

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL/USP**

JULIO ANTONIO CONTI SILVA

**APLICAÇÃO DE SISTEMA PARA REAÇÕES SÓLIDO-GÁS NA
MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE COMPÓSITOS HIDROFÍLICOS**

**Lorena – SP
2019**

JULIO ANTONIO CONTI SILVA

**APLICAÇÃO DE SISTEMA PARA REAÇÕES SÓLIDO-GÁS NA MODIFICAÇÃO
SUPERFICIAL DE COMPÓSITOS HIDROFÍLICOS**

Monografia apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientadora: Profa. Dra. Talita Martins Lacerda

Versão Final

Lorena
2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Julio Antonio Conti

Aplicação de sistema para reações sólido-gás na
modificação superficial de compósitos hidrofílicos /
Julio Antonio Conti Silva; orientadora Talita
Martins Lacerda. - Lorena, 2019.
47 p.

Monografia apresentada como requisito parcial
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia
Química - Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo. 2019

1. Reação sólido-gás. 2. Triclorometilsilano. 3.
Compósitos hidrofílicos. 4. Hidrofobização. I. Título.
II. Lacerda, Talita Martins, orient.

Dedico este trabalho a minhas queridas avós, que partiram para junto de Deus antes de terem visto a conclusão da minha faculdade.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me proporcionado a vida.

Aos meus pais e minha irmã por terem sempre me incentivado a estudar e correr atrás dos meus sonhos.

À Profa. Dra. Talita, minha orientadora, por ter confiado em meu potencial e permitido que eu trabalhasse com ela.

Ao, agora Mestre, Paulo de Tarso, pessoa fantástica que conheci durante a execução desse trabalho e se tornou um grande amigo. Sem ele, este trabalho não teria sido desenvolvido.

Ao Prof. Dr. Júlio e todo o grupo do LBBSim pela boa convivência em laboratório.

Ao Prof. Konstantin da FEG, que foi sempre tão solícito e permitiu que algumas análises fossem realizadas em seu laboratório.

A todos os meus amigos da faculdade por esses seis anos compartilhando muitas alegrias e decepções.

A minha família de Piquete, que sempre apoiou e celebrou minhas conquistas comigo.

Ao Prof. Mateus do Cotel, grande amigo, que me indicou para uma vaga de estágio no Laboratório de Polímeros, onde comecei a ter grande admiração pela área.

À EEL-USP e ao DEBIQ pela estrutura fornecida para realização deste trabalho.

Ao CNPq e à FAPESP que forneceram recursos para os materiais utilizados neste trabalho.

RESUMO

SILVA, J. A. C. **Aplicação de sistema para reações sólido-gás na modificação superficial de compósitos hidrofílicos**. 2019. 47 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

A utilização de recursos renováveis para a produção de materiais poliméricos em substituição às tradicionais matérias-primas petroquímicas tem ganhado destaque nos últimos anos devido ao crescente incentivo à sustentabilidade. Alguns materiais que recebem destaque nessas aplicações são a celulose, o amido, a quitina, os óleos vegetais, a lignina, entre outros. Apesar da biomassa vegetal ser a principal matéria-prima considerada para a extração de polímeros renováveis, muitos microrganismos são excelentes produtores de polímeros com características diversas e ampla gama de aplicações. Neste contexto, destacam-se polissacarídeos como a celulose bacteriana e a pululana, sendo que ambas possuem grande potencial para aplicações industriais. Por se tratar de materiais altamente hidrofílicos, a busca por processos viáveis de hidrofobização torna-se desejável a fim de ajustar algumas propriedades específicas e ampliar a possibilidade de aplicações dessa classe de materiais. O presente projeto teve o objetivo de aplicar um sistema para reações sólido-gás na hidrofobização de compósitos hidrofílicos baseados em pululana e celulose bacteriana. Triclorometilsilano foi empregado como agente de modificação superficial dos materiais. A ocorrência e a extensão da reação foram verificadas através da técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR/ATR), medidas de ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Compósitos com concentração de 20% em massa de celulose em relação à massa de pululana, previamente secos em estufa, apresentaram até $124 \pm 6^\circ$ de ângulo de contato com água, o que representa um aumento significativo da hidrofobicidade do material. Apesar do sistema ter apresentado limitações para modificação química de pululana, que se mostrou sensível às condições empregadas, se mostra útil para a modificação de polímeros hidroxilados em condições amenas, o que é muito significativo no contexto da química verde e de materiais sustentáveis.

Palavras-chave: Reação sólido-gás. Triclorometilsilano. Compósitos hidrofílicos. Hidrofobização.

ABSTRACT

SILVA, J. A. C. **Application of a solid-gas reactions system for surface modification of hydrophilic composites**. 2019. 47 p. Monography (Chemical Engineering Final Project) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

The use of renewable resources instead of traditional petrochemical raw materials for the production of polymeric materials has increased in the last years due to the growing search for sustainable chemical processes. Some materials that can be highlighted are cellulose and other biological polysaccharides (e.g. starch, chitin and chitosan), vegetable oils, lignin, among others. Despite vegetable biomass is the main raw material considered for the extraction of renewable polymers, many micro-organisms are able to produce polymers with diverse features and many possible applications. In this context, polysaccharides like bacterial cellulose and pullulan exhibit great potential for industrial applications. As they correspond to highly hydrophilic materials, the search for viable hydrophobization processes becomes desirable in order to adjust some specific properties and extend the possibility of applications for this kind of materials. The aim of this work was to apply a system for solid-gas reactions for the hydrophobization of hydrophilic composites based on pullulan and bacterial cellulose. Trichloromethylsilane was applied as surface modification agent of the materials. The reaction occurrence and extent were verified through infrared spectroscopy technique (FTIR/ATR), contact angle measurements and scanning electron microscopy (SEM). Composites with concentration of 20% related to the mass of pullulan, previously dried at vacuum oven, presented a water contact angle value of $124\pm6^\circ$, which represents an enhance on the material hydrophobicity. Although the system has presented limitations to the chemical modification of pullulan, which had shown vulnerability to the applied conditions, it is useful to the modification of hydroxylated polymers in mild conditions, which is of great importance in the context of green chemistry and sustainable materials.

Keywords: Solid-gas reaction. Trichloromethylsilane. Hydrophilic substances. Hydrophobization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação estrutural da cadeia de celulose	14
Figura 2 - Representação esquemática das ligações intra- e intermoleculares de cadeias de celulose.....	15
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura da celulose bacteriana	16
Figura 4 - Estrutura da molécula de pululana e respectivas ligações entre os monossacarídeos constituintes	17
Figura 5 - Esquema mostrando diversas gotas de água com diferentes ângulos de contato	19
Figura 6 – (a) Imagem de gotas de água na folha de lótus. (b) Medida de ângulo de contato de uma gota de água na superfície da folha de lótus. (c) Imagem de MEV da superfície da folha de lótus mostrando estruturas quase hemisféricas. (d) Ampliação da imagem de MEV da estrutura hemisférica formando microprotusões	20
Figura 7 - Representação esquemática dos possíveis produtos da reação de TCMS com um substrato de celulose.....	22
Figura 8 – Aparato experimental utilizado na reação sólido-gás de modificação superficial de celulose tomado como base para este trabalho.....	24
Figura 9 – Esboço do projeto final do sistema reacional enviado para confecção	25
Figura 10 – (a) Esquema dos filmes compósitos de pululana e celulose bacteriana na placa de Petri; (b) Identificação das faces rugosa e lisa no filme pronto.....	27
Figura 11 - Esquema dos diferentes tipos de reação de hidrofobização.....	28
Figura 12 - Esquema do aparato experimental das reações de hidrofobização (a) com destaque para o sistema reacional e (b) mostrando cilindro de gás nitrogênio	31
Figura 13 - Mecanismo da hidrólise da pululana catalisada por ácido	33
Figura 14 - Explicação dos códigos utilizados na identificação das amostras do teste de ângulo de contato.....	34
Figura 15 - Espectro de FTIR de amostras de CB 1 (a) completo; (b) com destaque para as bandas desejadas	38
Figura 16 - Micrografia de CB20 a) na face R a 6000x e b) na face L a 6000x	40
Figura 17 - Micrografia de CB 20 H1 na face L a 1000x	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados dos testes de medida de ângulo de contato dos compósitos	35
Tabela 2 - Resultados dos testes de medida de ângulo de contato de filmes previamente secos em estufa à vácuo.....	36

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS.....	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	CELULOSE.....	14
2.1.1	Celulose Bacteriana	15
2.2	PULULANA.....	16
2.3	MATERIAIS COMPÓSITOS	17
2.3.1	Compósitos baseados em polissacarídeos	18
2.4	HIDROFOBIZAÇÃO DE MATERIAIS NATURALMENTE HIDROFÍLICOS..	21
2.5	HIDROFOBIZAÇÃO POR MODIFICAÇÃO QUÍMICA	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1	MATERIAIS	23
3.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	23
3.2.1	Confecção do reator	23
3.2.2	Purificação da celulose bacteriana	26
3.2.3	Preparo da suspensão de celulose bacteriana	26
3.2.4	Confecção de compósitos de pululana e celulose bacteriana	26
3.2.5	Reações de hidrofobização	27
3.3	MÉTODOS DE ANÁLISE.....	28
3.3.1	Medida de ângulo de contato	28
3.3.2	Espectroscopia de infravermelho (FTIR/ATR).....	29
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	CONFECÇÃO DO REATOR.....	31
4.2	ANÁLISES DE ÂNGULO DE CONTATO.....	33
4.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR/ATR)	37

4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	39
5	CONCLUSÃO	43
	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

Os recursos oferecidos pela natureza sempre tiveram grande importância para o ser humano. Desde a antiguidade o homem já utilizava recursos naturais para a fabricação de tecidos, papéis, tintas, entre outros produtos. No século XX, materiais poliméricos sintéticos, oriundos de recursos fósseis, foram amplamente difundidos, substituindo os materiais tradicionalmente aplicados em virtude de sua versatilidade, podendo ser aplicados em diversas formas diferentes.

Atualmente, entretanto, a ideia da utilização de materiais de origem renovável vem sendo retomada. A utilização exagerada dos recursos fósseis trouxe a preocupação com o futuro das próximas gerações, as quais podem ter estes recursos esgotados caso não haja novas alternativas para a produção de produtos de interesse humano. Além disso, muitos polímeros de fontes não renováveis são baseados em matérias-primas nocivas ao homem e ao meio ambiente. As fontes renováveis, por outro lado, são capazes de incorporar novos produtos com compatibilidade biológica melhorada e, muitas vezes, biodegradabilidade.

Portanto, a utilização de materiais renováveis, como celulose, lignina, óleos vegetais, amido, quitina e quitosana, para o desenvolvimento de polímeros vem recebendo destaque no cenário mundial (GANDINI; LACERDA, 2015). Monômeros, como etileno, etilenoglicol, isopreno, propileno, ácido tereftálico e estireno, advindos de plantas, em substituição aos tradicionais de origem fóssil, já estão sendo aplicados ou em fase de desenvolvimento nas indústrias de polímeros (HILLMYER, 2017).

Alguns materiais que têm recebido destaque nessa área são alguns polissacarídeos de origem microbiana, como a celulose bacteriana e a pululana (KLEMM et al., 2005). Ambas possuem boas propriedades mecânicas e possíveis aplicações nas indústrias biomédica, farmacêutica e alimentícia. Trovatti et al. (2012) desenvolveram materiais compósitos entre os dois materiais com o intuito de preparar novos materiais com características superiores às de cada um separadamente.

A celulose, seja a obtida de plantas ou a microbiana, e a pululana possuem alta afinidade com água devido à presença de grupos -OH em suas estruturas. No entanto, em algumas aplicações, como na incorporação desses materiais em matrizes apolares, é necessário que os materiais tenham características hidrofóbicas (BELGACEM; GANDINI, 2008). Para essa adequação, são realizadas reações de modificação da superfície desses polímeros naturais, chamadas de reações de hidrofobização.

Mesmo quando os materiais são compatíveis, a hidrofobização pode ampliar a possibilidade de aplicações, como por exemplo na produção de materiais impermeáveis à água e de fácil limpeza, inspirados na capacidade de autolimpeza das folhas naturalmente hidrofóbicas de lótus (ZORBA et al., 2008).

