

ROSALVA DOS SANTOS MARQUES

**“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE
MEMBRANAS POLIMÉRICAS CATALÍTICAS À BASE DE
PDMS E PVA”**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade Federal de São João Del Rei

Departamento de Ciências Naturais - DCNAT

Programa de Pós-Graduação Multidisciplinar
em Física, Química e Neurociências

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS CATALÍTICAS À BASE DE PDMS E PVA

Rosalva dos Santos MARQUES

Prof. Dr. Marco Antônio SCHIAVON
Orientador

Prof. Dr. Valdir MANO
Co-orientador

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, Química e Neurociência da Universidade Federal de São João Del Rei como parte das exigências para obtenção do título de Mestre na área de **Química de Materiais**.

São João Del Rei – MG

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Autora

MARQUES, Rosalva dos Santos

Síntese, Caracterização e Aplicações de Membranas Poliméricas Catalíticas à Base de PDMS e PVA / Rosalva dos Santos Marques -- São João Del Rei, 2009.

ii, 72 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São João Del Rei, Programa de Pós-Graduação em Física, Química e Neurociência, 2009.

Orientação: Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon,
Departamento de Ciências Naturais.

1. Preparação de material híbrido. 2. caracterização. 3. aplicação. I. Título.



Universidade Federal de São João Del Rei

Departamento de Ciências Naturais – DCNAT

Folha de Aprovação

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Rosalva dos Santos Marques, apresentada ao Departamento de Ciências Naturais - DCNAT, da Universidade Federal de São João Del Rei, 16/12/2009.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Marco Antônio SCHIAVON (DCNAT- UFSJ)

Prof. Dr. Valdir MANO (DCNAT- UFSJ)

Profa. Dra. Cristina Moniz Araujo LOPES (IAE- CTA)

Profa. Dra. Kátia Jorge CIUFFI (UNIFRAN)

Dedico esta dissertação:

Aos meus pais Jovino e Leonor, por permitirem minha existência terrena e minha educação moral. Obrigada por todo tempo, energia e investimentos incondicionais e indispensáveis à realização de mais este trabalho.

Aos meus irmãos Marlene, Adélia Marli, Ari, Iza, Ana e Wilson pelo companheirismo, amizade e união. Em especial Iza e Ari pelo apoio incondicional durante todo tempo de graduação o que conseqüentemente permitiu a realização do mestrado.

Ao meu namorado Cláudio por estar sempre ao meu lado. Mesmo com a distância física nos separando, compreendeu, acreditou em mim e me esperou sem desistir de nosso namoro.

Aos tios João e Regina “in memória” pelo carinho, apoio e acolhida durante os primeiros passos rumo à Universidade.

Ao meu orientador Marco, pela oportunidade, incentivo, ensinamento, amizade e por abrir portas ao meu crescimento pessoal e profissional.

Agradecimentos

A DEUS, por minha existência eterna, oportunidade de evolução e forças para chegar até aqui.

Aos meus pais, por terem me incentivado tanto aos estudos e me dado as devidas condições para tal.

Aos meus irmãos, pelo carinho, amor, união e paciência durante os momentos difíceis.

Ao meu amor Cláudio, pela paciência, que não foi pouca, carinho, amor e contribuição com a parte gráfica da dissertação.

Ao meu orientador, Marco, pelo profissionalismo, disponibilidade, atenção, ensinamentos, carinho e entusiasmo constantes na realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Valdir Mano, meu co-orientador, além dos ensinamentos e colaboração para este trabalho, obrigada pelo carinho, preocupação e amizade com que sempre me recebeu.

Aos professores do Departamento de Ciências Naturais da Universidade Federal de São João Del Rei pelas conversas e ensinamentos.

Aos amigos do Grupo de Pesquisa em Química dos Materiais GPQM, pelo trabalho em conjunto e troca de experiências durante a caminhada.

Aos amigos dos demais Grupos de pesquisa pela amizade, apoio e os momentos de descontração em especial a Marilene, a Natália e Taciana.

Ao Everton, meu fiel companheiro de todas as horas. Amigo, obrigada pelo carinho, amizade sincera e pelos incontáveis momentos de trabalho e descontração!

Aos amigos: Simone (tchuca), Angela (angelzinha), Samay (samy), Maralise (mary) Tiago (titi), Elidiane (lidy), Poliana (pops), Débora Bárbara. Fernanda (Fê) e Lívia, pela amizade, carinho e apoio constantes.

Às amigas e atuais moradoras de minha república (Karol, Fabi, Grazzi e Ana) pela convivência amigável e pela paciência nos momentos de estudo mais conflituosos.

À Luzia, Denilson, Bete, José Dias e demais funcionários do Departamento pelo carinho e amizade.

À Prof. Dra Marilda D. Assis (USP - Ribeirão Preto) e sua aluna Dra. Tatiana C. O. Mac. Leod pela colaboração e por me receberem em seu laboratório para realização dos testes de catálise.

À Prof. Dra. Inez Valéria Yoshida (Unicamp – Campinas) pelas análises por termogravimetria.

RESUMO

Neste trabalho, membranas poliméricas (MPs), à base de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e poli(álcool vinílico) (PVA) foram sintetizadas e caracterizadas. O potencial catalítico das correspondentes membranas poliméricas catalíticas (MPCs) contendo 0,02% em massa de Mn(Salen) foi também avaliado usando diferentes substratos e oxidantes. A síntese dessas membranas foi realizada utilizando o processo Sol-Gel e consistiu na mistura de uma solução aquosa de PVA com solução alcoólica de PDMS previamente reticulado com núcleos de sílica provenientes do tetraetilortossilicato (TEOS). Foram preparadas membranas com 10, 15 e 20% em massa de PVA e identificadas com MP1, MP2 e MP3, respectivamente. As MPs contendo o catalisador de Mn(Salen) foram identificadas como membranas poliméricas catalíticas MPC1, MPC2 e MPC3, respectivamente. As MPs foram caracterizadas por espectroscopia na região do Infravermelho (IVTF), ensaios de intumescimento em solventes de diferentes polaridades, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória de varredura (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A adição de diferentes proporções de PVA no PDMS reticulado levou a obtenção de membranas com polaridade modulada que permitiram a sorção de solventes como água, metanol, hexano e diclorometano. O estudo do potencial catalítico das MPCs foi realizado mediante emprego de reações de oxidação de hidrocarbonetos (cicloocteno e estireno) e fármacos (Carbamazepina, Primidona e Fluoxentina). Os oxidantes empregados nas reações foram: peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hidroperóxido de *t*-butila (*t*-BOOH) e ácido *m*-cloroperbenzóico (MCPBA). No estudo das reações de oxidação dos hidrocarbonetos as membranas foram avaliadas em sistemas trifásicos nos quais a membrana se localiza entre a fase apolar (substrato) e a fase aquosa (oxidante). Os resultados foram promissores, obtendo-se frequência de “turnovers” da ordem de $138\ h^{-1}$. Na oxidação dos fármacos, as MPCs foram capazes de catalisar, de forma eficiente, as reações de acordo com a natureza e polaridade do oxidante. No caso da Primidona, as MPCs promoveram a oxidação seletiva da primidona em PEMA, o principal metabólito *in vivo*. Além disso, as membranas PDMS/PVA permitiram a oxidação dos hidrocarbonetos pelo oxidante H_2O_2 , o que não era possível em sistema somente à base de PDMS. Esse trabalho mostrou que é possível sintetizar MPs a base de PDMS e PVA com polaridade modulada, imobilizar catalisadores e promover reações de oxidação com oxidantes de diferentes polaridades. As MPCs apresentam potencial de aplicação em sistemas de reatores industriais uma vez que combinam etapas de reação e separação em um único módulo de operação.

ABSTRACT

In this work, polymeric membranes (PMs) based on polydimethylsiloxane (PDMS) and poly(vinyl alcohol) (PVA) were synthesized and characterized. The catalytic potential of the catalytic polymeric membranes (MPCs), containing 0.02% in mass of Mn(Salen), was also evaluated using different substrates and oxidants. The syntheses of these membranes were carried out using the Sol-gel process. It consisted of a mixture of a hot aqueous solution of PVA with an alcoholic solution of pre-hydrolyzed PDMS and tetraethylorthosilicate (TEOS). It was prepared membranes with 10, 15 and 20 wt% of PVA, which were identified as MP1, MP2 and MP3, respectively. MPs containing the Mn(Salen) catalyst were identified as catalytic polymeric membrane MPC1, MPC2 and MPC3, respectively. MPs were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), swelling measurements in solvents of different polarities, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The additions of different quantities of PVA in the crosslinked PDMS lead to obtention of membranes with modulated polarity that allowed the sorption of solvents such as water, methanol, hexanes and dichloromethane. The study of the potential catalytic of MPCs was carried out by performing oxidation reactions of hydrocarbons (cyclooctene and styrene) and drugs (Carbamazepine, Primidone and Fluoxetine). The oxidants employed in the reactions were: hydrogen peroxide (H_2O_2), tert-butyl hydroperoxide (t-BOOH) and m-chloroperbenzoic acid (MCPBA). In the study of the oxidation reactions of hydrocarbons the membranes were used in a triphasic system in which the membrane was located between the apolar phase (substrate) and the aqueous phase (oxidant). The results were promising reaching a frequency of turnovers of $138\ h^{-1}$. In the oxidation of the drugs, MPCs were able to efficiently catalyze the reactions according to the nature and polarity of the oxidant. In the case of Primidone, MPCs promoted the selective oxidation of the primidone and PEMA, the main *in vivo* metabolite. Besides, the PDMS/PVA membranes allowed the oxidation of the hydrocarbons by the H_2O_2 oxidant, which is not possible for a system based just on PDMS. This work showed that it is possible to synthesize MPs based on PDMS and PVA with modulated polarity in order to immobilize catalysts and to promote oxidation reactions with oxidants of different polarities. MPCs have potential application in industrial reactors since they combine reaction and separation stages in a single operation module.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiv
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos.....	1
1.1.1 Rotas de Preparação de Híbridos Orgânico Classe I.....	2
1.1.1 A) Moléculas orgânicas misturadas em matriz inorgânica reticulada	2
1.1.1 B) Monômeros Orgânicos em matriz inorgânica reticulada	2
1.1.1 C) Formação Simultânea de Redes Interpenetrantes Orgânica-Inorgânicas	3
1.1.2 Rotas de Preparação de Híbridos Organico-Inorgânicos Classe II	3
1.1.2 A) Híbridos obtidos a partir de alcoxissilanos organicamente modificado.....	4
1.1.2 B) Híbridos baseados na formação de redes de óxidos de metais de transição (TMO)	5
1.2 Processo Sol-Gel.....	5
1.3 Membranas Poliméricas Catalíticas.....	8
2 – OBJETIVOS	12
3 - PARTE EXPERIMENTAL	13
3.1 Materiais	13
3.2 Síntese das Membranas Poliméricas, MPs	13
3.3 Síntese das Membranas Poliméricas Catalíticas, MPCs	14
3.4 Caracterização das Membranas Poliméricas	14
3.4.1 Espectroscopia na região do Infravermelho IVTF	14
3.4.2 Termogravimetria (TG)	15
3.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	15
3.4.4 Ensaio de Intumescimento das Membranas Poliméricas	15
3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	16
3.5 Estudo Catalítico das Membranas Poliméricas	16
3.5.1 Oxidação de Hidrocarbonetos	16
3.5.2 Oxidação de Fármacos	18
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
4.1 Síntese das Membranas Poliméricas MPs	20

4.2 Caracterização das Membranas Poliméricas MPs	22
4.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (IVTF)	22
4.2.2 Termogravimetria (TG)	27
4.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura DSC.....	31
4.2.3 – A) Calorimetria Exploratória Diferencial das Membranas Poliméricas Intumescidas em Água	34
4.2.3 – B) Calorimetria Exploratória Diferencial das Membranas Intumescidas em Hexano	39
4.2.4 Ensaio de Intumescimento	43
4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV >>>>>.....	50
4.3 Estudo catalítico das Membranas Poliméricas	54
4.3.1 Oxidação dos hidrocarbonetos Cicloocteno e Estireno	54
4.3.2 Oxidação de Fármacos	58
4.3.2 - A) Oxidação do Fármaco Carbamazepina (CBZ) na presença das membranas poliméricas catalíticas MPCs	58
4.3.2 - B) Oxidação do Fármaco Primidona na presença das membranas poliméricas catalíticas MPCs	60
4.3.2 - C) Oxidação do fármaco fluoxetina na presença das membranas poliméricas catalíticas MPCs	62
5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
APÊNDICE A - Técnicas de Caracterização das Membranas Poliméricas ...	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Moléculas orgânicas immobilizadas numa rede inorgânica preparada via processo sol-gel, a partir de precursores inorgânicos.....	2
Figura 2: Monômeros orgânicos embebidos em uma matriz inorgânica seguida da polimerização, gerando o correspondente polímero	3
Figura 3: Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos e precursores inorgânicos	3
Figura 4: Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases	4
Figura 5. Síntese do material híbrido a partir de reações de reticulação de alcóxidos metálicos (funcionalizados), pelo processo sol-gel com posterior reação de polimerização dos segmentos orgânicos	4
Figura 6. Síntese do material híbrido a partir de reações de reticulação, pelo processo sol-gel, de alcóxidos metálicos contendo polímeros orgânicos em sua estrutura	5
Figura 7. Síntese de material híbrido preparado a partir de TMO e monômero ou polímero orgânico funcionalizado utilizando-se uma camada de alcóxissilano para a ligação TMO na fase orgânica	5
Figura 8. Reações de hidrólise (A) e condensação (B e C) típicas do processo Sol-Gel na obtenção de rede inorgânica	6
Figura 9. Esquema das etapas do processo Sol-Gel	6
Figura 10. Esquema de transição do estado sol para o gel. A) gel coloidal, B) gel polimérico	7
Figura 11. Esquema de uma Membrana Polimérica Catalítica (MPC) à base de PDMS, contendo moléculas de um catalisador ocluídas em seus interstícios.....	10
Figura 12. Sistema trifásico utilizado para as reações de oxidação de hidrocarbonetos	17
Figura 13. Esquema da reação de reticulação do PDMS-OH com o TEOS gerando uma rede Semi-IPN à base de PDMS/PVA.....	20
Figura 14. Representação esquemática das membranas PDMS (A); PDMS/PVA (B); e MPC (C). Rede de PDMS reticulada por núcleos de sílica SiO_4	21
Figura 15. Imagem das membranas, A) PDMS; B) PDMS/PVA	22
Figura 16. Espectros infravermelho dos materiais de partida PDMS, PVA e TEOS	23
Figura 17. Espectros FTIR do PDMS puro e membrana de PDMS com ampliação da região entre 1700 e 700 cm^{-1}	26

Figura 18. Espectros FTIR das membranas poliméricas MPs, PDMS e PVA com ampliação da região entre 1700 e 700 cm^{-1}	27
Figura 19. Curvas TG (a) e DTG (b) dos polímeros PVA e PDMS reticulado	28
Figura 20. Processo de degradação térmica do PVA com eliminação de água e cetonas	28
Figura 21. Representação esquemática do mecanismo de despolimerização do PDMS de acordo com Camino <i>et al</i>	29
Figura 22. Curvas TG (A) e DTG (B) das membranas poliméricas (MP_s) de PDMS e PVA	30
Figura 23. Curvas DSC no resfriamento (A) e aquecimento (B) do PDMS, resfriamento (C) e aquecimento (D) do PVA puro e ampliação da Tg do PDMS (E).....	32
Figura 24. Curvas DSC no aquecimento (A) e resfriamento (B) das MPs, do PDMS e do PVA	33
Figura 25. Curvas DSC das membranas intumescidas em água no aquecimento (A) e resfriamento (B)	35
Figura 26. Curva de aquecimento DSC das membranas poliméricas intumescidas em água	38
Figura 27. Curvas DSC da água pura no aquecimento e resfriamento	39
Figura 28. Curvas DSC no aquecimento (A) e resfriamento (B) do solvente hexano e da membrana PDMS intumescida em neste solvente após o equilíbrio.....	40
Figura 29. Curvas DSC das MPs intumescidas em hexano, após o equilíbrio: (A) resfriamento (B) aquecimento	41
Figura 30: Gráfico de intumescimento da membrana de PDMS em diferentes solventes.....	43
Figura 31. Curvas de intumescimento das membranas PDMS e MP3 em água	44
Figura 32. Curvas de intumescimento das membranas de PDMS e MPs em água .	45
Figura 33. Curvas de intumescimento das membranas de PDMS e MPs em diclorometano	45
Figura 34. Curvas de intumescimento das membranas de PDMS e MPs em hexano.....	46
Figura 35. Curvas de intumescimento das membranas de PDMS e MPs em metanol	46
Figura 36. Curvas de Intumescimento das membranas PDMS e MPs em água em diferentes temperaturas: (A) 40°C; (B) 50°C; (C) 60°C	48
Figura 37: Micrografias eletrônicas de varredura de uma MP1 em diferentes	

ampliações	51
Figura 38. Representação esquemática da estrutura da membrana com base na estrutura micrografia de uma MP1.....	52
Figura 39. Micrografia da membrana polimérica MP1 com os correspondentes espectros de fluorescência de raios-X das áreas selecionadas.....	52
Figura 40. Micrografias das membranas poliméricas MP1 (A) MP2 (B) e MP3 (C).....	53
Figura 41. Micrografia da membrana MP1 após intumescimento em água.....	54
Figura 42. Reações de oxidação dos hidrocarbonetos catalisadas por Mn(Salen).....	54
Figura 43. Sistema trifásico convencional (A) e sistema trifásico tipo mini-reator (B), empregados na oxidação dos hidrocarbonetos.	55
Figura 44. Estrutura da carbamazepina e seu metabólito epóxido	58
Figura 45. Estrutura da primidona e seus metabólitos gerados na oxidação <i>in vivo</i> .	61
Figura 46. Estrutura da Fluoxetina e seus principais metabólitos gerados <i>in vivo</i>	62

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Composição em massa das membranas poliméricas	14
Tabela II. Principais bandas no espectro IVTF do TEOS	23
Tabela III. Principais bandas no espectro IVTF do PDMS	23
Tabela IV. Principais bandas de absorção do espectro IVTF de PVA	24
Tabela V. Eventos térmicos observados nas curvas DSC das membranas poliméricas..	34
Tabela VI. Temperatura dos eventos observados nas curvas DSC das MPCs intumescidas em água	36
Tabela VII. Eventos observados nas curvas de DSC das membranas intumescidas em hexano	42
Tabela VIII. Coeficiente de Intumescimento no equilíbrio (QI) para as MPs nos diferentes solventes	49
Tabela IX. Resultados catalíticos das reações de oxidação de cicloocteno por H ₂ O ₂ 30% e <i>t</i> -BOOH, utilizando as membranas poliméricas contendo o catalisador Mn(Salen)	56
Tabela X. Resultados catalíticos das reações de oxidação de estireno por H ₂ O ₂ 30% e <i>t</i> -BOOH, utilizando as membranas poliméricas contendo o catalisador de Jacobsen Mn(Salen)	57
Tabela XI. Resultados catalíticos para a oxidação da carbamazepina utilizando catalisador Mn(Salen) em solução e imobilizado nas membranas poliméricas, MP	59
Tabela XII. Resultados catalíticos para oxidação da primidona utilizando catalisador Mn(Salen) imobilizado nas membranas poliméricas MPs	62
Tabela XIII. Resultados catalíticos para a oxidação da fluoxetina utilizando catalisador Mn(Salen) em solução e imobilizado nas membranas poliméricas MPs	63

LISTA DE ABREVIATURAS

CBZ	5-carbamoil-5H-dibenzapina, carbamazepina
CLAE	cromatografia líquida de alta eficiência
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DTG	termogravimetria derivada
Endo	endotérmico
EtOH	etanol
IPN	redes poliméricas interpenetrantes
m	massa
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MP	membrana polimérica
MPC	membrana polimérica catalítica
PDMS	poli(dimetilsiloxano)
PDMS/PVA	membrana polimérica à base de PDMS e PVA
PVA	poli(álcool vinílico)
semi-IPN	Rede polimérica semi-interpenetrante
<i>t</i> -BOOH	hidroperóxido de <i>terc</i> -butila
TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Termogravimetria
T _g	temperatura de transição vítrea
TOF	freqüência de “turnovers”
Turnovers	razão de mols de produto por mols de catalisador
CBZ-EP	epóxido – Carbamazepina
TFMF	Trifluorometilfenol
PEMA	Feniletilmalonamida
FENO	Fenobarbital

1 – INTRODUÇÃO

1.1 Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos

Com o crescente avanço tecnológico, novos materiais com diferentes combinações de propriedades têm sido preparados para suprir as limitações dos materiais convencionais. Nesse sentido, materiais híbridos orgânico-inorgânicos têm sido preparados como alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, pois, geralmente, as características tecnológicas desejadas não são encontradas em um único constituinte. Assim, a combinação adequada de componentes tem levado à formação de materiais com características complementares [1].

Os materiais híbridos são uma classe de materiais capazes de integrar características orgânicas e inorgânicas em um único material, além de apresentarem propriedades complementares distintas dos componentes individuais, orgânicos e inorgânicos, que lhes deram origem [2, 3]. Esses materiais são homogêneos e transparentes devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala nanométrica ou sub-micrométrica [4]. Embora tais materiais sejam macroscopicamente homogêneos, suas propriedades refletem na natureza química dos materiais dos quais foram formados [5]. São preparados pela mistura dos componentes orgânicos e inorgânicos e as propriedades finais dos híbridos obtidos, além da soma das contribuições individuais de seus constituintes, dependem da natureza química, da estrutura dos segmentos orgânicos e inorgânicos, do tamanho e morfologia destes componentes bem como do tipo de interação presente entre as fases.

As interações entre as fases podem ser de naturezas distintas, sendo o caso mais simples a distribuição aleatória dos segmentos orgânicos e inorgânicos sem ligações covalentes entre eles, apresentando, assim, interações fracas como ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals. Outra possibilidade é a presença de interações fortes entre as fases como ligações iônicas ou covalentes. Como as fases têm dimensões moleculares, a influência da interface é significativa, e a natureza da interação interfacial tem sido utilizada para classificar os híbridos em duas classes distintas. Na classe I os componentes orgânicos e inorgânicos interagem por meio de interações fracas do tipo ligações de hidrogênio ou forças de Van der Waals e na classe II os componentes interagem por meio de interações mais fortes como ligações iônicas ou covalentes [6]. Além disso, é claro que os híbridos da classe II podem também apresentar interações fracas como os híbridos da classe I.

Existem diferentes formas de preparar materiais híbridos organo-inorgânicos de modo a obter materiais com ampla diversidade nas suas propriedades finais. A seguir são apresentadas diferentes rotas de preparação de híbridos das classes I e II.

1.1.1 Rotas de Preparação de Híbridos Orgânico-Inorgânicos Classe I

1.1.1 A) Moléculas orgânicas misturadas em matriz inorgânica reticulada

Moléculas orgânicas (corantes, catalisadores etc.) podem ser imobilizadas em uma rede inorgânica, basicamente pela mistura homogênea dessas moléculas com precursores inorgânicos da rede, em um solvente comum. Durante o processo de policondensação do precursor inorgânico, os corantes ficam aleatoriamente dispersos, e, no ponto de gel, aprisionados nos vazios da rede inorgânica, formando-se, assim, uma matriz inorgânica dopada com corantes orgânicos (Figura 1), resultando em mudanças de propriedades como fluorescência, fotocromismo ou de ótica não-linear (NLO) [7].

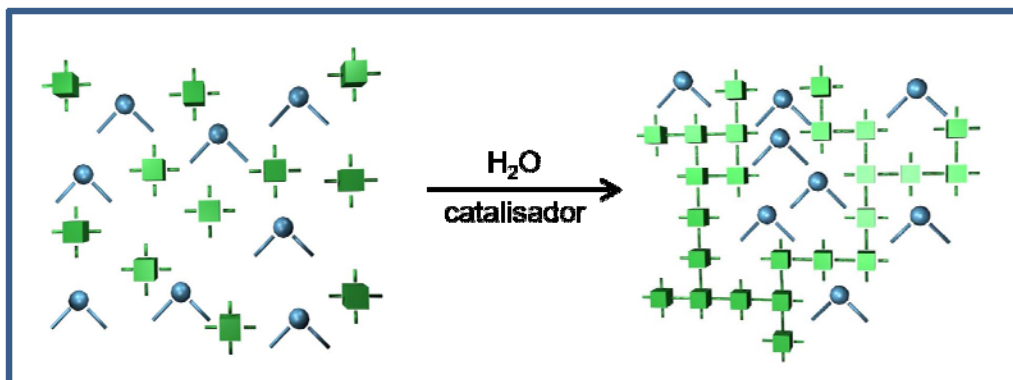





Figura 1: Moléculas orgânicas () imobilizadas numa rede inorgânica () preparada via processo sol-gel, a partir de precursores inorgânicos (). Adaptada da ref. 7.

1.1.1 B) Monômeros orgânicos em matriz inorgânica reticulada

Monômeros orgânicos podem ser embebidos nos poros de uma matriz inorgânica e então polimerizados em processos iniciados por radiação UV, por aquecimento ou por iniciadores de polimerização [6]. O polímero resultante fica entrelaçado à rede inorgânica, gerando uma rede polimérica do tipo semi-interpenetrante (semi-IPN) orgânico-inorgânica, como esquematizado na Figura 2.

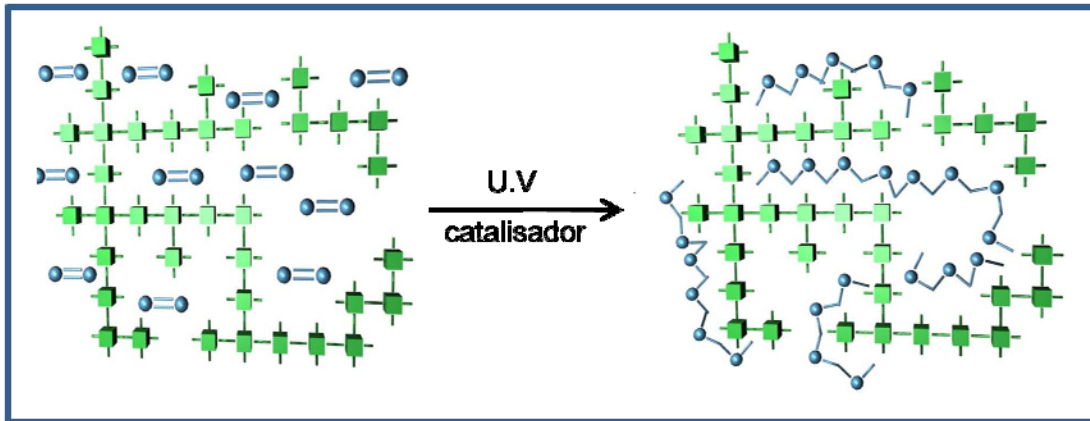


Figura 2: Monômeros orgânicos (●—●) embebidos em uma matriz inorgânica (■—■) seguida da polimerização, gerando o correspondente polímero (—●—●—). Adaptada da ref. 7.

1.1.1 C) Formação simultânea de redes interpenetrantes orgânica-inorgânicas

Por esta rota, tem-se a formação simultânea de duas redes distintas, a partir de precursores orgânicos e inorgânicos adequadamente funcionalizados, sem ligação química entre as fases (Figura 3). Neste caso, o produto obtido pode ser caracterizado como uma verdadeira rede polimérica interpenetrante (IPN).

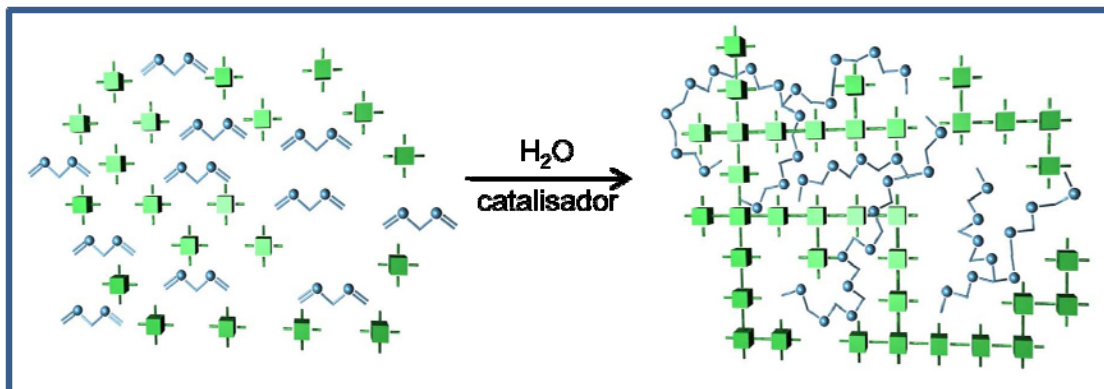


Figura 3: Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos (—●—●) e precursores inorgânicos (■) [7].

1.1.2 Rotas de Preparação de Híbridos Orgânico-Inorgânicos Classe II

Como exposto anteriormente, materiais híbridos orgânico-inorgânicos da classe II são constituídos de estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico-covalente conforme esquematizado na Figura 4.

As moléculas usadas na formação dos híbridos orgânico-inorgânico da classe II devem apresentar ao menos dois grupos funcionais distintos, sendo um proveniente da fase inorgânica (grupos alcóxidos metálicos) e o outro proveniente da fase orgânica (NH_2 , OH , vinil, ácido etc.). Dentre as diferentes rotas de preparação usadas, a seguir

são apresentadas duas rotas de preparação de híbridos orgânico-inorgânico da classe II.

