

Dina Patrícia Jesus Batista

FUNCIONALIZAÇÃO DE CELULOSE E SÍLICA ATRAVÉS DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE SUPERFÍCIE

Dissertação na área científica de Engenharia Química orientada pelo Doutor Arménio Coimbra Serra e pelo Doutor Jorge Fernando Jordão Coelho apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Dina Patrícia Jesus Batista

Funcionalização de celulose e sílica através de modificação química de superfície

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Orientadores:

Professor Doutor Arménio Coimbra Serra

Professor Doutor Jorge Fernando Jordão Coelho

Instituições:

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade de Coimbra

Coimbra

2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

*“Those who dwell, as scientists or laymen,
among the beauties and mysteries of the earth,
are never alone or weary of life.”*

Rachel Carson

*"Not everything that counts can be counted,
and not everything that can be counted counts."*

Albert Einstein

Agradecimentos

A todos os que tornaram possível a realização deste trabalho o meu obrigada.

Em primeiro lugar agradeço ao Professor Doutor Arménio Serra e ao Professor Doutor Jorge Coelho pela orientação e disponibilidade demonstrada ao longo do semestre.

Agradeço também ao Mestre Francisco Catalão por todas as orientações no laboratório e pela ajuda dada sempre que necessário.

O meu obrigada a todos os membros do laboratório de polímeros do Departamento de Engenharia Química pela forma acolhedora e simpática com que me receberam e por estarem sempre disponíveis a ajudar.

Obrigada aos meus amigos. Aos que atravessaram esta etapa na mesma altura que eu, Andreia Santos e Daniela Gomes, demonstrando o que significa companheirismo, às vezes só com um sorriso. Obrigada à minha grande amiga de faculdade, Salete Fernandes, por se importar sempre comigo e me apoiar em todas as etapas da minha vida. O meu grande obrigada ao meu amigo de sempre, Tiago Rodrigues, por me dar a calma que preciso e ser o meu pilar e melhor conselheiro. E obrigada ao meu namorado, Carlos Nabais, por se preocupar e cuidar de mim com tanto carinho.

Agradeço aos meus pais por todo o esforço que fizeram, pelo apoio, pelo amor e pela paciência que tiveram comigo nas fases mais complicadas. Tal como aos meus pais, agradeço também à minha irmã por ouvir os meus desabafos e por estar sempre do meu lado.

A todos e a cada um em especial o meu mais sincero obrigada.

Resumo

Este estudo tem como objetivo a modificação de superfície de celulose e sílica hidrofílicas no sentido da introdução de novas funcionalidades pelo método de *grafting*.

O processo compreende três etapas distintas: ativação, formação de iniciadores na superfície e polimerização da superfície do material.

A etapa inicial de ativação é realizada pela reação entre o material a modificar e TDI, sendo que um dos grupos NCO do TDI se liga à estrutura da celulose ou da sílica e o outro permanece livre. A análise dos espectros de FTIR para ambos os materiais mostra a banda do NCO livre aos cerca de 2260 - 2270 cm^{-1} , o que indica que a ativação da superfície foi alcançada com sucesso. No entanto, para a celulose foi preciso recorrer a um maior número de técnicas de caracterização de superfície para comprovar o sucesso da etapa. A medição do valor de ângulo de contato mostra que a superfície se torna mais hidrofóbica após a primeira etapa e a análise por TGA também indica diferenças na celulose que reage com TDI.

A segunda fase do estudo consiste em induzir processos de polimerização na superfície do material ativado fazendo-o funcionar como um macroiniciador. Esta etapa é realizada pela reação do material ativado com hidroperóxido de tetra butilo (TBHP). Para a sílica, a banda correspondente à ligação carbamato que se forma é visível no espectro de FTIR aos 1732 cm^{-1} . O mesmo não acontece no caso da celulose, em que a banda correspondente ao NCO livre diminui mas não se visualiza a banda da ligação carbamato. A segunda etapa do processo foi ainda executada fazendo reagir a amina 1,6-diaminohexano (HMDA) com o material ativado o que origina uma ligação ureia. Esta ligação é visível no espectro de FTIR para a sílica por volta dos 1680 cm^{-1} , no entanto para a celulose a banda também não é perceptível.

Após a segunda etapa utilizando a sílica como macroiniciador fez-se a polimerização usando dois monómeros diferentes: acrilato de metilo e NIPAM. A polimerização da superfície da celulose foi realizada usando apenas o monómero acrilato de metilo. Por FTIR obtêm-se evidências de que ocorreu polimerização na superfície de ambos os materiais.

Os objetivos deste estudo foram conseguidos, contribuindo para o desenvolvimento de técnicas de modificação química de superfície e para se poder substituir materiais de origem fóssil por materiais menos prejudiciais ao ambiente.

Abstract

This study aims surface modification to cellulose and silica hydrophilic for introduction of new functionalities by grafting method.

The process consists of three distinct steps: activation, forming initiators and polymerization on the material surface.

The initial activation step is carried out by reaction between the modifying material and TDI; and one of NCO groups of the TDI binds into the structure of the cellulose or silica and the other remains free. The analysis of the FTIR spectra for both materials shows the free NCO band at about 2260 - 2270 cm^{-1} , indicating that activation of the surface was successfully achieved. However, for the cellulose it has been necessary to resort to a larger number of surface characterization techniques to demonstrate the success of the step. The measurement of contact angle value shows that the surface becomes hydrophobic after the first step and TGA analysis also shows differences in the cellulose that reacts with TDI.

The second phase of the study is to induce polymerization processes on the surface of the activated material making it operate as a macroinitiator. This step is conducted by reaction of the material activated with tetra butyl hydroperoxide (TBHP). For silica, the band corresponding to the carbamate linkage is formed which is visible in the FTIR spectrum at 1732 cm^{-1} . This does not apply in the case of the cellulose, in which the band corresponding to the free NCO decreases but it does not change the band on the connecting carbamate. The second step of the process was still carried out by reacting the amine 1,6 – diaminohexane (HMDA) with activated material which causes a urea bond. This link is visible in the FTIR spectrum for the silica at around 1680 cm^{-1} for cellulose however the band on the is not noticeable.

After the second step using silica as macroinitiator the polymerizing was made using two different monomers: methyl acrylate and NIPAM. The polymerization of the cellulose surface was performed using only the monomer methyl acrylate. For FTIR obtains evidence that polymerization occurred on the surface of both materials.

The objectives of this study were achieved, contributing to the development of chemical modification of surface techniques and if you can replace fossil materials for more environmentally friendly materials.

Índice

Lista de figuras.....	viii
Lista de tabelas.....	xi
Nomenclatura.....	xii
1. Introdução.....	1
1.1. Âmbito e motivação.....	2
1.2. Objetivos do trabalho.....	3
1.3. Organização do trabalho.....	4
2. Fundamentos teóricos.....	5
2.1. Polímeros e reações de polimerização.....	6
2.2. Celulose.....	9
2.3. Hidroxipropilmetil celulose (HPMC)	10
2.4. Sílica.....	10
2.5. Modificação química de superfície.....	12
2.6. Funcionalização da celulose e da sílica.....	17
3. Estado de arte.....	21
4. Parte experimental.....	25
4.1. Reagentes.....	26
4.2. Procedimento experimental.....	27
4.2.1. Ativação de superfície.....	27
4.2.2. Extração líquido-líquido do hidroperóxido de tetra butilo.....	29
4.2.3. Formação de iniciadores na superfície.....	30
4.2.4. Polimerização de superfície.....	31
4.3. Técnicas de caracterização.....	32
4.3.1. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (FTIR)	32
4.3.2. Ângulo de contacto.....	33
4.3.3. <i>Thermogravimetric Analysis</i> (TGA)	35

4.3.4. <i>Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i> (NMR Spectroscopy).....	35
5. Resultados e Discussão.....	37
5.1. Modificação química da superfície da celulose.....	38
5.1.1. Ativação da superfície da celulose com TDI.....	39
5.1.2. Caracterização do hidroperóxido de tetra butilo.....	40
5.1.3. Reação da celulose ativada com TBHP.....	41
5.1.4. Reação da celulose ativada com HMDA.....	42
5.1.5. Comprovação da ativação da superfície da celulose.....	43
5.2. Modificação química da superfície da hidroxipropilmetil celulose (HPMC)	47
5.2.1. Ativação da superfície da HPMC com TDI.....	47
5.2.2. Reação da HPMC ativada com TBHP.....	48
5.2.3. Reação da HPMC ativada com HMDA.....	49
5.3. Modificação química da superfície da sílica.....	50
5.3.1. Ativação da superfície da sílica com TDI.....	50
5.3.2. Reação da sílica ativada com TBHP.....	51
5.3.3. Reação da sílica ativada com HMDA e 1,4-trans_ciclohexano diamina.....	51
5.4. Etapa de polimerização.....	53
6. Conclusões e trabalho futuro.....	56
6.1. Conclusões.....	57
6.2. Trabalho futuro.....	58
Bibliografia.....	59
Anexos.....	63
Anexo A – Informação relativa ao espectro de FTIR do hidroperóxido de tetra butilo.....	64
Anexo B – Informação relativa ao espectro de FTIR da HMDA.....	64
Anexo C – Informação relativa aos espectros de RMN do TDI e do éter de petróleo.....	65
Anexo D – Informação relativa ao espectro de FTIR da 1,4-trans_ciclohexano diamina.....	66
Anexo E – Informação relativa ao espectro de FTIR do acrilato de metilo.....	66
Anexo F – Informação relativa ao espectro de FTIR do NIPAM.....	67

Lista de figuras

Figura 1 – Classificação dos polímeros segundo as suas diferentes características.	6
Figura 2 – Classificação dos copolímeros consoante a sua composição.	7
Figura 3 – Estrutura química da celulose.	9
Figura 4 – Estrutura química da hidroxipropilmetil celulose (HPMC).	10
Figura 5 – Estrutura química (A) e tetraédrica (B) da sílica. Estrutura da sílica amorfa (C) e da sílica cristalina (D).	11
Figura 6 – Representação esquemática dos métodos de <i>grafting onto</i> e <i>grafting from</i>	14
Figura 7 – Ilustração de um processo de ATRP.	15
Figura 8 – Reações com isocianatos.	17
Figura 9 – Ativação da celulose usando diisocianato.	19
Figura 10 – Reação da celulose ativada com o peróxido.	19
Figura 11 – Reação da celulose ativada com a amina.	20
Figura 12 – Celulose em folha de pasta de papel branqueada (A). Celulose após a desintegração no moinho (B).	28
Figura 13 – Montagem utilizada na fase de ativação da celulose e da sílica.	29
Figura 14 – Ângulo de contato de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida.	33
Figura 15 – Pastilhas para análise de superfície por ângulo de contato. Pastilhas de celulose não modificada (A). Pastilhas de celulose sujeitas ao processo de ativação (B). Pastilhas de celulose que reagiu com peróxido (C).	34
Figura 16 – Espetro de FTIR-ATR da celulose não modificada.	38
Figura 17 – Esquema ilustrativo do que ocorre na superfície da celulose.	39
Figura 18 – Espetro de FTIR-ATR da celulose não modificada (A) e da celulose ativada com TDI (B).	39
Figura 19 – Espetro de RMN 1H em $CDCl_3$ para o TBHP obtido da extração líquido-líquido.	40
Figura 20 – Espetro de FTIR-ATR de TBHP sujeito à operação de extração líquido-líquido e posterior evaporação.	41