1.1 OBJETIVOS

Objetivo geral: projetar e aplicar um sistema reacional capaz de promover reações sólido-gás na modificação de superfície (hidrofobização) de compósitos hidrofílicos.

Objetivos específicos: (i) construção, com base na literatura, de um reator para reações sólido-gás;

(ii) estudo e avaliação das condições experimentais para o correto funcionamento do sistema;

(iii) produção de compósitos hidrofílicos baseados em matriz de pululana e reforçados com diferentes concentrações de celulose bacteriana;

(iv) caracterização dos compósitos de partida e avaliação das condições experimentais para modificação superficial via reação sólido-gás com triclorometilsilano;

(v) caracterização dos compósitos modificados por análises de ângulo de contato, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

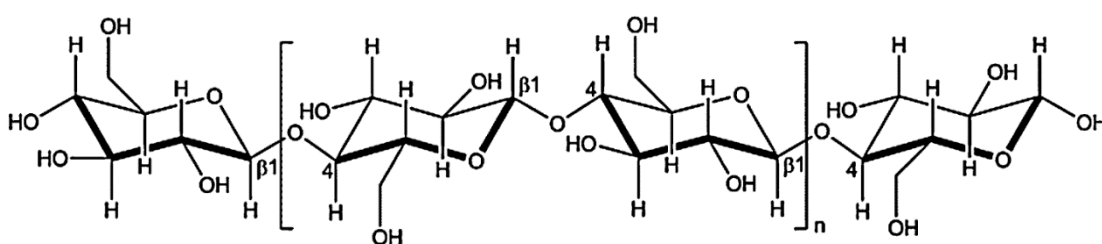
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CELULOSE

A celulose é o polímero mais abundante da Terra ($\sim 10^{12}$ toneladas), sendo a principal componente da biomassa vegetal (GANDINI; LACERDA, 2015). Sua presença em animais é muito rara, mas algumas bactérias, fungos e algas são responsáveis por sua biossíntese com alta pureza, devido à ausência de lignina e hemiceluloses presentes na biomassa vegetal. Esse fato é normalmente associado ao alto grau de cristalinidade desse tipo de celulose (GANDINI; LACERDA, 2015).

A estrutura molecular da celulose (Figura 1) corresponde a unidades de repetição de β -D-glicopirranose com ligações $\beta(1-4)$ glicosídicas. Como resultado, a celulose é um polímero linear com um grande número de grupos hidroxila na conformação 4C_1 (KLEMM et al., 2005). Essa estrutura faz com que a extremidade inicial, C4 da primeira glicose da cadeia, seja um álcool, enquanto a outra, C1, da última unidade de glicose, seja um aldeído redutor (GELLERSTEDT; EK; HENRIKSSON, 2009).

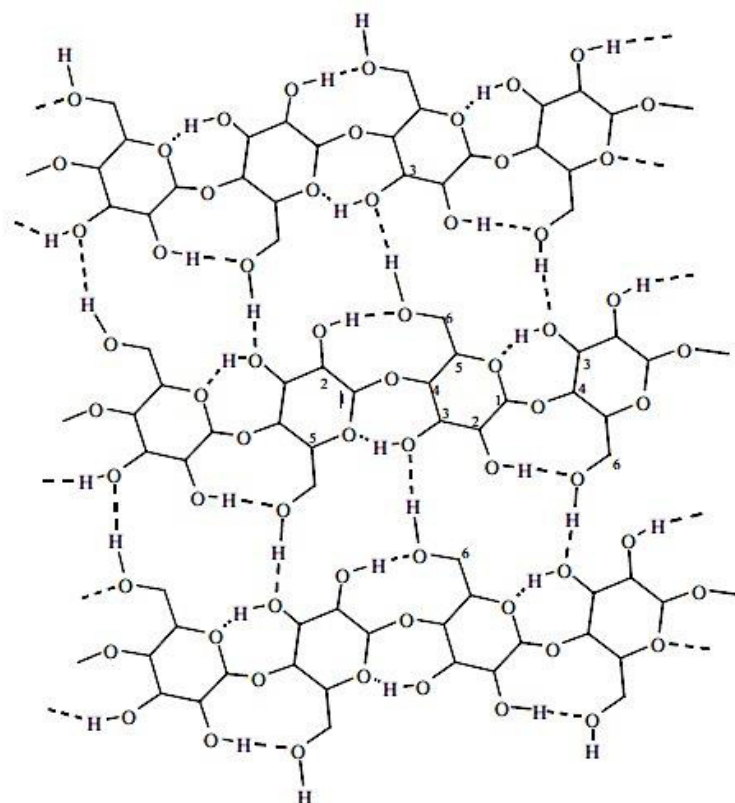
Figura 1 – Representação estrutural da cadeia de celulose



Fonte: (KLEMM et al., 2005).

A alta cristalinidade da celulose está ligada às interações intra- e intermoleculares entre os grupos hidroxila (GELLERSTEDT; EK; HENRIKSSON, 2009). Na Figura 2 é possível observar as ligações intramoleculares, entre as hidroxilas do C6 e do C2 e entre a hidroxila do C3 e o oxigênio do anel; e intermoleculares, entre as hidroxilas do C3 e do C6.

Figura 2 - Representação esquemática das ligações intra- e intermoleculares de cadeias de celulose



Fonte: (GELLERSTEDT; EK; HENRIKSSON, 2009).

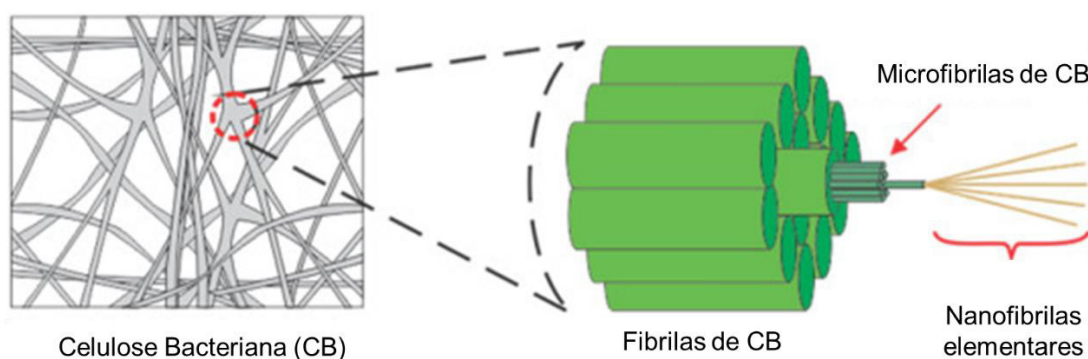
2.1.1 Celulose Bacteriana

A celulose bacteriana (CB) é um material sintetizado por algumas espécies de bactérias, como *Gluconacetobacter xylinum*, *Gluconacetobacter hansenii* e *Gluconacetobacter pasteurianus* (SCHIERBAUM, 2005). É produzida de forma altamente pura, e não está associada a hemicelulose e lignina como no caso da celulose de origem vegetal. Essa característica significa uma vantagem importante, pois as fibras celulósicas podem ser isoladas sem a necessidade de processos custosos de separação.

A CB, assim como as provenientes de biomassa vegetal, é naturalmente produzida na forma de fibras e com alta cristalinidade. A bactéria produz uma rede tridimensional de CB composta por fibrilas. Cada fibrila, por sua vez, é formada por um conjunto de microfibrilas, e estas por várias nanofibrilas (Figura 3).

As fibras de CB possuem diâmetro em torno de 20-100 nm e área superficial superior à da celulose vegetal (GUO; CATCHMARK, 2012). Quando produzida, a CB assume um formato de “manta” na superfície do meio de cultura, em que a estrutura pode possuir composição de até 99% de água (ABITBOL et al., 2016). Além disso, o fato de ser produzida em suspensão faz com que as cadeias não cresçam em uma única direção.

Figura 3 - Representação esquemática da estrutura da celulose bacteriana



Fonte: (TORRES; ARROYO; TRONCOSO, 2019).

Além da celulose, outros polissacarídeos de origem microbiana representam materiais de grande utilidade atualmente (TROVATTI, 2012). Tal interesse se dá por inúmeros fatores, com destaque para os altos graus de biocompatibilidade e biodegradabilidade apresentados. Um exemplo é a pululana, que será brevemente apresentada na sequência.

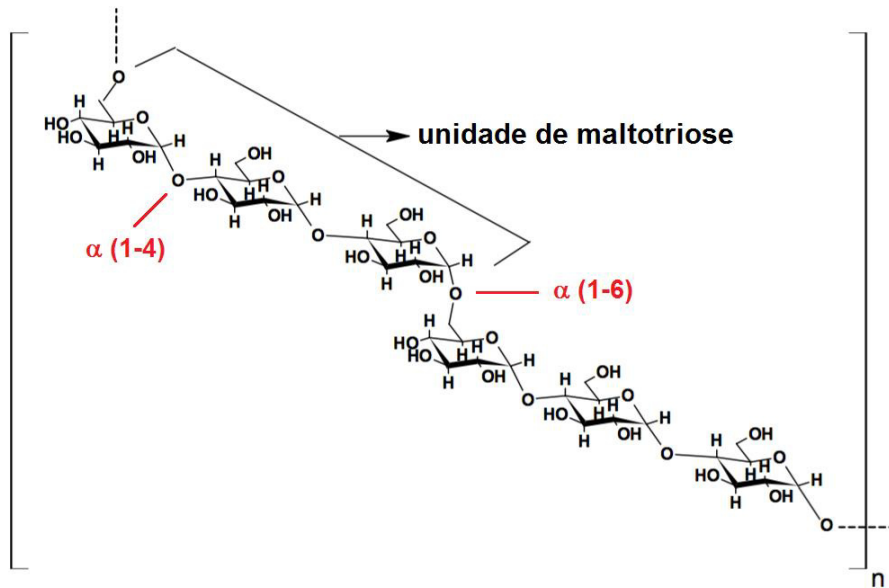
2.2 PULULANA

A pululana é um homopolissacarídeo linear de glicose, com unidades repetitivas de maltotriose, i.e., três moléculas de glicose ligadas entre si por ligações α -1,4 glicosídicas. As unidades de maltotriose estão unidas por ligação glicosídica do tipo α -1,6 (Figura 4). É secretada por fungos dematiáceos. Um exemplo é a levedura *Aureobasidium pullulans* (LEATHERS, 2003).

A estrutura da pululana confere ao polímero características como propriedade de adesão, capacidade de formar fibras e filmes resistentes e

impermeáveis ao oxigênio (LEATHERS, 2003). Possui boas propriedades mecânicas e é também solúvel em água (TROVATTI et al., 2012). Além disso, a pululana não apresenta toxicidade, sendo comestível e biocompatível. Possui aplicações nas áreas alimentícia, farmacêutica e eletrônica (LEATHERS, 2003).

Figura 4 - Estrutura da molécula de pululana e respectivas ligações entre os monossacarídeos constituintes



Fonte: (SINGH; SAINI; KENNEDY, 2008).

2.3 MATERIAIS COMPÓSITOS

Compósitos são materiais multifásicos usualmente compostos por duas fases, a matriz (fase contínua) e o reforço (fase descontínua ou dispersa). A última é envolvida pela primeira. De maneira geral, um compósito exhibe proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de maneira que haja uma melhor combinação de propriedades. Alguns exemplos de materiais compósitos são as ligas metálicas, as cerâmicas e os polímeros multifásicos (CALLISTER JR., 2002).

Os compósitos cuja fase dispersa encontra-se na forma de fibra são os mais importantes tecnologicamente. Isto porque as fibras com frequência agregam ao material resistência mecânica e/ou rigidez alta em relação ao seu peso. Alguns materiais normalmente envoltos por uma matriz polimérica utilizados como fibra são

a fibra de vidro, a fibra de carbono e fibras aramidas (CALLISTER JR., 2002). Fibras naturais, como a celulose, apresentam a vantagem de serem recicláveis.