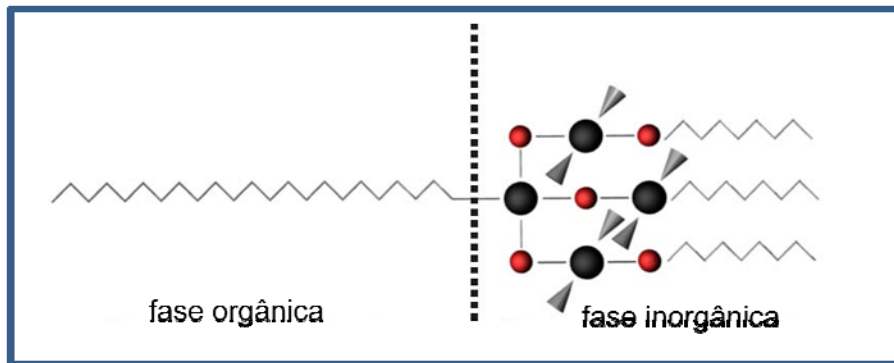


Figura 4: Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases.

● = silício; ● = oxigênio [8].

1.1.2 A) Híbridos obtidos a partir de alcóxissilanos organicamente modificados

Moléculas de alcóxidos metálicos com grupos funcionais orgânicos em sua estrutura podem sofrer processos de reticulação a partir da hidrólise e condensação dos grupos alcóxidos metálicos, gerando segmentos de silsesquioxanos, como também pode ocorrer a polimerização da fase orgânica, se a mesma apresentar grupos polimerizáveis como vinil, aminas, isocianatos, etc. O material híbrido pode ser obtido a partir da reação de reticulação dos alcóxidos metálicos presentes e posterior reação de polimerização dos grupos orgânicos (Figura 5) ou a partir da reação de reticulação de alcóxido metálico contendo polímeros orgânicos em sua estrutura (Figura 6) [7].

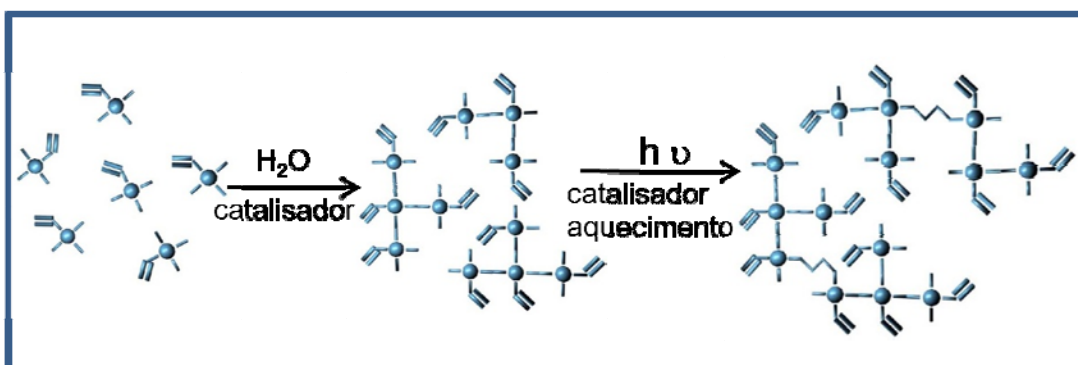


Figura 5. Síntese do material híbrido a partir de reações de reticulação de alcóxidos metálicos (funcionalizados) (), pelo processo sol-gel, com posterior reação de polimerização dos segmentos orgânicos [7].

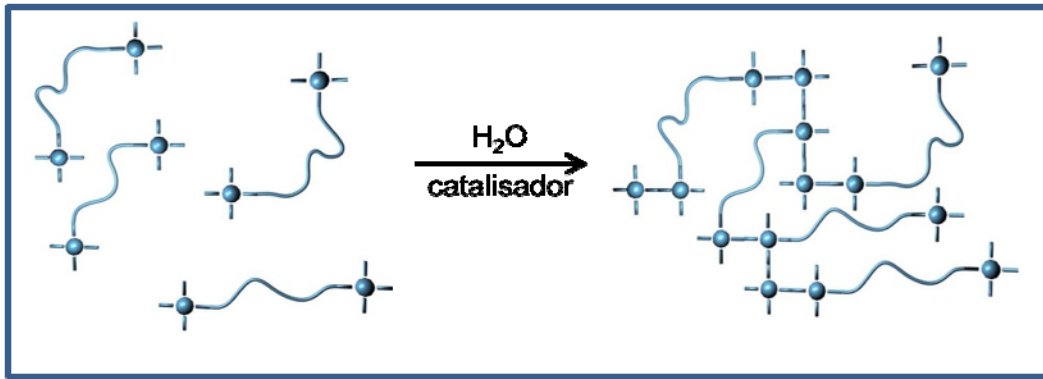



Figura 6. Síntese do material híbrido a partir de reações de reticulação, pelo processo sol-gel, de alcóxidos metálicos contendo polímeros orgânicos () em sua estrutura [7].

1.1.2 B) Híbridos baseados na formação de redes de óxidos de metais de transição (TMO)

Uma das formas mais simples de se obter este tipo de material híbrido é pela utilização de um intermediário alcóxido metálico funcionalizado, como no caso anterior (normalmente um alcóxissilano com funcionalidade orgânica em outro extremo da molécula). O substituinte alcóxido dessa molécula interage com o TMO, gerando uma ligação do tipo Metal-O-Si e o substituinte orgânico pode apresentar funções vinil, epóxi ou metacrilato, as quais podem reagir com seus respectivos monômeros formando um polímero orgânico ao redor do segmento (Figura 7) [7].

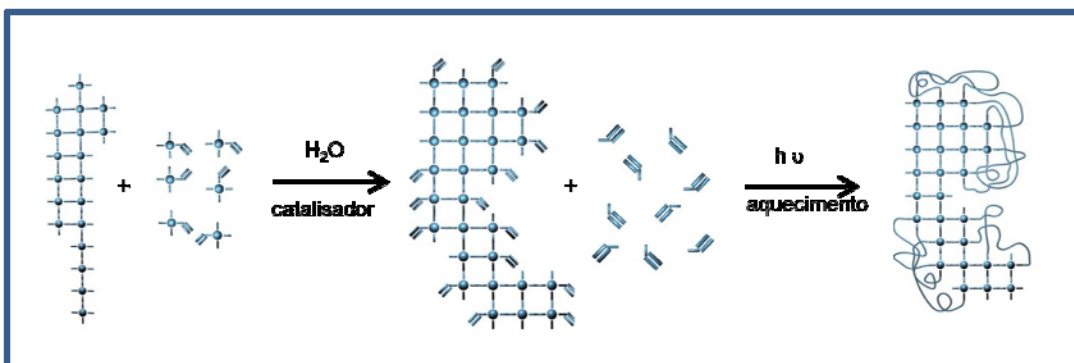





Figura 7. Síntese de material híbrido preparado a partir de TMO () e monômero ou polímero orgânico funcionalizado (), utilizando-se uma camada de alcóxissilano () para a ligação TMO na fase orgânica [7].

1.2 Processo Sol-Gel

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos das classes I e II geralmente são, geralmente, preparados pelo processo Sol-Gel, que consiste na hidrólise de precursores alcóxidos metálicos seguida de reação de policondensação, gerando uma rede inorgânica, conforme apresentado na Figura 8. Dessa forma, na preparação do híbrido, a fase inorgânica é gerada pelo método Sol-Gel e o componente orgânico é

adicionado na forma polimérica ou monômeros para posterior reação de polimerização *in situ*.

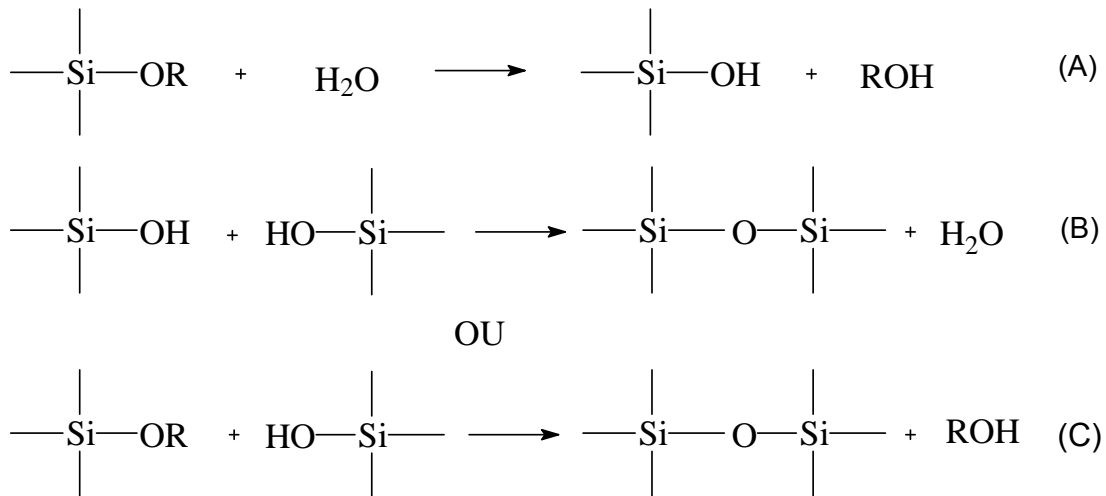


Figura 8. Reações de hidrólise (A) e condensação (B e C) típicas do processo Sol-Gel na obtenção de rede inorgânica.

O termo “sol” é utilizado para definir uma dispersão de partículas coloidais (de 1 a 100 nm) de um sólido em um fluido. E o “gel” pode ser visto como uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida em seus interstícios [9]. Basicamente, o processo Sol-Gel passa por três estágios principais. Inicialmente, ele se apresenta como uma solução homogênea, em que pequenas moléculas encontram-se dissolvidas no meio. Em seguida, o sistema alcança o estado de colóide, denominado “sol”. E o último estágio corresponde ao estado gel, em que as moléculas agora se encontram interligadas, constituindo a rede tridimensional infinita. A Figura 9 representa de forma geral e ilustrativa a fase “sol” e a fase “gel”.

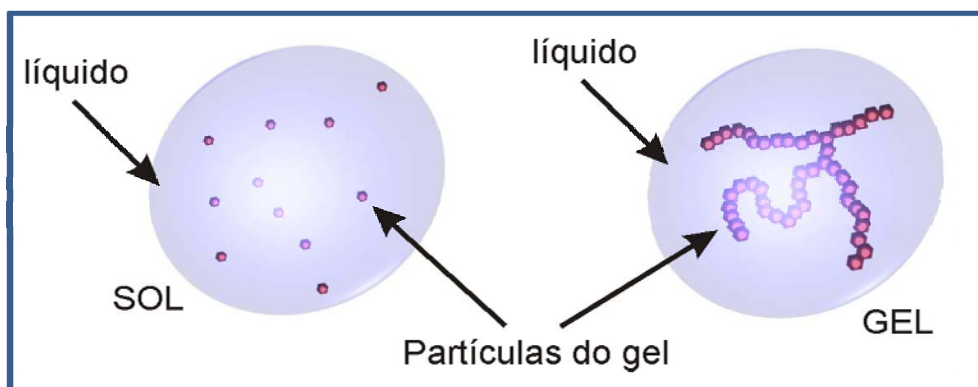


Figura 9. Esquema das etapas do Processo Sol-Gel.

No caso dos géis coloidais, estes resultam da agregação linear das partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas do sistema (Figura 10 A). Os géis poliméricos por sua vez são normalmente preparados a partir de soluções nas quais se promovem as reações de polimerização e a gelificação ocorre da interação entre longas cadeias poliméricas lineares por meio de pontos de reticulação (Figura 10B).

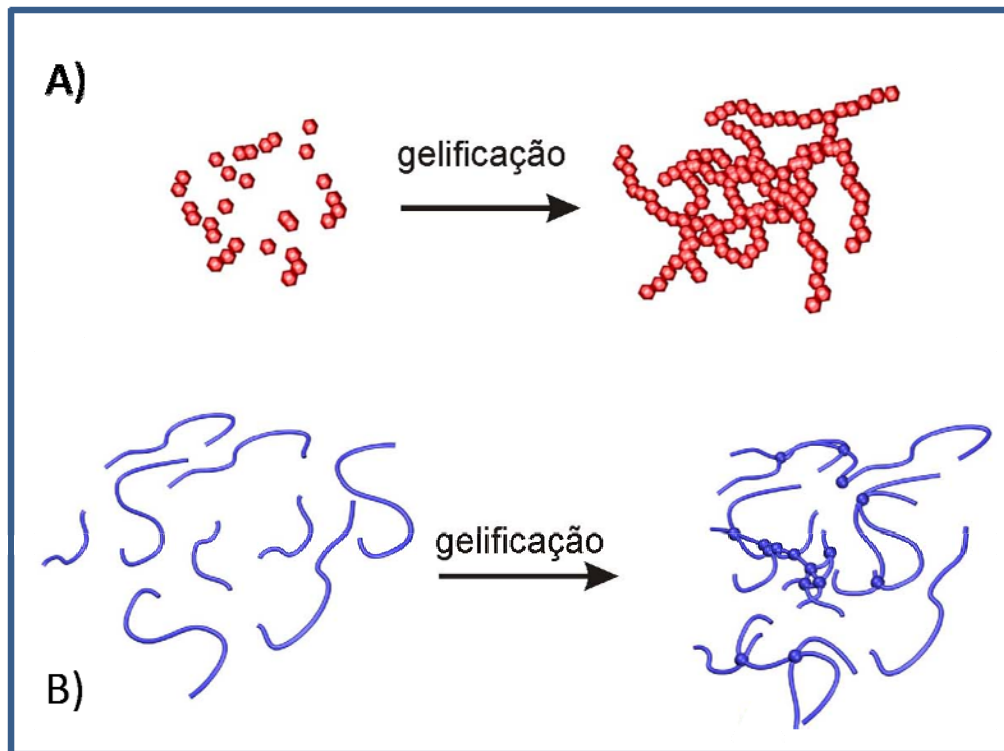


Figura 10. Esquema de transição do estado sol para o gel. A) gel coloidal, B) gel polimérico.

A vantagem de se preparar híbridos orgânico-inorgânicos pelo processo Sol-Gel é baseado no fato de que em tal processo, trabalha-se em temperaturas inferiores à de decomposição da fase orgânica. Desse modo, torna-se viável a preparação da rede inorgânica na presença de um polímero orgânico, sem que esse último se decomponha.

O processo Sol-Gel é conhecido há cerca de dois séculos e o interesse por este processo teve início por volta da metade do século XIX com os estudos de Ebelmen e Graham sobre géis à base de sílica. Ebelmen (1846) observou que um composto preparado a partir do SiCl_4 e álcool, o tetraetilortossilicato ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), quando exposto à atmosfera, lentamente se convertia em um gel vítreo embebido em uma fase líquida devido à reação de hidrólise provocada pela existência de água no ar atmosférico. Porém, devido ao aparecimento de fraturas no material ao longo do

tempo de secagem (cerca de um ano ou mais), apenas os químicos se interessaram pelo processo [10]. Na mesma época, Graham mostrou que a água presente nos géis de sílica poderia ser trocada por solventes orgânicos e, segundo sua teoria, o gel era constituído de uma rede rígida sólida com poros comunicantes [10].

Em 1930, Geffcken descobriu que os alcóxidos poderiam ser usados na preparação de filmes de óxidos e esse processo foi empregado pela primeira vez em escala mundial pela Schott Glass em 1930 para a deposição de camadas de óxidos em vidros. No mesmo período, Kistler mostrou que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições supercríticas [11]. Isso possibilitou mostrar a existência do esqueleto estrutural sólido no interior dos géis e preparar corpos com porosidade superior a 95% de grande interesse para isolamento térmico e acústico [7].

Grande avanço do processo Sol-Gel aconteceu nas décadas de 1950 e 1960 quando Roy e colaboradores sintetizaram um grande número de novos materiais cerâmicos constituídos de Al, Si, Ti, e Zr os quais não podiam ser preparados pelos métodos tradicionais de fusão a temperaturas superiores a 1000°C [12, 13-15]. Na mesma época, Ler e outros desenvolveram a sílica coloidal em pó. Stober e colaboradores utilizaram amônio na reação de hidrólise do tetraetilortossilicato, obtendo, assim, um maior controle da morfologia e tamanho das partículas de sílica [16,17]. No final da década de 1960, Dislich mostrou a viabilidade de preparar vidros multicomponentes controlando a taxa de hidrólise e condensação de alcóxido durante a transição sol-gel [18]. Nessa área, grande desenvolvimento se deu na década de 1980 quando o professor Schimdt preparou géis inorgânicos impregnados de polímeros e copolímeros orgânicos formados por ligações químicas entre as fases orgânicas e inorgânicas [19]. Da descoberta do processo Sol-Gel aos dias atuais, o método tem sido empregado na produção de uma infinidade de materiais aplicáveis às mais diversas áreas da pesquisa e da indústria.

1.3 Membranas Poliméricas Catalíticas

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser facilmente preparados e modificados com a grande variedade de combinações dos componentes disponíveis, conferindo diferentes contribuições nas propriedades do material resultante, o que possibilita modificações nas propriedades mecânicas, controle da porosidade e ajuste no balanço hidrofílico/hidrofóbico [20]. Essa grande versatilidade associada às suas propriedades ópticas, estabilidade química e termo-mecânica, faz com que esses materiais se apresentem com um grande potencial em diferentes aplicações, como no desenvolvimento de sensores químicos [21], aplicações ópticas [22], biomateriais [23],

catálise [24], revestimentos [25], aplicações cromatográficas [26], preparação de membranas e materiais compósitos [27], dentre outras.

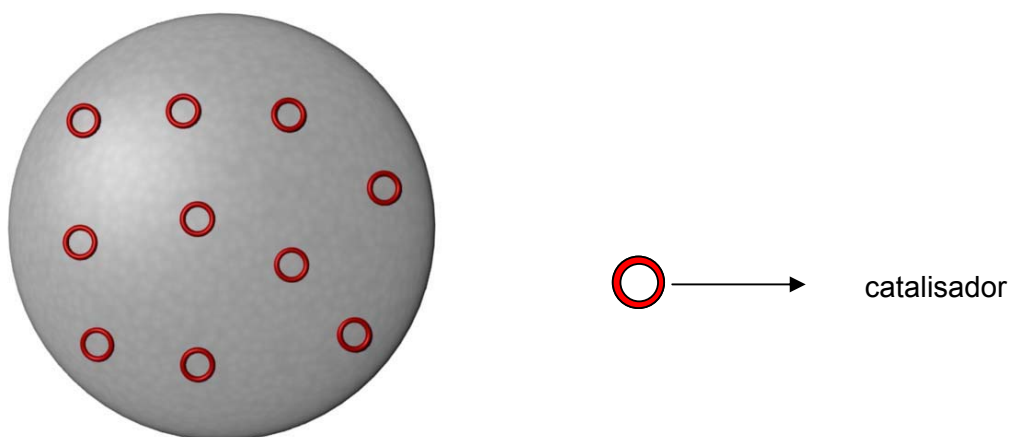
Em se tratando da área de catálise, ao se comparar catálise homogênea com catálise heterogênea, atribuem-se a cada procedimento catalítico vantagens e desvantagens, as quais são a base para inúmeros trabalhos científicos na tentativa de imobilização de catalisadores homogêneos. Em linhas gerais, catalisadores homogêneos são bem definidos em nível molecular e normalmente apresentam pronunciada sensibilidade na síntese e manipulação dos mesmos. Por outro lado, os catalisadores heterogêneos frequentemente permitem fácil separação e recuperação do meio reacional, além de apresentar potencial de reciclagem, boa estabilidade e fácil manuseio. Ao contrário dos catalisadores homogêneos, eles frequentemente necessitam de boa caracterização em nível molecular, apresentam alta complexidade nos procedimentos de preparação, e conseqüentemente, sua síntese nem sempre é de fácil reprodução [28].

Catalisadores homogêneos imobilizados exibem todas as vantagens citadas para ambos os catalisadores homogêneos e heterogêneos, tais como simples e eficiente preparação, desempenho comparável ao do catalisador livre, estabilidade química e térmica do suporte [28]. Além disso, a imobilização do catalisador favorece a redução de sua lixiviação, evita inativação por agregação ou autodestruição oxidativa, permite de certa forma a fácil separação dos produtos por meio de técnicas simples como filtração e também permite sua reutilização sem perda significativa da atividade catalítica e seletividade.

O desenvolvimento da catálise heterogênea, na qual o catalisador é imobilizado na superfície de suportes, como sílica, alumina, ou preso nas cavidades de materiais zeólitos [27], tem se desenvolvido de modo inovador, devido à utilização de materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Nesse sentido, a imobilização de catalisadores em Membranas Poliméricas (MPs) tem sido uma das estratégias recentes utilizadas na busca de catalisadores heterogêneos com maior seletividade, rendimento e velocidade para algumas reações [24]. Reatores de membranas Poliméricas Catalíticas (RMPC), que combinam simultaneamente as etapas de reação e separação, em uma única unidade de operação, podem representar uma alternativa para um grande número de reações industriais [29].

Assim, Membranas Poliméricas Catalíticas (MPCs) têm sido consideradas materiais inovativos para a imobilização de catalisadores. Esse suporte apresenta muitas vantagens em relação à afinidade aos mais diversos reagentes, sendo uma propriedade intrínseca do polímero. Por exemplo, uma membrana hidrofóbica age como barreira, isolando e controlando o acesso de substrato e oxidante ao centro

ativo, evitando assim a presença de excesso de substâncias polares na sua vizinhança, resultando em um meio hidrofóbico para que os substratos apolares possam se ligar ao centro ativo [30]. Assim, catalisadores imobilizados em MPCs podem agir de modo seletivo à forma do substrato, isolando o complexo catalítico e evitando sua inativação por agregação ou autodestruição oxidativa. A Figura 11 apresenta um esquema de MPC contendo moléculas de catalisador ocluídas em seus interstícios.



Membrana polimérica catalítica (MPC)

Figura 11. Esquema de Membrana Polimérica Catalítica (MPC) à base de PDMS, contendo moléculas de catalisador ocluídas em seus interstícios.

A preparação de MPCs tem sido relatada, principalmente a partir do poli(dimetilsiloxano), PDMS. Este elastômero hidrofóbico, denso e transparente, é um dos mais importantes polímeros da química do silício, devido às suas boas propriedades térmicas e químicas, o que permite ser empregado em uma variedade de aplicações tecnológicas incluindo membranas para processos separação de gás e suportes em sistemas catalíticos. A exemplo de suportes catalíticos, o PDMS tem sido empregado com sucesso na oclusão de catalisadores oxigenativos tais como ftalocianinas em zeólitas-Y e catalisadores de epoxidação como Mn(Salen) [30,31]. O Mn(Salen) suportado em membranas de PDMS foi empregado com sucesso na oxidação de hidrocarbonetos (cicloocteno, cicloexano, cicloexeno e estireno), apresentando resultados superiores comparados a reações nas quais o catalisador de Mn(Salen) foi empregado em solução [31]. Entretanto, a principal desvantagem do PDMS enquanto suporte catalítico, por exemplo, é seu caráter altamente hidrofóbico, que impossibilita a utilização de espécies catalíticas, como substratos e agentes oxidantes polares.

Devido à incapacidade de sorção de solventes polares em membranas a base de PDMS, vários trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de se obter novos materiais a base de PDMS capazes de sorver tais solventes, e isso representa grande interesse e importante avanço nessa área.

O poli(álcool vinílico) (PVA), é um polímero que tem sido estudado intensivamente como hidrogel devido sua estabilidade química, habilidade de formar filme, alta hidrofiliçidade, biocompatibilidade e processabilidade. Além disso, o PVA é um dos poucos polímeros semi-cristalinos solúveis em água com boas propriedades interfaciais e mecânicas. Esse polímero é utilizado principalmente em solução e é solúvel em solventes altamente polares e hidrófilos tais como dimetilsulfóxido (DMSO), acetamida, glicóis, dimetilformamida, sendo a água o melhor solvente [32].

A síntese e a caracterização de híbridos baseados em PVA e PDMS tem sido empregada como meio de reduzir o baixo caráter hidrofílico do PDMS e melhorar as propriedades físico-químicas e o comportamento de intumescimento frente a solventes de maiores polaridades. Neste sentido, o grupo de Tesuka conduziu um dos mais completos estudos de copolímeros PVA e PDMS [33-36]. Recentemente, Ganachaud e colaboradores [37] reportaram a síntese direta de copolímeros de PVA-*g*-PDMS em uma microssuspensão aquosa. O método usado foi a reação direta entre PDMS epóxi terminado e alguns grupos alcoóis laterais no PVA-*co*-PVAc. Copolímeros hidrogéis tipo semi-IPN compostos de PVA e PDMS, reticulados com quitosana usando fotoiniciador 2,2-dimetil-2-fenilacetofenona (DMPAP), sob condições de irradiação ultravioleta, foram descritos por Kim e colaboradores [38]. O mesmo autor também descreve a preparação de hidrogéis baseados em PVA e PDMS reticulados com metilenobisacrilamida (MBAAm), usando DMPAP como iniciador de radical livre [39]. Em ambos os casos, o equilíbrio de intumescimento de água obtido foi da ordem de 65 a 95% em massa.

Nessa dissertação, é descrita a preparação de MPCs, do tipo rede semi-IPN, constituídas por cadeias de PDMS reticuladas com unidades de sílica provenientes da hidrólise parcial de TEOS, entrelaçadas por cadeias de poli(álcool vinílico) (PVA), de modo a aumentar a polaridade do material final. Somente a fase PDMS foi reticulada, estando as cadeias de PVA livres no material, formando assim uma rede semi-interpenetrante (semi-IPN). São também descritas a caracterização das MPs e MPCs, além do estudo do potencial catalítico destas MPCs.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste estudo foram a síntese e a caracterização de membranas poliméricas catalíticas do tipo redes poliméricas semi-interpenetrantes (semi-IPN), baseadas em poli(dimetilssiloxano) (PDMS) reticulado com núcleos de sílica derivadas do tetraetilortosilicato (TEOS) e cadeias de poli(álcool vinílico) (PVA) dispersas nessa rede, o qual tem função de aumentar a polaridade do material final. Foram também objetivos deste estudo, a investigação do efeito da adição do PVA na rede gerada entre PDMS e TEOS, oclusão de catalisadores nas três membranas com composições variadas de PVA (10, 15 e 20% em massa), e o estudo do potencial catalítico dessas membranas por meio de reações de oxidação de fármacos e hidrocarbonetos.

Para alcançar tais propósitos, os seguintes objetivos específicos foram desenvolvidos:

- i) investigação da adição de PVA em uma rede de PDMS, com a preparação de Membranas Poliméricas Catalíticas (MPs), do tipo semi-IPN, em três composições de PVA: 10, 15 e 20% em massa;
- ii) oclusão de catalisadores de Mn(Salen) nas MPs preparadas, tornando-as MPCs;
- iii) estudo do potencial catalítico das MPCs preparadas na oxidação dos hidrocarbonetos (cicloocteno e estireno) e dos Fármacos (Carbamazepina, Primidona e Fluoxetina). Na oxidação dos fármacos e hidrocarbonetos, foram usados diferentes agentes oxidantes como peróxido de *tert*-butila (*t*-BOOH), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ácido *m*-cloroperbenzóico (*m*-CPBA).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados na síntese das membranas foram: poli(dimetilsiloxano) com grupos OH terminais (PDMS-OH), Mw 2200 g/mol; tetraetilortossilicato (TEOS), adquiridos da Dow Corning (Brasil); poli(álcool vinílico) PVA 99,8% hidrolisado Mw 85000-124000 g/mol adquirido da Sigma Aldrich; catalisador dibutildilaurato de estanho (solução 5% em hexano) adquirido da Gelest e o catalisador de Jacobsen Mn(Salen) sintetizado no Laboratório de Bioinorgânica da FFCLRP-USP, coordenado pela Prof. Dra Marilda das Dores Assis. Os solventes utilizados nas demais etapas de trabalho foram hexano, metanol e diclorometano fornecidos pela Synth. Todos os reagentes foram usados como recebidos.

3.2 Síntese das Membranas Poliméricas, MPs

Da preparação de membranas a base de PDMS em trabalho anterior [31], membranas poliméricas à base de PDMS e PVA foram sintetizadas da seguinte forma: inicialmente, uma solução aquosa 5% em massa de PVA foi preparada por meio da dissolução do PVA sob agitação magnética constante e aquecimento a 85°C. A seguir, uma solução alcoólica de isopropanol contendo poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e tetraetilortossilicato (TEOS), na presença de catalisador de Sn (1% em relação à massa total) também foi preparada sob agitação, à temperatura ambiente. A solução alcoólica de PDMS e TEOS foi então vertida para o recipiente contendo a solução aquosa de PVA previamente preparada. O sistema PDMS/PVA foi mantido à temperatura de refluxo (~85°C) por 7 h sob agitação constante. Após esse tempo, o material obtido foi vertido em uma placa de Petri de Teflon® e mantido à temperatura ambiente por 14 dias e a seguir transferido para estufa convencional a 70°C por 48 h. Pelo método exposto anteriormente, foram preparadas três membranas com composição variada de PVA. A composição e identificação das membranas são mostradas na Tabela I. Para fins de comparação, uma membrana sem adição de PVA, com o PDMS apenas reticulado pelo TEOS, foi preparada e identificada como PDMS.

Tabela I. Composição em massa das membranas poliméricas

MEMBRANA	PVA		PDMS-OH	TEOS
	massa / g	% em massa	massa / g	massa / g
PDMS	-	-	4,5	0,5
MP1	0,5	10	4,5	0,5
MP2	0,75	15	4,5	0,5
MP3	1,0	20	4,5	0,5

3.3 Síntese das Membranas Poliméricas Catalíticas (MPCs)

A síntese das MPCs foi realizada da mesma maneira que a síntese das MPs como descrito no item 3.2. Após a estabilização da temperatura do sistema PDMS/PVA em 85°C, adicionou-se certa quantidade de catalisador de Jacobsen dissolvido em metanol (solução $1,5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) para a obtenção de MPCs com 0,02% em massa de catalisador. Para este cálculo, considerou-se a massa da membrana após a hidrólise completa do TEOS. As membranas com o catalisador ocluído passaram a ser identificadas como membranas poliméricas catalíticas, MPCs, sendo MPC₁, MPC₂ e MPC₃ membranas poliméricas catalíticas com as composições de 10, 15 e 20% em massa de PVA, respectivamente.

