



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Gesiane Mendonça Ferreira

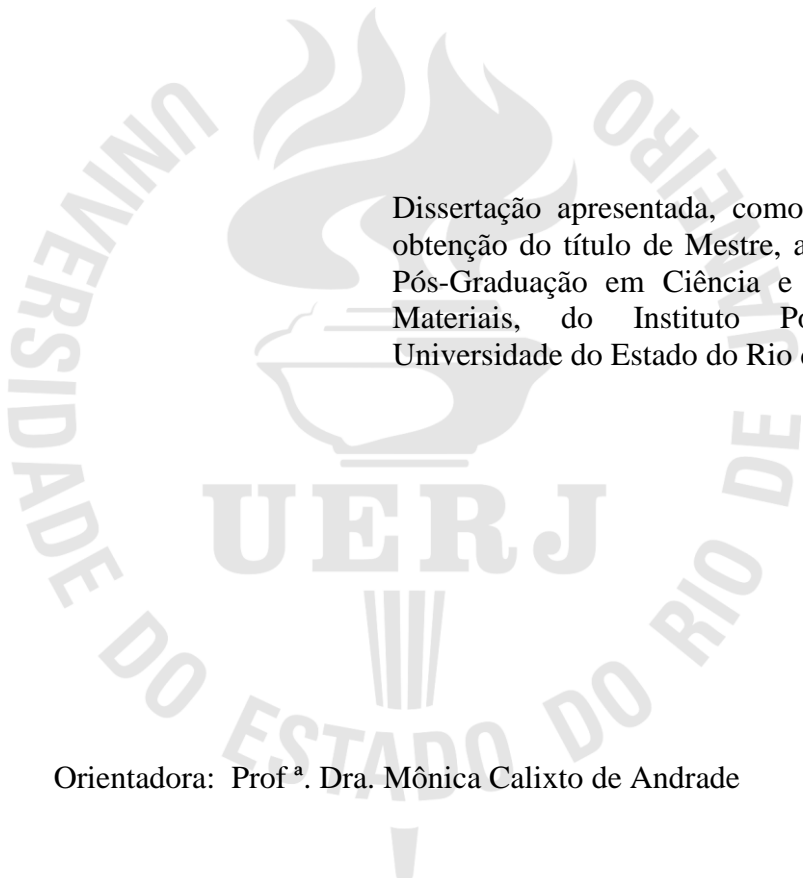
Produção e caracterização de membranas de acetato de celulose híbridas

Nova Friburgo

2022

Gesiane Mendonça Ferreira

Produção e caracterização de membranas de acetato de celulose híbridas



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientadora: Prof^a. Dra. Mônica Calixto de Andrade

Nova Friburgo

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

F383 Ferreira, Gesiane Mendonça

Produção e caracterização de membranas de acetato de
celulose híbridas / Gesiane Mendonça Ferreira. - 2022.
101 f. : il.

Orientador: Mônica Calixto de Andrade
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais)
– Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto
Politécnico.

1. Síntese – Membranas (Tecnologia) – Teses. 2. Acetato de
celulose – Teses. 3. Análise térmica – Teses. I. Andrade, Mônica
Calixto de III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto
Politécnico. IV. Título.

66.091.3

Bibliotecária: Pâmela Lisboa Flegr

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação.

Assinatura

Data

Gesiane Mendonça Ferreira

Produção e caracterização de membranas de acetato de celulose híbridas

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 24 de março de 2022.

Banca examinadora:

Prof^a. Dr(a). Mônica Calixto de Andrade (Orientadora)
Instituto Politécnico - UERJ

Prof^a. Dr(a). Ana Lúcia Nazareth da Silva
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ

Prof^a. Dr(a). Kelly Cristine da Silveira
Instituto Politécnico - UERJ

Nova Friburgo

2022

DEDICATÓRIA

À minha família, pela vivência do compromisso solidário,
pelo aprendizado da humildade e pelo exemplo de amor e fé.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me possibilitar a conclusão de mais uma etapa em minha vida, me fortalecendo em todos os momentos.

Aos meus pais, Luiz e Andréa por todo amor, carinho, amizade e apoio. À minha irmã Jéssica, pelo amor e por sempre acreditar em mim.

Agradeço a todos os meus familiares e amigos pelo carinho, incentivo, pela compreensão, companheirismo e estímulos contínuos que me incentivaram durante mais essa jornada e execução deste trabalho.

Agradecimento especial à minha orientadora Prof^ª. Dra. Mônica Calixto de Andrade e a Prof^ª. Dra. Kelly Cristine da Silveira pela oportunidade oferecida e também por sua confiança, compreensão, ensinamentos e apoio durante a realização desta pesquisa.

À Daniella Herdi, que não mediu esforços em me auxiliar e contribuir para realização de mais este trabalho. Obrigada pela troca de experiências.

Aos membros da Comissão Avaliadora, pela aceitação do convite para compô-la, pela atenção e contribuições valiosas para conclusão deste trabalho.

Ao Instituto Politécnico, a Universidade do Estado do Rio de Janeiro e às Agências de Fomento CNPq, CAPES e FAPERJ, pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigada!

A única pessoa que você está destinada a se tornar é a pessoa que você decide ser.

Ralph Waldo Emerson

RESUMO

FERREIRA, G. M. *Produção e caracterização de membranas de acetato de celulose híbridas*. 2022. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2022.

O objetivo da presente dissertação consiste em desenvolver e avaliar o potencial de membranas de acetato de celulose pura e híbridas, contendo compostos a base de titânio / silício / nitrogênio, para atenderem a vasta gama de aplicação dos materiais híbridos. Para esse efeito, foram sintetizadas membranas via processo sol-gel e inversão de fases, através de três precursores, ortossilicato de tetraetila (TEOS), 3-aminopropil trietoxissilano (APTES) e o isopropóxido de titânio (TiPOT), na presença de ácido nítrico (HNO_3). Foram testadas diferentes concentrações de 0, 25, 50, 75 e 100 % (m/m) de TEOS e APTES, em que para o acetato de celulose e o TiPOT tiveram suas concentrações fixas. As membranas sintetizadas foram caracterizadas com espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, e análise termogravimétrica, TG/DTG. Além da cinética de degradação térmica com 3 métodos, Friedman, Flynn e Kissenger. Foram comprovadas através da espectroscopia a presença das ligações e grupos funcionais característicos das membranas de acetato de celulose híbridas. As análises térmicas permitiram avaliar a presença de eventos de perda de massa, mostrando a presença de um processo de degradação complexo. A cinética de degradação afirmou que a modificação na composição aumenta a resistência térmica das amostras. Isto é mostrado pelo aumento da energia de ativação da membrana pura, AC-PURO, 248,85; e para a B100//0-30, 482,13 KJ/mol. Estes resultados foram da primeira batelada e usando o método de Friedman. O comportamento comparativo dessas duas amostras, AC-PURO e B100//0-30, se manteve nos outros métodos aplicados, correspondendo a uma variação de 233,3 a 452,73 KJ/mol para a primeira batelada no método de Flynn e de 241,06 a 467,04 KJ/mol na primeira batelada pelo método de Kissenger. Foi observado durante a análise, que principalmente o aumento no teor de TEOS, atribuiu as amostras maior estabilidade térmica e química.

Palavras-chave: Membranas. Híbridos orgânico-inorgânicos. Acetato de celulose. Síntese de membranas. Caracterização de membranas. Cinética de degradação. Método isoconversional.

ABSTRACT

FERREIRA, G. M. *Production and characterization of hybrid cellulose acetate membranes*. 2022. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2022.

The objective of this dissertation is to develop and assess the potential of pure and hybrid cellulose acetate membranes, containing titanium / silicon / nitrogen-based compounds, to serve a wide range of applications of two hybrid materials. For this effect, membranes are synthesized via the sol-gel process and phase inversion, through three precursors, tetraethyl orthosilicate (TEOS), 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) and titanium isopropoxide (TiPOT), in the presence of nitric acid (HNO₃). Foram tested different concentrations of 0, 25, 50, 75 and 100% (m/m) of TEOS and APTES, in which for either cellulose acetate and or TiPOT have their fixed concentrations. The synthesized membranes were characterized by Fourier transform spectroscopy in the infravermel region, FTIR, and thermogravimetric analysis, TG/DTG. Além gives kinetics of thermal degradation with 3 methods, Friedman, Flynn and Kissenger. Forams verified through spectroscopy to the presence of ligations and functional groups characteristic of hybrid cellulose acetate membranes. The thermal analyzes will allow to assess the presence of mass loss events, showing the presence of a complex degradation process. The kinetics of degradation confirmed that the modification in the composition increases the thermal resistance of the samples. This is shown by the increase in the activation energy of the pure membrane, AC-PURO, 248.85; e for B100//0-30, 482.13 KJ/mol. These results are foram da first battle using the Friedman method. The comparative behavior of the two samples, AC-PURO and B100//0-30, is maintained in the other methods applied, corresponding to a variation of 233.3 to 452.73 KJ/mol for the first batch in the Flynn method and the 241.06 to 467.04 KJ/mol in the first batch using the Kissenger method. It was observed during the analysis, that mainly the non-theoretical increase of TEOS, attributed to the samples greater thermal and chemical stability.

Keywords: Membranes. Organic-inorganic hybrids. Cellulose acetate. Membrane synthesis.

Membrane characterization. Degradation kinetics. Isoconversional method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura de híbrido de classe 1.....	20
Figura 2 -	Tipos de interações fracas conectando as espécies orgânicas e inorgânicas em materiais classe	20
Figura 3 -	Estrutura híbrida classe 2.....	21
Figura 4 -	Tipos de interações fortes, conectando as espécies orgânicas e inorgânicas em materiais classe 2.....	21
Figura 5 -	Esquema da transição sol-gel.....	23
Figura 6 -	Diferentes rotas de processamento do processo sol-gel.....	26
Figura 7 -	Estrutura moleculares dos precursores TEOS, APTES e TiPOT.....	28
Figura 8 -	Representação esquemática do processo de separação utilizando membranas.....	30
Figura 9 -	Representação esquemática dos tipos de membrana com diferentes estruturas.	32
Figura 10 -	Fotomicrografia de uma membrana produzida via método da inversão de fases.....	33
Figura 11 -	Representação esquemática da técnica de inversão de fases de precipitação por imersão um banho em não-solvente.....	34
Figura 12 -	Estrutura da celulose.....	40
Figura 13 -	Obtenção do acetato de celulose a partir da celulose.....	42
Figura 14 -	Estrutura do acetato de celulose.....	43
Figura 15 -	Diagrama de blocos com as etapas experimentais desenvolvidas.....	52
Figura 16 -	Estrutura da nomenclatura das amostras.....	54
Figura 17 -	Disposição dos componentes e do equipamento necessário para a síntese dentro da capela de exaustão.....	57
Figura 18 -	Agitador utilizado no processo de homogeneização da solução polimérica.....	58
Figura 19 -	Placa de petri com a solução derramada.....	59

Figura 20 - Aspecto visual das membranas sintetizadas.....	63
Figura 21 - Bateladas de membranas sintetizadas após a secagem, aguardando a etapa de caracterização.....	64
Figura 22 - Espectro do Infravermelho das amostras sintetizadas.....	64
Figura 23 - Termograma da perda de massa <i>versus</i> temperatura para a amostra de AC-PURO sintetizada na primeira batelada.....	70
Figura 24 - Termograma da perda de massa <i>versus</i> temperatura para a amostra de AC-PURO sintetizada na segunda batelada.....	70
Figura 25 - Termograma, perda de massa <i>versus</i> temperatura, das curvas TG em diferentes taxas de aquecimentos das amostras da primeira batelada.....	73
Figura 26 - Termograma, perda de massa <i>versus</i> temperatura, das curvas TG em diferentes taxas de aquecimentos das amostras da segunda batelada.....	74
Figura 27 - Curva TG e DTG de forma comparativa para todas as amostras sintetizadas.....	76
Figura 28 - Curva TG e DTG amostra AC-PURO.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Diferentes aplicações das membranas.....	29
Tabela 2- Vantagens e Desvantagens do AC.....	43
Tabela 3- Reagentes utilizados para síntese das membranas híbridas.....	53
Tabela 4- Composição das membranas de acetato de celulose híbridas.....	54
Tabela 5- Atribuições das principais bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para as membranas de acetato de celulose híbridas.....	66
Tabela 6 - Energia de ativação de degradação das membranas de acetato de celulose híbridas.....	82
Tabela 7- Resultado da <i>Ea</i> para o método de Friedman, amostras da primeira batelada.....	85
Tabela 8- Temperatura de degradação inicial das amostras.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Acetato de celulose
APTES	(3-aminopropil) trietoxissilano
<i>E_a</i>	Energia de Ativação
HMTA	Hexametilenotetramina
IST	Instituto Superior Técnico de Lisboa
MOF's	Metal Organic Framework – Rede Metalorgânicas
NF	Nanofiltração
OR	Osmose Reversa
PA	Poliamida
PSM	Processo de separação de membrana
PSG	Processo Sol-Gel
TEOS	Ortossiliciato de tetraetila
TMOS	Tetrametoxissilanos
TEPA	Tetraetilenodiamina
TiPOT	Isopropóxido de titânio
UF	Ultrafiltração

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	13
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
1.1	Materiais Híbridos	18
1.1.1	<u>Processo sol-gel</u>	22
1.1.2	<u>Aplicações de Materiais Híbridos</u>	28
1.1.3	<u>Membranas</u>	30
1.1.3.1	Método da Inversão de Fases.....	33
1.1.3.2	Membranas Híbridas	36
1.2	Celulose	38
1.3	Acetato de Celulose	41
1.4	Estudo da Cinética de Degradação	44
2	MATERIAIS E MÉTODOS	52
2.1	Materiais e Síntese das Membranas	52
2.2	Processo de Secagem	59
2.3	Caracterização das membranas híbridas	60
2.3.1	<u>Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</u>	61
2.3.2	<u>Análise Termogravimétrica (TGA)</u>	61
2.2.3	<u>Cinética de Degradação</u>	62
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
3.1	Espectroscopia do Infravermelho Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	64
3.2	Análise Termogravimétrica	69
3.3	Cinética de Degradação	80
	CONCLUSÃO	88
	REFERÊNCIAS	90
	ANEXO – Reações Químicas	97
	APÊNDICE – Tabelas de valores de <i>Ea</i>	98

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da sociedade, o crescimento populacional e a consequente busca por materiais que supram necessidades básicas, instiga a ciência a estudar a possibilidade de se obter novos materiais, desenvolvidos a partir de novas técnicas e princípios. Destaca-se, neste contexto, como uma alternativa para solucionar este problema, a mistura de materiais distintos visando dar origem a materiais com propriedades físicas, químicas e mecânicas melhores do que aquelas apresentadas pelos seus constituintes de forma separada. Visto isso, tem-se o desenvolvimento e uso cada vez mais acentuado de materiais híbridos e compósitos (RIGOLETTO et al., 2022).

Os chamados materiais híbridos são aqueles obtidos a partir da combinação íntima de soluções homogêneas, constituídas de componentes orgânicos e componentes inorgânicos, sendo esta definição dado pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (RIGOLETTO et al., 2022). A uma forte característica dos materiais híbridos, pode-se destacar a interpenetração das fases constituintes em uma escala nanométrica. Neles, a fase inorgânica está dispersa e ligada à matriz orgânica por meio de ligações químicas.

Produzidos em grande parte através da técnica sol-gel, são obtidos materiais homogêneos, com excelentes propriedades mecânicas, químicas e térmicas (JOSÉ; PRADO, 2004; RIGOLETTO et al., 2022).

Assim, podemos destacar as membranas de acetato de celulose. O acetato de celulose é um polímero termoplástico e derivado da acetilação da celulose. Esse material possui grande importância e uso industrial, devido a fatores como facilidade de processamento, tenacidade, brilho, baixo custo, rica fonte de matéria-prima, biodegradabilidade, possibilidade de combinar propriedades como transparência óptica e superfície altamente lisa. No entanto, apresenta algumas propriedades que podem ser consideradas como grande obstáculo dependendo de sua aplicação. Como exemplo, o seu caráter hidrofílico, que é responsável pelas propriedades mecânicas insatisfatórias em ambientes úmidos (SILVA et al., 2005; RIGOLETTO et al., 2022).

A melhoria nas propriedades do AC é reportada com sucesso pela literatura ao se utilizar da metodologia de inserção de aditivos inorgânicos na cadeia principal, através da técnica sol-gel. A versatilidade de possíveis inserções / combinações somadas à ação sinérgica

das fases constituintes, resulta em uma associação de propriedades ópticas, estabilidade química e termomecânica dos materiais finais.

Deste modo, este trabalho sintetiza membranas de acetato de celulose híbrida, com adição de grupos funcionais com Si, N e Ti, para tentar superar algumas limitações das membranas de acetato de celulose pura e voltar sua funcionalidade para atender os requisitos dos processos de separação por membranas.

Objetivo

O trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de materiais híbridos, com a intenção de transformá-lo em um material rico em propriedades. Disto isto, a proposta é sintetizar e caracterizar membranas de acetato de celulose híbridas através do acoplamento da técnica de inversão de fases e do processo sol-gel, mantendo constante a concentração do composto inorgânico isopropóxido de titânio e variar as concentrações de ortossilicato de tetraetila e 3-aminopropil-trietoxisilano, também compostos inorgânicos. A cinética de degradação será feita por três métodos.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

São apresentados nesta seção alguns trabalhos da literatura que fazem uso da técnica de produção de membranas híbridas, com diferentes componentes em sua composição para diversos fins de aplicação.

JOSÉ et al. (2004) apresentaram um estudo sobre as diferentes rotas de síntese desenvolvidas na preparação de materiais híbridos, essas rotas acontecem em função da natureza do constituinte inorgânico. Esse estudo apresentou de forma sucinta a classificação dos materiais híbridos de acordo com a natureza química das interações entre as interfaces e as mais variadas aplicações destes materiais, tais como, no desenvolvimento de sensores químicos, aplicações ópticas, biomateriais, em catálise, revestimentos, aplicações cromatográficas e preparação de membranas. Assim sendo, retratou este tema como um tópico de pesquisa cada vez mais interessante devido a sua versatilidade e ampla gama de

aplicações, que está intimamente relacionada à variedade de características que podem ser obtidas através da mistura da composição a nível molecular.

SILVA et al. (2005) optaram por transformar o acetato de celulose (AC) em um material híbrido através da introdução da unidade funcional APTES-TI, obtida pela reação entre o aminopropiltriétoxissilano (APTES) e o tris-isocianurato (TI). Esta estratégia adotada teve por finalidade utilizar o AC e ampliar as suas aplicações como filmes. Como resultado os autores demonstraram através do uso de técnicas de caracterização que na morfologia dos híbridos não foi observada a ocorrência de separação de fases, apenas uma diminuição da rugosidade da superfície de fratura do filme; houve presença de nanodomínios dispersos mais densos que a matriz, estes ricos em silício; presença de transparência óptica comparável ao AC puro e diminuição do caráter hidrofílico da superfície do AC que se deve a inserção de grupos provenientes das unidades funcionais às cadeias de AC.

LOBO et al. (2010) realizaram um estudo motivado pela presença de metais no ecossistema aquático proveniente de diversas origens e buscaram desenvolver métodos para a remoção desses metais. O método desenvolvido consistiu na produção de membranas de acetato de celulose organomodificadas através do uso de reagentes como, o ortossilicato de tetraetila e o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), que são reativos aos metais de interesse. Sendo assim, as membranas tiveram a finalidade de funcionar como um suporte sólido, que quando em contato com um gás ou uma solução tenderia a acumular-se na superfície do sólido, ocorrendo o fenômeno da sorção. Os resultados deste estudo, mostraram que as modificações propostas, se mostram eficientes na remoção de cátions metálicos (Cu, Cd, Ni e Mn) em solução aquosa.

SHEN (2012) utilizou o método da inversão de fases para preparar membranas híbridas de polietersulfona (PES) com inserção do aditivo de nano-ZnO. O estudo ressaltou que o polietersulfona (PES) é um material muito utilizado nos processos de separação por membrana devido às suas excelentes propriedades químicas e físicas. Porém, a hidrofobicidade do PES faz com que as membranas sejam facilmente obstruídas, o que resulta em um baixo fluxo durante os tratamentos de águas residuais. Como solução, o autor fez uso de estudos que apontavam que a mistura de polímeros com nanopartículas inorgânicas seria uma alternativa para solucionar este problema. De fato, os resultados se mostraram eficientes visto que houve melhorias significativas no desempenho das membranas, como aumento na temperatura de decomposição e porosidade melhorada. A membrana híbrida apresentou maior taxa de fluxo

se comparada a de PES puro, sendo aperfeiçoada a capacidade de anti-incrustação da superfície, conseqüentemente, elevou o fluxo contínuo e maior vida útil da membrana.

BOLISETTY et al. (2016) fundamentaram seus estudos no desenvolvimento de uma tecnologia de purificação de água acessível e que fosse capaz de remover íons de metais pesados e resíduos radioativos da água de forma eficiente. Neste contexto, foram desenvolvidas membranas híbridas de baixo custo feitas de fibrilas de proteína amilóide, que possuíam viscosidade e rigidez que permitiriam sua perfeita combinação com materiais à base de carbono. Desta forma, resultariam em membranas compostas mecanicamente fortes e eficazes pois, visto que o carvão ativado poroso adsorve prontamente espécies moleculares e iônicas de metais pesados devido à sua grande área superficial. Bolisetty e seus colaboradores obtiveram resultados positivos em termos de eficiência de suas membranas, pois segundo eles durante a filtração, a concentração de íons de metais pesados cai em três a cinco ordens de magnitude por passagem e o processo pode ser repetido inúmeras vezes. Outro ponto levantado por eles, é que as membranas ainda poderiam ser usadas para reciclar contaminantes de metais pesados valiosos, levando à criação de nanopartículas e filmes de metal elementar.

MEDEIROS et al. (2017) ressaltaram a utilização das membranas nos processos de separação e desta forma avaliaram a preparação e caracterização de membranas híbridas a base de poliamida (PA6). O uso desse material na forma de filmes finos está ligado ao fato de ser um material hidrofílico. Porém, uma desvantagem é a impossibilidade de ser esterilizada a vapor, podendo assim ocorrer um inchamento e conseqüentemente diminuição dos poros. Como tentativa de solucionar este impasse, Medeiros e seus colaboradores estudaram a introdução de cargas minerais, argilas tipo a bentonita, já que elas vêm sendo utilizadas em nanocompósitos. Os resultados mostraram que a adição da argila, na obtenção das membranas acarretou mudanças na microestrutura, tais como, variação na formação, no tamanho e na quantidade de poros obtidos na superfície de topo. Portanto, as membranas híbridas apresentaram uma morfologia com porosidade e diâmetro médio de poros para aplicação em processos de microfiltração, possibilitando a separação de espécies que estejam na escala micrométrica presentes em efluentes industriais.

GEBRU et al. (2017) realizam a modificação de membranas preparadas a partir do polímero acetato de celulose (AC) misturado com aditivo de polietilenoglicol (PEG) e dióxido de titânio (TiO₂) modificado por amina (tetraetilenopentamina (TEPA), etilenodiamina (EDA) e hexametilenotetramina (HMTA)), usando a técnica de inversão de fase. Essa modificação

nas membranas teve por objetivo simplificar a remoção de metais pesados de uma solução aquosa através de uso do processo de separação por membranas. Os autores relatam significativa mudança nas propriedades das membranas, porém, as mesmas são totalmente dependentes do tipo de amina utilizada como agente de modificação. No entanto, todas exibiram desempenho satisfatório para uso em processos de ultrafiltração, validando a produção de membranas híbridas para este fim.

MENDES et al. (2017) utilizaram do acoplamento da técnica de inversão de fases e do processo sol-gel para realizar a síntese de membranas híbridas de acetato de celulose/SiO₂. O intuito dos autores foi demonstrar uma forma de processamento interessante em que as membranas híbridas monofásicas foram sintetizadas em temperatura ambiente, com mínima degradação térmica, baixo gasto de energia e alta homogeneidade química da solução. Todos os procedimentos para caracterizar as amostras são apresentados e os dados afirmam que as amostras contendo 5 a 40 mol% de sílica sintetizam de forma satisfatória pelo processo sol-gel, confirmando a existência de uma rede monofásica orgânica-inorgânica. Porém, o estudo deixa claro que o aumento adicional de sílica na composição das membranas híbridas faz com que ocorra a diminuição na permeabilidade hidráulica.

WANG (2019) propôs preparar através do método da inversão de fases, membranas híbridas de acetato de celulose (AC)/ MIL-53 (Fe) com intuito de melhorar a seletividade e o desempenho da permeabilidade. O uso destes componentes se explica pelo fato de o acetato de celulose ser um material de membrana hidrofílico, abundante, estrutura química ajustável, facilidade de processamento e relativamente barato. Por outro lado, o MIL-53 (Fe) é um típico ferro à base de uma rede metalorgânica (MOFs), que são estruturas que possuem propriedades tais como, porosidade permanente, estruturas estáveis, enormes áreas de superfície e volumes de poros, portanto, são considerados materiais versáteis. De acordo com o estudo apresentado e parâmetros de síntese adotados, as membranas híbridas produzidas exibiram melhorias óbvias na estrutura dos poros, na hidrofiliabilidade, na rejeição de sal e nas propriedades de permeação de água se comparadas às membranas AC- PURA.

CHEN (2021) e seus colaboradores optaram por desenvolver uma nova membrana semipermeável de acetato de celulose embutidas em ácido oleico (OECAMs) para ser utilizada como outra ferramenta para detectar a acumulação de epoxiconazol (EPO) de solos. O objetivo deste estudo foi comparar o acúmulo de EPO via OECAMs com o de minhocas celulares, pois as minhocas têm sido reconhecidas como bioindicadoras da saúde, qualidade e funcionalidade do solo, pois têm contato íntimo com o solo. Os resultados mostraram que a

amostragem de EPO por OECAMs atingiu o equilíbrio (94%) em 2 dias e as OECAMs apresentaram potencial para uso como amostrador passivo para avaliação da biodisponibilidade da EPO.

Conforme apresentado, existem diversas aplicações para os materiais híbridos, tendo destaque neste trabalho para o preparo de membranas. Assim, os materiais híbridos são provenientes da combinação de elementos orgânicos e inorgânicos, com interação das fases em escala nanométrica. Estes materiais são produzidos por técnicas específicas, por diversos materiais e são de grande aplicabilidade. Neste capítulo, serão abordados tópicos que envolvem os materiais híbridos, sua descrição mais detalhada, os processos de aplicação e os principais materiais utilizados.

