-se contraste invertido nas imagens de elétrons retroespalhados, para melhor evidenciar o contraste de composição. Sendo assim, os domínios ricos em silício

aparecem mais escuros do que a matriz (Figura 30e e 30f), confirmando que as esferas tratam-se de domínios ricos em silício. Esses domínios apresentam diâmetro em torno de 2 a 3 µm e são os responsáveis pelos picos em 8,7° do POSS, observados nos difratogramas dos géis. Este fato também foi comprovado ao obter uma micrografia do gel, após a extração Soxhlet (Figura 31), que mostrou o desaparecimento dos domínios esféricos de POSS.

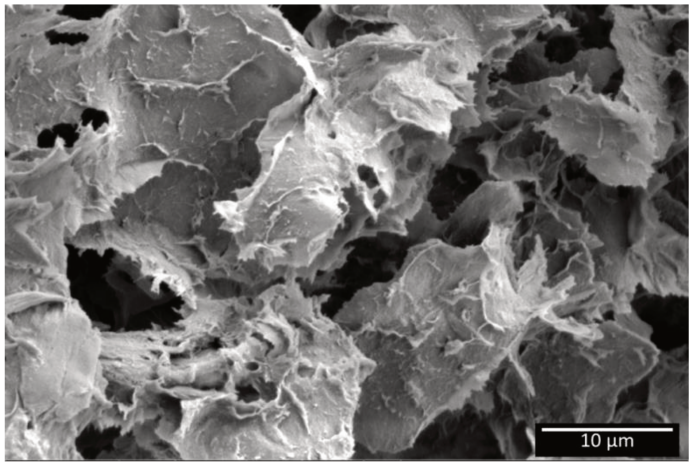


Figura 31. Micrografia eletrônica de varredura obtida do aerogel 1:116D_D após a extração Soxhlet.

5.2.8. Testes de molhabilidade/ângulo de contato

Nanocristais de celulose são partículas com alta hidrofilicidade, devido aos grupos hidroxila presentes em sua superfície. Por outro lado, redes de PSS possuem caráter hidrofóbico. Tendo isto em vista, testes de molhabilidade (Figura 32) foram realizados nos géis liofilizados, a fim de se observar o efeito da combinação de CNC e PSS nas características hidrofílicas/hidrofóbicas do gel. Ao gotejar água na superfície do gel, notou-se que a gota não permeou o mesmo, ao contrário do ocorrido com hexano, que permeou o gel imediatamente após a adição da gota. Dessa forma, pode-se concluir que os géis obtidos apresentam caráter predominantemente hidrofóbico.

É interessante acrescentar que o teste de molhabilidade foi realizado também para os géis após serem submetidos à extração Soxhlet, para verificar se os domínios de POSS seriam responsáveis pela hidrofobicidade dos géis. Entretanto, mesmo após a extração dos domínios de POSS, os géis ainda apresentaram hidrofobicidade. Por esse motivo, pode-se propor que essa

característica é tanto resultado da presença de PSS, como de ligações químicas entre o gel e componentes do catalisador, que também possuem caráter hidrofóbico. A partir de algumas misturas de catalisadores existentes no mercado, há possibilidade de que um desses componentes seja um polímero, o que explicaria tanto a hidrofobicidade quanto a perda de massa entre 150 e 250°C, observada nas curvas de análise termogravimétrica.

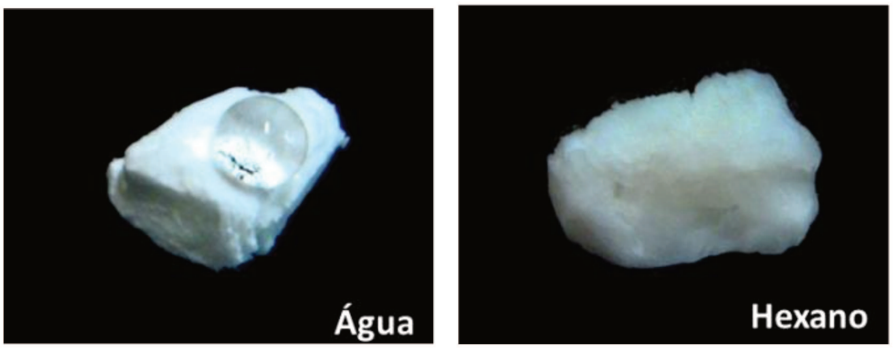


Figura 32. Fotografias do aerogel CNC/PSS 1:116D_D liofilizado, cinco minutos após ser submetido ao teste de molhabilidade, utilizando água (à esquerda) e hexano (à direita).

Para determinar o caráter hidrofóbico dos géis, realizou-se medidas de ângulo de contato de água. As fotografias das gotas de água sobre a superfície dos géis liofilizados são apresentadas na Figura 33, bem como o valor médio do ângulo de contato de sete medidas para cada gel. Nota-se que o valor médio para o gel 1:18D_D é maior do que o do gel 1:116D_D. Entretanto, não é possível dizer esta diferença seja significativa, devido à incerteza associada a essa medida. Esta incerteza é expressiva, uma vez que a superfície dos géis é bastante rugosa, o que pode originar alterações locais nas energias livres superficiais[109].

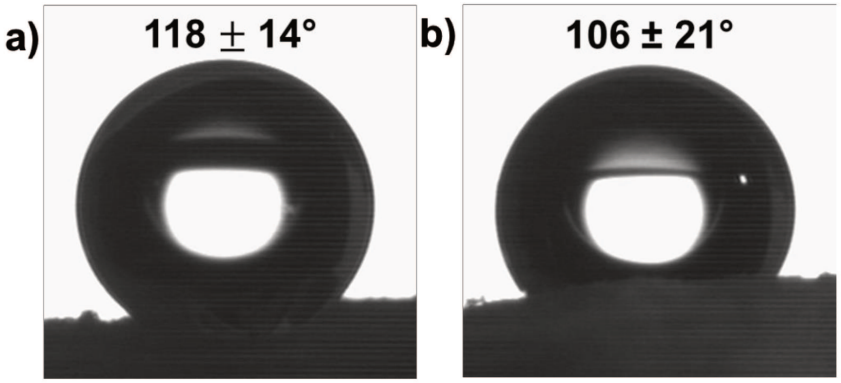


Figura 33. Fotografias de uma gota de água sobre a superfície dos aerogéis CNC/PSS: **(a)** 1:18D_D e **(b)** 1:116D_D.

5.2.9. Testes de estabilidade em água

Foram realizados testes de estabilidade em água dos géis em um agitador orbital e em banho de ultrassom. Foi possível observar que os géis não sofreram alteração de sua estrutura física após 10 minutos de agitação orbital. Entretanto, após serem mantidos em banho de ultrassom na potência de 81 W por 10 minutos, alguns géis apresentaram um pequeno desprendimento de CNC e/ou de domínios de PSS não incorporados à rede de CNC/PSS. Apesar do pequeno desprendimento, a forma dos géis permaneceram intactas. Por outro lado, materiais com baixa estabilidade em água se desintegram completamente em poucos segundos, ao serem submetidos ao ultrassom. Deve-se ressaltar que os géis apresentaram boa estabilidade em água, como também mantiveram sua integridade estrutural após a liofilização.

5.2.10. Ensaios de sorção e porosidade

De acordo com o observado nas micrografias, os géis obtidos apresentam estrutura porosa. Uma maneira de medir a quantidade de solvente incorporada pelos géis envolve ensaios de sorção. Como as amostras 1:18D_D e 1:116D_D são hidrofóbicas, escolheu-se tolueno, um solvente orgânico com pressão de vapor semelhante à da água, para a realização destes testes. Estes ensaios foram realizados a 30 ºC e após o equilíbrio de sorção já ter sido alcançado (24 h). É importante ressaltar que durante os ensaios foi observada uma pequena lixiviação de material, o que dificultou o estudo da cinética de sorção. Por esse motivo, escolheu-se apresentar os resultados após 24 h, desconsiderando-se a massa lixiviada. Após 30 minutos foi notado que o equilíbrio de sorção dos géis já havia sido atingido. A Tabela 8 mostra a porcentagem de sorção para os géis CNC/PSS. A porcentagem de sorção foi calculada segundo a Equação 3, onde $W_{molhado}$ corresponde à massa do gel com solvente sorvido e W_{seco} à massa do gel seco.

$$\text{Sorção (\%)} = \frac{W_{molhado} - W_{seco}}{W_{seco}} \times 100 \qquad \text{(Equação 3)}$$

A partir dos dados obtidos nos ensaios de sorção, é possível estimar a porosidade relativa dos géis de acordo com a Equação 4, extraída do trabalho de Liao e colaboradores[110]. Essa equação relaciona o volume de solvente sorvido pelo gel e o volume do gel após a sorção do solvente.

$$\text{Porosidade (\%)} = \frac{\frac{(W_{molhado} - W_{seco})}{0{,}857}}{\frac{W_{molhado} - W_{seco}}{0{,}857} + \frac{W_{seco}}{1{,}50}} \times 100 \qquad \text{(Equação 4)}$$

onde $W_{molhado}$ é a massa o gel após 24 horas de imersão em água; W_{seco} é a massa da gel seco; 0,857 é a densidade do tolueno (em g cm^{-3} a 30 °C), e 1,50 é a densidade da celulose[86], também em g cm^{-3}. A partir dos valores obtidos para as replicatas das medidas foram calculados os valores correspondentes apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Porcentagem de sorção e porosidade relativa dos géis CNC/PSS, em ensaios realizados em tolueno a 30 ºC, após 24 h.

Amostra	Sorção (%)	Porosidade relativa (%)
1:18D_D	500 $\pm$ 20	89,7 $\pm$ 0,4
1:116D_D	460 $\pm$ 20	89,0 $\pm$ 0,5

Nota-se que não houve diferença significativa na porcentagem de sorção dos géis CNC/PSS obtidos com diferentes tempos de reação e, consequentemente, na porosidade relativa deles.

O catalisador DBTDL utilizado nas sínteses apresentadas neste capítulo é um catalisador organometálico de estanho, que apresenta toxicidade. Esse fato inviabiliza seu uso em síntese de materiais com potencial aplicação na área biomédica e embalagens alimentícias, por exemplo. Por esse motivo, as novas sínteses dos géis, que serão apresentadas nos próximos capítulos, visaram reduzir a quantidade utilizada desse catalisador (Capítulo 6), ou mesmo eliminar o DBTDL da síntese dos géis, utilizando-se catalisadores atóxicos, como ácido nítrico (Capítulo 7).

CAPÍTULO 6. GÉIS OBTIDOS COM DBTDL (ETAPA 1) E HNO_3 (ETAPA 2)

Nesse capítulo, são apresentados os géis em que se utilizou o DBTDL puro como catalisador da Etapa 1, que consiste na formação do intermediário CNC-IPTS, e ácido nítrico como catalisador da Etapa 2, que consiste na hidrólise e condensação de alcoxissilanos a PSS. Foram investigados os efeitos na variação da razão CNC_{OH}:IPTS na morfologia e nas propriedades dos géis resultantes, quando os dois catalisadores foram usados conjuntamente.

6.1. Condições reacionais avaliadas na obtenção dos géis

Devido à complexidade das sínteses sol-gel, neste trabalho foi avaliada a influência de diversos parâmetros de síntese na morfologia e nas propriedades dos géis. Neste capítulo, foram estudadas diferentes razões CNC_{OH}:IPTS (2:1, 1:1 e 1:2). Na Tabela 9 estão apresentadas as composições e as condições reacionais utilizadas para a obtenção dos géis. A nomenclatura dos géis também está apresentada na Tabela 1. Como exemplo, a amostra CNC/PSS 1:124DH3 corresponde à razão CNC_{OH}:IPTS 1:1, tempo de reação de 24 h, e catalisadores DBTDL puro (D) e HNO_3 (H), nas concentrações de 20% e 3% em massa em relação à massa de IPTS, respectivamente. Em todos os géis preparados, a porcentagem de CNC na suspensão inicial de DMF foi de 12% em massa. Também foram obtidos géis a partir de uma suspensão de 10% de CNC; entretanto, os géis obtidos com 12% de CNC se apresentaram mecanicamente mais estáveis e, por esse motivo, apenas os últimos serão apresentados.

Tabela 9. Composições e condições reacionais utilizadas para a síntese dos géis CNC/PSS.

CNC/PSS	Razão CNC_{OH}:IPTS	%CNC (m/m)	Tempo Etapa 1 (h)	Catalisador Etapa 1	Catalisador Etapa 2
2:124DH3	2:1	12	24	DBTDL	HNO_3 3%
1:124DH3	1:1	12	24	DBTDL	HNO_3 3%
1:224DH3	1:2	12	24	DBTDL	HNO_3 3%

O uso do DBTDL na Etapa 1 foi feito visando catalisar a reação de modificação dos CNC. Foi realizado um estudo cinético, utilizando a técnica de ATR-IR, para o monitoramento da banda em 2274 cm^{-1}, referente ao estiramento O=C=N do IPTS. Esse estudo mostrou que a reação sem catalisador na Etapa 1, realizada a 40 °C, teve uma porcentagem de conversão de 47% após 144 h de reação. Enquanto isso, a reação em que foi adicionado 20% de DBTDL (em relação à massa de IPTS adicionada) na Etapa 1 mostrou que após 24 h, a porcentagem de conversão atingida foi de 73%. O gráfico que relaciona a porcentagem de conversão com o tempo de reação é apresentado na Figura 34 .

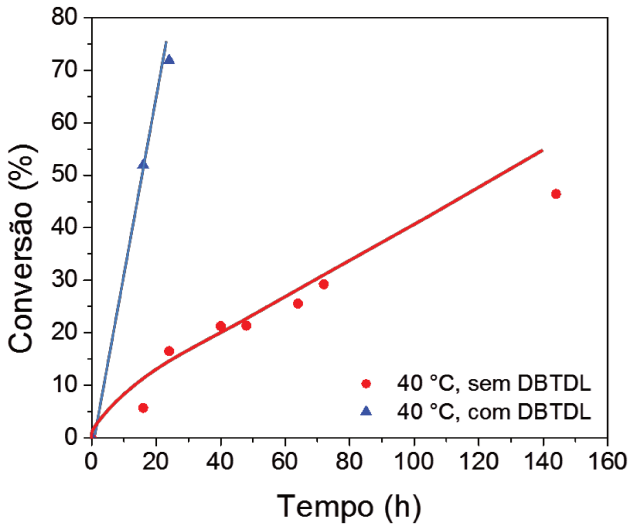


Figura 34. Gráfico de porcentagem de conversão dos grupos isocianato do IPTS a grupos carbamato, em função do tempo de reação da Etapa 1, catalisada com DBTDL e não catalisada.

Já é estabelecido na literatura que a reação de isocianatos alifáticos e hidroxilas é lenta sem o uso de catalisador[111]. Este aspecto é ainda mais crítico neste trabalho, devido à baixa disponibilidade de hidroxilas superficiais dos nanocristais de celulose[112]. Uma vantagem do uso do DBTDL é que ele pode ser

adicionado na Etapa 1, juntamente com o IPTS, para acelerar a reação[111,113]. Usualmente, além dos catalisadores organometálicos de estanho, é reportado o uso de aminas terciárias, como catalisadores da reação de carbamação[111].

Neste trabalho, também foi realizado um estudo cinético, adicionando-se trietilamina na Etapa 1, que apresentou a mesma eficiência do DBTDL. Apesar da trietilamina ser vantajosa por não apresentar toxicidade, não foram obtidos géis mecanicamente estáveis. Por esse motivo, serão apenas relatados e comparados os géis obtidos utilizando DBTDL (puro) na Etapa 1 e HNO_3 na Etapa 2.

O mecanismo de catálise do DBTDL na reação de isocianatos e hidroxilas foi proposto por Bloodworth e Davies[114]. Neste mecanismo, o ciclo da catálise envolve primeiramente a coordenação do nitrogênio do isocianato com o alcóxido de estanho, no caso o DBTDL. A transferência do alcóxido para o isocianato coordenado permite a formação da ligação uretana, onde o nitrogênio ainda está coordenado com o estanho, seguida da alcoólise e resultando na uretana e no alcóxido de estanho original[115].

6.2. Caracterizações

6.2.1. Espectroscopia no Infravermelho

Na Figura 35a são apresentados os espectros de infravermelho, obtidos pelo método de refletância total atenuada. Nota-se a presença das bandas em 1660 cm^{-1} e 1550 cm^{-1}, correspondentes aos estiramentos da carbonila e da ligação C-N do grupo carbamato, respectivamente. Além disso, a presença de um ombro em 1703 cm^{-1}, também atribuído à carbonila da uretana. A existência de duas bandas de absorção para a carbonila de uretanas é relatada na literatura[116]. Isso ocorre porque as carbonilas podem ou não participar de ligações de hidrogênio. Quando participa, este grupo absorve em menor número de onda. Quando não participa, o mesmo absorve em maior número de onda. Isso ocorre porque a ligação de hidrogênio é um fenômeno cooperativo, resultando no aumento da força dessas ligações e consequente absorção em menor número de onda[116]. Nota-se que uma pequena fração das carbonilas resultantes da modificação superficial não participam de ligações de hidrogênio, quando é utilizado o DBTDL (puro). Essa banda também

está presente no espectro do PSS (Figura 35, curva vermelha).