2.3.1 Compósitos baseados em polissacarídeos

Os materiais compósitos baseados em polissacarídeos têm ganhado destaque nos cenários acadêmico e industrial nos últimos anos (CAZÓN; VÁZQUEZ, 2019). Fibras de celulose são muito utilizadas como reforço em materiais compósitos devido a propriedades como baixa densidade, que tornam possível a obtenção de materiais mais leves e de caráter renovável. Destacam-se também características como alta disponibilidade, baixo custo, variedade de formas e baixa abrasão, que garante maior tempo de uso dos equipamentos utilizados para o processamento.

Estudos recentes mostram que a incorporação de fibras de celulose em matriz de quitosana aumenta a estabilidade térmica e diminui a permeabilidade ao oxigênio e ao vapor d'água, permitindo sua aplicação em embalagens alimentícias (GUO; WANG, 2020). Outro desenvolvimento recente é o de compósitos de fibras de celulose e partículas de BiOBr e AgBr para remoção de óleos emulsificados e pigmentos orgânicos de águas residuais (XU et al., 2019).

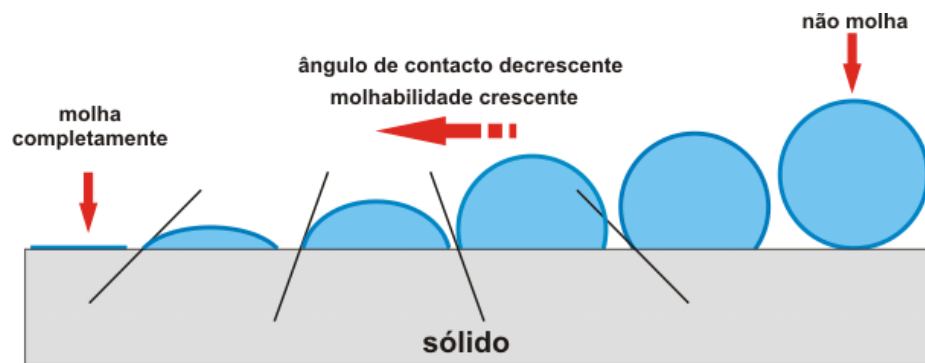
Entretanto, fibras de celulose são altamente polares e hidrofílicas, e consequentemente são pouco compatíveis com as matrizes apolares normalmente empregadas em compósitos, o que resulta em perda de propriedades mecânicas (BELGACEM; GANDINI, 2008).

Assim, frequentemente faz-se necessário modificar a superfície da celulose com o objetivo de promover uma eficiente barreira hidrofóbica e minimizar a energia interfacial com as matrizes poliméricas apolares e então gerar uma adesão otimizada. Esta modificação é usualmente denominada hidrofobização.

Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida plana, ela se espalhará pela superfície ou, mais provavelmente, permanecerá uma gota com um certo ângulo de contato. Um fluido que apresenta alta molhabilidade na superfície tem um ângulo de contato de 0 a 90°, e um fluido que não apresenta

molhabilidade apresenta um ângulo de contato entre 90 e 180° (VORONOV; PAPAVALASSILIOU, 2008). Portanto, quando este fluido é água, pode-se dizer que se a superfície apresenta molhabilidade, ela é hidrofílica. Se não apresenta, é hidrofóbica.

Figura 5 - Esquema mostrando diversas gotas de água com diferentes ângulos de contato



Fonte: (ALHANATI, 2018).

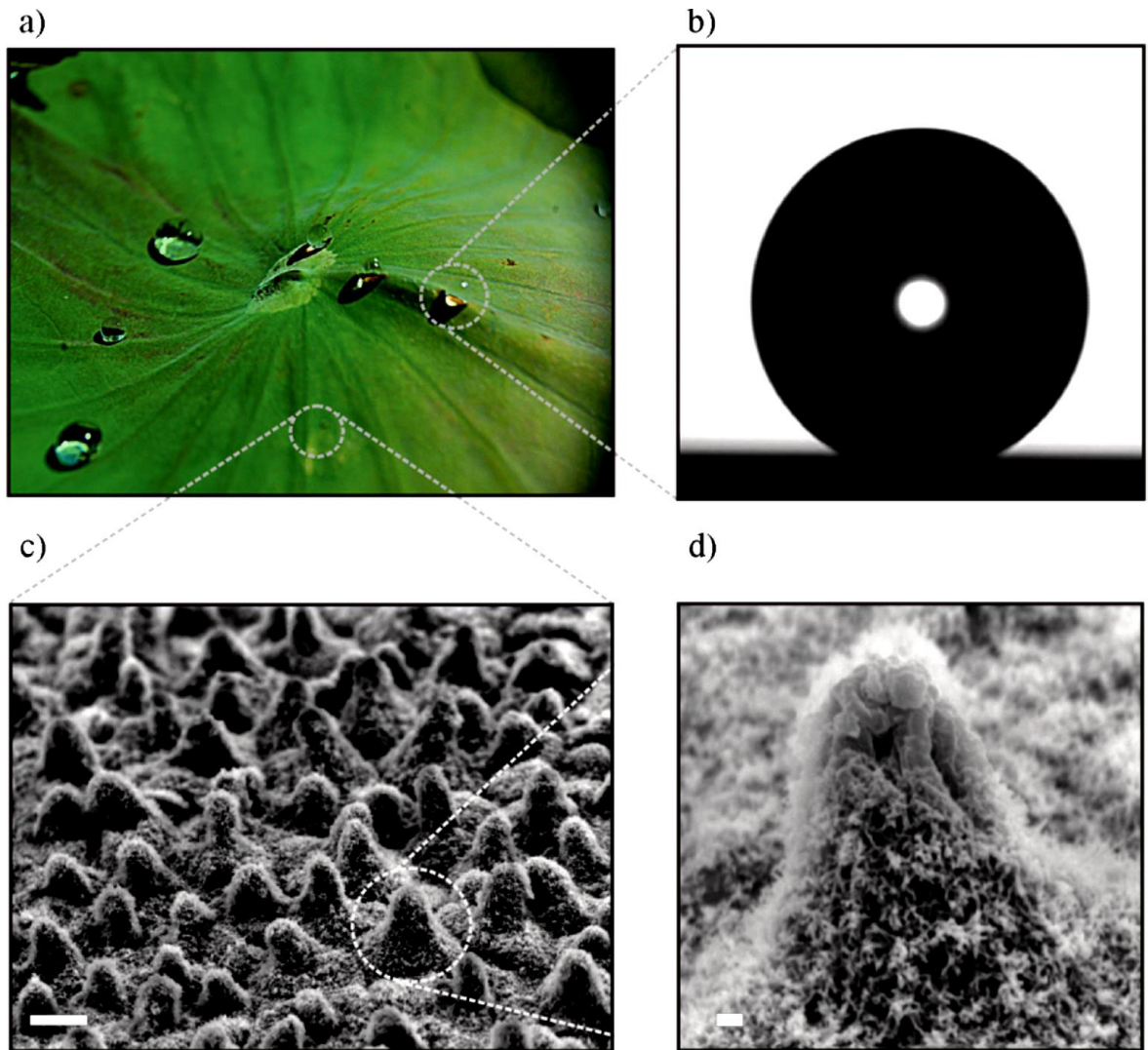
Outro fator que permite identificar a hidrofobicidade do material é a energia de superfície dos sólidos, γ_s . Essa energia é composta por duas componentes, uma polar, γ_s^p , e uma dispersiva, γ_s^d . Quanto maior o valor da primeira, mais hidrofílico é o material. Para a segunda, quanto maior o valor, mais lipofílico o material. Polissacarídeos como a celulose, o amido, a quitina e a quitosana apresentam a estrutura apolar das cadeias poliméricas, mas também possuem vários grupos OH ligados a elas, portanto suas energias de superfície polar e dispersiva são altas, na faixa de 20-30 e 30-40 mJ/m² (BELGACEM; BLAYO; GANDINI, 1996; ANGELLIER et al., 2005; CUNHA et al., 2008).

Na natureza é possível encontrar inúmeros exemplos de materiais hidrofóbicos, como penas de algumas aves, folhas de lótus, folhas de arroz e pétalas de rosa. Inspirados por esses materiais, os cientistas descobriram que todos eles possuem microestruturas semelhantes, e que então, essa característica em comum seria possivelmente a chave para se desenvolver materiais com caráter hidrofóbico (SI; DONG; JIANG, 2018).

Geralmente, superfícies biológicas com caráter hidrofóbico apresentam topografias diferentes para as escalas de 10 µm e submicrométrica. Na folha de lótus, por exemplo, as células da epiderme formam microprotrusões e a superfície

toda é coberta por túbulos de cera epicuticular com diâmetros externos menores que 200 nm. Os ângulos de contato com água normalmente superam os 160° (TEISALA; BUTT, 2018).

Figura 6 – (a) Imagem de gotas de água na folha de lótus. (b) Medida de ângulo de contato de uma gota de água na superfície da folha de lótus. (c) Imagem de MEV da superfície da folha de lótus mostrando estruturas quase hemisféricas. (d) Ampliação da imagem de MEV da estrutura hemisférica formando microprotusões



Fonte: (ZORBA et al., 2008).

No trabalho de Zorba et al. (2008), a estrutura da folha de lótus foi artificialmente produzida numa superfície de silício, e o ângulo de contato com água medido foi semelhante ao da planta.

2.4 HIDROFOBIZAÇÃO DE MATERIAIS NATURALMENTE HIDROFÍLICOS

Materiais hidrofílicos podem ser convertidos a materiais hidrofóbicos através de modificações apropriadas envolvendo tratamentos físicos ou reações químicas na superfície ou interior do substrato (CUNHA; GANDINI, 2010). A preparação de materiais hidrofóbicos vem sendo o foco de um grande número de estudos, especialmente por suas possíveis aplicações em importantes indústrias como a de papel e a têxtil, além de ser um recurso renovável, opondo-se aos tradicionais produtos baseados em fontes fósseis. Exemplos incluem a hidrofobização de plantas das espécies *Aloe vera* e *Opuntia ficus-indica* e de ágar para aplicação em limpeza de óleo (CORTEZ et al., 2019) e a hidrofobização de fibras de celulose a fim de incorporá-la em matrizes poliméricas e acelerar o processo de degradação dos compósitos (CICHOSZ; MASEK; WOLSKI, 2019).

A modificação de polímeros naturais hidrofílicos sempre foi alvo de estudos na indústria de papel. Isto porque a celulose hidrofobizada pode reduzir a tendência do papel de absorver líquidos, proporcionando a secagem da tinta sem aparição de manchas e também pode manter as propriedades mecânicas do papelão em atmosferas úmidas (CUNHA; GANDINI, 2010).

É importante salientar que tanto a produção de materiais hidrofóbicos como a modificação de materiais com o intuito de torná-los hidrofóbicos procura aumentar o potencial de aplicação sem que haja perda significativa de outras propriedades.