1.1 Materiais Híbridos

Destacando-se na literatura por volta dos anos 50, os materiais híbridos começam a surgir como materiais mais sofisticados e de alto valor agregado que suprem as propriedades de materiais convencionais e têm como consequência vasta aplicação. Dos mais antigos materiais constituídos de componentes orgânicos e inorgânicos, deve-se destaque aos que provém da indústria de tintas, onde se adicionavam pigmentos inorgânicos em misturas orgânicas. Porém, conceitualmente ainda eram denominados materiais compósitos (RIGOLETTO et al., 2022).

Pode-se designar pelo termo material compósito, aqueles constituídos por uma mistura física de dois ou mais componentes ou fases distintas, combinados em escala macroscópica, os quais devem estar presentes em proporções razoáveis. Ainda representam a definição dessa classe de materiais, o fato de serem constituídos por uma fase contínua (matriz) e uma fase dispersa (reforço ou modificador), contínua ou não (FAKIROV; STOYKO, 2015).

Essa combinação forma materiais heterogêneos, em que as cadeias dos componentes se distribuem de forma aleatória e se ligam através de forças de van der Waals (FAKIROV; STOYKO, 2015). Classificam-se como material heterogêneo ou multifásico, em função do número de fases na morfologia final, e, consegue-se chegar em uma combinação desejável de propriedades resultante de cada fase (FERREIRA, 2017). Resumidamente, os compósitos apresentam-se geralmente como a soma das propriedades individuais dos constituintes.

Para o presente trabalho, decidiu-se definir os materiais híbridos de acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), que definiu os materiais híbridos como resultado da combinação de propriedades das macromoléculas orgânicas e dos compostos inorgânicos que ocorre em escala nanométrica, através da existência de interações químicas entre os compostos, (RIGOLETTO et al., 2022). Deste modo, o compósito e o material híbrido diferem entre si nas dimensões e na dispersão de seus componentes, além disso, o compósito não é obrigatoriamente constituído por componentes orgânicos e inorgânicos, diferentemente dos híbridos que são descritos como bifásicos formados pela união de espécies orgânicas e inorgânicas, onde a dispersão de uma fase na outra ocorre de maneira uniforme, com tamanhos de fases variando da escala micrométrica à nanométrica (SILVA et al., 2005).

O tamanho reduzido da escala de interação entre as fases, em termos, micrométrico ou nanométrico, resulta em materiais com propriedades finais que dependem não apenas da contribuição de ambas as fases presentes, mas comprova a existência da ação simultânea dos componentes. No caso do segmento orgânico, estes são responsáveis pelas excelentes características mecânicas relativas à processabilidade, boa flexibilidade e boa resistência ao impacto e para os inorgânicos, os mesmos contribuem com melhorias nas propriedades químicas, físicas e térmicas, possibilitando a obtenção de materiais com propriedades muito diferentes das apresentadas por cada componente. Em geral, as propriedades de cada fase são asseguradas, acentuadas, diminuídas ou eliminadas e as novas propriedades são geradas pelos efeitos da sinergia.

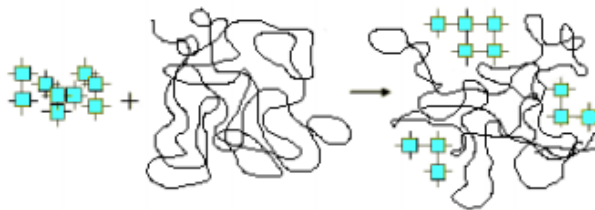
São muitos os materiais híbridos passíveis de combinação, pois há a grande variedade e disponibilidade de espécies orgânicas e inorgânicas. Estes são obtidos a partir de soluções homogêneas de espécies orgânicas em conjunto com um componente inorgânico que é gerado *in situ*, permitindo assim controle da morfologia, resultando em materiais extremamente homogêneos, constituindo uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações (SILVA, 2005).

Devido à sua complexidade, os materiais híbridos que são uma mistura de dois ou mais materiais com interações químicas e físicas recém-formadas, em que os mesmos podem ser classificados com base na natureza interativa e na composição química das partes constituintes (ZAROOUR; ABU-REZIQ, 2020). Destacando apenas a classificação baseada na natureza da interface entre as fases orgânica-inorgânica (o tipo de ligação), os materiais

híbridos podem ser divididos em três classes comumente disponibilizadas pela literatura e consistem em:

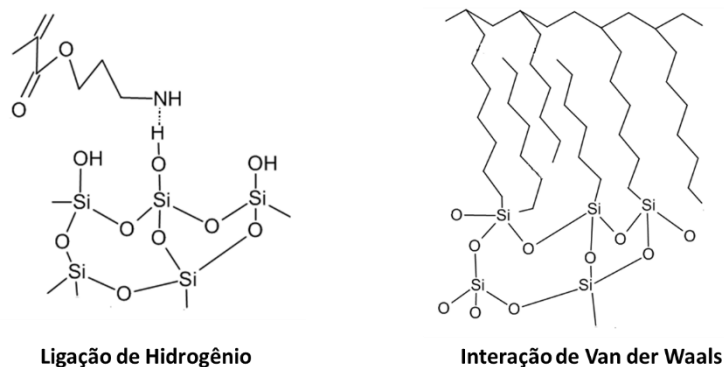
- Classe 1: componentes orgânicos (linha contínua) e inorgânicos (pontos em azul), dessa forma, os componentes estão distribuídos de forma homogênea na rede orgânica, conforme mostra as Figuras 1. Para este tipo de comportamento, a interação entre os constituintes ocorre de forma fraca através de ligações de hidrogênio, interações de van der Waals ou dipolo-dipolo, conforme observado na Figura 2 (SILVA, 2013; MOLINA, 2010; LUVISON, 2016). As Figuras 2 e 4, representam os tipos de interações químicas e foram obtidas pelo software 3D Viewer.

Figura 1-Estrutura de híbrido de classe 1.



Fonte: Adaptado de SILVA, 2013.

Figura 2- Tipos de interações fracas conectando as espécies orgânicas e inorgânicas em materiais classe 1.



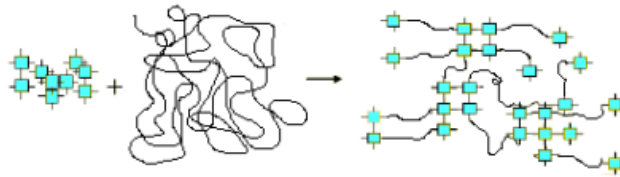
Fonte: Adaptado de MOLINA, 2010.

Para esta classificação é possível assumir diferentes rotas sintéticas para preparação destes híbridos, tais como: moléculas orgânicas imobilizadas numa rede inorgânica, monômeros orgânicos embebidos em uma matriz inorgânica seguida da polimerização ou pela

formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos e precursores inorgânicos (JOSÉ et al., 2014).

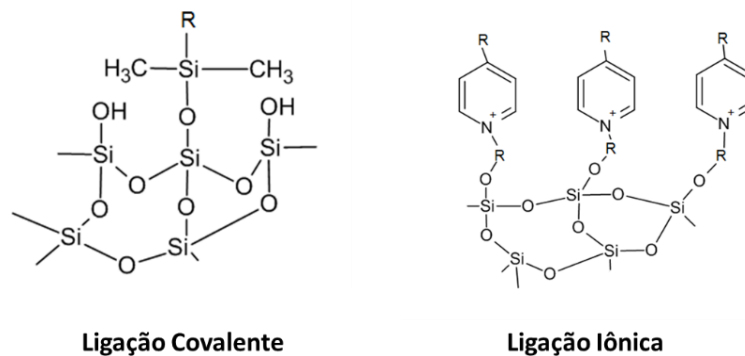
- Classe 2: predominância de interações fortes, em que os componentes orgânicos e inorgânicos estão unidos por meio de ligações covalentes ou iônicas, conforme mostram as Figuras 3 e 4 (SILVA, 2013; LUVISON, 2016):

Figura 3- Estrutura híbrida classe 2.



Fonte: Adaptado de SILVA, 2013.

Figura 4- Tipos de interações fortes, conectando as espécies orgânicas e inorgânicas em materiais classe 2.



Ligação Covalente

Ligação Iônica

Fonte: Adaptado de MOLINA, 2010.

Nesta classificação destaca-se como rotas sintéticas uma crescente tendência de desenvolvimento de materiais que podem ser sintetizados pela incorporação de polímeros orgânicos a redes de sílica gerada *in situ*, através do processo sol-gel (JOSÉ et al., 2014).

- Classe 3: é a combinação dos dois tipos de interação descritos nas classes 1 e 2, ou seja, é um material híbrido orgânico-inorgânico formado por ligações covalentes com a presença de ligações hidrogênio, por exemplo (JOSÉ et al., 2014; LUVISON, 2016).

O crescente interesse no desenvolvimento de novos materiais somado a grande diversidade de combinações possíveis e busca por propriedades mais aperfeiçoadas, acarreta o

estudo e desenvolvimento de inúmeros processos de síntese para os materiais híbridos, com destaque para o processo sol-gel (PSG).

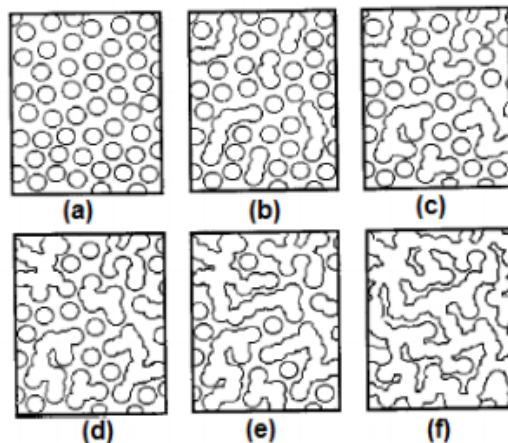
1.1.1 Processo sol-gel

Para melhor compreensão, a definição dos termos envolvidos neste método se faz necessária. O termo sol é designado como sendo uma dispersão de partículas em escala nanométrica, com dimensões variando de 10 a 100 nm, em um meio fluido. Para o termo gel, define-se a estrutura rígida de partículas aglomeradas (ZANURIN et al., 2022).

A descrição sucinta da transição sol-gel, pode ser melhor visualizada conforme a Figura 5 de (a) a (f). De acordo com a Figura 5, o processo se inicia em (a) com pequenas partículas dispersas (sol) em um meio fluido, essas partículas estão representadas pelos círculos. Em (b) e (c), as partículas começam a se ligar umas às outras, aumentando seu tamanho e assim acarretando a formação de pequenas cadeias curtas e ramificadas com regiões de microgel. Essas reações acontecem de acordo com as condições do meio reacional.

A partir dos pontos, 5(d), 5(e) e 5(f), ocorre o crescimento das cadeias até se atingir o ponto de gel, em que as regiões sólidas se unem por meio de ligações químicas e tendem a ocupar todo o volume do sistema e a estrutura se comporta como um sólido. Resumidamente, pode-se atribuir a transição sol-gel a um aumento da viscosidade, em que o sistema inicialmente viscoso se torna um sólido (FERREIRA, 2014). Assim, após o sol então formar uma rede contínua por hidrólise e condensação na fase líquida chamada gel, este pode ser posteriormente seco, estabilizado quimicamente ou densificado (aumento de densidade) em temperaturas mais altas, dependendo da aplicação (NAIR et al., 2021).

Figura 5- Esquema da transição sol-gel.



Fonte: BRAGA, 2014.

Este é o processo que mais se destaca para a produção de materiais híbridos, pois permite o controle da composição do material, pode ser realizado a baixas temperaturas de síntese e tem a vantagem de ser relativamente de baixo custo e simples. Outro ponto relevante e importante desta técnica, está relacionado ao método permitir a produção de diversas geometrias, podendo ser facilmente ajustada para diversas aplicações (ZANURIN et al., 2022).

O uso de baixas temperaturas, temperatura ambiente, é fundamental neste processo, sendo este um fator de grande importância, pois a fase orgânica apresenta baixa estabilidade térmica, favorecendo assim a não decomposição desta fase. Atribui-se ainda a esta metodologia, alta pureza, grande homogeneidade química, boa estabilidade mecânica, térmica e química do produto final. Para realização desta técnica, se faz necessário o uso de precursores, o que pode acarretar em aumento do custo do processo (ZANURIN et al., 2022).

Historicamente, este interesse e uso pelo processo sol-gel são vistos na literatura desde aproximadamente 1900, em estudos realizados por Ebelman com géis a base de sílica, foi observado a ocorrência da reação lenta do ortossilicato de tetraetila (TEOS) na obtenção de material vítreo, utilizando meio ácido (FEDERMAN, 2004).

Em 1939, Schott Glass empregou pela primeira vez o uso do processo sol-gel em escala industrial, recebendo a concessão da primeira patente para este tipo de técnica de processamento, (patente DE 736.411), para sua empresa alemã Jenaer Glaswer Schott & Gen. A aplicação e estudos realizados por Schott consistia na deposição de camadas de óxidos

sobre vidros e a possibilidade de obter materiais com porosidade superior a 95%, que era de grande interesse para aplicação em isolantes térmicos e acústicos (FEDERMAN, 2004).

Por volta de 1950, estudiosos comprovam a capacidade e eficiência da metodologia sol-gel para produzir novos tipos de cerâmicas com diferentes composições de óxido, tais como Al, Si, Ti e Zr, o que não era possível através do uso de métodos tradicionais de síntese, resultando em materiais com excelente homogeneidade química (BRAGA et al.; 2014).

No final dos anos 60 e 70, são descritos na literatura os primeiros relatos sobre a possibilidade de controlar as taxas das etapas fundamentais do processo, hidrólise e condensação, sendo possível preparar vidros multicomponentes, fibras óticas e fibras. A partir destas descobertas e investimentos neste método, surgiram no mercado as primeiras aplicações para os produtos resultantes da técnica sol-gel, através dos revestimentos para espelhos retrovisores e antirreflexivos e aplicações na área de arquitetura (FEDERMAN, 2004).

A partir dos anos 80, cientistas demonstram grande interesse na busca por preparar materiais híbridos pelo uso de géis inorgânicos em polímeros orgânicos e copolímeros formados por interações químicas entre as cadeias destes componentes. Desde então, os investimentos e estudos para aprimorar esta nova forma de síntese, tem sido crescente nos últimos anos (BRAGA et al.; 2014).

Com relação ao Brasil, o estudo e aplicação desta nova metodologia teve início no ano de 1984 na Universidade de São Paulo - USP, por estudiosos liderados pelo Prof. Dr. Michel André Aegerter. Alguns dos estudos desenvolvidos serão citados a seguir: preparação e caracterização de filmes finos anticorrosivos; preparação e caracterização de pós-ultrafinos para a fabricação de cerâmicas; preparação e caracterização de aerogéis de sílica por processo de extração hipercrítica do metanol; preparação e caracterização de vidros de flúor e preparação e caracterização de janelas eletrocromicas (DONATTI, 2003).

O crescente interesse por esta metodologia de síntese de um composto híbrido se dá por este apresentar e possibilitar controle de todas as etapas envolvidas, possibilidade de obter materiais finais com propriedades e características planejadas, baixas temperaturas de síntese, produção de materiais com formas diferentes, homogeneidade química, boa estabilidade mecânica e térmica do produto final. Porém, como todo método este também apresenta desvantagens, tais como o custo ligado à obrigatoriedade do uso do precursor, uso de solventes potencialmente tóxicos, encolhimento não uniforme durante a secagem, longos

tempos de processamento dependendo do produto final e, em alguns casos, difícil reprodutibilidade (MENDES, 2016; DAS et al., 2021).

De forma geral, esta metodologia é composta por um sistema de três elementos fundamentais para sua execução, sendo eles: uso de precursores, solventes e catalisador. Os precursores podem ser os alcóxidos ou soluções inorgânicas em meio aquoso. Os solventes formam uma suspensão coloidal chamada sol, enquanto os catalisadores estes são os ácidos ou bases, em que sua função está diretamente ligada ao controle de pH da solução e das taxas das reações envolvidas no processo (FERREIRA, 2014; NAIR et al., 2021).

As etapas do processo sol-gel são descritas por duas reações químicas que envolvem os três elementos fundamentais: reações de hidrólise (nas soluções ácidas ou básicas que contenham o precursor) e reações de condensação dos produtos hidrolisados (ZANURIN et al., 2022). Na hidrólise ocorre a substituição de grupos na cadeia principal pela hidroxila (-OH), em que este mecanismo depende da concentração de água e do catalisador utilizado. Para a reação de condensação, pode ser utilizado um meio ácido ou básico que interferem diretamente na estrutura final do material híbrido, através do pH (FERREIRA, 2014).

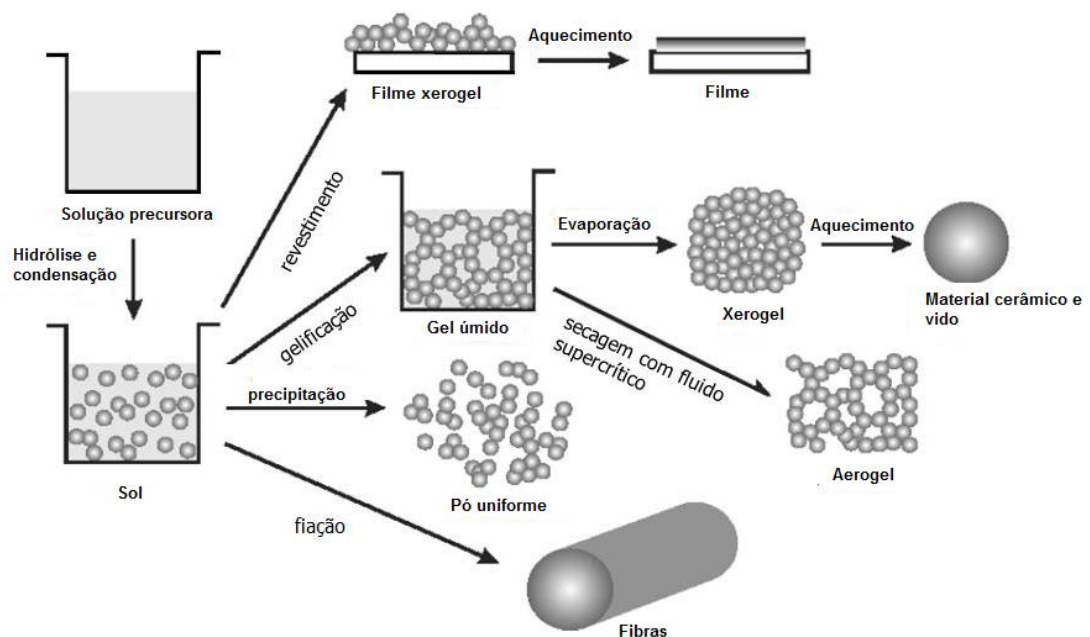
Vale ressaltar que o uso de catalisadores ácidos favorece as reações de terminação das cadeias, resultando em materiais finais com estruturas abertas e menor grau de reticulação. Em contrapartida, o uso dos catalisadores básicos no meio reacional, resulta em estruturas finais mais compactas e de maior grau de reticulação (FERREIRA, 2014). Desta forma em condições reacionais em meio ácido a etapa de condensação é favorecida e o polímero cresce como cadeias lineares pouco ramificadas, em contrapartida, para condições básicas, a reação de hidrólise é mais rápida, e o polímero cresce mais reticulado formando agregados (SILVA, 2005; NAIR et al., 2021).

A metodologia sol-gel faz uso de precursores em sua síntese, podendo utilizar diferentes precursores, tais como os sais inorgânicos em solução aquosa, óxidos, hidróxidos e alcóxidos. O uso deste elemento é responsável pelas diferentes classificações do processo e morfologias do produto final, sendo sua escolha dependente das propriedades desejadas, do custo e da disponibilidade. Os mais comuns no processo sol-gel são os alcóxidos metálicos, que são estabilizados em meio orgânico, portanto, a dissolução de compostos ocorre por meio do uso de solventes e acarreta uma sequência de reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização que resultam em um gel de rede inorgânica contínua (MOLINA, 2010).

A morfologia do material híbrido depende tanto da escolha do precursor como também da rota de síntese adotada durante o processamento, portanto, é fundamental o controle de parâmetros operacionais e das reações envolvidas no processo.

O controle dos parâmetros que influenciam a evolução das reações e do tipo de processo adotado a partir da obtenção do sol, permite grande versatilidade do produto final, podendo o mesmo ser um filme fino, uma fibra, um pó fino, um gel vítreo ou ainda uma cerâmica. A Figura 6 resume as principais rotas de síntese do processo sol-gel, resultando em diferentes materiais que abrangem as mais diversas aplicações (JOSÉ et al., 2004).

Figura 6- Diferentes rotas de processamento do processo sol-gel.



Fonte: PARREIRA, 2016.

As principais rotas de síntese reportadas na literatura para o processamento de materiais híbridos são: formação do gel com moléculas ou polímeros dispersos, polimerização dos monômeros orgânicos, polimerização da parte orgânica e inorgânica simultaneamente ou em sequência e envolve o uso de agentes de acoplamento (PARREIRA, 2016). Conforme a Figura 6 pode-se notar que as diferentes rotas adotadas possuem diferentes métodos de eliminação do solvente do gel formado, resultando assim em materiais híbridos diferentes.

Se essa eliminação ocorrer por processo convencional (evaporação) em estufas com temperaturas inferiores a 300°C ou sob temperatura e pressão ambientes, ocorre a formação

do xerogel. Se esta eliminação do solvente ocorrer por processo supercrítico em altas temperaturas e pressão, forma o aerogel (FERREIRA, 2014).

Com relação aos precursores, deve-se optar por compostos que formam cargas superficiais inorgânicas reativas, como por exemplo, metassilicato de sódio ou alcóxidos metálicos, pois estes não causam coagulação ou precipitação, sendo muitas vezes considerados como material de partida no processo sol-gel (NAIR et al., 2021). Em geral os alcóxidos metálicos ($M(OR)_n$), são os mais utilizados e que tem destaque para a síntese de sílica, devido a sua maior versatilidade e por reagirem "facilmente" com a água, exemplo disso, são os alcoxissilanos.

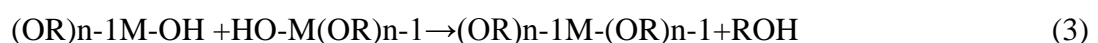
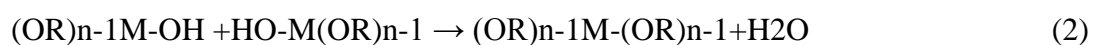
A fórmula geral $M(OR)_n$, pode ser descrita, em que designa, para M é atribuído um metal ou semimetal e R atribui-se os radicais aquíl, sendo eles, metil, etil, propil, isopropil, butil, dentre outros. Como exemplo de alcóxidos metálicos de grande utilização destaca-se o tetrametoxissilanos (TMOS) e ortossilicato de tetaetila (TEOS) (PEDROZA, 2007; FERREIRA, 2014).

No processo sol-gel, para que haja a formação do híbrido, é obrigatório ocorrer duas reações químicas, reações de hidrólise e de condensação, para que, por fim, ocorra a formação de subproduto (PEDROZA, 2007; FERREIRA, 2014). De forma geral, ao se utilizar um precursor do tipo alcóxido metálico, as reações de hidrólise e condensação são descritas da seguinte forma:



Neste primeiro momento, a água reage com o precursor alcóxido, formando como produto, moléculas de ROH, que representa o álcool (metanol, etanol, propanol, etc.) e n é o grau de polimerização. Nesta primeira reação, ocorrem substituições parciais ou totais importantes: substituição dos grupos $-OR$ por $-OH$ (PEDROZA, 2007; FERREIRA, 2014).

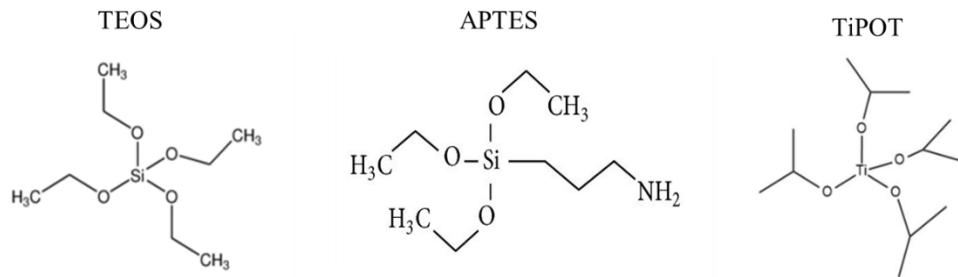
Devido ao surgimento de moléculas hidrolisadas acontecem outras reações, podendo desencadear processos de condensação com produção de água (2) ou álcool (3), como subproduto (FERREIRA, 2014).



Por fim, após o processo de gelificação e formação da estrutura, tem-se a eliminação de uma molécula de água ou etanol. A remoção controlada de água ou álcool desse gel, por extração ou processos de secagem pode acarretar contração do material e aumento do volume (densificação), seguida pela geração de tensão (devido a liberação do solvente pelos poros) e fragmentação. Com isso é necessário atenção aos processos de secagem deste tipo de material (PEDROZA, 2007, NAIR et al., 2021).

O estudo apresentado nesta dissertação será dedicado ao processo sol-gel tendo compostos orgânicos e uso dos precursores TEOS, APTES e o TiPOT de estruturas moleculares observada na Figura 7. As reações de hidrólise e condensação envolvendo estes precursores estão descritas no anexo.

Figura 7- Estrutura moleculares dos precursores TEOS, APTES e TiPOT.



Fonte: Adaptado de ANDRADE et al., 2021, 2022; IHEATURU; MADUFOR, 2014 e PEIXOTO et al., 2020.

1.1.2 Aplicações de Materiais Híbridos

A habilidade de unir parte orgânica e inorgânica em escala de interação nanométrica em um único material, possibilidade de diversas rotas de síntese, vários agentes modificadores da estrutura final do material híbrido passíveis de controle, pode levar ao desenvolvimento de materiais multifuncionais com propriedades inéditas e amplas aplicações (JOSÉ et al., 2004; DAS et al., 2021). As particularidades dos novos materiais, fazem com que apresentem um grande potencial de utilização, e, não apenas uma alternativa criativa para projetar novos materiais e compostos para pesquisas acadêmicas. Nesse contexto, suas características

aperfeiçoadas permitem o desenvolvimento de aplicações industriais inovadoras, conforme é possível observar na Tabela 1.

Tabela 1- Diferentes aplicações das membranas.