3.4 Caracterização das Membranas Poliméricas

As membranas poliméricas e as membranas poliméricas catalíticas foram caracterizadas por um conjunto de técnicas físicas e químicas como: espectroscopia na região do infravermelho, IVTF; ensaios de intumescimento em diferentes solventes e temperaturas; análise termogravimétrica, TGA; calorimetria exploratória diferencial, DSC; espectroscopia de energia dispersiva, EDS, acoplada à microscopia eletrônica de varredura, MEV, e estudo do potencial catalítico por meio de reações de oxidação de fármacos e hidrocarbonetos.

3.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IVTF)

Os espectros infravermelho IVTF foram obtidos à temperatura ambiente, utilizando a Técnica de Reflectância Total Atenuada (HART) em um espectrômetro Spectrum GX da Perkin-Elmer. As membranas foram depositadas diretamente sobre um cristal de ZnSe e os espectros foram obtidos no intervalo de 650 a 4000 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} e acumulação de 32 espectros.

3.4.2 Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica dos materiais de partida e das membranas foi analisada numa termobalança TGA 2950 da TA Instruments, entre 25 e 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo constante de argônio. As medidas de TGA foram realizadas no Instituto de Química da Unicamp em colaboração com a Prof. Dra. Inês Valéria P. Yoshida.

3.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As temperaturas de transição vítrea (T_g), bem como as temperaturas de fusão e cristalização das membranas e dos materiais de partida, foram medidas num calorímetro Diamond DSC da PerkinElmer entre -180°C e 240°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram efetuadas duas varreduras: a primeira de 30 a 240°C, seguida de um resfriamento a -180°C, e então foi efetuada a segunda varredura, de -180 a 240°C, registrando-se a curva. A cada corrida foi feito uma isoterma de 3 min para estabilização. As membranas intumescidas em água e em hexano também foram analisadas por DSC no mesmo calorímetro, e na mesma taxa de aquecimento, entretanto as varreduras foram entre -100 a 100°C para as membranas intumescidas em água, e de -180 a 30°C para as intumescidas em hexano.

3.4.4 Ensaios de Intumescimento das Membranas Poliméricas

Para as medidas de intumescimento, amostras secas das membranas poliméricas de aproximadamente 1 X 1 cm foram cortadas, secas, pesadas e imersas em água destilada, hexano, diclorometano e mantidas à temperatura ambiente. O intumescimento foi monitorado até que a massa da amostra pesada alcançasse o equilíbrio. Esse monitoramento consistiu na retirada da amostra em tempos pré-definidos, secagem rápida de sua superfície e pesagem. No caso do solvente água, o intumescimento também foi realizado em diferentes temperaturas como 40, 50 e 60°C. As medidas foram feitas em duplicata usando uma balança analítica Mettler Toledo e foi estimado um erro experimental de 1%. Após o equilíbrio, as amostras foram secas a 70°C e pesadas novamente.

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As análises morfológicas das membranas foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Zeiss - EVO50, operando com uma voltagem de aceleração de 20 kV. As amostras foram acondicionadas em porta-amostras de grafite e recobertas com uma fina camada de ouro, usando um metalizador modular de alto vácuo BALTEC-SCD050. Análises elementares foram realizadas no mesmo microscópio, acoplado ao analisador de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) IXRF Systems - Sphinx 130, com a mesma voltagem de aceleração usada nas micrografias. As medidas de MEV e EDS foram realizadas no Departamento de Química da FFCLRP-USP em Ribeirão Preto – SP, em colaboração com a Profa. Dra. Marilda das Dores Assis.

3.5 Estudo Catalítico das Membranas Poliméricas

Nesse estudo, as membranas foram submetidas a reações de oxidação de hidrocarbonetos (cicloocteno e estireno) e fármacos (carbamazepina, primidona e fluoxetina). O estudo do potencial catalítico das membranas foi realizado em colaboração com a Prof. Dra Marilda D. Assis da FFCLRP-USP, e sua estudante de doutorado Tatiana Cristina de Oliveira Mac Leod, a responsável por algumas das reações realizadas.

3.5.1 Oxidação de Hidrocarbonetos

As reações de oxidação foram realizadas com os hidrocarbonetos estireno e cicloocteno e os oxidantes utilizados foram peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e hidroperóxido de *terc*-butila (t-BOOH). As membranas poliméricas PDMS/PVA contendo o catalisador de Jacobsen (~ 50 mg de membrana, $1,25 \times 10^{-8}$ mol de catalisador) foram utilizadas como uma barreira entre a fase aquosa (solução 70% de t-BOOH ou 30% de H_2O_2 ; $9,7 \times 10^{-3}$ mol) e a fase orgânica (cicloocteno ou estireno; $5,8 \times 10^{-3}$ mol). Além disso, também foi utilizado um sistema trifásico tipo “mini-reator”, no qual a membrana polimérica catalítica (~ 400 mg, $1,0 \times 10^{-7}$) foi localizada na interface entre a fase aquosa, contendo oxidante solúvel em água, e a fase orgânica, contendo o substrato (Figura 12). O mini- reator foi desenvolvido no laboratório da Dra Marilda pela aluna Débora Guedes. As reações foram conduzidas à temperatura ambiente, sob agitação constante por 20 horas. Ao final de cada reação, a membrana foi removida, a fase aquosa diluída em 750 μ L de metanol e a orgânica diluída em 750 μ L

de diclorometano. Os produtos de ambas as fases foram analisados por cromatografia a gás, pelo método de adição de padrão interno (bromobenzeno).

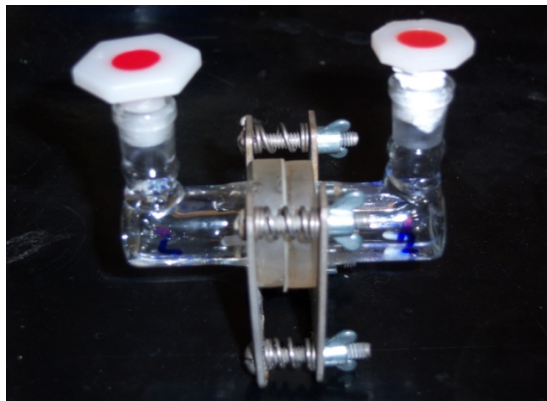


Figura 12. Sistema trifásico utilizado para as reações de oxidação de hidrocarbonetos.

As condições cromatográficas para análise dos hidrocarbonetos e seus produtos de oxidação foram obtidas mediante o uso de um cromatógrafo a gás Varian Star 3400 CX acoplado ao computador Mythus 486dx/66 e impressora Epson LX-300. O aparelho é equipado com detector de ionização de chama. Utilizou-se o nitrogênio como gás de arraste e a mistura hidrogênio e oxigênio para a manutenção da chama, com fluxos de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ($20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ para o “Make up”), $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e $340 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente. Utilizou-se uma coluna de 30 m de comprimento por 0,53 mm de diâmetro interno, contendo como fase líquida um filme de $1 \mu\text{m}$ de espessura de VA-WAX. O método de análise para a oxidação dos hidrocarbonetos foi temperatura inicial de 100°C por 1 min, rampa de aquecimento em $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura final de 190°C mantendo essa temperatura por mais 1 min, e temperatura do injetor e detector de 230°C . O cromatógrafo foi acoplado a uma workstation que utiliza o software Star Chromatography Workstation para tratamento de dados.

Após a retirada da membrana do meio reacional, a mesma foi mantida sob agitação por 24 h em diclorometano para remoção de eventuais produtos retidos em sua estrutura. Após esse tempo, a solução também foi analisada por cromatografia a gás. Os resultados catalíticos das reações foram expressos em rendimento baseado no oxidante adicionado e frequência de “turnovers”, TOF, a qual é calculada da seguinte maneira:

$$\text{TOF} = \frac{\text{número de mols do produto} / \text{número de mols de catalisador}}{\text{tempo de reação}}$$

3.5.2 Oxidação de Fármacos

Os fármacos empregados nas reações de oxidação com as membranas poliméricas catalíticas, MPCs, foram carbamazepina, primidona e fluoxetina. Todas as reações foram realizadas à temperatura ambiente, sob agitação magnética constante por 24 h, em frascos de 3 mL com tampa rosqueada de topo aberto, contendo septo de silicone-teflon. No frasco reacional foram misturados cerca de 50 mg de membranas poliméricas catalíticas [(PDMS, MPC₁, MPC₂ e MPC₃ ($1,25 \times 10^{-8}$ mol)], com 1500 μ L de acetonitrila, 5 mg de fármaco (carbamazepina, primidona ou fluoxetina) e $2,45 \times 10^{-3}$ mol de oxidante (*m*-CPBA, *t*-BOOH ou H₂O₂). Ao final da reação, a membrana foi retirada do meio reacional e a solução reagente diluída de acordo com o fármaco utilizado e analisada por cromatografia líquida de alta eficiência. No caso da carbamazepina: uma alíquota de reação de 50 μ L foi diluída em 950 μ L de metanol. Para o fármaco primidona: uma alíquota de 100 μ L foi diluída em 400 μ L de metanol. No fármaco fluoxetina não foi realizada diluição e o produto foi analisado diretamente por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um espectrômetro de massas (CLAE-ESI).

Após remoção do meio reacional, a membrana foi mergulhada em diclorometano e mantida sob agitação constante por 24 h, para extração de produtos da oxidação ainda retidos em sua estrutura. Essa solução também foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência.

Reações controle (“branco”) foram realizadas utilizando a membrana polimérica, MP, sem o catalisador de Jacobsen. Para fins de comparação, foram realizadas reações com o catalisador Mn(Salen) em meio homogêneo, nas mesmas condições que as reações com o catalisador ocluído em MPs. Os resultados catalíticos foram expressos em porcentagem de fármaco convertido.

A otimização das condições de reação, bem como os métodos de análise dos produtos, foram de responsabilidade da Dra. Tatiana Cristina de Oliveira Mac Leod, do Grupo de Bioinorgânica da FFCLRP-USP. No caso da Carbamazepina, a otimização das condições de separação cromatográficas (CLAE-UV) foi realizada com soluções padrão da carbamazepina e seu metabólito, 10,11-epóxidocarbamazepina. A fase móvel foi variada quanto à composição, proporções e pH, utilizando metanol, acetonitrila, água Milli-Q e tampão fosfato de potássio em condições isocráticas. A condição ótima para análise da carbamazepina e seus metabólitos foi obtida utilizando-se uma coluna C18 (Merck) de 125x4 mm e fase móvel tampão fosfato (pH 7,0 - 0,1 molL⁻¹), acetonitrila (ACN) e metanol (MeOH) 60:23:17 (v/v/v) em condição isocrática, fluxo à 1 mL/min e detecção UV em 210 nm, à temperatura ambiente.

Após obtenção da condição ótima, foi realizada a padronização do método com curvas de calibração apenas para a carbamazepina. Não foram construídas curvas de calibração para os metabólitos, por não se ter as quantidades necessárias dos padrões destes metabólitos. Desta forma, a diferença da concentração inicial da carbamazepina e concentração final do fármaco que não foi consumido, forneceu a concentração de carbamazepina que foi convertida em produtos.

$$[\text{CBZ}] \text{ inicial} - [\text{CBZ}] \text{ não consumida} = [\text{CBZ}] \text{ reagiu.}$$

Para o fármaco Primidona, a otimização das condições de análise cromatográfica (CLAE-UV) foi realizada com soluções padrão de primidona (PRM), fenobarbital (FENO) e feniletilmalonamida (PEMA), em coluna de fase reversa C18. A fase móvel foi variada quanto à proporções de acetonitrila e água Milli-Q, em condições isocráticas e por gradiente. A melhor resolução cromatográfica foi obtida utilizando-se uma coluna C18 (Merck) de 125x4 mm e fase móvel água Milli-Q e ACN em eluição gradiente, fluxo à 1 mL/min e detecção UV em 210 nm, à temperatura 30°C. Depois de estabelecido o método de análise foi realizado a padronização do mesmo. Foram preparadas soluções de diferentes concentrações da PRM, FENO e PEMA, as quais foram submetidas ao procedimento de extração e, em seguida, todas estas soluções foram injetadas no CLAE, em duplicata.

A otimização da resolução cromatográfica (CLAE-UV) do fármaco fluoxetina foi realizada com soluções padrão de fluoxetina e com alíquotas de reação, em coluna de fase reversa C18 (Merck). A fase móvel foi variada quanto à composição, proporções e fluxo, utilizando metanol, acetonitrila na presença e ausência de ácido acético, água Milli-Q sem a adição de sais ou tampão e na presença de acetato de amônio em condições isocráticas. A condição ótima para análise da fluoxetina e seus metabólitos foi obtida utilizando-se uma coluna C18 (Merck) de 125x4 mm e fase móvel constituída de uma solução aquosa de acetato de amônio, na concentração 20 mmol L⁻¹, e acetonitrila contendo 1% em volume de ácido acético, na proporção 59:41 (v/v), em condição isocrática, fluxo à 0,8 mL/min e detecção UV em 230 nm, à temperatura de 30 °C.

Depois de estabelecido o método de análise foram preparadas soluções estoque da fluoxetina e do produto de oxidação p-trifluorometilfenol (TFMF) com concentração de 1000 g.mL⁻¹ e, a partir desta solução, foram preparadas por diluição cinco soluções em acetonitrila com concentração variando entre 1,5 x 10⁻⁴ e 7,5 x 10⁻³ mol L⁻¹. Em seguida, todas estas soluções foram injetadas no CLAE, em duplicata para padronização do método.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese das Membranas Poliméricas, MPs

A síntese das membranas poliméricas tipo rede semi-IPN foi realizada mediante a reticulação do PDMS-OH com TEOS, na presença do catalisador de Sn (complexo dibutildilaurato de Sn) seguida da adição de uma solução aquosa de PVA, conforme esquema apresentado na Figura 13.

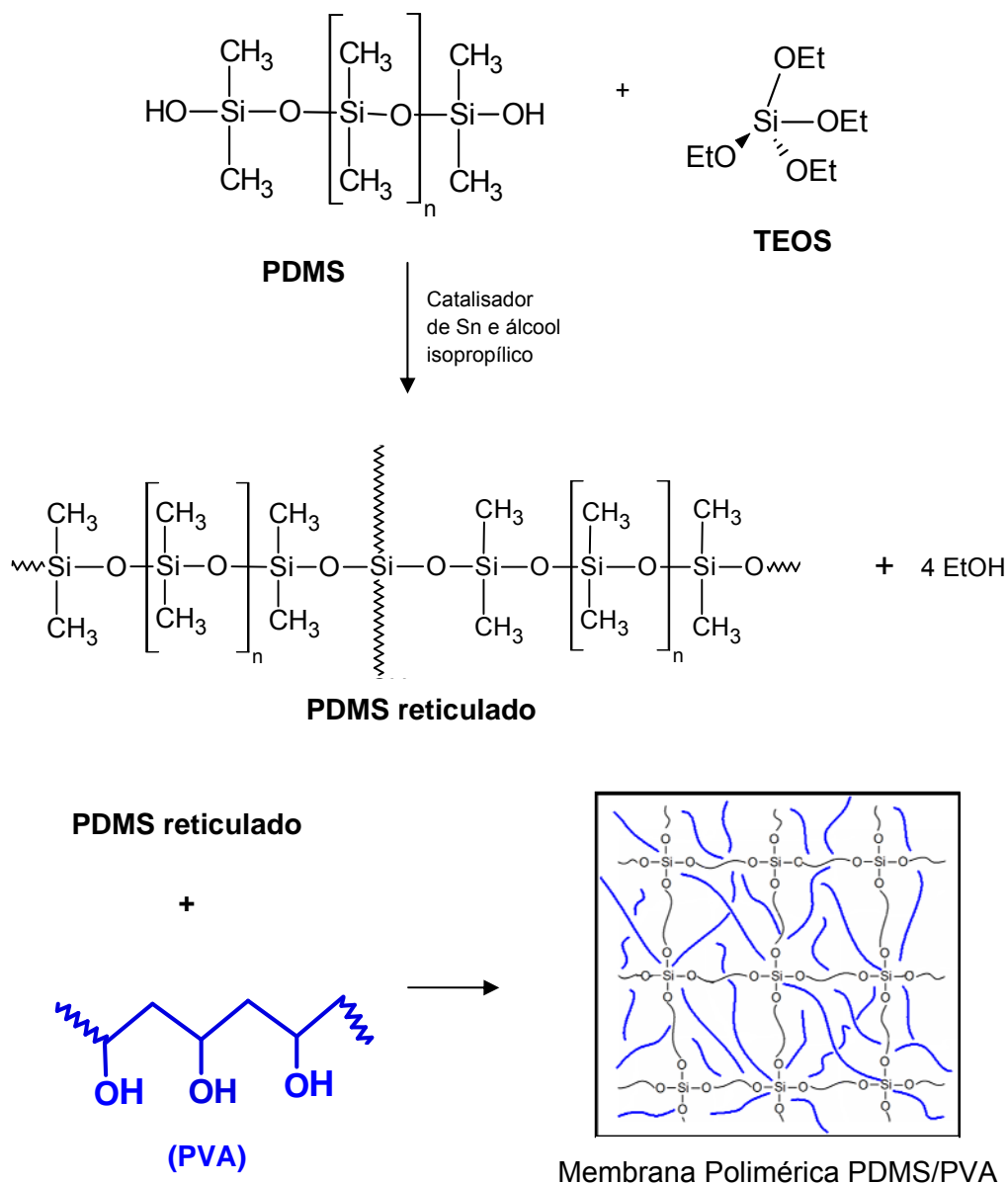


Figura 13. Esquema da reação de reticulação do PDMS-OH com o TEOS gerando uma rede semi-IPN à base de PDMS/PVA.

A reação de reticulação ocorre apenas entre o PDMS-OH e o TEOS, ficando o PVA simplesmente disperso na rede inorgânica, gerando assim uma rede polimérica do tipo semi-interpenetrante, semi-IPN. A Figura 13 apresenta um esquema dessa

reação na qual a rede inorgânica obtida é constituída por nós de unidades SiO_4 provenientes do TEOS que une as cadeias de PDMS e liberam etanol como subproduto. Uma solução do catalisador de $\text{Mn}(\text{Salen})$ foi adicionado às membranas durante a síntese de modo a obter membranas com composição de 0,02% em massa de catalisador. A Figura 14 apresenta um desenho esquemático idealizado da estrutura física membrana de PDMS - Figura 14(A), membrana de PDMS/PVA - Figura 14(B) e membrana de PDMS/PVA com catalisador de $\text{Mn}(\text{Salen})$ ocluído - Figura 14(C).

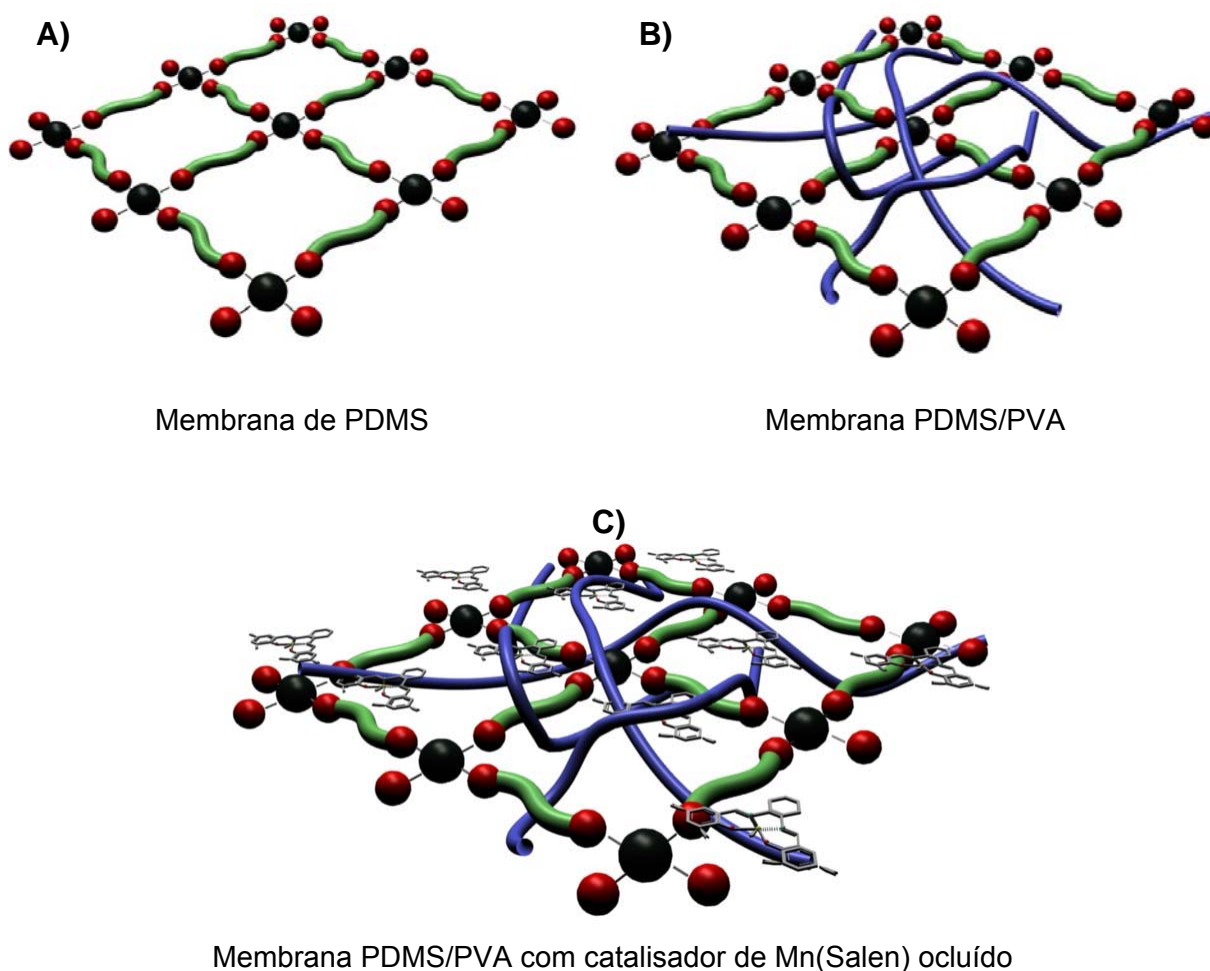






Figura 14. Representação esquemática idealizada das membranas PDMS (A); PDMS/PVA (B); e MPC (C).rede de PDMS () reticulada por núcleos de sílica SiO_4 .
Si (); O (); PVA ().

TEOS e PDMS podem reagir praticamente com todos os seus grupos funcionais Si-OEt e Si-OH, respectivamente. A reação entre PDMS-OH e TEOS consiste em reações de hidrólise e condensação com a formação de etanol derivado do TEOS. Essas reações são bem conhecidas na química do processo Sol-Gel [40].

As condições de síntese, como tempo e temperatura de reação, foram otimizadas a partir de diversas tentativas e variações de tais parâmetros até obtenção de membranas poliméricas PDMS/PVA homogêneas e livres de rachaduras e/ou separação de fases durante o processo de síntese. As membranas obtidas pelas condições descritas podem ser visualizadas na Figura 15.

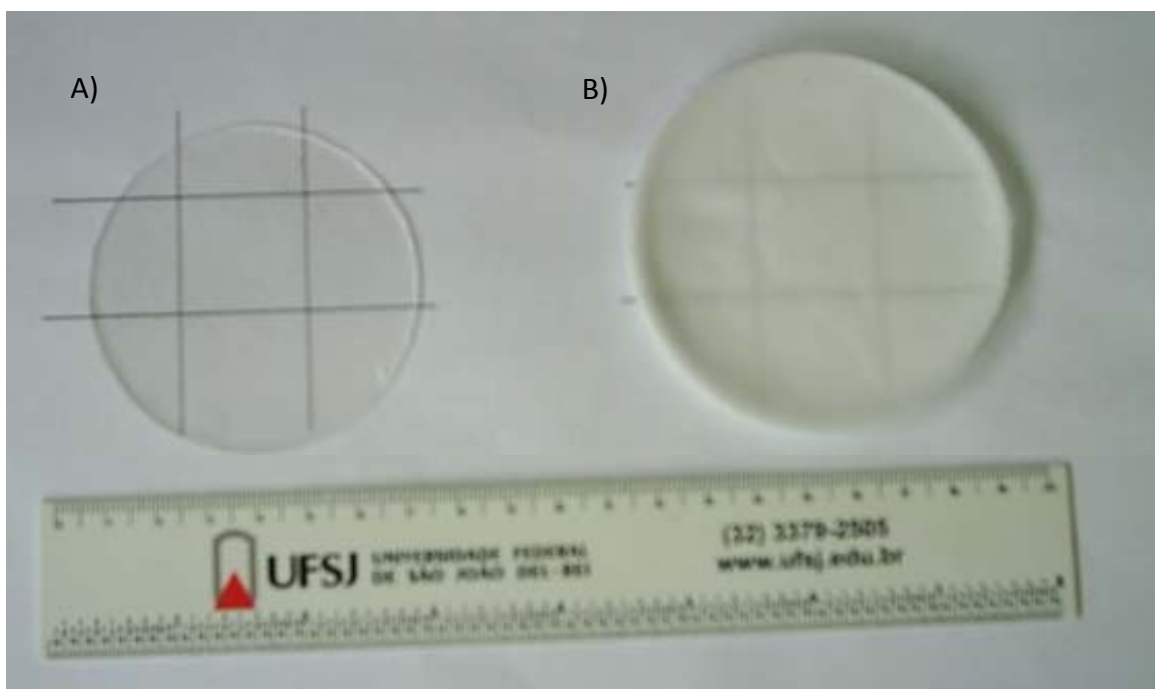


Figura 15. Imagem das membranas: A) PDMS; B) PDMS/PVA.

4.2 Caracterização das Membranas Poliméricas (MPs)

4.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (IVTF)

Os espectros de infravermelho obtidos por HATR dos precursores e das membranas poliméricas, MPs, com exceção do PDMS puro, o qual foi analisado em janela de KBr, são apresentados nas Figuras 16, 17 e 18. As Tabelas II a IV apresentam as principais bandas dos respectivos espectros IVTF.

Analisando o espectro do TEOS na Figura 16 e os dados da Tabela II, é possível observar três bandas na região de 2980 a 2930 cm^{-1} , associadas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H de CH_2 e/ou CH_3 , e as bandas menos intensas na região de 1480 a 1300 cm^{-1} associadas a deformações assimétricas e simétricas dessas ligações.

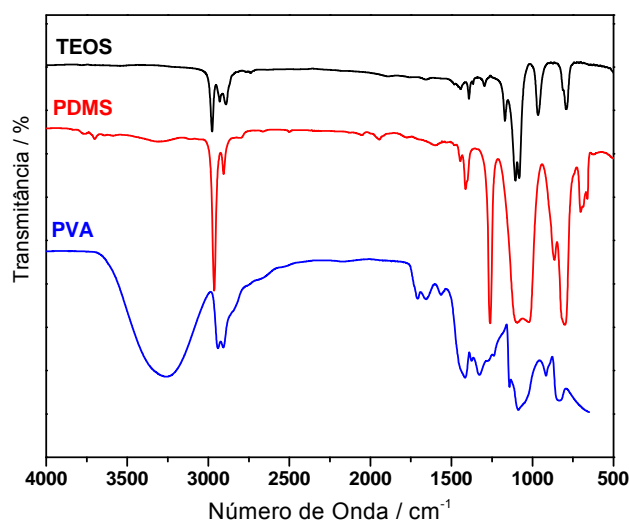


Figura 16. Espectros infravermelho dos materiais de partida PDMS, PVA e TEOS.

Tabela II. Principais bandas no espectro IVTF do TEOS

Posição das Bandas / cm^{-1}	Vibração típica
2930 – 2880	ν C-H
1485 - 1295	δ C-H
1106-1080	ν Si-O-Si

ν - estiramento, δ - deformação.

As bandas intensas centradas em 1105 e 1081 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações Si-O-Si. [8, 41].

O PDMS, por sua vez, tem seu espectro (Figura 16) caracterizado pelas bandas apresentadas na Tabela III. A banda em 3300 cm^{-1} está associada ao estiramento simétrico da ligação O-H das hidroxilas presentes no fim das cadeias do polímero.

Tabela III. Principais bandas no espectro IVTF do PDMS

Posição das Bandas / cm^{-1}	Vibração típica
3300	ν O-H
2960 a 2900	ν -CH
1261	δ C-H
1412	δ C-H
1100-1000	ν Si-O-C e Si-O-Si
900-700	δ Si-C

ν - estiramento, δ - deformação.

Como no espectro do TEOS, também foi possível observar bandas associadas a estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H na região de 2960 a 2900 cm^{-1} . As bandas de estiramento das ligações C-H em compostos de organo-silício normalmente ocorrem na mesma região do espectro de hidrocarbonetos, mas a intensidade das bandas é da ordem de um terço a um quarto daquelas correspondentes aos hidrocarbonetos. Bandas finas de média e alta intensidades foram localizadas exatamente em 1412 e 1261 cm^{-1} e são associadas a deformações assimétricas e simétricas das ligações C-H, típicas do grupo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$. Uma banda dupla ou duas bandas parcialmente sobrepostas e centradas em 1094 e 1081 cm^{-1} também foram observadas e podem ser atribuídas a estiramentos das ligações Si-O-Si, correspondentes aos constituintes da cadeia principal do PDMS [41].