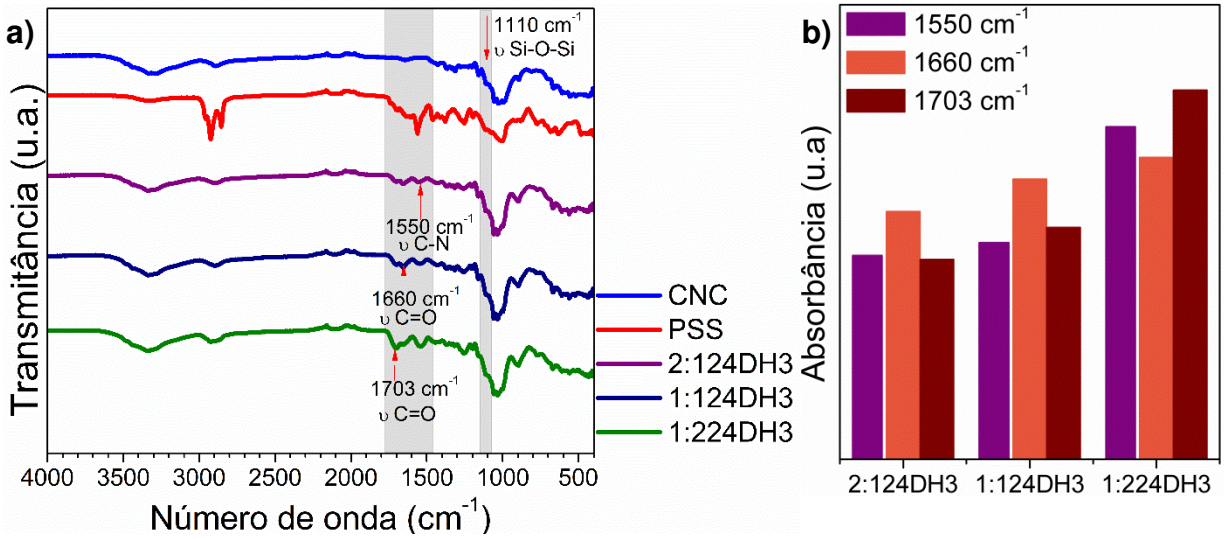


Figura 35. **(a)** Espectros de ATR-IR do CNC, do PSS e dos géis obtidos utilizando DBTDL na Etapa 1, com diferentes razões CNC_{OH}:IPTS; **(b)** Gráfico das absorbâncias das bandas relacionados à ligação carbamato para os géis CNC/PSS apresentados.

Analisando-se a Figura 35b, nota-se que a absorbância das bandas relacionadas à ligação carbamato seguiu a tendência esperada, já que a maior absorbância é referente à amostra CNC/PSS 1:224DH3, onde foi adicionada a maior proporção de IPTS, resultando em maior grau de modificação.

6.2.2. Difração de Raios X

Na Figura 36 são apresentados os difratogramas de raios X dos géis CNC/PSS 2:124DH3, 1:124DH3 e 1:224DH3. Na Tabela 10 são apresentados o índice de cristalinidade dos CNC e os valores de fração cristalina prevista e experimental dos géis.

Analisando-se os resultados de fração cristalina para os géis CNC/PSS, pode-se observar que os géis sintetizados com maior teor de IPTS apresentaram menor fração cristalina. Este resultado era esperado, como indicado no valor teórico de fração cristalina, e se deve à maior quantidade de domínios amorfos de PSS no gel. Nota-se que os valores de fração cristalina obtidos foram menores do que os teóricos para todos os casos, sendo que a diferença é maior para o gel CNC/PSS 2:124DH3.

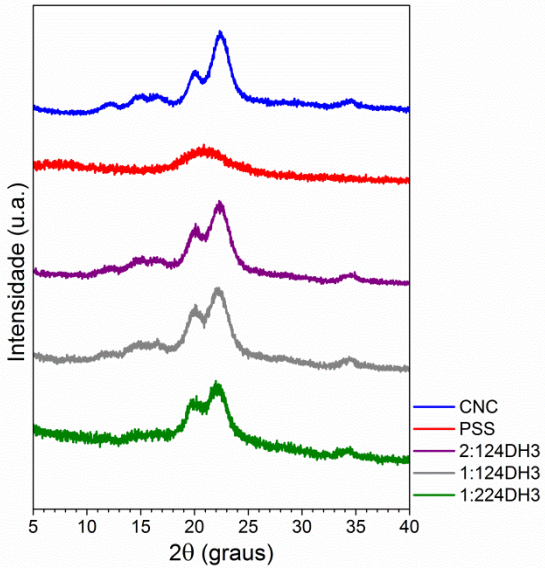


Tabela 10. Índice de cristalinidade do CNC e frações cristalinas prevista e experimental dos géis CNC/PSS em diferentes razões CNC_{OH}:IPTS

Amostra	Fração cristalina prevista (%)	Fração cristalina experimental (%)
CNC	-	77,3
2:124DH3	69,9	62,3
1:124DH3	62,4	60,0
1:224DH3	48,1	47,5

Figura 36. Difratogramas de raios X dos géis obtidos utilizando DBTDL na Etapa 1, em diferentes razões CNC_{OH}:IPTS.

Em relação aos domínios de POSS observados anteriormente, é agora evidente o efeito do uso do DBTDL (Dow) na formação dos mesmos. A ausência do pico cristalino referente ao POSS em 8,7°, mostra que a formação desta estrutura está relacionada com o uso de DBTDL (Dow), que tem outros componentes em sua composição. Assim, o DBTDL puro não contribuiu para a formação destes domínios cristalinos.

6.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si no estado sólido

A partir da técnica de ^{29}Si NMR foi também realizada a caracterização da estrutura dos domínios de polissilsesquioxano. Foram obtidos os espectros das amostras 1:124DH3 e 1:224DH3, apresentados nas Figuras 37 e 38, respectivamente. As Tabela 11 e 12 mostram as porcentagens dos diferentes sítios de Si obtidas pela integração das curvas, utilizando-se uma função gaussiana do software Origin 8.1.

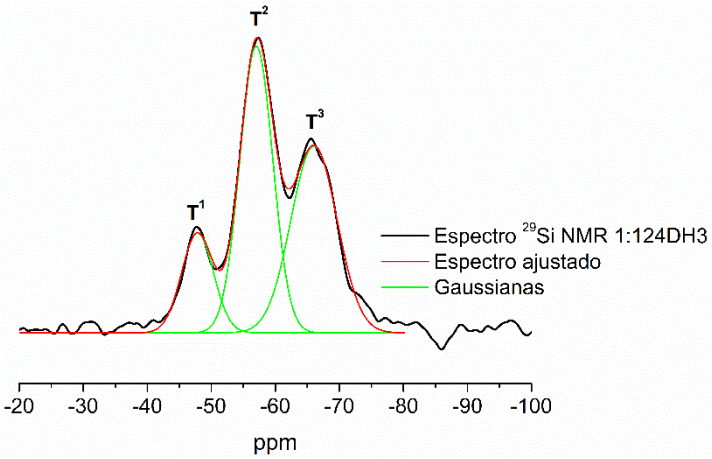


Tabela 11. Porcentagem dos sítios de Si obtida a partir do espectro de ^{29}Si NMR para o gel 1:124DH3.

	% molar do sítio
T^1	15,0
T^2	44,5
T^3	40,5
Total	100

Figura 37. Espectro de ^{29}Si NMR para o gel CNC/PSS 1:124DH3 e gaussianas correspondentes.

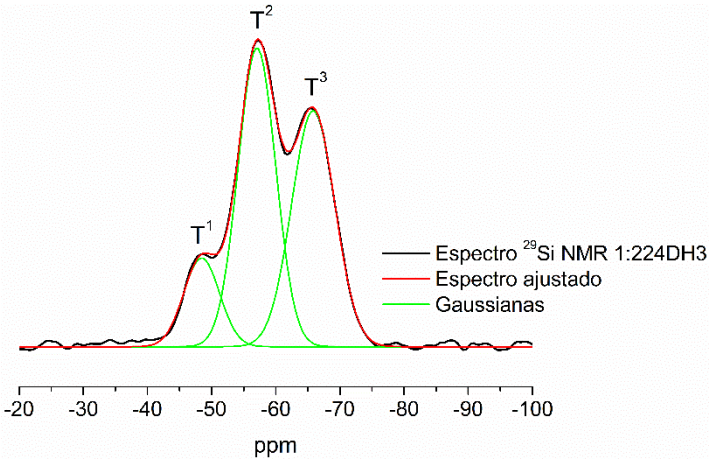


Tabela 12. Porcentagem dos sítios de Si obtida a partir do espectro de ^{29}Si NMR para o gel 1:224DH3.

	% molar do sítio
T^1	12,9
T^2	45,7
T^3	41,4
Total	100,0

Figura 38. Espectro de ^{29}Si NMR para o gel CNC/PSS 1:224DH3 e gaussianas correspondentes.

Comparando-se a porcentagem molar de cada um dos sítios de silício para as amostras 1:124DH3 e 1:224DH3, observa-se que o aumento da proporção de IPTS resultou na redução da porcentagem de sítios T^1 e aumento nas porcentagens de sítios T^2 e T^3. Dessa forma, tem-se uma rede de PSS com mais pontos de reticulação para a amostra 1:224DH3, em relação à amostra com menor proporção de IPTS. Esta diferença pode ser justificada considerando que os grupos alcoxissilanos estão ligados a nanopartículas rígidas, o que diminui a mobilidade destes grupos. Sendo assim, espera-se que os polissilsesquioxanos obtidos apresentem condensação parcial, o que reduz significativamente as chances de serem obtidas estruturas do tipo gaiola e escada.

Gandini e colaboradores[104] modificaram a superfície de fibras de celulose com a molécula 3-isocianatopropiltrietoxissilano e observaram que, após a hidrólise ácida, as amostras também apresentaram majoritariamente sítios T^2. Os autores concluem que as fibras resultantes da modificação são envolvidas por uma camada inorgânica, predominantemente composta por siloxanos lineares, com menores contribuições de siloxanos tridimensionais e dímeros[104].

Zhang e colaboradores desenvolveram uma esponja hidrofóbica, flexível e altamente porosa a partir de uma suspensão aquosa de nanofibras de celulose e metiltrimetoxissilano, em diferentes concentrações[117]. Essa suspensão foi posteriormente submetida a um processo de liofilização. Os autores analisaram o material resultante por ^{29}Si NMR e também obtiveram majoritariamente sítios T^2 e T^3, indicando que o material não é completamente condensado[117]. Como discutido pelos autores, esse fato é consequência das reações de condensação e de ligações de hidrogênio que ocorrem simultaneamente entre o polissiloxano e a superfície da celulose, impedindo a total condensação dos silanóis[117]. Dessa forma, o mesmo pode ter ocorrido para os géis preparados neste trabalho, durante a Etapa 2 de síntese.

6.2.4. Análise Termogravimétrica

As curvas de análise termogravimétrica para os géis CNC/PSS 2:124DH3, 1:124DH3 e 1:224DH3 são apresentadas na Figura 39. O primeiro evento de degradação dos géis ocorreu em temperaturas ligeiramente maiores (entre 290 e 350 °C) do que o evento de degradação dos CNC, que ocorreu em uma faixa estreita de temperatura, entre 290 e 305 °C. Dessa forma, a estabilidade térmica destes géis foi levemente superior à dos CNC. A temperatura de degradação depende do grupo funcional que é ancorado à superfície dos CNC. A presença de grupos que podem gerar espécies reativas sob aquecimento, como tiol e bromo, podem acelerar o processo de degradação da celulose[118]. Por outro lado, a adição de grupos termicamente estáveis, como grupos aldeído à superfície dos CNC, pode aumentar a estabilidade térmica[64]. A ligação carbamato não apresenta alta estabilidade térmica, mas a formação de uma estrutura tridimensional reticulada envolvendo essas ligações pode resultar neste aumento. O motivo desse aumento

ocorrer apenas para os géis onde foi adicionado o DBTDL na Etapa 1, pode estar relacionado com a maior eficiência da reação de modificação dos CNC, resultando em géis com maior grau integração dos CNC na rede de PSS do que os anteriores.

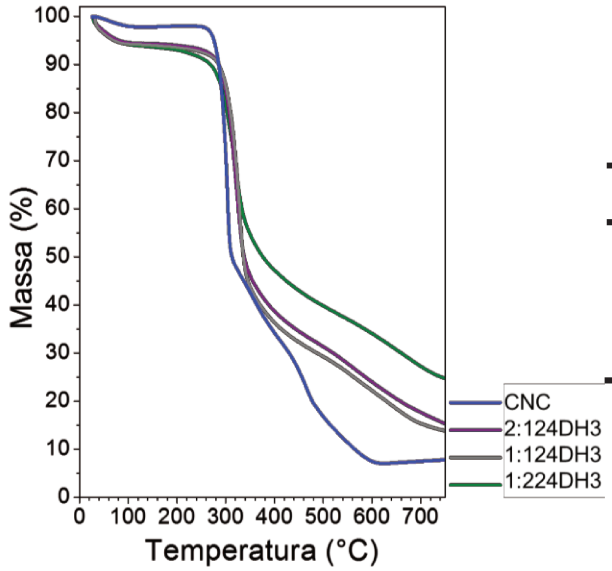


Tabela 13. Porcentagens de resíduos do CNC e dos géis CNC/PSS obtidas por análise termogravimétrica.

Amostra	Resíduo (%)
2:124DH3	14,4
1:124DH3	13,5
1:224DH3	24,1

Figura 39. Curvas de análise termogravimétrica do CNC e dos géis de CNC/PSS obtidos nas razões CNC_{OH}:IPTS 2:1, 1:1 e 1:2 e na presença de DBTDL na Etapa 1 e ácido nítrico na Etapa 2 (à esquerda).

Além disso, as porcentagens de resíduos a 750 °C são diferentes, como mostrado na Tabela 13. Como era esperado, o gel CNC/PSS 1:224DH3 resultou em maior porcentagem de resíduo, já que a proporção de IPTS utilizada na Etapa 1 foi maior. A porcentagem de resíduos dos géis 2:124DH3 e 1:124DH3 foi similar ao obtido para os géis 1:18D e 1:116D, onde foi utilizado DBTDL na Etapa 2. Esses valores são condizentes com o descrito por Barry e colaboradores para diferentes organossilsesquixanos cristalinos[43].

6.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)

As micrografias dos géis CNC/PSS obtidos em diferentes razões CNC_{OH}:IPTS são apresentadas na Figura 40. As fotografias dos respectivos géis estão apresentadas no canto superior direito das micrografias.

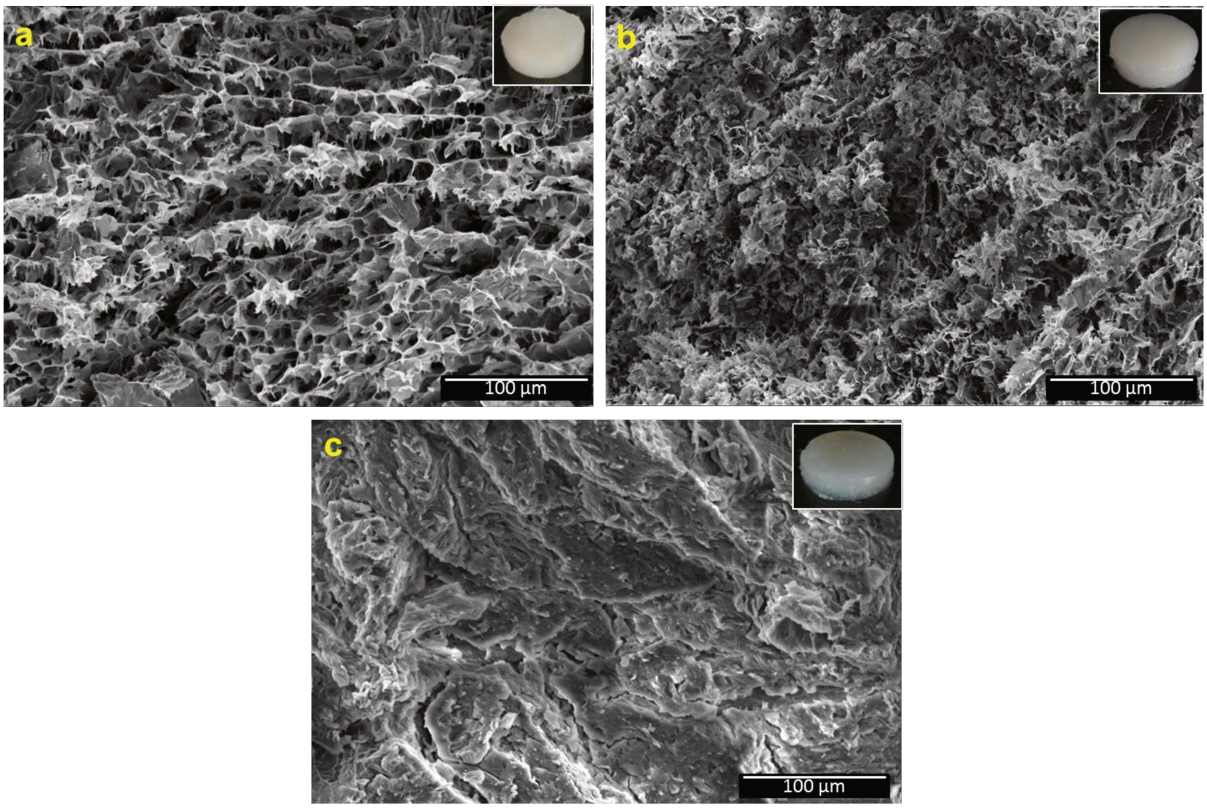


Figura 40. Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas criogênicas dos aerogéis de CNC/PSS: **(a)** 2:124DH3, **(b)** 1:124DH3 e **(c)** 1:224DH3.

É possível notar que o aumento na proporção de IPTS na síntese dos géis, resulta em géis com menores tamanhos de poros. O gel 2:124DH3 (Figura 40a) apresenta poros interconectados com dimensões maiores do que o gel 1:124DH3 (Figura 40b). Quanto ao gel 1:224DH3 (Figura 40c), nota-se uma estrutura densa, como consequência da maior fração de PSS. Além disso, este gel apresenta fratura típica de um material frágil e quebradiço, que é uma característica do PSS puro.

6.2.6. Testes de molhabilidade

Os testes de molhabilidade também foram realizados para os géis CNC/PSS 2:124DH3, 1:124DH3 e 1:224DH3. Estes géis apresentaram comportamento contrário ao obtido com os géis preparados com DBTDL (Dow), que se mostraram hidrofóbicos (Figura 32 e 33). Curiosamente, além da absorção de água, estes géis também absorveram hexano. Para demonstrar esse comportamento anfifílico, foram utilizados dois corantes: azul de metileno (azul), que

é solúvel em água e Sudan Orange G (amarelo), que é parcialmente solúvel em hexano. Então, um lado do gel foi mergulhado na solução aquosa de azul de metileno e o outro lado foi mergulhado na solução de Sudan Orange G. O resultado é apresentado na fotografia da Figura 41b.