Área de Aplicação	Descrição da aplicação	Referências
Catálise	Suporte de catalisadores e reatores de membranas catalíticas.	JOSÉ et al., 2014.
Cromatografia	Fase estacionária para cromatografia líquida.	FERREIRA, 2014.
Eletroquímica	Sensores.	FERREIRA, 2014.
Revestimentos	Proteção contra corrosão e abrasão.	JOSÉ et al., 2014.
Processos de separação por membranas	Destacam-se processos de osmose reversa, ultrafiltração, membranas condutoras de prótons e para separação de gases.	JOSÉ et al., 2014.
Biomateriais	Aplicações odontológicas, na confecção de próteses e restaurações e membranas de silicone utilizadas em implantes de córnea.	JOSÉ et al., 2014
Sensor químico	Fabricação de biosensores amperométricos, eletrodos indicadores e potenciométricos.	JOSÉ et al., 2014; SILVA, 2005.
Material compósito	Matrizes de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos.	FERREIRA, 2014.
Elétrica e eletrônica	No gerenciamento térmico de circuitos elétricos.	DAS, et al., 2021
Setor automobilístico	São usados como isolantes, proteção contra objetos cortantes e balístico.	DAS, et al., 2021; SILVA, 2005.
Filme	Recobrimento de eletrodos e detecção de analitos.	FERREIRA, 2014.

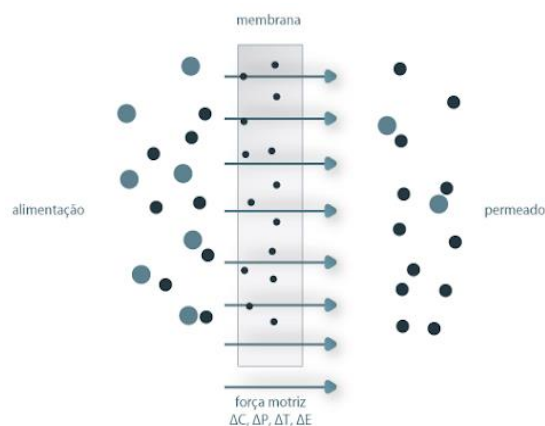
Fonte: Adaptado de JOSÉ et al., 2014; Ferreira, 2014; DAS, et al., 2021 e SILVA, 2005.

1.1.3 Membranas

Em operações industriais, em particular de processos químicos, com a finalidade de produzir compostos com determinadas especificações é necessário separar, concentrar e purificar espécies presentes em diferentes correntes dos processos envolvidos. Para estas operações, os processos de separação por membranas têm-se destacado como alternativa bastante promissora, uma vez que estes oferecem vantagens no consumo de energia, facilidade de reprodução e montagem do sistema, processo compacto, seletividade, eficácia comprovada, facilidade na manutenção, baixo custo e simplicidade de operação (RIBEIRO, 2013). A utilização dos processos de separação por membrana (PSM), têm sido aplicado nos mais diversificados setores da indústria química, biotecnológica, alimentícia, médica, separação de gases, farmacêutica, dessalinização de água e no tratamento de efluentes (HABERT et al., 2006; VATANPOUR et al., 2022).

As membranas funcionam como barreiras físicas semipermeáveis para a separação de duas fases presentes em uma mesma solução, restringindo a passagem do soluto de uma fase para outra. Essa forma de seletividade está intimamente ligada ao tamanho das moléculas do soluto e ao tamanho dos poros da membrana e a força motriz que move esta separação, conforme observado na Figura 8 (VATANPOUR et al., 2022, HABERT et al., 2006).

Figura 8- Representação esquemática do processo de separação utilizando membranas.



Fonte: HABERT et al., 2006.

A seletividade em relação ao soluto é devido ao tamanho das moléculas e ao tamanho dos poros das membranas, que se difere para os inúmeros tipos de processos de separação por membrana (HABERT et al., 2006). O transporte que acontece através da membrana, o processo de filtração e/ou purificação da solução, ocorre devido a uma força motriz que move este processo, sendo possível ser a diferença de potencial químico entre as fases separadas, uma pressão existente e diferença de temperatura, conforme visto na figura 8. Por outro lado, a seletividade está relacionada às propriedades físicas ou químicas dos componentes permeantes (KUCERA, 2015).

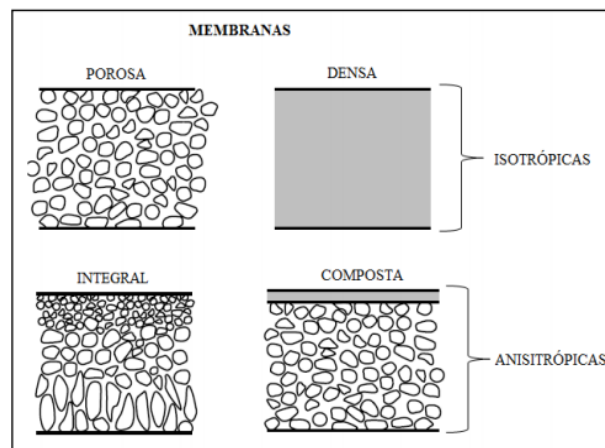
Existentes diversos processos baseados em membranas como, a microfiltração, ultrafiltração, a osmose reversa e a nanofiltração, que têm sido apontados como uma boa alternativa em vista dos processos tradicionais, por serem processos de baixo consumo energético e que proporcionam um tratamento eficiente. Assim, independente dos processos a qual forem submetidas há a necessidade da utilização de materiais com bom desempenho, seletividade, estabilidade química, estabilidade de trabalho a longo prazo e dependendo de sua aplicação, suportar altas temperaturas e pressões. A tecnologia de membrana é considerada a tecnologia mais comum e eficiente para diversos tratamentos de efluentes e aplicações, sendo assim esses processos são facilmente integrados a outros processos intermediários (MUKHERJEE et al., 2022).

O uso e o desenvolvimento de materiais de membrana adequados são determinantes na eficiência dos processos de separação por membrana (PSM), destacando dentro do contexto, as diferentes classificações devido à natureza do material base. Visto isto, estes podem ser separados em polímeros naturais, base de carboidratos como acetato de celulose, quitosana, alginatos e polímeros sintéticos, como polissulfona, fluoreto de polivinilideno, polipropileno, polietileno, polietersulfona e álcool polivinílico (SUTRISNA et al., 2022). No entanto, independente da natureza da matéria-prima, as membranas possuem diferentes tipos de estruturas, podendo ser simétricas/isotrópicas ou assimétricas/anisotrópicas.

De forma breve, as membranas simétricas/isotrópicas apresentam as mesmas características morfológicas, estruturais e propriedades de transporte uniformes ao longo da sua seção transversal, diferentemente das membranas de classificação assimétrica ou anisotrópica que apresentam um gradiente de porosidade na superfície, essas possuem uma fina pele filtrante sobre uma estrutura porosa, e podem, ainda, ser integrais, ou seja, formadas pelo mesmo material, ou compostas, formadas por materiais diferentes, essa variação do tipo de membrana pode ser visto na Figura 9 (FARIA et al., 2011).

Dentre a classificação de membranas isotrópicas, existe a subdivisão entre membranas densas e porosas, Figura 9, em que as membranas porosas possuem espaços vazios ao longo da sua seção transversal, sendo que neste tipo de membrana a retenção é baseada na dimensão dos poros, ou seja, a seletividade está relacionada ao tamanho dos poros e tamanho das moléculas do soluto. De forma análoga, as membranas densas são formadas por um filme denso, no qual o transporte ocorre pelos espaços intersegmentais da matriz polimérica que forma a membrana, partindo de dois princípios básicos para o transporte, que são a dissolução dos permeantes no material, que forma a membrana e a difusão destes através da mesma (HABERT et al., 2006).

Figura 9- Representação esquemática dos tipos de membrana com diferentes estruturas.



Fonte: Adaptado de HABERT et al., 2006.

Existem diversas técnicas para a produção das membranas poliméricas microporosas, dentre os quais se destacam a sinterização, estiramento de filmes, método de evaporação total do solvente, gravação e o método da inversão de fases (HABERT et al., 2006).

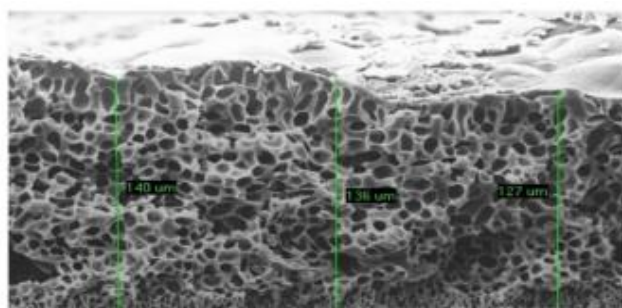
1.1.3.1 Método da Inversão de Fases

Nesse estudo, as membranas sintetizadas são produzidas através do acoplamento da técnica sol-gel e do método da inversão de fases. Essa metodologia promove a síntese de membranas assimétricas e integrais. Esse tipo de morfologia, consiste em membranas que possuem gradiente de porosidade ao longo da sua estrutura, sendo formada pelo mesmo tipo de material. Neste estudo e para a metodologia adotada, as membranas de AC / compostos a base de sílica / compostos a base de titânia/ compostos a base de nitrogênio, foram formadas através do uso de três componentes principais: o polímero, o solvente e o não solvente.

A primeira etapa desta técnica, consiste no preparo da solução polimérica através da dissolução do polímero em um solvente. Inicialmente a mistura dos componentes se mostra heterogênea e instável termodinamicamente e, portanto, a mistura homogênea não se forma espontaneamente, sendo necessário fornecer energia a mistura. A combinação do polímero e do solvente de forma apropriada, ocorre por meio de agitação mecânica ou ultrassônica para alcançar uma mistura completamente homogênea e de aparência viscosa/gelatinosa, então, a solução torna-se termodinamicamente instável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas: rica e pobre em polímero, conforme pode ser observado na microestrutura apresentada na Figura 10 (OHLAND, 2015).

A segunda etapa, ocorre por meio da introdução do componente não solvente. Essa nova etapa, é feita através da imersão da solução em um banho ou através da mudança de temperatura do processo, o que levará à formação de um filme (OHLAND, 2015).

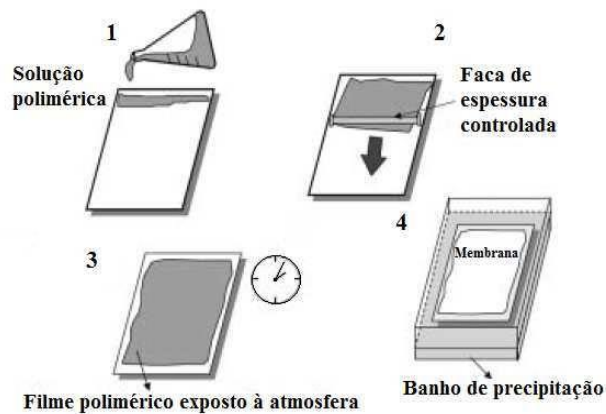
Figura 10- Fotomicrografia de uma membrana produzida via método da inversão de fases.



Fonte:BEZERRA et al., 2020.

No processo de formação de uma membrana, a fase rica dará origem à estrutura, enquanto a fase pobre dará origem aos poros. A viscosidade aumenta com a concentração de polímero na fase rica, dificultando a transferência de massa no sistema. Depois de obtida a solução, é feito o seu espalhamento sobre uma placa de vidro, por meio da ajuda de um instrumento conhecido como faca de espalhamento. Em seguida a solução, sofre o processo de imersão em um banho de uma solução não solvente, ocasionando a precipitação e formação do filme polimérico, de acordo com a Figura 11 (OHLAND, 2015).

Figura 11- Representação esquemática da técnica de inversão de fases de precipitação por imersão um banho em não-solvente.



Fonte: OHLAND, 2015.

Na maioria dos estudos, o não-solvente utilizado nos banhos de imersão é a água, pois apresenta baixa massa molar e viscosidade, o que é ideal para que a precipitação das fases possa acontecer. O tempo de demora na separação das fases é um fator crucial para a formação das camadas de porosidade. Quando a precipitação ocorre de forma mais rápida a membrana resultante possui sub-camada altamente porosa e outra camada superior fina e densa com porosidade ou não. Quando o tempo de precipitação é maior, a membrana resultante apresenta subcamada porosa e camada superior fina e densa, porém apresenta baixo grau de porosidade (CARVALHO et al., 2001).

Os fenômenos que levam à solidificação do sistema dependem do tipo de polímero utilizado, da concentração, do solvente, a técnica de aplicação, condições de evaporação de

solvente, do banho de imersão e aditivos adicionados. Estes são parâmetros fundamentais que influenciam a solidificação das membranas e suas propriedades finais.

As membranas podem ser produzidas por vários materiais, conforme já mencionado, o que reflete diretamente no seu desempenho, que é fortemente afetado pelas propriedades físicas e químicas do material que as constituem. O material de membrana ideal é aquele que pode produzir um alto fluxo sem obstruir ou entupir, fisicamente durável, quimicamente estável e resistente, passível de modificação e barato (CRITTENDEN et al., 2012). Dentre esses pré-requisitos, os materiais mais utilizados são derivados celulósicos.

As primeiras membranas de acetato de celulose foram desenvolvidas por Loeb e Sourirajan em 1960 e até hoje são atrativas comercialmente (HABERT et al., 2006), por apresentarem biodegradabilidade, biocompatibilidade, propriedades que facilitam sua aplicação na fabricação de objetos que possuem comportamento semelhante a diversos polímeros sintéticos, são mais fáceis de processar e possuem vasta fonte de matéria-prima. Em grande parte, as membranas de acetato de celulose são do tipo assimétrico ou anisotrópico (CRITTENDEN et al., 2012).

A necessidade de modificar a estrutura do acetato veio a partir da observação de algumas propriedades que podem ser consideradas não vantajosas como, por exemplo, baixa resistência mecânica, sensibilidade aos agentes de limpeza, baixa resistência à incrustação sendo suscetível a degradação biológica (ANDRADE et al., 2021), caráter hidrofílico, que é responsável pelas propriedades mecânicas insatisfatórias em ambientes úmidos, baixa estabilidade térmica, em que o material não é tolerante a temperaturas altas, baixa resistência química apresentando tendência de hidrolisar quando o valor de pH está abaixo de 3 ou acima de 8, possibilidade de degradar com concentrações de cloro livre acima de 1 mg / L e a compactação da membrana devido à alta pressão de operação e construção assimétrica causa uma redução do fluxo ao longo do tempo (CRITTENDEN et al., 2012; VATANPOUR et al., 2022).

Como estratégia de aperfeiçoamento dessas propriedades, alguns pesquisadores passaram preparar a solução de AC com diferentes solventes, como N-dimetil acetamida, N-metil pirrolidona, solvente misto composto por N-dimetilformamida e acetona ou 2-propanol (VATANPOUR et al., 2022) e também recorreram à inserção de elementos inorgânicos, tais como o ortossicato de tetraetila (TEOS) e o isopropóxido de titânio (IV) (TiPOT).

1.1.3.2 Membranas Híbridas

Neste trabalho as membranas híbridas são produzidas através do método da inversão de fases, descrito por Kunst e Sourirajan, e pelo processo sol-gel (OHLAND, 2015, ZANURIN et al., 2022, NAIR et al., 2021). O material base escolhido é o acetato de celulose, com uso de diferentes precursores e solventes, no intuito de sintetizar membranas assimétricas.

Na literatura, encontram-se diversos estudos, de forma a contextualizar o objetivo principal deste trabalho, sendo seguida a linha de pesquisa inicializada no Instituto Superior Técnico de Lisboa (IST), que é referência em processos de síntese de membranas híbridas. A seguir é mostrado de forma cronológica o avanço nas modificações das membranas de acetato de celulose, de acordo com estudos realizados por pesquisadores do IST.

Um dos primeiros trabalhos desta linha pesquisa, foi o trabalho realizado por Mendes (2016), com seu estudo intitulado de “Novas Membranas Assimétricas de Matriz Mista de Acetato de Celulose e Sílica” e seguido por Faria et al. (2020), que produziram membranas híbridas monofásicas de acetato de celulose e sílica (AC/SiO₂). Nestes dois estudos utilizando a mesma composição para produzir membranas de AC/SiO₂, os autores usaram diferentes metodologias. Enquanto Mendes, produziu via condensação em meio ácido, Faria e seus colaboradores modificaram a síntese, utilizando as metodologias e técnicas que também serão utilizadas neste trabalho, sol-gel e inversão de fases.

O foco do estudo realizado por Faria, seguiu para a vertente de aplicação das membranas como biomaterial, sendo possível sua principal utilização em hemodialisadores (FARIA et al., 2011). A justificativa que levou os autores a manipular as membranas de acetato de celulose com a inserção de sílica para esta aplicação, foi o fato das propriedades insatisfatórias apresentadas pelo acetato, como o poro de tamanho pequeno e a grande espessura das membranas, que tornavam os hemodialisadores com características de transferência de massa ineficientes. A técnica trouxe resultados satisfatórios, tais como confirmação da existência de uma camada ativa densa muito fina e uma camada porosa muito mais espessa após a introdução da sílica, redução da rugosidade da superfície em pelo menos 3 vezes em comparação com a membrana AC pura, aumento drástico na hidroflicidade da membrana, alto fluxo com propriedades aprimoradas de transferência de massa relativas às funções metabólicas do rim, permeação total de ureia, a rejeição total de albumina assegurada

por todas as membranas híbridas e há um aumento da hemocompatibilidade na interação plaqueta / superfície da membrana.

Dando prosseguimento a esta linha de pesquisa de membranas híbridas, Peixoto et al. (2020) utilizaram a estratégia de tornar um material de base orgânica em híbrido, na tentativa de aumentar a seletividade e conseqüentemente a permeabilidade/ produtividade/eficiência hidráulica do processo de separação por membrana. Assim, o estudo apresenta o desenvolvimento de duas séries de membranas híbridas com composições diferentes funcionalizadas com aditivos inorgânicos, tendo a inclusão de mais um componente, o dióxido de titânio (TiO_2), dando mais um passo a partir do estudo inicializado por Mendes (2016).

O autor deste novo trabalho e seus colaboradores, seguiram a ideia de produzir séries de membranas de diferentes composições e sintetizadas pelo processo sol-gel e inversão de fases, em que a série 1 se trata da combinação de acetato de celulose (AC), compostos a base de dióxido de silício (SiO_2), compostos a base dióxido de titânio (TiO_2) e a série 2 é a combinação de acetato de celulose (AC) e compostos a base dióxido de titânio (TiO_2). A ideia principal para a escolha da introdução do precursor de titânia nas soluções de fundição das membranas de referência, AC/ SiO_2 e AC é afetar o desempenho da propriedade de permeação e também ter a função de ser antibactericida. Os resultados apresentados são promissores em relação ao desempenho das membranas e melhora da permeabilidade hidráulica para as membranas AC/ SiO_2 , porém para as membranas AC/ SiO_2 / TiO_2 é evidente que a introdução de compostos a base de dióxido de titânio precisa ser melhor estudado para esta aplicação, visto que não houve alteração neste parâmetro.

Por fim, o último trabalho realizado em aderência à linha de pesquisa, foi produzido por Andrade et al. (2021), em que foi proposto a produção de membranas de acetato de celulose híbridas monofásicas por meio da polimerização combinada de espécies químicas baseadas em amina e sílica. Os autores tiveram o objetivo de utilizar grupos funcionais, como a amina, que desempenham um papel significativo no direcionamento / controle de reações orgânicas, na introdução de propriedades de superfície de design e no ajuste do desempenho mecânico. Assim, era esperado que neste estudo as novas membranas, anteriormente sintetizadas por Mendes (2016), apresentassem melhor desempenho mecânico, seletividade química e permeabilidade hidráulica, quando comparadas às membranas produzidas inicialmente.

Os resultados expostos mostram que o objetivo foi alcançado, confirmando a validade da estratégia adotada, visto que a modificação desempenha um papel positivo na permeabilidade hidráulica das membranas híbridas monofásicas. Outro ponto relevante, é que a presença do grupo amina aumenta a permeabilidade hidráulica, torna a camada da membrana mais espessa, tornando a estrutura mais forte e densa. Além disso, o grupo propilamina diminui a perda de massa total.

A partir dos trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa do IST, o presente estudo visa sintetizar membranas híbridas de acetato de celulose que tenham em sua composição todos os precursores utilizados, ou seja, as membranas resultantes serão do tipo AC/ compostos a base de silício; titânio e nitrogênio. Espera-se que essa nova geração de membranas possua propriedades interessantes em comparação com as já sintetizadas nessa linha pesquisa, e que seja evidenciada a contribuição de cada componente nas propriedades e funcionalidade da membrana híbrida.

1.2 Celulose

Movido pelo conceito de se desenvolver uma economia pautada em ações que visam o crescimento de uma economia limpa, que se baseia principalmente em reduzir os riscos ambientais e conservar o meio natural, as indústrias tem cada vez mais investido no uso de matéria-prima natural nos últimos anos. Essa tendência é fundamentada na problemática dos polímeros sintéticos convencionais, uma vez que, estão sendo considerados como agentes altamente poluentes para as gerações futuras, devido ao seu menor índice de degradação e acúmulo no meio ambiente (SHARMA et al., 2021).

A busca pelo uso de materiais naturais, como celulose, amido e quitosana surgiram como uma alternativa para produção de diversos produtos para atender uma grande gama de aplicações. Materiais que sejam passíveis de aprimoramento tem tido destaque na literatura, como por exemplo o uso da celulose que possui amplo campo de estudo graças às suas características estruturais que compreendem a presença de grupos hidroxila primários e secundários, capazes de aumentam seu caráter hidrofílico (RIGOLETTO et al., 2022).

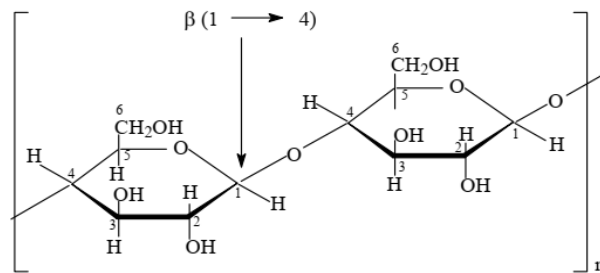
Um exemplo disso é o Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia que estudou o desenvolvimento de membranas de acetato de celulose proveniente do bagaço de cana-de-açúcar, conforme estudado por Meirelles (2007). Outro trabalho de mesmo conceito é sugerido por Ribeiro (2013), que apresentou em seu estudo a síntese, caracterização e aplicação de membranas de acetato de celulose a partir da reciclagem da palha de milho para o uso em processos de separação por membrana. Da mesma forma, Borges (2018) elaborou o estudo para desenvolver membranas de AC com modificação com aditivos funcionais voltadas para o tratamento regenerativo periodontal. Como estes mencionados, outros inúmeros trabalhos seguem esta mesma linha de pesquisa e são mencionados na literatura.

Conforme visto, o acetato de celulose é o derivado da celulose de maior utilização neste contexto, pois apresenta características que atendem a requisitos, tais como ser natural, biodegradável, biocompatível, passível de modificação de propriedades, custo de extração e produção relativamente baixa e abundante matéria-prima, dentre outros.

A celulose é considerada um polímero natural de extrema abundância no planeta, que provém de organismos vegetais e é reabastecido pela fotossíntese, portanto, se trata de uma fonte renovável de material de reforço. Desta forma, é a fonte de matéria-prima de maior utilização nos últimos anos, principalmente pela indústria, sendo um dos materiais mais presentes no cotidiano (CHANG et al., 2022). Sua utilização como matéria-prima abrange diversos setores, como tipos de papel, fraldas descartáveis, materiais de construção, tecidos, papel higiênico, absorventes, enchimento de comprimidos, emulsionantes e estabilizantes de alimentos, adesivos, biocombustíveis, materiais de construção, entre outros (JOSÉ et al., 2014).

A celulose é um homopolissacarídeo linear, que apresenta elevada massa molar e possui unidades de glicose monoméricas e ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4) em sua estrutura. Esse tipo de ligação lhe confere a função de ser um material estrutural para a formação das fibras, ou seja, auxilia na estrutura de sustentação dos vegetais, conforme visto na Figura, 12 (RIGOLETO et al., 2022).

Figura 12- Estrutura da celulose



Fonte: SILVA, 2005.

O fato da celulose apresentar esse tipo de arranjo de ligações glicosídicas, β (1 \rightarrow 4), e a presença de grupos hidroxila, faz com que se estabeleçam ligações de hidrogênio intramolecular e interações intermoleculares, em que estas são responsáveis pela rigidez da cadeia, favorecem a diversificação dos arranjos cristalinos e a formação de estruturas supramoleculares (este termo é designado como associação de agregados de moléculas mantidos unidos por forças intermoleculares, sendo estas forças ligações secundárias, ligações de hidrogênio ou interações iônicas) (CHANG et al., 2022). Esta forte rede de iterações inter e intra moleculares, confere a celulose características tais como, propriedades de hidrofiliçidade, insolubilidade em água e álcool, degradação antes de atingir temperatura de fusão e a não dissolução na grande maioria dos solventes, fatores estes que dificultam sua utilização (SILVA, 2013).

O despertar para o interesse em estudar, desenvolver e aplicar os derivados celulósicos surgiu da necessidade de manipular as propriedades da celulose, em que as funcionalidades do material celulósico tradicional não atendem aos interesses do mundo moderno para as aplicações de engenharia de acordo com a aplicação requerida, como por exemplo seu uso industrial limitado, devido à dificuldade em combinar com outros polímeros (CHANG et al., 2022).

Os mecanismos adotados para obter derivados como, o acetato de celulose, o propionato de celulose ou o butirato de celulose, são conhecidos como reações de acetilação homogênea ou heterogênea, em que para ambas as metodologias se baseiam na mistura dos reagentes: celulose, ácido acético, anidrido acético e uso de catalisador, geralmente ácido sulfúrico. Em termos de diferença entre os métodos, pode ser explicada de acordo com a morfologia do produto final, visto que para materiais submetidos à acetilação heterogênea é

mantida a estrutura fibrosa, pois durante o processo é adicionado um agente não inchante. Em contrapartida, os materiais que sofrem acetilação homogênea têm sua estrutura de fibra modificada (CRUZ, 2010; BORGES, 2018).

Os polímeros derivados de ésteres de celulose têm atendido às necessidades do mercado, em que suas propriedades atrativas os fazem alvo de grande interesse e importância comercial. A esse fato, pode-se atribuir devido tratar-se de polímeros renováveis, biodegradáveis e de propriedades mais atenuadas, oferecendo a possibilidade de obter materiais que são processados para várias formas de uso, objetos tridimensionais, fibras e soluções para recobrimento, filmes ou membranas (CRUZ, 2010).

1.3 Acetato de Celulose

Como reportado na literatura, materiais híbridos de maiores aplicações industriais e tecnologias são à base de celulose, os também chamados de ésteres de celulose, tais como, acetato de celulose, propionato acetato de celulose e butirato acetato de celulose. Estes possuem grande diversidade de aplicação, como por exemplo, formulações de tintas e revestimentos para melhorar as propriedades de fluxo, polimento, desenvolvimento de membranas, boa estabilidade frente a radiação UV, dentre outras características (AMIN et al., 2020).