Vibrações de estiramento da ligação Si-C ocorrem na região de 900 a 700 cm^{-1} do espectro e são influenciadas pela natureza dos grupos substituintes. No espectro do PDMS (Figuras 16 e 17), as bandas que aparecem nessa região estão localizadas exatamente em 864 e 802 cm^{-1} e podem ser atribuídas aos estiramentos da ligação Si- CH_3 , deformação tipo rocking de metilas características dos grupos $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ [41,42].

A Tabela IV apresenta as principais bandas que caracterizam o PVA, sendo o seu espectro IVTF apresentado na Figura 16. Analisando o espectro e a Tabela IV, é possível observar uma banda larga e intensa em 3256 cm^{-1} e duas bandas na região de 2900 a 2941 cm^{-1} . No primeiro caso, a banda larga pode ser atribuída a estiramentos da ligação O-H de grupos hidroxilas presentes nos finais de cadeia do polímero; já no segundo caso, as bandas em exatamente 2963 e 2905 cm^{-1} tratam-se dos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H de carbono sp^3 . Além dessas, foi possível observar ainda as bandas: 1415 cm^{-1} , deformação dos grupos CH_2 ; 1327 e 1142 cm^{-1} , estiramentos das ligações C-O e C-C respectivamente; 1087 cm^{-1} , deformação da ligação O-H; 916 cm^{-1} , deformação do tipo “rocking” dos grupos CH_2 presentes na estrutura do polímero e 832 cm^{-1} , ao estiramento da ligação C-C [41,43]. A deformação de C-O-H, que normalmente aparece como uma banda larga e fraca na região de 1440-1220 cm^{-1} , tem sua observação dificultada pela sobreposição da banda larga e forte em 1375 cm^{-1} característica da deformação de grupos CH_3 [44].

Tabela IV. Principais bandas de absorção do espectro IVTF de PVA.

Posição das Bandas / cm^{-1}	Vibração típica
3256	ν O-H
2900-2941	ν C-H
1416	δ CH ₂
1327	ν C-O
1142	ν C-C
1087	δ O-H
916	δ CH ₂
832	ν C-C

ν - estiramento, δ - deformação.

A Figura 17 apresenta os espectros IVTF do PDMS puro e da membrana de PDMS obtida por meio da reticulação do PDMS, identificada como PDMS. Analisando e comparando as bandas do espectro do PDMS puro e do PDMS, fica evidente a ocorrência da reação de reticulação, uma vez que as bandas referentes à presença das hidroxilas de fins de cadeia do PDMS (3300 cm^{-1}) não ocorrem no espectro do PDMS. A reação de reticulação ocorre exatamente nos fins das cadeias de PDMS e as hidroxilas são substituídas por espécies SiO_4 provenientes da hidrólise do TEOS, como representado na Figura 13. Além disso, as bandas de estiramento assimétrico e simétrico das metilas têm suas intensidades reduzidas, provavelmente devido ao crescimento tridimensional da cadeia de PDMS reticulada pelos grupos SiO_4 . Na região de 1700 a 700 cm^{-1} os espectros apresentam bandas similares que são devido a estiramentos relacionados a ligações Si-C e Si-O, presentes como exposto na Tabela III. Essa porção do espectro pode ser melhor visualizada na Figura 17B.

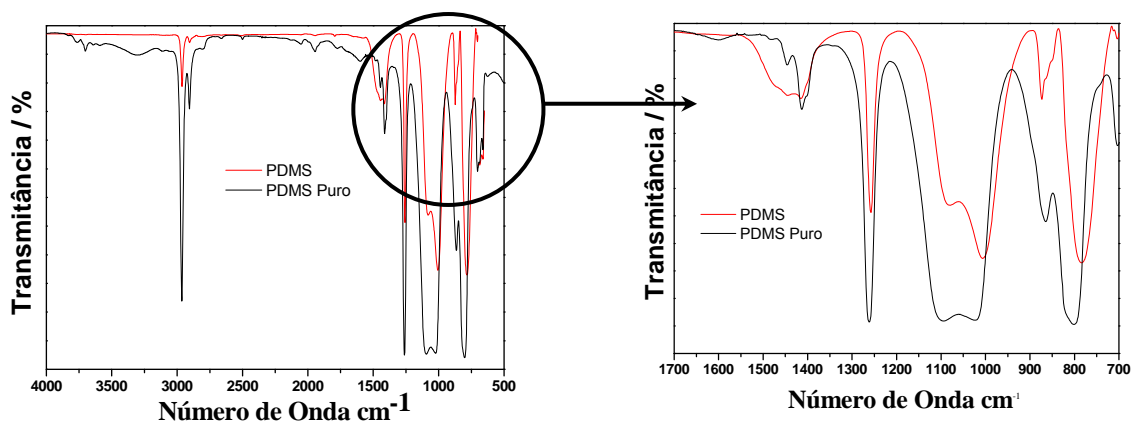


Figura 17. Espectros FTIR do PDMS puro e membrana de PDMS com ampliação da região entre 1700 e 700 cm^{-1} .

Após análise prévia dos espectros IVTF dos materiais de partida das membranas, torna-se fácil a compreensão dos espectros da Figura 18 que exibe os espectros das MPs juntamente com seus precursores individuais, PDMS e PVA. Analisando os espectros da Figura 18 é possível observar que os espectros das MPs são semelhantes ao espectro do PDMS, o qual é o principal constituinte das membranas poliméricas. As bandas são tipicamente aquelas observadas para o PDMS, uma vez que este componente se encontra em maior proporção. As principais bandas se encontram na região entre 1100 e 1020 cm^{-1} (Figura 18) correspondentes ao estiramento Si-O-Si, além daquela em 966 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação Si-C. A banda fina e intensa em 1260 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação Si-CH₃ presente no PDMS. Bandas pouco intensas na região entre 2960 e 2840 cm^{-1} correspondem aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H do PDMS e agora também do PVA. A banda larga centrada em 3400 cm^{-1} (Figura 18 sem ampliação) é devida ao estiramento da ligação O-H de grupos hidroxilas provenientes do PVA adicionado na membrana de PDMS.

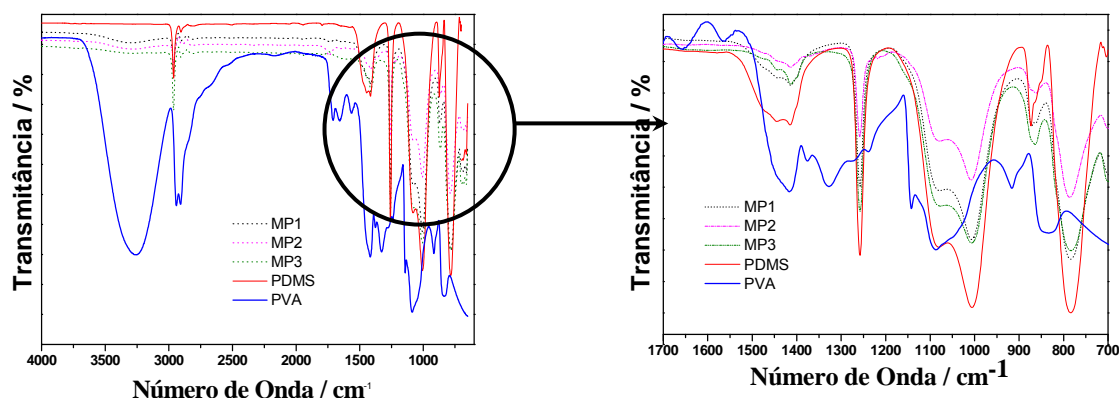


Figura 18. Espectros FTIR das membranas poliméricas MPs, PDMS e PVA com ampliação da região entre 1700 e 700 cm^{-1} .

4.2.2 Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica do PDMS reticulado, do PVA e das membranas poliméricas catalíticas foi avaliada por análise termogravimétrica – TG. As curvas termogravimétricas e as respectivas curvas derivadas para o PDMS e PVA são apresentadas nas Figuras 19 (A) e (B), respectivamente.

Pelas curvas TG e DTG dos polímeros puros verifica-se que o PVA apresenta estabilidade térmica inferior ao PDMS e sua degradação térmica ocorre em dois estágios de perda de massa distintos: o primeiro a temperatura com máxima, $T_{\text{MÁX}}$, de 332°C, e o segundo em 418°C ($T_{\text{MÁX}}$ é a temperatura na qual a perda de massa, fluxo de massa do estado sólido para vapor, é máxima e corresponde a um pico na curva de DTG). Tais eventos de perda de massa são atribuídos à eliminação de grupos hidroxilas laterais na forma de água seguido pela quebra do polímero a altas temperaturas [45]. O mecanismo de degradação do PVA pela liberação de grupos OH laterais pode ser visto no esquema apresentando na Figura 20.

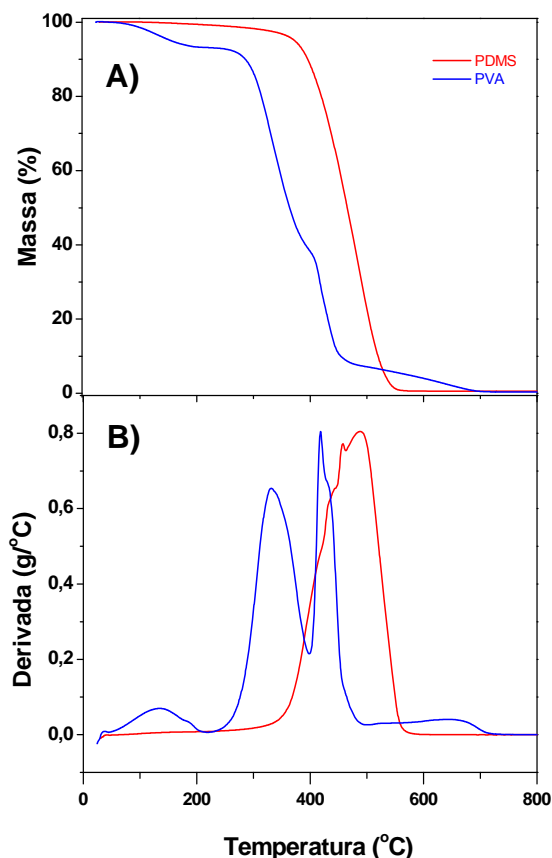


Figura 19. Curvas TG (A) e DTG (B) dos polímeros PVA e PDMS reticulado.

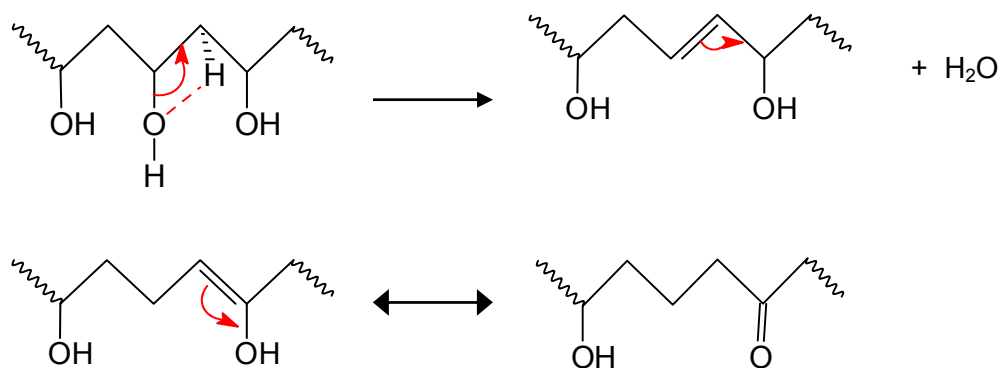


Figura 20. Processo de degradação térmica do PVA com eliminação de água e cetonas.

No mecanismo apresentado (Figura 20) é possível observar que uma dupla ligação produzida da eliminação de água pode migrar para grupos hidroxila adjacentes ao longo da cadeia, formando assim diferentes intermediários insaturados. Como consequência dessa migração pode também ocorrer o tautomerismo ceto-enólico e consequente formação de cetonas e alcoóis insaturados [45]. Outros estudos

demonstram que além da água liberada da eliminação dos grupos hidroxila laterais, a 240°C ocorre a liberação de acetaldeídos, aldeídos insaturados e cetonas [46].

O PDMS, por sua vez, apresenta um único estágio de perda de massa de 350 a 570°C com T_{MAX} em 488°C, sendo esse atribuído à despolimerização do PDMS com a participação de grupos laterais Si-OH remanescentes [47,48]. Embora o PDMS tenha sido reticulado pelo TEOS, a alta mobilidade das cadeias e os grupos finais Si-OH remanescentes (final da cadeia reticulada ou da hidrólise do TEOS) contribuem para degradação da rede de PDMS. O mecanismo de despolimerização consiste em reações intra e intermoleculares e os principais produtos dessa reação são oligômeros voláteis cíclicos e lineares. Os oligômeros resultantes mais abundantes são os trímeros com decréscimo irregular dos tetrâmeros, pentâmeros, hexâmeros e oligômeros mais pesados [49]. Os grupos finais Si-OH podem promover a formação dos oligômeros cíclicos através de um ataque nucleofílico em um átomo de silício da cadeia principal. O mecanismo de despolimerização do PDMS, proposto por Camino *et al.* [49], está representado na Figura 21.

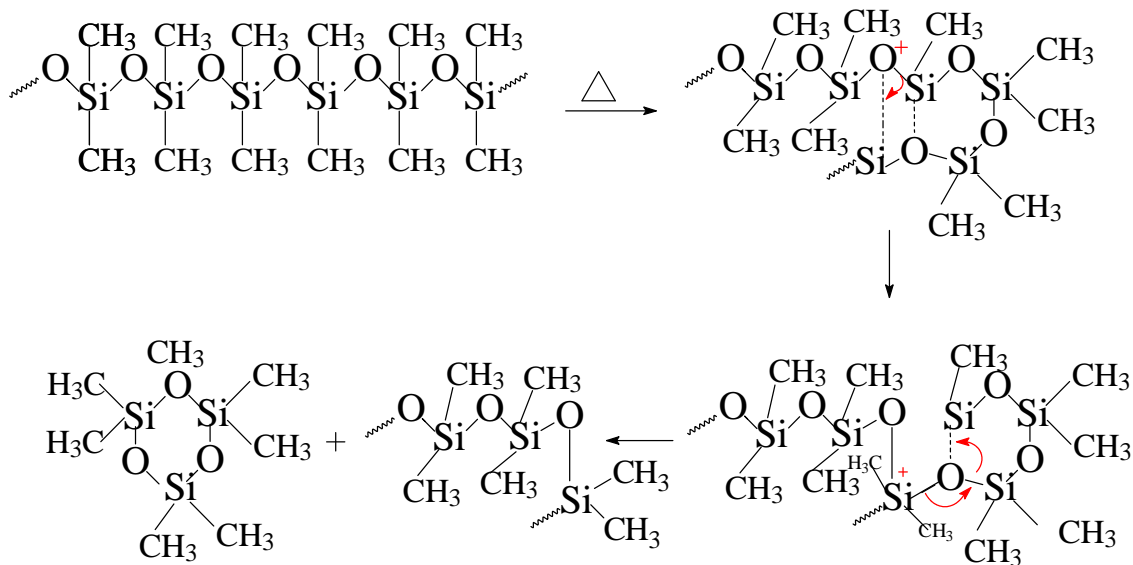


Figura 21. Representação esquemática do mecanismo de despolimerização do PDMS [49].

As curvas termogravimétricas e respectivas curvas derivadas para as membranas poliméricas catalíticas são mostradas nas Figuras 22 (A) e (B) respectivamente. Essas curvas TG mostram que as membranas poliméricas apresentam estabilidade térmica intermediária à dos seus constituintes PVA e PDMS.

Na membrana contendo 10% em massa de PVA, MP1, o perfil da curva é típico daquela observada para o PDMS, enquanto para a rede contendo 20% de PVA, MP3, o perfil da curva é mais próximo daquela do PVA. Além disso, os processos de perda

de massa das membranas poliméricas são distintos dos componentes individuais devido à homogeneização e certo grau de compatibilização dos materiais durante a síntese. A introdução do PVA na rede de PDMS reduziu a estabilidade térmica das membranas à medida que a proporção de PVA foi aumentada.

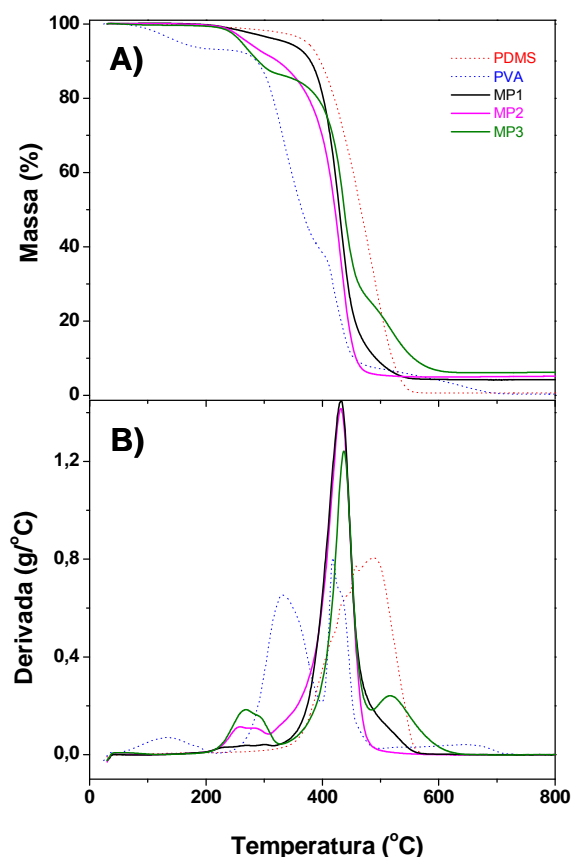


Figura 22. Curvas TG (A) e DTG (B) das membranas poliméricas (MP_s) de PDMS e PVA.

A MP1 apresenta um único processo de degradação térmica com $T_{MÁX}$ em 433°C. A MP2 apresenta dois processos com $T_{MÁX}$ em 280°C e 432°C, enquanto que a MP3 apresenta três processos de degradação térmica com $T_{MÁX}$ de 281°C, 437°C e 518°C. O principal pico de degradação observado em todas as membranas com $T_{MÁX}$ em torno de 430°C é provavelmente devido à degradação tanto de cadeias de PVA quanto de PDMS, uma vez que tais picos são mais intensos que os observados para os componentes separados. Para MP2 e MP3, o processo de degradação com $T_{MÁX}$ por volta de 280°C é atribuído à degradação do PVA. Embora tal processo ocorra com $T_{MÁX}$ em cerca de 332°C para o PVA puro, a redução de $T_{MÁX}$ das cadeias de PVA na membrana pode ser devida à segregação de fase ou dispersão das cadeias deste polímero na rede de PDMS. A MP3 apresenta um terceiro pico, $T_{MÁX}$ de 518°C, o qual

é principalmente atribuído à degradação do PDMS. Embora essa amostra tenha mais PVA, ela promove intensa segregação de fase que é responsável pelo aparecimento dos processos de degradação de ambas as fases, PVA e PDMS, com T_{MAX} por volta de 280 e 518°C, respectivamente. Essa membrana também apresenta o pico de degradação do PVA, T_{MAX} 281°C, mais pronunciado por possuir maior teor de PVA e, conseqüentemente, ocorre maior segregação de fase.

Todas as membranas apresentaram uma pequena quantidade de resíduo, de 4 a 6%, em temperaturas superiores a 700°C o que não foi observado nas curvas TG do PVA e PDMS isolados. O resíduo observado é provavelmente constituído por sílica proveniente da degradação da rede de PDMS e carbono amorfo do PVA.

4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 23 apresenta as curvas DSC dos polímeros precursores, PVA e PDMS, durante as etapas de aquecimento e resfriamento. A curva DSC do PDMS no aquecimento (Figura 24 B) exibe a temperatura de transição vítrea, T_g , -124,7°C que é característica desse polímero e se refere à temperatura na qual as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade, ou seja, possibilidade de mudança de conformação [50]. Na curva DSC do PVA no aquecimento (Figura 24 D) é possível observar um pico endotérmico a 221,3°C atribuído à fusão do PVA, o qual pode ser comprovado pela curva de resfriamento que apresentou um pico de transição exotérmica em 193°C atribuída à cristalização do polímero. A temperatura de fusão, T_f , do PVA varia de 220 a 267°C no caso do PVA completamente hidrolisado, no entanto, a determinação exata da T_f por DSC é dificultada pela decomposição do material que se inicia a aproximadamente 130°C [51]. A transição vítrea (T_g) desse polímero situa-se a aproximadamente 85°C e trata-se de um evento de baixa intensidade, cuja observação não foi possível com clareza na curva DSC registrada. Entretanto, na curva DSC da semi-IPN MP3 (Figura 24 A), o sinal da T_g do PVA pôde ser observado. Isso ocorre porque na membrana de PDMS/PVA, o PDMS reduz a cristalização do PVA e permite, assim, a visualização da transição vítrea desse polímero.

A Figura 24 apresenta as curvas DSC de aquecimento e resfriamento das MPs. Nas curvas de aquecimento (Figura 24 A) todas as MPs exibem a temperatura de transição vítrea (T_g) do PDMS em aproximadamente -125°C. Além da T_g do PDMS, as curvas também exibem um pico endotérmico em torno de -50°C, o qual é atribuído à fusão dos domínios de PDMS, e um segundo pico endotérmico em aproximadamente 224°C no caso das curvas da MP2 e MP3, sendo esse atribuído à fusão do PVA presente nas MPs. Esse segundo pico de fusão não é observado na curva de aquecimento da MP1 devido ao baixo teor de PVA nesta MP.

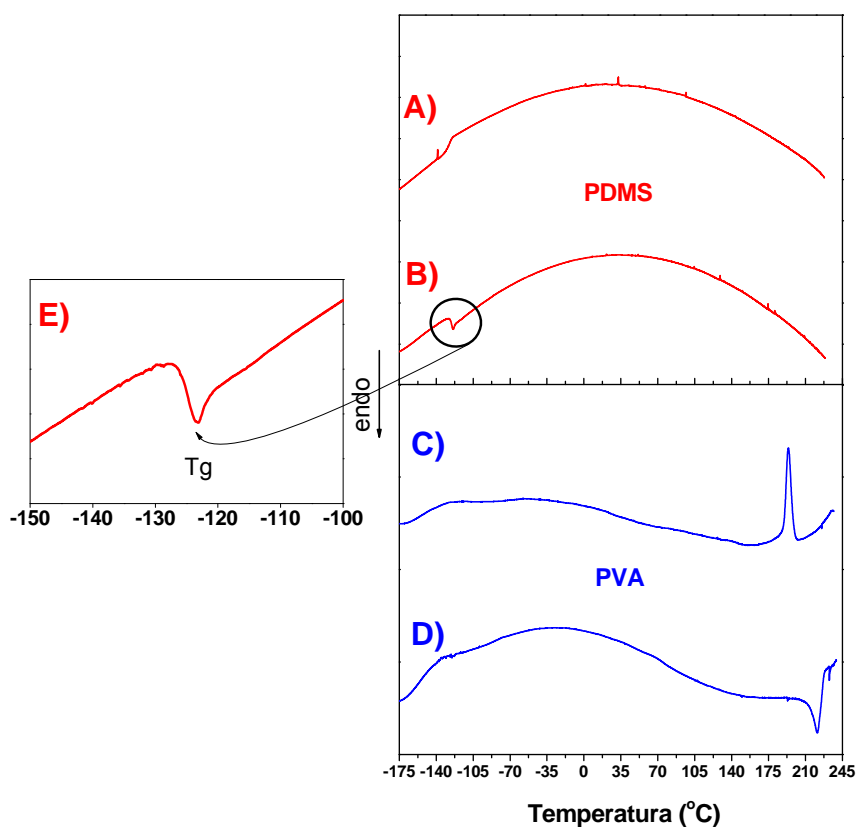


Figura 23. Curvas DSC no resfriamento (A) e aquecimento (B) do PDMS, resfriamento (C) e aquecimento (D) do PVA puro e ampliação da Tg do PDMS (E).

Nas curvas de resfriamento (Figura 24 A) todas as MPs exibem um pico exotérmico em aproximadamente 90°C que se trata da cristalização do PDMS nas membranas. Como nas curvas de aquecimento, um segundo pico exotérmico pôde ser observado nas curvas de resfriamento das MP2 e MP3 e tais picos tratam-se da cristalização do PVA nas membranas como observado na curva de resfriamento do polímero puro (Figura 23 C). É importante notar que, nas curvas de aquecimento de todas as membranas (Figura 24 A), há uma leve mudança na temperatura de fusão do PDMS com a variação do conteúdo de PVA. Além disso, fica evidente que a presença do PVA promoveu a cristalização do PDMS, o que não ocorre para a membrana composta apenas de PDMS (Figura 23).

Os eventos de fusão e cristalização dependem do tipo e densidade de reticulação [52]. De acordo com os clássicos modelos de cristalografia, a presença de “constraints”, que reduzem a mobilidade das cadeias de um polímero, pode levar a redução do grau de cristalização, resultando assim em menor grau de cristalinidade a uma dada razão de resfriamento. Portanto, o aparecimento de picos de fusão e

cristalização do PDMS, promovidos pela presença do PVA no material, sugere que a densidade de reticulação do PDMS foi reduzida com a formação da membrana de PDMS e PVA.

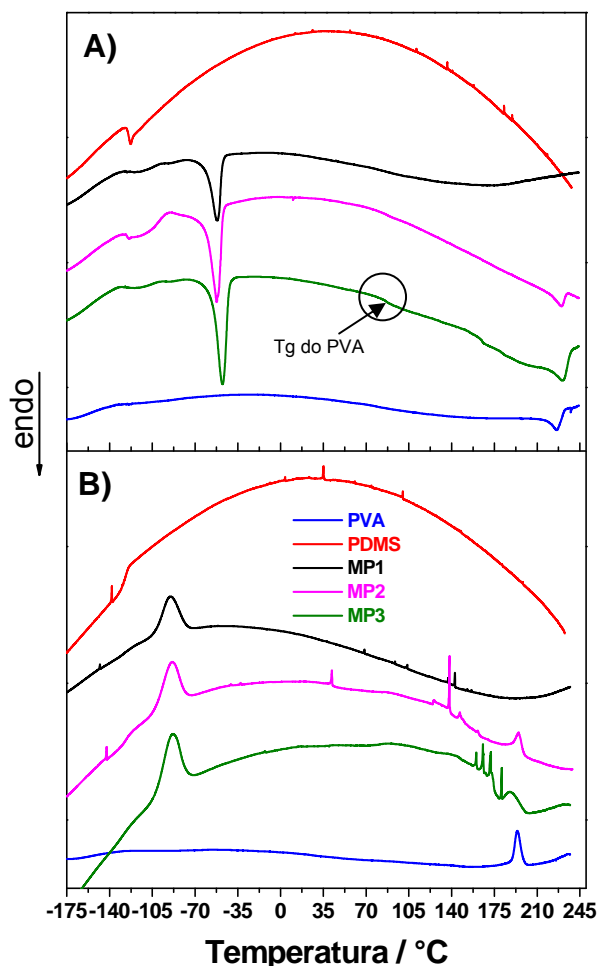


Figura 24. Curvas DSC no aquecimento (A) e resfriamento (B) das MPs, do PDMS e do PVA.

O pico de cristalização do PVA nas membranas não se apresenta bem definido provavelmente pelo fato de que em temperaturas acima de 130°C esse polímero já inicia o processo de degradação térmica [51]. Esses eventos são sumariados na Tabela V.

Comparando-se as curvas de aquecimento das membranas, com a curva de aquecimento do PDMS (Figura 24 A), fica evidente que a presença do PVA nas membranas favoreceu a cristalização do PDMS devido ao aumento da mobilidade das cadeias de PDMS, provavelmente pela redução da reticulação de suas cadeias o que aumenta a liberdade das cadeias no sentido da cristalização.

Tabela V. Eventos térmicos observados nas curvas DSC das membranas poliméricas.

Membrana	Tg / °C	Fusão		Cristalização		Fusão	
		PDMS		PDMS		PVA	
		T / °C	ΔH (J/g)	T / °C	ΔH (J/g)	T / °C	ΔH (J/g)
PDMS	-124,7	-	-	-	-	-	-
MP1	-126,6	-53,2	16,6	-90,4	-16,3	-	-
MP2	-127,1	-53,8	15,6	-91,1	-11,0	225,6	1,81
MP3	-128,0	-49,0	15,5	-88,6	-12,5	226,7	2,86

PDMS: membrana de PDMS reticulada sem adição de PVA; -: evento não observado.

De acordo com a Tabela V, foi possível observar que a presença do PVA nas membranas poliméricas também influenciou a Tg do PDMS. Isso pode ser explicado pelo favorecimento da mobilidade das cadeias de PDMS da fase amorfa no sentido de rearranjo ou movimentação das cadeias umas em relação às outras, implicando na redução da temperatura de transição vítrea do PDMS.

4.2.3 – A) Calorimetria Exploratória Diferencial das Membranas Poliméricas Intumescidas em Água

O estudo de solventes no interior de membranas de PDMS bem como em polímeros hidrofílicos como PVA têm revelado a existência de três estados do solvente no interior desses materiais [53, 54 e 55].

No caso das MPs desse estudo, por se tratar de membranas híbridas orgânicas-inorgânicas, faz-se necessário estudar a interação solvente-polímero em ambos os constituintes, PDMS e PVA. Para tal fim, empregamos um solvente polar, água, e um solvente apolar, hexano.

A água sorvida em materiais hidrofílicos pode co-existir em diferentes estados. No caso do polímero PVA pelo menos três estados já foram encontrados e relatados na literatura, sendo eles: i) água ligada não cristalizável, ii) água ligada cristalizável, iii) água livre [53]. A água ligada não cristalizável é aquela sorvida em polímeros hidrofílicos e que não cristaliza nem mesmo quando a amostra é resfriada a temperaturas inferiores a -100°C . A água ligada cristalizável se cristaliza a temperaturas menores que 0°C , enquanto que a água livre se cristaliza normalmente a 0°C [54].