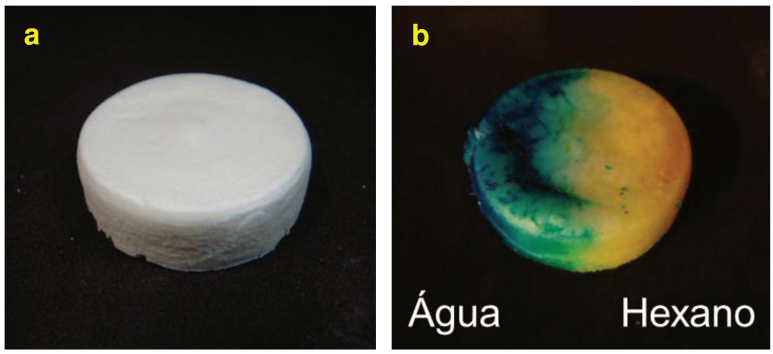


Figura 41. Teste de molhabilidade do gel CNC/PSS 1:116H5 nos solventes: **(a)** Gel seco e **(b)** Gel após sorção de solução aquosa de azul de metileno (azul) e de solução de Sudan Orange G em hexano (amarelo).

O gel apresentado corresponde à amostra 1:124DH3. É possível notar que o mesmo absorveu tanto a água quanto o solvente orgânico e que a região central do gel apresentou uma mistura de ambas as cores (cor verde), comprovando o caráter anfifílico do mesmo. Esse caráter anfifílico é resultado da hidrofilicidade dos nanocristais de celulose, somada ao caráter hidrofóbico da rede de polissilsesquioxano.

Géis anfifílicos são relatados na literatura, principalmente em aplicações na área de biomateriais. O uso de géis anfifílicos como carreadores de fármacos vem sendo explorado, uma vez que são capazes de dissolver fármacos pouco solúveis em água e de transportá-los[119,120]. Entretanto, esses géis são comumente baseados em polímeros. Por outro lado, esse caráter anfifílico já foi explorado para sistemas envolvendo nanocristais de celulose, com o objetivo de obter estabilizantes efetivos em emulsões óleo/água, em substituição aos surfactantes que são poluentes[121,122].

Já a obtenção de géis anfifílicos baseados em nanocristais de celulose é pouco relatada na literatura. Yang e Cranston[123] relataram a obtenção de um aerogel quimicamente reticulado e majoritariamente composto por CNC que absorve quantidades significativas de água (160 ± 10 g/g de aerogel) e dodecano (72 ± 5 g/g

de aerogel)[123]. Os autores creditam essa absorção a forças capilares[123]. Também é relatada a obtenção de aerogéis anfifílicos superabsorventes baseados em nanofibras de celulose[124]. Neste caso, aerogéis de nanofibras de celulose foram submetidos à deposição química de vapor de octiltrietoxissilano. Após esse tratamento, os aerogéis apresentaram capacidade de absorver grandes quantidades de água (210 g/g de aerogel) e clorofórmio (375 g/g de aerogel).

6.2.7. Testes de estabilidade em água

Não foi observada turbidez na água após a realização dos testes no agitador orbital e no ultrassom com os géis preparados. Dessa forma, é possível afirmar que os géis CNC/PSS 2:124DH3, 1:124DH3 e 1:224DH3 apresentaram ótima estabilidade em água, mesmo para aquele com menor proporção de IPTS.

6.2.8. Ensaios de sorção e porosidade

Diferentemente de géis poliméricos, onde é observada uma grande variação dimensional dos géis intumescidos, os géis de CNC/PSS apresentam uma variação dimensional menos expressiva. Esse resultado é esperado, devido ao fato de o gel resultante ter se originado de uma suspensão coloidal de nanopartículas rígidas, envolvidas por uma rede também rígida de PSS[71], que não apresentam a mesma capacidade de realizar mudanças conformacionais como os polímeros.

Além disso, os géis intumescidos se apresentaram opacos, fato que pode ser atribuído à heterogeneidade nos pontos de reticulação do gel. Yamauchi[125] relatou que a diferença entre pontos de reticulação homogêneos e heterogêneos pode ser visualizada macroscopicamente pela opacidade do gel intumescido, uma vez que uma rede heterogênea espalha a luz visível. Neste trabalho, essa heterogeneidade é atribuída à própria estrutura porosa do gel, porém flutuações de concentração de PSS e CNC também podem estar presentes em escala submicrométrica.

Para os géis que apresentaram comportamento anfifílico, os ensaios de sorção foram realizados em água. A presença de grupos hidrofílicos como as hidroxilas livres na estrutura da celulose, bem como a presença de grupos silanóis,

evidenciados pela existência de sítios T^1 e T^2 nos espectros de ^{29}Si NMR, permitem que os géis interajam com a água por meio de ligações de hidrogênio[30]. Essa interação, juntamente com a alta porosidade dos géis, favorece a sorção de água. A Tabela 14 mostra a porcentagem de sorção, que foi calculada segundo a Equação 3. Os dados de cinética de sorção não são apresentados, devido ao erro causado pela lixiviação de material durante o ensaio. A lixiviação não foi quantificada nestes géis, mas será discutida no Capítulo 7. Foi notado que o equilíbrio de sorção foi atingido após 30 minutos apenas.

O cálculo da porosidade relativa para estes géis foi realizado utilizando-se a Equação 4 e a densidade da água a 30 °C, que é de 0,996 $g.cm^{-3}$. Os resultados de porosidade relativa são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Porcentagens de sorção e porosidade relativa dos géis de CNC/PSS liofilizados, em água a 30 ºC, após 24 h.

CNC/PSS	Sorção (%)	Porosidade relativa (%)
2:124DH3	560 $\pm$ 50	89,4 $\pm$ 0,9
1:124DH3	640 $\pm$ 50	90,6 $\pm$ 0,7
1:224DH3	220 $\pm$ 20	76,4 $\pm$ 2,0

Relacionando os dados dos ensaios de sorção com a porosidade dos géis, tem-se que não há diferença significativa entre a porosidade das amostras 2:124DH3 e 1:124DH3. Estes resultados são esperados ao analisar as micrografias eletrônicas de varredura. Quanto ao gel 1:224DH3, obteve-se uma porcentagem de sorção significativamente menor do que os demais, o que é coerente com a morfologia mais densa deste gel.

Cranston et al[71] desenvolveram aerogéis constituídos de carboximetilcelulose, dextrana e nanocristais de celulose e relataram graus de intumescimento na faixa de 200 a 250%. Ciolacu et al[126] estudaram criogéis de celulose reticulados e notaram que o grau de intumescimento pode variar de 1000 a 3500%, dependendo da razão entre o agente de reticulação (epiclorohidrina) e unidades de anidroglucose. Ambos os trabalhos simularam condições biológicas no ensaio de intumescimento (água, a 37,5 °C). Neste trabalho foi observada que a porcentagem de sorção para os géis CNC/PSS é relativamente alta, sendo quase comparável a géis baseados em fibras de celulose.

CAPÍTULO 7. GÉIS OBTIDOS COM HNO_3 (ETAPA 2)

Nos capítulos anteriores foram utilizados diferentes catalisadores para a obtenção dos géis. No Capítulo 6, notou-se que o ácido nítrico foi um catalisador eficiente para a Etapa 2 de síntese. Neste capítulo, serão apresentados os géis obtidos apenas com a adição de ácido nítrico na Etapa 2 e sem o uso de catalisador na Etapa 1. O interesse em substituir o DBTDL por um catalisador não tóxico já foi discutido anteriormente.

7.1. Condições reacionais avaliadas na obtenção dos géis

Inicialmente, foram sintetizados géis na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1, tempo de reação de 16 h e temperatura de 40 °C, utilizando-se soluções aquosas de ácido nítrico, como catalisador, em diferentes concentrações (1, 3 e 5% em massa) na Etapa 2. Esses géis foram sintetizados com a finalidade de definir a concentração de ácido nítrico que deveria ser utilizada nas demais sínteses. As análises de ATR-IR (Figura A1), XRD (Figura A2, Tabela A1), ^{29}Si NMR (Figura A3, Tabela A2), FESEM (Figura A4), POM (Figura A5), EDS (Figura A6), TEM (Figura A7), TGA (Figura A8, Tabela A3), bem como os resultados de sorção e porosidade (Tabela A4) são apresentados no Apêndice 1. Deve-se destacar que não houveram diferenças estruturais significativas entre estes géis; porém, a estabilidade em água dos géis obtidos com a solução aquosa de 1% foi baixa em relação aos demais géis, como mostrado na Figura A9. Esses géis apresentaram alta porosidade e, em especial, o gel 1:116H3, obtido com a solução aquosa de 3%, apresentou estrutura com poros maiores e regulares, resultando em maior porcentagem de sorção. Esses resultados foram fundamentais para definir a concentração de 3% em massa para o catalisador HNO_3 a ser utilizada na Etapa 2. Ao longo da discussão, alguns desses resultados serão comparados com os dos géis preparados e caracterizados neste capítulo.

As análises de POM e SEM-EDS foram realizadas para o gel 1:116H1, apenas como caráter complementar e são apresentadas no Apêndice 1. Na imagem obtida em microscópio óptico com luz polarizada (Figura A5), observou-se que

houve um aumento no número de agregados de CNC, em relação à suspensão de CNC em DMF (Figura 20). Isso ocorre porque os géis formam uma estrutura contínua, resultado das reticulações promovidas pela rede de PSS, onde os CNC estão distribuídos. Nota-se também que esses agregados estão aleatoriamente distribuídos no material, como esperado. Quanto ao mapeamento da linha Kα de sílicio, foi possível observar que os domínios de PSS estão uniformemente distribuídos (Figura A6).

Por outro lado, estudos cinéticos indicaram que 16 h da reação de modificação dos CNC não foram suficientes para que a maior parte dos grupos isocianato fossem consumidos na Etapa 1. Como mostrado na Figura 34, seriam necessárias 144 h na temperatura de 40 °C para que 47% da quantidade de isocianato adicionada fosse convertida em grupos carbamato. Por esse motivo, realizou-se um novo estudo cinético com maior temperatura de reação (60 °C) na Etapa 1. O objetivo foi obter géis com maior conversão de grupos isocianato. Na Figura 42 é apresentada a cinética de conversão para a reação realizada na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1, 10% de concentração mássica de CNC e na temperatura de 60 °C (Etapa 1).

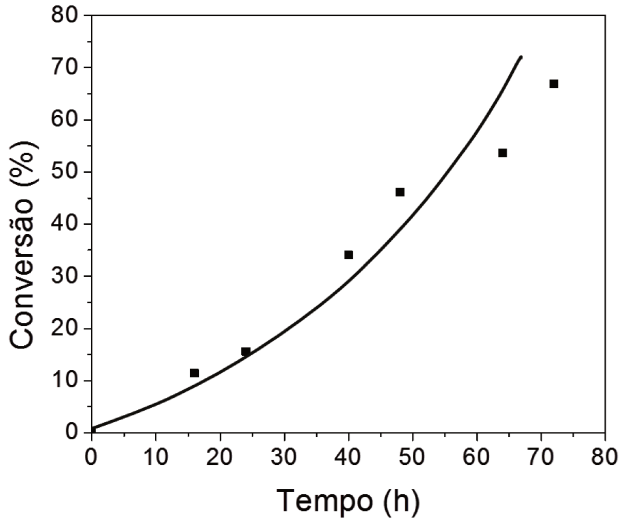


Figura 42. Gráfico de porcentagem de conversão dos grupos isocianato do IPTS a grupos carbamato, em função do tempo de reação da Etapa 1, a 60 °C e sem adição de catalisador.

Nota-se que após 72 h, houve 68% de conversão de grupos isocianato do IPTS a grupos carbamato. Por esse motivo, foram fixados o tempo de 72 h de reação de modificação e temperatura de 60 °C (Etapa 1). Na Etapa 2, foi utilizado o

catalisador HNO_3 na concentração de 3% em massa, e mantida a mesma temperatura da Etapa 1. Para este estudo, foram variadas a concentração da suspensão inicial de CNC em DMF (10, 12 e 15% em massa) e a razão molar CNC_{OH}:IPTS (2:1, 1:1 e 1:2).

As variáveis de síntese dos géis apresentados neste capítulo são apresentadas na Tabela 15. A nomenclatura destes géis é diferente dos demais apresentados anteriormente, como mostrado na Tabela 15. Para a amostra 102:1H3, por exemplo, tem-se que 10 corresponde à concentração mássica da suspensão inicial de CNC em DMF, 2:1 é a razão CNC_{OH}:IPTS, H é relativo ao catalisador utilizado (HNO_3), seguido de sua concentração (3% em massa).

Tabela 15. Composições e condições reacionais utilizadas para a síntese dos géis CNC/PSS.

CNC/PSS	CNC_{OH}:IPTS	%CNC (m/m)	Tempo Etapa 1 (h)	Catalisador Etapa 2 (°C)
102:1H3	2:1	10	72	HNO_3 3%
101:1H3	1:1			HNO_3 3%
101:2H3	1:2			HNO_3 3%
122:1H3	2:1	12	72	HNO_3 3%
121:1H3	1:1			HNO_3 3%
121:2H3	1:2			HNO_3 3%
152:1H3	2:1	15	72	HNO_3 3%
151:1H3	1:1			HNO_3 3%
151:2H3	1:2			HNO_3 3%

O interesse em substituir o DBTDL por um catalisador não tóxico já foi discutido anteriormente. O mecanismo de catálise ácida para as reações de hidrólise e condensação de silanos é bem estabelecido na literatura. Inicialmente o grupo alcóxido é protonado (etapa rápida da hidrólise), o que faz com que o átomo de silício se torne mais eletrofílico e mais suscetível ao ataque pela água[58]. Como é possível observar na Figura 43, a molécula de água ataca o grupo alcóxido protonado, formando um estado de transição semelhante à reação SN_2. Na etapa seguinte, o silanol é formado com inversão de configuração, liberando etanol e a espécie ácida. Na condensação, o mecanismo é similar ao da hidrólise, já que

envolve a protonação do silanol, tornando o átomo de silício mais suscetível ao ataque nucleofílico de outro grupo silanol e formando a ligação siloxano (Si-O-Si)[58].

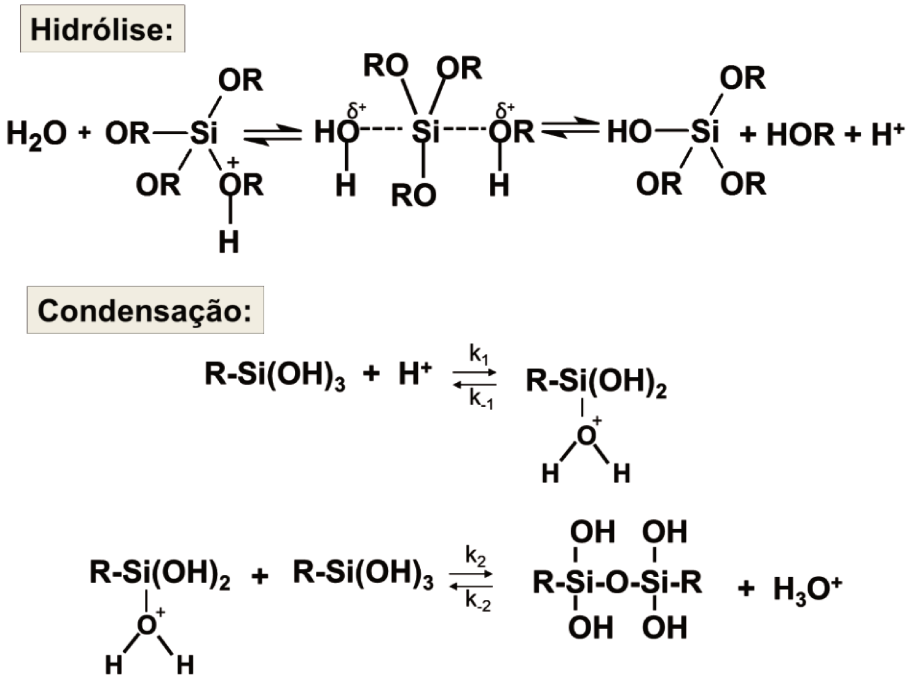


Figura 43. Mecanismo de catálise ácida para as reações de hidrólise e condensação dos alcoxissilanos. Adaptado de Brinker e Scherer[58].

7.2. Caracterizações

7.2.1. Espectroscopia no infravermelho

Na Figura 44 são apresentados os espectros de infravermelho dos géis apresentados na Tabela 15, obtidos com o acessório de refletância total atenuada. É possível observar a presença das bandas em 1650 e 1560 cm^{-1}, correspondentes aos estiramentos C=O e C-N, respectivamente. Nota-se o surgimento de um ombro para as amostras com razão CNC_{OH}:IPTS 1:1, ou banda para os géis com razão CNC_{OH}:IPTS 1:2, na região de 1700 cm^{-1}. Para a amostra 1:116H3, que foi obtida com menor tempo de reação, não houve a presença dessa banda (Figura A1). Dessa forma, nota-se que o aumento da temperatura, juntamente com o aumento do tempo de reação da Etapa 1, promoveram a existência de dois tipos diferentes de carbonila: uma que participa de ligações de hidrogênio e a outra que não participa.

Uma possível razão, reportada por Gandini e colaboradores[104], é que o tratamento ácido (Etapa 2) pode causar o rompimento de ligações de hidrogênio estabelecidas pela carbonila dos grupos carbamato, provavelmente devido à formação de novas ligações siloxano[104]. Entretanto, para os géis com razão CNC_{OH}:IPTS 2:1, nenhum ombro é observado nessa região.