2.5 HIDROFOBIZAÇÃO POR MODIFICAÇÃO QUÍMICA

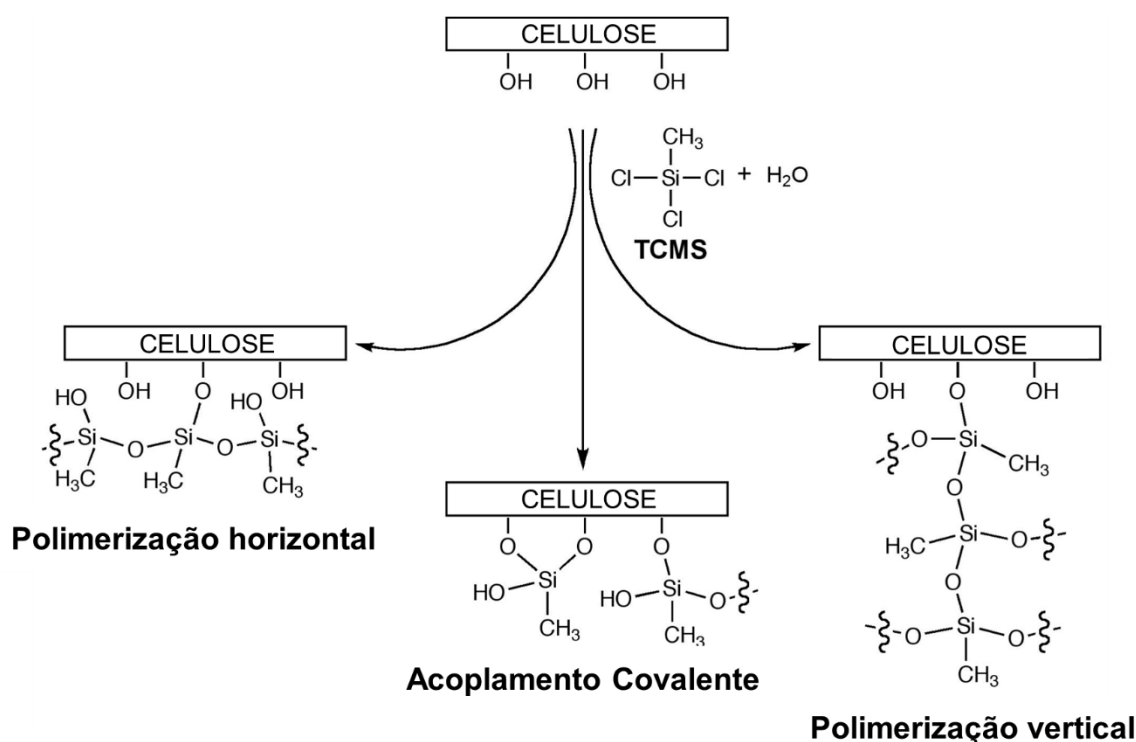
Sabe-se há muitos anos que reagentes como os halogenosilanos (como o triclorometilsilano, TCMS) são capazes de proporcionar à celulose caráter hidrofóbico (ROBBART, 1958). O TCMS em particular apresenta várias aplicações na produção de polímeros e resinas industriais, como por exemplo na produção de resinas metil-metóxi silicone (BAYER, 1990).

O TCMS é capaz de tornar a celulose hidrofóbica via reação sólido-gás, na qual seus vapores reagem com os grupos hidroxila da celulose sólida e os converte

em grupos $-O-SiCH_3$. Vários estudos recentes têm reproduzido essa reação (LI et al., 2007; CUNHA et al., 2010; TEJADO et al., 2014; GAMELAS et al., 2018).

No caso específico da celulose, esta reação pode levar a três produtos, como mostra a Figura 7. Podem ocorrer polimerizações no sentido horizontal ou vertical ou pode ocorrer reações simples que não envolvem mecanismos de polimerização.

Figura 7 - Representação esquemática dos possíveis produtos da reação de TCMS com um substrato de celulose



Fonte: (CUNHA et al., 2010).

Nesse contexto, o presente trabalho está relacionado à aplicação de um sistema de reação sólido-gás para a hidrofobização de compósitos hidrofílicos baseados em matriz de pululana e reforçados com celulose bacteriana. O sistema reacional foi inspirado em trabalhos reportados previamente na literatura (CUNHA et al., 2010), com algumas adaptações. O trabalho está vinculado a uma dissertação de mestrado, recentemente concluída do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial (Ms. Paulo de Tarso Laia dos Reis e Silva Pupio, EEL/USP).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho utilizou o método de pesquisa experimental descritiva para desenvolver, com base em trabalho publicado na literatura, um sistema de reação sólido-gás. Esse sistema foi posteriormente empregado para a realização de reações de hidrofobização de compósitos hidrofílicos baseados em matriz de pululana e reforçados com diferentes concentrações de celulose bacteriana. Técnicas analíticas foram usadas para avaliar a ocorrência da reação de modificação da superfície dos materiais.

O trabalho teve início durante o estágio obrigatório realizado pelo aluno no Laboratório de Biopolímeros, Biorreatores e Simulação de Processos (LBBSim) do Departamento de Biotecnologia (LOT) da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL/USP).

3.1 MATERIAIS

Os materiais necessários para a realização deste trabalho foram: celulose bacteriana, produzida pelo aluno de mestrado Paulo de Tarso Laia dos Reis e Silva Pupio, pululana comercial, gentilmente cedida pela empresa Nagase do Brasil Comércio de Produtos Químicos Ltda., triclorometilsilano (99%, Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio (PA, Synth) e álcool etílico (PA, Synth).

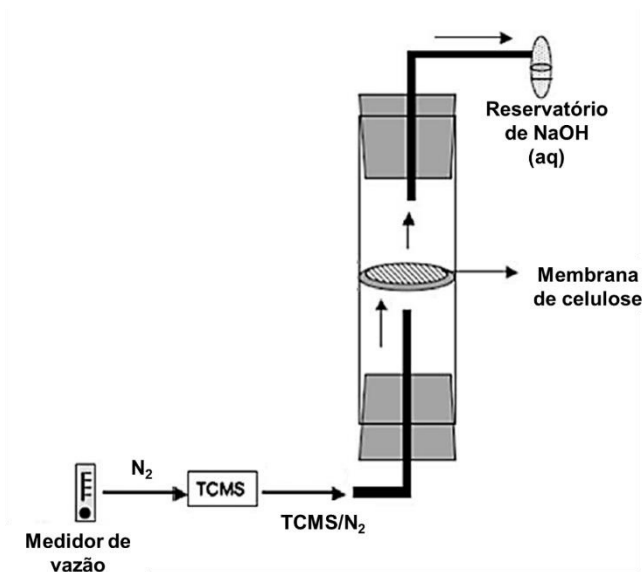
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Confecção do reator

O principal objetivo deste trabalho foi construir um aparato experimental capaz de promover uma reação sólido-gás na superfície de filmes. O sistema reacional tem como base o trabalho de Cunha et al. (2010). Neste trabalho, a reação consiste na utilização de triclorometilsilano (TCMS) como reagente gasoso em pequenas quantidades, carregado por um gás inerte para essa reação, e.g. argônio ou nitrogênio, para converter os grupos hidroxila de papel de filtro, sob

condições brandas e sem o uso de solvente, em grupos $-O-SiCH_3$. A reação apresenta como subproduto o gás cloreto de hidrogênio (HCl), e, portanto, o aparato também possui um reservatório de solução de hidróxido de sódio (NaOH) a fim de neutralizar o gás produzido e evitar sua liberação na atmosfera. A Figura 8 mostra o aparato utilizado por Cunha et al. (2010) para esta finalidade.

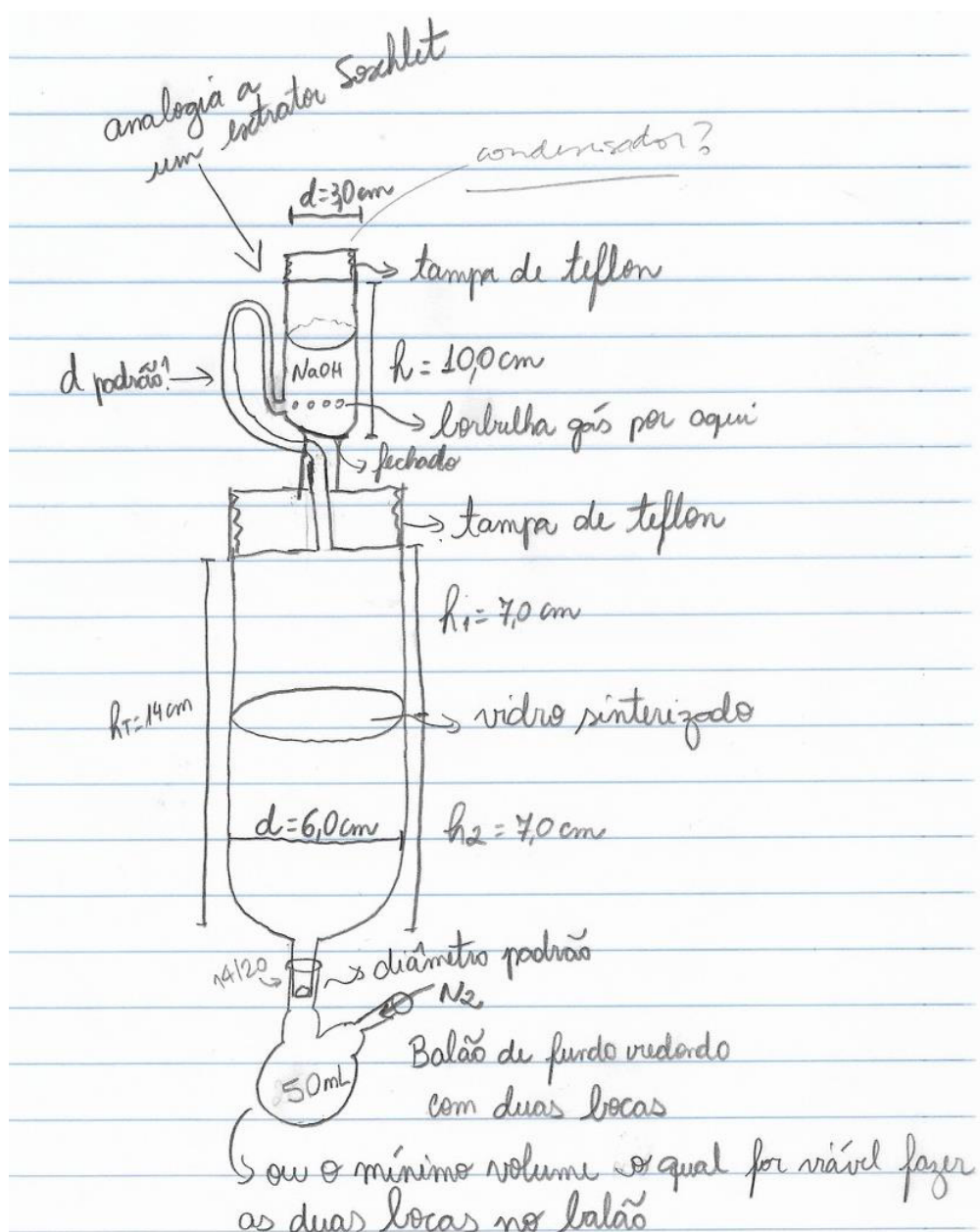
Figura 8 – Aparato experimental utilizado na reação sólido-gás de modificação superficial de celulose tomado como base para este trabalho



Fonte: (CUNHA et al., 2010).

Neste contexto, o aparato foi projetado seguindo as mesmas condições. O reservatório de TCMS foi projetado como um balão de fundo redondo com capacidade para 50 mL e duas bocas, uma para a conexão com o reator e a outra para entrada do gás inerte. Para o reator, foi projetada uma placa de vidro sinterizado em seu interior, a fim de permitir o encaixe dos filmes produzidos e, ao mesmo tempo, a passagem do reagente através dela. O projeto definiu um diâmetro interno de 6 cm e altura de 14 cm para o reator. O reservatório de NaOH foi projetado para possuir uma conexão com o reator, com o intuito de neutralizar o gás produzido, e outra para a atmosfera. Suas dimensões projetadas foram de 3 cm de diâmetro interno e 10 cm de altura. A Figura 9 mostra o esboço do projeto do aparato experimental.

Figura 9 – Esboço do projeto final do sistema reacional enviado para confecção



Fonte: Próprio autor (2018).

O sistema, depois de pronto, promoveu a reação de hidrofobização de compósitos baseados em pululana e celulose bacteriana, cuja produção é descrita na sequência. Após a reação, os filmes foram submetidos a extração em sistema Soxhlet com álcool etílico anidro.

Testes preliminares foram desenvolvidos em um filme de pululana pura a fim de adequar o aparato confeccionado às melhores condições reacionais. Eles consistiram em variar o fluxo de gás nitrogênio de 50 a 100 mL/min, o tempo de

reação de 5 segundos a 30 minutos e o tempo de extração em sistema Soxhlet de duas a sete horas.

3.2.2 Purificação da celulose bacteriana

A celulose bacteriana *in natura* foi submetida a um processo de purificação, que consistiu em suspendê-la em aproximadamente 400 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1 mol/L a 60 °C por 1 hora. Terminada a purificação, a celulose foi lavada com água destilada para retirada dos resíduos de NaOH.

3.2.3 Preparo da suspensão de celulose bacteriana

Após purificação, a celulose foi suspensa com o auxílio de um dispersor Ultra Turrax, em 40 ciclos de 1 minuto a aproximadamente 10000 rpm. A concentração da suspensão foi medida através de análise gravimétrica.