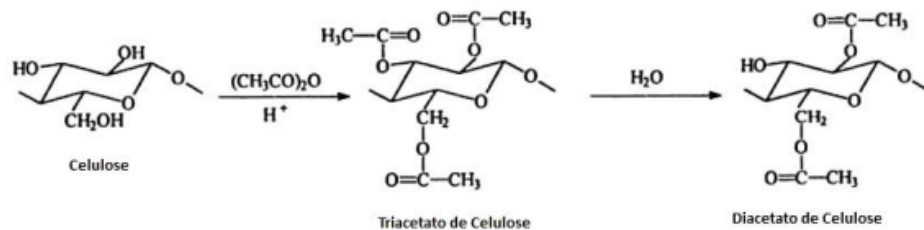
Comercialmente, o derivado da celulose de maior importância industrial devido a sua vasta aplicabilidade e propriedades inerentes é o acetato de celulose (AC). O primeiro processo reportado na literatura de síntese do AC é datado por volta de 1869 por Schutzenberger, através da acetilação da celulose com o ácido acético, não obtendo resultados satisfatórios (FEDERMAN, 2004).

Posteriormente Charles Cross e Edward Bevan, reformularam o estudo de Schutzenberger e adicionaram à reação feita por ele o anidrido acético, o resultado obtido foi a substituição dos três grupos hidroxila da celulose por três grupos acetila, de modo a formar triacetato de celulose (FEDERMAN, 2004).

Em 1904 foi a vez do Miles propor introduzir ao processo de acetilação, o uso de ácido sulfúrico na reação e sintetizar a partir da hidrólise parcial do triacetato. Como

resultado, Miles esperava que a solução resultante fosse solúvel em solventes comuns, diferentemente do que foi demonstrado pelo triacetato. O esperado ocorreu, havendo a substituição de dois grupos acetila e um grupo hidroxila de modo a formar o diacetato de celulose, conforme Figura 13.

Figura 13- Obtenção do acetato de celulose a partir da celulose



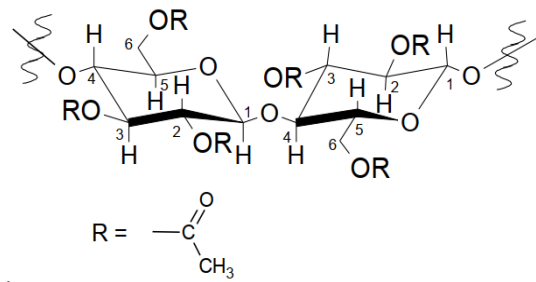
Fonte: SILVA, 2009.

Conforme notado, a celulose é composta de grupos hidroxila que são responsáveis pelas fortes interações intermoleculares. Quando ocorre o processo de acetilação, estes grupos estão passíveis de sofrerem reações e com isso ocorrer a substituição pelos grupos acetila, em vários graus de modificação.

O grau de substituição (GS) ou grau de acetilação pode variar de zero, para a celulose, até três, para o triacetato de celulose. Esse parâmetro é fundamental, pois ele influencia diretamente na solubilidade, compatibilidade com plastificantes e nas propriedades mecânicas do composto (SILVA, 2002). De maneira geral, a interferência no fator solubilidade em solventes polares aumenta com a diminuição do GS, enquanto que a solubilidade em solventes apolares aumenta com o aumento do grau de substituição (BORGES, 2018). Para o caso do acetato comercial seu GS varia geralmente em torno 2,5.

Polímero termoplástico, semi-sintético, o acetato de celulose, Figura 14, é produzido através de reações de acetilação da celulose, por via homogênea ou heterogênea, em que se faz uso de compostos fundamentais, tais como, ácido acético como solvente, ácido sulfúrico como catalisador e anidrido acético como agente acetilante (BORGES, 2018).

Figura 14- Estrutura do acetato de celulose.



Fonte: SILVA, 2009.

O acetato de celulose é amplamente utilizado comercialmente, pelo fato de possuir diversas vantagens que aumentam sua gama de aplicabilidade e atratividade, porém o mesmo também possui desvantagens, que o tornam alvo de modificação da sua estrutura para que sua utilização possa ser feita. Desta forma, a Tabela 2 mostra as vantagens e desvantagens do acetato de celulose de forma resumida.

Tabela 2- Vantagens e Desvantagens do AC

Vantagens	Desvantagens
Atrativo Comercial	Suscetibilidade a Solventes Orgânicos
Abundante Fonte de Matéria-Prima	Caráter Hidrofilico
Inodoro e Não tóxico	Baixa Estabilidade Térmica
Resistente a Ácidos Fracos	Baixa Resistência Mecânica e Condições Extremas de Operação
Fácil Processabilidade	Possibilidade do Fenômeno de Bioincrustação
Baixo Custo	Baixo Fluxo
Transparente	-
Biocompatibilidade	-
Alta seletividade	-

Fonte: Adaptado de SILVA, 2009, SILVA, 2002 e PANDEY, 2021.

A incorporação de compostos orgânicos / inorgânicos, como rede metalorgânica (MOF), nanomateriais 2D e PES, tem solucionado problemas encontrados no AC (PANDEY et al., 2021). Seguindo a mesma metodologia, estudos com proposta de incorporação de nanopartículas de silício, titânio e compostos a base de nitrogênio mostram opção de modificação da estrutura do AC, conforme mencionado pelos autores Mendes et al., (2018), Andrade et al. (2021), dentre outros. A utilização desta metodologia, deixa evidente que ocorre melhora significativa em parâmetros importantes no desempenho mecânico, permeabilidade hidráulica, melhora da seletividade química e aumento na estabilidade térmica das membranas de acetato de celulose.

1.4 Estudo da Cinética de Degradação

Os polímeros são explicados pela literatura como uma grande molécula, que possui em sua estrutura unidades de repetição, denominada por meros, que se unem por meio de ligações covalentes, sendo considerada uma macromolécula de alta massa molar (COSTA, 2017). A partir dessa definição básica, atribui-se aos polímeros uma propriedade que limita sua gama de aplicação e processamento, que está relacionada com sua baixa estabilidade térmica, em que os mesmos são comumente preparados com temperatura de processamento na faixa de 100 a 300°C.

A estrutura dos materiais poliméricos interfere diretamente nesse parâmetro, uma vez que os polímeros amorfos tem a tendência de perder a estabilidade estrutural ao atingir sua temperatura próximas à sua temperatura de transição vítrea. Em contrapartida, os polímeros com estrutura semicristalina perdem a estabilidade estrutural em temperaturas próximas à sua temperatura de fusão. Portanto, ter conhecimento sobre a faixa de temperatura onde estas transições térmicas ocorrem, é de extrema importância para determinar a faixa de temperatura de trabalho de cada tipo material (COUTINHO et al., 2003, LI; STOLIAROV, 2014).

Com relação as temperaturas de trabalho, estas devem estar abaixo dos valores de temperatura onde ocorre é um dos fatores que mais limitam o uso dos materiais a base de polímeros, uma vez que ao ultrapassar a faixa de temperatura, estabelecido por meio de alguns ensaios como a calorimetria diferencial exploratória (DSC) ou análise

termogravimétrica, os processos termodegradativos já podem ser observados, resultando em mau desempenho do material e ocorrência de falhas (COUTINHO et al., 2003).

Essa tendência confere um caráter restritivo ao uso desses materiais, sendo considerado um ponto de análise importante para desenvolver esses materiais para quaisquer tipos de aplicações, sendo necessário estudar sua estabilidade térmica e o padrão de degradação (LI; STOLIAROV, 2014).

A degradação de um polímero descreve uma mudança irreversível nas propriedades físicas fundamentais, que são causadas por reações químicas e físicas que ocorrem no processamento ou em seu uso. Esse processo pode ser explicado pela quebra de ligações da cadeia principal, ou seja, das ligações covalentes e, conseqüente, redução da massa molar, por exemplo, através da diminuição do comprimento da cadeia (SOUZA, 2006).

Para fins deste estudo, o processo de degradação dos polímeros, independentemente do tipo de iniciador, pode ser entendido como a cisão das ligações químicas covalentes, da cadeia principal ou não, seguido pela descompactação das cadeias poliméricas e formação de pontos reativos que propagam o processo de degradação (ROCHA, 2018).

Este processo pode ter inúmeros iniciadores, tais como, processos mecânicos, hidrólise, radiações de alta energia, oxidação, térmicos, fotoquímica, por radiação química, biológica, dentre outros (COSTA, 2017). Para fins deste trabalho, será estudada apenas a interferência da temperatura nas propriedades dos materiais híbridos, ou seja, a cisão das ligações covalentes advém da ação direta deste iniciador.

Esse tipo de degradação será abordado através da análise termogravimétrica / cinética de degradação, com o intuito de explicar como as diferentes composições das amostras podem resultar em diferentes comportamentos quando os mesmos estão submetidos à variação controlada de temperatura. A degradação pode alterar as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, além de comprometer o desempenho estrutural e/ou superficial, pois altera o aspecto visual do material polimérico, principalmente a sua cor.

A utilização de materiais híbridos que são obtidos a partir de recursos renováveis, tais como o polímero acetato de celulose, se mostra uma alternativa para ampliar o conceito de economia limpa e promover o desenvolvimento sustentável. Porém, como estes polímeros passam por modificações, através da incorporação de aditivos inorgânicos em sua estrutura, para que estes se tornem competitivos no que diz respeito às propriedades apresentadas pelos polímeros derivados do petróleo, pouca informação a respeito da estabilidade térmica destes novos materiais é encontrada na literatura.

Sendo assim, entender como um material se comporta sob modo de análise termogravimétrico convencional/dinâmico ou não isotérmicas é de suma importância para o seu processamento, para avaliar as medidas de tempo e temperatura associados ao processo de degradação, para estimar a vida útil em serviço do material, para o monitoramento da estocagem de produtos e a capacidade de mostrar uma relação matemática entre tempo, temperatura e perda de massa através do uso de métodos matemáticos isoconversionais, que são utilizados para estudar os processos de cinética.

Para melhor compreensão, a seguir serão definidos alguns termos e equações fundamentais envolvidos no estudo da cinética (ROSA et al., 2019). A análise da cinética de degradação térmica não isotérmica pode ser descrita inicialmente de acordo com a equação fundamental do estudo cinético, conforme Eq. 1 (SOUZA, 2006; MIRANDA, 2013; OLIVEIRA 2020).

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

As variáveis podem ser definidas da seguinte forma:

α é o grau de conversão,

t é o tempo,

$\frac{d\alpha}{dt}$ é a taxa de conversão,

k é a constante de velocidade da reação

e $f(\alpha)$ é o modelo de reação,

Para determinar o modelo de reação é necessário adotar um modelo cinético de reação.

Uma observação a ser feita é que $f(\alpha)$, diferentemente das outras variáveis não pode ser definida através do uso de métodos isoconversionais e sim através do uso de métodos específicos como, por exemplo, o Método de Coats-Redfern (MIRANDA, 2013; OLIVEIRA 2020).

O grau de conversão de perda de massa, α , é definida como uma relação de massas durante o processo de degradação, expressa pela Eq. 2.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

Onde m_0, m_t, m_f se referem às relações de massa inicial, massa em um dado tempo da análise de degradação e massa final, respectivamente.

Conforme visto na Eq. 1, a mesma envolve no estudo da cinética, a variável k definida como a constante de velocidade da reação. A partir deste conceito é possível incluir neste estudo, o uso da equação de Arrhenius que calcula a variação da constante da velocidade de uma reação química com a temperatura (MORAIS, 2016; MIRANDA, 2013; OLIVEIRA 2020), podendo ser expressa pela Eq. 3.

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (3)$$

Por definição, e é a base dos logaritmos naturais, R é a constante universal dos gases ($8,314\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$) e T a temperatura absoluta (K). Nesta equação surgem duas variáveis até então denominadas como os parâmetros de Arrhenius, que mais tarde serão incluídos como parâmetros fundamentais da cinética ou tripleto cinético: A , fator pré-exponencial (min^{-1}) e Ea , energia de ativação (KJ mol^{-1}).

Após a definição das variáveis cinéticas envolvidas no processo de degradação, é possível combinar a equação fundamental do estudo cinético, Eq. 1, e a equação de Arrhenius, Eq. 3, obtendo assim a Eq. 4.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

Para condições não isotérmicas, com emprego de taxas de aquecimento, têm-se Eqs. 5 e 6:

$$\beta \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6)$$

Em que $\frac{d\beta}{dT}$ é a taxa de aquecimento, em que a temperatura da amostra aumenta sua intensidade gradualmente.

A partir da Eq. 4, apresentam-se ao decorrer das outras Eqs. os três importantes parâmetros da cinética, citados pela literatura como tripleto cinético: Ea , A e $f(\alpha)$. Pode-se definir, a energia de ativação (Ea) como a energia necessária para se iniciar a reação de degradação variando em função do grau de conversão (α) e seu valor é determinado a partir da inclinação da reta gerada. Porém, há métodos de análise que permitem o cálculo da energia de ativação em pontos mais acentuados da perda de massa (SOUZA, 2006; MIRANDA, 2013; OLIVEIRA 2020).

Por definição “ A ”, também chamado de fator pré-exponencial, pode ser entendido como a frequência de colisões média entre as moléculas e é determinada como a intersecção resultante dos gráficos dos ajustes lineares de acordo com cada método matemático isoconversional proposto (MORAIS, 2016).

Para o modelo de reação, a literatura traz um conjunto de funções com significativo número de modelos reacionais que podem expressar $f(\alpha)$, porém, Vyazovkin et al. (2011), reduziram esses modelos a três tipos básicos, denominados sucintamente como: modelos de aceleração, modelos de desaceleração e modelos sigmoidais (ESTEVES et al., 2017).

Para a energia de ativação, Ea , esta pode ser considerada o parâmetro mais importante do estudo cinético e pode ser determinada por alguns métodos matemáticos: o método isoconversional de Kissinger, o método isoconversional integral de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e o isoconversional diferencial de Friedman.

Os métodos isoconversionais são denominados métodos de modelo livre e são extremamente utilizados no estudo de cinética, pois permite calcular a energia de ativação, sem que seja necessário conhecer o modelo de reação que descreve o processo de degradação, $f(\alpha)$. Esses podem ser classificados como diferenciais, Friedman e Kissinger, e integral, Flynn-Wall-Ozawa, em que a diferença entre eles está no procedimento adotado. No entanto, todos os métodos resultam em energias de ativação, que são passíveis de sofrerem alteração de acordo com as condições termogravimétricas (OLIVEIRA, 2020).

Os métodos isoconversionais, são recomendados pela Confederação Internacional para Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) que recomenda a utilização de taxas de aquecimento múltiplas, em condições experimentais não isotérmicas, para o cálculo dos parâmetros do tripleto cinético. Desta forma, ocorre aumento de confiabilidade nos resultados encontrados e não é necessário ocorrer a suposição de modelo cinético (GOSWAMI et al., 2021). A seguir, uma breve explicação sobre os métodos adotados para este estudo.

- Método Isoconversional de Friedman: Método mais recomendado pelo Comitê Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) e por especialistas da área, este é um dos métodos isoconversionais diferenciais mais utilizados existentes na literatura devido a sua simplicidade e eficiência.

Para este método é atribuído maior confiabilidade, devido ao fato de utilizar a taxa de aquecimento real em sua análise, obtida através do coeficiente angular da reta gerada pela relação entre o tempo e a temperatura da amostra durante todo processo de análise. Desta forma, é possível obter resultados mais precisos quando comparado aos demais métodos (MORAIS, 2020). Outro ponto de destaque desse método, se deve ao fato de não utilizar de aproximações matemáticas em sua estrutura matemática e, por fim, acompanhar a perda de massa ponto a ponto ao decorrer da reação. Conforme mencionado, através da relação linear da curva gerada entre $\ln \frac{d\alpha}{dt}$ versus $\frac{1}{T}$, a inclinação da reta determinará o valor da energia de ativação. Tal método deve ser aplicado conforme a Eq. 7.

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln(Af(\alpha)) - \frac{Ea}{RT} \quad (7)$$

- Método Isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa (FWO): Considerado pela literatura um método de fácil aplicação, este tem sido utilizado para estimar valores de energia de ativação ao longo de todo o processo de degradação térmica do material (ROSA et al., 2019). O sucesso da aplicação é atribuído ao fato dele assumir que a função de grau de conversão $f(\alpha)$ permanece constante para todos os valores de conversão α em diferentes razões de aquecimento β . Na prática, o que difere este método dos outros é a possibilidade da energia de ativação calculada conter alguns erros e se distanciar um pouco da energia real, visto que o método faz uso de aproximações matemáticas, para obter o modelo simplificado, conforme Eq. 8 (MIRANDA, 2013) Neste método a energia de ativação, para diferentes graus de conversão (α), pode ser calculada pelo gráfico $\log \beta$ versus $\frac{1}{T}$:

$$\log \beta = \log \left(\frac{AEa}{Rg(\alpha)} \right) - 2,315 - 0,4567 \frac{Ea}{RT} \quad (8)$$

Para $g(\alpha)$, dado por:

$$g(\alpha) = \frac{A}{B} \int_0^T \exp \left(-\frac{Ea}{RT} \right) dT \quad (9)$$

- Método Isoconversional de Kissinger: De forma contrária aos outros métodos citados, o método de Kissinger assume somente o grau de conversão na temperatura máxima (T_p) de degradação, ou seja, este método abrange a energia de ativação como um todo e não leva em consideração seu aumento gradativo de acordo com o aumento do processo degradativo (ROSA et al., 2019). A equação de Kissinger pode ser escrita matematicamente conforme observado na Eq. 10 e o gráfico de $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ versus $\frac{1}{T}$ fornece Ea a partir da inclinação da curva linear:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = \frac{-Ea}{RT_p} + \ln \left(\frac{AR}{Ea} \right) \quad (10)$$

Com o intuito de conhecer e estudar o processo de síntese até a degradação de um material híbrido, o presente estudo se aprofundou também neste tópico, realizando a ,priori, a avaliação do mecanismo de degradação térmica de membranas, da série A5, tipo acetato de celulose - compostos a base de sílica/ funcionalizadas com compostos a base de nitrogênio, em condições não isotérmicas, sintetizadas sob as mesmas condições proposta por este trabalho, na qual as energias de ativação são determinadas através dos métodos propostos por Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Friedman e Kissinger.

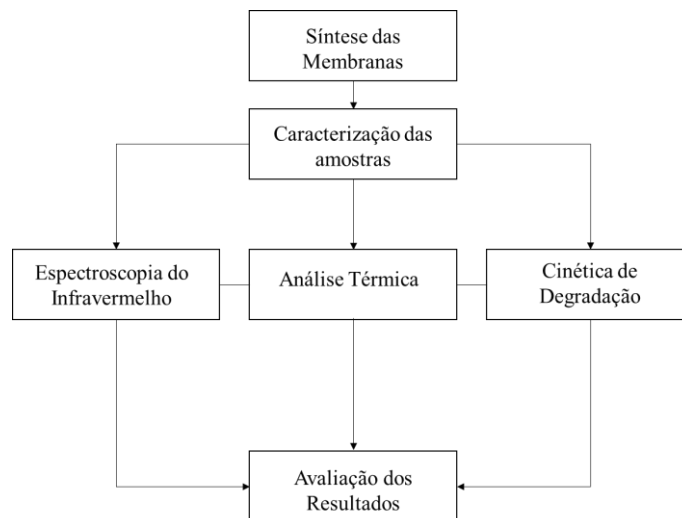
Estes resultados serviram como base para o artigo intitulado Avaliação da Cinética de Degradação Térmica de Membranas de Acetato de Celulose Híbridas com o Emprego de Métodos Isoconversionais, publicado em Anais do XXIV ENMC – Encontro Nacional de Modelagem Computacional e XII ECTM – 2021 e aguarda publicação na Vetor- Revista de

Ciências Exatas e Engenharias, da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Os mesmos serão expostos na seção de resultados deste trabalho como base de referência para caracterização por análise térmica das membranas da série B5 do tipo acetato de celulose - compostos a base de sílica/ compostos a base de titânio/ funcionalizadas com compostos a base de nitrogênio, sintetizadas neste estudo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 15 mostra um diagrama de blocos apresentando as etapas experimentais envolvidas no trabalho. A partir deste tópico, são reportados materiais, síntese dos compostos, técnicas de caracterização a serem aplicadas e resultados obtidos com este estudo.

Figura 15- Diagrama de blocos com as etapas experimentais desenvolvidas.



Fonte: A autora, 2022.

2.1 Materiais e Síntese das Membranas

Conforme apresentado na Tabela 3, o acetato de celulose, $(C_6H_7O_2(OH)_3)$, usado é da Sigma-Aldrich. Como solventes foram utilizados a acetona, (C_3H_6O) , e a formamida, (CH_3NO) . E os precursores inorgânicos, foram: ortossilicato de tetaetila (TEOS), $(Si(OC_2H_5)_4)$, 3-aminopropil-trietoxissilano (APTES), $(C_9H_{23}NO_3Si)$, e isopropóxido de titânio, $(C_{12}H_{28}O_4Ti)$. Por fim, foi adicionado gotas de ácido nítrico (HNO_3) , como catalisador.

Tabela 3- Reagentes utilizados para síntese das membranas híbridas.

Reagente	Fórmula	Fabricante	Outras informações
Acetato de celulose	$C_6H_7O_2(OH)_3$	Sigma-Aldrich	Aparência de pó e Peso molecular médio (Mn) de 30000 Da
Acetona (PA)	C_3H_6O	Synth	Líquido incolor, volátil, inflamável
Formamida	CH_3NO	Êxodo Científica	Líquido, transparente, com odor amoniacal, pureza sendo $\geq 99,5\%$.
Ortossilicato de tetraetila (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$	Sigma-Aldrich	Líquido incolor que se degrada na água
3-aminopropil-trietoxissilano (APTES)	$C_9H_{23}NO_3Si$	Sigma-Aldrich	Composto nitrogenado, líquido claro, incolor e de caráter hidrofóbico.
Isopropóxido de titânio (TiPOT)	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	Sigma-Aldrich	Estado líquido, odor alcoólico e grau de pureza de 97%
Ácido nítrico	HNO_3	Synth	Catalisador ácido
Água destilada	H_2O	Laboratório Lemec – IPRJ	-

Fonte: A autora, 2022.

Foram preparadas membranas de dois tipos: membrana de acetato de celulose pura, como amostra de referência e membranas híbridas de acetato de celulose/ silício/ nitrogênio/ titânio, série B, como mostra a Tabela 4.

A denominação destas membranas da série B, são baseadas nos teores de composição das membranas. As amostras sintetizadas neste estudo possuem percentual fixo de 95% (m/m) de acetato de celulose, com 5% (m/m) para modificação com TEOS, APTES e TiPOT.

Tendo como base estudos recentes a respeito do uso do TiPOT, Peixoto et al. (2020), foi decido que dos 5% (m/m) passíveis de modificação, 1,5% (m/m) seria fixado como teor de TiPOT, equivalente a 30% do total. Esta quantidade foi estabelecida a partir de dados da

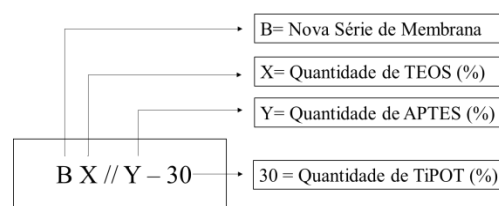
literatura, conforme relatado por Peixoto et al. (2020). Os autores produziram membranas que possuíam esta matéria-prima na sua composição.

De acordo com o estudo realizado por Peixoto e seus colaboradores, a adição de titânio por meio do TiPOT, resulta na presença de espaços vazios e maiores na superfície da camada densa. Esse parâmetro observado, facilita o fluxo de moléculas de água, refletindo diretamente na permeabilidade da membrana. Desta forma, a o teor de referência que será utilizada nesta síntese, 1,5%, contribuiu no aumento do parâmetro da permeabilidade das membranas modificadas, no estudo realizado anteriormente. Os resultados encontrados pelos autores mostram casos de aumento e também da diminuição da permeabilidade hidráulica, deixando evidente a influência do teor de TiPOT e dos outros constituintes.

Para os 3,5% (m/m) restantes, irá variar a concentração dos reagentes TEOS e APTES, observando assim como que estas variações interferem nas propriedades finais das membranas híbridas. A intenção de sintetizar as membranas com três agrupamentos é avaliar a funcionalidade dos três na mesma estrutura, diferentemente dos trabalhos anteriormente realizados.

Com isso, a nomenclatura das amostras B100//0-30, por exemplo, significa a nova série de membranas, B, com a adição de mais um precursor para modificação. O primeiro valor é referente à quantidade de TEOS na composição, seguido do valor do APTES e, por último, o valor “30” presente em todas as composições é referente a 30% ou 1,5 %(m/m) de TiPOT. Para melhor visualização, a nomenclatura é conforme mostra a Figura 16:

Figura 16- Estrutura da nomenclatura das amostras.



Fonte: A autora, 2022.

Tabela 4- Composição das membranas de acetato de celulose híbridas.

Composição	AC-PURO	B0//100-30	B25//75-30	B50//50-30	B75//25-30	B100//0-30
Acetato de celulose	17	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4
Formamida	30	29	29	29	29	29
Acetona	53	51,1	51,1	51,1	51,1	51,1

TEOS	0	0	0,5249	1,04995	1,5749	2,0999
TiPOT	0	0,9563	0,9563	0,9563	0,9563	0,9563
APTES	0	2,0999	1,5759	1,04995	0,5249	0
HNO ₃	0	9 gotas	9 gotas	9 gotas	9 gotas	9 gotas
Água destilada	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<i>Formulação de 100g de solução</i>	100	100,0562	100,0561	100,0562	100,0561	100,0562

Fonte: A autora, 2022.

Conforme citado, esta metodologia fez uso de dois diferentes tipos de solventes, acetona (mais volátil) e formamida (menos volátil). O uso de dois solventes, tem como intenção evitar a separação inicial das fases durante o processo sol-gel e de controlar a concentração da água e do silicato que influenciam a cinética das reações.

Desta forma, a partir do momento em que as ligações de hidrogênio entre solventes e silanóis passam a ser formadas, os solventes podem retardar as reações de condensação catalisadas por base ou acelerar as reações catalisadas por ácido (NASCIMENTO, 2002). Um ponto relevante em relação ao uso da acetona como solvente, é o fato dela ser miscível em água e na maioria dos solventes orgânicos. Essa propriedade é interessante, pois ao se fazer uso do precursor para o processo sol-gel baseado nos alcóxidos de silício, que também possui a capacidade de ser imiscível em água, a acetona passa a ter também a função de agente homogeneizante (DONATTI, 2003).