A presença dos diferentes estados da água em materiais poliméricos pode ser atribuída a efeitos de condensação capilar, confinamento de “clusters” de água pelas

cadeias poliméricas ou a fortes interações diretas das moléculas de água com os grupos polares do polímero hidrofílico ou via outras moléculas de água. Neste último caso, utiliza-se o termo “ligada” para os dois primeiros estados da água sorvida. Assim, o termo “água ligada” trata-se de água de hidratação [56] tanto no estado ligada cristalizável quanto no estado ligada não cristalizável, porém o termo “água de hidratação” não deve ser usado quando os dois estados (cristalizável e não cristalizável) coexistirem no polímero.

A Figura 25 mostra as curvas DSC das membranas intumescidas em água no aquecimento (A) e no resfriamento (B), e a Tabela VI resume todos os eventos observados nas curvas DSC bem como as temperaturas nas quais eles ocorrem.

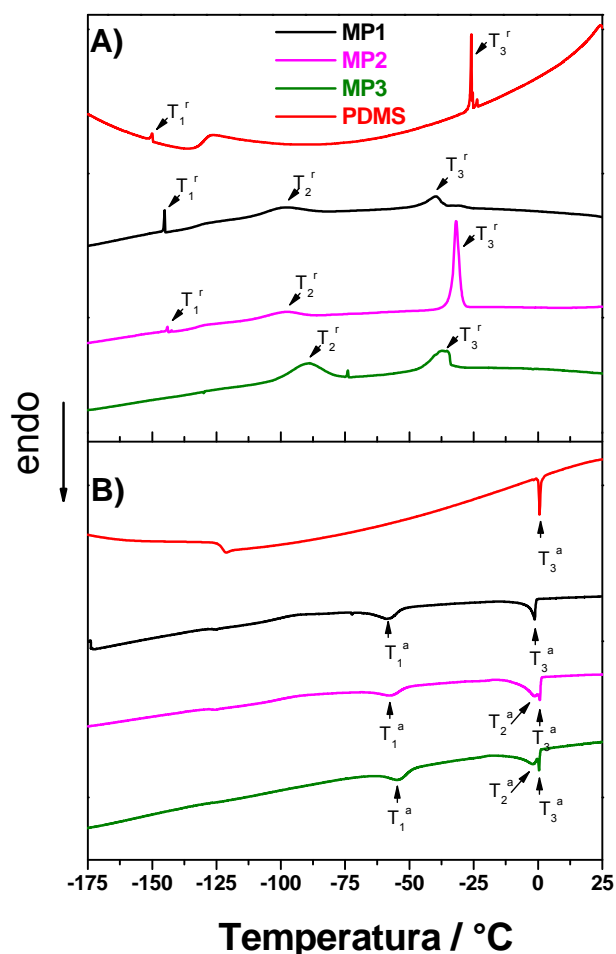


Figura 25. Curvas DSC das membranas intumescidas em água no aquecimento (A) e resfriamento (B).

Os picos nas curvas de aquecimento e resfriamento foram enumerados em ordem crescente da esquerda para direita e identificados da seguinte maneira: T_1^r , T_2^r e T_3^r indicam a temperaturas dos picos 1, 2 e 3 no resfriamento; T_1^a , T_2^a e T_3^a a temperatura no aquecimento.

Tabela VI. Temperatura dos eventos observados nas curvas DSC das MPs intumescidas em água.

Membrana	Intu (%)	T _g (°C)	T ₁ ^r (°C)	T ₂ ^r (°C)	T ₃ ^r (°C)	T ₁ ^a (°C)	T ₂ ^a (°C)	T ₃ ^a (°C)
PDMS	1,88	-124,1	-145,7	-	-24,6	-	-	0,6
MP1	5,26	-126,0	-140,8	-95,8	-38,1	-58,2	-	-1,3
MP2	12,12	-126,6	-139,8	-	-30,4	-57,1	-1,9	0,7
MP3	13,99		-	-86,0	-35,7	-54,3	-1,9	0,4

Intu: intumescimento; PDMS: membrana de PDMS reticulada sem adição de PVA; -: evento não observado; T^a e T^r: temperatura em que o evento ocorreu no aquecimento e resfriamento, respectivamente.

Nas curvas de resfriamento da Figura 25(A), todas as membranas exibiram um pico exotérmico em aproximadamente -35°C (T₃^r). Além disso, as curvas apresentaram outros picos exotérmicos localizados em: -145,6°C na curva do PDMS; -140,8 e -5,8°C na curva da MP1; -139 e -95,5°C na curva da MP2 e -86,0°C para a MP3.

Na curva de aquecimento, Figura 25 (B), todas as membranas também apresentaram um pico endotérmico em aproximadamente 0°C (T₃^a). Outros picos também podem ser vistos nessas curvas e se situam em: -58,2°C na MP1; -57,1 e -1,9°C na MP2 e -54,3 e -1,9°C na MP3. A temperatura de transição vítrea do PDMS pôde ser vista nas membranas PDMS, MP1 e MP2.

Nas curvas de aquecimento, Figura 25 (B), todas as membranas também apresentaram um pico endotérmico em aproximadamente 0°C (T₃^a). Outros picos também podem ser vistos nessas curvas e se situam em: -58,2°C na MP1; -57,1 e -1,9 na MP2 e -54,3 e -1,9 na MP3. A temperatura de transição vítrea do PDMS pôde ser vista nas membranas PDMS, MP1 e MP2.

Os picos T₃^r, observados nas curvas de resfriamento de todas as membranas, são devidos à cristalização da água em temperaturas abaixo de 0°C, sendo: -24,6; -38,1, -30,4 e -35,7°C para a água sorvida nas membranas PDMS, MP1, MP2 e MP3, respectivamente. Esse comportamento “anômalo” da água pode ser explicado primeiramente pelo super resfriamento da água. Quando a água é resfriada a uma taxa constante, se a velocidade de resfriamento for maior que a velocidade de formação e crescimento dos cristais de gelo, observa-se o deslocamento do pico de cristalização para temperaturas inferiores a 0°C. Além disso, no caso da água no interior das membranas de PDMS-PVA, devido à presença do polímero hidrofílico PVA, o deslocamento da temperatura de cristalização pode ser atribuído a efeitos de condensação capilar, ao confinamento de “clusters” de água pelas cadeias do polímero ou a fortes interações das moléculas de água com grupos hidrofílicos [54].

Nas membranas MP1 e MP3, esse pico (T_3^f) apresenta-se largo comparado a MP2, o que indica a presença de diferentes fases de cristalização da água (por exemplo, a água livre e a ligada congelável) com lenta nucleação [53]. Na curva de resfriamento do PDMS, esse pico se desdobra em dois picos, um mais intenso que o seu vizinho, confirmando que, nesta membrana, há diferentes fases de água cristalizada, Figura 25(A). Os picos T_2^f , verificados nas curvas das membranas MP1 e MP2, são atribuídos à cristalização dos domínios de PDMS nas membranas poliméricas. Os picos T_1^f , nas membranas PDMS, MP1, MP2 e MP3, podem ser um indicativo da presença de água ligada não cristalizável uma vez que a temperatura nessa região é inferior a -100°C . Nesse sentido, há também um pequeno pico próximo ao pico de cristalização dos domínios de PDMS na curva de resfriamento da membrana MP3, o que reforça a idéia de que se houver parte de água ligada não cristalizável (que não cristaliza a T_1^f), a mesma deve cristalizar junto com o PDMS e/ou ainda em temperaturas inferiores como em T_3^f . Os picos atribuídos à cristalização da água no resfriamento são confirmados nas curvas de aquecimento da Figura 25(B) pela presença de seus respectivos picos de fusão.

Os picos T_3^a , em aproximadamente 0°C , exibidos por todas as membranas, é atribuído a fusão da água sorvida na membrana. À medida que a quantidade de água nas membranas é aumentada, dois picos de fusão são observados na região de 0°C das curvas de aquecimento, sendo um pico muito próximo a 0°C (T_3^a) e o outro a temperatura inferior a 0°C (T_2^a). Nas curvas das membranas MP2 e MP3 (as que contêm maior quantidade de água em seu interior), é possível observar esses dois picos parcialmente sobrepostos, confirmando a presença de pelo menos dois estados da água na membrana (água livre e água ligada). Esses picos podem ser vistos com clareza na Figura 26.

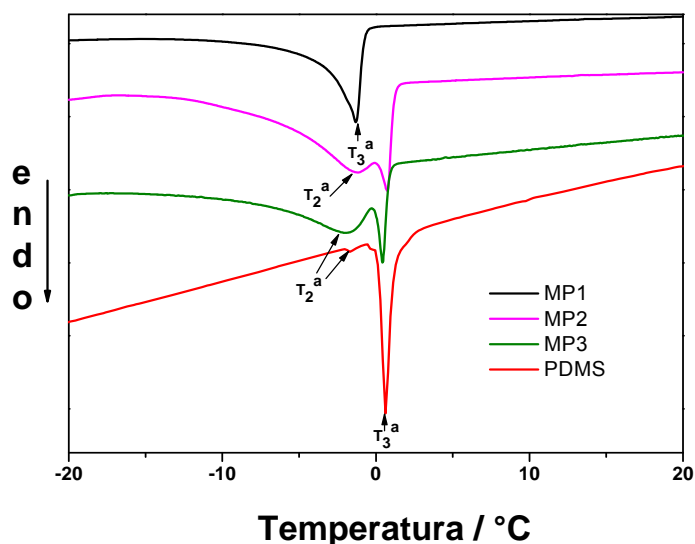


Figura 26. Curva de aquecimento DSC das membranas poliméricas intumescidas em água.

No caso da membrana de PDMS e da MP1, que apresentaram apenas um pico na região de 0°C, isso pode ser explicado devido à proximidade dos picos T_2^a e T_3^a , levando à sobreposição e o aparecimento de um único pico. Isso também foi observado por Higuchi e Iijima [53]. Os picos T_1^a são atribuídos à fusão dos domínios de PDMS nas membranas.

Para fins de comparação, a Figura 27 mostra as curvas DSC da água pura (fora da membrana). É possível observar que a cristalização da água (formação de gelo) ocorreu abaixo de 0°C, (T_3^f), particularmente em -27°C, e pode ser explicada pelo super resfriamento da água. Quando a água é resfriada a uma taxa constante, se a velocidade de resfriamento for maior que a velocidade formação e crescimento dos cristais de gelo, observa-se o deslocamento do pico de cristalização para temperaturas inferiores a 0°C, como neste caso. Na etapa de aquecimento, observou-se um pico endotérmico a 2°C, correspondente à fusão do gelo. Neste caso, a taxa de aquecimento não teve efeito pronunciado na fusão como observado na cristalização durante a etapa de resfriamento. No caso da água no interior das membranas, além de considerar o rápido resfriamento, há também o efeito de condensação capilar e confinamento de “clusters” de água pelas cadeias poliméricas que contribuem para a redução da temperatura de cristalização da água [54].

Outro fato importante observado nas curvas de aquecimento das membranas poliméricas é que, comparado às membranas secas, a presença de água nas membranas dificulta a visualização da temperatura de transição vítrea, T_g , do PDMS. Isso também pode ser explicado pela presença dos “clusters” de água, os quais, a baixas temperaturas, dificultam a movimentação das cadeias de PDMS. Além disso,

para as membranas com maior quantidade de água sorvida, esse efeito é intensificado, chegando ao ponto de não mais ser possível a determinação da T_g , como no caso da MP3.

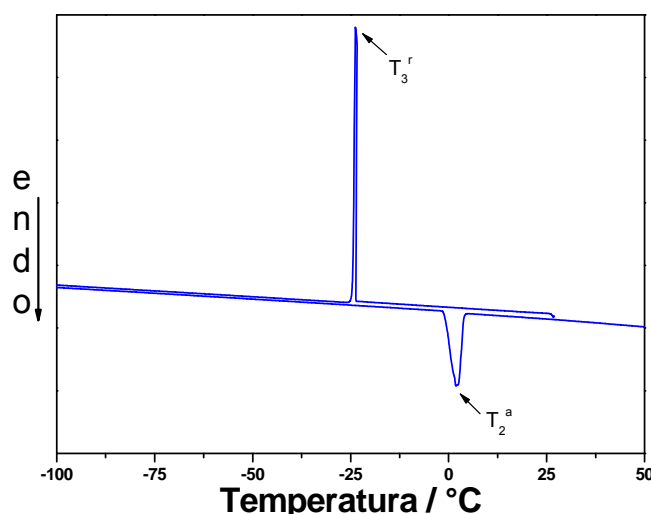


Figura 27. Curvas DSC da água pura no aquecimento e resfriamento.

4.2.3 – B) Calorimetria Exploratória Diferencial das Membranas Intumescidas em Hexano

No estudo por DSC dos estados de solventes no interior de membranas à base de PDMS, ao se empregar solventes com menor afinidade ao polímero, os cristais tendem a se tornar menos perfeitos, porém a cristalinidade tende a aumentar devido ao fenômeno da cristalização induzida pelo solvente (baixa afinidade solvente-polímero). Por outro lado, na presença de solventes com alta afinidade ao polímero como o hexano, aqui empregado, os cristais de PDMS tendem a tornarem-se mais perfeitos, no entanto, a cristalinidade é reduzida devido à dissociação parcial como resultado da forte interação do solvente com as cadeias de PDMS [55].

A Figura 28 (A) mostra as curvas DSC do hexano puro e da membrana de PDMS intumescidas nesse solvente após ter alcançado o equilíbrio de intumescimento. Na curva de aquecimento do hexano é possível observar um pico endotérmico em $-116,7^\circ\text{C}$ atribuído à fusão do solvente e confirmado pela curva de resfriamento na qual se verifica um pico exotérmico em $-136,5^\circ\text{C}$ atribuído à cristalização.

Na curva DSC da membrana de PDMS intumescida em hexano, Figura 28(B), apesar da boa interação e do considerável intumescimento, não é possível observar nenhum pico de fusão ou cristalização do solvente no interior da membrana. Isto deve ser explicado pelo estado no qual o solvente se encontra sorvido no polímero. O não aparecimento dos picos de fusão e cristalização sugere que suas moléculas estão

dispersas em um único estado, formando uma fase homogênea com a parte amorfa do PDMS, e assim, não foi detectado na curva de DSC. Esse estado de solvente, não detectável nas curvas DSC, é dito “estado ligado” não cristalizável como no caso da água em polímeros hidrofílicos [56].

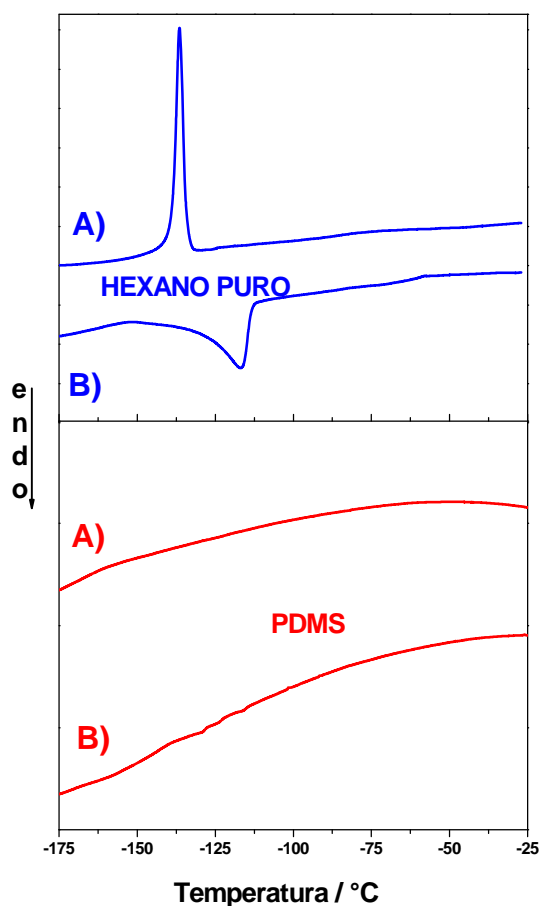


Figura 28. Curvas DSC no aquecimento (A) e resfriamento (B) do solvente hexano e da membrana PDMS intumescida em neste solvente após o equilíbrio.

A Figura 29 mostra as curvas de DSC de resfriamento e aquecimento das MPs intumescidas em hexano, registradas após as membranas terem atingido o equilíbrio. As curvas de resfriamento de todas as MPs exibem dois picos exotérmicos em aproximadamente -150 e -100°C . As curvas de aquecimento mostram dois picos endotérmicos em aproximadamente -120° e -80°C . Os eventos observados nas curvas DSC para o hexano e as membranas intumescidas, no equilíbrio, são sumariados na Tabela VII. De acordo com a curva do hexano puro, Figura 28 (A), os picos de cristalização observados na região de -150°C e fusão em -120°C nas curvas DSC da Figura 29(A) devem ser atribuídos, respectivamente, à cristalização e à fusão do solvente no interior das membranas. Os demais picos (fusão em torno de -80°C e

cristalização em torno de -110°C tratam-se de eventos atribuídos ao PDMS nas MPs fora do intumescimento, como discutido anteriormente no item 4.2.3.

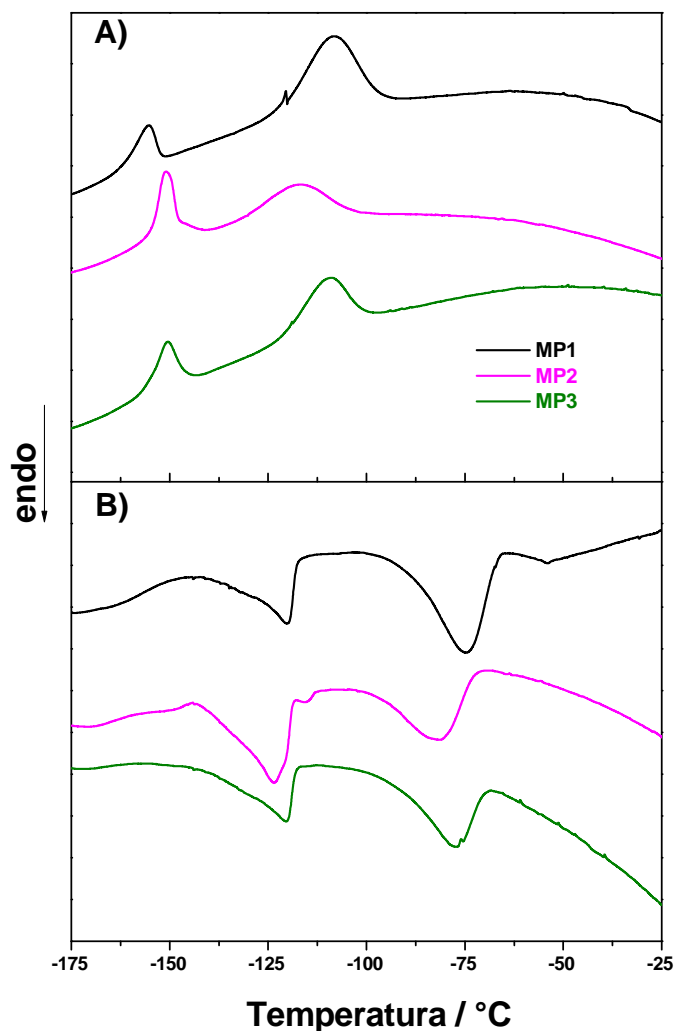


Figura 29. Curvas DSC das MPs intumescidas em hexano, após o equilíbrio: (A) Resfriamento; (B) aquecimento.

Comparando as curvas DSC da membrana de PDMS intumescida em hexano, Figura 28(A), com as curvas das membranas MP1 MP2 e MP3, intumescidas em hexano, Figura 29 (A) e (B), é possível observar que a presença do PVA nas membranas, além de permitir maiores valores de sorção de hexano, muda a forma de distribuição do solvente entre os dois polímeros, permitindo assim a detecção dos picos de fusão e cristalização do solvente. O aumento na porcentagem de intumescimento reflete um aumento da quantidade de moléculas que estão diretamente ligadas ao polímero até o limite máximo. Alcançado o limite máximo, as

moléculas excedentes estarão distantes das cadeias do polímero, sendo assim consideradas no estado líquido e disponíveis para cristalização e fusão. Esse solvente “excedente” é dito estar no estado não ligado cristalizável no interior das membranas, como no caso da água no interior de polímeros hidrofílicos [56]. Também foi possível observar que o pico de fusão do solvente no interior das membranas foi deslocado para temperaturas inferiores comparado ao solvente puro. Isso pode ser justificado pelo efeito do confinamento das moléculas do solvente pelas cadeias dos polímeros [54].

Tabela VII. Eventos observados nas curvas de DSC das membranas intumescidas em hexano.

Membrana	Intu (%)	Fusão PDMS		Cristalização PDMS		Fusão / cristalização hexano
		T(°C)	$\Delta H(J/g)$	T(°C)	$\Delta H(J/g)$	T (°C)
PDMS	88	-	-	-	-	
MP1	119	-74,8	7,9	-109,6	-6,5	-120,1 / -155,5
MP2	109	-81,1	6,3	-117,6	-7,1	-123,5 / -151,1
MP3	105	-77,6	4,8	-109,6	-6,5	-120,3 / -150,6

Intu = intumescimento

As curvas DSC das membranas intumescidas em hexano também evidenciaram uma mudança na localização e na área dos picos de fusão do PDMS, que é o polímero em maior proporção nas membranas indicando que a presença desse solvente afetou a cristalização do PDMS.

Comparando os dados das curvas DSC das membranas secas, Tabela V, com os dados das curvas das membranas intumescidas, Tabela VII, a sorção do hexano leva à redução da temperatura de fusão do PDMS para todas as membranas, além de reduzir a energia de fusão em todos os casos, ou seja, reduz a cristalinidade do PDMS nas membranas. Isso é explicado pela forte interação do solvente ao PDMS que é o principal constituinte da membrana. A forte interação solvente-polímero enfraquece as interações internas nos cristais no sentido de perturbar a cristalização e, conseqüentemente, a energia de fusão e a temperatura de fusão são reduzidas comparado às membranas secas [55]. Além da cristalização, a temperatura de transição vítrea (T_g) foi afetada pela presença do solvente no interior da membrana, o

que pode ser justificado pelo fato de que as moléculas do solvente devem distanciar as cadeias dos polímeros e assim suprimir o sinal da Tg nas curvas DSC.

Vale ressaltar que o solvente no interior de membranas afeta diferentemente a cristalização do polímero de acordo com o poder do solvente em interagir com o polímero. Solventes ditos pobres, que interagem pouco com o polímero, solvatam superficialmente as cadeias do polímero, enquanto os bons solventes, que interagem fortemente com o polímero, têm a habilidade de quebrar múltiplas interações, podendo levar à interrupção da formação de cristais [55].

4.2.4 Ensaios de Intumescimento

Os ensaios de intumescimento efetuados nas membranas poliméricas, MPs, utilizando-se como solventes água, diclorometano, hexano e metanol permitiram o cálculo da porcentagem e do coeficiente de intumescimento no equilíbrio. Os gráficos de intumescimento são apresentados nas Figuras de 30 a 35.

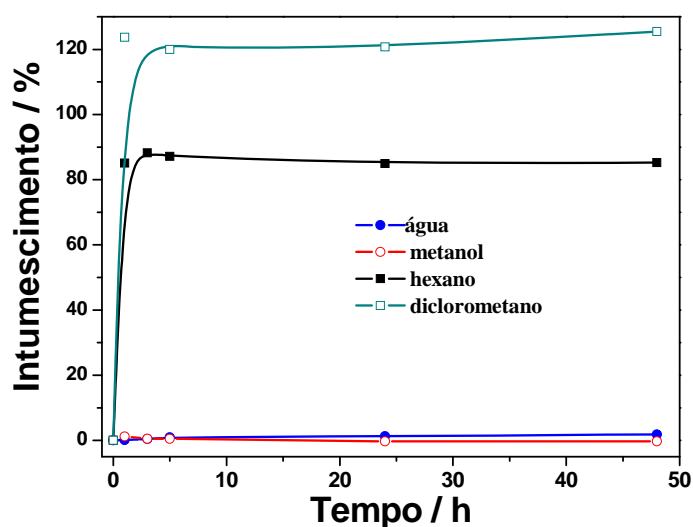


Figura 30: Curvas de intumescimento da membrana de PDMS em diferentes solventes.

Na Figura 30 é apresentada a dependência da porcentagem de intumescimento com o tempo de imersão das amostras da membrana de PDMS nos solventes água, metanol, hexano e diclorometano. Pode-se observar que a membrana atinge o equilíbrio em 10 h para todos os solventes e apresenta comportamento característico de hidrogéis uma vez que, no início, o processo de intumescimento ocorre rapidamente (a membrana atinge um máximo de sorção dos solventes nas primeiras horas) e a seguir passa a ser mais lento no tempo próximo de atingir o equilíbrio.

A porcentagem de intumescimento obtida, no equilíbrio, para a membrana de PDMS foi de 1,8, 0,35, 85,2 e 125% em massa para água, metanol, hexano e diclorometano, respectivamente. A partir desses resultados é possível observar o comportamento tipicamente hidrofóbico dessa membrana, uma vez que a mesma absorve maiores quantidades dos solventes mais apolares ou pouco polares como hexano e diclorometano. Apesar desta propriedade do PDMS ser bastante interessante do ponto de vista tecnológico, ela restringe sua utilização para sistemas de alta polaridade. A fim de aproveitar as boas propriedades do PDMS e tornar essa membrana menos hidrofóbica, o PVA foi adicionado ao sistema. Na Figura 31 é possível observar as curvas de intumescimento em água de uma membrana de PDMS e uma membrana polimérica de PDMS e PVA.

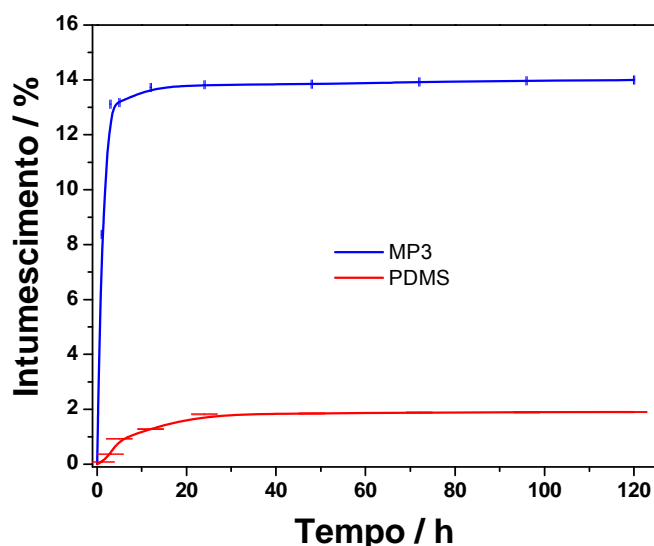


Figura 31. Curvas de intumescimento das membranas PDMS e MP3 em água.

Comparando as duas curvas é possível observar que a presença do PVA no sistema permitiu a sorção de maiores volumes de solvente polares como a água. A membrana de PDMS intumesciu apenas 1,8% de água, após a introdução de 20% em massa de PVA na membrana, a porcentagem de intumescimento foi para cerca de 14%. A presença do PVA aumenta a interação da membrana com o solvente polar devido à presença de grupos hidroxilas, os quais interagem com a água por ligações de hidrogênio, dessa forma o intumescimento aqui passa a ser governado não apenas pelo processo de difusão, mas também pela interação solvente-polímero propiciada pelo PVA. A partir da análise da Figura 32 fica evidente que o aumento do intumescimento se deve a adição de maiores quantidade do PVA na rede de PDMS, sendo assim, o intumescimento é proporcional ao teor de PVA nas membranas.

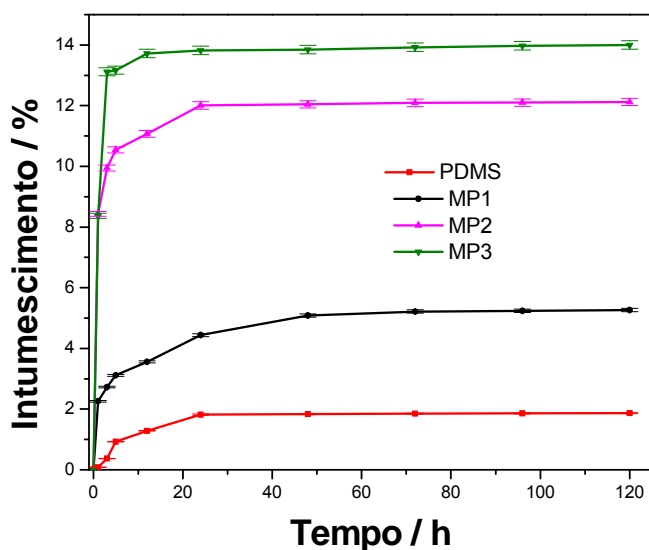


Figura 32. Curvas de intumescimento das membranas de PDMS e MPs em água.

Além da água, as membranas com adição de PVA em sua composição, MPs, foram também submetidas ao intumescimento nos solventes diclorometano, hexano e metanol. As Figuras de 33 a 35 exibem as curvas de intumescimento nesses solventes.