3.2.4 Confeção de compósitos de pululana e celulose bacteriana

O procedimento para a preparação dos compósitos foi baseado no trabalho descrito por Trovatti et al. (2012). Pesou-se 0,25 g da pululana em béquer e adicionou-se água destilada para sua total dissolução. Em seguida, adicionou-se a quantidade necessária de celulose bacteriana. Neste trabalho foram confeccionados compósitos com cinco quantidades diferentes de celulose: 1, 5, 10, 20 e 30% em relação à massa de pululana. Esses filmes são aqui chamados de CB 1, CB 5, CB 10, CB 20 e CB 30, respectivamente. A mistura foi agitada e aquecida até 75 °C. Então, foi posicionada em um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo, a fim de retirar os gases presentes na suspensão, evitando a formação de bolhas no compósito final. Finalmente, a mistura foi despejada na placa de Petri de plástico circular com diâmetro interno de 55 mm e mantida em estufa a 38 °C até completa secagem do compósito.

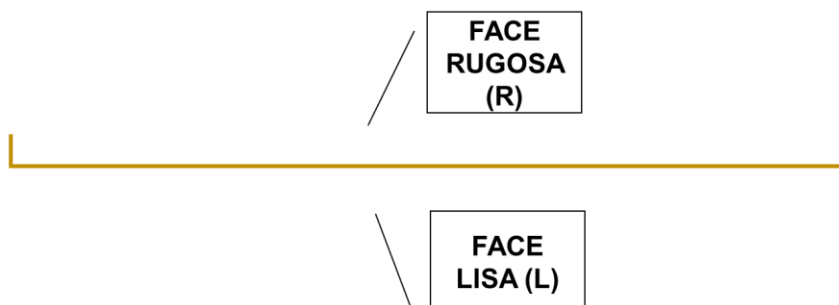
Após a secagem, a face do compósito que ficou exposta ao ar na placa de Petri adquiriu aparência rugosa e opaca, ao contrário da face que ficou em contato com a placa de Petri, que era lisa e brilhante. A Figura 10 representa esquematicamente os filmes na placa de Petri após secagem.

Figura 10 – (a) Esquema dos filmes compósitos de pululana e celulose bacteriana na placa de Petri; (b) Identificação das faces rugosa e lisa no filme pronto.

(a)



(b)



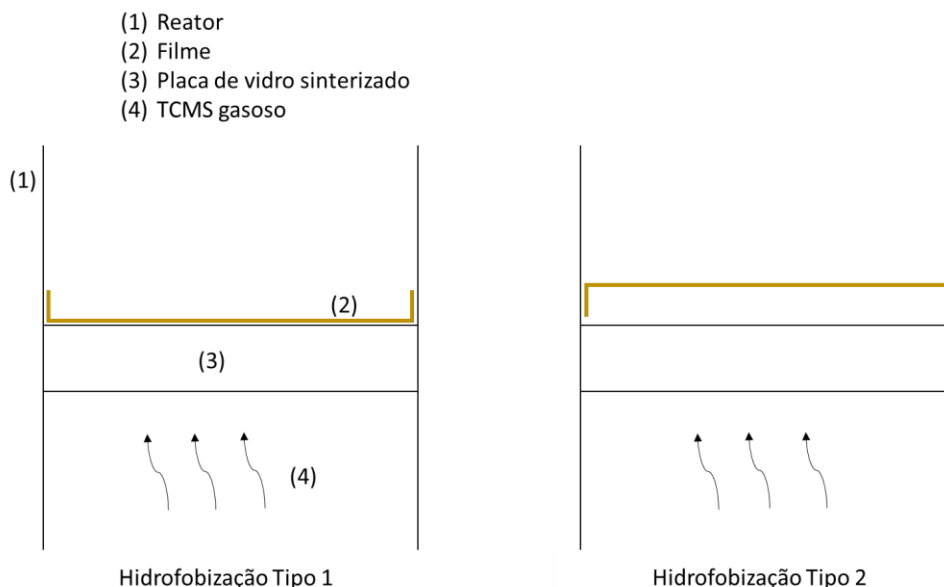
Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.5 Reações de hidrofobização

Após a fase preliminar de testes com o reator produzido e a confecção dos filmes compósitos, foram realizadas as reações de hidrofobização propriamente ditas. Para este experimento, dois tipos diferentes de hidrofobização foram feitos para cada composição de filme. O primeiro tipo foi feito com o filme posicionado no reator da mesma maneira como na placa de Petri quando é produzido, i.e., a face em contato com o fluxo de TCMS é também a que fica em contato com a placa de Petri no processo de produção (face lisa). O segundo tipo foi realizado com o filme posicionado de maneira inversa à da placa de Petri no processo de produção, i.e., a face em contato com o fluxo de TCMS é a que fica exposta ao ar no processo de

produção (face rugosa). Esses tipos de hidrofobização serão doravante definidos como tipo 1 e tipo 2, respectivamente. A Figura 11 ilustra essa diferença entre os tipos de hidrofobização.

Figura 11 - Esquema dos diferentes tipos de reação de hidrofobização



Fonte: Próprio autor (2019).

3.3 MÉTODOS DE ANÁLISE

A fim de avaliar a ocorrência da reação de hidrofobização nos compósitos, algumas técnicas analíticas foram realizadas neste trabalho.

3.3.1 Medida de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato consistem em depositar gotas de líquidos de diferentes polaridades sobre a superfície do sólido a ser analisado, e medir o ângulo de contato formado entre eles. Os líquidos mais comumente utilizados para esse teste são água, glicerol e di-iodometano. Neste trabalho, somente água foi utilizada.

As análises de ângulo de contato foram realizadas no goniômetro Ramé-Hart 300-F-1 do Laboratório de Plasmas da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

da Universidade Estadual Paulista (FEG/UNESP). Neste procedimento, as amostras foram preparadas previamente em laboratório cortando-se uma tira estreita dos filmes a serem analisados e colando-as sobre uma lâmina de microscopia com uma fita dupla-face. Para efeitos de comparação, foram testados filmes não-hidrofobizados e hidrofobizados. Algumas análises foram feitas nas duas faces dos filmes. São denotadas por R aquelas onde a água foi gotejada na face rugosa exposta ao ar no processo de produção (Figura 10) e L aquelas onde a água foi gotejada na face lisa em contato com a placa de Petri no processo de produção. Pelo menos três gotas de água foram gotejadas sobre todas as amostras e os ângulos de contato eram medidos instantaneamente pelo *software* do equipamento.

Como citado anteriormente, materiais hidrofóbicos são aqueles cujo ângulo de contato com a água supera 90° . Portanto, é fundamental que este teste seja realizado para verificar a ocorrência da reação nos filmes de celulose bacteriana e pululana.

3.3.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR/ATR)

A técnica de FTIR é um tipo de espectroscopia de absorção em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. É baseada nas frequências de vibração das ligações químicas das substâncias (SKOOG et al., 2005). Portanto, ela é capaz de identificar diferentes tipos de ligações químicas baseado nas bandas de absorção do espectro, e.g., as bandas referentes a ligações de silício (Si), confirmando a ocorrência da reação.

O equipamento utilizado, situado no Laboratório de Plasmas da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista (FEG/Unesp), foi um Espectrômetro PerkinElmer Spectrum 100 com módulo de refletância total atenuada (ATR), permitindo que a amostra fosse examinada diretamente na fase sólida, ideal para a análise da superfície dos filmes.

Para uma análise de FTIR de um material celulósico no qual foi realizada a reação de modificação superficial com TCMS, espera-se novas bandas de

absorção localizadas em aproximadamente 780 e 1270 cm^{-1} , devidas às vibrações de estiramento e de dobramento angular das ligações Si-CH₃, respectivamente. Grupos como Si-OH, Si-O-C e Si-O-Si, com bandas em 950, 1080 a 1100 e 1100 cm^{-1} , respectivamente, não são detectados no espectro de FTIR, pois são mascarados pela intensa banda de estiramento de grupos C-O da celulose a aproximadamente 1026 cm^{-1} (LI et al., 2007; CUNHA et al., 2010).

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de MEV é um tipo de microscopia eletrônica que produz imagens de uma amostra através do escaneamento desta com um feixe de elétrons. A interação dos elétrons com os átomos da amostra produz vários sinais que podem ser detectados e contêm informações sobre a topografia e composição da superfície da amostra.

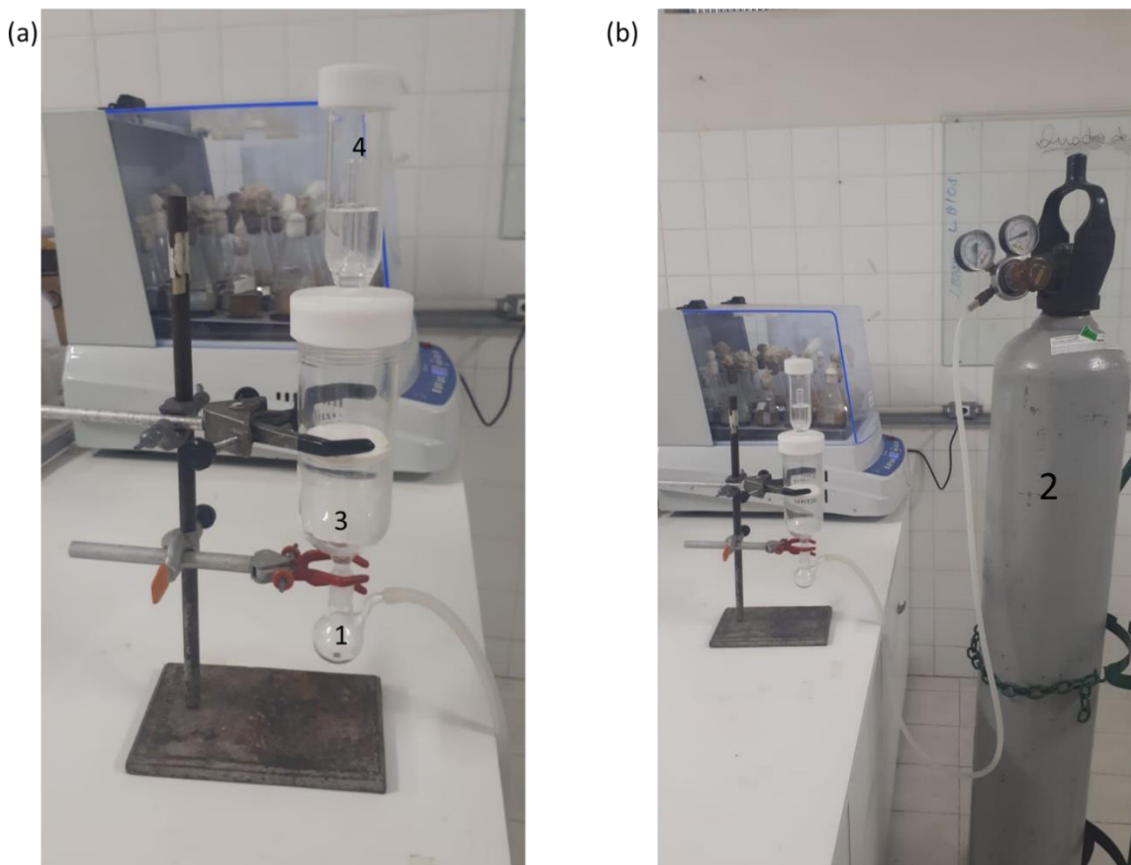
O equipamento utilizado foi um microscópio LEO 435 VPi – ZEISS, situado na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço. A preparação da amostra envolveu sua fixação em um suporte adequado com fita de carbono seguida de sua metalização com uma fina camada de ouro. Para efeitos de comparação foram feitas análises de amostras hidrofobizadas e não-hidrofobizadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CONFECÇÃO DO REATOR

A Figura 12 mostra o aparato experimental pronto, após o envio do projeto com as dimensões especificadas. Os itens denotados por números representam: (1) reservatório de TCMS; (2) cilindro de gás nitrogênio; (3) reator de hidrofobização; (4) reservatório de solução de NaOH.

Figura 12 - Esquema do aparato experimental das reações de hidrofobização (a) com destaque para o sistema reacional e (b) mostrando cilindro de gás nitrogênio



Fonte: Próprio autor (2019).