De acordo com as Tabela 3 e 4, esta dissertação faz uso de três diferentes precursores na síntese das membranas, sendo eles o TEOS, APTES e o TiPOT, em que os mesmos são responsáveis, respectivamente:

-TEOS: pelas reações que descrevem o processo sol-gel, tais como, as reações de hidrólise e de condensação. A sílica proporciona ao material final estabilidade térmica, química e mecânica, devido a formação de ligações silanóis e grupos siloxanos (ZAROOUR; ABU-REZIQ, 2020).

-APTES: atuar no direcionamento e controle de reações orgânicas, na introdução de propriedades de superfície, tais como, a seletividade química e no ajuste do desempenho mecânico, como a permeabilidade hidráulica. Outra função é como agente de acoplamento

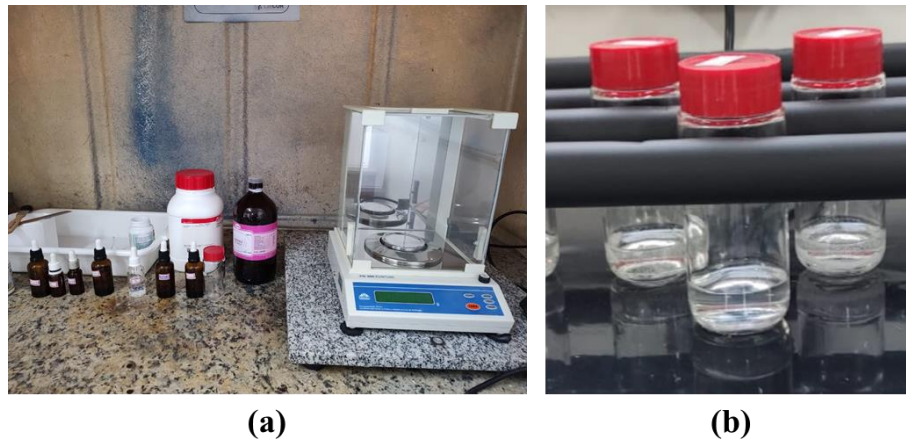
entre interfaces orgânico-inorgânicas dos materiais híbridos, promovendo ligações covalentes de filmes orgânicos a óxidos metálicos, como silício e titânio (ANDRADE et al., 2021).

-TiPOT: atuar como precursor durante a reação, permitindo que sejam formadas ligações adicionais na rede orgânica - inorgânica (HANZL, 2009) e possui potencial papel antibactericida/ antimicrobiana, devido à capacidade de formar espécies reativas de oxigênio, por meio de reações de oxirredução, (PEIXOTO et al., 2020). Essa última característica, se deve a formação de dióxido de titânio (TiO_2) durante as reações de hidrólise e condensação (SIEVERS, 2020).

A função do catalisador na síntese está diretamente relacionada à velocidade em que as reações envolvidas no processo acontecem, e, por consequente, interferem na estrutura do produto final. Neste contexto, as soluções poliméricas são submetidas a um meio reacional ácido, através da utilização do ácido nítrico (HNO_3), como catalisador. Como resultante, a estrutura morfológica conta com uma ramificação mais extensa com rede tridimensional mais aberta e menos densa, que ocorre devido ao fato da reação de hidrólise ocorrer de forma mais rápida que a reação de condensação na transição sol-gel (ANDRADE et al., 2021). Por fim, é utilizada a água (H_2O), para o banho de gelificação.

As soluções poliméricas híbridas de acetato de celulose são produzidas, buscando a eficácia das primeiras membranas de acetato de celulose desenvolvidas por Loeb e Sourirajan em 1960, porém, aprimorando as suas propriedades por meio da inserção de aditivos, via acoplamento de técnicas de sucesso reportadas na literatura, o processo sol-gel e a inversão de fases. Vale ressaltar que todas as etapas da síntese, menos a etapa de agitação, foram realizadas com manuseio dos componentes dentro da capela de exaustão, conforme visto na Figura 17(a).

Figura 17- Disposição dos componentes e do equipamento necessário para a síntese dentro da capela de exaustão.



Fonte: A autora, 2022.

As reações de hidrólise e condensação, características do processo sol-gel, catalisadas em meio ácido na presença dos precursores foi promovida *in situ* pela adição de TEOS, TiPOT, APTES, água destilada e ácido nítrico ao polímero AC em conjunto com a mistura de solventes (formamida e acetona) em um recipiente de vidro, Figura 17(b).

A formulação das amostras contendo a exata quantidade de reagente utilizadas no preparo dos sistemas está descrita na Tabela 4, em que as mesmas foram pesadas em balança digital, dentro da capela, de fabricante Gehaka- modelo AG 200 é mostrada na Figura 17(a).

É importante ressaltar que a mistura dos compostos segue uma ordem de adição para produção da solução polimérica, sendo ela: polímero base, solventes, precursor à base de sílica (TEOS), precursor funcionalizado (APTES), precursor à base de titânio (TiPOT), água destilada e por fim ácido nítrico, conforme mencionado no estudo realizado por Andrade et al, (2021). Outro ponto de destaque é que o TEOS deve ser sempre adicionado, gota a gota, no início da homogeneização da solução, enquanto o TiPOT deve ser adicionado, gota a gota, 8h depois do início da agitação, conforme observado por Peixoto et al. (2020).

Ao adicionar o TiPOT na solução, já em processo de agitação, é necessário que o mesmo seja pré-solubilizado em uma solução de ácido nítrico, formamida e acetona, para que a mistura na solução aconteça de forma eficiente. De acordo com Peixoto et al. (2020), que aplicaram o TiPOT nas suas membranas, esse procedimento diferente ao se utilizar o TiPOT na síntese se deve à sua taxa de hidrólise ser mais rápida, do que comparada aos outros precursores.

Essa mistura de solventes, precursores e ácido forma uma solução instável termodinamicamente sendo assim, a solução gelatinosa e homogênea esperada ao final do processo não se forma espontaneamente, sendo necessário fornecer energia para formá-la, sendo esse processo feito por meio de agitação da solução.

A completa homogeneização da mistura deve ser realizada de forma eficiente, já que esta etapa interfere diretamente na estrutura final da membrana. Neste trabalho foi utilizado um agitador mecânico fabricado pela Gehaka, modelo AQ-370, Figura 18, durante 24 horas.

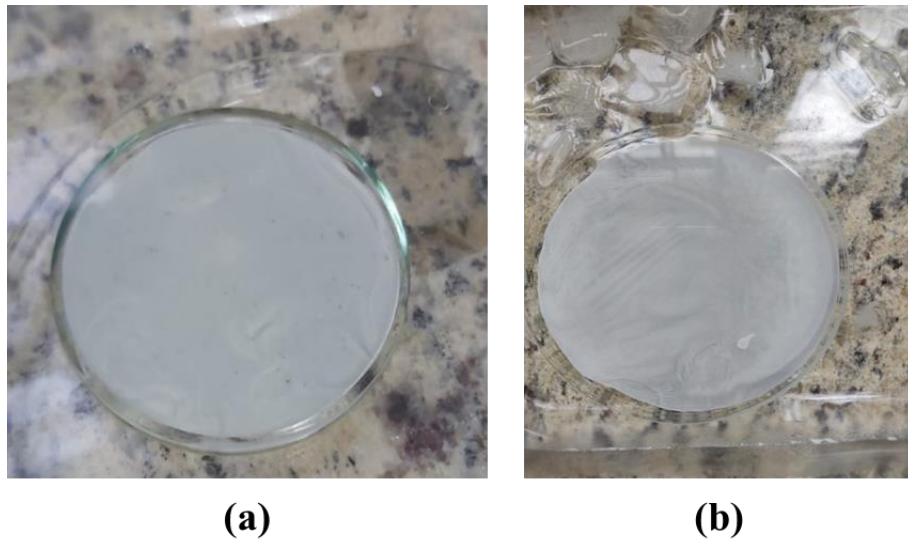
Figura 18- Agitador utilizado no processo de homogeneização da solução polimérica.



Fonte: A autora, 2022.

Após 24h de agitação, as soluções obtidas já com aspecto gelatinoso e homogêneo, foram levadas de volta para uma capela com exaustão e introduzidas em uma placa de petri, conforme mostra a Figura 19(a). É importante ressaltar que, neste caso, não houve o auxílio de uma faca de espalhamento conforme descrito na maioria dos processos de síntese de híbridos por processo sol-gel e inversão de fases. Essa adaptação ao método proposto não interferiu no resultado da síntese.

Figura 19- Placa de petri com a solução derramada.



Fonte: A autora, 2022.

Depois de derramada a solução na placa de petri, a mesma é imersa em um banho de gelificação em água destilada gelada, Figura 19(b), para que a solução agora um líquido de maior viscosidade tome o aspecto de gel (sólido). É nesta etapa que ocorre a evaporação do solvente, durante cerca de 30s, ocorrendo a separação das duas fases: rica em polímero e pobre em polímero (poros).

Após esse procedimento, as membranas produzidas foram armazenadas em água destilada e mantidas em local refrigerado e longe da luz do sol, até serem submetidas ao rápido processo de secagem.

2.2 Processo de Secagem

O presente trabalho, utilizou da técnica mais comum de síntese para a obtenção de membranas híbridas, o processo sol-gel e a inversão de fases. Inúmeras são as vantagens do processo sol-gel para obter híbridos, porém, o processo possui algumas desvantagens, dentre elas, o encolhimento não uniforme durante a secagem, longos tempos de reação e difícil reprodutibilidade em alguns casos (FERREIRA, 2014).

Com relação a etapa de secagem, esta é obrigatória para que ocorra o melhor desempenho e preservação do tamanho e da distribuição dos poros das membranas. É nesta etapa, que acontece a contração do material, densificação e liberação do solvente aprisionado nos poros. A partir deste ponto, ocorre a possibilidade de geração de tensão e fragmentação, com consequente, diminuição do tempo de vida útil e inutilização da membrana (MEIRELLES, 2007).

Alguns estudos, tais como Mendes (2016), Faria et al. (2020) e Peixoto et al. (2020), que desenvolveram membranas híbridas a partir do acetato de celulose, propuseram em seus estudos a utilização do processo de secagem de acordo com o método proposto por Lui et al. (1988). O método citado consiste na imersão das membranas em uma mistura de solventes, água destilada/ isopropanol/ n-hexano, em diferentes proporções com duração de 24h para cada fase de secagem.

Como adaptação ao modelo proposto por Lui et al. (1988), outro método de secagem é o descrito por Vos e Burris (1969), também aplicado em membranas, conforme citado por Andrade et al. (2021). Essa adaptação consiste na mesma metodologia de imersão, mas dessa vez, em apenas um único solvente. Disto isso, como forma de obter um processo mais rápido, nesse trabalho foi utilizado o método proposto por Vos e Burris (1969).

Para obtenção de melhores resultados, antes da etapa de caracterização, todas as amostras foram imersas em solução de glicerol 20% v/v, durante o tempo de 15 minutos, conforme procedimento relatado por Andrade e seus colaboradores, e posterior exposição a temperatura ambiente do laboratório

2.3 Caracterização das membranas híbridas

Posteriormente a realização do processo de secagem, as membranas de acetato de celulose híbridas vão ser submetidas a aplicação de técnicas analíticas de caracterização, que permitem a identificação dos constituintes através, da formação de ligações e grupos funcionais, possíveis eventos térmicos, e por fim, a determinação de propriedades importantes, como a estabilidade térmica.

2.3.1 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infravermelho das membranas híbridas, foram feitas em um instrumento com acessório de reflectância total atenuada (ATR), Pike Miracle Single Reflection ATR da Pike Technologies, em um espectrômetro PerkinElmer Frontier FTIR e acessório de amostragem, com resolução de 4 cm^{-1} e 256 varreduras.

2.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises das membranas híbridas foram realizadas em uma faixa de temperatura de 30°C a 600°C , nas taxas de aquecimento (β) de 5, 10 e $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo contínuo de 20 mL/min de nitrogênio e amostras pesadas com aproximadamente 6 mg. Esta técnica foi realizada no Laboratório de Biomateriais, IPRJ/UERJ, com o Analisador Térmico Simultâneo STA 6000, Perkin Elmer.

O equipamento utilizado, tem como componente principal uma termobalança. Este instrumento é responsável por permitir a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, seja sob aquecimento ou resfriamento.

Para realização da caracterização das membranas, foi utilizada atmosfera inerte de nitrogênio, devido ao fato de ser um gás que não reage com outras substâncias, formando uma atmosfera protetora para evitar reações laterais que levam a degradação e desequilíbrio químico da amostra, quando em contato com outros gases.

As curvas geradas por esta análise foram plotadas pelo *software* Scidavis versão 2.4.0 e fornecem informações sobre a estabilidade térmica, sobre estágios de degradação e comportamento térmico após modificação da composição por meio do estudo da cinética de degradação.

2.2.3 Cinética de Degradação

Este estudo envolveu a utilização de três métodos isoconversionais para o cálculo da energia de ativação. A aplicação destes métodos, são feitos a partir de dados obtidos pela análise termogravimétrica e posterior a plotagem dos termogramas.

De acordo com as Equações 7, 8 e 10, foram geradas as curvas de acordo com os ajustes referentes para cada método. A partir destas curvas produzidas, foram determinados os valores de Ea , utilizando as inclinações das retas, onde: $-inclinação = Ea/R$, para os métodos adotados de Friedman e Kissenger, e, $inclinação = -Ea * 0,4567/R$, para o método FWO.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a etapa de síntese e antes do banho de gelificação, foi possível observar que as soluções com maiores teores do precursor APTES, em sua composição, apresentaram coloração mais amarelada, do que as outras amostras. No entanto, ao final da etapa de síntese foi notório que o aspecto visual de todas amostras de membranas de acetato de celulose foram os mesmos, todas possuíam aspecto liso e brilhante na sua superfície, coloração branca e a parte inferior menos brilhosa, conforme é apresentado na Figura 20.

Figura 20- Aspecto visual das membranas sintetizadas.



Fonte: A autora, 2022.

Nas amostras sintetizadas foram realizados ensaios de caracterização estrutural, para provar a ligação química entre a sílica, o acetato de celulose, o TiPOT e APTES. Em seguida, foi realizada a caracterização térmica, com ensaios de análise térmica e avaliação da cinética de degradação.

Neste trabalho foram sintetizadas duas bateladas, totalizando 12 amostras ao final da síntese, conforme mostra a Figura 21, contabilizando 2 amostras para cada composição já apresentada na Tabela 4. O objetivo de reproduzir mais de uma batelada de amostras, é confirmar que a reprodutibilidade é possível e as amostras mantêm o mesmo comportamento. Todos os resultados são comparados com os resultados obtidos para as membranas de acetato de celulose pura, produzidas neste estudo e também referenciando estudos já realizados e encontrados na literatura.

Figura 21- Bateladas de membranas sintetizadas após a secagem, aguardando a etapa de caracterização.

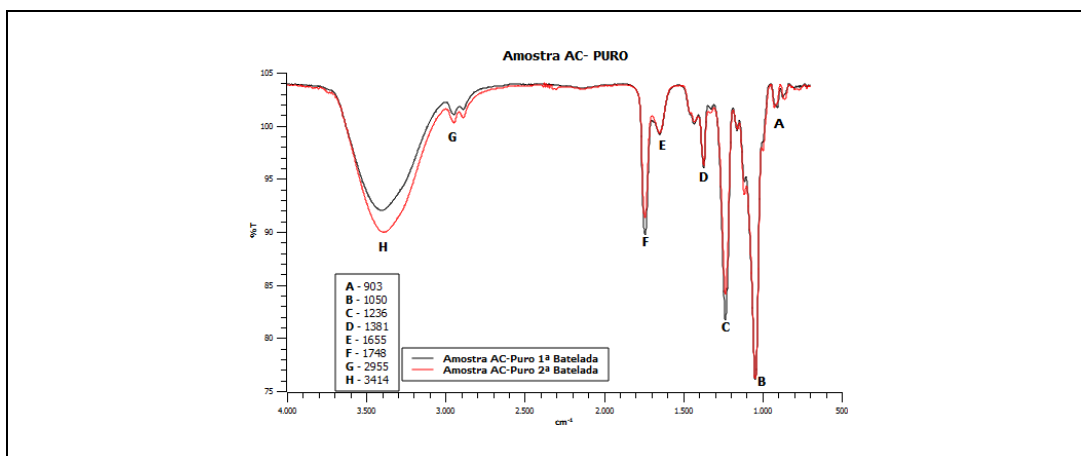


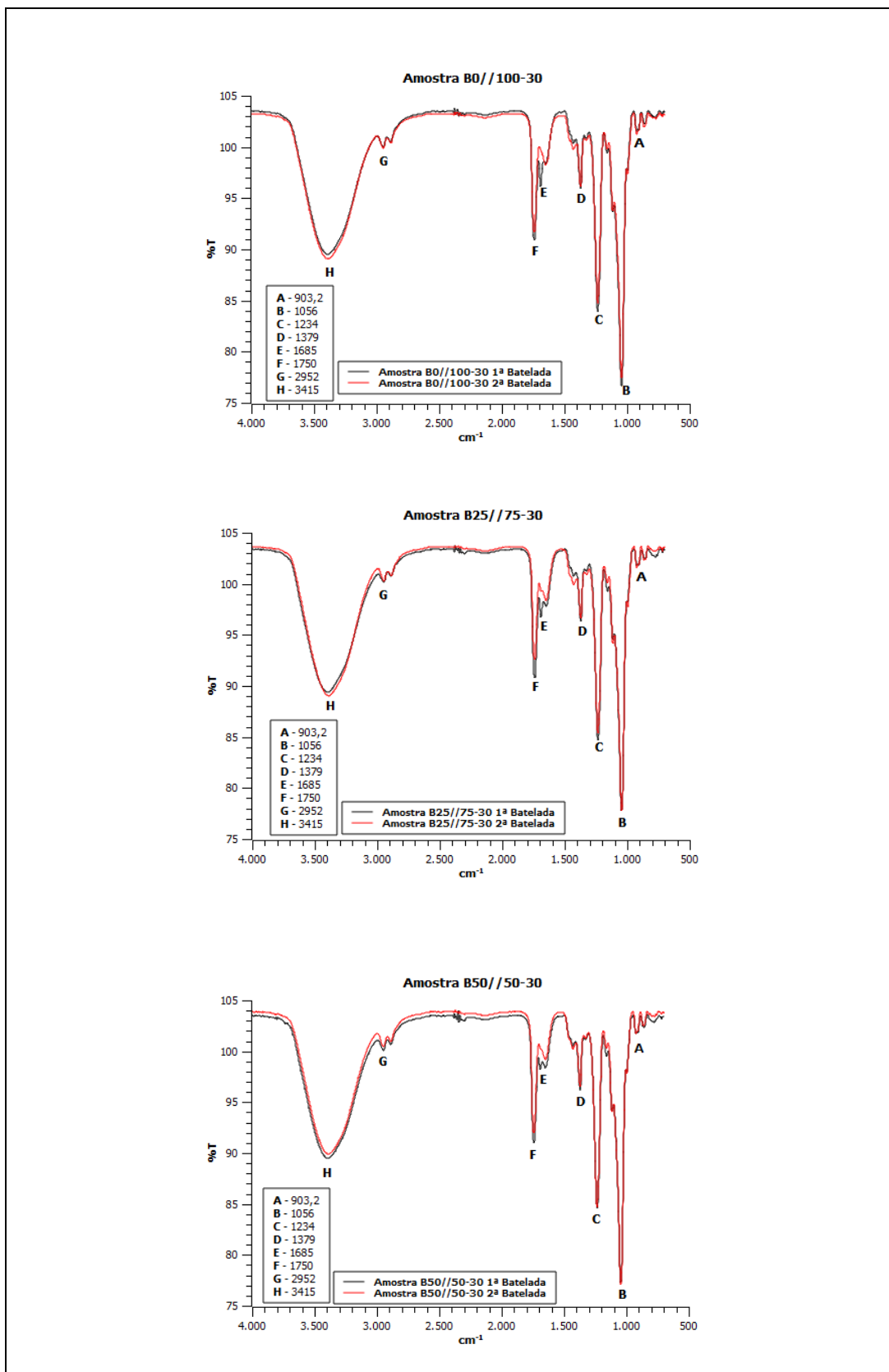
Fonte: A autora, 2022.

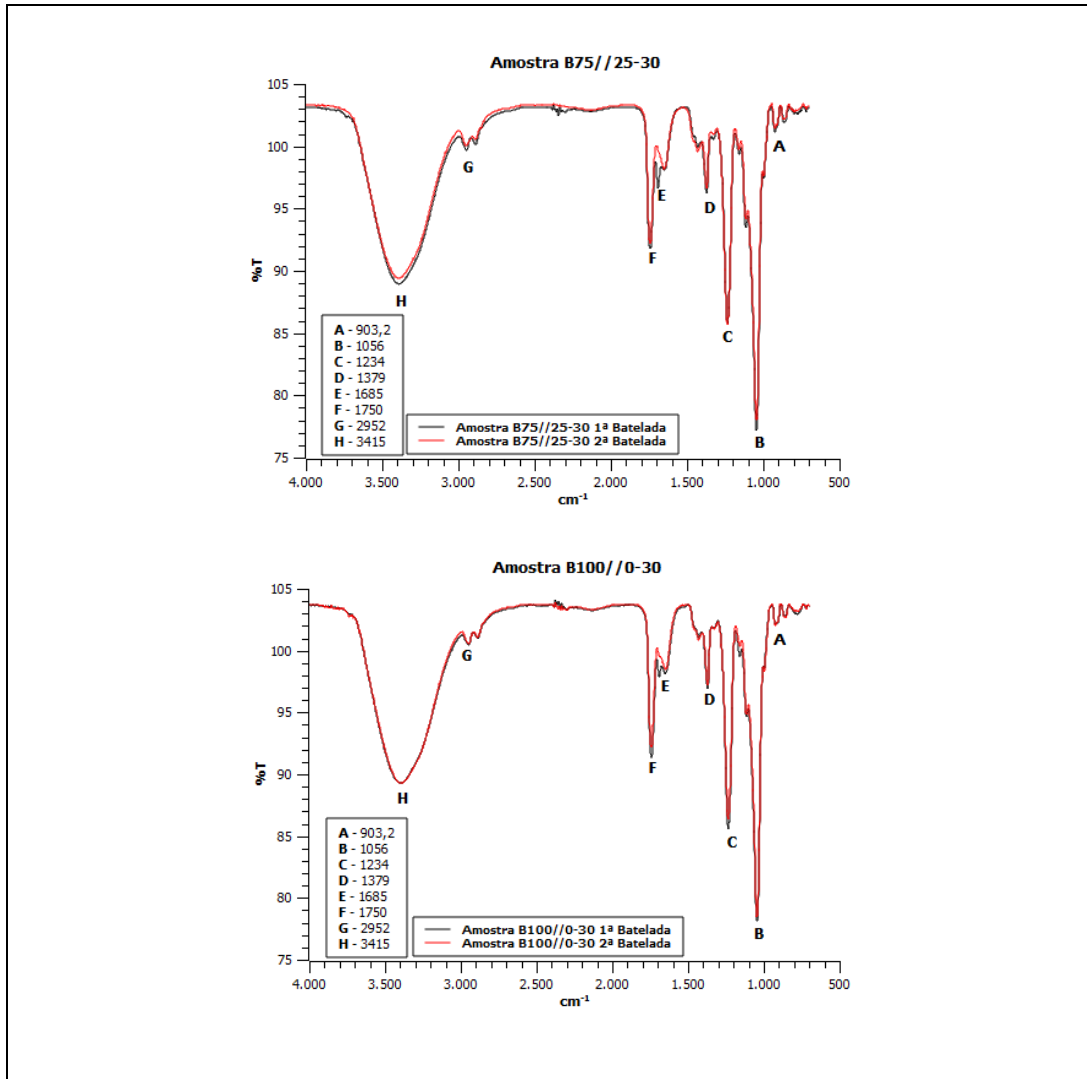
3.1 Espectroscopia do Infravermelho Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 22 mostra os espectros obtidos para todas as amostras sintetizadas neste estudo, com destaque para os principais pontos obtidos, onde os dados da ATR-FTIR foram analisados usando o *software* Scidavis e a Tabela 5 apresenta as principais atribuições presentes nos espectros de todas as amostras, com base nas referências.

Figura 22- Espectro do Infravermelho das amostras sintetizadas.







Fonte: A autora, 2022.
Software: Scidavis, v.2.4.0.

Tabela 5- Atribuições das principais bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para as membranas de acetato de celulose híbridas.

Posição das bandas	Atribuições
903 cm^{-1}	Presença de grupos metil-acetato
1000-1100 cm^{-1}	Característica da rede sílica (estiramento Si-O-Si)
1030-1260 cm^{-1}	Ligação C-O-C do AC
1039 e 1045 cm^{-1}	Estiramento do grupo Ti-O-C
1045 cm^{-1} ~ 1234 cm^{-1}	Grupos de Acetato
1065 ~ 1118 cm^{-1}	Ligações Si - O - C
1239 cm^{-1}	Alongamento C-N

1368 cm ⁻¹	Grupo CH
1433 ~ 1637 cm ⁻¹	CH ₂ e HOH
1741 cm ⁻¹	Carbonila
2400 cm ⁻¹	Ligação de CO ₂
2955 ~1375 cm ⁻¹	Vibrações de estiramento C-H
3000–3700 cm ⁻¹	Alongamento O – H, presença de ligações H, alongamento N-H e da estrutura do AC.

Esse estiramento do grupo Ti-O-C é responsável por causar deslocamentos de picos nos espectros das membranas híbridas em comparação com as membranas de AC-puro.

Fonte: A autora, 2022.

Conforme estudo realizado por Andrade et al. (2021), que avaliou a melhoria da permeabilidade hidráulica, propriedades mecânicas e funcionalidade química das membranas à base de acetato de celulose e as séries de membranas com TiPOT em sua estrutura sintetizadas por Peixoto e seus colaboradores, citadas anteriormente vão servir de referência para os resultados nas análises das membranas sintetizadas neste estudo.

De acordo com a Figura 22 e a Tabela 5, os espectros de FTIR são de amplo alcance (825 - 3750 cm⁻¹) corroborando os estudos feitos anteriormente. Segundo Andrade et al. (2021), e Peixoto et al. (2020), a presença de picos mais intensos para as amostras por volta de 1045 cm⁻¹ e 1234 cm⁻¹, são característicos de picos AC sendo atribuído a grupos de acetato (COC), presente em todas as composições.