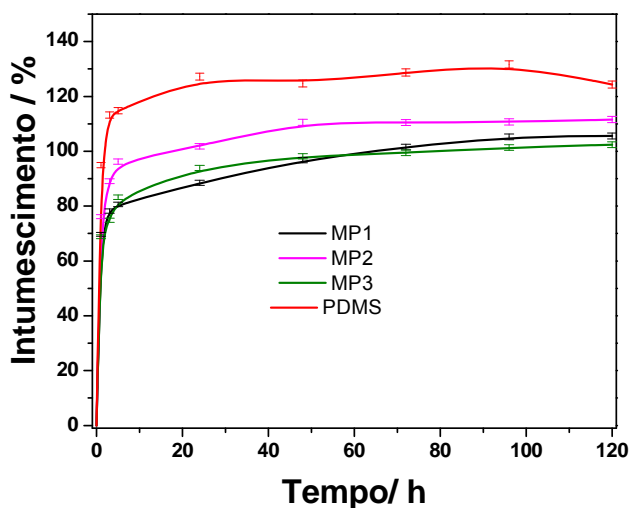


Figura 33. Curvas de intumescimento das membranas de PDMS e MPs em diclorometano.

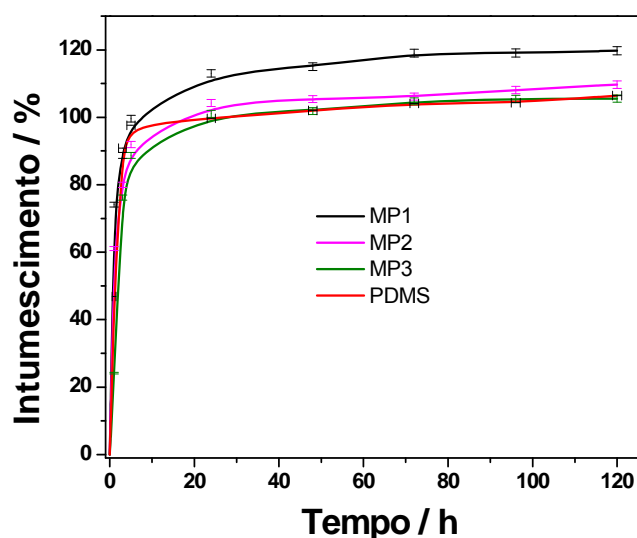


Figura 34. Curvas de intumescimento das membranas de PDMS e MPs em hexano.

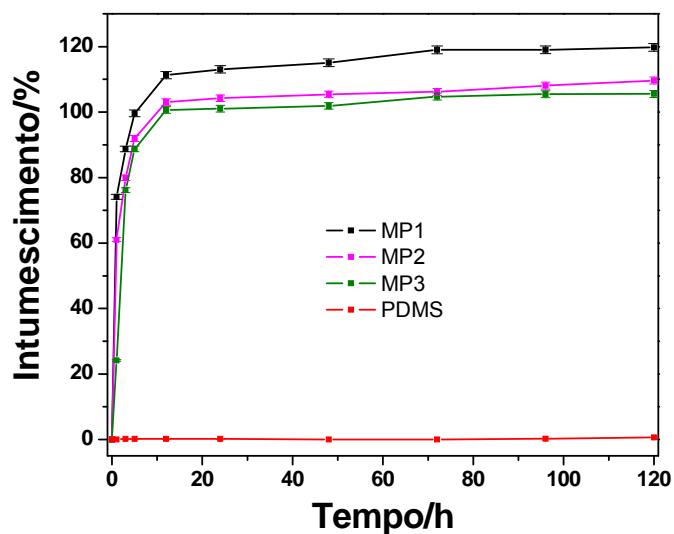


Figura 35. Curvas de intumescimento das membranas de PDMS e MPs em metanol.

A partir das curvas de intumescimento das Figuras 32, 33, 34 e 35 foi possível observar que com a adição do PVA na rede de PDMS houve um aumento considerável nas porcentagens de intumescimento para os solventes empregados, principalmente para a água e metanol. Enquanto a porcentagem de intumescimento para água foi de apenas 1,8% na rede de PDMS, foi possível obter taxas de intumescimento de 5, 12 e 14%, respectivamente, para membranas contendo 10, 15 e

20% em massa de PVA. Como já mencionado, o crescente aumento no intumescimento da água é devido à maior polaridade do material final que é aumentada pela adição do PVA. Os valores de intumescimento obtidos para a água foram inferiores aos observados em sistemas PDMS-PVA preparados com razão molar de 1:1 [57]. Isso provavelmente se deve à menor quantidade de PVA no atual sistema. Na literatura também há relatos de que a adição de quitosana em sistemas PDMS/PVA e PVA levam à sorção de volumes maiores de água, sendo os valores de intumescimento de 93 e 150%, respectivamente [57, 58].

Embora os resultados apresentem-se bem inferiores quando comparados aos sistemas similares da literatura [57, 58], é importante salientar que este comportamento apresentado pelas MPs é adequado ao esperado para membranas poliméricas catalíticas, nas quais oxidantes polares como peróxido de hidrogênio, por exemplo, devem ser sorvidos em quantidades relativamente pequenas para evitar a oxidação do polímero e/ou do catalisador, como será demonstrado no item 4.3.

Analisando o intumescimento para os demais solventes, é possível observar que todas as membranas apresentaram comportamento de intumescimento inversamente proporcional ao teor de PVA em sua constituição, apesar de que em diclorometano, (Figura 33) o intumescimento da MP2 supera MP1 e o intumescimento de todas as MPs nesse solvente é inferior ao da membrana de PDMS. Além disso, o metanol, um solvente polar que praticamente não intumescer na membrana de PDMS, apresentou um intumescimento superior a 119% para as membranas com adição de PVA, como pode ser visto na Figura 35. É interessante notar que a presença do PVA nas membranas, além de conferir polaridade às mesmas, ainda permite a sorção de solventes apolares em quantidades consideráveis. Analisando o caráter de polaridade das MPs, pode-se dizer que as mesmas apresentaram características de materiais híbridos uma vez que foi possível obter uma membrana que é capaz de sorver solventes com diferentes polaridades. A possibilidade de sorção dos solventes de diferentes polaridades é propiciada pelo balanço hidrofóbico/hidrofílico, no qual a quantidade de fases hidrofílicas e hidrofóbicas das cadeias poliméricas de PVA e PDMS determinam as propriedades do intumescimento.

As Figuras 36 (A), (B) e (C) ilustram as curvas de intumescimento das membranas poliméricas em água à temperatura de 40, 50 e 60°C, respectivamente. É possível observar que nessas temperaturas o intumescimento não apresentou o perfil verificado, à temperatura ambiente.

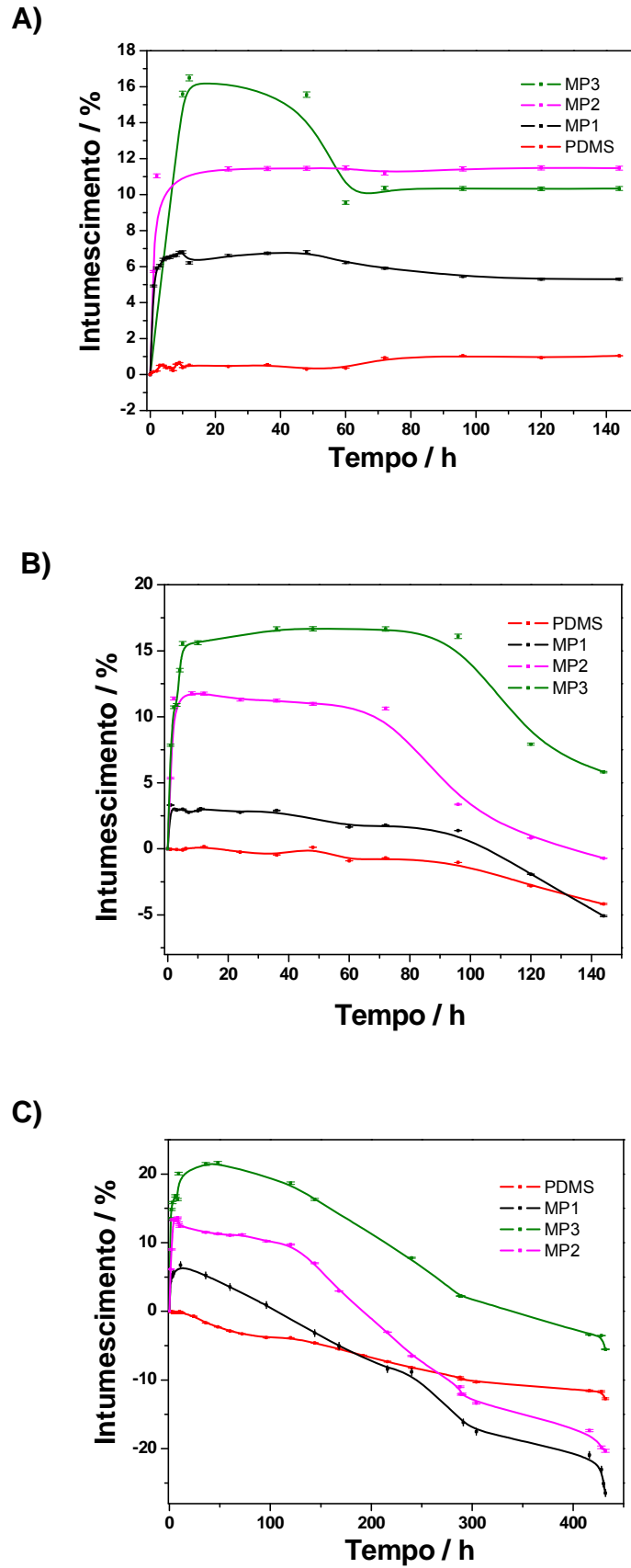


Figura 36. Curvas de Intumescimento das membranas PDMS e MPs em água em diferentes temperaturas: (A) 40°C; (B) 50°C; (C) 60°C.

À temperatura de 40°C (Figura 36 A) o equilíbrio no intumescimento é alcançado em diferentes tempos para cada membrana. A MP1 tem seu equilíbrio alcançado em 96 horas com 5% de intumescimento e apresenta intumescimento máximo de 7% em 10 e 48 h. A MP2 apresenta um perfil regular de crescimento constante após 10 h e tem seu equilíbrio alcançado com 11,5% de intumescimento em 36 h. Já para a MP3, o equilíbrio de intumescimento ocorre em 72 h com 10,4% e apresenta pontos máximos de intumescimento em 12 e 48 h com 16 e 15% de intumescimento, respectivamente. A membrana de PDMS apresenta seu intumescimento máximo no equilíbrio de 1%. O comportamento “anômalo” do intumescimento é mais pronunciado para as membranas com maiores quantidade de PVA, e, provavelmente, deve-se ao efeito da temperatura, o qual promove a solubilização das cadeias de PVA lineares na membrana, levando à perda de massa, e diminuindo assim o intumescimento ao longo do tempo. À temperatura de 50° e 60°C, Figuras 36 (B) e (C), o comportamento de perda de massa é idêntico a curva a 40°C, No entanto, nas primeiras horas a perda de massa já é observada e o intumescimento reduzido ao longo do tempo.

Os ensaios de intumescimento nos diferentes solventes permitiram calcular o coeficiente de intumescimento no equilíbrio, QI, em que $QI = m_i/m_s$, sendo m_i a massa da membrana intumescida e m_s a massa da membrana seca após o intumescimento. Na Tabela VIII encontram-se os resultados obtidos de QI em água, metanol, diclorometano e hexano.

Tabela VIII. Coeficiente de Intumescimento no equilíbrio (QI) para as MPs nos diferentes solventes.

Membrana	H ₂ O	DCM	HEXANO	METANOL
PDMS	1,00	2,09	1,76	1,00
MP1	1,04	1,83	1,98	1,02
MP2	1,10	1,92	1,89	1,03
MP3	1,12	1,83	1,83	1,04

Para a membrana de PDMS, os maiores valores de QI encontrados foram em diclorometano e hexano, indicando maior interação desses solventes com a membrana. No caso de água e metanol, os valores de QI foram os menores devido ao caráter polar desses solventes que os impedem de sorver na membrana de PDMS. Os resultados de QI obtidos para o PDMS já eram esperados devido à natureza apolar do hexano e diclorometano e polar da água e metanol.

Para as MPs, o comportamento se modifica devido à contribuição do PVA na membrana. No caso dos solventes mais polares (água e metanol), o coeficiente de

intumescimento torna-se crescente à medida que a proporção de PVA, polímero hidrofílico, é aumentada na membrana. Já para os solventes de menor polaridade, hexano e diclorometano, os valores de QI são reduzidos, no entanto sem redução considerável que possa impedir a sorção desses solventes na membrana. Esses resultados provam mais uma vez que a adição de PVA em quantidades pré-definidas modulam a polaridade da membrana, permitindo a sorção tanto de solventes polares quanto apolares.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para analisar a morfologia das membranas sintetizadas, foi usada a microscopia eletrônica de varredura, MEV, usando microscópio com detector de energia dispersiva de raios-X. Dessa forma foi feita também a análise elementar das membranas.

A Figura 37 mostra micrografias da membrana MP1 em diferentes ampliações. A imagem ampliada com baixa magnificação (Figura 37 A) exibe uma visão geral da estrutura da membrana na qual há contrastes claros na matriz do material. Tais contrastes são devido à presença de PVA, o qual, por ser imiscível no PDMS, devido à diferença de polaridade, apresenta-se segregado na matriz de PDMS formando domínios circulares da ordem de 1 a 30 μm de diâmetro. Nas imagens de maior magnificação (Figuras 37 B e C) é possível observar alguma miscibilidade entre as duas fases, próximas às regiões mais ricas de PVA, o que pode ter sido favorecido pelo método de síntese empregado.

A maior magnificação registrada (Figura 37 D) mostra uma fase contínua sem nenhum detalhe morfológico importante. As estrias presentes nessa fase são típicas de materiais à base de PDMS [59].

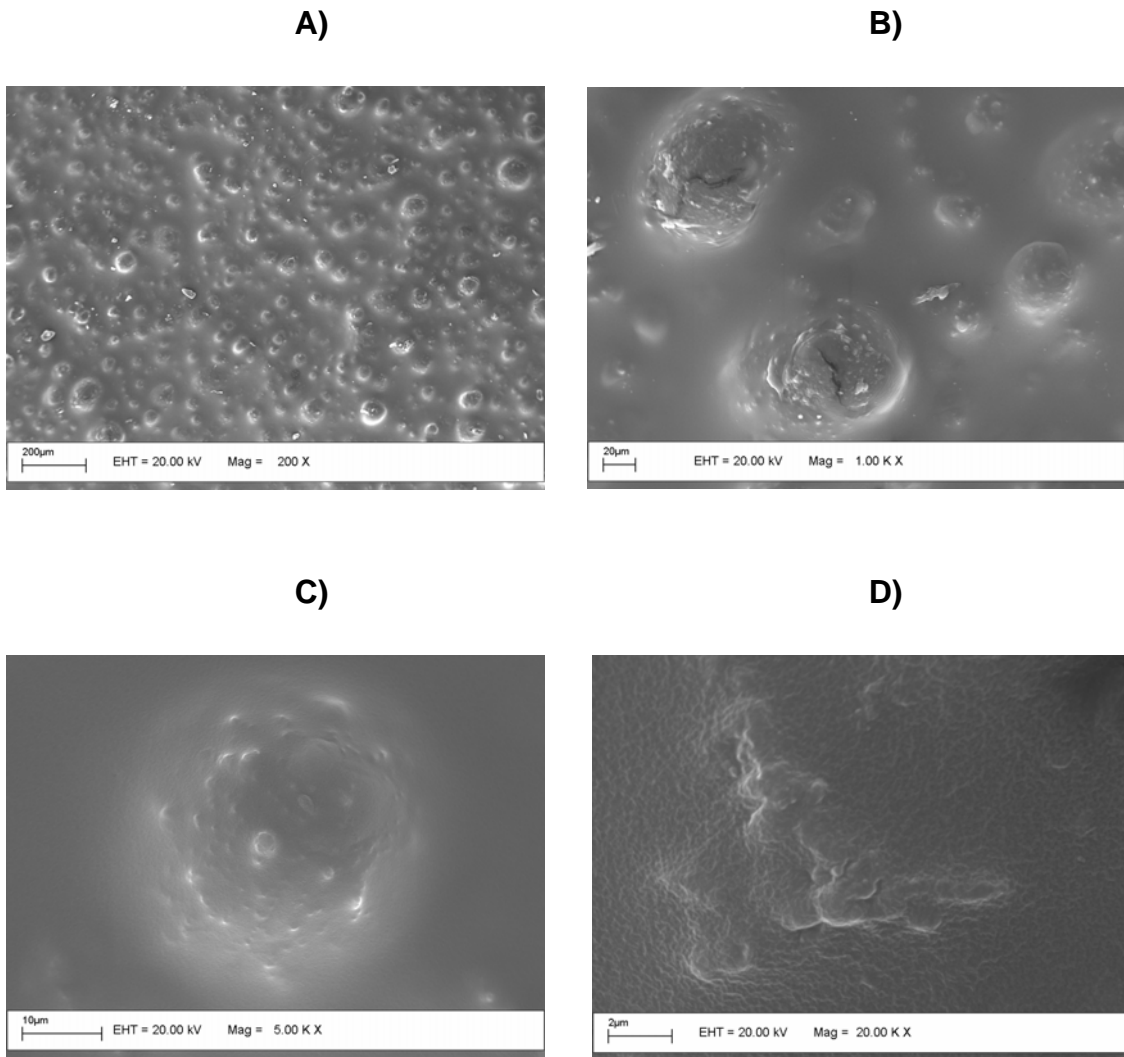


Figura 37: Micrografias da membrana MP1 em diferentes ampliações.

As micrografias das membranas revelaram que as cadeias de PVA não se encontram entrelaçadas às cadeias de PDMS como imaginado e discutido na sessão 4.1. Sendo assim, um esquema que melhor representa a estrutura física da membrana é mostrado na Figura 38. Nesta Figura, a rede (em verde) reticulada com núcleos de sílica (esferas pretas e vermelhas), representa a matriz de PDMS e as cadeias enoveladas (em azul) os domínios de PVA.

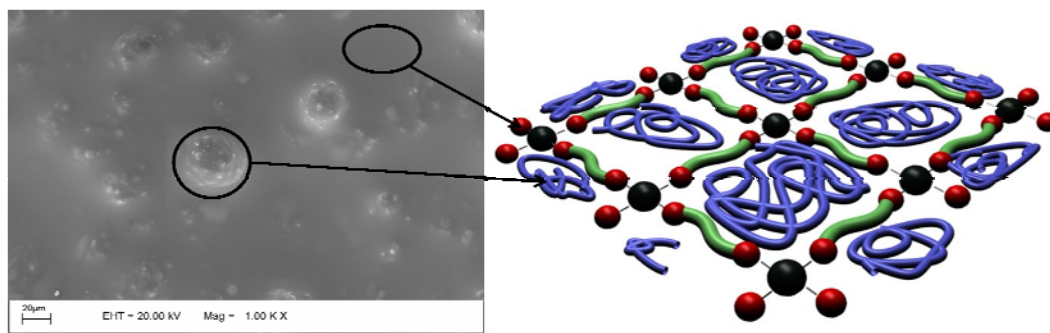


Figura 38. Representação esquemática da estrutura da membrana com base na micrografia da membrana MP1.

A Figura 39 exibe espectros de fluorescência de raios-X das regiões claras e escuras das membranas. Esses espectros confirmam que a parte mais clara é rica nos elementos C e O, principais componentes do PVA, e a parte escura, é mais rica no elemento Si contendo ainda C e O presentes na estrutura do PDMS.

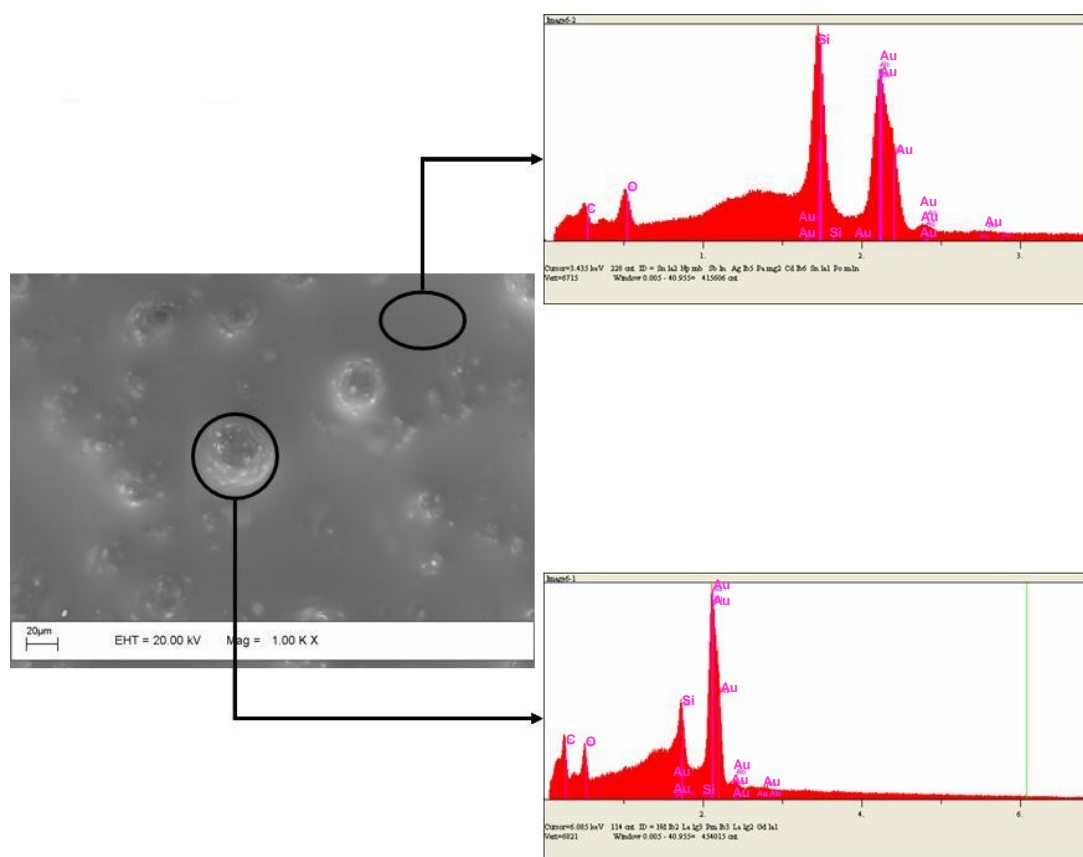


Figura 39. Micrografia da membrana polimérica MP1 com os correspondentes espectros de fluorescência de raios-X das áreas selecionadas.

A Figura 40 ilustra as micrografias das membranas poliméricas MP1, MP2 e MP3 respectivamente. Observa-se que a quantidade de contrastes claros, devido à

presença do PVA, aumenta de acordo com o aumento na concentração de PVA. Nas membranas contendo 15% (MP2) e 20% (MP3) de PVA, este polímero forma domínios irregulares espalhados na matriz de PDMS.

Membranas submetidas a ensaios de intumescimento também foram analisadas por MEV e a Figura 41 ilustra a micrografia de uma membrana MP1 após intumescimento. A partir dessa imagem é possível observar que após o intumescimento a membrana mantém sua estrutura original sem a presença de rachaduras ou defeitos. As linhas presentes na fase de PDMS (fase escura) são devido ao rearranjo das cadeias após o intumescimento, e são tipicamente observadas para materiais à base de PDMS.

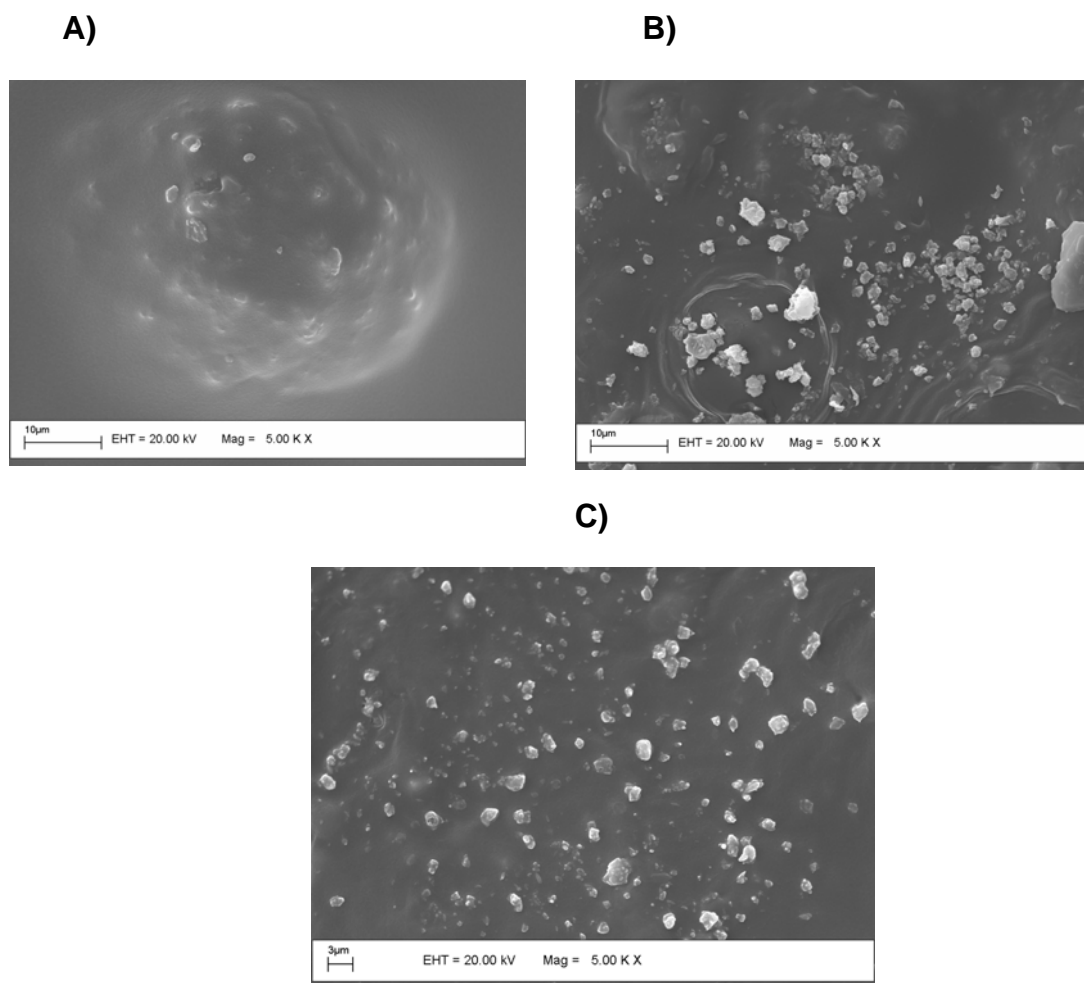


Figura 40. Micrografias das membranas poliméricas MP1 (A) MP2 (B) e MP3 (C).

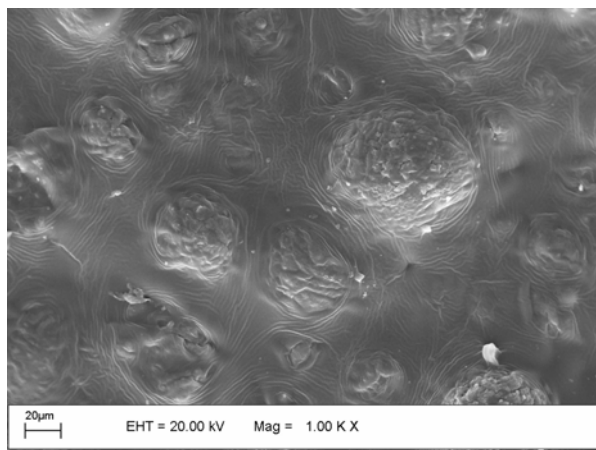


Figura 41. Micrografia da membrana MP1 após intumescimento em água.

4.3 Estudo catalítico das Membranas Poliméricas

Para avaliar o potencial catalítico das membranas poliméricas com o catalisador de Mn(Salen) ocluído, MPCs, empregamos a oxidação de hidrocarbonetos e fármacos. Os hidrocarbonetos utilizados foram estireno e cicloocteno e os fármacos foram os anticonvulsivantes (carbamazepina e primidona) e antidepressivo (fluoxetina).

4.3.1 Oxidação dos hidrocarbonetos cicloocteno e estireno

As reações de oxidação dos hidrocarbonetos cicloocteno e estireno (Figura 42) foram realizadas à temperatura ambiente, sob pressão atmosférica e os oxidantes utilizados foram *m*-CPBA, *t*-BOOH e H₂O₂.

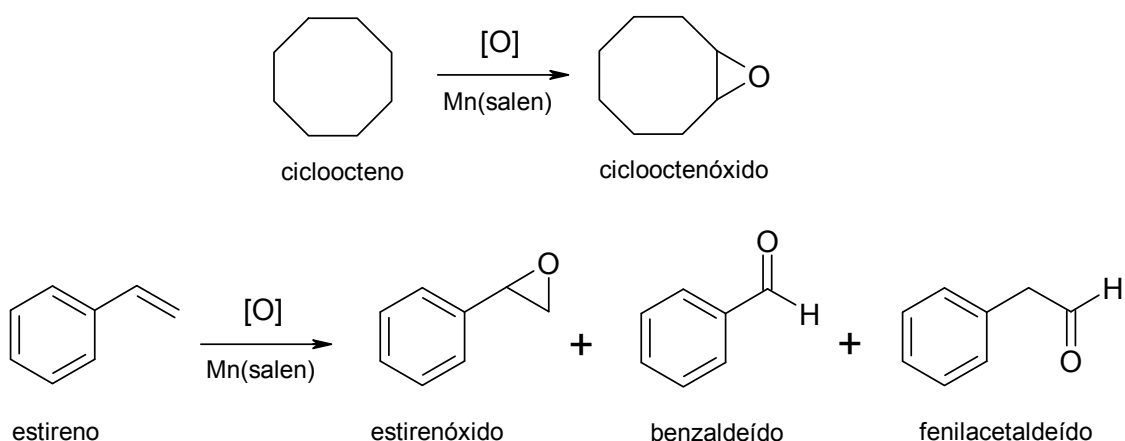


Figura 42. Reações de oxidação dos hidrocarbonetos catalisadas por Mn(Salen).