Figura 21 – Espetro de FTIR-ATR da celulose não modificada (A), da celulose ativada com TDI (B) e da celulose ativada que reagiu com TBHP (C).	42
Figura 22 – Espetro de FTIR-ATR da celulose ativada com TDI (A) e da celulose ativada que reagiu com HMDA (B).	42
Figura 23 – Espetro de FTIR-ATR da celulose ativada com TDI (A) e da celulose colocada em solvente durante 24 horas (B).	43
Figura 24 – Espetro de RMN 1H em $CDCl_3$ obtido para o solvente em que permaneceu a celulose ativada.....	44
Figura 25 – Curvas de TGA obtidas para a celulose não modificada e para a celulose modificada com TDI.	46
Figura 26 – Espetro de FTIR-ATR da HPMC modificada com TDI.	47
Figura 27 – Espetro de FTIR-ATR da HPMC ativada com TDI (A) e da HPMC ativada que reagiu com TBHP (B).	48
Figura 28 – Espetro de FTIR-ATR da HPMC ativada com TDI (A) e da HPMC ativada que reagiu com HMDA (B).	49
Figura 29 – Espetro de FTIR-ATR da sílica modificada com TDI.	50
Figura 30 – Espetro de FTIR-ATR da sílica ativada com TDI (A) e da sílica ativada que reagiu com TBHP (B).	51
Figura 31 – Espetro de FTIR-ATR da sílica ativada com TDI (A) e da sílica ativada que reagiu com HMDA (B).	52
Figura 32 – Espetro de FTIR-ATR da sílica ativada com TDI (A) e da sílica ativada que reagiu com 1,4-transdiamina ciclohexano (B).	52
Figura 33 – Espetro de FTIR-ATR da celulose modificada com TBHP (A) e da celulose polimerizada com acrilato de metilo (B).	53
Figura 34 – Espetro de FTIR-ATR da sílica modificada com TBHP (A) e da sílica polimerizada com acrilato de metilo (B).	54
Figura 35 – Espetro de FTIR-ATR da sílica modificada com TBHP (A) e da sílica polimerizada com NIPAM (B).....	54
Figura A1 – Espetro de FTIR do TBHP.....	64

Figura B1 – Espectro de FTIR da HMDA.....	64
Figura C1 – Espectro de RMN do TDI.....	65
Figura C2 – Espectro de RMN do éter de petróleo.....	65
Figura D1 – Espectro de FTIR da 1,4-trans_ciclohexano diamina.....	66
Figura E1 – Espectro de FTIR do acrilato de metilo.....	66
Figura F1 – Espectro de FTIR do NIPAM.....	67

Lista de tabelas

Tabela 1 – Classificação de polímeros obtidos por <i>step-growth</i>	8
Tabela 2 – Características de <i>grafting onto</i> e <i>grafting from</i>	16
Tabela 3 – Estudos realizados sobre modificação química de superfície em materiais com a sílica e a celulose.	22
Tabela 4 – Reagentes utilizados nos procedimentos laboratoriais do estudo.	26
Tabela 5 – Reagentes e condições operatórias das reações realizadas.	31
Tabela 6 – Bandas características da celulose observadas por FTIR-ATR.	38
Tabela 7 – Valores de ângulo de contato para as diferentes amostras de celulose.	45
Tabela 8 – Bandas características da HPMC observadas por FTIR-ATR.	48
Tabela 9 – Bandas características da HMDA observadas por FTIR-ATR.	49
Tabela 10 – Aumento de massa de cada uma das amostras polimerizadas.	55

Nomenclatura

ATR – *Attenuated Total Reflectance*

ATRP – *Atom Transfer Radical Polymerization*

DBTL – *Dibutyltin dilaurate*

DP – *Polymerization Degree*

DTG – *Derivative Thermogravimetry*

FRP – *Free Radical Polymerization*

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

HMDA – *Hexamethylenediamine*

HPMC – *(Hydroxypropyl)methyl cellulose*

IR – *Infrared*

LRP – *Living Polymerization Radical*

NIPAM – *N-Isopropylacrylamide*

NMP – *Nitroxide Mediated Polymerization*

NMR – *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*

PNIPAM – *Poly(N-isopropylacrylamide)*

RAFT – *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*

TBHP – *Tert-Butyl hydroperoxide*

TDI – *Tolylene-2,4-diisocyanate*

TGA – *Thermogravimetric Analysis*

XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

1. INTRODUÇÃO

1.1. Âmbito de motivação

Nas últimas décadas as matérias-primas renováveis têm vindo a ganhar uma importância considerável na área dos polímeros devido às quantidades limitadas de recursos fósseis, à escalada de preços e aos resíduos resultantes dos polímeros à base de petróleo, pois estes não são biodegradáveis. Pelo contrário, polímeros naturais são biodegradáveis, por isso, cada vez mais se investe no seu uso assim como em materiais menos prejudiciais ao ambiente.

Deste modo, a celulose e a sílica assumem-se como dois exemplos de materiais com características físicas positivas e adequadas para serem usados como compostos base para a polimerização de diferentes polímeros consoante a aplicação final que se pretende satisfazer. Tanto a celulose como a sílica são materiais que se encontram em abundância na natureza, facilmente disponíveis e se apresentam numa grande variedade de morfologias. Além disto, a celulose é um material que tem vantagens como a baixa densidade (origina compósitos mais leves), é renovável, tem um baixo custo, uma abrasividade moderada que garante uma maior longevidade dos materiais, produz menor desgaste nos equipamentos de fabricação quando comparada com fibras sintéticas e possui boas propriedades mecânicas. ^[1] Por outro lado, a sílica apresenta uma superfície não porosa, lisa e com elevada área superficial que permite uma maior interação com o material adjacente e encontra-se disponível numa vasta gama de tamanhos de partículas e densidades. ^[2]

Uma das principais limitações do uso de celulose e sílica prende-se com o seu carácter hidrofílico. Muitas vezes esta característica não é compatível com as propriedades dos polímeros utilizados como matrizes, que normalmente são de carácter hidrofóbico.

Assim, são geralmente submetidos a modificações de superfície específicas a fim de fornecer uma barreira hidrofóbica e minimizar a energia interfacial de matrizes poliméricas melhorando a adesão. ^[1] A alteração da estrutura da superfície facilita a melhoria do desempenho do material e em alguns casos a sua utilização em novas aplicações. Existe uma certa facilidade em modificar a superfície destes materiais de origem natural pois contêm diversos grupos funcionais adequados à funcionalização química, como os grupos hidroxilo.

Diferentes técnicas de modificação química de superfície têm sido estudadas e desenvolvidas. Os métodos *grafting* são dos mais aplicados na modelação da superfície de materiais como a celulose e a sílica.

Neste trabalho a modificação química da superfície é realizada pelo método de *grafting from* em que primeiro é formada uma camada de iniciador na superfície e posteriormente é concretizada a polimerização.

As aplicações da celulose e da sílica modificadas são cada vez em maior número e mais diversificadas, pois apresentam vantagens em relação a outros materiais prejudiciais ao ambiente. Um exemplo, são as fibras de celulose usadas como elemento de reforço em materiais compósitos que no final do seu ciclo de vida podem ser reaproveitados quer por reciclagem (matrizes termoplásticas) ou através da recuperação de energia (combustão de compósitos termoendurecíveis).^[3] No caso das partículas de sílica o seu uso em áreas como a libertação controlada e a entrega de fármacos, armazenamento de químicos, catálise, indústria automóvel, eletrónica, aeroespacial e em sensores e biossensores é um campo crescente.^[4]

Neste sentido, o presente estudo pretende contribuir para o desenvolvimento de uma nova forma de modificação química de superfície da celulose e da sílica que possa permitir o aumento de aplicações destes materiais ambientalmente positivos.

1.2. Objetivos do trabalho

A procura de soluções alternativas ao uso de recursos fósseis é um assunto já muito discutido mas que continua na ordem do dia. Na área da engenharia química cada vez mais existe uma crescente preocupação em encontrar formas de produção de materiais menos prejudiciais para o ambiente e para a saúde humana, usando recursos naturais e renováveis.

Devido à preocupação referida, também a legislação ambiental se tornou mais exigente o que leva à necessidade de encontrar materiais e processos substituintes aos dos derivados dos recursos fósseis. Os polímeros com base em recursos fósseis precisam ser substituídos por polímeros renováveis e biodegradáveis para diminuir o seu impacto ambiental.

O objetivo principal deste estudo é então modificar quimicamente a superfície de dois materiais presentes na natureza, celulose e sílica, para que estes possam ser utilizados no maior número de aplicações possível.

A modificação química de superfície estudada é dividida em três etapas pelo que os objetivos do presente trabalho são comprovar:

- A ativação da superfície do material;
- A introdução de funcionalidade para o material funcionar como macroiniciador do processo de polimerização;
- A ocorrência de polimerização na superfície.

Após alcançar os objetivos definidos conclui-se que o objetivo principal de modificação química de superfície da celulose e da sílica foi concretizado, sendo possível utilizar estes dois materiais como base para a formação de diferentes polímeros, consoante a aplicação final pretendida.

1.3. Organização do trabalho

Este trabalho é constituído por seis capítulos principais, sendo que cada um deles tem diferentes subcapítulos de forma a organizar melhor a matéria a expor.

O primeiro capítulo, referente à introdução, é uma apresentação geral do estudo, onde consta uma explicação de qual o âmbito e motivação para a realização do trabalho, quais os objetivos deste e como se encontra estruturado o trabalho escrito.

O capítulo dois apresenta os fundamentos teóricos que sustentam o propósito do trabalho. São apresentados alguns conceitos da teoria de polímeros, informação acerca da celulose e da sílica, uma exposição geral sobre os processos de modificação química de superfícies existentes e a explicação do método utilizado no trabalho.