A banda centrada em 1741 cm⁻¹ é atribuída ao modo de alongamento de carbonila (C = O), característica pronunciada dos materiais acetilados, ocorrendo aumento na intensidade na banda desse comprimento de onda de acordo com Mendes (2016). A vasta banda localizada em 3000 ~ 3700 cm⁻¹ deve ser atribuída ao modo de alongamento O – H, tendo neste caso contribuições de água (H – O – H), dos precursores de sílica / titânia hidrolisada ($\equiv\text{Si} - \text{OH} -$, $\equiv\text{Ti} - \text{OH} -$) e grupos da celulose não esterificados.

Os estudos realizados por Andrade et al. (2021) que sintetizaram membranas da série A5, do tipo CA-SiO₂-(CH₂)₃ NH₂ e para Peixoto et al. (2020), que sintetizaram membranas AC / SiO₂, para estes dois tipos diferentes de amostras, os resultados são similares no sentido

de que uma banda importante das membranas híbridas são observadas em 1065 e 1118 cm^{-1} , sendo ela Si – O – C.

Deste modo, a banda de absorção em entre 1000 e 1100 cm^{-1} , mais precisamente por volta de 1090 cm^{-1} , deve ser atribuída à vibração de estiramento Si–O– Si, conforme explicado por Pandey et al. (2021). Ainda de acordo com estes estudos, a intensidade mais baixa dos picos são observados por volta de 1433 e 1637 cm^{-1} são atribuídos aos agrupamentos CH_2 e HOH, respectivamente. O pequeno pico observado em torno de 903 cm^{-1} confirma a presença de grupos metil-acetato. Os resultados encontrados neste estudo corroboram também no sentido de que foi confirmada por bandas de absorção em 1239 e 3386 cm^{-1} que são característicos de dos alongamentos C-N e N-H.

As mesmas bandas intensas correspondentes ao AC que foram vistos para as membranas da série A5, Andrade et al. (2021), e a sintetizada neste estudo também está presente nas membranas da série B, porém com alguns deslocamentos dos picos, podendo essa modificação ser atribuída à incorporação do TiPOT.

De acordo com Peixoto et al. (2020) que estudou membranas híbridas, AC / TiO_2 , a adição do composto de titânio na síntese, faz com que ocorra possíveis deslocamentos do pico da carbonila (entre 1690 e 1800 cm^{-1} em AC-Puro) para números de onda mais altos. Portanto, pode-se notar que o fato do pico atribuído à carbonila estar aumentando, indica que estes não estão sendo removidos da molécula de AC quando o TiPOT é introduzido, só comprova que o mesmo está se ligando ao AC por substituição, o que deixa evidente a formação de ligação do tipo Ti-AC por substituição do grupo hidroxil (OH) em vez do grupo carbonil (C=O).

A membrana AC- puro, possui um pico centrado em 1043 cm^{-1} , conforme encontrado no espectro e nos estudos da literatura, em que o mesmo é obtido devido à presença de dois grupos: as vibrações simétricas do COC do grupo acetato e as vibrações do COC do grupo glicosídico. Desta forma, outra explicação cabível para o fenômeno do deslocamento de picos, é que esses grupos também vão estar presentes nas membranas híbridas. Com isso, a mudança para números de onda mais altos pode ser explicada pela contribuição da banda atribuída à vibração de estiramento do grupo Ti-O-C (TiOC), que absorve em maiores números de onda localizados entre 1039 e 1045 cm^{-1} . A presença de ligações Ti-O-C evidencia que as ligações covalentes entre os componentes inorgânicos (a base de titânio) e orgânicos (AC) das membranas híbridas ocorreu (PEIXOTO et. al, 2020).

Os resultados da espectroscopia por infravermelho corroboram ainda com os estudos de Mendes (2016), que avaliou a síntese de novas membranas assimétricas de matriz mista de

acetato de celulose e sílica. Neste estudo e no de Mendes (2016) foi observado, a presença da banda em 2400 cm^{-1} , que é atribuída à ligação de CO_2 presente no ar, e o pico em 1368 cm^{-1} atribuída ao grupo $-\text{CH}$. Outro ponto a se destacar, em concordância com o estudo de Mendes (2016), é que tanto nos resultados de suas análise quanto os resultados aqui expostos encontram-se duas bandas importantes na caracterização das membranas: a primeira entre $1030 - 1260\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ do acetato de celulose e a segunda entre os $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$, característica da rede de sílica. Ao analisar a banda centrada a 1225 cm^{-1} é possível observar que a área sob o pico diminui com o teor de sílica, o que seria de esperar uma vez que a concentração de acetato de celulose se reduz com o aumento do teor de sílica.

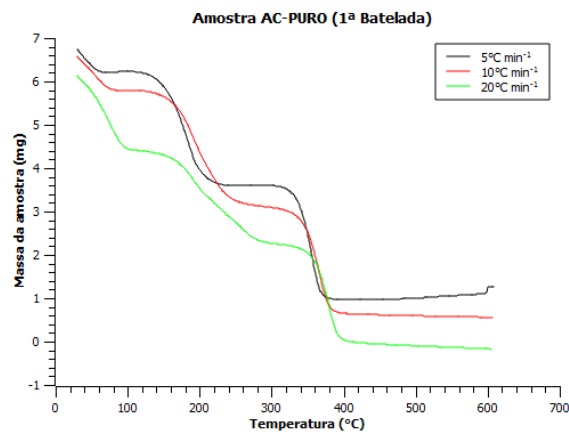
A partir disto, é possível concluir que a espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), reportou a presença de ligações, estiramentos e grupos funcionais característicos dos compostos constituintes das amostras de membrana de acetato de celulose híbridas, afirmando desta forma a que síntese ocorreu de forma eficiente.

3.2 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no Laboratório de Biomateriais, IPRJ/UERJ. Destacando para fins de discussão, as Figuras 23 e 24 mostram o comportamento térmico das membranas de acetato de celulose puro para as duas bateladas de amostras sintetizadas, enquanto as Figuras 25 e 26 mostram as curvas de perda de massa para as amostras da primeira batelada e da segunda batelada, respectivamente, da nova série de membranas sintetizadas, série B.

O estudo do comportamento térmico das amostras de membranas de acetato de celulose híbridas, ocorreu mediante análises termogravimétricas com taxas de aquecimento preestabelecida, em que optou-se por iniciar com uma taxa mais baixa de 5°C min^{-1} . A escolha por iniciar o estudo térmico utilizando baixas taxas de aquecimento, permitiu com que a homogeneização do calor na amostra seja mais eficiente, conseqüentemente a taxa de reação é mais lenta, fazendo com que os as curvas sejam mais definidas, deixando evidente que existe uma relação entre a taxa de aquecimento e o processo de degradação térmica dos materiais, resultando em diferentes temperaturas de início e de máxima taxa de degradação (SOUZA, 2006).

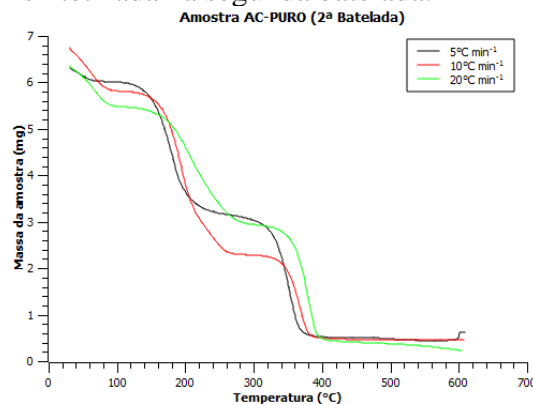
Figura 23- Termograma da perda de massa *versus* temperatura para a amostra de AC-PURO sintetizada na primeira batelada.



Legenda: Curvas produzidas pelo *software* Scidavis v.2.4.0.

Fonte: A autora, 2022.

Figura 24- Termograma da perda de massa *versus* temperatura para a amostra de AC-PURO sintetizada na segunda batelada.



Legenda: Curvas produzidas pelo *software* Scidavis v.2.4.0.

Fonte: A autora, 2022.

A avaliação dos termogramas para o acetato de celulose, iguala-se ao que literatura reporta sobre o comportamento das curvas TG deste tipo de material, demonstrando um processo de degradação complexo. Estes resultados estão de acordo com os estudos do comportamento térmico das amostras de membranas de acetato de celulose puro da série A5, realizados por Andrade et al. (2021) e Ferreira et al. (2021) e das membranas sintetizadas por Pandey et al. (2021), utilizadas como base de referência para os estudos de degradação térmica e cinética de degradação. A complexidade do processo de degradação térmica é comprovada devido à existência de três estágios com diferentes perdas na estrutura das amostras.

O primeiro estágio, inicia-se por volta de 30°C e termina por volta de 96,6°C para AC-PURO (1ª batelada) e 31°C a 90°C para o AC-PURO (2ª batelada). Neste evento, essas perdas são relacionadas à evaporação de água residual ou voláteis remanescentes do processo de síntese da amostra.

Conforme observado nas Figuras 23 e 24, o segundo estágio da degradação térmica acontece por volta de aproximadamente 135°C até 260°C para primeira batelada e 130°C a 270°C para segunda batelada, correspondendo à perda de grupos funcionais e quebra de ligações na estrutura do AC. Assim, este é a etapa térmica mais perceptível devido à decomposição dos grupos de amônia, grupos funcionais contendo oxigênio de acordo com Pandey et al. (2021). A tal explicação baseia-se no trabalho realizado por Souza (2006) no “Estudo da Estabilidade Térmica de Acetato Proprionato de Celulose com Polihidroxialcanoatos de Cadeia Curta”. O autor atribui para essa faixa de temperatura como a principal degradação da celulose com a ocorrência de intensa perda de massa da estrutura. Ainda em relação ao segundo estágio de degradação das amostras de acetato de celulose puro (AC-PURO) para primeira e segunda bateladas, é possível observar que neste estágio ocorre uma longa faixa de degradação, de mais de 100°C. Este fato deixa evidente que o processo de degradação térmica é lento e envolve uma série de reações elementares e complexas.

Em relação ao terceiro estágio de degradação, este se estende entre a faixa 323°C a 405°C para a amostra da primeira batelada e 329°C a 400°C para a segunda batelada. Tal comportamento atribui-se ao término da degradação das cadeias de acetato e fragmentos carbonizados da cadeia principal, ou seja, nesta etapa o material já se encontra degradado em sua totalidade conforme relatado por Ribeiro (2013), em seu estudo sobre membranas de acetato de celulose produzidas a partir da palha de milho. Estes resultados estão em concordância com os dados de degradação das membranas sintetizadas por Andrade et al. (2021), e estudadas para fins de cinética de degradação térmica por Ferreira et al. (2021).

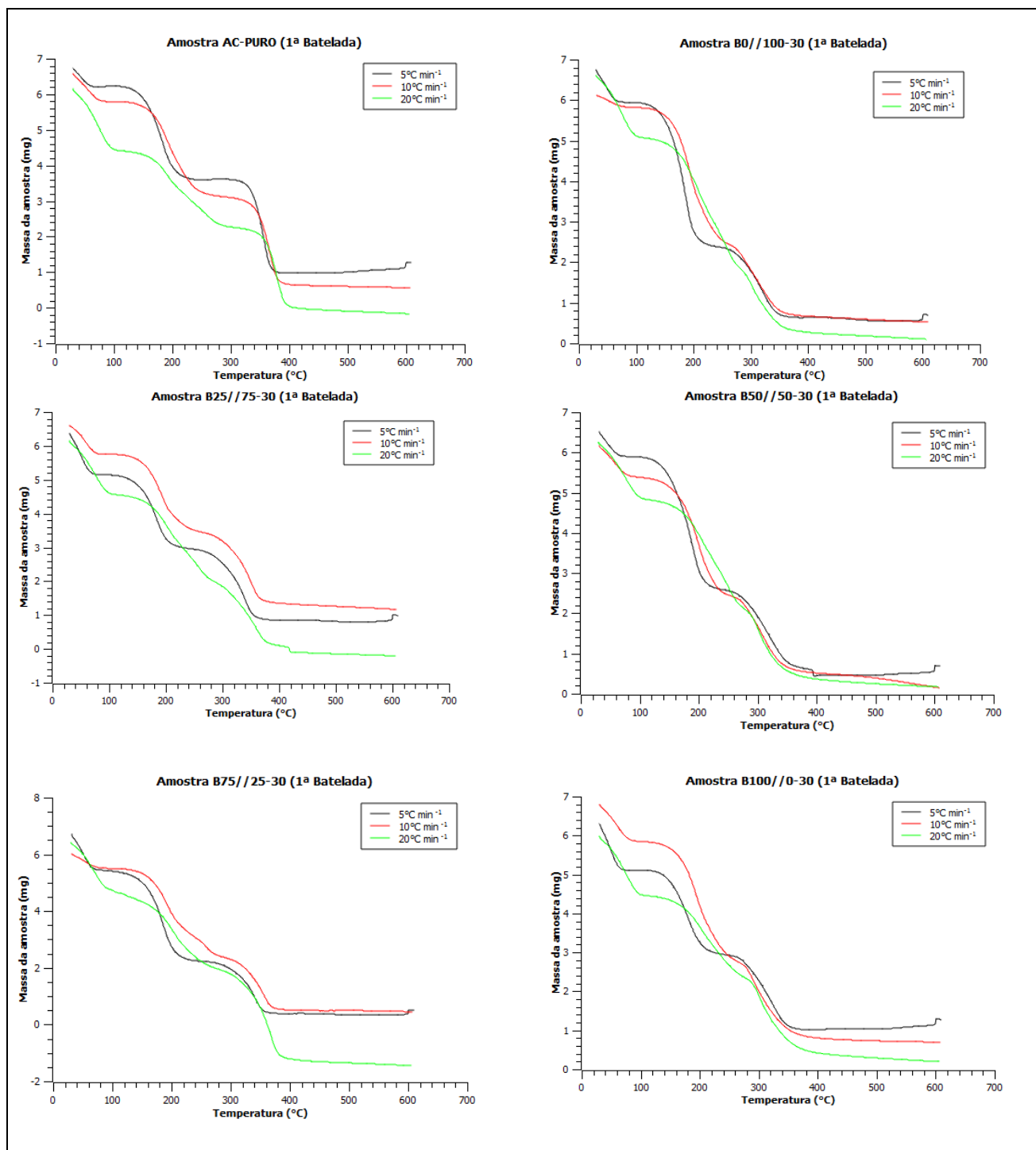
É possível notar nas Figuras 23 e 24 e nos termogramas de todas as amostras, Figuras 25 e 26, que o comportamento das curvas TG para a taxa de 20°C/min não possui comportamento simétrico se comparada as curvas TG para as taxas menores, 5 e 10°C/min. A explicação dada a este fato, é que altas taxas de aquecimento afeta a boa homogeneização do calor na amostra e faz com que a taxa de reação seja mais lenta. Como consequência desse evento, as curvas da perda de massa *versus* a temperatura não apresentam comportamento definido para esta taxa.

A ocorrência mencionada, também é explicada por Cavalheiro et al. (1995) em que os autores destacam a influência da taxa de aquecimento na degradação térmica dos materiais. Para os autores esse problema é atribuído ao analisador térmico, como um problema funcional, uma vez que a não homogeneização/ transferência do calor ocorre de forma eficiente em altas taxas aquecimento. Por fim, esse problema age como um agente modificador das temperaturas de início e de máxima taxa de degradação e no comportamento das curvas.

Ainda, em relação ao comportamento térmico das amostras da série B, que possuem a presença de isopropóxido de titânio (TiPOT) na sua composição, os eventos passam a não ter grandes definições nas curvas dos termogramas, mas ainda é possível identificar os três estágios de perda de massa encontrados nas amostras de AC-PURO. De acordo com Mariano (2019), a contribuição do TiPOT no comportamento térmico está presente no segundo e terceiro estágio de perda de massa dos termogramas, na faixa de 120 a 400°C, onde, segundo o autor, ocorre significativa perda de massa atribuída a este precursor. Observa-se ainda que não ocorre significativa perda de massa após 400 °C, para todas as amostras.

De acordo as Figuras 25 e 26, em que se encontram os termogramas de todas as amostras de membrana de acetato de celulose híbridas, série B, pode-se observar que a presença da variação na composição das amostras, mostra um comportamento térmico das curvas TG semelhante, com pequenas variações nas temperaturas de início e fim dos estágios de degradação. Assim, é evidente que somente a análise termogravimétrica não possibilita uma explicação clara de como a mudança da composição química altera as propriedades térmicas. Desta forma, mostra-se necessário a utilização de um estudo complementar, tal como a cinética de degradação como ferramenta para verificar como essas alterações na composição interferem nas mudanças estruturais e químicas das membranas de acetato de celulose.

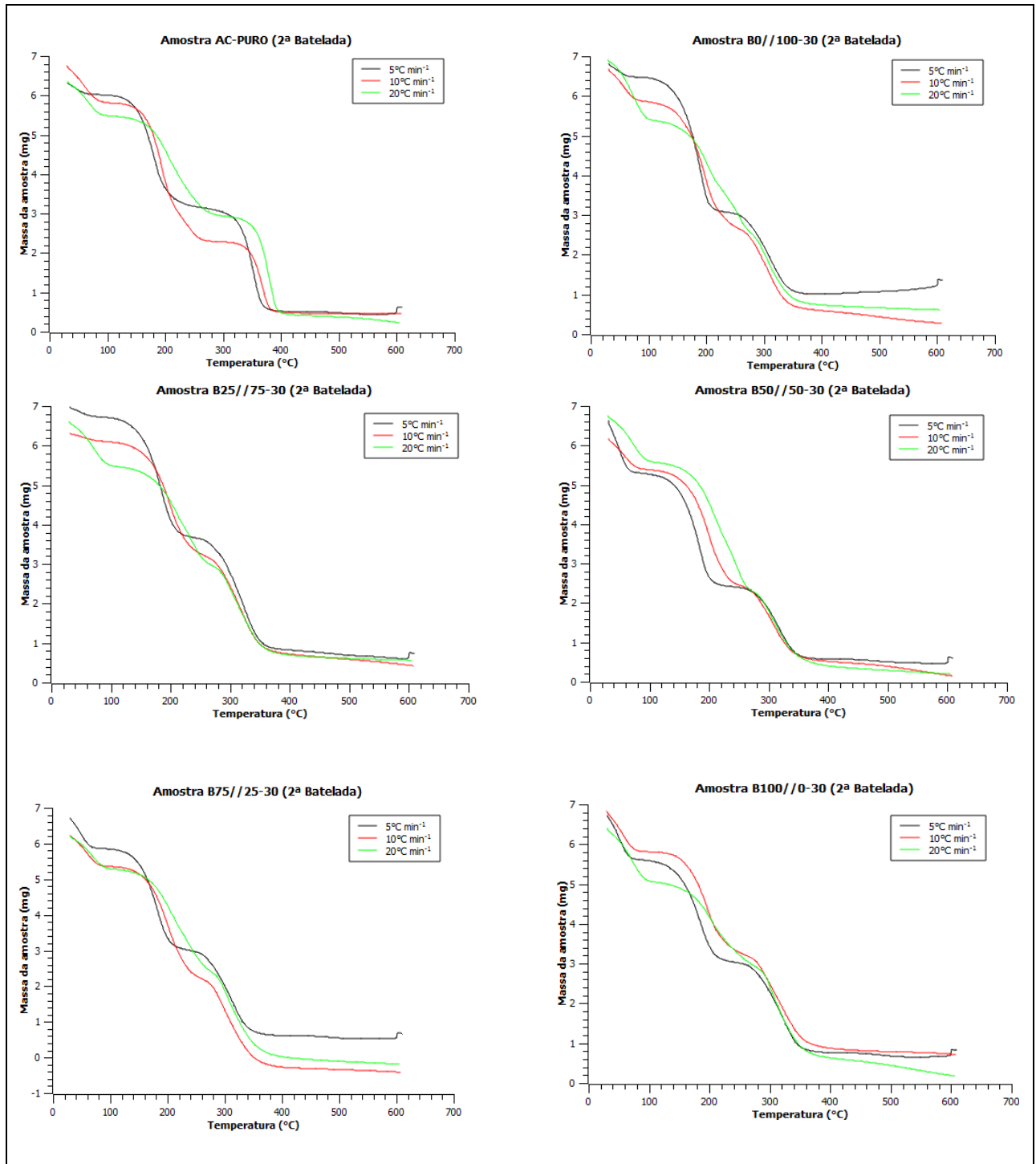
Figura 25- Termograma, perda de massa *versus* temperatura, das curvas TG em diferentes taxas de aquecimentos das amostras da primeira batelada.



Legenda: Curvas obtidas pelo software Scidavis v.2.4.0.

Fonte: A autora, 2022.

Figura 26- Termograma, perda de massa *versus* temperatura, das curvas TG em diferentes taxas de aquecimentos das amostras da segunda batelada.

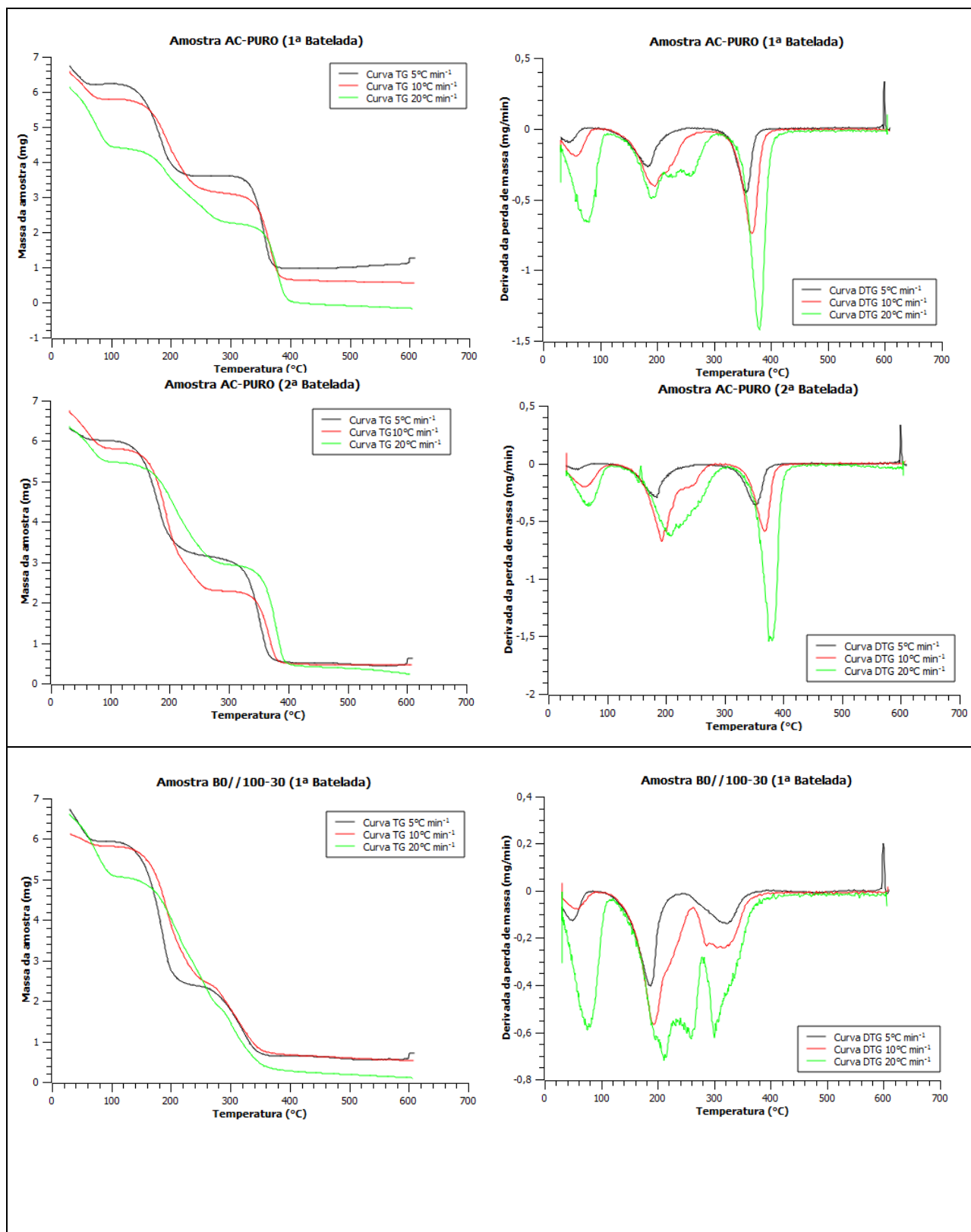


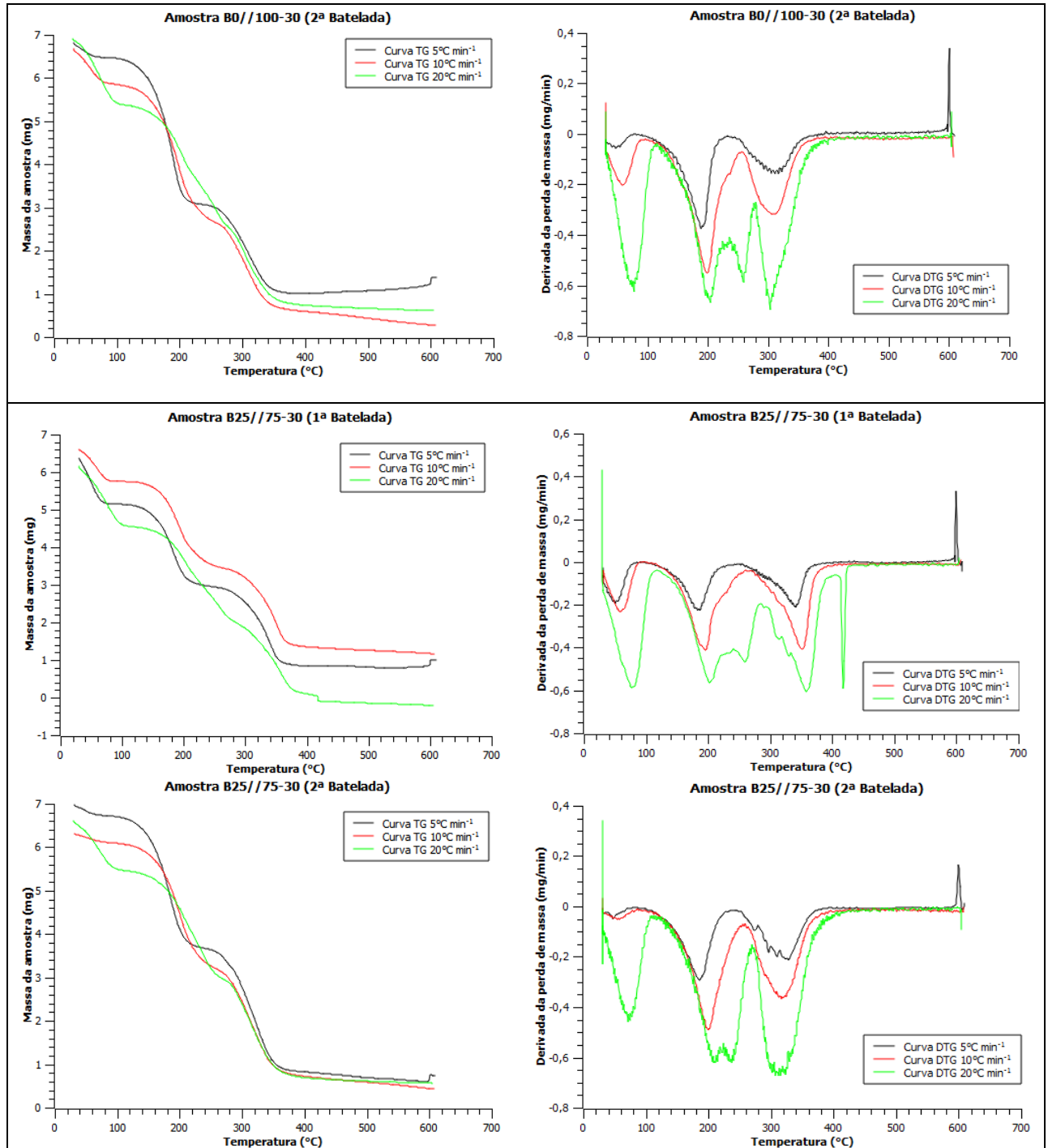
Legenda: Curvas produzidas pelo *software* Scidavis v.2.4.0.