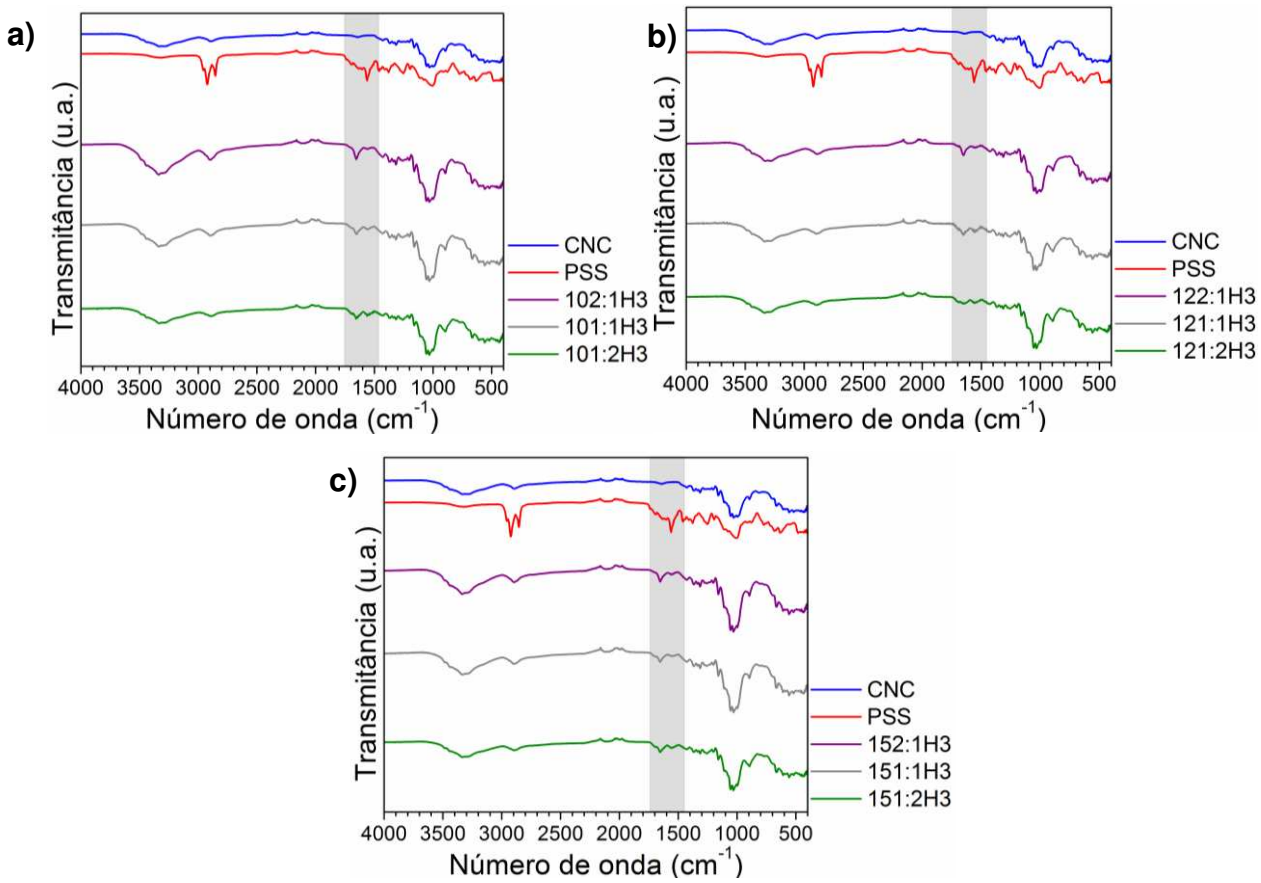


Figura 44. Espectros de ATR-IR dos CNC, PSS e géis obtidos a partir de suspensões iniciais de CNC em DMF, nas concentrações de CNC de (a) 10%, (b) 12%, (c) 15% e razões CNC_{OH}:IPTS 2:1, 1:1 e 1:2.

7.2.2. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos géis CNC/PSS, em que se partiu de uma suspensão de CNC em DMF nas concentrações de 10, 12 e 15% em massa, são apresentados na Figura 45**.** A fração cristalina foi calculada pelo método de Segal[90], descontando-se a contribuição amorfa do PSS, e os resultados são mostrados nas Tabela 16, 17 e 18.

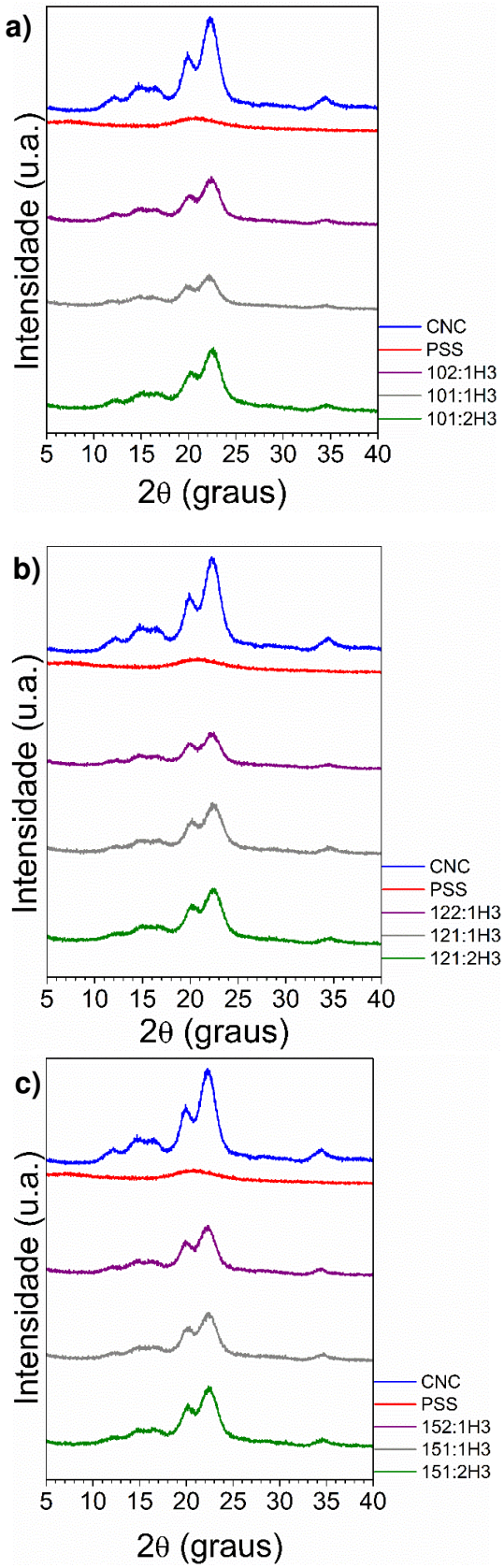


Tabela 16. Índice de cristalinidade do CNC e frações cristalinas prevista e experimental dos géis CNC/PSS com 10% de CNC.

CNC/PSS	Fração cristalina prevista (%)	Fração cristalina experimental (%)
CNC	-	77,3
102:1H3	69,9	68,8
101:1H3	62,4	64,2
101:2H3	48,1	66,9

Tabela 17. Índice de cristalinidade do CNC e frações cristalinas prevista e experimental dos géis CNC/PSS com 12% de CNC.

CNC/PSS	Fração cristalina prevista (%)	Fração cristalina experimental (%)
CNC	-	77,3
122:1H3	69,9	65,4
121:1H3	62,4	68,4
121:2H3	48,1	65,2

Tabela 18. Índice de cristalinidade do CNC e frações cristalinas prevista e experimental dos géis CNC/PSS com 15% de CNC.

CNC/PSS	Fração cristalina prevista (%)	Fração cristalina experimental (%)
CNC	-	77,3
152:1H3	69,9	69,9
151:1H3	62,4	67,1
151:2H3	48,1	66,4

Figura 45. Difratogramas de raios X dos CNC, PSS e géis de CNC/PSS obtidos a partir de suspensões iniciais de CNC em DMF, nas concentrações mássicas de **(a)** 10%, **(b)** 12% e **(c)** 15%, nas razões CNC_{OH}:IPTS 2:1, 1:1 e 1:2.

Assim como para os géis apresentados nos capítulos anteriores, verificou-se que integridade da estrutura cristalina da celulose foi preservada. Adicionalmente, as frações cristalinas obtidas também foram menores do que o índice de cristalinidade dos CNC.

Comparando-se os valores da fração cristalina prevista e experimental, tem-se que quanto maior a proporção de IPTS, maior foi o desvio em relação ao valor esperado. Esse desvio pode ser atribuído à fração de PSS que foi lixiviada na troca de solvente, por não estar covalentemente ligada à rede tridimensional do gel. O excesso de IPTS no meio reacional resultou na formação de silsesquioxanos oligoméricos livres (não ligados à rede), que foram extraídos na troca de solvente. Como consequência, a fração cristalina obtida é maior do que a prevista.

Nota-se que os géis CNC/PSS 102:1H3 e 122:1H3 apresentaram fração cristalina menor do que a prevista. No caso desses géis, foram observadas perdas de massa consideráveis devido à lixiviação de material durante a troca de solvente. Este resultado está apresentado no item 7.2.7. Essa lixiviação pode ter contribuído para este resultado, porque tanto CNC quanto PSS podem ter sido extraídos nesse procedimento.

7.2.3. Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido

Assim como discutido anteriormente, a técnica de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si possibilita a avaliação da eficiência da condensação dos sítios de sílicio. Escolheu-se o conjunto de géis CNC/PSS 102:1H3, 101:1H3 e 101:2H3, a fim de verificar a influência da razão CNC_{OH}:IPTS na porcentagem molar de cada sítio de silício. Os espectros são apresentados na Figura 46.

a)

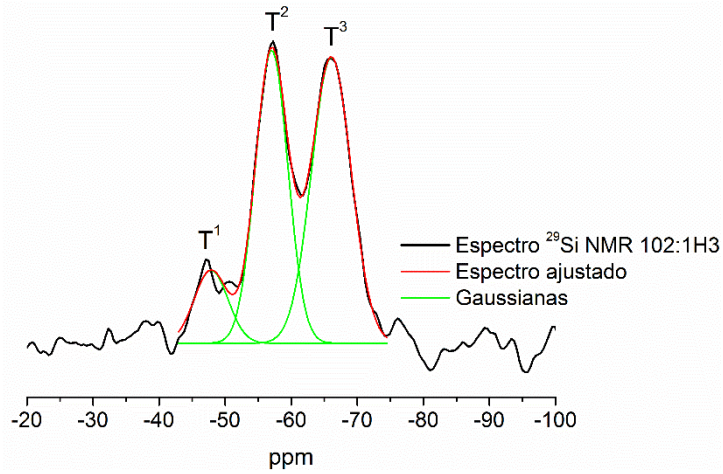


Tabela 19. Porcentagem dos sítios de Si obtida a partir do espectro de ^{29}Si NMR para o gel 102:1H3.

	% molar do sítio
T^1	10,5
T^2	40,9
T^3	48,6
Total	100,0

b)

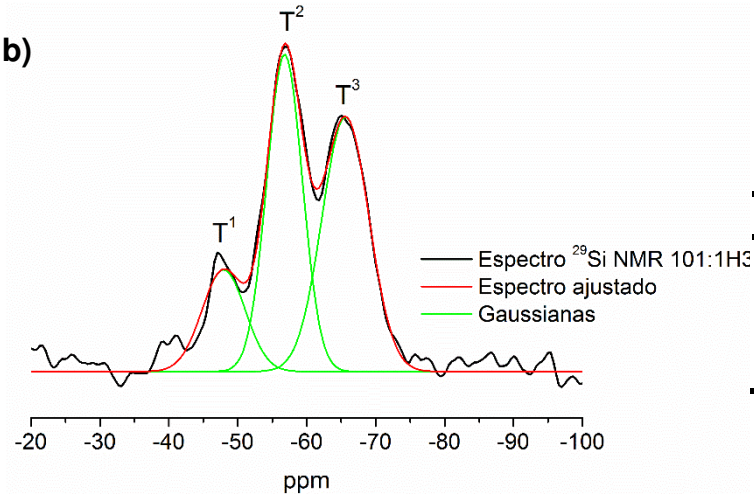


Tabela 20. Porcentagem dos sítios de Si obtida a partir do espectro de ^{29}Si NMR para o gel 101:1H3.

	% molar do sítio
T^1	15,9
T^2	40,8
T^3	43,3
Total	100,0

c)

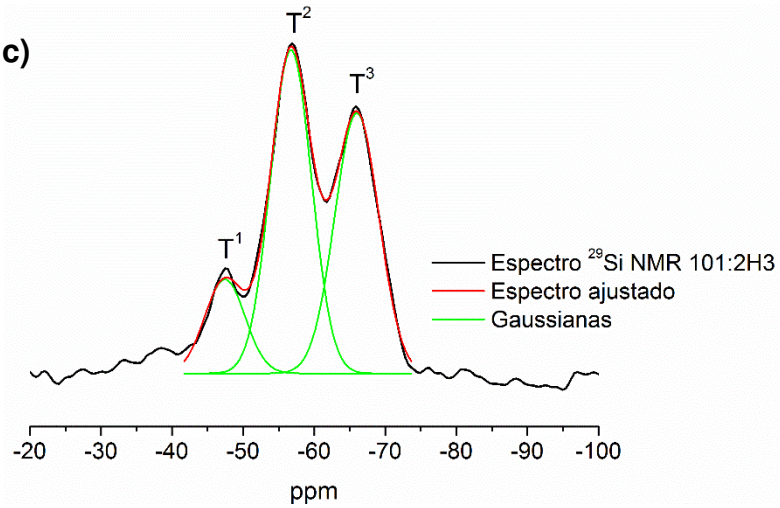


Tabela 21. Porcentagem dos sítios de Si obtida a partir do espectro de ^{29}Si NMR para o gel 101:2H3.

	% molar do sítio
T^1	13,3
T^2	46,5
T^3	40,2
Total	100,0

Figura 46. Espectros de ^{29}Si NMR para os géis CNC/PSS **(a)** 102:1H3 **(b)** 101:1H3 **(c)** 101:2H3 e gaussianas usadas para o ajuste matemático.

Como o gel CNC/PSS 1:116H3 (Figura A3, Tabela A2) foi obtido com a concentração da suspensão inicial de CNC em DMF igual a 10% e na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1, é possível comparar suas porcentagens molares de sítios de silício com as obtidas para o gel CNC/PSS 101:1H3. Tem-se então que a proporção de sítios T^1 permaneceu quase inalterada. Entretanto, com o aumento no tempo e na temperatura de síntese na Etapa 1 houve um aumento na proporção de sítios T^3 e uma diminuição na proporção de sítios T^2. Isso significa, houve a formação de uma rede de PSS com maior número de pontos de reticulação, em relação ao gel obtido com menor temperatura e menor tempo de síntese.

Para o gel CNC/PSS 101:2H3, nota-se que o teor de sítios T^2 foi superior ao teor de sítios T^3, diferentemente dos géis 102:1H3 e 101:1H3. É interessante notar que os valores obtidos para este gel são similares ao gel CNC/PSS 1:224DH3 (Figura 38), obtido com a mesma razão CNC_{OH}:IPTS e com adição de DBTDL na Etapa 1.

Analisando-se os espectros apresentados neste item, tem-se como tendência a redução da proporção de sítios T^3 com o aumento da proporção de IPTS. Essa menor porcentagem de sítios T^3 pode ter relação com alterações na cinética da hidrólise e condensação, como também com o efeito de impedimento estérico na auto-condensação dos alcoxissilanos.

Salon e Belgacem estudaram a cinética de hidrólise e condensação de 14 agentes de acoplamento (silanos) em solução de etanol:água e meio ácido[127]. A técnica de ^{29}Si NMR, foi utilizada para avaliar a porcentagem de hidroxilas do meio reacional (silanóis). Para o agente aminopropiltrietossilano, o ponto onde o sistema atingiu a porcentagem máxima de grupos hidroxila foi após 2 h, definido como o tempo da reação de hidrólise. Após esse tempo, a quantidade de hidroxilas começa a diminuir, devido às reações de auto-condensação dos silanóis[127]. Foi observado que, mesmo após 48 h de síntese e na presença de catalisador ácido, todos os silanos estudados apresentam porcentagem residual de grupos hidroxila significativa (entre 14% e 73%, dependendo do silano investigado). Dessa forma, a existência de sítios T^1 e T^2 nos géis obtidos é esperada.

7.2.4. Análise termogravimétrica

As curvas de análise termogravimétrica dos géis CNC/PSS 102:1H3, 101:1H3 e 101:2H3 são apresentadas na Figura 47. As porcentagens de resíduos dos géis CNC/PSS obtidas a 750 °C estão apresentadas na Tabela 22. Escolheu-se apenas o conjunto de amostras na concentração de CNC igual a 10% em massa para comparar os resultados desses géis nas diferentes razões CNC_{OH}:IPTS, como também com o gel 1:116H3, obtido em condições similares.

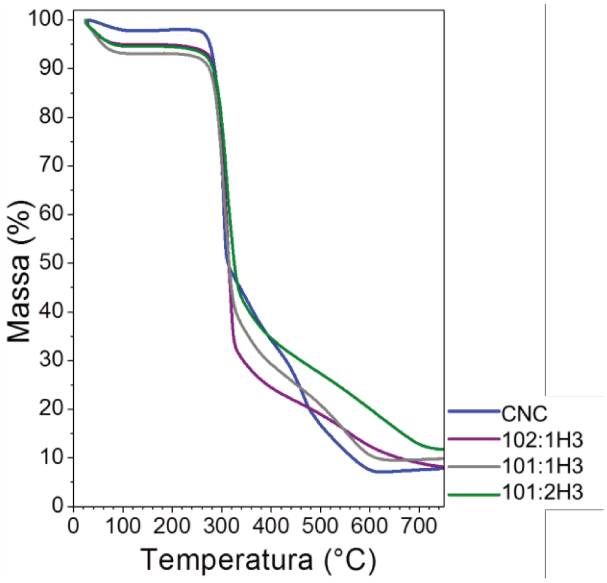


Tabela 22. Porcentagens de resíduos do CNC e dos géis CNC/PSS obtidas por análise termogravimétrica.

Amostra	Resíduo (%)
CNC	7,7
102:1H3	7,8
101:1H3	9,9
101:2H3	11,7

Figura 47. Curvas de análise termogravimétrica dos CNC e dos géis de CNC/PSS obtidos a partir de uma suspensão de CNC na concentração de 10% em massa, nas razões CNC_{OH}:IPTS 2:1, 1:1 e 1:2.

É interessante destacar que as curvas mostradas na Figura 47 apresentam perfil similar às curvas da Figura A8 (géis CNC/PSS 1:116H1, 1:116H3 e 1:116H5), provavelmente por não ter sido utilizado o catalisador DBTDL puro durante a síntese em ambos os conjuntos de amostras. Analisando a porcentagem de resíduos, observa-se que esta quantidade aumenta com o aumento da quantidade de PSS no gel. Entretanto, a diferença foi bem inferior ao esperado. Por exemplo, o gel 1:224DH3 apresentou 24,1% de resíduos, sendo obtido com a mesma razão CNC_{OH}:IPTS. Esse fato sugere que, como foi observado na análise de

difração de raios X, houve lixiviação de PSS durante a troca de solvente, em todas as amostras analisadas.