No capítulo seguinte, terceiro capítulo, são apresentados alguns trabalhos recentes relacionados com o tema em estudo, o designado estado de arte.

Após uma exposição mais teórica segue-se o capítulo da parte experimental do estudo, capítulo quatro, em que são referidos quais os reagentes utilizados e descritos os procedimentos seguidos no laboratório. São ainda apresentadas informações acerca das técnicas usadas para a caracterização das amostras de celulose e sílica.

Os resultados e a respetiva discussão são expostos no capítulo cinco, onde se apresentam na forma de gráficos e tabelas os resultados obtidos no laboratório e se discute a sua validade.

Por fim, o capítulo seis é constituído por um resumo das principais conclusões do estudo e também por algumas sugestões de trabalho futuro relacionado com o tema.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Polímeros e reações de polimerização

A palavra polímero tem origem grega e nasce da junção de *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Define-se assim um polímero como sendo uma macromolécula constituída por várias unidades de repetição designadas por monómeros, ou seja, moléculas com uma única unidade de repetição (mono). [5]

Os polímeros podem ser classificados de acordo com diferentes características como por exemplo a sua origem, os monómeros que os constituem, a estrutura da cadeia, o mecanismo de polimerização e as características de processamento. Na figura 1 encontram-se resumidas as classificações referidas. [6]

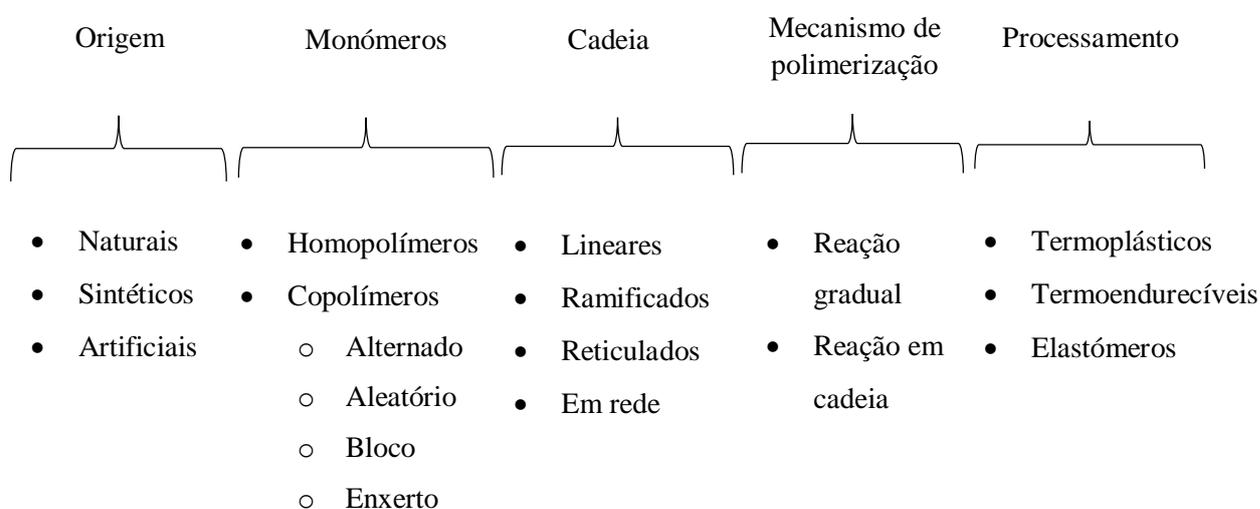


Figura 1 – Classificação dos polímeros segundo as suas diferentes características.

Na natureza existem polímeros como a celulose, a seda, os ácidos nucleicos designados por polímeros naturais. Quando os polímeros são fabricados pelo homem inserem-se na categoria de sintéticos (poliuretanos, poliamidas, policarbonatos) e se resultarem da modificação de polímeros naturais são chamados polímeros artificiais (acetato de celulose, nitrato de celulose). [5]

Estes materiais podem ser homopolímeros se forem constituídos por uma única espécie de monómero ou copolímeros se forem compostos por dois ou mais monómeros diferentes. Os copolímeros podem apresentar diferentes estruturas desde uma estrutura alternada até copolímeros de enxerto. Na figura 2 são apresentadas as estruturas possíveis de copolímeros, supondo que A e B são dois monómeros diferentes. [6]

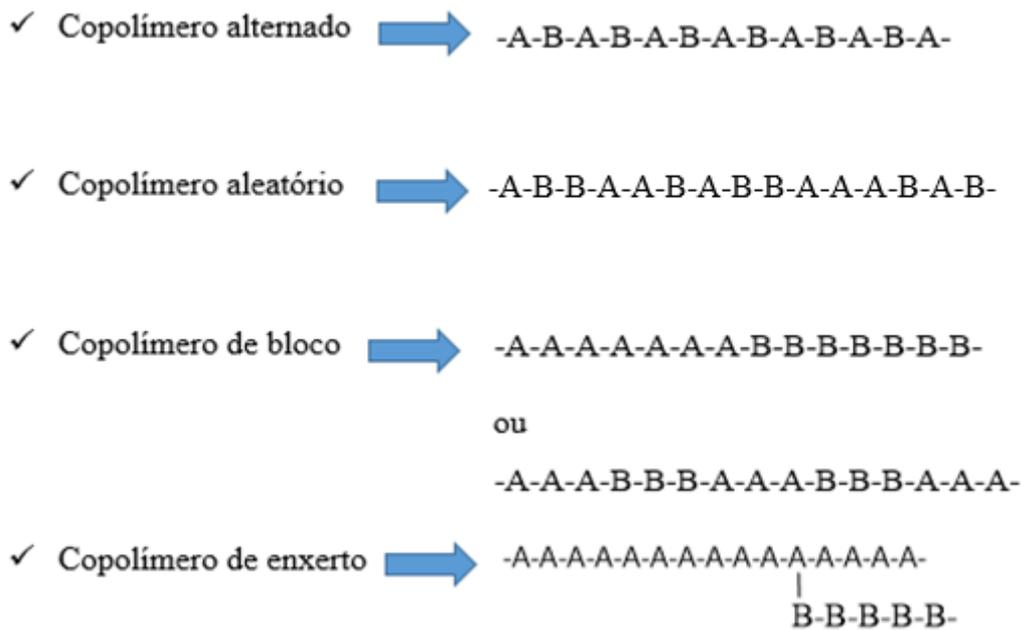
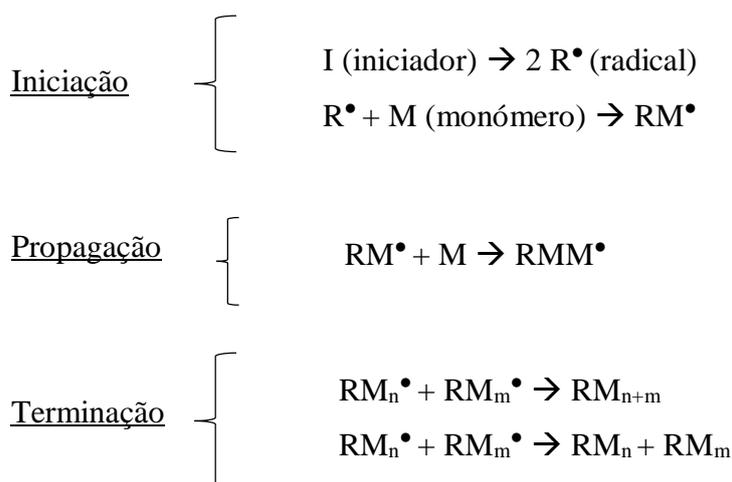


Figura 2 – Classificação dos copolímeros consoante a sua composição. ^[6]

Em relação à estrutura da cadeia podem ser agrupados em quatro grupos principais: lineares, ramificados, reticulados e em rede, no entanto podem ainda apresentar estruturas em estrela, cíclicas, em pente ou com enxertos. ^[7] Geralmente, os polímeros lineares ou ramificados são deformáveis quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão e possuem a capacidade de ser moldados várias vezes, isto é, são recicláveis e denominam-se por termoplásticos (PVC, policarbonato). No caso de polímeros reticulados ou em rede a sua rigidez é maior devido às ligações covalentes entre as cadeias individuais e não é possível reverter a sua forma final por ação do calor ou por dissolução, são designados por polímeros termoendurecíveis (poliésteres insaturados, poliuretanos). Os elastómeros podem ser facilmente deformados à temperatura ambiente e voltam rapidamente à sua forma inicial quando se deixa de exercer a tensão aplicada. Apesar de voltarem à sua forma inicial não são recicláveis pois degradam-se após aquecimento. ^[6]

A obtenção de polímeros é conseguida através de reações de polimerização que se diferenciam pelo mecanismo de polimerização. Se o crescimento ocorrer através da adição de monómeros a uma extremidade de uma única cadeia tem-se uma reação de adição ou de crescimento em cadeia (*chain-growth*). Este género de reação necessita da presença de um iniciador (radical livre, anião ou catião) para ativar o monómero. Após a ativação dos vários monómeros vão-se formando radicais livres que se combinam entre si formando cadeias longas de polímeros – propagação. A reação termina quando duas extremidades de duas cadeias diferentes se ligam, ocorrendo assim a terminação por combinação ou por desproporcionação. As reações de adição caracterizam-se assim por três etapas distintas: ^[8]



Quando o mecanismo de polimerização envolve sucessivas reações entre pares de grupos funcionais reativos a reação é gradual (*step-growth*). O mesmo mecanismo é utilizado ao longo de todo o processo de polimerização, sendo que a formação do polímero ocorre por sucessivas reações de condensação com libertação de moléculas de água, metanol, ácido clorídrico, etc. Alguns exemplos de polímeros obtidos por reações de polimerização gradual são poliuretanos, poliésteres, policarbonatos, poliureias, etc. [8] Na tabela 1 é possível identificar alguns dos polímeros obtidos por este género de polimerização e os respetivos monómeros necessários à sua formação.