Para essas reações de oxidação empregamos um sistema trifásico para eliminar a necessidade de solventes ou agentes de transferência de fase, o que é uma das principais desvantagens encontradas em sistemas catalíticos homogêneos. Além disso, um mini-reator também foi empregado como sistema trifásico em que a

membrana separa o substrato (cicloocteno ou estireno) do oxidante (*t*-BOOH ou H₂O₂ 30%) pela junção de dois compartimentos do mini-reator. A montagem desses sistemas pode ser vista nas fotografias da Figura 43.

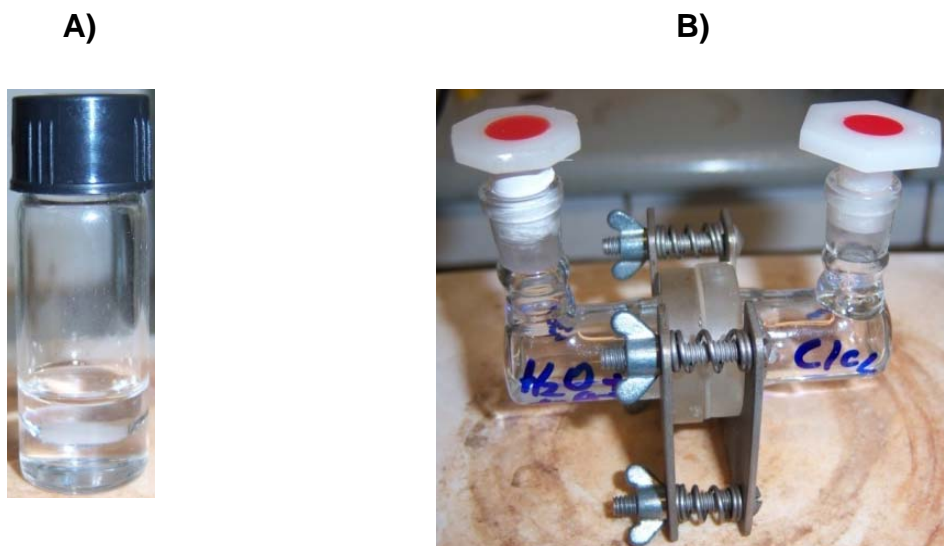


Figura 43. Sistema trifásico convencional (A) e sistema trifásico tipo mini-reator (B), empregados na oxidação dos hidrocarbonetos.

As Tabelas IX e X apresentam os resultados catalíticos (em frequência de “turnovers”) utilizando sistema trifásico mais simples e o tipo mini-reator. No sistema trifásico convencional, os produtos de oxidação foram encontrados em ambas as fases, no entanto, presentes em maiores concentrações na fase orgânica. Já no mini-reator, os produtos estavam presentes apenas no compartimento da fase orgânica. Nas reações branco (membrana de PDMS e PVA sem catalisador) utilizando os oxidantes iodozilbenzeno (PhIO), hidroperóxido de *tert*-butila e *m*-CPBA não foram detectados produtos indicando que a membrana sem catalisador é estável e inerte no meio catalítico.

As reações de oxidação do cicloocteno catalisadas pelas MPCs forneceram como produto apenas o ciclootenóxido. As reações de oxidação do estireno, também catalisadas pelas MPCs, forneceram os produtos estirenóxido, benzaldeído e fenilacetaldéido (Figura 42 e Tabela IX). Para as reações de oxidação do estireno, em que foi utilizado o oxidante hidroperóxido de *tert*-butila, o principal produto obtido foi o estirenóxido. Já nas reações de oxidação do estireno em que o peróxido de hidrogênio foi empregado como oxidante, o produto mais abundante foi o benzaldeído (Tabela X), sugerindo a contribuição de mecanismos radicalares. A formação de pequena quantidade de fenilacetaldéido na oxidação do estireno está relacionada à reatividade das espécies intermediárias, com maior probabilidade de ocorrer rearranjo no sistema ocluído,

conduzindo à formação do fenilacetaldeído, que compete com a formação do estirenóxido [60].

Tabela IX. Resultados catalíticos das reações de oxidação de cicloocteno por H₂O₂ 30% e *t*-BOOH, utilizando as membranas poliméricas contendo o catalisador de Jacobsen Mn(Salen).

Reação	Oxidante	Catalisador Mn(Salen)	TOF ciclooctenóxido no sistema trifásico convencional	TOF ciclooctenóxido no mini-reator
1	H ₂ O ₂	em PDMS	nd	Nr
2	H ₂ O ₂	em MPC1	46	8
3	H ₂ O ₂	em MPC2	59	9
4	H ₂ O ₂	em MPC3	80	12
5	<i>t</i> -BOOH	em PDMS	12	Nr
6	<i>t</i> -BOOH	em MPC1	72	45
7	<i>t</i> -BOOH	em MPC2	71	41
8	<i>t</i> -BOOH	em MPC3	69	39

Condições: sistema trifásico: cicloocteno (5,8 x 10⁻³ mol); oxidante (2,45 x 10⁻³ mol); catalisador de Jacobsen (1,25 x 10⁻⁸ mol); mini-reator: cicloocteno (2,0 x 10⁻² mol); oxidante (9,7 x 10⁻³ mol); Mn(Salen) (1 x 10⁻⁷ mol); nd: não detectado; NR: não realizado, a membrana não é resistente no mini-reator, ocorre ruptura da mesma; MPC1: 10 % PVA; MPC2: 15 % PVA; MPC3: 20 % PVA; PDMS: membrana baseada em PDMS sem adição de PVA; TOF (frequência de turnovers).

As membranas sem adição de PVA, membrana de PDMS, não evidenciaram ocorrência de reação quando o oxidante empregado foi o peróxido de hidrogênio e, além disso, quando as reações de oxidação foram feitas nessa mesma membrana e utilizando o hidroperóxido de *terc*-butila o rendimento catalítico foi inferior comparado às MPCs.

Analisando os resultados catalíticos das Tabelas IX e X é possível observar que a inserção do PVA nas membranas de PDMS foi vantajosa, uma vez que, em sistemas anteriores utilizando a membrana de PDMS, esses não foram capazes de promover a oxidação dos substratos cicloocteno e estireno pelo H₂O₂, devido à incapacidade da membrana de PDMS em sorver oxidantes polares.

Esses resultados também demonstram que a eficiência catalítica das MPCs depende da polaridade da membrana na qual o catalisador se encontra ocluído. Sendo assim, a frequência de “turnovers” é essencialmente controlada pelas propriedades de sorção da matriz polimérica. O *t*-BOOH tem caráter hidrofóbico e sua sorção é favorecida na MPC1 que contém menor quantidade de PVA. Logo, a eficiência catalítica deste sistema é maior para este oxidante quando comparado com o H₂O₂, mais polar. Por outro lado, utilizando a MPC3, que contém maior proporção de PVA,

membrana mais polar, observou-se que a eficiência catalítica foi maior para o oxidante H_2O_2 .

Tabela X. Resultados catalíticos das reações de oxidação de estireno por H_2O_2 30% e *t*-BOOH, utilizando as membranas poliméricas contendo o catalisador de Jacobsen Mn(Salen).

Reação	Oxidante	Catalisador Mn(Salen)	Estirenoxido (TOF)	Benzaldeído (TOF)	Fenil- Acetaldeído (TOF)	TOF total
1	H_2O_2	em PDMS	nd	nd	Nd	nd
2	H_2O_2	em MPC1	21	79	Nd	100
3	H_2O_2	em MPC2	29	76	7	112
4	H_2O_2	em MPC3	43	68	27	138
5	<i>t</i> -BOOH	em PDMS	102	7	Nd	109
6	<i>t</i> -BOOH	em MPC1	115	27	5	147
7	<i>t</i> -BOOH	em MPC2	87	38	4	129
8	<i>t</i> -BOOH	em MPC3	79	35	2	116

Condições: estireno ($5,8 \times 10^{-3}$ mol); oxidante ($2,45 \times 10^{-3}$ mol); catalisador Mn(Salen) ($1,25 \times 10^{-5}$ mol); nd: não detectado; MPC1: 10 % PVA; MPC2: 15 % PVA; MPC3: 20 % PVA; PDMS: membrana sem adição de PVA.

A possibilidade de utilizar o peróxido de hidrogênio como oxidante é vantajosa tanto no aspecto econômico quanto ambiental, pois é um oxidante de baixo custo, gera como subproduto de reação apenas água e apresenta maior disponibilidade comparada ao *t*-BOOH. Devido a esses motivos, o peróxido de hidrogênio é considerado um oxidante limpo e de grande potencial de aplicação em reações de oxidação catalisadas por complexos Salen. Os valores de frequência de “turnovers” alcançados utilizando a MPC3, TOF 138 h^{-1} e TOF 80 h^{-1} , para os substratos estireno e cicloocteno, respectivamente, são considerados excelentes resultados catalíticos uma vez que na membrana de PDMS as reações nem eram possíveis frente à impossibilidade de sorver o H_2O_2 .

O sistema reacional tipo mini-reator (Figura 43 A) apresentou menores frequências de “turnovers” quando comparado ao sistema trifásico da Figura 43 (B), Tabela IX. Apesar dos menores valores de TOF, o sistema isola completamente a fase orgânica da fase aquosa, indicando que a reação ocorre realmente em sítios catalíticos formados no interior da membrana, pelo processo de síntese da mesma, sendo capaz de sorver os reagentes e difundir-los em direção ao sítio catalítico. Além disso, a membrana nesse sistema favorece o processo de separação de produtos, etapa de grande importância industrial, uma vez que os produtos foram encontrados apenas na fase orgânica. Sendo assim, o uso da membrana no sistema de mini-reator,

conjuga as etapas de reação e separação dos produtos em um único sistema reacional o que a torna passível de utilização em processo contínuo em um reator.

4.3.2 Oxidação de Fármacos

Os fármacos anticonvulsivantes (carbamazepina e primidona) e o antidepressivo (fluoxetina) foram submetidos a reações de oxidação utilizando os oxidantes *m*-CPBA, H₂O₂ e *t*-BOOH. As reações foram realizadas utilizando o catalisador Mn(Salen) suportado nas membranas poliméricas (MP) e em solução (meio homogêneo). As Figuras 44, 45 e 46 e as Tabelas XI, XII e XIII exibem os fármacos e os produtos (metabólitos) das reações de oxidação.

4.3.2 - A) Oxidação do fármaco carbamazepina (CBZ) na presença das membranas poliméricas catalíticas, MPCs

As reações de oxidação da Carbamazepina foram realizadas na presença dos oxidantes H₂O₂, *m*-CPBA e *t*-BOOH e do solvente acetonitrila. As condições de reação foram pré-estabelecidas de acordo com reações previamente realizadas nas quais o Mn(Salen) foi empregado em meio homogêneo [61]. Os produtos foram analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Para a análise e quantificação dos produtos, foi realizada padronização do método com curva de calibração apenas da carbamazepina, já que não havia quantidades necessárias de seus metabólitos. Dessa forma, a diferença da concentração inicial da carbamazepina e a concentração final, ou seja, a carbamazepina que não foi consumida na reação, fornece a concentração do fármaco que foi convertido em produtos.

A Figura 44 exibe a estrutura da carbamazepina e seus metabólitos obtidos da oxidação por Mn(Salen) e a Tabela XI os resultados catalíticos da oxidação do desse fármaco em porcentagem de conversão do fármaco.

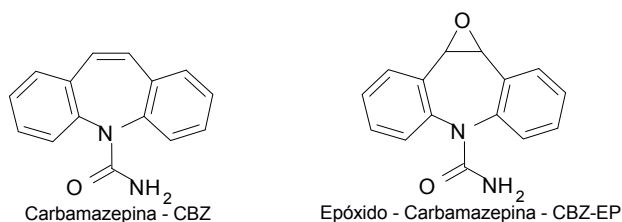


Figura 44. Estrutura da carbamazepina e seu metabólito epóxido.

Tabela XI. Resultados catalíticos para a oxidação da carbamazepina utilizando catalisador Mn(Salen) em solução e imobilizado nas membranas poliméricas, MP.

Reação	Oxidante	Catalisador	Rendimento
		Mn(Salen)	CBZ-EP (%)
1	<i>m</i> -CPBA	em solução	87
2	<i>m</i> -CPBA	em PDMS	57
3	<i>m</i> -CPBA	em MPC1	51
4	<i>m</i> -CPBA	em MPC2	40
5	<i>m</i> -CPBA	em MPC3	37
6	H ₂ O ₂	em solução	54
7	H ₂ O ₂	em PDMS	Nd
8	H ₂ O ₂	em MPC1	Nd
9	H ₂ O ₂	em MPC2	23
10	H ₂ O ₂	em MPC3	31
11	<i>t</i> -BOOH	em solução	5
12	<i>t</i> -BOOH	em PDMS	44
13	<i>t</i> -BOOH	em MPC1	85
14	<i>t</i> -BOOH	em MPC2	85
15	<i>t</i> -BOOH	em MPC3	71

Condições: carbamazepina ($2,1 \times 10^{-5}$ mol); oxidante ($2,45 \times 10^{-3}$ mol); catalisador Mn(Salen) ou MPC ($1,25 \times 10^{-5}$ mol); nd: não detectado.

De acordo com a Tabela XI, as membranas poliméricas catalíticas foram capazes de catalisar eficientemente as reações de oxidação da carbamazepina de acordo com a natureza e polaridade do oxidante. O *m*-CPBA apresentou melhores resultados com a membrana hidrofóbica, PDMS, comparada às MPCs (Tabela XI, reações 2 a 5) e isso está relacionado com o caráter mais apolar desse oxidante que favorece maior sorção na membrana apolar. Comparando os resultados catalíticos das reações na presença MPCs com as reações nas quais o catalisador encontra-se em solução, é possível observar que para o catalisador nas membranas (MPCs) o rendimento é inferior. No entanto, ao utilizar catalisadores suportados em membranas poliméricas, a reação depende de fatores como: (i) afinidade do polímero pelos reagentes influenciada pela polaridade e estrutura das moléculas, (ii) difusão do solvente pela membrana, que depende da taxa de sorção e grau de reticulação das cadeias do polímero [62].

Nas reações com o peróxido de hidrogênio, esse oxidante mostra-se mais eficiente na epoxidação da CBZ com o catalisador em solução. No entanto, ao se

comparar os suportes catalíticos, as MPCs que apresentam maiores quantidades de PVA em sua composição (MPC2 e MPC3) favorecem a reação de oxidação com rendimentos crescentes com o aumento da composição de PVA, ao passo que a membrana de PDMS nem apresenta evidência de reação devido seu alto caráter hidrofóbico. Essas membranas por apresentarem-se mais polares, conseqüentemente foram capazes de sorver maiores quantidades do oxidante H_2O_2 , resultando em conversões da ordem de 30 % de CBZ. Isso demonstra a importância de inserir o PVA na membrana de PDMS para a catálise com aquele oxidante. Além da membrana de PDMS, as MPC1 e MPC2 não apresentaram atividade catalítica, o que também é justificado pela maior afinidade dessas membranas por reagentes com caráter hidrofóbico e dessa forma não possibilita o arraste do oxidante hidrofílico em direção aos centros catalíticos da membrana.

Nas reações utilizando o *t*-BOOH, as MPCs foram mais eficientes para oxidar a CBZ comparada ao PDMS e a reação com o catalisador em solução. A ineficiência do *t*-BOOH nas reações com o catalisador em solução é devida à quebra homolítica da ligação O-O do peróxido, gerando intermediários pouco reativos, $Mn^{IV}(O)salen$, que é responsável pela ativação e transferência de oxigênio [63]. Ao usar o mesmo oxidante com o $Mn(Salen)$ ocluído nas MPCs, ocorreu a produção de CBZ-EP com conversões de 44% a 85% (Tabela XI, reações de 12 a 15). A adição de PVA aumentou a afinidade do polímero pelo *t*-BOOH, favorecendo a oxidação seletiva do substrato. Da análise desses resultados, fica clara a importância da adição do PVA à matriz do PDMS no sentido de modular a polaridade da membrana para sorver os reagentes desejados e tornar a catálise mais seletiva.

4.3.2 - B) Oxidação do fármaco primidona na presença das membranas poliméricas catalíticas, MPCs

O fármaco Primidona foi submetido às reações de oxidação pelos oxidantes peróxido de hidrogênio e *t*-BOOH. Para análise e quantificação dos produtos de oxidação, foi realizada uma curva de calibração com cinco padrões de cada metabólito. Cada padrão foi injetado no CLAE e os valores das áreas foram utilizados para se construir as curvas de calibração. A partir da equação da reta obtida para cada padrão calculou-se a concentração do metabólito em questão. Tabela XII exhibe os resultados catalíticos da reação catalisada pelas MPCs na presença dos oxidantes já mencionados.

A oxidação da primidona *in vivo* gera os metabólitos fenobarbital (FENO), feniletilmalonamida (PEMA), como mostrados na Figura 45.

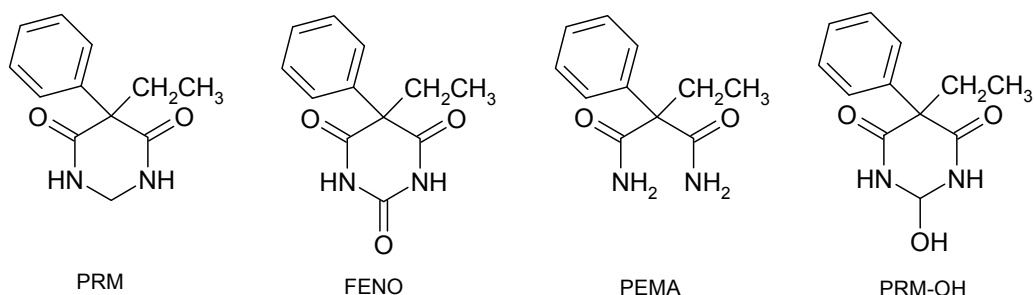


Figura 45. Estrutura da primidona e seus metabólitos gerados na oxidação *in vivo* [64, 65].

As membranas poliméricas catalíticas, MPCs, se mostraram eficientes quando foi empregado o oxidante *t*-BOOH, promovendo a oxidação seletiva da primidona em PEMA que é o principal metabólito gerado na oxidação *in vivo*. Dessa forma, esses resultados mostram que as MPCs à base de PDMS-PVA representam um excelente modelo biomimético do citocromo P450, o qual constitui uma superfamília de enzimas cruciais para o metabolismo oxidativo, peroxidativo e redutivo de diversos grupos de compostos desde endógenos, como esteróides, ácidos graxos e prostaglandinas, até exógenos, que incluem os fármacos e poluentes ambientais [66,67].

As MPCs com maior porcentagem de PVA em sua constituição promoveram melhores resultados catalíticos na oxidação da primidona pelo *t*-BOOH (Tabela XII, reações de 4 a 6). Neste caso, o oxidante de caráter hidrofóbico médio apresentou maior afinidade pelas MPCs mais polares. No entanto, ao analisar as reações de oxidação da primidona com peróxido de hidrogênio (Tabela XII, reações de 1 a 3), não foi possível observar indício de reação já que nenhum produto foi encontrado. Isso se deve à baixa reatividade do fármaco que necessitaria de grandes quantidades de H₂O₂ sorvido na membrana para favorecer a reação de oxidação frente à decomposição do peróxido.

Também foi avaliada a influência da quantidade de catalisador nos rendimentos de oxidação, tendo em vista que a reação ocorre no sítio catalítico localizado no interior da membrana polimérica. Maiores quantidades de membrana foram utilizadas (o dobro da massa) e levaram a um aumento de 65 a 78% (Tabela XII, reações de 10 a 12) nos rendimentos das reações em que o *t*-BOOH foi empregado como oxidante. O aumento do rendimento indica que a principal limitação do sistema é a quantidade de reagente que entra na membrana e chega até o sítio catalítico.

Tabela XII. Resultados catalíticos para oxidação da primidona utilizando catalisador Mn(Salen) imobilizado nas membranas poliméricas MPs.

Reação	Oxidante	Catalisador	Rendimento
		Mn(Salen)	PEMA (%)
1	H ₂ O ₂	em MPC1	Nd
2	H ₂ O ₂	em MPC2	Nd
3	H ₂ O ₂	em MPC3	Nd
4	<i>t</i> -BOOH	em MPC1	40
5	<i>t</i> -BOOH	em MPC2	42
6	<i>t</i> -BOOH	em MPC3	46
7	H ₂ O ₂	*em MPC1	Nd
8	H ₂ O ₂	*em MPC2	Nd
9	H ₂ O ₂	*em MPC3	nd
10	<i>t</i> -BOOH	*em MPC1	66
11	<i>t</i> -BOOH	*em MPC2	69
12	<i>t</i> -BOOH	*em MPC3	82

Condições: primidona ($2,1 \times 10^{-5}$ mol); oxidante ($2,45 \times 10^{-3}$ mol); catalisador Mn(Salen) ($1,25 \times 10^{-8}$ mol); nd: não detectado;

* indica que foi utilizado o dobro de massa da MPC, ou seja, $2,5 \times 10^{-8}$ mol de catalisador.

4.3.2 - C) Oxidação do fármaco fluoxetina na presença das membranas poliméricas catalíticas (MPCs)

Para a oxidação da Fluoxetina utilizando MPCs como catalisador, os oxidantes empregados foram H₂O₂ e *t*-BOOH. A análise dos produtos também foi realizada por CLAE. Para análise e quantificação dos produtos também foi construída uma curva de calibração com um padrão para o metabólito TMF o qual foi o principal produto da oxidação da fluoxetina oxidada pelas MPCs.

A oxidação da fluoxetina *in vivo* produz os metabólitos norfluoxetina e *p*-trifluometilfenol (TMF) como pode ser visto na Figura 46 [68]. Os resultados catalíticos para esse fármaco podem ser visualizados na Tabela XIII.

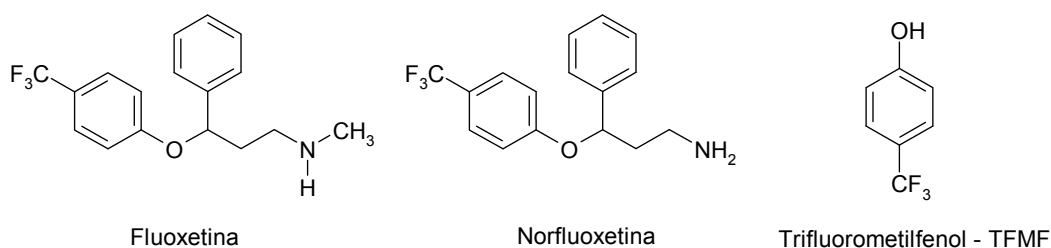


Figura 46. Estrutura da Fluoxetina e seus principais metabólitos gerados *in vivo*.

Na oxidação da fluoxetina, as MPCs se mostraram mais eficientes que as reações com o catalisador Mn(Salen) em solução (Tabela XIII, reações 1 e 5), o que indica que o suporte catalítico, MP, protege o catalisador da auto-oxidação e dimerização, além de controlar o acesso dos reagentes (substratos e oxidantes) ao sítio catalítico através da sorção dos mesmos, o qual depende da afinidade do polímero ou dos polímeros que constituem tal suporte [62].

Entre os oxidantes empregados, o *t*-BOOH apresentou melhores rendimentos e conversão seletiva da fluoxetina a TFMF para todas as MPCs empregadas (Tabela XIII, reações de 6 a 8). Além disso, o *t*-BOOH mostrou excelente potencial de aplicação na oxidação da fluoxetina para todas as membranas, menos ou mais polares. Esse comportamento é devido aos seu moderado caráter hidrofóbico, esse reagente possui um grupo (*t*-butil) hidrofóbico e grupo hidrofílico (OOH). A presença de tais grupos o torna de certa maneira “anfifílico”. Ao contrário do *t*-BOOH, o H₂O₂ apresentou melhores rendimentos catalíticos para as MPCs mais polares (Tabela XIII, reações de 2 a 4), evidenciando mais uma vez que este solvente apresenta maior afinidade pelas membranas mais polares.

Tabela XIII. Resultados catalíticos para a oxidação da fluoxetina utilizando catalisador Mn(Salen) em solução e imobilizado nas membranas poliméricas MPs.

Reação	Oxidante	Catalisador Mn(Salen)	Rendimento TFMF (%)
1	H ₂ O ₂	em solução	47
2	H ₂ O ₂	em MPC1	60
3	H ₂ O ₂	em MPC2	66
4	H ₂ O ₂	em MPC3	73
5	<i>t</i> -BOOH	em solução	62
6	<i>t</i> -BOOH	em MPC1	100
7	<i>t</i> -BOOH	em MPC2	100
8	<i>t</i> -BOOH	em MPC3	98

Condições: Fluoxetina (2,1 x 10⁻⁵ mol) oxidante (2,45x10⁻³ mol); catalisador de Jacobsen(1,25x10⁻⁶mol);rendimento baseado no fármaco adicionado.

De modo geral, as membranas poliméricas catalíticas (MPCs) apresentaram maior seletividade ao *t*-BOOH uma vez que este oxidante apresenta caráter anfifílico. Essa característica é de extrema importância aos suportes MPCs por possibilitar o uso de solventes tanto polares quanto apolares em sua utilização.

Ao comparar membranas poliméricas catalíticas (MPCs) com outros suportes catalíticos comumente usados como alumina, por exemplo [69], as membranas poliméricas apresentam vantagens catalíticas sobre os demais suportes, pois as reações foram realizadas em sistemas trifásicos, sem a utilização de agentes de transferência de fase. A reação catalítica ocorreu no interior das membranas e os produtos foram expelidos por efeitos de polaridade. Além disso, o trabalho com as membranas poliméricas catalíticas de PDMS/PVA (MPCs) evidenciaram a possibilidade de realização das reações e separação dos produtos em uma única etapa o que as tornam potencialmente viáveis do ponto de vista industrial em sistemas de reatores catalíticos.

Ao comparar membranas poliméricas catalíticas (MPCs) com outros suportes catalíticos comumente usados como alumina, por exemplo [69], as membranas poliméricas apresentam vantagens catalíticas sobre os demais suportes, pois as reações foram realizadas em sistemas trifásicos, sem a utilização de agentes de transferência de fase. A reação catalítica ocorreu no interior das membranas e os produtos foram expelidos por efeitos de polaridade. Além disso, o trabalho com as membranas poliméricas catalíticas de PDMS/PVA (MPCs) evidenciaram a possibilidade de realização das reações e separação dos produtos em uma única etapa o que as tornam potencialmente viáveis do ponto de vista industrial em sistemas de reatores catalíticos.

Nosso grupo de pesquisa foi um dos grupos pioneiros na utilização das membranas híbridas de PDMS [70] e PDMS/PVA como suportes catalíticos [71,72]. Esses estudos abriram um campo promissor para diversas áreas do conhecimento em especial para as áreas de materiais e catálise heterogênea.

5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese das membranas poliméricas MPs usando o processo Sol-Gel foi realizada com sucesso e os produtos obtidos foram classificados como híbridos orgânico-inorgânicos da classe II e também identificados como redes semi-interpenetrantes (semi-IPN). A adição de diferentes quantidades de PVA nas membranas poliméricas levou à obtenção de membranas de polaridades variadas possibilitando a sorção de solventes de baixa, média e alta polaridade como hexano, diclorometano, metanol e água.

A análise morfológica das MPs provou que as membranas poliméricas obtidas apresentam-se na forma de uma matriz de PDMS com o PVA uniformemente distribuído pela matriz e regiões de miscibilidade interfacial, o que foi propiciada pelo método de síntese empregado.

O estudo térmico das MPs por TG revelou que as membranas apresentam estabilidade térmica intermediária à de seus constituintes e os processos de perda massa das membranas apresentam-se distintos dos polímeros precursores individuais, provando mais uma vez que o método de síntese empregado promoveu a homogeneização e certo grau de compatibilização dos precursores. O estudo por DSC mostrou que a presença do PVA nas membranas favorece a cristalização do PDMS devido ao aumento da mobilidade e redução da reticulação das cadeias de PDMS.

Já o estudo térmico por DSC das membranas com água sorvida em seu interior mostrou que a presença do polímero hidrofílico PVA na constituição das membranas possibilita a presença da água em pelo menos dois estados ditos ligado e não ligado, sendo que o primeiro estado trata-se de água de hidratação, ou seja, água que interage diretamente com o polímero, e o segundo a água excedente que se encontra posterior à “camada” de água de hidratação (distante das cadeias do polímero hidrofílico). No caso do solvente hexano, sua presença no interior das membranas reduziu a cristalinidade o PDMS devido à forte interação do solvente com o polímero, que enfraquece as interações internas nos cristais, perturbando e/ou impedindo a cristalização. Conseqüentemente, a energia de fusão bem como a temperatura de fusão foram reduzidas quando comparado às membranas secas, livres de qualquer solvente.

O método de síntese empregado permitiu a imobilização do catalisador de Mn(Salen) no interior das membranas poliméricas catalíticas e as mesmas foram capazes de catalisar de forma eficiente as reações de oxidação dos hidrocarbonetos (cicloocteno e estireno) e os fármacos carbamazepina, primidona e fluoxetina.

Nas reações de oxidação do estireno em que foi utilizado o oxidante hidroperóxido de *terc*-butila, o principal produto obtido foi o estirenóxido. Já nas reações de oxidação do estireno em que o peróxido de hidrogênio foi empregado como oxidante, o produto mais abundante foi o benzaldeído. Os resultados de oxidação de ambos hidrocarbonetos provaram que a inserção do PVA nas membranas de PDMS foi vantajosa, pois possibilitou a oxidação desses hidrocarbonetos pelo oxidante H_2O_2 , já que em sistema somente à base de PDMS as reações de oxidação não foram possíveis devido à não difusão do peróxido de hidrogênio na matriz hidrofóbica de PDMS. Além disso, com esses resultados catalíticos ficou provado que as MPCs apresentam-se potencialmente empregáveis em sistemas de reatores, uma vez que elas foram capazes de combinar as etapas de reação e separação dos produtos por diferença de polaridade em um único sistema catalítico.