Dessa forma, tem-se que o uso do catalisador DBTDL na Etapa 1 tem grande contribuição na estabilidade em água do gel, uma vez que a quantidade de material lixiviada é relativamente menor, considerando os resultados de análise termogravimétrica e de difração de raios X apresentados, além dos resultados que serão apresentados no item 7.2.7. Isso sugere que os géis obtidos com o uso de DBTDL na Etapa 1 e HNO_3 na Etapa 2 apresentam maior fração de PSS incorporado na rede CNC/PSS, do que os géis obtidos apenas com a adição do ácido nítrico na Etapa 2.

7.2.5. Testes de molhabilidade

As amostras estudadas neste capítulo também apresentaram comportamento anfifílico. Entretanto, não foi possível medir o ângulo de contato destes géis devido à rápida sorção de solvente pelo material.

7.2.6. Testes de estabilidade em água

A partir dos testes de estabilidade em água foi possível notar que os géis obtidos com a razão CNC_{OH}:IPTS 2:1 apresentaram grande desprendimento de material, especialmente após o teste em ultrassom. Por outro lado, os géis obtidos nas razões CNC_{OH}:IPTS 1:1 e 1:2 não apresentaram desprendimento visível após o teste. É interessante destacar que os testes de estabilidade utilizando-se agitador orbital e ultrassom são testes visuais e portanto qualitativos. Assim, a lixiviação de material durante a troca de solvente foi quantificada para esses géis. Os resultados são apresentados no próximo item.

7.2.7. Fração extraída na troca de solvente e na extração Soxhlet

A porcentagem de sólidos extraída (fração solúvel) dos géis durante o processo de troca de solvente é apresentada na Tabela 23. Além desta análise, também foi realizada a extração Soxhlet a 70 ºC, após a extração por troca de

solvente, para garantir que os componentes não ligados covalentemente ao gel fossem totalmente removidos. A fração extraída também é apresentada na Tabela 23.

Tabela 23. Porcentagem de resíduos resultantes da troca de solvente e da extração Soxhlet para os géis CNC/PSS.

[CNC]	CNC_{OH}:IPTS	Fração extraída na troca de solvente (%)	Fração extraída por Soxhlet (%)
10%	2:1	47	1
	1:1	10	3
	1:2	14	3
12%	2:1	38	5
	1:1	8	4
	1:2	13	2
15%	2:1	56	1
	1:1	10	2
	1:2	12	5

Primeiramente, é perceptível a grande porcentagem de material extraído para os géis CNC_{OH}:IPTS 2:1. Entretanto, os demais géis apresentaram frações entre 8 e 14%. Esses resíduos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e os resultados para os géis sintetizados, a partir de suspensão de CNC na concentração de 10% em massa, são apresentados na Figura A10. É possível notar que o material extraído apresenta bandas de absorção correspondentes ao CNC e ao PSS. Porém, quanto maior o teor de IPTS adicionado, maior foi a fração de PSS lixiviada. Este resultado justifica o desvio discutido nos resultados de difração de raios X para as frações cristalinas experimentais, em relação à fração calculada. Quanto à fração extraída na extração Soxhlet, nota-se que os valores foram bem inferiores aos obtidos na troca de solvente, como esperado.

7.2.8. Ensaios de sorção e porosidade

Como os géis apresentados são anfifílicos, escolheu-se realizar os testes de sorção em água a 30 °C. O cálculo da porosidade relativa foi realizado utilizando-se a Equação 4. Os resultados são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Porcentagens de sorção e porosidade relativa dos géis CNC/PSS obtidos a partir de uma suspensão inicial de CNC em DMF nas concentrações de 10, 12 e 15% em massa, em ensaios realizados em água a 30 ºC, após 24 h.

CNC/PSS	Sorção (%)	Porosidade relativa (%)
101:1H3	820 ± 20	93,3 ± 0,6
101:2H3	700 ± 20	91,5 ± 0,2
121:1H3	840 ± 60	92,8 ± 0,5
121:2H3	630 ± 170	91,4 ± 2,5
151:1H3	580 ± 20	90,5 ± 0,7
151:2H3	520 ± 20	89,1 ± 0,5

É necessário destacar que, dada a grande quantidade de material lixiviado durante a troca de solvente, os géis CNC_{OH}:IPTS 2:1 não foram analisados. Em relação ao efeito da razão CNC_{OH}:IPTS, tem-se que o aumento da proporção de IPTS causou uma tendência de diminuição na sorção de água, bem como na porosidade relativa dos géis. Essa diminuição pode estar relacionada com a morfologia dos géis, que será discutida no próximo item. Além disso, comparando-se o resultado de porcentagem de sorção do gel 1:116H3 (Tabela A4), verifica-se que este apresentou maior porcentagem de sorção do que o gel 101:1H3, obtido com maior tempo e temperatura na Etapa 1. Essas diferenças estão também relacionadas com a morfologia. O gel 1:116H3 apresenta poros maiores e mais uniformes, como mostrado na Figura A4b, possibilitando a maior sorção de água.

É interessante observar que à medida que a concentração inicial de CNC em DMF foi aumentada, em geral houve uma diminuição na porcentagem de sorção dos géis. Neste caso, o aumento da concentração de CNC e IPTS no meio resulta em suspensões mais concentradas e consequentemente em géis mais densos. Trabalhos anteriores do grupo de pesquisa mostram que os CNC utilizados neste

trabalho apresentam o valor de 13% em massa de CNC para o limiar de percolação[128]. Esse parâmetro define a fração volumétrica crítica na qual ocorre a estruturação de uma rede física de partículas em um meio de dispersão. Espera-se variações abruptas das propriedades do material em concentrações de partículas acima desse valor[128]. Dessa forma, durante as etapas da síntese dos géis, é provável que haja interação física entre os CNC, uma vez que as concentrações de CNC utilizadas foram próximas do seu limiar de percolação. Isso pode favorecer a obtenção de uma rede mais compacta, o que pode explicar os resultados obtidos no ensaio de sorção.

7.2.9. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo

Na Figura 48 são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura dos géis obtidos a partir de uma suspensão de CNC em DMF na concentração de 10% em massa. As fotografias dos géis são apresentadas no canto superior direito das micrografias.

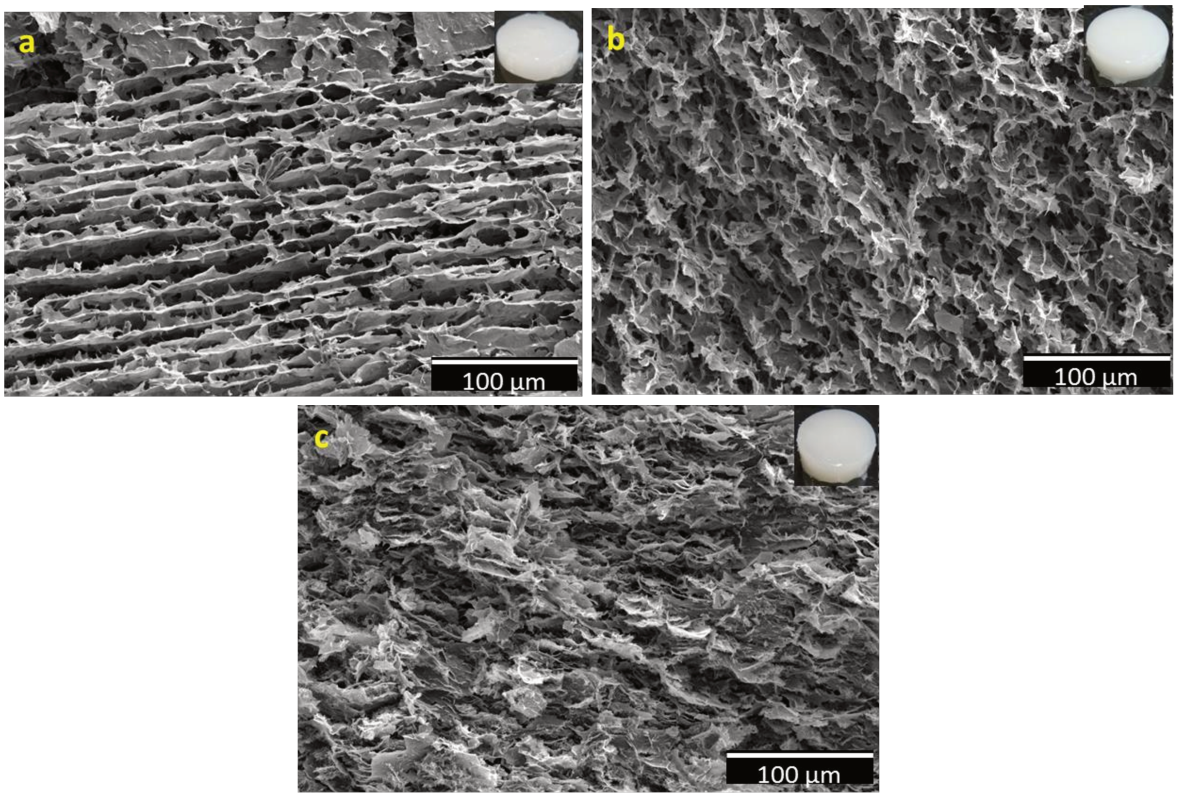


Figura 48. Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas criogênicas dos aerogéis de CNC/PSS: **(a)** 102:1H3; **(b)** 101:1H3 e **(c)** 101:2H3.

Nota-se que o gel CNC/PSS 102:1H3 apresenta morfologia semelhante à de placas empilhadas (Figura 48a). É importante destacar que este gel, assim como os outros contendo razão CNC_{OH}:PSS 2:1, teve um alto valor de massa extraída durante a troca de solvente (Tabela 22). Como as imagens de FESEM foram adquiridas depois da troca de solvente e liofilização, essa extração pode ter sido responsável pela definição da morfologia de placas. Nesse caso, o solvente pode ter penetrado preferencialmente as regiões pouco reticuladas, arrastando fragmentos contendo CNC e PSS. Esse tipo de morfologia pode estar relacionado à menor estabilidade em água destes géis, uma vez que essas placas podem sofrer deslizamento e ruptura ao serem submetidas à solicitação mecânica. A formação dessas placas também pode indicar que esses géis apresentam menor grau de reticulação, como foram observados nos ensaios de estabilidade em água e na fração extraída na troca de solvente.

Quanto ao gel 101:1H3 (Figura 48b), nota-se uma estrutura de poros sem orientação preferencial. O gel CNC/PSS 101:2H3 (Figura 48c) apresenta poros menores do que os géis citados anteriormente e a morfologia é mais densa. A morfologia é semelhante à de placas empilhadas, mas a separação entre as placas é bem menor do que o observado para a amostra 102:1H3. Essas diferenças morfológicas estão diretamente relacionadas com as propriedades mecânicas do material.

Chau e colaboradores[129] estudaram hidrogéis quimicamente reticulados compostos de CNC e poli(oligo (etilenoglicol) (metacrilato)) (POEGMA), preparados pelo método de *freeze-casting*, e observaram que é possível obter hidrogéis com morfologia fibrilar, colunar ou lamelar, controlando a razão mássica entre CNC:POEGMA (1:1, 1:3 e 1:5) e a concentração mássica de CNC (0,5 a 3,5%)[129]. A morfologia fibrilar é semelhante ao observado na Figura 48c, a morfologia colunar é semelhante ao observado na Figura 48b e a morfologia lamelar é semelhante ao observado na Figura 54a. Essa evolução na morfologia ocorre com o aumento da concentração de POEGMA em relação à de CNC, sendo que a morfologia lamelar é obtida para maior concentração de POEGMA. Segundo os autores, o controle da morfologia permite obter hidrogéis anisotrópicos, que podem ser aplicados em engenharia de tecidos, bioseparação e em biomimética[129].

Ciolacu e colaboradores[126] estudaram a influência da adição de um agente reticulante (epliclorohidrina, ECH) na morfologia de criogéis de fibras de celulose. Inicialmente, foi observado que o aumento da concentração de ECH resulta no aumento do tamanho de poros e desaparecimento de regiões densas, presentes nos criogéis obtidos por interação física. Entretanto, quando ocorre alto grau de reticulação, a morfologia se torna muito heterogênea, com regiões densas e grandes [126]. Dessa forma, os autores descrevem que é possível preparar hidrogéis de celulose versáteis, com morfologia e porosidade controladas[126].

Nas Figura 49 e 50 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos géis obtidos a partir de uma suspensão de CNC na concentração de 12 e 15% em massa, respectivamente.

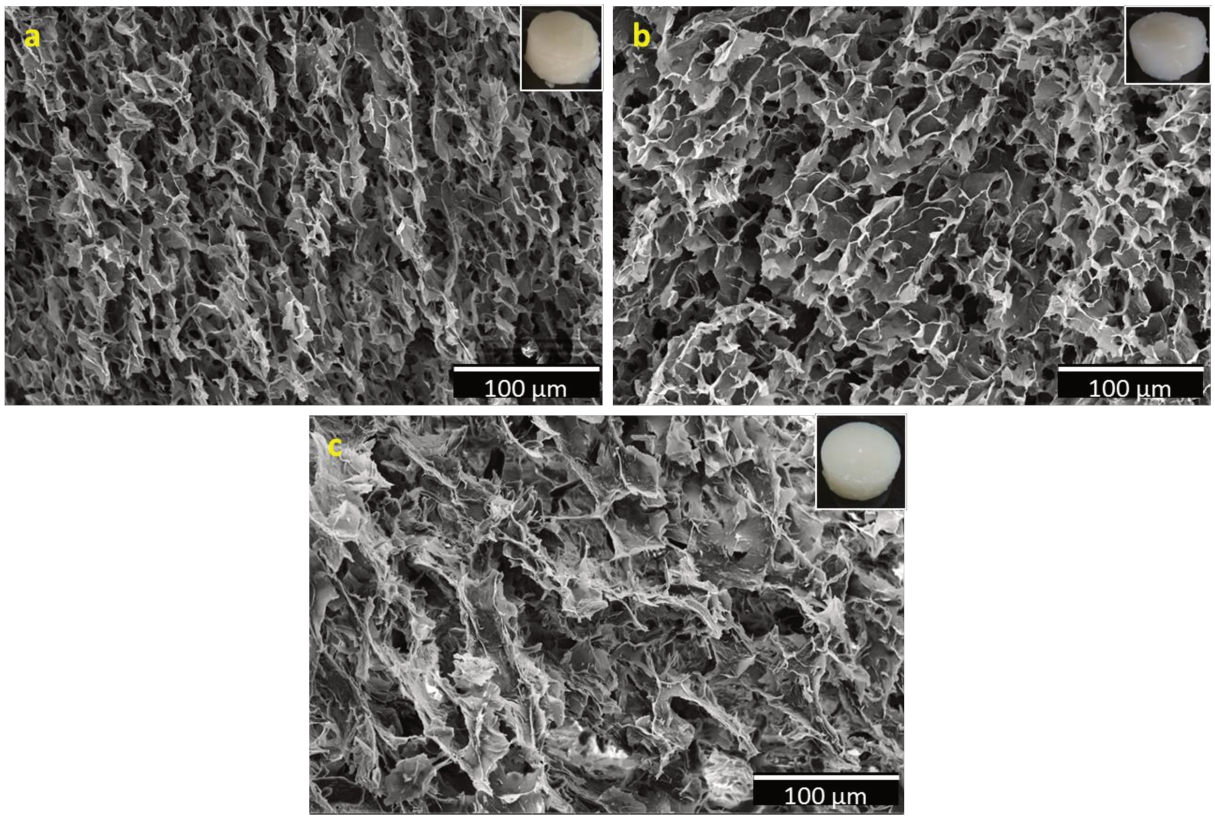


Figura 49. Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas criogênicas dos aerogéis de CNC/PSS: **(a)** 122:1H3; **(b)** 121:1H3 e **(c)** 121:2H3.

Nota-se na microscopia da amostra 122:1H3 que os poros estão orientados em uma direção preferencial (Figura 49a). A partir das fotografias disponíveis no canto superior direito de cada micrografia, é possível notar que os

géis na razão CNC_{OH}:IPTS 2:1 apresentam menor estabilidade em água. O gel CNC/PSS 121:1H3 apresentou uma estrutura de poros regular e boa estabilidade em água (Figura 49b), enquanto que o gel CNC/PSS 121:2H3 apresentou morfologia mais densa, resultado da maior proporção de IPTS (Figura 49c). Como mostrado por Ciolacu e colaboradores[126], essa densificação pode estar relacionada com maior grau de reticulação do material.