Tabela 1 – Classificação de polímeros obtidos por *step-growth*. [6]

Polímero	Monómero 1	Monómero 2
Poliamida	Ácido dicarboxílico	Diamina
Policarbonato	Bisfenol	Fosgénio
Poliéster	Ácido dicarboxílico	Diol ou poliol
Poliimida	Ácido tetracarboxílico	Diamina
Polisulfona	Bisfenol	Diclorofenil sulfona
Poliuretano	Diisocianato	Diol ou poliol
Poli (óxido de fenileno)	2,6-dissubstituído fenol	Oxigénio

2.2. Celulose

A celulose é um polímero natural de cadeia linear e elevado peso molecular com fórmula genérica $(C_6H_{10}O_5)_n$ e originado pela repetição de um grande número de monómeros de D-glucose. A sua estrutura química é constituída por monómeros β -D-glucose e forma-se através da condensação de duas destas moléculas por ligações β -1,4-glicosídicas (ligações covalentes entre o grupo OH do carbono 4 e o átomo de carbono do carbono 1) gerando a celobiose, sendo que a repetição destas unidades dá origem à celulose. ^[9] Na figura 3 encontra-se uma representação esquemática da estrutura da celulose.

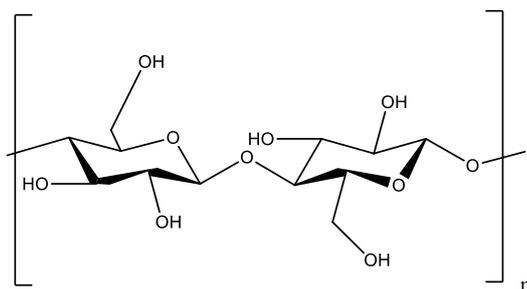


Figura 3 – Estrutura química da celulose. ^[9]

Os grupos hidroxilo presentes nos monómeros de glucose permitem a formação de pontes de hidrogénio intra e intermoleculares o que resulta numa organização complexa e confere uma elevada estabilidade e resistência às fibras e as torna insolúveis o que dificulta a degradação das mesmas. Os grupos hidroxilos presentes nas extremidades da cadeia de celulose apresentam um comportamento diferente. A extremidade do carbono 1 (C1) tem propriedades redutoras, enquanto o grupo final de glucose do carbono 4 (C4), com um grupo hidroxilo livre, é não redutora. ^[10]

O grau de polimerização (DP - *Polymerization Degree*) da celulose depende da origem e do tratamento desta e varia geralmente desde 300 a 1700 unidades no caso da madeira e entre 800 a 10000 no algodão.

As fontes de celulose podem ser a madeira de resinosas ou folhosas e o algodão, como referido, mas também pode ter origem na atividade de certas bactérias, algas e fungos. As sementes de algodão são uma fonte quase pura de celulose, cerca de 95%. Já a obtenção de celulose a partir da madeira é bastante mais difícil, sendo necessárias operações de separação desta dos outros componentes da madeira (hemiceluloses e lenhina) e de purificação. ^[10]

A celulose possui características que a tornam um material atrativo para diversas aplicações seja na sua forma nativa ou derivada. A baixa densidade, o facto de ser renovável, o baixo custo, a variedade de morfologias, a disponibilidade e a baixa abrasividade permitem

obter materiais mais leves, favoráveis ambientalmente e com maior longevidade. Assim, nas últimas décadas a celulose tem sido estudada como opção para possíveis aplicações na área das tecnologias, da medicina e da produção de produtos químicos. ^[11]

2.3. Hidroxipropilmetil celulose (HPMC)

A hidroxipropilmetil celulose (HPMC) classifica-se como um polímero que deriva da celulose, caracterizado pela sua capacidade hidrossolúvel e gelificante. Este material é bastante usado na indústria farmacêutica e na medicina. Algumas das aplicações da HPMC centram-se no desenvolvimento da libertação controlada de fármacos e na implementação de lentes intraoculares. ^[12,13] A estrutura química da HPMC encontra-se ilustrada na figura 4.

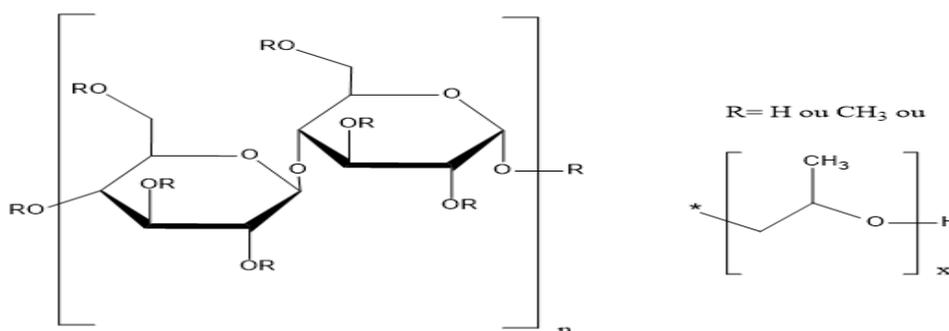


Figura 4 – Estrutura química da hidroxipropilmetil celulose (HPMC). ^[12,13]

2.4. Sílica

A sílica ou dióxido de silício, SiO₂, é o composto de oxigénio e silício mais abundante na crosta terrestre, sendo que a sílica e os seus componentes constituem cerca de 60% em peso de toda a crosta. O bloco de construção da sílica apresenta uma coordenação tetraédrica com quatro átomos de oxigénio nos cantos de um tetraedro regular em redor de um átomo central de silício (Si), como ilustrado na figura 5. Várias fases podem ser formadas, dependendo da temperatura, pressão e grau de hidratação, pelo que existem sílicas cristalinas e amorfas. ^[14]

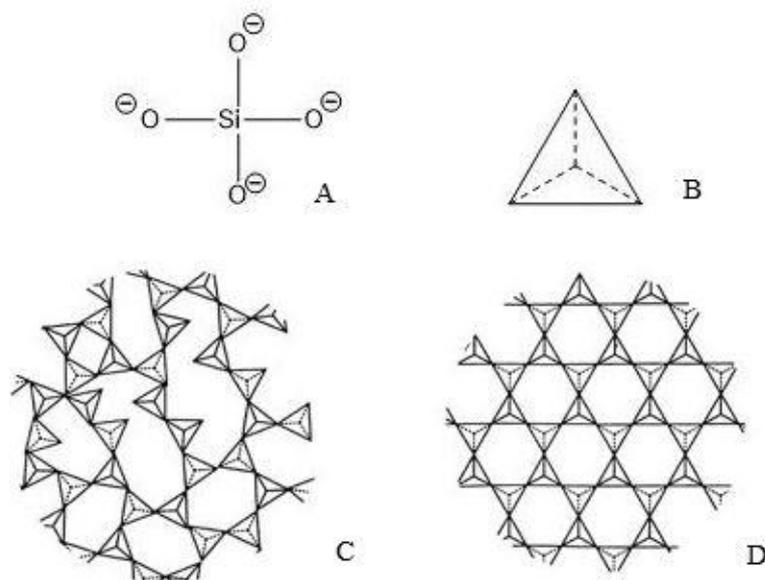


Figura 5 – Estrutura química (A) e tetraédrica (B) da sílica. Estrutura da sílica amorfa (C) e da sílica cristalina (D). ^[15]

O arranjo tetraédrico possibilita a formação de uma rede cristalina, figura 5 (D), tridimensional através do compartilhamento de todos os átomos de oxigénio de um tetraedro com os grupos próximos. Se alguns dos vértices do tetraedro não estabelecerem ligações surgem várias possibilidades estruturais, algumas das quais são encontradas nos silicatos. Nas estruturas em que nenhum dos vértices do tetraedro é compartilhado, cada átomo de oxigénio não compartilhado contribui com uma carga negativa para o grupo aniónico formado e o equilíbrio dessas cargas ocorre pela presença de cátions na estrutura do silicato. ^[15]

A designação de sílica inclui todos os compostos de SiO_2 nas suas diversas formas: cristalina, vítrea e amorfa. Na natureza é possível encontrar vários arranjos estruturais diferentes de SiO_2 : quartzo, cristobalita, tridimita, moganita, keatita, coesita e stishovita. O quartzo, a tridimita e a cristobalita são também designadas por sílica livre ou sílica não combinada para se distinguirem dos outros silicatos. ^[14]

Na década de 80 a necessidade de materiais para aplicações em novas tecnologias levou a um maior conhecimento acerca da superfície da sílica. O desenvolvimento de novas técnicas de análise de superfície permitiu progressos significativos na compreensão da sua estrutura. ^[15]

O campo de aplicações deste material é vasto, sendo usado tanto como um constituinte de materiais de construção como em aplicações especializadas, por exemplo em cristais piezoelétricos. Quando na forma amorfa pode ser usada como adsorvente e dessecante e na forma vítrea é a base da indústria vidreira mas também é aplicada em componentes óticos.

A sílica é quimicamente resistente a muitos reagentes comuns a temperaturas moderadas e pode tolerar uma multiplicidade de transformações mesmo em condições severas como temperaturas elevadas. A forma, pré-tratamento e estado de subdivisão da amostra influenciam o nível de reatividade da sílica. Apresenta também uma elevada área superficial. ^[15]

2.5. Modificação química de superfície

A modificação de superfície é uma forma de permitir o aumento do número e variedade de aplicações de determinados materiais. Materiais que apresentam características físicas adequadas para uma certa aplicação, mas em que a sua superfície não é compatível com outro material presente, são alvo de modificação de superfície para alterar e melhorar as suas propriedades. Deste modo, materiais que se apresentem ainda como menos prejudiciais ao ambiente e á saúde humana, que estejam disponíveis em quantidades consideráveis e que possibilitem boas propriedades para determinadas aplicações podem ser alterados superficialmente de forma a aumentar o número de áreas de aplicação ou melhorar o seu desempenho numa aplicação específica. A celulose e a sílica são dois bons exemplos de materiais com características interessantes e aos quais podem ser aplicadas diversas técnicas de modificação de superfície.

As fibras de celulose apresentam algumas dificuldades para serem aplicadas em compósitos, pois são altamente polares e hidrofílicas podendo não ser compatíveis com as matrizes orgânicas não polares. Assim, são sujeitas a modificações para aumentar a compatibilidade com o material com que se pretende associar, através de alterações na hidrofobicidade e na energia interfacial para gerar uma melhor aderência. ^[11] A aplicação de fibras naturais, como a celulose, para reforço de matrizes orgânicas tem então como objetivo preparar materiais compósitos com melhores propriedades e tem vindo a ser alvo de diversos estudos experimentais, sendo um campo ativo e crescente.