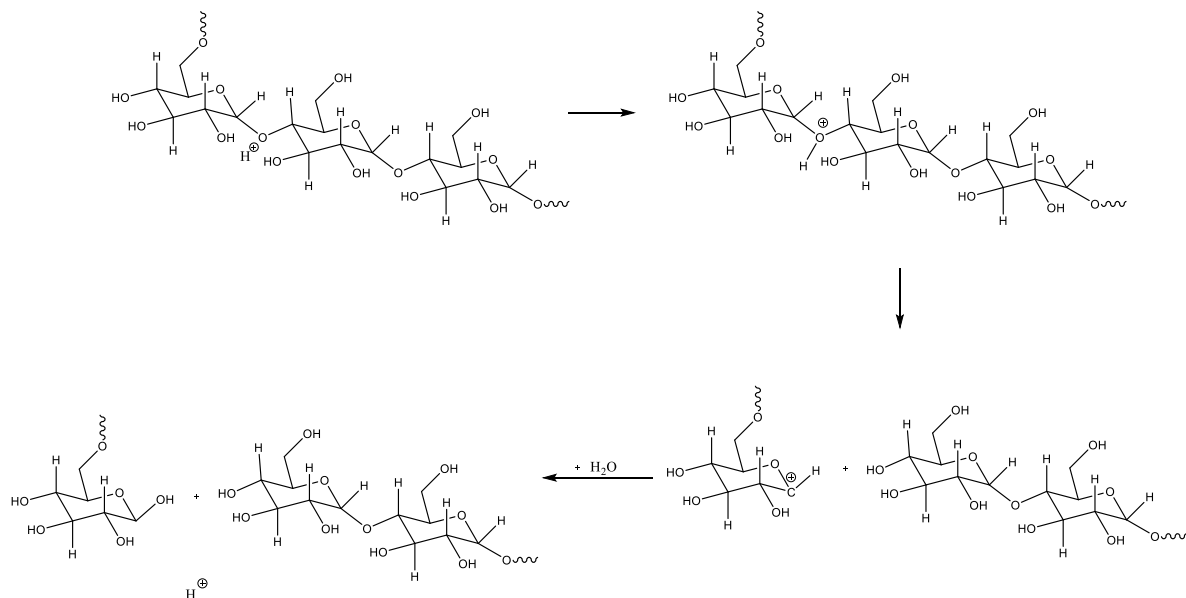
Os testes preliminares realizados com filmes de pululana pura indicaram que o fluxo de nitrogênio e o tempo de reação eram correlacionados. Por exemplo, um filme inicial apresentaria a mesma estabilidade que outro sobre o qual ocorreu a reação com o dobro do fluxo de nitrogênio e metade do tempo de reação iniciais.

Fixando-se o fluxo de nitrogênio em 100 mL/min, os filmes cujo tempo de reação foram menores ou iguais a 15 segundos apresentaram estabilidade após extração em sistema Soxhlet por duas horas. Aqueles cujos tempos eram maiores que 20 segundos se tornaram extremamente quebradiços e/ou mudaram de coloração após a extração. Portanto, optou-se por fixar as condições de reação em 100 mL/min para o fluxo de nitrogênio e 15 segundos para o tempo de reação. A escolha do maior fluxo baseou-se na facilidade da medição da vazão, visto que o cilindro de gás utilizado não era capaz de manter um valor de vazão constante quando este era inferior ao utilizado neste trabalho.

É sabido, há muito tempo, que a pululana pode ser hidrolisada a glicose e outros oligossacarídeos na presença de ácido clorídrico (TAGUCHI et al., 1973). Como a reação aqui estudada tem como subproduto o gás HCl, este pode vir a reagir com a umidade presente no meio e catalisar a hidrólise da pululana em monossacarídeos. É provável que, em razão disso, tempos reacionais maiores tenham causado a hidrólise da pululana, e, conseqüentemente, a perda de sua estabilidade.

No mecanismo de hidrólise da pululana catalisada por ácido (Figura 13), o íon H^+ se aproxima de um átomo de oxigênio qualquer da estrutura da pululana e se liga a ele, causando a fragmentação da pululana em duas moléculas distintas. Em seguida, finalmente ocorre a reação de hidrólise. O ácido recuperado pode então catalisar a mesma reação em outras partes da molécula, até gerar oligossacarídeos ou monossacarídeos.

Figura 13 - Mecanismo da hidrólise da pululana catalisada por ácido



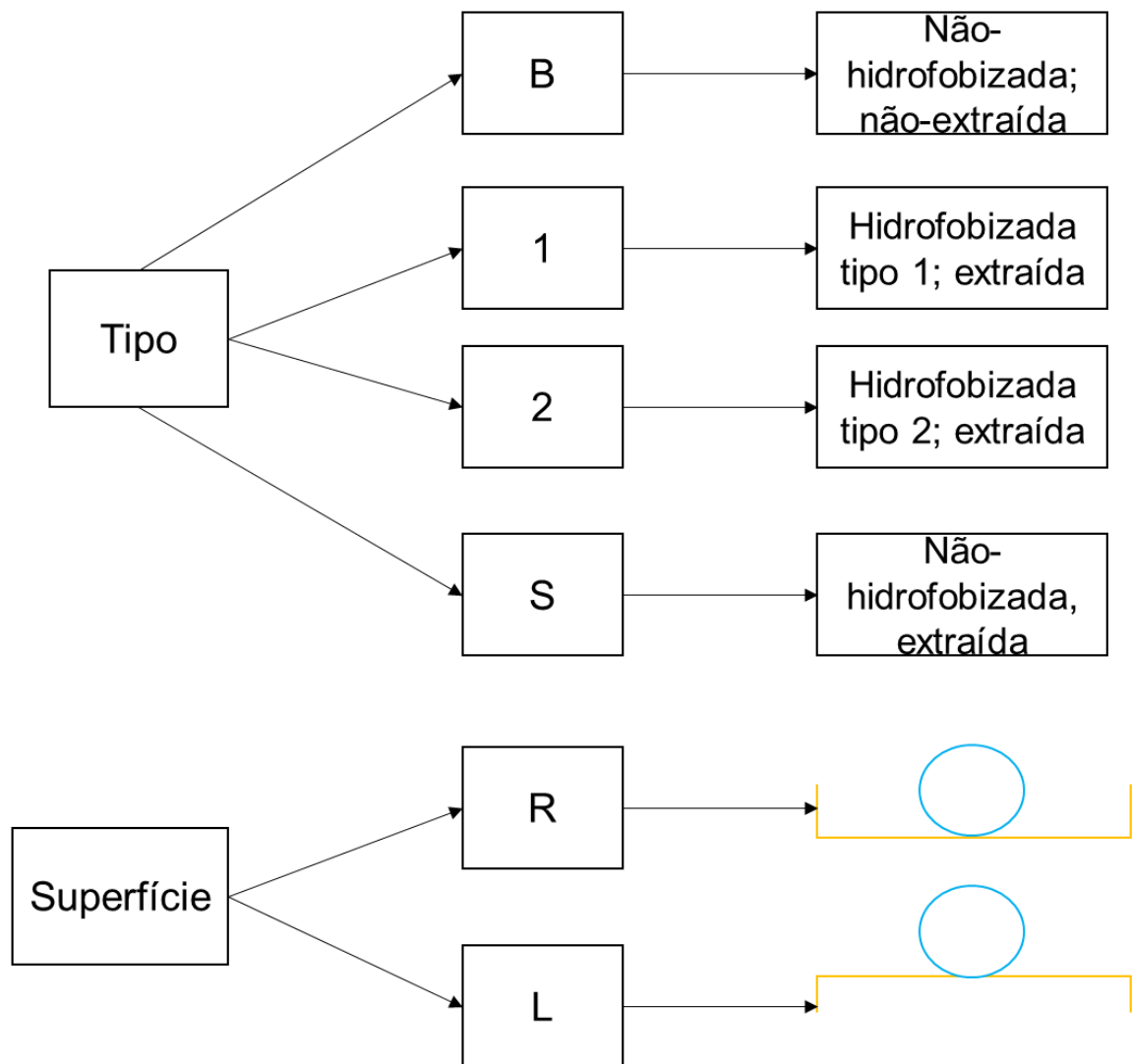
Fonte: Próprio autor (2019).

Para a extração em sistema Soxhlet, testes indicaram que os filmes que passavam por mais de duas horas de extração apresentavam mudança de cor ou de estabilidade. Portanto, optou-se por promover esta etapa em duas horas.

4.2 ANÁLISES DE ÂNGULO DE CONTATO

Na Tabela 1 são apresentados os resultados das medidas de ângulo de contato. O tipo indica se a amostra é hidrofobizada ou não, e por qual tipo, e se passou por extração em sistema Soxhlet ou não. A superfície indica em qual face do filme a água foi gotejada durante o teste. A Figura 14 explica e ilustra os códigos utilizados para os diferentes tipos de amostra. Como este trabalho foi associado ao projeto de mestrado do aluno Paulo de Tarso Laia dos Reis e Silva Pupio, alguns resultados expressos aqui já foram apresentados em seu trabalho e estão devidamente creditados.

Figura 14 - Explicação dos códigos utilizados na identificação das amostras do teste de ângulo de contato



Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 1 – Resultados dos testes de medida de ângulo de contato dos compósitos

Amostra	Tipo	Superfície	Ângulo (°)	Desvio (°)
Pululana	B	-	72	8
CB 1	B	R	78	5
CB 1	B	L	75	4
CB 1	1	L	73	8
CB 5	B	R	98	5
CB 5	B	L	85	4
CB 5	1	R	80	4
CB 10	B	R	109	2
CB 10	B	L	99	3
CB 10	1	L	95	9
CB 10	1	R	98	3
CB 10	2	R	106	3
CB 20	B	R	110	3
CB 20	B	L	88	6
CB 20	1	R	88	7
CB 20	2	R	113	8
CB 20	2	L	93	4
CB 30	B	R	119	4
CB 30	B	L	103	4
CB 30	S	R	102	9
CB 30	S	L	75	6
CB 30	1	R	103	9
CB 30	1	L	103	5
CB 30	2	R	100	4
CB 30	2	L	98	3

Fonte: Pupio (2019).

O ângulo de contato da pululana com água tem valor reportado na literatura de aproximadamente 30° (FARRIS et al., 2011). O valor obtido nesse experimento foi muito superior ao esperado. Este comportamento é atípico, uma vez que a pululana possui vários grupos -OH hidrofílicos, o que justifica seu baixo valor de ângulo de contato. Uma possível explicação para esse fato seria a presença de impurezas hidrofóbicas presentes neste material. Efeito semelhante já foi observado para a quitosana, outro polissacarídeo com estrutura química hidrofílica

(CUNHA et al., 2008). Portanto, este fato também pode explicar o motivo de algumas amostras não-hidrofobizadas apresentarem altos valores de ângulo de contato.

Alguns filmes como o CB 5, CB 10 e CB 30 hidrofobizados apresentaram ângulos de contato menores do que o de suas amostras não-hidrofobizadas. Já o compósito CB 20 hidrofobizado apresentou um aumento significativo na medida de ângulo de contato. Algumas amostras de CB 30 foram submetidas somente à extração em sistema Soxhlet, mas não à hidrofobização. Estas apresentaram um ângulo de contato menor que a amostra não-hidrofobizada, indicando que o processo extrativo pode ter influenciado negativamente no ângulo de contato.

Como citado anteriormente, a pululana sofre hidrólise em presença de ácido clorídrico aquoso. A fim de tentar eliminar o máximo de umidade possível, algumas amostras de CB 20 foram secas em estufa à vácuo antes de sofrer a reação de hidrofobização. Estes resultados são apresentados na Tabela 2. O nome da amostra precede uma letra E para indicar a secagem prévia dos compósitos em estufa.

Tabela 2 - Resultados das análises de ângulo de contato de compósitos previamente secos em estufa à vácuo

Amostra	Tipo	Superfície	Ângulo (°)	Desvio (°)
CB 20E	1	R	124	6
CB 20E	1	R	118	3
CB 20E	1	R	114	6
CB 20E	1	L	107	5
CB 20E	1	L	105	3
CB 20E	1	L	112	6

Fonte: Pupio (2019).