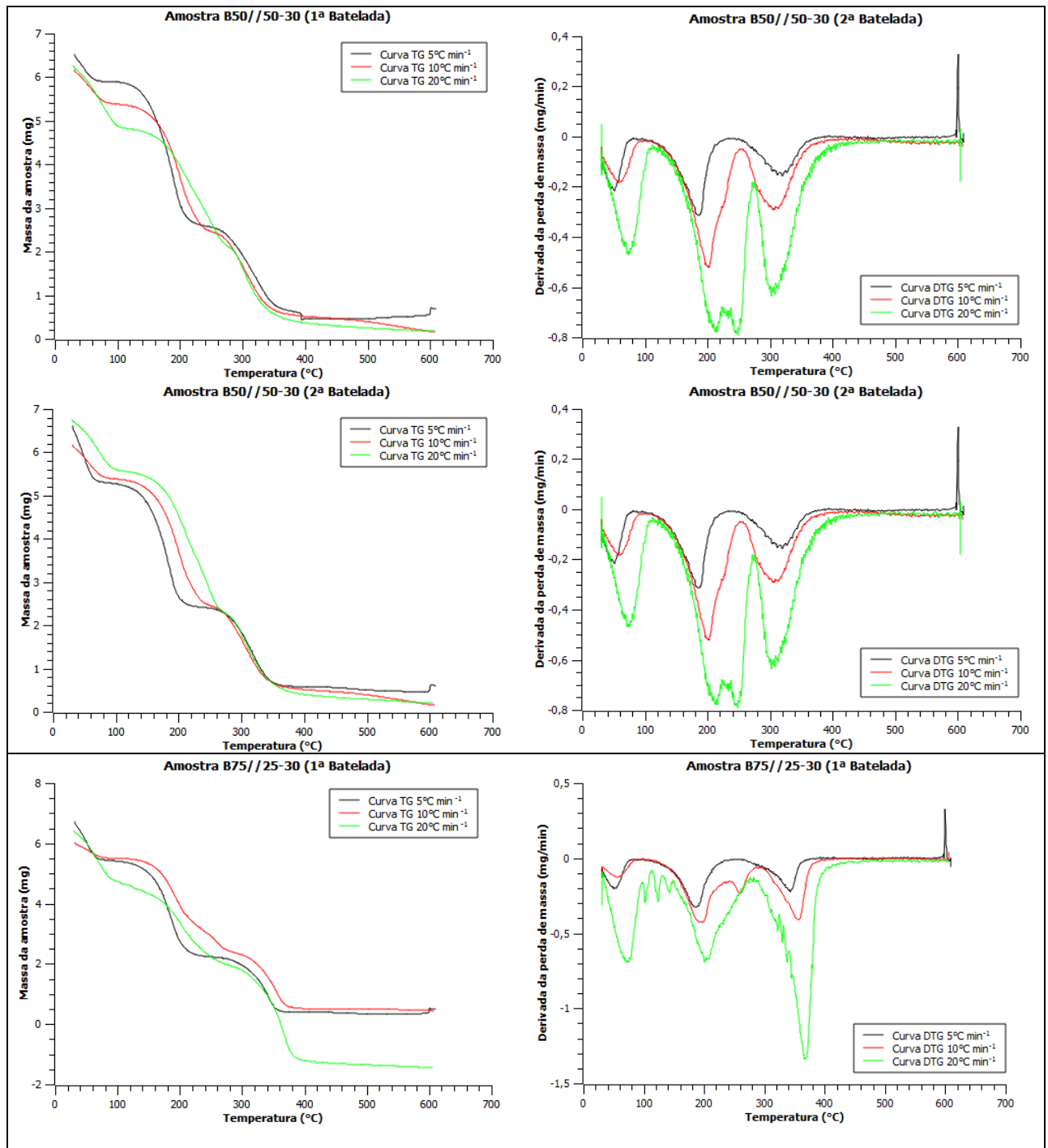
Fonte: A autora, 2022.

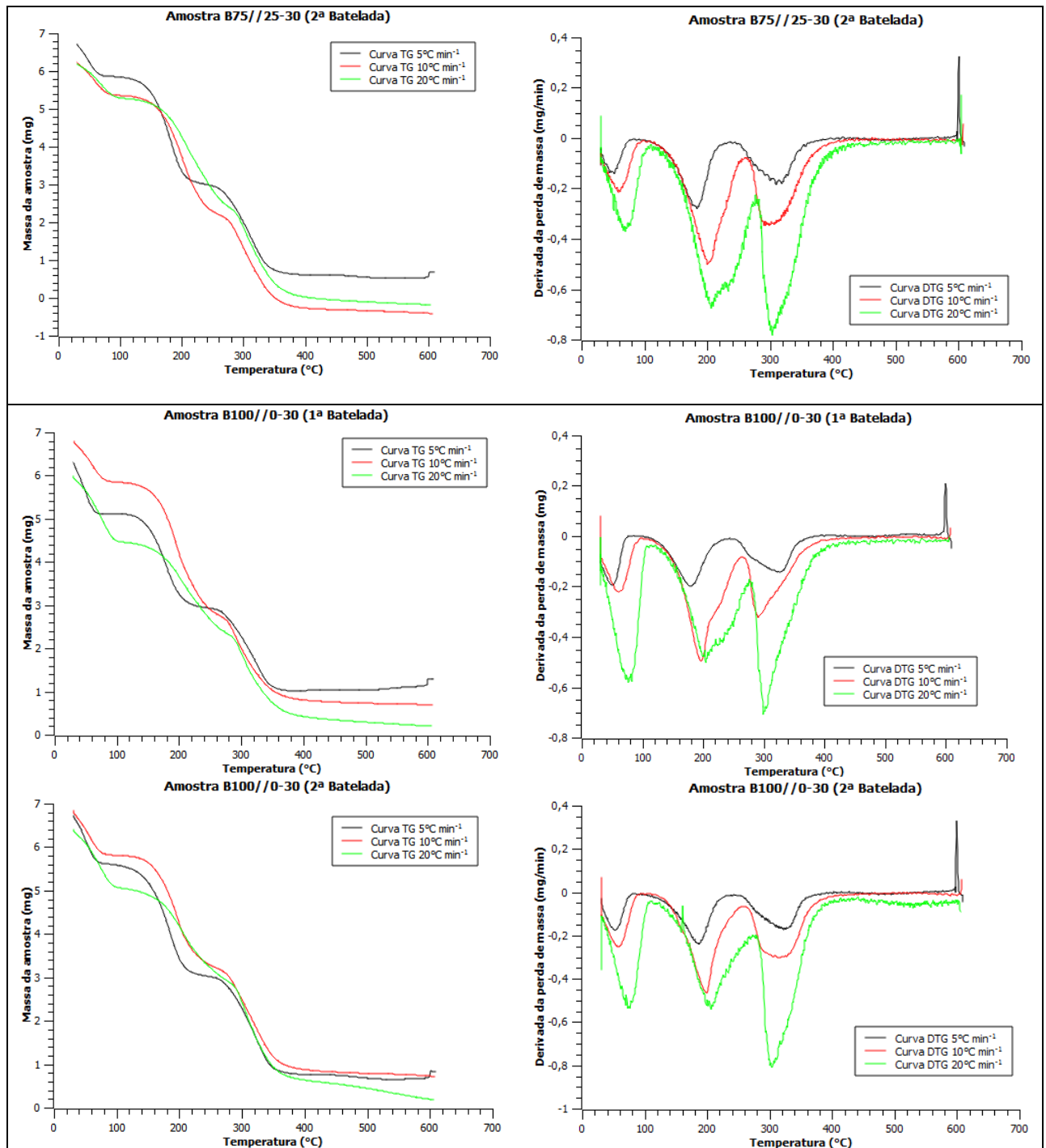
Com relação ao comportamento dos picos das DTG, a Figura 27 mostra curvas das amostras de membrana de acetato de celulose puro e de todas as amostras de membrana híbridas da primeira e segunda bateladas, em que é evidente o comportamento similar para todas as taxas nas duas bateladas de amostras para uma mesma composição. Pode-se observar picos largos e de alta simetria, indicando que o processo de degradação complexo e de vários estágios ocorre nas duas bateladas. Este comportamento era esperado, visto que o estudo é acerca da síntese e da reprodutibilidade das amostras, sugerindo, assim, uma maior confiabilidade do processo de síntese e também se iguala a resultados encontrados em estudos anteriores, conforme o trabalho de Souza (2006), Ferreira et. al. (2021), dentre outros.

Figura 27- Curva TG e DTG de forma comparativa para todas as amostras sintetizadas.









Legenda: Curvas produzidas pelo *software* Scidavis v.2.4.0.

Fonte: A autora, 2022.

A partir da técnica de análise termogravimétrica aplicada, foi possível observar que as diferentes composições de membranas sintetizadas neste trabalho, mostra a presença do comportamento térmico de degradação esperado e complexo, com a presença de vários eventos de perda. No entanto, somente o uso desta técnica, por meio das curvas TG e DTG,

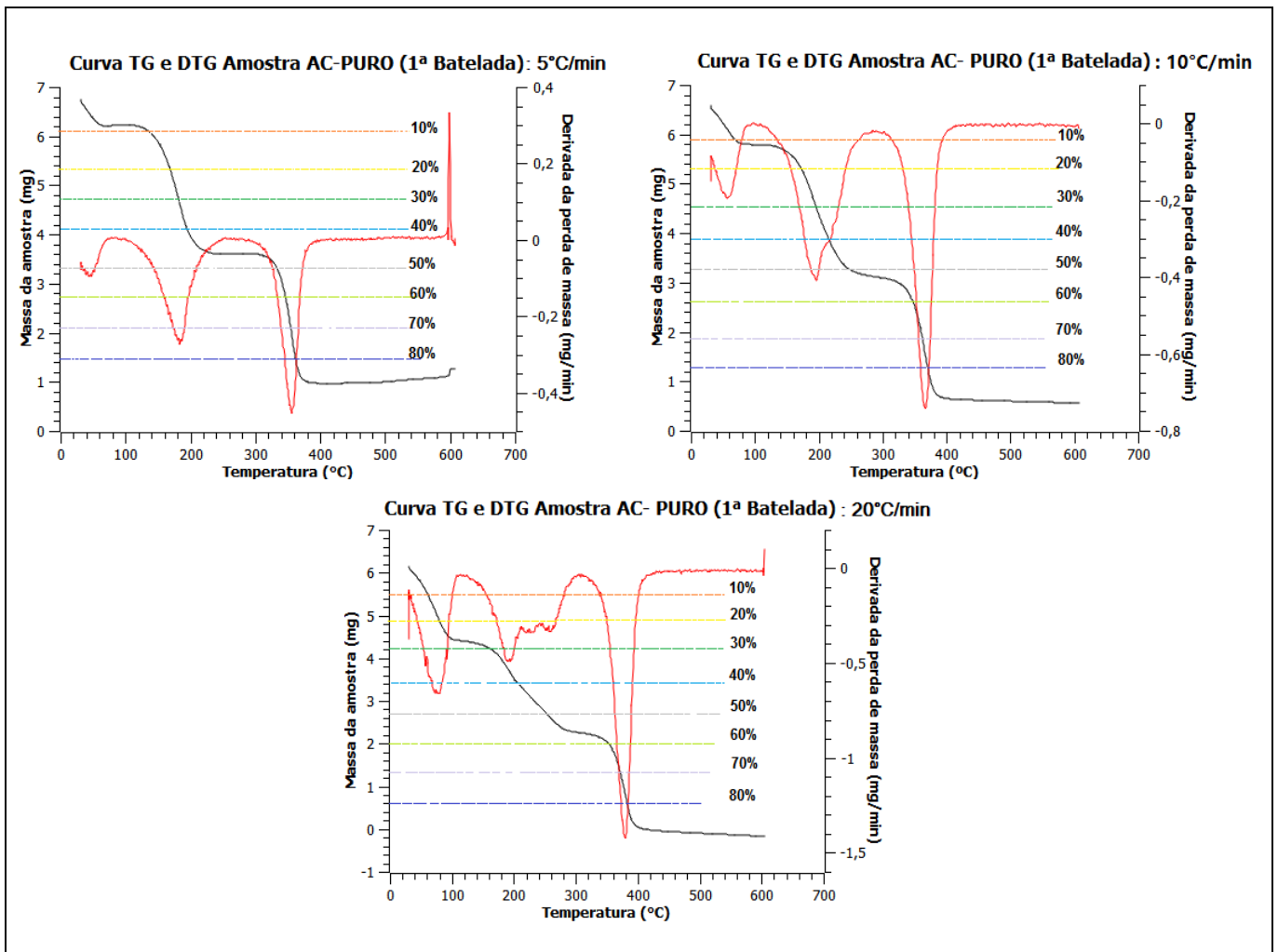
não possibilitou o entendimento de como as diferentes composições se comportam mediante o parâmetro de estabilidade térmica. Para ter respostas sobre esse parâmetro, destaca-se a necessidade de um estudo mais detalhado, como a cinética de degradação.

3.3 Cinética de Degradação

O estudo térmico feito apenas através do perfil de degradação das amostras de membranas, não é capaz de fornecer informações importantes a respeito da estabilidade térmica das misturas em relação à amostra de acetato de celulose puro. Com isso, faz-se necessário o uso de um estudo complementar, com a finalidade de avaliar uma possível melhora na estabilidade térmica de cada amostra. Deste modo, foi realizado em conjunto com a análise termogravimétrica o estudo cinético da degradação não-isotérmica das membranas híbridas e da amostra pura de acetato de celulose, utilizando os métodos isoconversionais de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger para que se tenha uma melhor descrição do processo de degradação térmica.

Dos termogramas obtidos pelos dados extraídos do analisador térmico e plotados pelo *software* Scidavis, foram obtidos os valores da derivada de perda de massa em relação à temperatura (da/dT) para todas as amostra em todas as taxas de aquecimento, de forma separada, para facilitar a compreensão e aplicação dos métodos propostos, conforme visto na Figura 28.

Figura 28- Curva TG e DTG amostra AC-PURO.



Legenda: Curvas produzidas pelo software Scidavis v.2.4.0.

— Curva TG; — Curva DTG.

Fonte: A autora, 2022.

Nos gráficos apresentados na Figura 28, representadas pelas linhas tracejadas, foram utilizadas as faixas de 10 a 80% de grau de conversão de massa, em intervalos de 10%. Estes dados foram utilizados na determinação do parâmetro cinético, energia de ativação, aplicando o método de Friedman, Flynn e Kissinger. No caso do método de Kissinger será utilizado apenas a temperatura de pico, dado pela curva DTG, e não será levada em consideração a degradação ponto a ponto ao longo do processo degradativo.

Os métodos permitem o cálculo da energia de ativação pela inclinação da curva para um dado valor de α . Assim sendo, a inclinação é dada por: $inclinação = (-Ea/R)$, para

Friedman e Kissenger e para o método de Fynn ocorre uma modificação devido à aproximação utilizada no método, sendo calculada a energia de ativação através da seguinte relação: $\text{inclinação} = -Ea * 0,4567/R$.

Para otimizar e evitar erros, os cálculos do parâmetro cinético foram feitos através do uso de uma planilha no Excel. A Tabela 6 mostra a média dos valores de Ea , para os métodos de Friedman e Fynn, e os valores da Ea obtidos para o método de Kissenger, nas duas bateladas sintetizadas. As tabelas para cada método de forma separada e com o acompanhamento do processo termo-degradativo, com os valores da energia de ativação para os respectivos graus de conversão podem ser vistos no apêndice A deste trabalho.

Tabela 6 - Energia de ativação de degradação das membranas de acetato de celulose híbridas.
Métodos

Amostras (1ª Batelada)	Média Ea - Friedman (KJ/mol)	Média Ea - FWO (KJ/mol)	Ea – Kissenger (KJ/mol)
AC-Puro	248,85	233,5	241,06
B0//100-30	330,82	310,31	320,46
B25//75-30	340,19	324,80	329,54
B50//50-30	441,04	412,54	330,36
B75//25-30	412,99	387,47	400,06
B100//0-30	482,13	452,73	467,04

Amostras (2ª Batelada)	Média Ea - Friedman (KJ/mol)	Média Ea - FWO (KJ/mol)	Ea – Kissenger (KJ/mol)
AC-Puro	232,05	219,05	224,8
B0//100-30	335,65	226,24	325,21
B25//75-30	346,81	304,73	336,02
B50//50-30	449,60	387,04	435,62
B75//25-30	426,51	363,53	413,24
B100//0-30	494,67	424,74	479,28

A amostra de membrana de AC-Puro apresenta a menor energia de ativação, como mostra a Tabela 6, com relação às outras amostras de membrana híbridas para todos os

métodos utilizados, em que a média em torno de 249 KJ/mol para a primeira batelada e 232 KJ/mol pelo método de Friedman, 232 KJ/mol para a primeira batelada e 219 KJ/mol para segunda batelada pelo método de Flynn e 241 KJ/mol para a primeira batelada e 225 KJ/mol para a segunda batelada pelo método de Kissenger. Estes valores se aproximam dos resultados encontrados anteriormente, que teve o valor da energia de ativação calculado em função dos mesmos métodos para membrana de AC-Puro, conforme relatado por Ferreira et al. (2021).

Ao avaliar os resultados encontrados por cada método de forma separada, pode-se notar no método de Friedman, método de maior confiabilidade, um aumento gradativo das energias de ativação, sendo possível notar que o comportamento é o mesmo para a análise da primeira e segunda batelada de amostras. Sendo assim, de acordo com Tabela 6, pode ser observado que a energia de ativação da membrana de AC-Puro apresenta a menor energia de ativação, com diferença significativa em relação às outras amostras de membrana híbridas, em que a média em torno de 249 KJ/mol para a primeira batelada e 232 KJ/mol, chegando a valores de 441 KJ/mol para a primeira batelada e 450 KJ/mol para a segunda batelada, com comparativo realizado na amostra B50//50-30 que possui na sua composição a quantidade dos três precursores de forma de equilibrada. É possível tomar a amostra AC-PURO como referência e comparar que este comportamento é mantido com qualquer outra amostra.

O mesmo comportamento de degradação é observado pelo método de Kissinger. a membrana de acetato de celulose puro (AC-Puro), tem menor energia de ativação, se comparada com as outras amostras com maior concentração de TEOS, APTES e TiPOT. Então, a incorporação de composto a base de silício, nitrogênio e titânio nas cadeias de acetato de celulose pode estar relacionada à maior resistência à degradação térmica observada. Por mais que os valores estejam relativamente próximos ao encontrados pelo método de Friedman, vale ressaltar que o método de Kissenger possui limitações e seus resultados são diretos, em que não é possível acompanhar o processo degradativo. Segundo este método, o valor da energia encontrado descreve toda a degradação da amostra, o que contradiz a literatura, uma vez que é afirmado que ocorre influência do grau de conversão na energia de ativação.

Com relação ao método de Flynn (FWO), este também apresentou um aumento da energia de ativação para as amostras híbridas, em relação à membrana de acetato de celulose puro (AC- Puro). Este método simples e de fácil aplicação, segue a mesma metodologia usada por Friedman, onde é mostrada a influência da variação da energia de ativação com o grau de conversão da perda de massa. De acordo com a Tabela 6, pode-se notar que os valores obtidos

de energia de ativação são menores para todas as amostras se comparadas com os valores encontrados por Friedman. Isto pode estar relacionado ao fato deste método utilizar aproximações matemáticas.

Desta forma, é possível notar que a adição de TEOS, APTES e TiPOT aumentou a energia de ativação de todas as membranas, dificultando assim sua degradação térmica e atribui, por consequência, maior estabilidade química. É notório que quando a amostra possui maior teor de TEOS em sua composição, maior é a sua estabilidade térmica se comparada às composições com maiores teores de APTES. No entanto, a amostra B75//25-30 apresenta valor de energia de ativação menor que a amostra B50//50-30 mesmo tendo maior teor de TEOS. Tal resultado pode ser considerado um erro experimental, visto que para as outras amostras o comportamento acima citado é mantido.

A confiabilidade atribuída aos resultados encontrados por Friedman, é devido ao fato de ser o método mais recomendado pelo ICTAC. Este método não utiliza aproximações matemáticas, considerando a perda de massa como uma função do grau de conversão e utilizando em seus cálculos a taxa de aquecimento real. Isto permite atribuir aos resultados menos erros, aproximando-os mais do valor real. Outro ponto de destaque em relação a estabilidade térmica das amostras, é que ao se comparar os resultados das energias de ativação das membranas da série B, sintetizadas neste estudo, com as membranas produzidas por Andrade et al. (2021) os valores aqui encontrados superam os encontrados anteriormente. Vale ressaltar que as membranas sintetizadas por Andrade e seus colaboradores, denominadas membranas da série A, são constituídas de acetato de celulose/ silício / nitrogênio com percentual fixo de 95% / 5% (m/m) para modificação com TEOS e/ou APTES, respectivamente.

Deste modo, a membrana A5-50 que possui o equivalente a 95% de acetato de celulose, 2,5% de TEOS e 2,5% de APTES, registrou valor de energia de ativação menor se comparada à membrana B50//50-30, que é constituída de 95% de acetato de celulose, 1,75% de TEOS, 1,75% de APTES e 1,5% de TiPOT. A intenção em comparar essas diferentes amostras é para mostrar que o concentração (m/m) dos reagentes, TEOS e APTES, em valores iguais nas duas amostras (em termos de quantidade dentro da amostra), afirma que a introdução do isopropóxido de titânio (TiPOT), $C_{12}H_{28}O_4Ti$, na composição afeta de forma positiva o parâmetro de propriedade térmica.

Conforme citado, o método de Friedman e Flynn, acompanha o processo de degradação, e a partir disto é possível calcular a energia de ativação de acordo com cada etapa

do processo. A Tabela 7, mostra como ocorre o processo de degradação. As outras tabelas para o método de Friedman e Flynn estão expostas no apêndice deste trabalho.

Tabela 7- Resultado da *Ea* para o método de Friedman, amostras da primeira batelada.

α (%)	AC-Puro		B0//100-30		B25//75-30	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
10	120,66	0,979	157,33	0,999	205,94	0,993
20	78,16	0,941	137,34	1,0	176,04	0,999
30	86,2	0,864	108,28	0,998	131,55	0,899
40	224,86	0,981	73,02	0,973	85,07	0,519
50	266,10	0,997	82,15	0,904	315,87	0,883
60	308,04	0,990	224,18	0,726	797,22	0,926
70	428,18	0,538	1249,92	0,979	646,55	0,999
80	478,88	0,451	614,34	0,989	636,27	0,602
Média	248,85		330,82		340,19	
α (%)	B50//50-30		B75//25-30		B100//0-30	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
10	131,12	0,946	123,75	0,986	167,64	0,998
20	128,35	0,999	170,72	0,950	147,75	0,961
30	94,87	0,967	124,01	0,873	110,72	0,851
40	68,47	0,992	63,78	0,892	156,98	0,674
50	110,09	0,987	58,47	0,785	599,81	0,826
60	528,82	0,966	1190,6	0,988	1565,5	0,844
70	794,13	0,931	891,40	0,996	431,12	0,997
80	1672,5	0,989	681,21	0,859	677,57	0,919
Média	441,04		412,99		482,13	

Fonte: A autora, 2022.

Como observado na Tabela 7, para a amostra de AC- Puro e em todas as outras amostras de membranas híbridas, para o método os que avaliam a degradação progressivamente como Flynn e Friedman, a energia de ativação aumenta à medida que a

reação avança. É possível observar que conforme atinge 40% do grau de conversão de perda de massa (α) durante a reação, tem-se diferentes e crescentes níveis de energia de ativação, o que reafirma a ocorrência de um processo de degradação térmico complexo. Segundo Souza (2006), níveis de energia mais baixos no início do processo de degradação fazem com que ocorra evaporação de água e rompimento das ligações mais fracas nas laterais da cadeia. Portanto, conforme o valor da energia de ativação aumenta, atribui-se a isto a quebra de ligações localizadas na cadeia principal, que por estarem na cadeia principal, requerem energias maiores para que ocorra sua quebra.

Ainda na Tabela 7, uma das variáveis de sua composição é a variável R^2 definida como coeficiente de regressão linear. Conforme explicado por Rosa et.al (2019) em seu estudo sobre a determinação cinética dos parâmetros, este pode sofrer variação no intervalo de 0,0 a 1,0. Desta forma a regressão linear das retas para as perdas de massa das amostras em cada grau de conversão, neste trabalho, obtiveram coeficientes de correlação linear no intervalo de 0,451 – 1,0, conforme observado na Tabela 7 e no Apêndice A. Sendo assim, os valores mais próximos a 1,0 afirmam a respeito da precisão dos dados obtidos na análise termogravimétrica. Em contrapartida, coeficientes mais baixos, podem ser explicados devido a falhas obtidas durante a síntese que provocaram ruídos que interferem diretamente na análise termogravimétrica e conseqüentemente nos dados exportados e utilizados para os cálculos da energia de ativação.