Os compósitos baseados em fibras naturais têm vantagens adicionais, nomeadamente a possibilidade de obter compostos mais leves e poderem ser valorizados no final do seu ciclo de vida, seja por reciclagem (materiais termoplásticos) ou por recuperação de energia (combustão de compósitos termoendurecíveis). ^[11]

As vantagens de usar a celulose para aplicações em diversas áreas conduzem a que no decorrer das últimas décadas se tenham desenvolvido várias formas de modificar as suas propriedades. A modificação da superfície da celulose pode ser realizada por métodos físicos ou métodos químicos. Nos métodos físicos incluem-se técnicas como o alongamento, a calandragem, tratamento térmico, plasma e descargas eletrostáticas. ^[3] Os processos de

modificação química da superfície da celulose podem ser agregados em três grupos principais consoante a forma como esta é realizada. A modificação pode ser feita por alteração da tensão superficial, por exemplo pelo uso de agentes de silano, por reações de compostos que atuam como ponte entre a fibra e a matriz e por copolimerização de monómeros após a criação de locais reativos na superfície. Estudos recentes apontam também para o método *click chemistry* como uma possível forma de modificação de fibras de celulose. [3, 11]

Diversas técnicas podem ser opção para modificar a superfície de forma a obter propriedades mais favoráveis a uma determinada aplicação. Alguns exemplos são a esterificação, a eterificação, a adição de grupos amina, a oxidação e a halogenação. No caso de o objetivo ser o reforço de compósitos poliméricos a modificação química pode ser realizada através de tratamento alcalino, tratamento de silano, tratamento com agentes de acoplamento como o anidrido maleico, acetilação, tratamento de permanganato, tratamento com isocianato, tratamento de benzoilação, tratamento com peróxido e copolimerização de enxerto ou *grafting*. Estes processos possibilitam a alteração de propriedades como a tensão superficial, a hidrofilicidade, algumas propriedades mecânicas e a reatividade. [3, 16, 17]

A copolimerização de enxerto ou *grafting* baseia-se na formação de polímeros funcionais por iniciação química, sendo que se formam previamente radicais livres na superfície da celulose que funcionam como iniciador. [3, 17]

Uma das vantagens do uso de pré-polímeros para modificar a superfície de outro polímero é a necessidade de poucos locais de enxerto. Outra vantagem é poder usar copolímeros, podendo existir mais do que uma funcionalidade num só enxerto. O método mais comum é formar radicais livres na superfície do substrato e usá-los para iniciar a polimerização na superfície do polímero. No entanto, os processos de copolimerização por enxerto têm associadas algumas desvantagens nomeadamente na caracterização da modificação superficial e na degradação dos materiais. [3]

Relativamente à sílica as propriedades químicas da sua superfície são definidas principalmente pelos grupos silano e siloxano presentes na superfície e na estrutura interna da sílica. Os grupos hidroxilo da superfície podem ser facilmente mudados recorrendo a compostos orgânicos ou polímeros e os grupos silano podem ser funcionalizados por diferentes processos químicos através de ligações covalentes.

A modificação das propriedades da superfície da sílica pode ser alcançada recorrendo a diferentes métodos, nomeadamente por métodos de acoplamento (*coupling method*), por copolimerização de enxerto (*grafting*) e pelo método de um único passo (*one-step*). [18]

A ligação das cadeias poliméricas a um substrato sólido pode ser conseguida por *grafting onto* ou *grafting from*, figura 6.

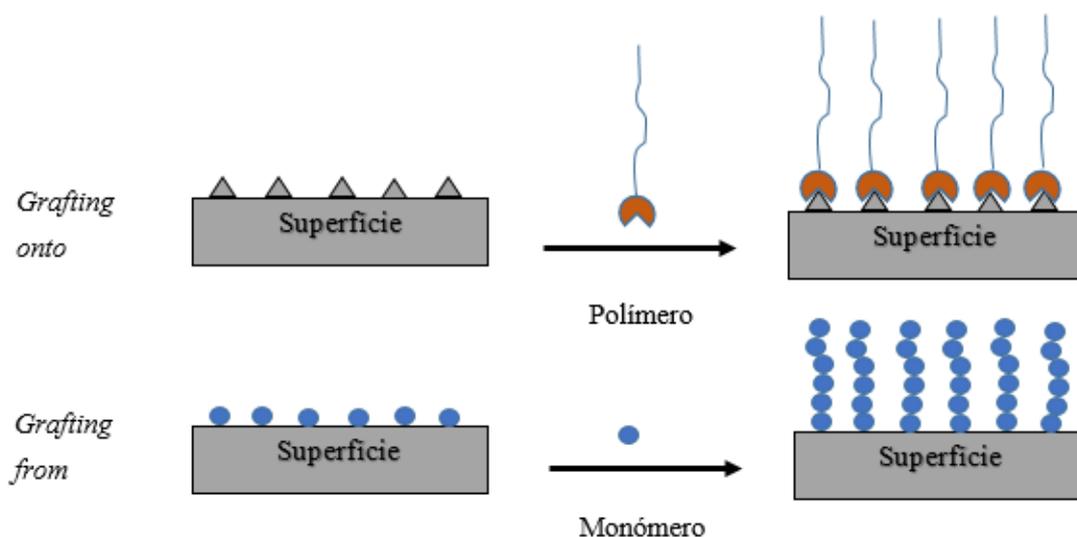


Figura 6 – Representação esquemática dos métodos de *grafting onto* e *grafting from*.^[17]

Na técnica *grafting onto* uma das extremidades da cadeia de polímero pré-formado reage com o substrato quimicamente ativado, tendo-se a vantagem de ser possível caracterizar as cadeias antes de concretizar a ligação.^[19] Esta técnica pode ser concretizada por mecanismos de *click chemistry*, esterificação ou por uma reação de abertura de anel.^[18]

No caso de *grafting from* primeiro é formada uma camada de iniciador na superfície e só depois se realiza a polimerização.^[20] A polimerização classifica-se como radicalar, aniónica ou catiónica dependendo do iniciador usado. A polimerização radicalar livre (FRP – *Free Radical Polymerization*) apresenta uma alargada distribuição de pesos moleculares, um baixo controlo de peso molecular e da funcionalidade final da cadeia. Estas limitações podem ser transpostas recorrendo à modificação de superfície usando uma polimerização controlada - polimerização radicalar viva (LRP - *Living Polymerization Radical*) - que permite manipular a estrutura do polímero resultante através de alterações na densidade de substituição, composição e a massa molar do enxerto.^[21]

Na polimerização radicalar viva o iniciador gera radicais, que se combinam com moléculas de monómero de modo a formar cadeias. Para garantir o controlo do peso molecular e uma baixa polidispersividade é necessário o iniciador ser totalmente consumido no início da reação e a velocidade de reação que origina espécies ativas ser a mesma que leva à formação de espécies dormentes, para garantir uma concentração baixa de radicais. Na LRP todas as cadeias poliméricas crescem ao mesmo tempo a uma velocidade semelhante, pois a vida útil de um radical é pequena, sendo a probabilidade de ocorrer terminação muito

baixa, obtendo-se polímeros de massas molares predefinidas com baixa polidispersividade e composição e funcionalidade controladas. [21]

A polimerização controlada pode ser realizada recorrendo a diferentes técnicas, nomeadamente por *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP), por *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer* (RAFT) e NMP (*Nitroxide Mediated Polymerization*) [20]

No caso de ATRP, figura 7, recorre-se a um metal de transição (M_t), um ligante (L) e um iniciador. A polimerização é iniciada pela ativação da cadeia halogenada ($P_n - X$) pelo elemento metálico e é controlada por um equilíbrio redox. Este equilíbrio é deslocado para o lado das espécies dormentes o que evita que ocorram reações de terminação. [21]

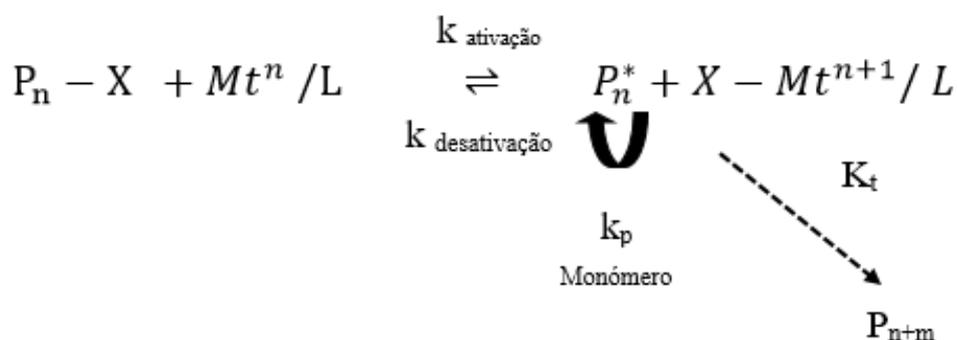
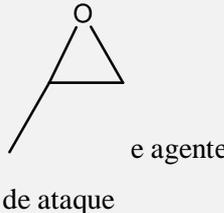
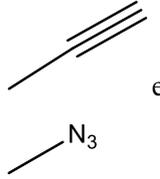
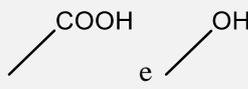
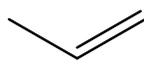
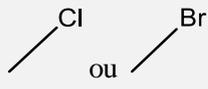
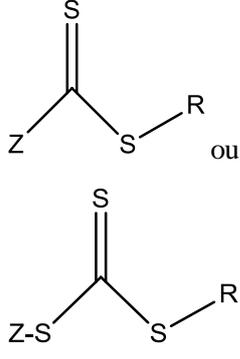


Figura 7 – Ilustração de um processo de ATRP. [21]

A técnica de RAFT envolve um agente de transferência de cadeia e um macroradical que foi originado por um iniciador que pode ser um peróxido, um composto azotado, um agente redox ou um fotoiniciador. O macroradical em propagação reage com o agente de transferência de cadeia. [21]

Na tabela 2 encontram-se resumidas algumas características das duas técnicas de *grafting* referidas anteriormente.

Tabela 2 - Características de *grafting onto* e *grafting from*. [18]

Método	Características	Mecanismo	Grupo funcional	Vantagens	Desvantagens
<i>Grafting onto</i>	O impedimento estereoquímico é maior e as cadeias de polímero são enxertadas diretamente na superfície.	Reação de abertura de anel		Fácil de operar e insensível a oxigênio e água	As reações são seletivas.
		Click chemistry			
		Reação de esterificação			
<i>Grafting from</i>	A densidade de enxerto é elevada e é formada uma camada de iniciador na superfície para ocorrer a polimerização.	FRP		Fácil de operar	PDI elevada e estrutura molecular irregular e desordenada.
		ATRP		Polimerização controlada	As reações são extremamente sensíveis ao oxigênio.
		RAFT		Gama ampla de candidatos para polimerização controlada	Síntese de agentes RAFT é problemática e os polímeros resultantes são coloridos.

2.6. Funcionalização da celulose e da sílica

No presente trabalho realiza-se a funcionalização de superfície da celulose e da sílica recorrendo a uma primeira etapa de ativação usando diisocianatos e a uma segunda etapa em que se utilizam peróxidos ou aminas.