Na oxidação do fármaco Carbamazepina, as MPCs foram capazes de catalisar de forma eficiente as reações de oxidação de acordo com a natureza e a polaridade do oxidante. O *m*-CPBA apresentou melhores resultados com as membranas mais hidrofóbicas, uma vez que também é um oxidante de características mais hidrofóbicas que hidrofílicas. A reação com o catalisador em solução também apresentou melhores resultados que as reações com as MPCs, uma vez que, com o catalisador ocluído em suportes como membranas, as reações dependem de parâmetros como afinidade do polímero pelos reagentes, difusão do solvente pela membrana e grau de reticulação das cadeias do polímero. Nas reações com o oxidante *t*-BOOH, as membranas foram mais eficientes do que nas reações com o catalisador em solução e membrana de PDMS. Além disso, a presença e o aumento da concentração do PVA nas membranas favoreceram melhores rendimentos catalíticos para as reações com esse oxidante. Nas reações com o peróxido de hidrogênio, esse oxidante mostra-se mais eficiente na epoxidação da CBZ com o catalisador em solução. No entanto, as MPCs de maior polaridade (MPC2 e MPC3) favorecem a reação de oxidação, sendo a MPC3 a que apresenta melhor rendimento catalítico. A possibilidade de utilizar o peróxido de hidrogênio como oxidante é economicamente e ambientalmente vantajosa além de que o H_2O_2 apresenta maior disponibilidade comparada ao *t*-BOOH.

Na oxidação da primidona as MPCs se mostraram eficientes quando o *t*-BOOH foi utilizado como oxidante, promovendo a oxidação seletiva da primidona em PEMA, o principal metabólito gerado na oxidação *in vivo*. Sendo assim esses resultados mostram que as MPCs à base de PDMS-PVA representam um excelente modelo biomimético do citocromo P450, o qual dentre a superfamília de enzimas responsáveis por diferentes processos metabólicos, constitui também de enzimas responsáveis pelo

metabolismo oxidativo de fármacos. Além disso, as MPCs com maior concentração de PVA promoveram maior rendimento catalítico na oxidação de primidona em PEMA.

Os resultados catalíticos da oxidação da fluoxetina provaram que todas as MPCs (MPC1, MPC2 e MPC3) promoveram melhores resultados catalíticos quando comparados com as reações em que o catalisador foi empregado em solução. Isso prova que a matriz polimérica é capaz de proteger o catalisador da auto-oxidação e da dimerização além de controlar o acesso dos reagentes (substratos e oxidantes) ao sítio catalítico. O *t*-BOOH, devido ao seu moderado caráter hidrofóbico, mostrou excelente potencial de aplicação na oxidação da fluoxetina tanto para as membranas menos quanto para as mais polares. Já o H₂O₂ apresentou melhores resultados catalíticos para as MPCs com maior concentração de PVA, o que prova que esse oxidante depende fortemente da polaridade da membrana para promoção das reações de oxidação.

Diante desse estudo com as membranas poliméricas catalíticas (MPCs), ficou provado que essas membranas são capazes de imobilizar e promover eficientemente as reações com o catalisador suportado. A matriz hidrofóbica das membranas é a que prevalece, uma vez que o PDMS é o polímero em maior concentração no material. Dessa forma, fica provado que é possível modular a polaridade das membranas com o ajuste da quantidade de PVA em sua constituição e, assim, ajustar os fatores que coordenam a reação com o catalisador imobilizado no sentido de promover a catálise e aumentar o rendimento catalítico.

6 - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M. "Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites", *Journal Materials Chemistry* v.15, pp.3559-3592, Aug 2005.
- [2] Gomes, S.R; Margaça, S.R. Gomes; Ferreira, L.M; Salvado, I.M.M; Falcão, A.N. "Hybrid PDMS–Silica–Zirconia materials prepared by c-irradiation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 265, pp.114-117, Sept 2007.
- [3] Matthews, F.L; Rawlings, R. D. *Composite Materials: Engineering and Science*. Chapman E Hall, London, 1996.
- [4] Saegusa, T. "Organic-inorganic polymers hybrids", *Pure & Applied Chemistry* v.67 n.12, pp.1965-1970, 1995.
- [5] Schubert, U; Hüsing, N; Lorenz, A. "Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides", *Chem. Mater* v.7, pp. 2010-2027, Sep. 1995.
- [6] Judeinstein, P.; Sanchez, C. "Hybrid organic-inorganic materials: A land of multi-disciplinarity", *Journal of Materials. Chemistry* v.6, pp. 511-525, Apr 1996.
- [7] Sforça, M.L., *Membranas Poliméricas Preparadas a partir de Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos*. Tese de D.Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1999.
- [8] José, N.M.; *Preparação e Caracterização de Membranas à base de Materiais Organo-inorgânicos e Avaliação de Permeabilidade a Gás*. Tese de D.Sc, IQ/UNICAMP, 2001.
- [9] Iler, R. K., *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- [10] Hench, LL; West, J.K "The Sol-Gel Process", *Chemical Reviews* v. 90, n.1, pp. 33-72, 1990.
- [11] Kistler, S.S. "Coherent Expanded Aerogels and Jellies", *Nature* v.127, pp. 742, 1931.
- [12] Brinker, C J; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [13] Gelman, F; Avnir, D; Schumann, H; Blum, J. "Sol-gel entrapped chiral rhodium and ruthenium complexes as recyclable catalysts for the hydrogenation of itaconic acid", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v. 146, pp. 123-128, 1999.
- [14] Livage, J. "The Sol-Gel Route to Advanced Materials *Materials*" *Science Forum* v. 152-153, pp. 43-54, 1994.

- [15] Livage, J. *Solid State and Materials Science*, v. 2, pp. 137 1997.
- [16] Stöber, W; Fink, A; Bonh, E. "Controlled Growth of Monodisperse silica spheres in the micron size range", *Journal of Colloid and Interface Science* v. 26, pp. 62-69, Jan 1968.
- [17] Stein, A; Melde, B.J; Shoden, R.C. "Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Silicates-Nanoscopic Reactors Coming of Age", *Advanced Materials*. v. 12, n. 19, pp. 1403-1419, Oct 2000.
- [18] Dislich, H. "New Routes to Multicomponent Oxide Glasses", *Angewandte Chemie-International* v.10, pp. 363, 1971.
- [19] Aegerter, M.A; Jafelicci Jr, M; Souza, D.F; Zanotto, E.D. *Sol-Gel Science and Technology*, World Scientific, Singapore 1989.
- [20] Zoppi, R. A; Castro, C. R; Yoshida, I. V. P; Nunes, S. P. "Hybrids of SiO₂ and poly(amide 6-b-ethyleneoxide)", *Polymer* v.38, n. 23, pp. 5705 -5712, Jan 1997.
- [21] Calvo-Munoz, M. L; Truong, T. T; Tran-Thi, T. H. "Chemical sensors of monocyclic aromatic hydrocarbons based on sol-gel materials: kinetics of trapping of the pollutants and sensitivity of the sensor", *Sensor and Actuators, B: Chemical* v.87, pp. 173-183 Jun 2002.
- [22] Sanchez, C; Lebeau, B; Ribot, F. "Molecular Design of Sol-Gel Derived Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* v.19 pp. 31-38, 2000.
- [23] Lee, S. D; Hsiue, G. H; Kao, C. Y; Chang, T. "Artificial cornea: surface modification of silicone rubber membrane by graft polymerization of pHEMA via glow discharge", *Biomaterials* v.17, pp.587-595, 1996.
- [24] Epifani, M.; Leo, G; Lomascolo, M; Vasanelli, L; Manna, L. "Sol-Gel Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Monoliths Doped with Colloidal CdSe/ZnS Core-Shell Nanocrystals" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*.v. 26, pp.441-446, Jan 2003.
- [25] Mackenzie, J. D; Bescher, E. P. "Some Factors Governing the Coating of Organic Polymers by Sol-Gel Derived Hybrid Materials", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* v.27, pp.7-14 , 2003.
- [26] Cheng, Y. F.; Walter, T. H.; Lu, Z. L.; Iraneta, P.; Alden, B. A.; Gendreau, C.; Neue, U. D.; Grassi, J. M.; Carmody, J. L.; O'Gara, J. E.; Fisk, R. P. "Hybrid Organic-Inorganic Particle Technology: Breaking Through Traditional Barriers of HPLC Separations", *LCGC North Am* v.18, n.11 pp. 1162-117, Nov 2000.
- [27] Collinson, M. M. "Analytical Applications of Organically Modified Silicates", *Microchim. Acta* v.129, pp. 149-165, 1998.

- [28] Dioso, B.M.L; Vankelecom, I.F.J; Jacobs, P. A. "Aspects of Immobilisation of Catalysts on Polymeric Supports", *Advanced Synthesis Catalysis* v. 348, pp. 1413-1446, Jun 2006.
- [29] Rangel, M. C. "Membranas Inorgânicas e Reatores Catalíticos", *Química Nova* v. 20, pp. 486-492, 1997.
- [30] Gotardo, M. C.A.F; Guedes, A. A; Schiavon M. A; José N. M; Yoshida I. V. P; Assis M. D. "Polymeric membranes: the role this support plays in the reactivity of the different generations of metalloporphyrins", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v 229, pp.137-143, Jan 2005.
- [31] Guedes, D. F. C; Mac Leod, T. C. O; Gotardo, M. C. A. F; Schiavon, M. A; Yoshida, I. V. P; Ciuffi, K. J; Assis, M. D. "Investigation of a new oxidative catalytic system involving Jacobsen's catalyst in the absence of organic solvents", *Applied Catalysis A-General* v. 296, pp. 120-127, 2005.
- [32] Aranha, I.B; Lucas, E.F., "Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo", *Polímeros: Ciências e Tecnologia* v.11, pp. 175-176 2001.
- [33] Tezuka, Y; Imai, K. "Synthesis of Poly(vinylalcohol)-Poly(dimethylsiloxane)Block Copolymer", *Makromolekulare Chemie-rapid Communications* v. 5, pp. 559, 1984.
- [34] Tezuka, Y; Fukushima, A; Imai, K. "Synthesis of poly(vinyl alcohol)/poly(dimethylsiloxane) graft copolymer", *Makromolekulare Chemie* v. 186, pp. 685, 1985.
- [35] Tezuka, Y; Fukushima, A.; Matsui, S.; Imai, K. "Surface studies on poly(vinyl alcohol)—poly(dimethylsiloxane) graft copolymers", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.114, pp. 16-25, 1986.
- [36] Tezuka, Y.; Nobe, S.; Shiomi, T. "Synthesis and Surface Formation of 3-Component Copolymers Having Polystyrene-Block-Poly(dimethylsiloxane) Graft Segments", *Macromolecules* v. 28, pp. 8251-8258, Aug 1995.
- [37] Pouget, E; Garcia, E. H; Ganachaud, F. "Direct synthesis of PVA-g-PDMS in microsuspension" *Macromolecular Rapid Communication* v. 29, pp. 425, Mar 2008.
- [38] Shin, M.; Kim, S. J.; Kim, I. Y.; Kim, N. G.; Song, C. G.; Kim, S. J. "Swollen Behavior of Crosslinked Network Hydrogels Based on Poly(vinyl alcohol) and Polydimethylsiloxane", *Journal of Applied Polymer Science* v. 85, pp. 957, 2001.
- [39] Shin, M.; Kim, S. I.; Kim, I. Y.; Kim, N. G.; Song, C. G.; Kim, S. J. "Characterization of Hydrogels Based on Chitosan and Copolymer of Poly(dimethylsiloxane) and Poly(vinyl alcohol)", *Journal of Applied Polymer Science* v. 84, pp. 2591-2596, 2002.

- [40] Schubert, U.; Huesing, N.; Lorenz, A. "Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides", *Chemistry of Materials* v.7, pp. 210-227, Sep.1995.
- [41] Bellamy, L.J., *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. 2 ed. New York, John Wiley & Sons, inc, 1958.
- [42] Orozco-Teran, R.A.; Gorman, B.P; Mueller, D.W.; Baklanov, M.R.; Reidy, R.F. "Effect of Silylation on Triethoxyfluorosilane Xerogel Films by Means of Atmospheric pressure drying" v. 471, pp. 145-153, Jun. 2004.
- [43] Bhat, N. V.; Nate, M.M.; Kurup, M.B.; Bambole, V. A.; Sabharwal,S. "Effect of γ -radiation on the structure and morfophology of polyvinyl alcohol films" *Nuclear Intruments and Methods in Physics Research* v. 237, pp. 585-592, May 2005.
- [44] Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S., *Introduction to Spectroscopy – A Guide for Students of Organic Chemistry*. 3 ed. Washington, Brooks/Cole, 2000.
- [45] Holland, B. J.; Hay J. N. "The Thermal degradation of poly(vinyl alcohol)", *Polymer* v. 42, pp 6775-6783, Feb. 2001.
- [46] Tsuchiya Y, Sumi K. "Thermal decomposition products of Poly(vinyl alcohol)", *Journal of Polymer Science part A-1 Polymer Chemistry* v. 7, pp. 3151-3158, 1969.
- [47] Thomas, T. H.; Kendrick T. C. "Thermal analysis of polydimethylsiloxanes. I. Thermal degradation in controlled atmospheres", *Journal of Polymer Science Part A-2 Polymer Physics*, v. 7, pp 537-549, 1969.
- [48] Michalczyk, M. J.; Farneth, W. E.; Vega A. "High-Temperature Stabilization of Cross-Linked Siloxanes Glasses", *Chemistry of Materials*, v. 5, n.12, pp. 1687-1689, Dec 1993.
- [49] Camino, G; Lomakin, S.M; Lazzari, M. "Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects", *Polymer* v. 42, pp. 2395-2402, Aug 2000.
- [50] JÚNIOR, S.V.C., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Carlos, ArtLiber, 2004.
- [51] Cassu, Silvana, *Blendas de Poli(álcool vinílico) e Poli(vinil pirrolidona): Estudo do Comportamento de Fases*. dissertação de D.Sc., IQ/Unicamp, Campinas, SP, Brasil 1995.
- [52] Dollase, T.; Spiess, H. W.; Gottlieb, M.; Yerushalmu-Rozen, R. "Crystallization of PDMS The effect of physical and chemical crosslinks", *Europhysics Letters* v. 60, pp. 390-396, Nov 2002.
- [53] Higuchi, A.; Iijima, T. "D.s.c investigation of the states of water in poly(vinyl alcohol-co-itaconic acid membranes". *Polymer* v. 26, pp. 1833-1837, Nov 1985.

- [54] Ping, Z.H.; Nguyen Q.T.; Chen, S.M.; Zhou, J.Q; Ding, Y.D. "States of water in different hydrophilic polymers – DSC and FTIR studies", *Polymer* v. 42, pp. 8461-8467, mar 2001.
- [55] Yang, H.; Nguyen, Q.T.; Ping, Z.; Hirata. Y. "Characterization of solvent-filler-poly(dimethylsiloxane) membranes by Differential Scanning Calorimetry", *Materials Research Innovations* v.5, pp 81- 86, may 2001.
- [56] Yang, H.; Nguyen, Q.T.; Ding, Y.; Ping, Z. "Investigation of poly(dimethyl siloxane) (PDMS)-solvent interactions by DSC", *Journal of Membrane Science* v. 164, pp. 37-43, May 2000.
- [57] Shin, M.; Kim, S. I.; Kim, I. Y.; Kim, N. G.; Song, C. G.; Kim, S. J. "Characterization of Hydrogels Based on Chitosan and Copolymer of Poly(dimethylsiloxane) and Poly(vinyl alcohol)", *Journal of Applied Polymer Science* v. 84, pp. 2591- 2596, Apr 2002.
- [58] Yang, J. M.; Su, W. Y.; Leu, T. L.; Yang, M. C. "Evaluation of chitosan/PVA blended hydrogel membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 236, pp. 39-51, Feb 2004.
- [59] Redondo, S. U. A; Radovanovic, E; Torriani, I. L.; Yoshida, I. V. P. "Polycyclic silicone membranes. Synthesis, characterization and permeability evaluation", *Polymer* v. 42, pp. 1319-1327, 2001.
- [60] Guedes, A.A.; Santos, A.C.M.A.; Assis, M.D. "Some Factors Influencing the Selectivity of Styrene Oxidation by Active Oxygen Donors Catalyzed by Three Generations of Ironporphyrins", *Kinetics and Catalysis* vol. 47, pp. 555-563, 2006.
- [61] MacLeod, T.C.O; Barros, V.P; Faria, A.L; Schiavon, M.A; Yoshida, I.V.P; Queiroz, M.E.C; Assis, M.D. "Jacobsen catalyst as a P450 biomimetic model for the oxidation of an antiepileptic drug", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.273, pp. 259-264, Apr 2007.
- [62] Parton, R. F.; Vankelecom, I. F. J.; Tas, D.; Janssen, K. B. M.; Knops Gerrits, P.; Jacobs, P. A. "Membrane occluded catalysts: a higher order mimic with improved performance", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.113, pp. 283-292, Aug 1996.
- [63] Nam, W; Han, H.J.; OH, S.Y.; Lee, Y.J.; Choi, M.H.; Han, S.Y.; Kim, C.; Woo, S.K; Shin, W. "New insights into the mechanisms of O-O bond cleavage of hydrogen peroxide and tert-alkyl hydroperoxides by iron(III) porphyrin complexes", *Journal of American Chemistry Society* vol. 122, p. 8677-8684, 2000.

- [64] Lafont, O.; Cavé, C.; Ménager, S.; Miocque, M. "New chemical aspects of primidone metabolism". *European Journal of Medicinal Chemistry* v. 25, pp. 61-66, Feb 1990.
- [65] Ferranti, V.; Chabenat, C.; Méganer, S.; Lafont, O. "Simultaneous determination of primidone and its three major metabolites in rat urine by high performance liquid chromatography using solid-phase extraction". *Journal of Chromatography: Biomedical Applications* v. 718, pp. 199-204, Oct.1998.
- [66] Montellano, P.R.O. *Cytochrome P450: structure, mechanism, and Biochemistry*. 3 ed. New York, Plenum Press, 2004.
- [67] Meyer, D.; Leifels, T.; Sbaragli, L.; Woggon, W.D. "Reactivity of a new class of P450 enzyme models", *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v. 338, pp. 372-377, Dec 2005.
- [68] Margolis, J.M; O'Donnell, J.P; Mankowski, D.C; Ekins, S; OBACH, R.S. "(R)-, (S)-, and Racemic Fluoxetine N-Demethylation by Human Cytochrome P450 Enzymes", *Drug Metabolism and Disposition* vol. 28, p. 1187-1191, 2000.
- [69] Mac Leod, T.C.O; Guedes, D.F.C; Lelo, M. R; Rocha, R.A; Caetano ,B. L., Ciuffi, K.J; Assis M.D. "Catalytic activity of Jacobsen catalyst encapsulated in an alumina matrix by the sol-gel process", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.259, pp. 319-327, Nov 2006.
- [70] Guedes, D.F.C; Mac Leod, T.C.O; Gotardo, M.C.A.F; Schiavon, M.A; Yoshida, I.V.P; Ciuffi, K.J.; Assis, M.D. "Investigation of a new oxidative catalytic system involving Jacobsen's catalyst in the absence of organic solvents", *Applied Catalysis A: General* vol. 296, pp. 120-127, Nov 2005.
- [71] Marques, R.S; Mac Leod, T.C.O; Yoshida, I.V.P; Mano, V; Assis, M.D; Schiavon, M.A. "Synthesis and Characterization of Semi-Interpenetrating Networks Based on Poly(dimethylsiloxane) and Poly(vinyl alcohol)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 115, pp. 158-166, Jan 2010.
- [72] Mac Leod, T.C.O; Marques, R.S; Schiavon, M.A; Assis, M.D. "An environmentally-friendly triphasic catalytic system: Mn(salen) occluded in membranes based on PDMS/PVA" submitted at *Applied Catalysis B: Environmental* in Nov 09.

Apêndice A – Técnicas de Caracterização das Membranas Poliméricas

A – 1 Espectroscopia na Região do Infravermelho.

A espectroscopia trata-se do estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética é composta por dois vetores perpendiculares entre-si sendo um deles o campo elétrico e o outro o magnético. A radiação eletromagnética pode interagir com a matéria por três processos distintos sendo eles por absorção, emissão e espalhamento de radiação. Em se tratando dos diferentes processos de interação da radiação eletromagnética com matéria, diferentes técnicas espectroscópicas são empregadas no estudo da interação radiação-matéria. Espectroscopia infravermelha (IV) é uma das técnicas espectroscópicas mais comuns utilizada pelos químicos orgânicos inorgânicos. De maneira simplificada, a técnica consiste na medição da absorção de diferentes frequências de uma amostra submetida à radiação infravermelha. A radiação infravermelha (IV) corresponde à região situada entre o visível e microondas no espectro eletromagnético. O principal objetivo de análise espectroscópica na região do infravermelho é determinação de grupos funcionais presentes na amostra. Portanto, faz se necessário a compreensão dos processos de absorção das moléculas na região IV.

Como uma molécula não é uma associação rígida de átomos, possui uma vibração natural, podemos compará-la a um sistema de molas e bolas no qual as molas de diversos comprimentos, correspondem às ligações químicas e as bolas de massas variáveis, aos átomos na molécula. Há dois modos fundamentais de vibração em uma molécula que são definidos por estiramento e deformação sendo que o estiramento é o modo no qual a distância entre dois átomos aumenta ou diminui mas os átomos permanecem no mesmo eixo de ligação e a deformação é o modo vibracional em que a posição do átomo muda em relação ao eixo original da ligação. A Figura 1 representa um exemplo dos modos de vibração natural de uma molécula. Tais modos de vibração ocorrem em frequências quantizadas de modo que quando há incidência de luz infravermelha de mesma frequência na molécula, ocorre absorção de energia e aumento da amplitude daquela vibração. Entretanto, nem todas as ligações na molécula são capazes de absorver a radiação infravermelha. Somente as moléculas que possuem um momento dipolo que muda em função do tempo, são capazes de absorver essa radiação. Assim, a análise de algumas substâncias não dá origem a espectros de infravermelho, ou então, seus espectros são bastante simplificados.

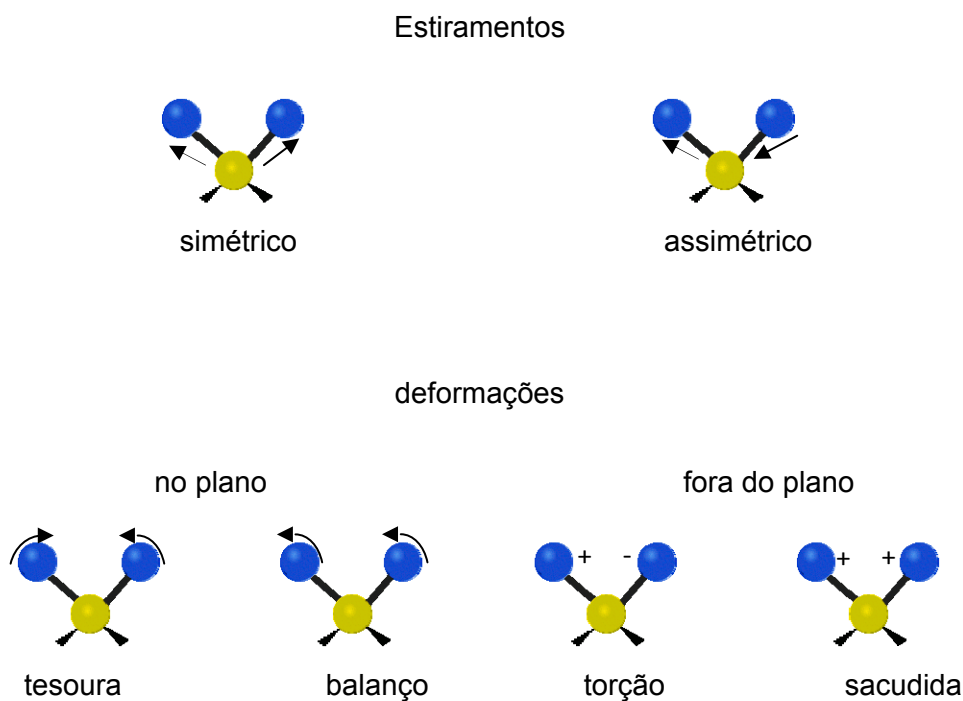


Figura A-1. Tipos de vibrações em uma molécula hipotética; os sinais + e - significam vibrações perpendiculares ao plano.

Um espectro de infravermelho de uma amostra consiste em um gráfico da intensidade da radiação transmitida (ou absorvida) em função do número de onda da radiação (em cm^{-1}). O número de onda é diretamente proporcional à energia da radiação.

Dessa forma, a técnica de espectroscopia no infravermelho permite verificar em quais frequências (ou para quais valores de energias) há absorção para uma dada amostra. Uma vez que a energia da radiação absorvida é característica de cada ligação, é possível identificar os agrupamentos de átomos presentes na amostra.

A - 2 Análise Térmica

A análise térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância ou dos produtos de uma reação é medida em função da temperatura enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura e sob atmosfera definida. Os métodos que envolvem mudanças na massa, Termogravimétrica - TGA, ou na energia, Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC, se enquadram nessa definição.

A análise termogravimétrica, TGA, trata-se da medida da mudança de peso de uma substância em função da temperatura ou do tempo. O instrumento básico desta análise é uma balança de precisão e um forno programado para que a temperatura aumente linearmente com o tempo. Os resultados podem ser apresentados na forma de uma curva termogravimétrica TG, em que se registra a variação de peso em função da temperatura ou do tempo ou ainda na forma da primeira derivada (DTG) contra a variação da temperatura ou do tempo. Por meio dessa técnica é possível estudar a degradação térmica de materiais bem como pureza, composição e temperatura ideal de secagem.

Na Calorimetria Diferencial de Varredura, DSC, mede-se a energia cedida a uma substância para manter nula a diferença de temperatura entre a substância e uma referência em função da temperatura ou do tempo enquanto ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura. Assim, durante a análise, quando ocorre uma transição endotérmica, a energia absorvida pela amostra é compensada pelo aumento da energia que ela absorve para manter nula a diferença de temperatura. Esse acréscimo de energia é exatamente a energia absorvida na transição que é medida diretamente. Os resultados são registrados em uma curva DSC em que a abscissa corresponde a temperatura em que ocorreu a transição e a área do pico mede a transferência de energia para ou da amostra. Essa técnica permite fazer análise quantitativa de materiais além de do estudo de pureza e presença de aditivos.

A – 3 Ensaio de intumescimento

O processo de intumescimento consiste na difusão de líquidos no interior de materiais e a base do processo é a medida da capacidade do material em absorver o líquido para seu interior.

Em materiais poliméricos, o processo de intumescimento ocorre a nível molecular e envolve a difusão de moléculas de um líquido para o interior do polímero. Tal difusão é possível nesse tipo de material, devido à mobilidade de segmentos locais das cadeias do polímero permitindo assim o alojamento das moléculas do líquido em seu interior.

A teoria do intumescimento foi desenvolvida por Flory e Rehner em 1943, e consideraram que o fenômeno do intumescimento é controlado basicamente por três forças: i) a variação da entropia pela mistura solvente-polímero; ii) a variação da entropia conformacional causada pela redução no número de conformações de cadeias, em consequência do seu estiramento e iii) a entalpia de mistura do solvente e polímero que pode estar relacionado com a interação do solvente ao polímero. Na presença de solventes adequados, se a estrutura do polímero é fixa no sentido de não ser alterada pela ação do solvente, como é o caso de polímeros reticulados, o estado de equilíbrio pode ser alcançado. O polímero intumesce incorporando solvente enquanto as cadeias puderem ser distendidas, e assim, os segmentos são forçados a assumir uma conformação mais alongada e menos provável na ausência do solvente.

A- 4 Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV e EDS

As inúmeras técnicas de microscopia eletrônica disponíveis atualmente são ferramentas importantíssimas para o estudo da estrutura e morfologia de materiais. As principais versões disponíveis atualmente são a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM) e a de transmissão com varredura (STEM). As principais características que diferenciam as técnicas são a resolução, ampliação e tipo de observação que se deseja. Além disso, o tamanho da estrutura a ser analisada geralmente é o que define o tipo de técnica e instrumento a serem utilizados. Microscópios ópticos permitem visualizações de detalhes e escala micrométrica ao passo que os eletrônicos permitem visualizações em escalas nanométricas chegando a resolver detalhes menores que 1 nanômetro no caso dos microscópios eletrônicos de varredura de alta resolução, em que o feixe é produzido por emissão de campo (FESEM).

As técnicas de microscopia eletrônica baseiam-se nos diferentes sinais produzidos pela interação dos elétrons com a amostra. De modo geral, elétrons de alta energia (chamados elétrons primários), emitidos por uma fonte, atingem a amostra e os mesmos e/ou outros retornam a um detector para formar a imagem. A interação dos elétrons com a amostra fornece uma série de radiações emitidas (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons etc) que quando captadas corretamente fornecerão informações características sobre a amostra.

No caso da microscopia eletrônica de varredura, MEV, a análise é a nível superficial e os sinais de maior interesse para a formação de imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Elétrons ditos secundários são formados a partir dos primários que perderam energia durante sua trajetória no interior da amostra, ou por excitação de elétrons da banda de condução de metais, ou ainda elétrons da banda de valência. À medida que o feixe de elétrons primário vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com a variação da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição. O microscópio eletrônico de varredura pode ter o seu potencial ainda mais desenvolvido com adaptação de detectores de raios-X, como por exemplo, o detector de energia dispersiva EDX, que permitem obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)