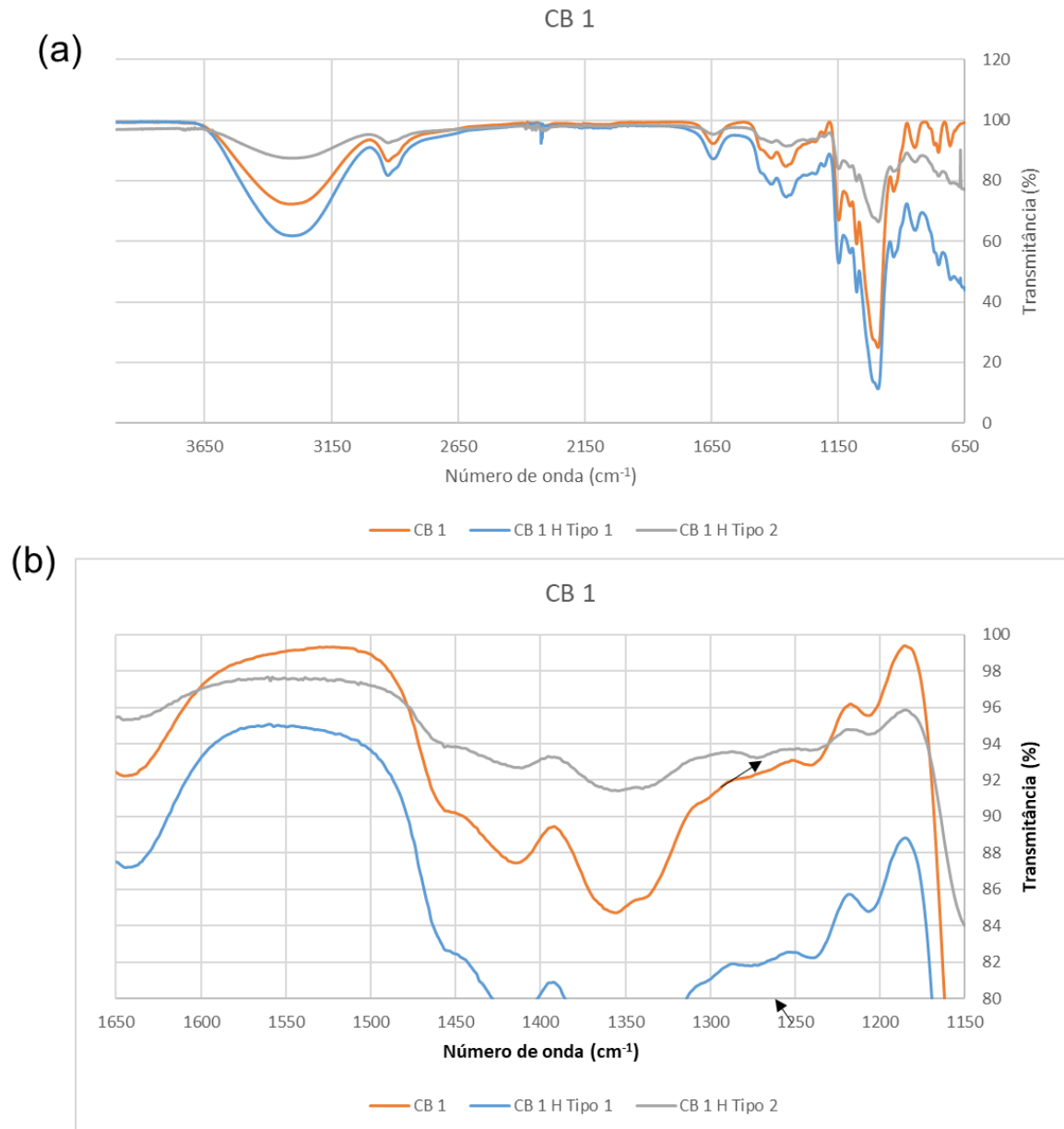
Quando as reações de hidrofobização foram conduzidas com os compósitos previamente secos em estufa à vácuo, os valores de ângulo de contato foram maiores do que aqueles apresentados pelos compósitos não-hidrofobizadas e hidrofobizados sem secagem prévia. Isso indica que, de fato, é possível que a umidade presente nos filmes tenha causado a reação de hidrólise da pululana catalisada pelo ácido clorídrico.

Além disso, em outros trabalhos, a presença de umidade na amostra a ser hidrofobizada, de fato, foi considerada determinante no valor da medida de ângulo de contato (CUNHA et al., 2010). A água oferece uma “barreira química” ao TCMS, e, portanto, ocorre um acúmulo de grupos Si-OH na superfície, o que reduz sua hidrofobicidade. Portanto, o efeito combinado da hidrólise da pululana catalisada por ácido e da barreira química oferecida pela água podem explicar o valor de ângulo de contato menor para as amostras que não foram secas em estufa.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR/ATR)

Na Figura 15 encontram-se os espectros de infravermelho adquiridos com as amostras de compósitos CB 1, submetidos a reação sólido-gás com TCMS. Este foi o espectro mostrado aqui, e não o CB 20, que apresentou os melhores resultados de ângulo de contato, pois, junto com o CB 5, foram os únicos que apresentaram as bandas desejadas. Alguns dos resultados obtidos já foram apresentados no trabalho de Pupio (2019).

Figura 15 - Espectro de FTIR de amostras de CB 1 (a) completo; (b) com destaque para as bandas desejadas



Fonte: Pupio (2019).

Em nenhuma das amostras foi possível observar a banda em 780 cm^{-1} relativa às vibrações de estiramento da ligação Si-CH₃. No entanto, nos espectros referentes às amostras CB 1 e CB 5 hidrofobizadas, foi possível observar, de maneira sutil, a banda de 1270 cm^{-1} das vibrações de deformação angular da ligação Si-CH₃, inexistentes nos espectros das amostras não-hidrofobizadas. Esta ausência de bandas pode indicar que ou a reação de hidrofobização não ocorreu ou como o tempo de exposição foi muito pequeno, a quantidade de silício nas amostras foi pequena e pode estar distribuída de forma irregular. A presença das bandas em alguns filmes, entretanto, é um indicativo de que a reação, de fato, ocorreu na superfície.

Fato semelhante ocorreu no trabalho de Cunha et al. (2010). As amostras cujo tempo de reação era menor (30 segundos) não tiveram as bandas de silício detectadas, ao passo que as de maior tempo de reação (30 minutos) tiveram as bandas de silício detectadas pelo FTIR.

É interessante destacar que nos compósitos com baixa quantidade de celulose bacteriana foi possível observar a banda de silício nos espectros. À medida que a concentração de celulose foi aumentando (> 5%), essas bandas tornaram-se imperceptíveis. Como a massa dos filmes concentrados é maior e o tempo de reação é o mesmo, a concentração de silício na superfície torna-se cada vez menor em relação à massa total, e isso pode ter dificultado o aparecimento de bandas características nos espectros.

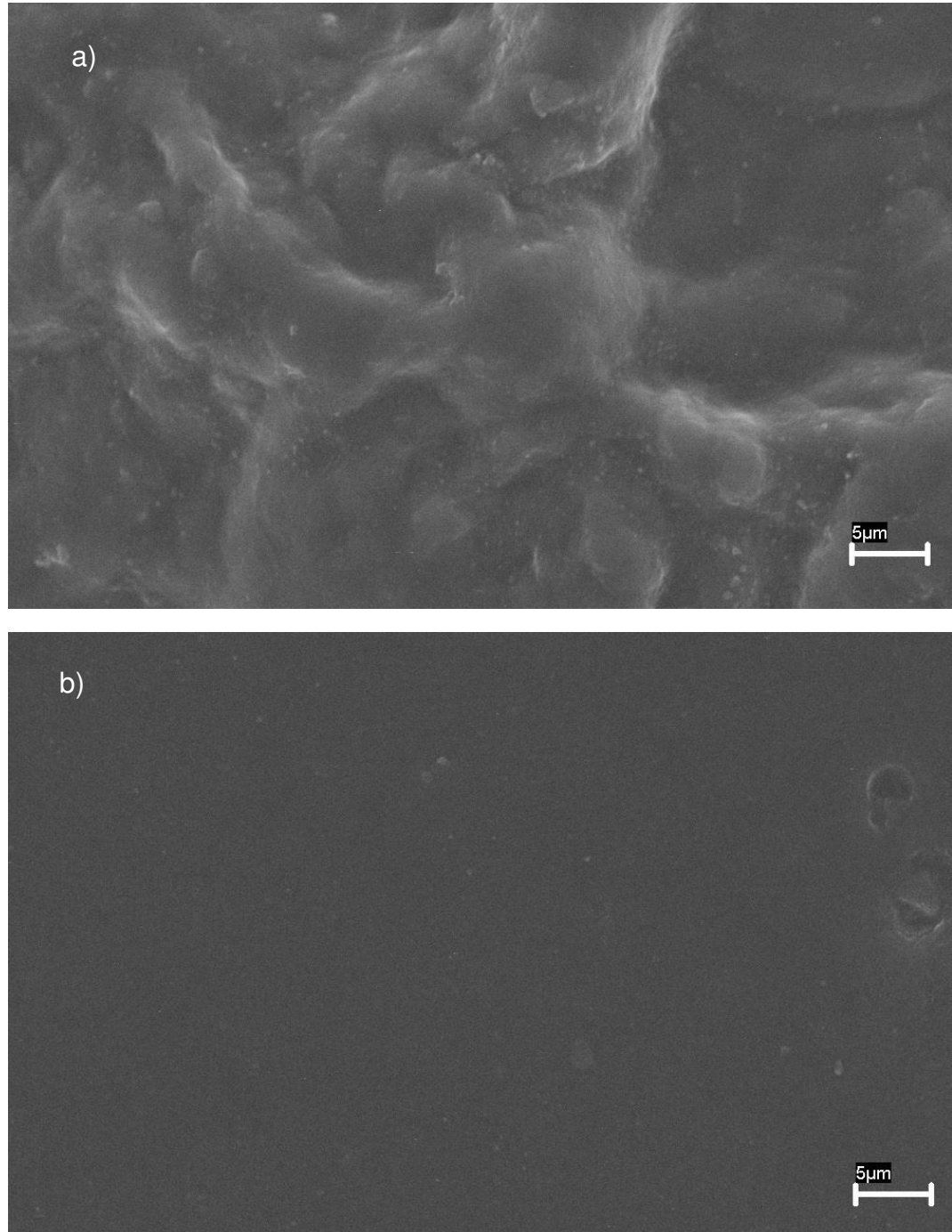
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Espera-se que as imagens de MEV dos materiais hidrofobizados mostrem a presença de pequenas partículas formadas a partir das redes tridimensionais de Si-O-Si, o que é um forte indicativo da ocorrência da reação das hidroxilas dos compósitos com o reagente TCMS (LI et al., 2007; CUNHA et al., 2010).

A amostra de CB 20 foi escolhida para a análise de microscopia por ter apresentado o melhor resultado de ângulo de contato. A Figura 16 mostra as micrografias do filme de CB 20 não-hidrofobizado em ambas as faces. As imagens

que também compuseram os resultados de Pupio (2019) estão devidamente creditadas.