Na Tabela 8 é possível observar como a introdução de compostos inorgânicos na estrutura do acetato de celulose interfere nas temperaturas de degradação térmica das amostras, retardando o processo de degradação inicial, influenciando assim a estabilidade térmica das membranas. Para esta análise foi considerada a menor taxa de aquecimento, devido à melhor distribuição calor na amostra.

Tabela 8- Temperatura de degradação inicial das amostras.

Membrana	$T_{\text{inicial de degradação}} (^{\circ}\text{C})$
AC- Puro (1ª batelada)	150,4
B0//100-30 (1ª batelada)	153,9
B25//75-30 (1ª batelada)	158,4
B50//50-30 (1ª batelada)	165,2
B75//25-30 (1ª batelada)	170,9
B100//0-30 (1ª batelada)	181,2
AC- Puro (2ª batelada)	158,4
B0//100-30 (2ª batelada)	161,8
B25//75-30 (2ª batelada)	169,2
B50//50-30 (2ª batelada)	170,3
B75//25-30 (2ª batelada)	178,4
B100//0-30 (2ª batelada)	180,5

Fonte: A autora, 2022.

A partir das tabelas apresentadas, é evidente que a mudança na composição através da incorporação de compostos a base de silício, nitrogênio e titânio nas cadeias de acetato de celulose, aumenta significativamente a resistência à degradação térmica das amostras.

CONCLUSÃO

Pode-se concluir que características como o tamanho, aspecto físico da superfície e cor das membranas foram similares em todas as amostras. Com relação a interação dos precursores de TEOS, APTES e TiPOT na matriz de AC, foi confirmada pela análise de espectroscopia do infravermelho (FTIR). Os resultados desta técnica revelaram a existência de ligações e grupos funcionais característicos dos elementos adicionados.

Os resultados obtidos na análise térmica, TG/DTG, evidenciaram que as amostras sintetizadas, principalmente a amostra de AC-Puro, mantém o comportamento térmico encontrado na literatura com a presença de três estágios de degradação, comprovando que se trata de um processo de degradação complexo. Para as membranas da série B, todas mantiveram o mesmo comportamento térmico nos termogramas, porém, a utilização desta técnica somente, não é capaz de explicar como as diferentes composições interferem na estabilidade térmica.

Em estudo complementar direcionado para análise da cinética de degradação, foi possível observar que a incorporação de TEOS / APTES / TiPOT na matriz de AC retarda a temperatura de degradação inicial aumentando assim, a estabilidade térmica das membranas de AC, e, conseqüente, aumento da estabilidade química. Já para o parâmetro energia de ativação, todas as amostras tiveram aumento se comparada a amostra pura de referência. Vale ressaltar, que este comportamento de aumento da energia de ativação é notado conforme ocorre aumento do teor de TEOS na composição amostra, tendo conseqüente, aumento da estabilidade térmica. Esse fato, está atribuído ao parâmetro estabilidade térmica depender da proporção de TEOS, uma vez que, que o composto é a base de silício e o mesmo apresenta grupos importantes, silanóis e siloxanos. Desta forma, ocorre a formação e o aumento da presença dos grupos siloxanos (Si-O-Si) na estrutura da membrana, e estes são responsáveis pela melhoria das propriedades térmicas.

Assim, é possível concluir que a combinação de diferentes compostos inorgânicos, a base de nitrogênio, silício e titânio, e o composto orgânico, acetato de celulose, permitiu obter membranas de híbridas, com propriedades térmicas bastante promissoras para diversas aplicações. Sua reprodutibilidade é possível e foi comprovada de forma eficaz.

IDEIAS FUTURAS:

De forma a ampliar os resultados destas membranas que comprovaram sua melhora em termos de propriedades térmicas, sugere algumas propostas de trabalho futuro, de modo a dar continuidade ao presente trabalho.

- Teste de incrustação orgânica e recuperação de fluxo: Para avaliar a incrustação da membrana e a recuperação do fluxo. A literatura relata testes de comportamento de incrustação orgânica das membranas com base nas propriedades de adsorção (incrustação).

- Ângulo de contato: Para avaliar propriedade de hidrofiliicidade da membrana. Os ângulos de contato das membranas incorporadas diminuem progressivamente com a adição de TiPOT. O baixo ângulo de contato com a água significa alta hidrofiliicidade, indicou que a adição de TiPOT pode melhorar a hidrofiliicidade das membranas.

- Avaliação da microestrutura: Avaliar com uso do MEV se a microestrutura corresponde a técnica utilizada na síntese, com a presença de uma fase rica dará origem à estrutura, enquanto a fase pobre dará origem aos poros.

- Permeabilidade da membrana: É desejável submeter à membrana a teste de permeabilidade hidráulica, com um sistema de filtração simples e de fácil utilização no intuito de filtrar uma solução. Este sistema será montado no próprio IPRJ.

REFERÊNCIAS

- AMIM, J.; PETRI, D F. S.; MAIA, F. C. B.; MIRANDA, P. B. Filmes Ultrafinos de Ésteres de Celulose: Preparo, Caracterização e Imobilização de Proteínas. **Quim. Nova**, Vol. 33, No. 10, 2064-2069, 2020.
- ANDRADE, M. C.; PEREIRA, J.C.; ALMEIDA, N.; MARQUES, P.; FARIA, M.; GONÇALVES, M.C. Improving hydraulic permeability, mechanical properties, and chemical functionality of cellulose acetate-based membranes by co-polymerization with tetrathyl orthosilicate and 3-(aminopropyl)triethoxysilane. **Journal Carbohydrate Polymers** 261, p. 1-14, 2021.
- BOLISETTY, S.; MEZZENGA, R. Amyloid-carbon hybrid membranes for universal water purification. **Nature Nanotechnology**, p. 1-8, 2016.
- BEZERRA, M. G.; LANDEIRA, M. A. C.; LEITE, A. M. D.; VIANA, K. M. DE S. Polyamide 6 membranes by phase inversion: Formation of membranes by coagulation bath immersion methods and by solvent evaporation. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 10, p. 76611-76626, 2020.
- BRAGA, A. N. S.; NETO, J. F. D.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60-73, 2014.
- CARVALHO, R. B, BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Formação de Membranas Planas Celulósicas por Espalhamento Duplo para os Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, nº 2, p. 65-75, 2001.
- CHANG, X. X.; MUBARAK, N. M.; MAZARI, S. A.; JATOI, A. S.; AHMAD, A.; KHALID, M.; WALVEKAR, R.; ABDULLAH, E.C.; KARRI, R.R.; SIDDIQUI, M.T.H; NIZAMUDDIN, S. A review on the properties and applications of chitosan, cellulose and deep eutectic solvent in green chemistry. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol 104, 2021, 362-380p.
- CHEN, Y.; LIU, X.; YUAN, S.; DONG, F.; XU J.; WU, X.; ZHENG, Y. Accumulation of epoxiconazole from soil via oleic acid-embedded cellulose acetate membranes and bioavailability evaluation in earthwormst. **Elsevier Ltd: Environmental Pollution** 292 (2022).

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; MARIA, L.C.S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, vol 13, 1, 2003.

CRITTENDEN, J.C; TRUSSELL, R.R.; HAND, D.W.; HOWE, K.J.; TCHOBANOGLIOUS, G. MWH's Water Treatment: Principles and Design. **John Wiley & Sons**, 3ed. p. 1901, 2012.

CRUZ, A.C; **Síntese e caracterização de partículas de acetato de celulose, a partir do caroço de manga, para produção de matrizes de liberação controlada de drogas.** Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2010.

CRUZ, M.A. R.; FRANCO, P.J. H.; JOHNSON, E.A. F.; CHULIM, M.V. M.; MANZANO, L.M. G.; GONZÁLEZ. A. V. Thermal and mechanical properties of PLA-based multiscale cellulosic biocomposites. **Journal of Materials Research and Technology**, 2022.

COSTA, J.S. **Cinética da Degradação de PVDF Reciclado por Análise Termogravimétrica.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

DAS, P. P.; CHAUDHARY, V.; SINGH, R. K.; SINGH, D.; BACHCHAN, A. A. Advancement in hybrid materials, its applications and future challenges: A review. **Materials Today: Proceedings**, vol 47, 2021, 3794–3801.

DONATTI, D. A. **Estudo do Processo SOL-GEL para a Obtenção de Xerogéis e Aerogéis Monolíticos.** Tese de Doutorado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Rio Claro, 2003.

ESTEVES, L. L.; COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; ANDRADE, M. C. Cinética de Degradação Termo-Oxidativa do Polipropileno (PP). A Determinação do Mecanismo Através da ANÁLISE Termogravimétrica (TGA / DTG). **Anais do XX ENMC – Encontro Nacional de Modelagem Computacional e VIII ECTM – Encontro de Ciências e Tecnologia de Materiais, Nova Friburgo, RJ**, 2017.

FARIA, M.; MOREIRA, C.; EUSÉBIO, T.; BROGUEIRA, P.; PINHO, M. N. Hybrid flat sheet cellulose acetate/silicon dioxide ultrafiltration membranes for uremic blood purification. **Springer Nature B.V**, p.1-23, 2020.

FAKIROV, S. Composite materials – is the use of proper definitions important? **Materials Today**, vol 18, 2015, Pages 528-529.

FEDERMAN, S. R. **Estudo da Tecnologia Sol-Gel e Avaliação do seu Processo de Patentamento. Dissertação de Mestrado.** Universidade Federal de Minas, 2004.

FERREIRA, G. R. **Híbridos Orgânicos-Inorgânicos a Partir de Íons Metálicos.** Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, 2014.

FERREIRA, B. T. **Compósitos Híbridos Reforçados com Fibras de Sisal/Vidro e Micropartículas de Sílica.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São João del Rei, 2017.

FERREIRA, G.M.; HERDI, D.S.; SILVEIRA, K.C.; GONÇALVES, M.C.; ANDRADE, M.C. Avaliação da Cinética de Degradação Térmica de Membranas de Acetato de Celulose Híbridas com Emprego de Métodos Isoconversionais. **Anais do XXIV ENMC- Encontro Nacional de Modelagem Computacional**, p1-10, 2021.

GEBRU, K.A.; DAS, C. Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions using amine-impregnated TiO₂ nanoparticles modified cellulose acetate membranes. **Chemosphere** **191** (2017), p. 673-684, 2017.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação por Membrana. Rio de Janeiro. **E-papers Serviços Editoriais**, 2006.

HANZL, E.R. **Novas Rotas de Síntese de Óxidos de Titânio e mistos Titânio/Zircônio Mesoestruturados via Método Sol Gel por Template com Surfactantes.** Dissertação de Mestrado. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

LI, J.; STOLIAROV, S. I. Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for charring polymers. **Polymer Degradation and Stability**, vol 106, 2014, 2-15p.

JÚNIOR, W.T.V. Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos. **RVq Revista Virtual de Química**, vol 3, n. 4, p.1-5, 2011.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações. **Quim. Nova**, Vol. 28, No. 2, 281-288, 2004.

KUCERA, J. *Reverse Osmosis: Design, Process, and Applications for Engineers*. 2ed. Estados Unidos da America: **John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, and Scrivener Publishing LLC**, 2015.

LAZARIN, A.M. **Material Híbrido Celulose-Óxido de Alumínio: Preparação, Caracterização e Aplicações**. Tese de Doutorado. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2002.

LOBO, F. A.; GOVEIA, D.; FILHO, U. P. R.; FILHO, N. L. D.; FRACETO, L.F.; ROSA, A. H. Preparação de Membranas de Acetato de Celulose Organomodificadas para Adsorção dos Íons Cu(II), Cd(II), Mn(II) E Ni(II). **Quim. Nova**, Vol. 33, No. 5, 1135-1140, 2010.

LONSDALE, H. K., MERTEN, U.; RILEY, R. L. Transport Properties of Cellulose Acetate Osmotic Membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, 9, 1965.

LI, X.; SHEN, S.; XU, Y.; GUO, T.; DAI, H.; LU, X. Application of membrane separation processes in phosphorus recovery: A review. **Science of the Total Environment** , vol 767, 2021.

LUVISION, C. **Preparação e Caracterização de Novos Materiais Híbridos a partir de (3-Aminopropil)Trimetoxisilano**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade de Caxias do Sul, 2016.

MARIANO, M. M. **Avaliação Estrutural do TiO₂ Obtido por Rota Sol-Gel Tradicional e Hidrotérmica**. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; LIMA, D. F.; LIMA, C. A. P. Membranas microporosas híbridas assimétricas: influência da argila na morfologia das membranas. **Revista Matéria**, v.22, n.2, 2017.

MENDES, G.; FARIA, M.; CARVALHO, A.; GONÇALVES, M. C.; PINHO, M. N. Structure of water in hybrid cellulose acetate-silica ultrafiltration membranes and permeation properties. **Carbohydrate Polymers** **189**, p. 342–351, 2018.

MOLINA, E. F. **Matrizes Híbridas Siloxano-Poliéter para Liberação Controlada de Fármacos**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista - Campus de Araraquara, São Paulo, 2010.

MORAIS, S.C. **Estabilidade Térmica de Polímeros Hidrossolúveis**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

MOURA, J.P.; MONTEIRA, G.S.; SILVA, J.N.; PINTO, F.A.; FRANÇA, K.P. **Aplicações do processo de osmose reversa para o aproveitamento de água salobra do semi-árido nordestino**. Universidade Federal de Campina Grande-UFCG-LABDES-Laboratório de Dessalinização, 2012.

MUKHERJEE, M.; ROYA, S.; BHOWMICKA, K.; MAJUMDARA, S.; PRIHATININGTYAS, I.; BRUGGEN, B.V.; MONDAL, P. Development of high performance pervaporation desalination membranes: A brief review. **Process Safety and Environmental Protection** **159**, 2022, 1092–1104.

NAIR, P. A. K.; VASCONCELOS, W. L.; PAINE, K.; HOLLEY, J. C. A review on applications of sol-gel science in cement. **Construction and Building Materials**, 291, 2021.

NASCIMENTO, G. L. T. **Filmes Finos Anti-Refletores de Sílica Preparados pelo Processo Sol-Gel**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2002.

OHLAND, A. L. **Membranas de Acetato de Celulose com Nanoestruturas Inorgânicas para Dessalinização de Água por Osmose Inversa**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

OLIVEIRA, T. R. **Estudo Cinético da Cana-de-Açúcar Iacsp95-5000 Mediante Métodos Isoconversionais e Esquema de Reações Paralelas e Independentes**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2020.

PANDEY, R. P.; KALLEM, P.; RASHEED, P. A.; MAHMOUD, K. A.; BANAT, F.; LAU, W. J.; HASAN, S. W. Enhanced water flux and bacterial resistance in cellulose acetate membranes with quaternary ammoniumpropylated polysilsesquioxane. **Chemosphere** **289** (2022) 133144.

PEDROZA, R.C. **Espectroscopia Raman em Nanocompósitos de CoFe₂O₄/SiO₂ Preparados pelo Método Sol-Gel**. Instituto de Física, Universidade de Brasília, 2007.

PEIXOTO, I.; FARIA, M.; GONÇALVES, M. C. Synthesis and Characterization of Novel Integral Asymmetric Monophasic Cellulose–Acetate/Silica/Titania and Cellulose–Acetate/Titania Membranes. **Membranes** **2020**, **10**, **195**, p. 1-26, 2020.

RIBEIRO, E. A. M. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Membranas de Acetato de Celulose a partir da Reciclagem da Palha de Milho em Processo de Ultrafiltração.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2013.

RIBEIRO, M. L.; IDE, C. N.; LUCA, S. J.; LUCA, M. A. Potencialidades dos Processos de Separação por Membranas no Tratamento de Efluentes Aquosos da Indústria de Couro. p. 1-14, 2014.

RIGOLETTO, M.; CALZA, P.; GAGGERO, E.; LAURENT, E. Materiais híbridos para remoção de poluentes emergentes na água: classificação, síntese e propriedades. **Chemical Engineering Journal Advances**, vol 10, 2022.

ROCHA, V. M. K. **Estudo da Cinética de Degradação de Resina Poliéster Proveniente de Fonte Renovável.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

SANTOS, S.T.S. **Síntese e Caracterização de Materiais Híbridos Siloxano-PMMA dopados com Íons Eu (III).** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe, 2014.

SIEVERS, N. V. **Síntese in situ de TiO₂ nanoestruturado em solução de PP para produção de filmes fotodegradáveis e antibacterianos.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2020.

SILVA, G. A. **Compatibilização de Blendas de Acetato de Celulose e Poliestireno com Viniltriacetoxissilano: Comportamento Morfológico e Biodegradação.** Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2002

SILVA, C. A.; YOSHIDA, I. V. P.; GONÇALVES, M. C. Modificação do Acetato de Celulose com Polissiloxanos: Propriedades e Morfologia, **Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros 685**, p. 1-2, 2005.

SILVA, C. A. **Híbridos de Acetato de Celulose e Polissiloxanos: Preparação, Propriedades e Morfologia.** Dissertação de Mestrado. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2005.

SILVA, J. S. L. **Conservação de Negativos em Triacetato de Celulose.** Dissertação de Mestrado. Universidade de Nova de Lisboa, 2009.

SOUZA, D.; **Estudo da Estabilidade Térmica de Acetato Propionato de Celulose Modificado com Polihidroxialcanoato de Cadeia Curta**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2006.

SHEN, L.; BIAN, X.; LU, X.; SHI, L.; LIU, Z.; CHEN, L.; HOU, Z.; FAN, K. Preparation and characterization of ZnO/polyethersulfone (PES) hybrid membranes. **Desalination** **293** (2012), p. 21–29, 2012.

SUTRISNA, P. D.; KURNIA, K. A.; SIAGIAN, U.W.R.; ISMADJI, S.; WENTEN, I. G. Membrane Fouling and Fouling Mitigation in Oil – Water Separation: A Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2022.

TANPICHAI, S.; BOONMAHITTHISUD, A.; SOYKEABKAEW, N.; ONGTHIP, L. REVIEW of the recent developments in all-cellulose nanocomposites: Properties and applications. **Carbohydrate Polymers** **286** (2022) **119192**.

VATANPOUR, V.; PASAOGLU, M. E.; BARZEGAR, H.; TEBER, O. O.; KAYA, R.; BASTUG, M.; KHATAEE, A.; KOYUNCU, I. Cellulose acetate in fabrication of polymeric membranes: A review. **Chemosphere**, vol 295, 2022.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; MAQUEDA, L. A. P.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N., ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, 520(1-2), 1, 2011.

WANGA, X.; BAA, X.; CUI, N.; MAC, Z.; WANGA, L.; WANGA, Z.; GAOD, X. Preparation, characterisation, and desalination performance study of cellulose acetate membranes with MIL-53(Fe) additive. **Journal of Membrane Science** **590** (2019) **117057**, 2019.

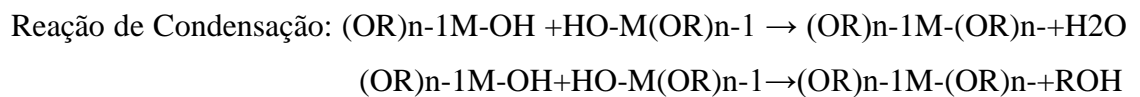
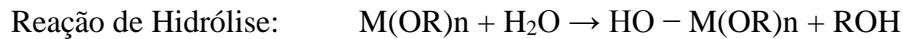
ZANURIN, A; JOHARI, N.A.; ALIAS, J.; AYU, H. M.; REDZUAN, N.; IZMAN, S. Research progress of sol-gel ceramic coating: A review. **Materials Today: Proceedings**, vol 48, 2022, 1849–1854p.

ZAROOR, A.; ABU-REZIQ, R. Poly(ethylene glycol)@Silica hybrid microparticles prepared via a non-aqueous sol-gel process: A method for merging both classes of hybrid materials. **Materialia**, vol 9, 2020.

IHEATURU, N.; MADUFOR, I. Novel Organically Modified Core-Shell Clay for Epoxy Composites —“ SOBM Filler 1 ”. **International Scholarly Research Notices**, 2014.

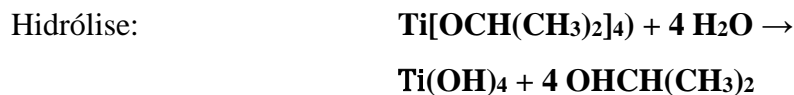
ANEXO – Reações Químicas

Nesta seção, são descritas as reações químicas de hidrólise e condensação que ocorrem no processo sol-gel de acordo com o precursor utilizado. De forma geral, independente do precursor a ser utilizado, as reações de hidrólise e condensação são descritas da seguinte forma:



Onde, moléculas de ROH representa o álcool.

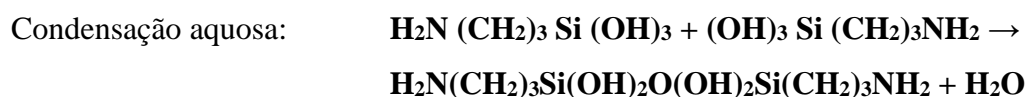
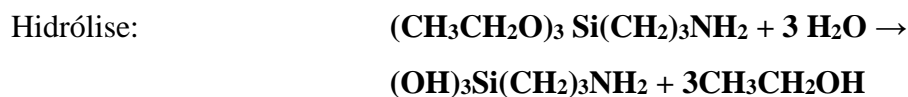
1) Síntese do TiPOT (SIEVERS, 2020):



2) Síntese do TEOS (Andrade et al., 2021):



3) Síntese do APTES (Andrade et al., 2021):



APÊNDICE – Tabelas de valores de ***Ea***.

-Resultado da *Ea* para o método de Friedman, amostras da primeira batelada.

α (%)	AC-Puro		B0//100-30		B25//75-30	
	Ea	R²	Ea	R²	Ea	R²
10	120,66	0,979	157,33	0,999	205,94	0,993
20	78,16	0,941	137,34	1,0	176,04	0,999
30	86,2	0,864	108,28	0,998	131,55	0,899
40	224,86	0,981	73,02	0,973	85,07	0,519
50	266,10	0,997	82,15	0,904	315,87	0,883
60	308,04	0,990	224,18	0,726	797,22	0,926
70	428,18	0,538	1249,92	0,979	646,55	0,999
80	478,88	0,451	614,34	0,989	636,27	0,602
Média	248,85		330,82		340,19	
α (%)	B50//50-30		B75//25-30		B100//0-30	
	Ea	R²	Ea	R²	Ea	R²
10	131,12	0,946	123,75	0,986	167,64	0,998
20	128,35	0,999	170,72	0,950	147,75	0,961
30	94,87	0,967	124,01	0,873	110,72	0,851
40	68,47	0,992	63,78	0,892	156,98	0,674
50	110,09	0,987	58,47	0,785	599,81	0,826
60	528,82	0,966	1190,6	0,988	1565,5	0,844
70	794,13	0,931	891,40	0,996	431,12	0,997
80	1672,5	0,989	681,21	0,859	677,57	0,919
Média	441,04		412,99		482,13	

Resultado da *Ea* para o método de Friedman nas amostras da segunda batelada.

α (%)	AC-Puro		B0//100-30		B25//75-30	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
10	145,17	0,987	173,54	0,965	172,28	0,999
20	114,57	0,931	166,89	0,984	136,13	0,992
30	78,15	0,731	91,43	0,883	104,90	0,973
40	70,87	0,542	57,81	0,916	92,53	0,999
50	253,06	0,939	89,94	0,975	374,89	0,725
60	360,55	0,950	262,95	1,0	674,7	0,921
70	444,00	0,998	1312,14	0,891	612,45	0,989
80	390,58	0,998	530,57	0,901	606,63	0,602
Média	232,05		335,65		346,81	
α (%)	B50//50-30		B75//25-30		B100//0-30	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
10	133,01	0,999	137,47	0,996	148,25	0,982
20	133,59	0,997	153,96	0,997	142,48	0,997
30	102,64	0,990	127,40	0,989	123,55	0,927
40	94,34	0,999	87,12	0,968	166,61	0,996
50	108,01	0,976	66,95	0,900	512,34	0,992
60	408,53	0,825	1259,9	0,949	1675,5	0,965
70	1281,7	0,998	913,32	0,974	498,68	1,000
80	1335,0	0,998	665,94	0,961	689,93	0,919
Média	449,60		426,51		494,67	

Resultado da **Ea** para o método de FWO nas amostras da primeira batelada.

α (%)	AC-Puro		B0//100-30		B25//75-30	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
10	113,20	0,921	147,61	0,977	193,21	0,933
20	73,33	0,961	128,84	0,967	165,16	0,990
30	80,87	0,900	101,59	0,983	123,42	0,991
40	210,96	0,951	68,05	0,975	79,81	0,679
50	249,65	0,972	77,07	0,960	296,34	0,830
60	289,00	0,989	210,33	0,789	495,94	0,982
70	401,71	0,777	1172,67	0,944	606,59	0,999
80	449,28	0,820	576,37	0,972	637,95	0,721
Média	233,5		310,31		324,80	
α (%)	B50//50-30		B75//25-30		B100//0-30	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
10	123,02	0,977	116,10	0,961	157,41	0,923
20	120,42	0,991	160,17	0,943	138,74	0,961
30	89,01	0,984	116,35	0,900	103,97	0,888
40	64,23	0,933	59,83	0,922	147,40	0,765
50	103,28	0,961	54,85	0,885	563,22	0,866
60	496,14	0,955	1117,02	0,989	1470,00	0,924
70	745,05	0,920	836,31	0,942	404,82	0,970
80	1559,14	0,988	639,11	0,912	636,24	0,933
Média	412,54		387,47		452,73	

Resultado da **Ea** para o método de FWO nas amostras da segunda batelada.

α (%)	AC-Puro		B0//100-30		B25//75-30	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
10	106,20	0,980	163,82	0,914	181,27	0,928
20	68,79	0,900	117,14	0,955	154,95	0,915
30	75,81	0,923	95,31	0,909	115,79	0,900
40	197,92	0,897	63,84	0,932	74,88	0,989
50	234,22	0,966	72,31	0,928	278,03	0,930
60	271,14	0,991	197,33	0,801	465,29	0,935
70	376,88	0,899	1100,18	0,959	569,10	0,921
80	421,51	0,813	540,75	0,948	598,52	0,833
Média	219,05		226,24		304,73	
α (%)	B50//50-30		B75//25-30		B100//0-30	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
10	115,42	0,912	108,93	0,929	147,68	0,930
20	112,99	0,901	150,27	0,900	130,16	0,977
30	83,51	0,955	109,16	0,999	97,54	0,834
40	60,27	0,948	56,14	0,987	138,29	0,815
50	96,89	0,921	51,46	0,812	528,41	0,898
60	465,48	0,913	1047,98	0,967	1379,15	0,914
70	699,00	0,956	784,63	0,832	379,80	0,900
80	1462,78	0,980	599,61	0,867	596,92	0,907
Média	387,04		363,53		424,74	