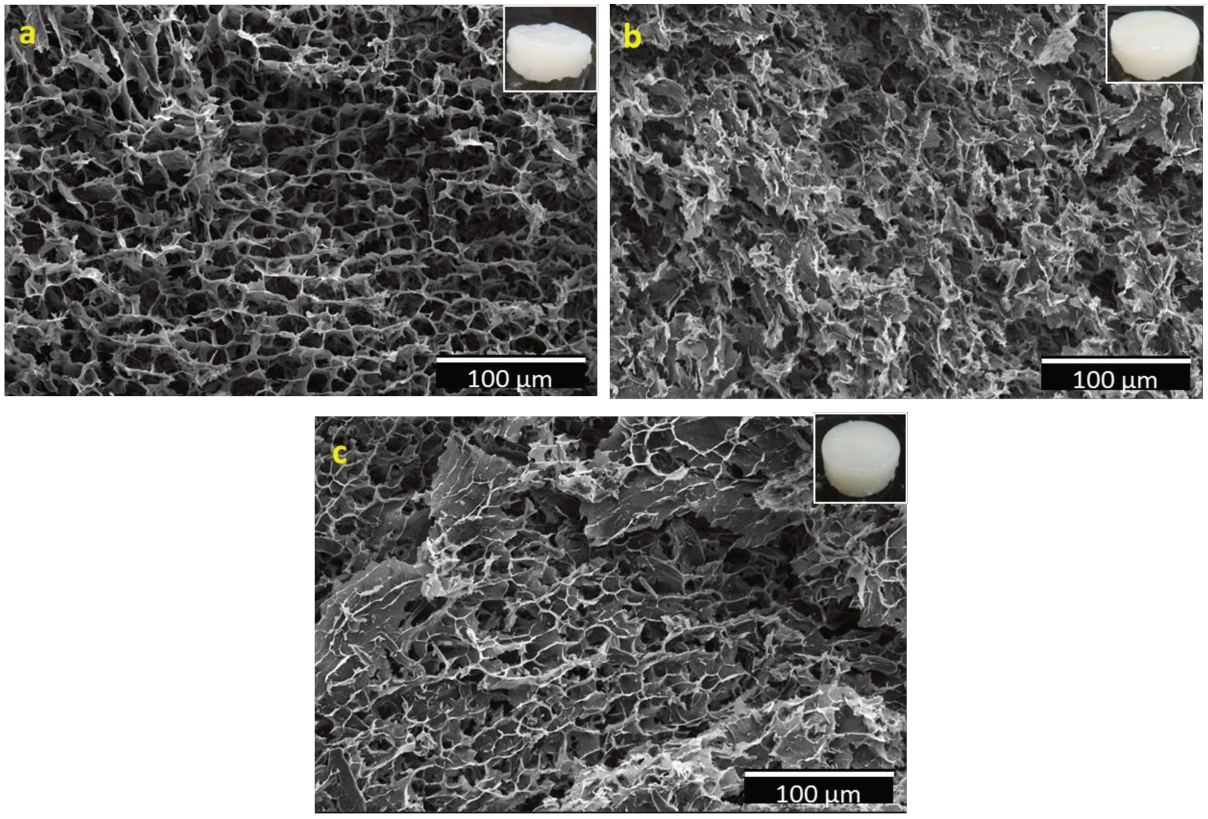


Figura 50. Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas criogênicas dos aerogéis de CNC/PSS: **(a)** 152:1H3; **(b)** 151:1H3; **(c)** 151:2H3

Diferentemente das amostras discutidas anteriormente, é possível observar que o gel CNC/PSS 152:1H3 apresenta morfologia com poros regulares e interconectados (Figura 50a). Apesar deste fato, a estabilidade em água deste gel não foi boa e uma fração de 56% do gel foi lixiviada na troca de solvente. Por outro lado, os géis CNC/PSS 151:1H3 e 151:2H3 apresentaram estrutura de poros menos regular (Figura 50b e 50c).

Analisando-se as micrografias apresentadas neste trabalho, pode-se dizer que a morfologia dos géis é altamente dependente das condições reacionais utilizadas na síntese dos mesmos[130]. Além disso, os resultados obtidos por

microscopia eletrônica de varredura são condizentes com os resultados de porcentagem de sorção e porosidade, apresentados no item anterior.

7.2.10. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Os géis CNC/PSS 101:1H3 e 101:2H3 foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão e as imagens obtidas são apresentadas nas Figura 51a e 51b. É possível notar a presença de domínios mais escuros com dimensões nanométricas, que correspondem a regiões ricas em polissilsesquioxano. Não foi possível identificar a morfologia dos CNC dentro da parede do gel. O gel CNC/PSS 1:116H3 também apresentou domínios ricos em PSS, porém maiores, como pode ser observado na Figura A7 (anexo). Esse fato pode estar relacionado com o tempo de reação de modificação (Etapa 1). Para o gel 1:116H3 foi utilizado o tempo de 16 horas, que foi insuficiente para o consumo total do isocianato. Por outro lado, os géis 101:1H3 e 101:2H3, que foram sintetizados com maior tempo de reação, apresentaram maior conversão de isocianato e, portanto, maior eficiência na modificação superficial dos nanocristais de celulose. Como resultado, a rede de PSS foi formada a partir dos alcoxissilanos ancorados nos nanocristais, gerando domínios menores e mais distribuídos.

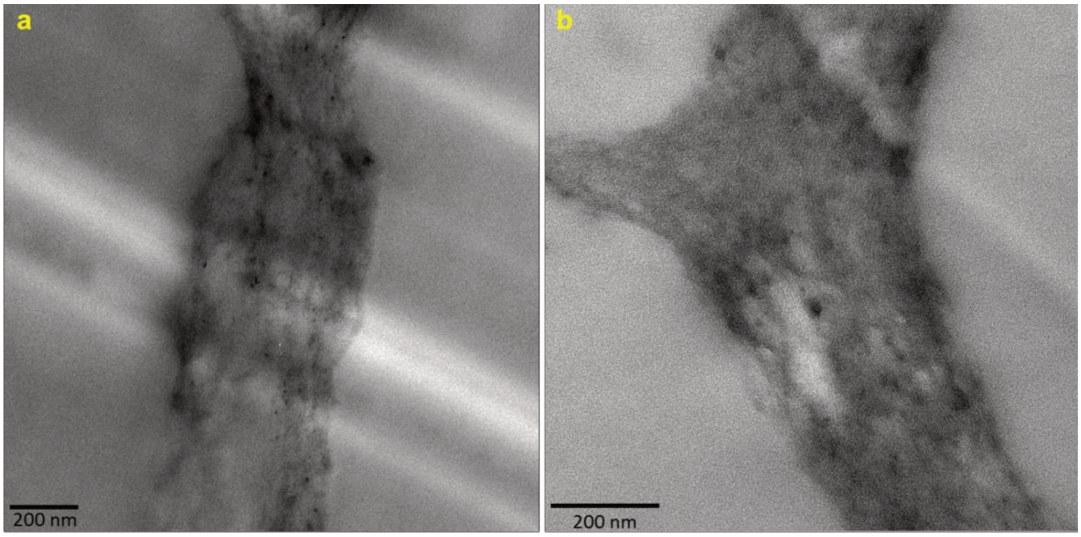


Figura 51. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão da parede do poro do aerogel CNC/PSS: **(a)** 101:1H60; **(b)** 101:2H60.

As caracterizações da morfologia do gel permitem propor um modelo simplificado da estrutura da parede do gel híbrido de CNC/PSS sintetizado neste trabalho. Neste modelo, os CNC modificados estão distribuídos dentro das redes de polissilsesquioxano, que formam as paredes do gel. Um esquema deste modelo é apresentado na Figura 52.

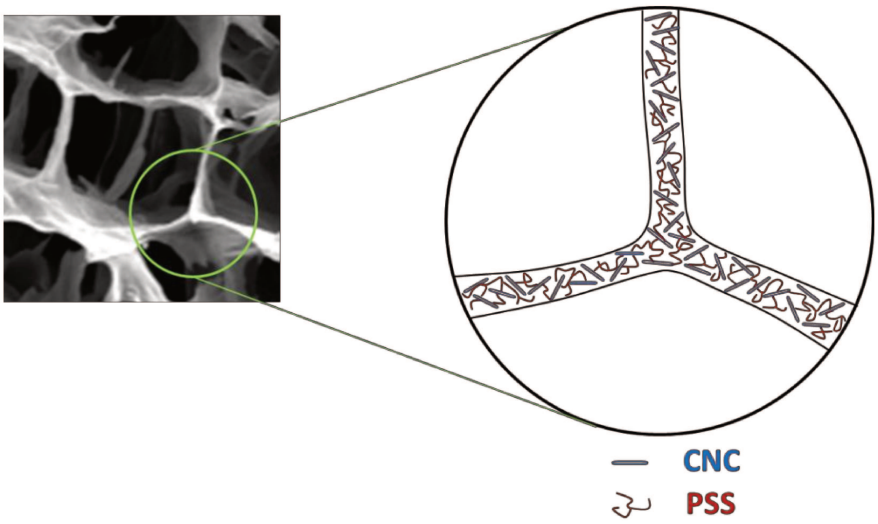


Figura 52. Modelo proposto para a estrutura da parede dos poros dos géis obtidos nesse trabalho.

CAPÍTULO 8. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram desenvolvidos géis baseados em nanocristais de celulose e polissilsesquioxano, responsável pela formação de uma rede polimérica inorgânica incorporando as nanopartículas. A formação da rede de PSS ocorreu por meio da síntese sol-gel, a qual é dependente dos diversos parâmetros de síntese estudados: catalisador, tempo de reação, razão CNC_{OH}:IPTS, concentração de CNC e temperatura utilizada na etapa de hidrólise e condensação dos alcoxissilanos. O uso do catalisador DBTDL com baixo grau de pureza promoveu a obtenção de géis hidrofóbicos, porosos e com boa estabilidade em água. Foram observadas diferenças morfológicas quando o tempo de reação foi aumentado. Quando utilizados os catalisadores DBTDL puro em conjunto com ácido nítrico, foram obtidos géis anfifílicos, porosos e com boa estabilidade em água e térmica, para as todas as razões molares testadas. Quando foi utilizado apenas ácido nítrico como catalisador, o caráter anfifílico dos géis foi mantido. Além disso, os géis apresentaram poros maiores e também boa estabilidade em água. A vantagem da substituição do catalisador DBTDL por ácido nítrico deve-se à não toxicidade deste último.

Neste trabalho, as condições de síntese foram otimizadas de forma a obter géis estáveis sem a adição de DBTDL. Foi possível obter géis estáveis mecanicamente e também anfifílicos. Entretanto, os géis obtidos com menor proporção de IPTS apresentaram alta fração solúvel e, consequentemente, baixa estabilidade em água. Por outro lado, quando a razão molar de IPTS e hidroxilas superficiais do CNC foi a mesma, foram obtidos géis com baixa fração solúvel, boa estabilidade em água e elevada porosidade. Além disso, quando a concentração de IPTS foi aumentada, também foram obtidos géis mecanicamente estáveis: entretanto, com morfologia mais densa, o que resultou em menor sorção de solvente através do gel.

O uso de nanocristais de celulose para a formação de géis ainda é pouco relatada na literatura, bem como sua combinação com redes de polissilsesquioxano. Os resultados obtidos neste trabalho permitem propor que, assim como tem sido destacado na literatura sobre a potencialidade dessas nanopartículas como agentes

de reforço em nanocompósitos poliméricos, estas podem ser concebidas para a mesma função em géis poliméricos.

Os géis híbridos desenvolvidos neste trabalho, utilizando ácido nítrico como catalisador, possuem características especialmente úteis para aplicação na área de biomateriais, dada a biocompatibilidade de seus componentes e suas características anfifílicas.

CAPÍTULO 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Payen, A. "Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux". *Comptes Rendus* **7,** 1052–1056 (**1838**).

2. Eyley, S. & Thielemans, W. "Surface modification of cellulose nanocrystals". *Nanoscale* **6,** 7764–7779 (**2014**).

3. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P. & Bohn, A. "Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material". *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44,** 3358–3393 (**2005**).

4. Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B. M., Kaith, B. S., Avérous, L., Njuguna, J. & Nassiopoulos, E. "Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review". *Int. J. Polym. Sci.* **2011,** 1–35 (**2011**).

5. Kim, J.-H., Shim, B. S., Kim, H. S., Lee, Y.-J., Min, S.-K., Jang, D., Abas, Z. & Kim, J. "Review of nanocellulose for sustainable future materials". *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Technol.* **2,** 197–213 (**2015**).

6. Taipina, M. D. O. "Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície". Dissertação de Mestrado. Unicamp. (**2012**).

7. Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. & Youngblood, J. "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites". *Chem. Soc. Rev.* **40,** 3941–3994 (**2011**).

8. Zugenmaier, P. "Crystalline Cellulose and Cellulose Derivatives - Characterization and Structures". Springer Berlin Heidelberg, (**2008**).

9. Oudiani, a. El, Chaabouni, Y., Msahli, S. & Sakli, F. "Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated Agave americana L. fibre". *Carbohydr. Polym.* **86,** 1221–1229 (**2011**).

10. Zugenmaier, P. "Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers". *Prog. Polym. Sci.* **26,** 1341–1417 (**2001**).

11. Silva, A C F, Bueno J M, N. M. R. "A indústria de celulose e papel no Brasil - Guia ABTCP 2016/2017". 16–28 (**2017**).

12. Lin, N. & Dufresne, A. "Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect". *Eur. Polym. J.* **59,** 302–325 (**2014**).

13. Mork, H. S. "The chemistry of cellulose and its important industrial applications". *J. Franklin Inst.* **184,** 353–370 (**1917**).

14. Mukherjee, S. M. & Woods, H. J. "X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid.". *Biochim. Biophys. Acta* **10,** 499–511 (**1953**).

15. Nickerson, R. F. and Habrle, J. A. "Cellulose Intercrystalline Structure". *Ind. Eng. Chem* **39,** 1507–1512 (**1947**).

16. Palmqvist, A. E. C. "Synthesis of ordered mesoporous materials using surfactant liquid crystals or micellar solutions". *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8,** 145–155 (**2003**).

17. Favier, V., Chanzy, H. & Cavaille, J.-Y. Y. "Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers". *Macromolecules* **28,** 6365–6367 (**1995**).

18. Terech, P., Chazeau, L. & Cavaille, J. Y. "Small-angle scattering study of cellulose whiskers in aqueous suspensions". *Macromolecules* **32,** 1872–1875 (**1999**).

19. Dufresne, A. "Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals". *Molecules* **15,** 4111–4128 (**2010**).

20. Tang, J., Sisler, J., Grishkewich, N. & Tam, K. C. "Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications". *J. Colloid Interface Sci.* **494,** 397–409 (**2017**).

21. Churaev, N. V. "DLVO theory in Russian colloid science". *Adv. Colloid Interface Sci.* **83,** 19–32 (**1999**).

22. Oguzlu, H., Danumah, C. & Boluk, Y. "Colloidal behavior of aqueous cellulose nanocrystal suspensions". *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **29,** 46–56 (**2017**).

23. Israelachvili, J. Elesctrostatic forces between surfaces in liquids in "*Intermolecular Surface Forces".* Elsevier Inc, 3° ed, San Diego, 290-340 (**2011**).

24. Larson, R. G. Particulate Gels *in "The Structure and Rheology of Complex Fluids"*. 324-359 (**1999**).

25. Vasconcelos, N. F., Feitosa, J. P. a., da Gama, F. M. P., Morais, J. P. S., Andrade, F. K., de Souza Filho, M. D. S. M. & Rosa, M. D. F. "Bacterial cellulose nanocrystals produced under different hydrolysis conditions: Properties and morphological features". *Carbohydr. Polym.* **155,** 425–431 (**2017**).

26. Shaw, D. J. "Introdução à química dos colóides e superfícies". Edgard Blucher LTDA, 185 (**1975**).

27. Araki, J., Wada, M., Kuga, S. & Okano, T. "Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose". *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **142,** 75–82 (**1998**).

28. Corrêa, A. C., de Teixeira, E. M., Pessan, L. A. & Mattoso, L. H. C. "Cellulose nanofibers from curaua fibers". *Cellulose* **17,** 1183–1192 (**2010**).

29. Camarero Espinosa, S., Kuhnt, T., Foster, E. J. & Weder, C. "Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis". *Biomacromolecules* **14,** 1223–1230 (**2013**).

30. Braun, B. & Dorgan, J. R. "Single-step method for the isolation and surface functionalization of cellulosic nanowhiskers". *Biomacromolecules* **10,** 334–341 (**2009**).

31. Marchessault, R. H., Pearson, F. G. & Liang, C. Y. "Infrared spectra of crystalline polysaccharides". *Biochim. Biophys. Acta* **45,** 499–507 (**1960**).

32. Berca M., Navard P. "Shear dynamics of aqueous suspensions of celluose whiskeys". *Macromolecules* **33,** 6011–6016 (**2000**).

33. Sacui, I. a., Nieuwendaal, R. C., Burnett, D. J., Stranick, S. J., Jorfi, M., Weder, C., Foster, E. J., Olsson, R. T. & Gilman, J. W. "Comparison of the properties of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils isolated from bacteria, tunicate, and wood processed using acid, enzymatic, mechanical, and oxidative methods". *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6,** 6127–6138 (**2014**).

34. Ureña-Benavides, E. E., Ao, G., Davis, V. a. & Kitchens, C. L. "Rheology and phase behavior of lyotropic cellulose nanocrystal suspensions". *Macromolecules* **44,** 8990–8998 (**2011**).

35. Wu, Q., Meng, Y., Wang, S., Li, Y., Fu, S., Ma, L. & Harper, D. "Rheological behavior of cellulose nanocrystal suspension: Influence of concentration and aspect ratio". *J. Appl. Polym. Sci.* **131,** 40525 (**2014**).

36. Mendez, J., Annamalai, P. K., Eichhorn, S. J., Rusli, R., Rowan, S. J., Foster, E. J. & Weder, C. "Bioinspired mechanically adaptive polymer nanocomposites with water-activated shape-memory effect". *Macromolecules* **44,** 6827–6835 (**2011**).

37. De Oliveira Taipina, M., Ferrarezi, M. M. F. & Gonçalves, M. D. C. "Morphological evolution of curauá fibers under acid hydrolysis". *Cellulose* **19,** 1199–1207 (**2012**).

38. Yu, H.-Y., Qin, Z.-Y., Yan, C.-F. & Yao, J.-M. "Green Nanocomposites Based on Functionalized Cellulose Nanocrystals: A Study on the Relationship between Interfacial Interaction and Property Enhancement". *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2,** 875–886 (**2014**).

39. Atifi, S., Su, S. & Hamad, W. Y. "Mechanically tunable nanocomposite hydrogels based on functionalized cellulose nanocrystals". *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **29,** 95–104 (**2014**).

40. Boluk, Y., Lahiji, R., Zhao, L. & McDermott, M. T. "Suspension viscosities and shape parameter of cellulose nanocrystals (CNC)". *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* (**2011**).

41. Li, M.-C., Wu, Q., Song, K., Lee, S., Qing, Y. & Wu, Y. "Cellulose Nanoparticles: Structure−Morphology−Rheology Relationships". *ACS Sustain. Chem. Eng.* **3,** 821–832 (**2015**).

42. Peng, Y., Gardner, D. J. & Han, Y. "Drying cellulose nanofibrils: In search of a suitable method". *Cellulose* **19,** 91–102 (**2012**).

43. Hasani, M., Cranston, E. D., Westman, G. & Gray, D. G. "Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals". *Soft Matter* **4,** 2238–2244 (**2008**).

44. Clift, M. J. D., Foster, E. J., Vanhecke, D., Studer, D., Wick, P., Gehr, P., Rothen-Rutishauser, B. & Weder, C. "Investigating the interaction of cellulose nanofibers derived from cotton with a sophisticated 3D human lung cell coculture". *Biomacromolecules* **12,** 3666–3673 (**2011**).

45. Xiong, R., Lu, C., Zhang, W., Zhou, Z. & Zhang, X. "Facile synthesis of tunable silver nanostructures for antibacterial application using cellulose nanocrystals". *Carbohydr. Polym.* **95,** 214–219 (**2013**).