Os isocianatos são caracterizados por possuir o grupo funcional $-N=C=O$ e a sua fórmula geral pode ser representada por $R-N=C=O$. O grupo isocianato é muito reativo e reage com compostos com átomos de hidrogénio ativos. A reatividade do grupo NCO depende da estrutura do isocianato, sendo que é aumentada por substituintes que elevam a carga positiva do carbono. Os isocianatos alifáticos são menos reativos que os isocianatos aromáticos, pois nos aromáticos a reatividade aumenta consoante a maior eletronegatividade dos substituintes do anel. Também os fatores estereoquímicos influenciam a reatividade dos isocianatos, substituintes volumosos próximos ao sítio de reação diminuem a velocidade de reação. [22]

Os isocianatos comerciais possuem no mínimo dois grupos funcionais. Os mais utilizados são TDI (*Tolylene-2,4-diisocyanate e Tolylene-2,6-diisocyanate*) e MDI (*4,4'-Methylenebis (phenyl isocyanate)*). [22]

Existe uma variedade de produtos obtidos pela reação de isocianatos com diferentes compostos como álcoois, aminas, água, uretanos e ureias. Na figura 8 ilustram-se algumas reações utilizando isocianatos.

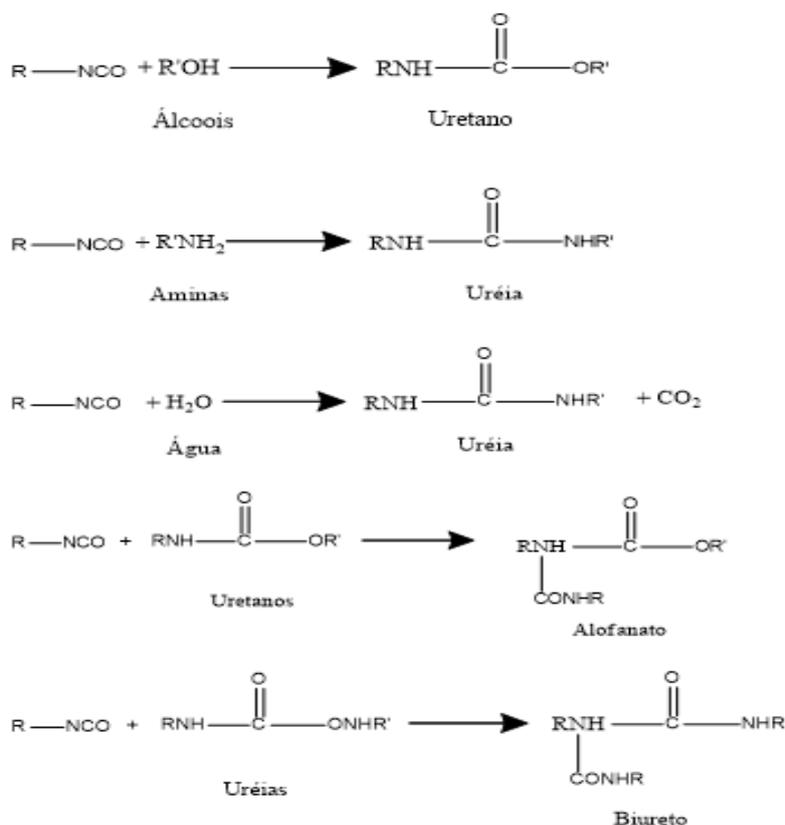


Figura 8 – Reações com isocianatos. [22]

No caso de um diisocianato existem dois grupos funcionais $-N=C=O$. Estes grupos apresentam uma reatividade elevada relativamente a grupos, como os grupos hidroxilo presentes na estrutura da celulose, levando à formação de uma ligação uretana. ^[23]

Relativamente aos peróxidos, estes são geralmente representados pela fórmula $R-O-O-R'$. A ligação oxigénio-oxigénio pode ser quebrada originando radicais livres que funcionarão, por exemplo, como iniciadores de uma polimerização de adição. ^[23]

As aminas têm por base a molécula do amoníaco (NH_3) e consoante o número de hidrogénios substituídos por outros grupos, alquilo ou arilo, as aminas designam-se como primárias, secundárias ou terciárias, sendo a sua fórmula geral RNH_2 , R_2NH ou R_3N , respetivamente. As aminas são compostos polares e podem formar pontes de hidrogénio, exceto as aminas terciárias. São classificadas segundo duas classes diferentes: alifáticas e aromáticas. As alifáticas são as aminas em que os hidrogénios são substituídos por grupos alquilo e as aromáticas são caracterizadas pela presença de um grupo arilo que se encontra conectado ao átomo de azoto. ^[23]

Na primeira etapa do processo de funcionalização um dos grupos $-N=C=O$ do diisocianato combina-se com o grupo hidroxilo da superfície do material (celulose ou sílica) e o outro grupo funcional fica livre para reagir posteriormente com o peróxido ou com a amina, tal como representado na figura 9 para o caso da celulose. Segue-se assim a segunda fase em que ocorre a reação do grupo $-N=C=O$ livre com o hidroperóxido e origina uma ligação do tipo acylperoxídica. Esta etapa permite iniciar o processo de polimerização quando é adicionado o monómero ao material já modificado. Quando se faz reagir uma amina com o material já ativado, em vez de um peróxido, esta vai ligar-se também ao grupo $-N=C=O$ livre e dar origem a uma ureia. Nas figuras 10 e 11 ilustra-se a segunda etapa referida para a funcionalização da celulose usando peróxido e usando uma amina, respetivamente.

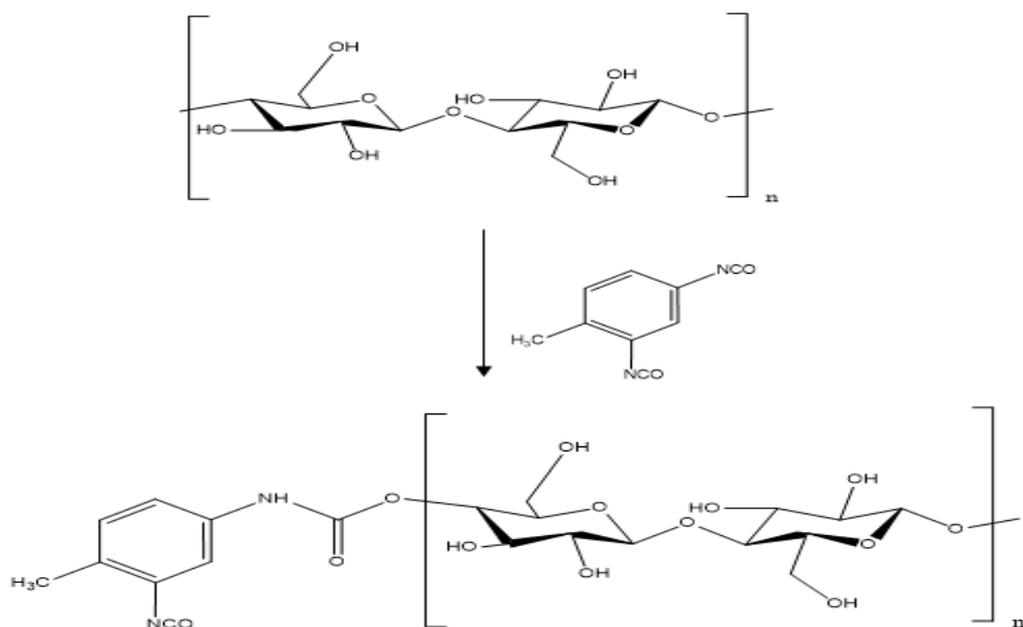


Figura 9 – Ativação da celulose usando diisocianato.

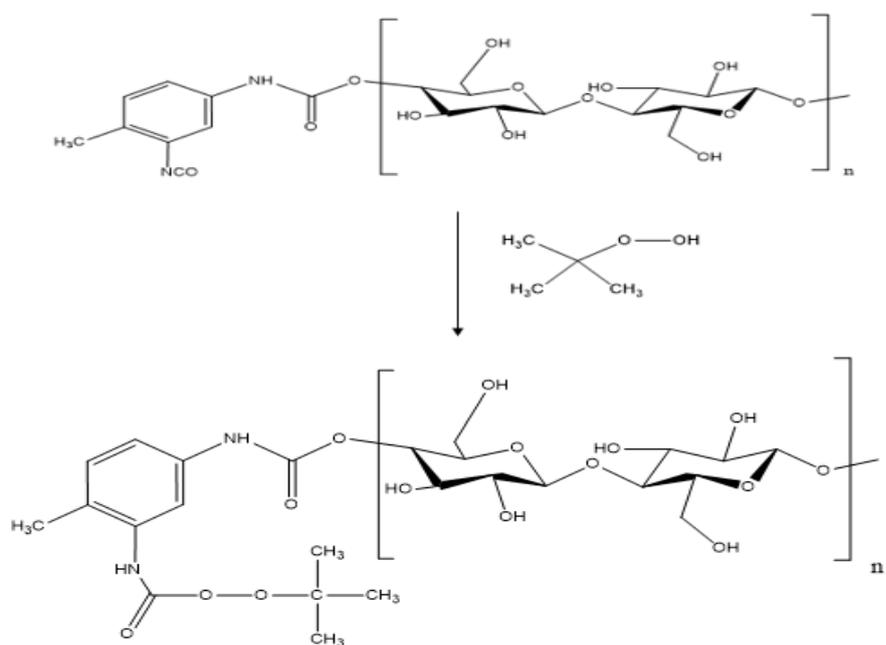


Figura 10 – Reação da celulose ativada com o peróxido.