Figura 16 - Micrografia de CB20 a) na face R a 6000x e b) na face L a 6000x



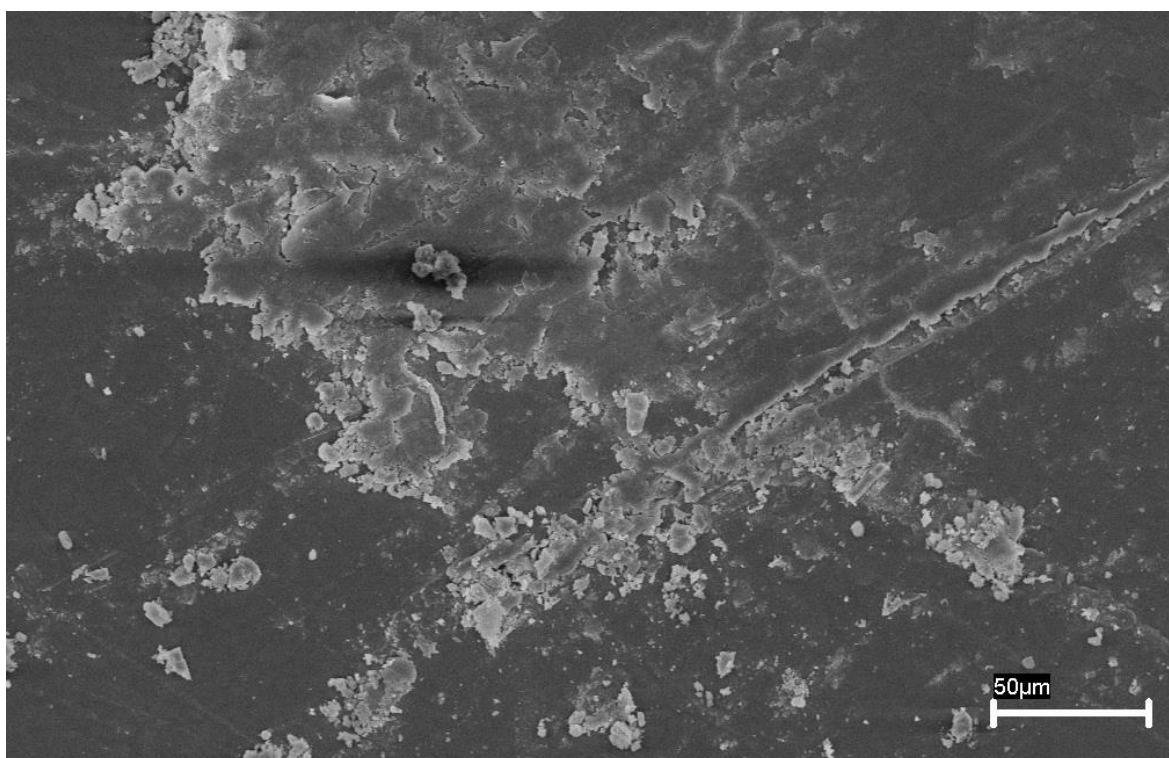
Fonte: (PUPPIO, 2019).

As imagens indicam que a fase rugosa apresenta protuberâncias em sua superfície, o que pode dar origem a uma estrutura hierárquica causada pela

presença de celulose. Quando o material é hidrofóbico, o aumento da rugosidade o torna ainda mais hidrofóbico (SI; DONG; JIANG, 2018). Esse fato, associado à possível presença de impurezas hidrofóbicas na pululana, pode ter contribuído para o aumento do valor do ângulo de contato das amostras não-hidrofobizadas em relação à pululana pura.

A Figura 17 representa a micrografia da face lisa amostra de CB 20 submetida à hidrofobização do tipo 1.

Figura 17 - Micrografia de CB 20 H1 na face L a 1000x



Fonte: Próprio autor (2019).

A micrografia do filme hidrofobizado de CB 20 mostra diferenças em relação à amostra não-hidrofobizada. Observa-se partículas aderidas à superfície, não semelhante às partículas esféricas e homogêneas na superfície do material observado por Cunha et al. (2010). No entanto, isso pode indicar que a modificação da superfície ocorreu. Entretanto, essa modificação não ocorreu de maneira completa e homogênea. De fato, o tempo reacional utilizado neste trabalho, 15 segundos, é bem inferior ao utilizado em trabalho semelhante de Cunha et al. (2010), de 30 segundos a 30 minutos. Esse tempo pode não ter sido suficiente para criar uma camada homogênea de -Si-O-Si- na superfície dos filmes, e por isso, alguns resultados de ângulo de contato não apresentaram mudanças significativas

e os espectros de FTIR não apresentaram as bandas de silício desejadas. Como mencionado anteriormente, esse tempo reacional foi limitante para evitar degradação do material, ocorrida, muito provavelmente, em decorrência da hidrólise da pululana, catalisada pela presença de ácido clorídrico, subproduto da reação.

5 CONCLUSÃO

Após a realização do trabalho, pode-se concluir que o objetivo geral foi atingido.

Primeiramente, foi possível construir um sistema para reações sólido-gás e otimizar as condições de reação adequadas para uma reação de modificação química da superfície de filmes naturalmente hidrofílicos, com o intuito de torná-los hidrofóbicos. O sistema foi projetado e construído com sucesso.

A utilização dos polímeros hidrofílicos, neste caso a pululana e a celulose bacteriana, na produção de compósitos foi realizada com sucesso. Estes materiais foram empregados no reator desenvolvido, e algumas limitações foram detectadas, de modo que não foi possível confirmar a ocorrência das reações pretendidas em grande extensão.

Entretanto, há indícios da reação de hidrofobização na superfície de alguns compósitos, principalmente no CB 20, que apresentou elevado ângulo de contato após hidrofobização e formação de estruturas superficiais observadas na microscopia eletrônica. A remoção de umidade na estufa à vácuo antes da reação de hidrofobização resultou em filmes com maior hidrofobicidade, pois dessa forma não houve água suficiente para reagir rapidamente com o HCl e catalisar a hidrólise da pululana, e com TCMS e bloquear a reação na superfície. A análise de FTIR/ATR sugeriu a presença de silício proveniente da reação de hidrofobização em filmes com baixa concentração de celulose, CB 1 e CB 5.

Sugestões para trabalhos futuros incluem um estudo detalhado da pululana e desenvolvimento de um processo efetivo de purificação, a fim de evitar que suas medidas de ângulo de contato apresentem valores incompatíveis com sua estrutura química. Também pode ser feito um estudo minucioso sobre o efeito da umidade inicial das amostras nos resultados de ângulo de contato.

REFERÊNCIAS

- ABITBOL, T. et al. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, n. 1, p. 76–88, 2016.
- ALHANATI, L. **Tensão superficial: conceitos básicos**. Disponível em: <<https://www.alfaconnection.pro.br/fisica/fisicoquimica/tensao-superficial/conceitos-basicos/>>.
- ANGELLIER, H. et al. Surface Chemical Modification of Waxy Maize Starch. **Langmuir**, v. 21, n. 6, p. 2425–2433, 2005.
- BAYER AKTIENGESELLSCHAFT (Germany). Wolfgang Grape; Ottfried Schlak; Armand de Montigny; Hermann Kober. **Silicon resin emulsion**. US 4940743, 22 Mar. 1985, 10 Jul. 1990.
- BELGACEM, M. N.; BLAYO, A.; GANDINI, A. Surface Characterization of Polysaccharides, Lignins, Printing Ink Pigments, and Ink Fillers by Inverse Gas Chromatography. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 182, n. 2, p. 431–436, 1996.
- BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Surface Modification of Cellulose Fibres. In: **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. [s.l.]
- CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CAZÓN, P.; VÁZQUEZ, M. Mechanical and barrier properties of chitosan combined with other components as food packaging film. **Environmental Chemistry Letters**, p. 1-11, 2019.
- CICHOSZ, S; MASEK, A; WOLSKI, K. Innovative cellulose fibres reinforced ethylene-norbornene copolymer composites of an increased degradation potential. **Polymer degradation and stability**, v. 159, p. 174-183, 2019.
- CORTEZ, J. S. A et al. Hydrophobization and evaluation of absorption capacity of *Aloe vera*, *Opuntia ficus-indica* and *Gelidium* for oil spill cleanup. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 40, n. 6, p. 884-891, 2019.
- CUNHA, A. G. et al. What Is the Real Value of Chitosan's Surface Energy? **Biomacromolecules**, v. 9, n. 2, p. 610–614, 2008.

CUNHA, A. G. et al. Preparation of highly hydrophobic and lipophobic cellulose fibers by a straightforward gas-solid reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 344, n. 2, p. 588–595, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.12.057>>.

CUNHA, A. G.; GANDINI, A. Turning polysaccharides into hydrophobic materials: A critical review. Part 1. Cellulose. **Cellulose**, v. 17, n. 5, p. 875–889, 2010.

FARRIS, S. et al. Wetting of Biopolymer Coatings: Contact Angle Kinetics and Image Analysis Investigation. **Langmuir**, v. 27, p. 7563-7574, 2011.

GAMELAS, J. A. F.; AZPEITIA, M; FERREIRA, P. J.; TEJADO, A. Surface energy and Lewis acid-base characteristics of lignocellulosic fibers upon modification by chemical vapor deposition of trichloromethylsilane: an inverse gas chromatography study. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 38, p. 264-275, 2018.

GANDINI, A.; LACERDA, T. M. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. **Progress in Polymer Science**, v. 48, p. 1–39, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.11.002>>.

GELLERSTEDT, G.; EK, M.; HENRIKSSON, G. **Wood Chemistry and Wood Biotechnology**. [s.l: s.n.]v. 1

GUO, J.; CATCHMARK, J. M. Surface area and porosity of acid hydrolyzed cellulose nanowhiskers and cellulose produced by *Gluconacetobacter xylinus*. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1026–1037, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.060>>.

GUO, Y; WANG, H. Preparation and properties of edible packaging films based on chitosan with microcrystalline cellulose from tomato peel pomace. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 14, n. 1, p. 1-8, 2020.

HILLMYER, M. The promise of plastic from plants. **Science**, v. 358, n. 6365, p. 868–870, 2017.

KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

LEATHERS, T. D. Biotechnological production and applications of pullulan. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 62, n. 5–6, p. 468–473, 2003.

LI, S. et al. Facile transformation of hydrophilic cellulose into superhydrophobic cellulose. **Chemical Communications**, v. 1, n. 46, p. 4857–4859, 2007.

PUPIO, P. T. L. R. S. **Produção e avaliação das propriedades de compósitos derivados de pululana e celulose bacteriana**. 2019. 140p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

ROBBART. Edward Robbart. **Process for imparting water repellency to cellulosic material comprising cellulosic fibers by reaction with an aerosol containing organo silicon halides**. US2824778, 28 Sep. 1954, 25 Feb. 1958.

SCHIERBAUM, F. Book Review: Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry. Properties, Production, and Patents. By A. Steinbüchel and S. K. Rhee (Editors). **Starch**, v. 57, n. 9, p. 453–453, 2005.

SI, Y.; DONG, Z.; JIANG, L. Bioinspired Designs of Superhydrophobic and Superhydrophilic Materials. **ACS Central Science**, v. 4, n. 9, p. 1102–1112, 2018.

SINGH, R. S.; SAINI, G. K.; KENNEDY, J. F. Pullulan: Microbial sources, production and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 4, p. 515-531, 2008.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª edição norte-americana. São Paulo: Thomson, 2005.

TAGUCHI, R. et al. Structural uniformity of pullulan produced by several strains. **Agricultural and Biological Chemistry**, v. 37, n. 7, p.1583-1588, 1973.

TEISALA, H.; BUTT, H.-J. Hierarchical Structures for Superhydrophobic and Superoleophobic Surfaces. **Langmuir**, p. acs.langmuir.8b03088, 2018. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.8b03088>>.

TEJADO, A. et al. Superhydrophobic foam-like cellulose made of hydrophobized cellulose fibres. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1735–1743, 2014.

TORRES, F. G.; ARROYO, J. J.; TRONCOSO, O. P. Materials Science & Engineering C Bacterial cellulose nanocomposites: An all-nano type of material. **Materials Science & Engineering C**, v. 98, n. 1, p. 1277–1293, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.064>>.

TROVATTI, E. et al. Sustainable nanocomposite films based on bacterial cellulose and pullulan. **Cellulose**, v. 19, n. 3, p. 729–737, 2012.

TROVATTI, E. The Future of Bacterial Cellulose and Other Microbial Polysaccharides. **Journal of Renewable Materials**, v. 1, n. 1, p. 28–41, 2012.

VORONOV, R. S.; PAPAVALASSILIOU, D. V. Review of fluid slip over superhydrophobic surface and its dependence on the contact angle. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 2455-2477, 2008.

XU, P. et al. Wood-derived fiber/BiOBr/AgBr sponges by in situ synthesis for separation of emulsions and degradation of dyes. **Materials & Design**, v.183, 2019.

ZORBA, V. et al. Biomimetic Artificial Surfaces Quantitatively Reproduce the Water Repellency of a Lotus Leaf. **Advanced Materials**, v. 20, n. 21, p. 4049–4054, 3 nov. 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200800651>>.