46. Tang, J., Song, Y., Tanvir, S., Anderson, W. a., Berry, R. M. & Tam, K. C. "Polyrhodanine Coated Cellulose Nanocrystals: A Sustainable Antimicrobial Agent". *ACS Sustain. Chem. Eng.* **3,** 1801–1809 (**2015**).

47. Zhou, J., Butchosa, N., Jayawardena, H. S. N., Park, J., Zhou, Q., Yan, M. & Ramström, O. "Synthesis of Multifunctional Cellulose Nanocrystals for Lectin Recognition and Bacterial Imaging". *Biomacromolecules* **16,** 1426–1432 (**2015**).

48. Akhlaghi, S. P., Tiong, D., Berry, R. M. & Tam, K. C. "Comparative release studies of two cationic model drugs from different cellulose nanocrystal derivatives". *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **88,** 207–215 (**2014**).

49. Dong, S., Cho, H. J., Lee, Y. W. & Roman, M. "Synthesis and cellular uptake of folic acid-conjugated cellulose nanocrystals for cancer targeting". *Biomacromolecules* **15,** 1560–1567 (**2014**).

50. Dong, S. & Roman, M. "Fluorescently labeled cellulose nanocrystals for bioimaging applications". *J. Am. Chem. Soc.* **129,** 13810–13811 (**2007**).

51. Uth, C., Zielonka, S., Hörner, S., Rasche, N., Plog, A., Orelma, H., Avrutina, O., Zhang, K. & Kolmar, H. "A chemoenzymatic approach to protein immobilization onto crystalline cellulose nanoscaffolds". *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53,** 12618–12623 (**2014**).

52. Cao, S.-L., Huang, Y.-M., Li, X.-H., Xu, P., Wu, H., Li, N., Lou, W.-Y. & Zong, M.-H. "Preparation and Characterization of Immobilized Lipase from Pseudomonas Cepacia onto Magnetic Cellulose Nanocrystals". *Sci. Rep.* **6,** 20420 (**2016**).

53. De Oliveira Taipina, M., Ferrarezi, M. M. F., Yoshida, I. V. P. & Gonçalves, M. D. C. "Surface modification of cotton nanocrystals with a silane agent". *Cellulose* **20,** 217–226 (**2013**).

54. Ebelmen, M. "Sur les combinaisons des acides borique et silicique les éthers". *Ann. Chim. Phys.* **16,** 129 (**1846**).

55. Hench, L. L. & West, J. K. "The Sol-Gel Process". *Chem. Rev* **90,** 33–72 (**1990**).

56. M. A. Aergerter, M. Jafeliceci Jr., D. F. Souza, E. D. Z. "Sol-gel science and technology". World Scientific, (**1989**).

57. Silva, C. A. "Híbridos de acetato de celulose e polissiloxanos: preparação, propriedades e morfologia". Dissertação de Mestrado. Unicamp. (**2005**).

58. Brinker, C. & Scherer, G. "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing". 462 (**1990**).

59. Kumar, A., Yadav, N., Bhatt, M., Mishra, N. K., Chaudhary, P. & Singh, R. "Sol-Gel Derived Nanomaterials and It's Applications : A Review". *Res. J. Chem. Sci.* **5,** 98–105 (**2015**).

60. Lan, Y., Corradini, M. G., Weiss, R. G., Raghavan, S. R. & Rogers, M. a. "To gel or not to gel: correlating molecular gelation with solvent parameters". *Chem. Soc. Rev.* **44,** 6035–6058 (**2015**).

61. Lloyd, D. J. in "*Colloid Chemistry",* The Chemical Catalog Co., 767–782 (**1926**).

62. "Webster's Third New International Dictionary". Merriam-Webster, (**1993**).

63. Weiss, R. G., Terech, P. Introduction in "*Molecular Gels - Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks"* **1,** 1–12 (**2006**).

64. Yang, X. "Hydrogels and Aerogels Based on Chemically Cross-linked Cellulose Nanocrystals". Tese de mestrado. Mc Master University. (**2014**).

65. Liu, H., Nakagawa, K., Chaudhary, D., Asakuma, Y. & Tadé, M. O. "Freeze-dried macroporous foam prepared from chitosan/xanthan gum/montmorillonite nanocomposites". *Chem. Eng. Res. Des.* **89,** 2356–2364 (**2011**).

66. Ciftci, D., Ubeyitogullari, A., Huerta, R. R., Ciftci, O. N., Flores, R. A. & Saldaña, M. D. A. "Lupin hull cellulose nanofiber aerogel preparation by supercritical CO2 and freeze drying". *J. Supercrit. Fluids* **127,** 137–145 (**2017**).

67. De France, K. J., Hoare, T. R. & Cranston, E. D. "A Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose". *Chem. Mater.* **29,** 4609–4631 (**2017**).

68. Chau, M., Sriskandha, S. E., Pichugin, D., Thérien-Aubin, H., Nykypanchuk, D., Chauve, G., Méthot, M., Bouchard, J., Gang, O. & Kumacheva, E. "Ion-Mediated Gelation of Aqueous Suspensions of Cellulose Nanocrystals". *Biomacromolecules* **16,** 2455–2462 (**2015**).

69. Way, A. E., Hsu, L., Shanmuganathan, K., Weder, C. & Rowan, S. J. "PH-responsive cellulose nanocrystal gels and nanocomposites". *ACS Macro Lett.* **1,** 1001–1006 (**2012**).

70. Yang, J., Han, C. R., Duan, J. F., Xu, F. & Sun, R. C. "Mechanical and viscoelastic properties of cellulose nanocrystals reinforced poly(ethylene glycol) nanocomposite hydrogels". *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5,** 3199–3207 (**2013**).

71. Yang, X., Bakaic, E., Hoare, T. & Cranston, E. D. "Injectable Polysaccharide Hydrogels Reinforced with Cellulose Nanocrystals: Morphology, Rheology, Degradation, and Cytotoxicity". *Biomacromolecules* **14,** 4447–4455 (**2013**).

72. Fumagalli, M., Sanchez, F., Boisseau, S. M. & Heux, L. "Gas-phase esterification of cellulose nanocrystal aerogels for colloidal dispersion in apolar solvents". *Soft Matter* **9,** 11309 (**2013**).

73. Yang, J., Zhao, J.-J. & Zhang, X.-M. "Modification of cellulose nanocrystal-reinforced composite hydrogels: effects of co-crosslinked and drying treatment". *Cellulose* **21,** 3487–3496 (**2014**).

74. Fu, B. X., Hsiao, B. S., Pagola, S., Stephens, P., White, H., Rafailovich, M., Sokolov, J., Mather, P. T., Phillips, S. T., Jeon, H. G., Lichtenhan, J. & Schwab, J. "Structural development during deformation of polyurethane containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) molecules". *Polymer (Guildf).* **42,** 599–611 (**2001**).

75. Mori, H. "Design and Synthesis of Functional Silsesquioxane-Based Hybrids by Hydrolytic Condensation of Bulky Triethoxysilanes". *Int. J. Polym. Sci.* 1–17 (**2012**).

76. C.J. & Brinker. "Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure". *J. Non. Cryst. Solids* **100,** 31–50 (**1988**).

77. Sprung, M. M. & Guenther, F. O. "The Partial Hydrolysis of Ethyltriethoxysilane". *J. Am. Chem. Soc.* **77,** 3996–4002 (**1955**).

78. Jones, R. G., Ando, W. & Chojnowski, J. "Silicon-Containing Polymers - The Science and Technology of Their Synthesis and Applications". Springer Science+Business Media, B. V., (**2000**).

79. Gunji, T., Yamamoto, K., Tomobe, A., Abe, N. & Abe, Y. "Synthesis and properties of polysilsesquioxanes having ethoxysulfonyl group as a side chain". *Int. J. Polym. Sci.* **2012,** 1–5 (**2012**).

80. Pescarmona, P. P. & Maschmeyer, T. "Review: Oligomeric Silsesquioxanes: Synthesis, Characterization and Selected Applications". *Aust. J. Chem.* **54,** 583–596 (**2002**).

81. Dirè, S., Borovin, E. & Ribot, F. in "*Handbook of Sol-Gel Science Technology"* Springer International Publishing, 1–34, (**2017**).

82. Feher, F. J., Budzichowski, T. A., Blanski, R. L., Weller, K. J. & Ziller, J. W. "Facile Syntheses of New IncompletelyCondensed Polyhedral Oligosilsesquioxanes". *Organimetallics* **10,** 2526–2528 (**1991**).

83. Przybylak, M., Maciejewski, H. & Dutkiewicz, A. "Preparation of highly hydrophobic cotton fabrics by modification with bifunctional silsesquioxanes in the sol-gel process". *Appl. Surf. Sci.* **387,** 163–174 (**2016**).

84. Li, Y., Wang, B., Sui, X., Xu, H., Zhang, L., Zhong, Y. & Mao, Z. "Facile synthesis of microfibrillated cellulose/organosilicon/polydopamine composite sponges with flame retardant properties". *Cellulose* **in press,** (**2017**).

85. Ehmann, H. M. A., Mohan, T., Koshanskaya, M., Scheicher, S., Breitwieser, D., Ribitsch, V., Stana-Kleinschek, K. & Spirk, S. "Design of anticoagulant surfaces based on cellulose nanocrystals". *Chem. Commun. Chem. Commun* **50,** 13070–13072 (**2014**).

86. Lin, N. & Dufresne, A. "Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees". *Nanoscale* **6,** 5384–5393 (**2014**).

87. Dai, D. & Fan, M. "Investigation of the dislocation of natural fibres by Fourier-transform infrared spectroscopy". *Vib. Spectrosc.* **55,** 300–306 (**2011**).

88. Peng, Y., Gardner, D. J., Han, Y., Kiziltas, A., Cai, Z. & Tshabalala, M. a. "Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: Thermostability and crystallinity". *Cellulose* **20,** 2379–2392 (**2013**).

89. Reid, M. S., Villalobos, M. & Cranston, E. D. "Benchmarking Cellulose Nanocrystals: From the Laboratory to Industrial Production". *Langmuir* **33,** 1583–1598 (**2017**).

90. Segal, L., Creely, J. J., Martin, a. E. & Conrad, C. M. "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer". *Text. Res. J.* **29,** 786–794 (**1959**).

91. Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. a & Johnson, D. K. "Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance.". *Biotechnol. Biofuels* **3,** 10 (**2010**).

92. Teeäär, R., Serimaa, R. & Paakkarl, T. "Crystallinity of cellulose, as determined by CP/MAS NMR and XRD methods". *Polym. Bull.* **17,** 231–237 (**1987**).

93. Hult, E. L., Iversen, T. & Sugiyama, J. "Characterization of the supermolecular structure of cellulose in wood pulp fibres". *Cellulose* **10,** 103–110 (**2003**).

94. He, J., Cui, S. & Wang, S. "Preparation and crystalline analysis of high-grade bamboo dissolving pulp for cellulose acetate". *J. Appl. Polym. Sci.* **107,** 1029–1038 (**2008**).

95. Garvey, C. J., Parker, I. H. & Simon, G. P. "On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres". *Macromol. Chem. Phys.* **206,** 1568–1575 (**2005**).

96. Thygesen, A., Oddershede, J., Lilholt, H., Thomsen, A. B. & Ståhl, K. "On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres". *Cellulose* **12,** 563–576 (**2005**).

97. French, A. D. & Santiago Cintrón, M. "Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index". *Cellulose* **20,** 583–588 (**2013**).

98. Boluk, Y., Zhao, L. & Incani, V. "Dispersions of Nanocrystalline Cellulose in Aqueous Polymer Solutions: Structure Formation of Colloidal Rods". *Langmuir* **28,** 6114–6123 (**2012**).

99. "Non-Tin Catalysts for Crosslinkable Silane Terminated Polymers". *King Ind. Inc.* 38 (**2015**).

100. Weij, F. W. Van Der. "The Action of Tin Compounds in Condensation-type RTV Silicone Rubbers". *October* **2548,** 2541–2548 (**1980**).

101. Palmlof, M. & Hjertberg, T. "Catalysis of the crosslinking reactions of ethylene vinyl silane copolymers using carboxylic acids and DBTDL". *J. Appl. Polym. Sci.* **72,** 521–528 (**1999**).

102. Artaki, I., Zerda, T. W. & Jonas, J. "Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process". *J. Non. Cryst. Solids* **81,** 381–395 (**1986**).

103. Abbehausen, C. "Instituto de Química Síntese de Híbridos de Siloxanos e b -Ciclodextrina". Dissertação de Mestrado. Unicamp. (**2009**).

104. Cunha, A. G., Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P. & Gandini, A. "Preparation and characterization of novel highly omniphobic cellulose fibers organic–inorganic hybrid materials". *Carbohydr. Polym.* **80,** 1048–1056 (**2010**).

105. Rueda, L., Fernández d'Arlas, B., Zhou, Q., Berglund, L. a., Corcuera, M. a., Mondragon, I. & Eceiza, a. "Isocyanate-rich cellulose nanocrystals and their selective insertion in elastomeric polyurethane". *Compos. Sci. Technol.* **71,** 1953–1960 (**2011**).

106. Liu, L., Tian, M., Zhang, W., Zhang, L. & Mark, J. E. "Crystallization and morphology study of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/polysiloxane elastomer composites prepared by melt blending". *Polymer (Guildf).* **48,** 3201–3212 (**2007**).

107. Salon, M. C. B., Gerbaud, G., Abdelmouleh, M., Bruzzese, C., Boufi, S. & Belgacem, M. N. "Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR". *Magn. Reson. Chem.* **45,** 473–483 (**2007**).

108. Barry, A. J., Daudt, W. H., Domicone, J. J. & Gilkey, J. W. "Crystalline Organosilsesquioxanes". *J. Am. Chem. Soc.* **77,** 4248–4252 (**1955**).

109. Luz, a. P., Ribeiro, S. & Pandolfelli, V. C. "Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários". *Cerâmica* **54,** 174–183 (**2008**).

110. Liao, C., Zhao, J., Yu, P., Tong, H. & Luo, Y. "Synthesis and characterization of low content of different SiO2 materials composite poly (vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes". *Desalination* **285,** 117–122 (**2012**).

111. Blank, W. J., He, Z. a & Hessell, E. T. "Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction by non- tin catalysts". **35,** 19–29 (**1999**).

112. Xie, Y., Hill, C. A. S., Xiao, Z., Militz, H. & Mai, C. "Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review". *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **41,** 806–819 (**2010**).

113. Fierem, P., Vandendunghen, G., Segers, W. & Elsuwe, R. Van. "Silane-silanol condensation catalyzed by organotin compounds". *New York* **8,** 179–187 (**1978**).

114. Bloodworth, a J. & Davies, a G. "Organometallic reactions. Part I. The addition of tin alkoxides to isocyanates". *J. Chem. Soc.* **433,** 5238–5244 (**1965**).

115. Delebecq, E., Pascault, J. & Boutevin, B. "On the Versatility of Urethane: Urea Bonds/Reversibility , Blocked Isocyanate and Non-isocyanate Polyurethane". *Chem. Rev.* **113,** 80–118 (**2013**).

116. Mattia, J. & Painter, P. "A Comparison of Hydrogen Bonding and Order in a Polyurethane and Poly (urethane-urea) and Their Blends with Poly (ethylene glycol)". *Macromolecules* **40,** 1546–1554 (**2007**).

117. Zhang, Z., Sèbe, G., Rentsch, D., Zimmermann, T. & Tingaut, P. "Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water". *Chem. Mater.* **26,** 2659–2668 (**2014**).

118. Boujemaoui, A., Mongkhontreerat, S., Malmström, E. & Carlmark, A. "Preparation and characterization of functionalized cellulose nanocrystals.". *Carbohydr. Polym.* **115,** 457–64 (**2015**).

119. Prasad, V., Kumar, N. & Mishra, P. R. "Amphiphilic gels as a potential carrier for topical drug delivery.". *Drug Deliv.* **14,** 75–85 (**2007**).

120. Liu, Y. Y., Shao, Y. H. & Lü, J. "Preparation, properties and controlled release behaviors of pH-induced thermosensitive amphiphilic gels". *Biomaterials* **27,** 4016–4024 (**2006**).

121. Visanko, M., Liimatainen, H., Sirviö, J. A., Heiskanen, J. P., Niinimäki, J. & Hormi, O. "Amphiphilic cellulose nanocrystals from acid-free oxidative treatment: Physicochemical characteristics and use as an oil-water stabilizer". *Biomacromolecules* **15,** 2769–2775 (**2014**).

122. Kalashnikova, I. E. Al. "Modulation of cellulose nanocrystals amphilic properties to stabilize oil/water interface (supporting info)". *Biomacromolecules* **13,** 267–275 (**2012**).

123. Yang, X. & Cranston, E. D. "Chemically cross-linked cellulose nanocrystal aerogels with shape recovery and superabsorbent properties". *Chem. Mater.* **26,** 6016–6025 (**2014**).

124. Jiang, F. & Hsieh, Y.-L. "Amphiphilic superabsorbent cellulose nanofibril aerogels". *J. Mater. Chem. C* **2,** 6337–6342 (**2014**).

125. Yamauchi, A. Introduction in "*Gels Handbook".* Elsevier Inc, v1, 4–12 (**2001**).

126. Ciolacu, D., Rudaz, C., Vasilescu, M. & Budtova, T. "Physically and chemically cross-linked cellulose cryogels: Structure, properties and application for controlled release". *Carbohydr. Polym.* **151,** 392–400 (**2016**).

127. Salon, M.-C. B. & Belgacem, M. N. "Hydrolysis-Condensation Kinetics of Different Silane Coupling Agents". *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* **186,** 240–254 (**2011**).

128. Germiniani, L. G. L. "Morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos de poli(ε-caprolactona) e nanocristais de celulose". Dissertação de Mestrado. Unicamp. (**2017**).

129. Chau, M., De France, K. J., Kopera, B., Machado, V. R., Rosenfeldt, S., Reyes, L., Chan, K. J. W., Förster, S., Cranston, E. D., Hoare, T. & Kumacheva, E. "Composite Hydrogels with Tunable Anisotropic Morphologies and Mechanical Properties". *Chem. Mater.* **28,** 3406–3415 (**2016**).

130. Larsson, E., Boujemaoui, a., Malmström, E. & Carlmark, a. "Thermoresponsive cryogels reinforced with cellulose nanocrystals". *RSC Adv.* **5,** 77643–77650 (**2015**).