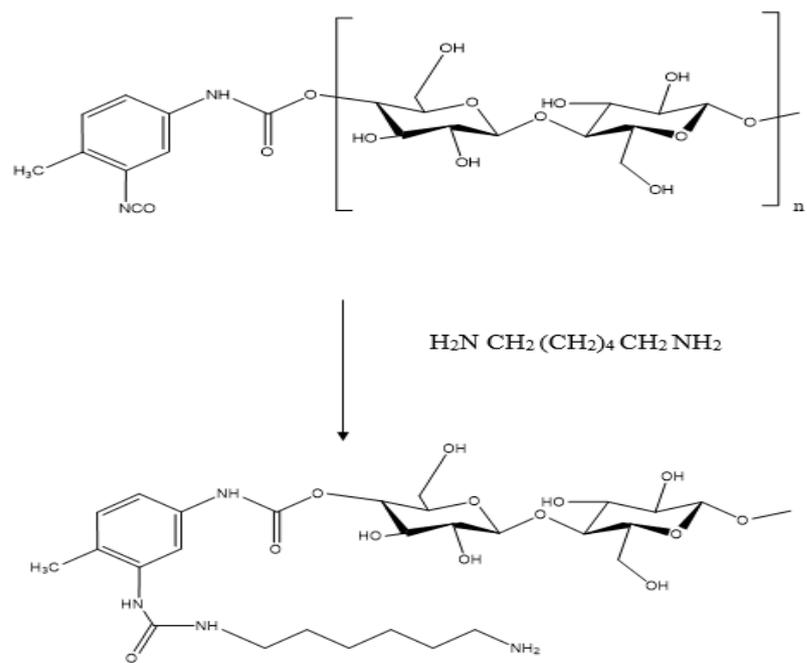


Figura 11 – Reação da celulose ativada com a amina.

3. ESTADO DE ARTE

Ao longo dos últimos anos vários estudos têm surgido tendo por base a modificação química da superfície de materiais como a celulose e a sílica, sendo o objetivo a sua posterior aplicação em diferentes áreas. Na tabela 3, são apresentados alguns exemplos de estudos deste género realizados nos últimos anos.

Tabela 3 – Estudos realizados sobre modificação química de superfície em materiais como a sílica e a celulose.

Autor e data	Título	Objetivo	Técnicas de modificação de superfície usadas	Conclusões
Tonoli et al. (2009) [24]	<i>“Cellulose modified fibres in cement based composites”</i>	Avaliar o efeito da modificação da superfície das fibras de celulose a fim de melhorar a sua durabilidade em compósitos de fibra e cimento.	Acoplamento de agentes de silano	Modificar a superfície das fibras é uma aproximação válida para controlar a aderência entre fibras de celulose e a matriz de cimento. A degradação dos compósitos não é influenciada pelo tratamento inicialmente aplicado à pasta de celulose. Fibras modificadas têm menores danos na tenacidade.
Siqueira G. et al. (2009) [25]	<i>“New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate”</i>	Demonstrar a eficiência da modificação química.	<i>Chemical grafting</i> usando isocianatos com troca de solventes	A eficiência da modificação química depende da natureza das nanopartículas. A estrutura cristalina das nanopartículas foi mantida intacta após a enxertia química.
Ning Lin and Alain Dufresne (2014) [26]	<i>“Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees”</i>	Investigar a estratégia de introdução de grupos sulfato sobre a superfície dos nanocristais de celulose (CNs) e o efeito do grau de sulfatação na morfologia, dimensões, propriedades químicas e físicas das diferentes amostras de CNs.	Esterificação e acoplamento	O efeito de grupos sulfato sobre as propriedades cristalinas e a estabilidade térmica foi discutido e validado.

Autor e data	Título	Objetivo	Técnicas de modificação de superfície usadas	Conclusões
Li Wei et al. (2012) [27]	<i>“Silica nanoparticles functionalized via click chemistry and ATRP for enrichment of Pb(II) ion”</i>	Investigar a eficiência de enriquecimento de sílica com PEGMA (<i>Poly(ethylene glycol) Methacrylate</i>) numa solução aquosa de Pb (II).	<i>Click chemistry</i> e (ATRP)	Os resultados demonstraram que nanopartículas de sílica funcionalizadas com PEGMA podem enriquecer em Pb (II) mais rapidamente do que as nanopartículas cristalinas de sílica.
Xin-Hu Lv et al. (2013) [4]	<i>“Preparation and characterization of optically functional hollow sphere hybrid materials by surface-initiated RATRP and ‘click’ chemistry”</i>	Estudar o comportamento de copolímeros aleatórios enxertados na superfície de esferas ocas de sílica.	<i>Reverse atom transfer radical polymerization</i> (RATRP) e <i>click chemistry</i>	Este trabalho apresentou uma nova rota para sintetizar materiais híbridos funcionais com interessantes propriedades óticas. Um novo material híbrido foi fabricado por enxerto de estireno e 4-vinilbenzilo em esferas ocas de SiO ₂ .
Borozenko O. et al. (2014) [28]	<i>“Polystyrene-block-poly(acrylic acid) brushes grafted from silica surfaces: pH- and salt-dependent switching studies”</i>	Preparação e caracterização do comportamento de substratos de sílica sujeitos a copolimerização de enxerto usando poliestireno-bloco-poli(ácido acrílico) (PS-b-PAA).	<i>Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization</i> (SI-ATRP)	As cadeias de poli(ácido acrílico) (PAA) podem ser ligadas de forma reversível. Os copolímeros enxertados mantêm-se estáveis sob condições alcalinas extremas de pH e com adição de sal. O bloco de poliestireno hidrofóbico do copolímero protege a ligação substrato-iniciador contra a hidrólise.
Yang Y. et al. (2008) [29]	<i>“Preparation of polymer-coated mesoporous silica nanoparticles used for cellular imaging by a ‘graft-from’ method”</i>	Produzir nanomateriais compósitos de MSNs (mesoporous silica nanoparticles) revestidos com PNIPAM (poly(N-isopropylacrylamide).	<i>Grafting from – Atom Transfer Radical Polymerization</i> (ATRP)	Demonstrou-se que materiais compósitos de nanopartículas de sílica mesoporosa e PNIPAM podem ser aplicados em sistemas biológicos para imagiologia celular ou como biossensores.

Os exemplos de estudos realizados recentemente e apresentados na tabela 3, mostram que cada vez mais se procura a modificação de materiais menos prejudiciais ambientalmente.

Verifica-se uma tendência para o uso de métodos de *grafting*, como a polimerização controlada (ATRP e RAFT) e a técnica de *click chemistry*, tanto para a modificação de superfície da sílica como da celulose.

Numerosos estudos sobre NIPAM (N-isopropilacrilamida), um dos polímeros usados neste trabalho, têm sido também relatados e este material tem sido amplamente utilizado em diferentes áreas de alta tecnologia, particularmente em áreas biomédicas. ^[29, 30]

A polimerização com este monómero origina o PNIPAM (poli (N-isopropilacrilamida)), sendo este um dos polímeros termo sensíveis mais estudados devido à sua característica mais interessante de sofrer alterações de volume à temperatura de aproximadamente 32 °C, temperatura próxima da temperatura fisiológica. ^[29, 30] No entanto, a LCST (*Lower Critical Solution Temperature*) do PNIPAM não é um valor único, mas o resultado da interação de vários aspetos como a concentração do polímero, o peso molecular, a natureza dos grupos terminais e a distribuição ao longo da cadeia. ^[31]

Perante uma variação de temperatura o PNIPAM, em solução aquosa, pode sofrer alterações no seu volume (*swelling* ou *shrinkage*), o que o torna uma opção muito promissora para aplicações como a libertação controlada de fármacos, a preparação de hidrogéis sensíveis à temperatura, engenharia de tecidos, entre outras. O comportamento termo reversível do PNIPAM depende da arquitetura das macromoléculas (copolímeros aleatórios ou em bloco) e também da natureza dos grupos terminais. ^[31]

Embora o PNIPAM seja há muito um foco de várias pesquisas, uma grande quantidade de resultados interessantes continua a aparecer a cada ano. ^[31]

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

Todos os reagentes usados na fase experimental encontram-se listados na tabela 4, assim como a sua fórmula química.

Tabela 4 – Reagentes utilizados nos procedimentos laboratoriais do estudo.

Nome	CAS	Fornecedor	Pureza (%)	Fórmula química
Celulose	-	Celtejo	-	-
Hidroxipropilmetil celulose (HPMC) (<i>Hydroxypropyl methyl cellulose</i>)	9004-65-3	Alfa Aesar	-	-
Sílica (10µm)	7631-86-9	EVONIK industries	-	SiO ₂
2,4-diisocianato tolueno (TDI) (<i>Tolylene-2,4-diisocyanate</i>)	584-84-9	Sigma-Aldrich	95	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂
Solução de hidroperóxido de tetra butilo (TBHP) (<i>Tert-Butyl hydroperoxide</i>) em 70% de água	75-91-2	Sigma-Aldrich	-	(CH ₃) ₃ COOH
Hexano	110-54-3	Analar Normapur	98,5	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃
Éter de petróleo (40-60%)	101316-46-5	Fisher Chemical	-	-
Clorofórmio	67-66-3	Fisher Chemical	99,8	CHCl ₃
Clorofórmio D	865-49-6	Sigma-Aldrich	99,8	CDCl ₃
Acetato de etilo	141-78-6	Fisher Chemical	99,5	CH ₃ COOC ₂ H ₅
Amina 33 LV	280-57-9	Sigma-Aldrich	-	C ₆ H ₁₂ N ₂
Dibutil dilaurato (DBTL) (<i>Dibutyltin dilaurate</i>)	77-58-7	Fluka Analytical	95	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ Sn[OCO(CH ₂) ₁₀ CH ₃] ₂

Nome	CAS	Fornecedor	Pureza (%)	Fórmula química
1,6-Diaminohexano (HMDA) (<i>Hexamethylenediamine</i>)	124-09-4	Sigma-Aldrich	98	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$
1,4-trans_ciclohexano diamina	2615-25-0	Sigma-Aldrich	98	$\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_2)_2$
N-isopropilacrilamida (NIPAM) (<i>N-Isopropylacrylamide</i>)	2210-25-5	TCI	98	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONHCH}(\text{C}\text{H}_3)_2$
Acrilato de metilo	96-33-3	Acros Organics	99	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$

Os compostos químicos apresentados na tabela 4 são utilizados tal como recebidos. Exceção para o TBHP que é sujeito a um processo de extração líquido-líquido e para os monómeros NIPAM e acrilato de metilo que antes de serem utilizados são passados através de uma coluna de alumina-areia para remover o inibidor de radicais.

4.2. Procedimento experimental

Os procedimentos utilizados nas atividades experimentais realizadas em laboratório são descritos no presente capítulo de forma a explicar o modo como se procedeu à obtenção de dados e posteriores resultados sobre o tema em estudo.

O estudo laboratorial divide-se em três etapas principais: ativação da superfície do material, reação do material ativado com um peróxido ou uma amina e polimerização do material. Os materiais, celulose e sílica, são sujeitos às mesmas etapas de estudo com procedimentos laboratoriais bastante semelhantes.

4.2.1. Ativação de superfície

O processo de ativação de superfície consiste em adicionar TDI ao material que se pretende modificar para que um dos grupo $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ se ligue à superfície.