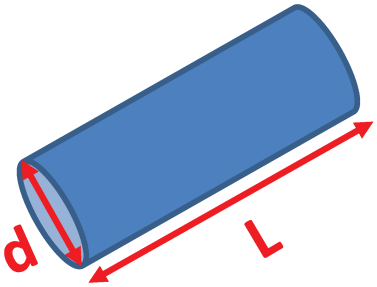
APÊNDICES

Apêndice 1. Cálculo da área total dos CNC, segundo o trabalho de Lin e Dufresne[86].

Tem-se que:

$$\frac{A_{total\ (CNC)}}{V_{total\ (CNC)}} = \frac{A_{cilindro\ (CNC)}}{V_{cilindro\ (CNC)}} \quad \text{(I)}$$

Além disso:



$$A_{cilindro\ (CNC)} = \pi dL \quad \text{(II)}$$

$$V_{cilindro} = \frac{\pi d^2 L}{4} \quad \text{(III)}$$

$$V_{total\ (CNC)} = \frac{m_{CNC}}{\rho_{celulose}} \quad \text{(IV)}$$

Substituindo-se II, III e IV em I, tem-se que:

$$A_{total(CNC)} = \frac{m_{CNC}}{\rho_{celulose}} \frac{4}{d} \quad \text{(Equação 2)}$$

Apêndice 2. Cálculo da fração cristalina prevista.

Para o cálculo da fração cristalina prevista, utilizou-se os difratogramas dos componentes puros. Esses difratogramas foram obtidos nas mesmas condições experimentais e foram normalizados pela fração mássica de cada componente no gel. No caso da razão (molar) CNC_{OH}:IPTS 1:1, por exemplo, a massa de CNC adicionada na síntese corresponde ao dobro da massa de IPTS. A partir das intensidades dos picos em 18° e 22,5°, obtidas nos difratogramas dos CNC e PSS, foi calculada a fração cristalina prevista utilizando-se a equação V.

$$\text{Fração cristalina prevista} = \frac{I_{CNC_{22,5}} - (I_{PSS_{22,5}} + I_{CNC_{18,0}} + I_{PSS_{18,0}})}{I_{CNC_{22,5}}} \quad \text{(V)}$$

Apêndice 3. Caracterizações estruturais, morfológicas e físico-químicas dos géis CNC/PSS obtidos com 16 h de reação e sem catalisador na Etapa 1, e uso de solução aquosa de ácido nítrico nas concentrações de 1, 3 e 5% em massa, como catalisador da Etapa 2.

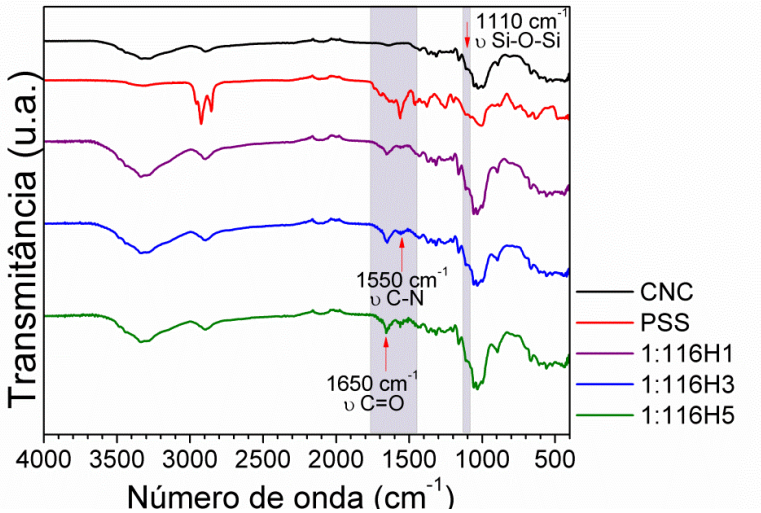


Figura A1. Espectros de ATR-IR dos CNC, PSS e géis obtidos na razão molar CNC_{OH}:IPTS 1:1, 16 h de reação, sem catalisador na Etapa 1 e variando a concentração da solução de HNO_3.

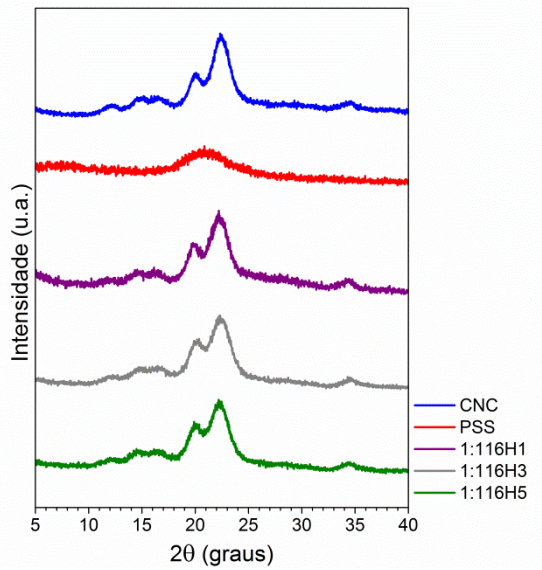


Tabela A1. Índice de cristalinidade dos CNC e fração cristalina dos géis CNC/PSS.

Amostra	Fração cristalina (%)
CNC	77,3
1:116H 1	67,4
1:116H 3	67,5
1:116H 5	65,4

Figura A2. Difratogramas dos CNC, PSS e géis CNC/PSS obtidos na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1, variando a concentração da solução de HNO_3.

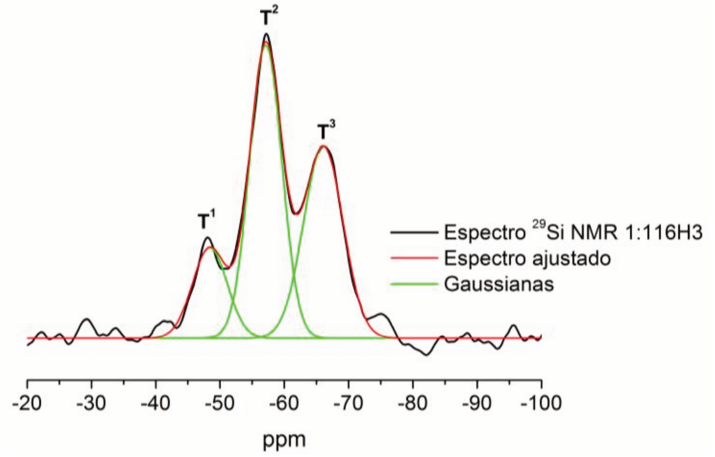


Tabela A2. Porcentagem dos sítios de Si obtida a partir do espectro de ^{29}Si NMR para o gel 1:116H3.

	% molar do sítio
T^1	15,6
T^2	46,9
T^3	37,5
Total	100

Figura A3. Espectro de ^{29}Si NMR para o gel CNC/PSS 1:116H3 e gaussianas usadas para o ajuste matemático.

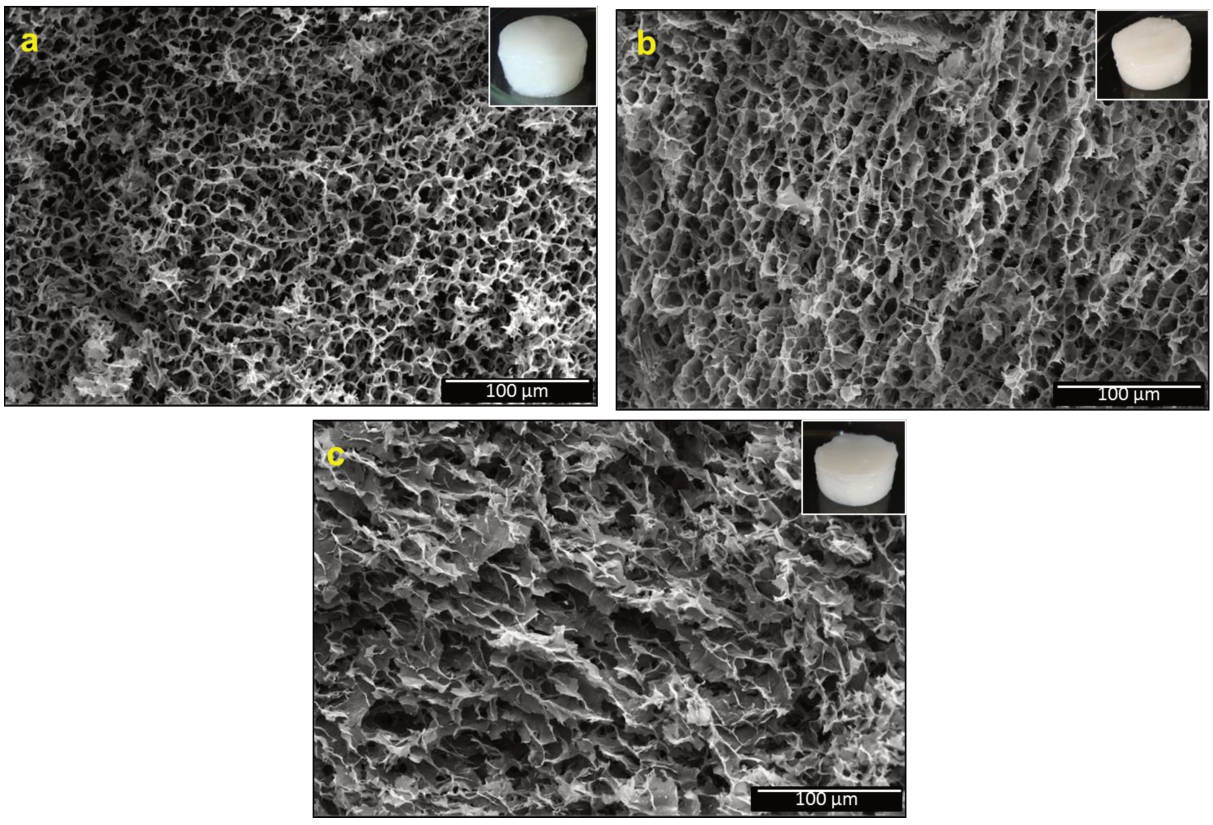


Figura A4. Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas criogênicas dos géis de CNC/PSS: **(a)** 1:116H1, **(b)** 1:116H3 e **(c)** 1:116H5.

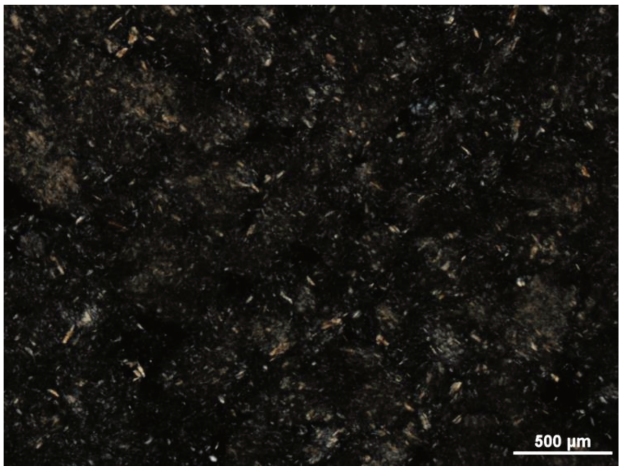


Figura A5. Imagem do gel CNC/PSS 1:116H1 obtida por microscopia óptica com luz polarizada.

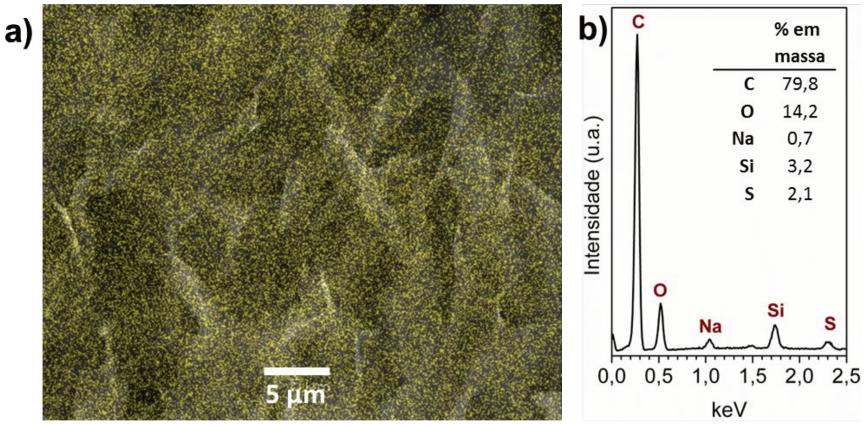


Figura A6. (a) Micrografia eletrônica de varredura e mapeamento da distribuição de Si Kα para o gel CNC/PSS 1:116H1. **(b)** Espectro obtido por espectroscopia de energia dispersiva e tabela com a porcentagem em massa de cada elemento.

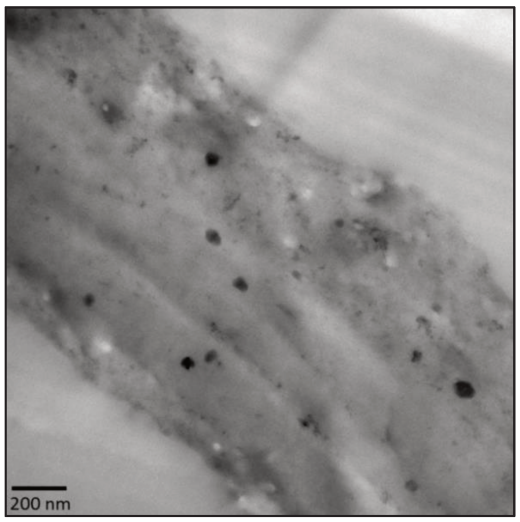


Figura A7. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão da parede do poro do gel CNC/PSS 1:116H3.

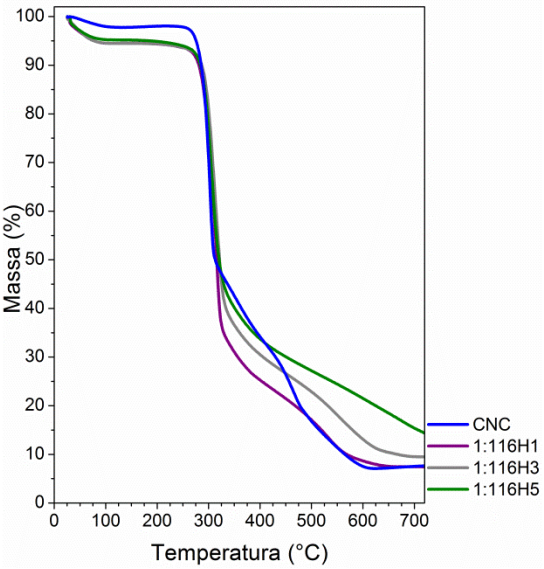


Tabela A3. Porcentagem de resíduos dos géis CNC/PSS, obtidos por análise termogravimétrica.

Amostra	Resíduo (%)
1:116H1	7,4
1:116H3	9,5
1:116H5	12,1

Figura A8. Curvas de análise termogravimétrica do CNC e dos géis de CNC/PSS obtidos na razão CNC_{OH}:IPTS 1:1 e na presença de ácido nítrico na Etapa 2 (à esquerda) e tabela com a porcentagem final de resíduos das amostras (à direita).

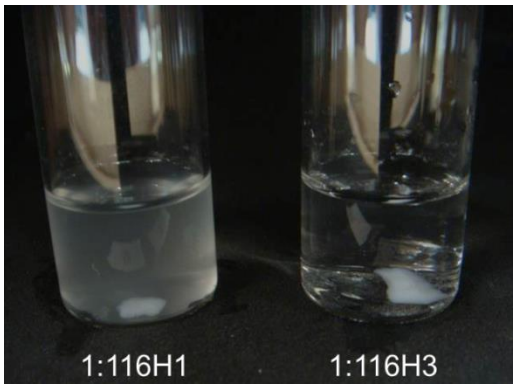


Figura A9. Géis CNC/PSS 1:116H1 e 1:116H3 imersos em água, após serem submetidos ao ultrassom.

Tabela A4. Porcentagem de sorção e porosidade relativa dos géis CNC/PSS, submersos em água a 30 ºC, após 24 h.

Amostra	Sorção (%)	Porosidade relativa (%)
1:116H1	880 ± 100	92,9 ± 0,7
1:116H3	990 ± 10	93,7 ± 0,1
1:116H5	890 ± 10	93,1 ± 0,1

Apêndice 4. Espectros de ATR-IR da fração extraída na troca de solvente para o conjunto de amostras obtido a partir da suspensão de CNC em DMF com 10% em massa.

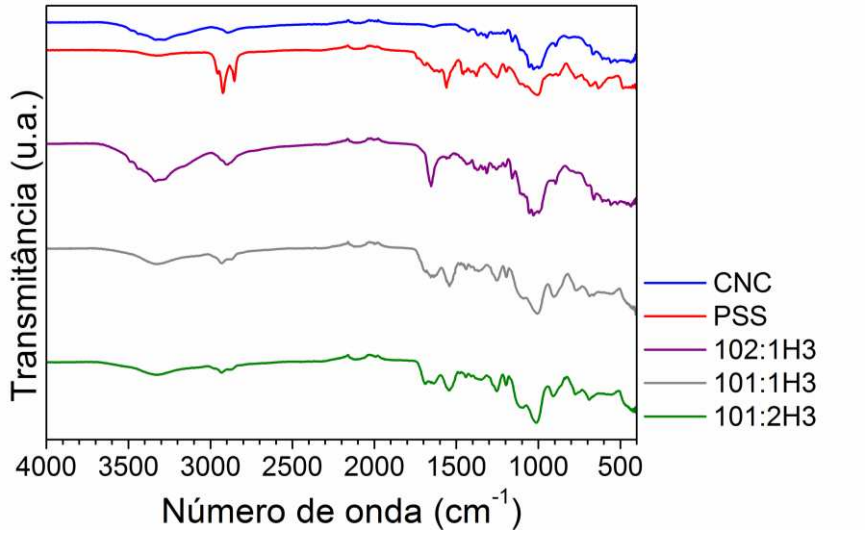


Figura A10. Espectros de infravermelho do CNC, PSS e dos resíduos gerados na troca de solvente para as amostras obtidas a partir de uma suspensão de CNC na concentração de 10% em massa.