A celulose usada consistia em pasta de papel branqueada, sob a forma de uma folha. Deste modo foi utilizado um moinho para separar ao máximo as fibras e assim aumentar a área de superfície do material, como se pode ver na figura 12.

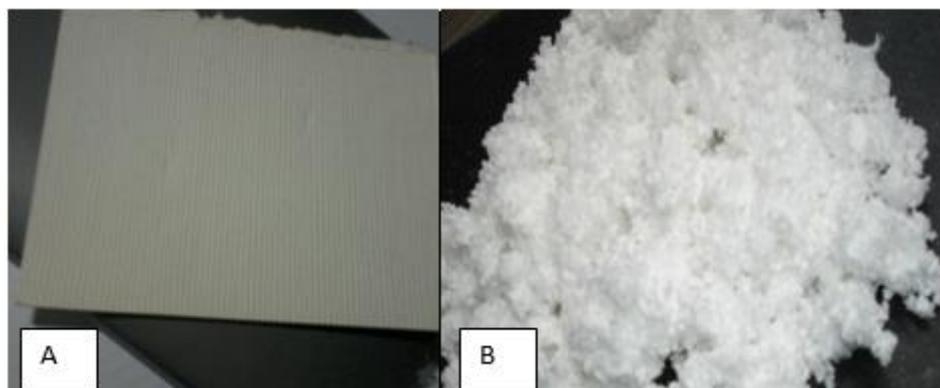


Figura 12 – Celulose em folha de pasta de papel branqueada (A). Celulose após a desintegração no moinho (B).

Cerca de 5g de celulose foram colocadas num balão de fundo redondo de 250mL, à qual se adicionaram 50g de TDI. O solvente usado foi éter de petróleo, 150 mL, e o catalisador a amina 33 LV, cerca de 2 gotas. O balão foi colocado num banho de óleo a 60° C com refluxo, usando um condensador, durante 24 horas.

Após as 24 horas o balão foi retirado do banho e procedeu-se à lavagem da celulose. Este processo foi realizado com éter de petróleo, recorrendo ao método de filtração a vácuo. Durante a lavagem houve o cuidado de embeber a celulose em éter de petróleo para lavar, o melhor possível, toda a quantidade de celulose, repetindo o processo várias vezes.

As quantidades e as condições da reação para a ativação do composto hidroxipropilmetil celulose foram exatamente as mesmas usadas para a celulose em folha de pasta. Apenas o processo de lavagem difere, pois o material não permite a lavagem por filtração a vácuo por se tratar de partículas sólidas de pequenas dimensões. O método usado foi a centrifugação a uma velocidade de 40 rpm durante 4 minutos. Depois da primeira fase de centrifugação a fase sólida é lavada com éter de petróleo e volta a ser centrifugada nas mesmas condições de velocidade e tempo da primeira centrifugação. Este processo é repetido mais duas vezes. O material sólido é colocado num exsiccador ao qual se liga uma bomba de vácuo para retirar o solvente restante.

No caso da sílica o procedimento foi semelhante, no entanto as quantidades dos reagentes foram diferentes. No balão de 250mL foram colocadas 2g de sílica, 10 mL de TDI, 100 mL de éter de petróleo e duas gotas de DBTL como catalisador. A reação decorreu também a 60° C com refluxo durante 24 horas. A montagem do balão no banho e do condensador pode ser observada na figura 13. A separação da sílica dos outros compostos e a posterior lavagem do

material sólido (sílica) foi conseguida por centrifugação tal como realizado para a hidroxipropilmetil celulose.



Figura 13 – Montagem utilizada na fase de ativação da celulose e da sílica.

4.2.2. Extração líquido-líquido do hidroperóxido de tetra butilo

O TBHP encontra-se em solução com 70% de água, pelo que é necessário separar a água do peróxido para o utilizar posteriormente na reação com a celulose e a sílica ativadas. A operação de extração líquido-líquido tem por objetivo a separação de diferentes componentes de uma mistura líquida baseada na diferença de solubilidade de dois líquidos imiscíveis.

O TBHP e a água são dois líquidos miscíveis pelo que é adicionado hexano para o extrair, pois o TBHP é mais solúvel em hexano do que em água.

O procedimento experimental foi realizado recorrendo a uma ampola de decantação. Na ampola foram colocados 20mL de TBHP/água e hexano. Seguiu-se uma sequência de passos que consistiram em abanar e tirar a pressão da ampola três vezes. A água é a fase mais densa pelo que foi retirada primeiro como extrato e só depois se retirou da ampola o refinado, TBHP e hexano, pois estes compostos têm menor valor de densidade (0,65 g/mL para o hexano e 0,94 g/mL para o TBHP).

Após esta etapa adicionou-se sulfato de magnésio à fase de hexano obtida para remover possíveis vestígios de água ainda presentes. Filtrou-se o líquido para retirar o sulfato de magnésio adicionado e levou-se a mistura de TBHP e hexano ao evaporador para que o hexano fosse evaporado e finalmente obter TBHP.

4.2.3. Formação de iniciadores na superfície

Nesta etapa do estudo laboratorial usaram-se os materiais cuja superfície sofreu ativação anteriormente e a estes foi adicionado peróxido (TBHP) ou aminas (1,6-diaminohexano (HMDA) e 1,4-trans_ciclohexano diamina).

As quantidades de reagentes usadas foram as mesmas para a celulose, para a hidroxipropilmetil celulose e para a sílica. Num balão de fundo redondo de 250 mL foram colocadas 2,0g de material ativado, 100 mL de éter de petróleo, 2,0 g de TBHP e 2 a 3 gotas de catalisador (amina 33 LV para a celulose e DBTL para a sílica). A reação decorreu à temperatura ambiente (25°C) para não correr o risco de degradação do peróxido, durante 24 horas.

Devido a alguns resultados não serem os esperados foi necessário implementar algumas alterações no sentido de tentar melhorar os resultados. No caso da sílica o tempo de reação foi aumentado até 72 horas, pois com tempos menores de reação não se verificava a ocorrência de reação. Na reação com celulose ativada alterou-se também o catalisador, substituindo a amina 33 LV por DBTL, pois ambos possuem uma forte influência sobre reações com isocianato.

Quando ao material ativado se adicionam aminas o procedimento experimental mantém-se, bem como as quantidades de reagentes. Num balão de 250 mL foi adicionado o material ativado (2,0g), 100 mL de solvente, neste caso acetato de etilo no qual as aminas são solúveis, 2,0g de amina e 2 a 3 gotas de DBTL. Usaram-se duas aminas diferentes para o processo, a 1,6-diaminohexano (HMDA) e a 1,4-trans_ciclohexano diamina, sendo a segunda uma amina cíclica. A reação ocorreu também à temperatura ambiente (25 °C) durante 72 horas no caso da sílica. Para a reação com a celulose ou hidroxipropilmetil celulose aumentou-se a temperatura para 40° C, pois nestes casos os resultados obtidos anteriormente eram menos esclarecedores.

Na tabela 5, resumem-se as condições das reações em que foram realizadas as experiências nesta etapa do trabalho e para as quais os resultados foram mais positivos, após as alterações referidas anteriormente.

Tabela 5 – Reagentes e condições operatórias das reações realizadas.

Material ativado	Hidroperóxido/ Amina	Solvente	Catalisador	T (° C)	Tempo (horas)
Celulose	TBHP	Éter de petróleo	DBTL	25	24
	HMDA	Acetato de etilo		40	
Hidroxiopropilmetil celulose	TBHP	Éter de petróleo	DBTL	25	24
	HMDA	Acetato de etilo		40	
Sílica	TBHP	Éter de petróleo	DBTL	25	72
	HMDA	Acetato de etilo			
	1,4-trans_ciclohexano diamina				

No final das reações procedeu-se à lavagem da sílica e da celulose tal como realizado no procedimento experimental da etapa de ativação. No caso da celulose a lavagem foi realizada recorrendo ao método de filtração a vácuo e no caso da hidroxipropilmetil celulose e da sílica por centrifugação tendo sido o material sólido posteriormente colocado num exsiccador. O líquido de lavagem dos três diferentes materiais foi o mesmo do solvente usado na reação.

4.2.4. Polimerização de superfície

O processo de polimerização realizou-se usando como monómeros o acrilato de metilo ou o NIPAM.

A polimerização na superfície da celulose já tratada com peróxido foi realizada usando 200 mg dessa mesma celulose, 20 mL de clorofórmio e 1 g de acrilato de metilo. O monómero foi previamente passado numa coluna de areia/alumina para remover o inibidor (éter

monometílico de hidroquinona). A polimerização realizou-se a 40° C durante 24h. No final das polimerizações a celulose foi lavada com clorofórmio por filtração a vácuo.

Em relação à sílica realizou-se uma polimerização em que se usou o NIPAM como monómero. Utilizou-se 1g de sílica modificada, 0,5g de NIPAM, 15 mL de água e 15 mL de etanol como solventes. A reação decorreu a 70°C durante 24 horas. A sílica foi lavada com etanol e separada da fase líquida por centrifugação e colocada num exsiccador como feito nos procedimentos anteriores.

Efetuuou-se ainda outra polimerização com acrilato de metilo. Num balão juntaram-se 200 mg de sílica e 15 mL de clorofórmio. Borbulhou-se em azoto durante 15 minutos e adicionou-se o monómero (2,0g) previamente passado numa coluna de areia/alumina. A polimerização foi realizada a 50° C com refluxo durante 24horas. A sílica foi lavada com clorofórmio conforme os procedimentos anteriores para a lavagem de sílica.

4.3. Técnicas de caracterização

As amostras preparadas em laboratório foram analisadas por diferentes técnicas, com a finalidade de perceber a evolução das reações e se foram alcançados os objetivos pretendidos. Todas as amostras de celulose e sílica foram estudadas por FTIR e utilizaram-se também técnicas como a medição do ângulo de contacto, TGA e medição da massa para caracterizar as amostras. Utilizou-se ainda a técnica de espectroscopia RMN para caracterizar o peróxido usado nas reações e algumas das fases líquidas das reações realizadas.

4.3.1. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*

A técnica de FTIR, baseada na espectroscopia de infravermelhos (IR), consiste em incidir radiação infravermelha numa amostra, sendo que uma parte da radiação passa através da amostra e a restante é absorvida. Deste método resulta um espectro de infravermelho em que se representam os picos de absorção que correspondem às frequências vibracionais entre os átomos que compõem o material. A absorção da radiação infravermelha deve-se a variações no momento dipolar das moléculas, consequência do movimento rotacional ou vibracional. Quando ocorre a vibração de uma molécula diatómica em que há uma variação do momento dipolar, surge um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. As frequências individuais são descodificadas para análise através de transformada de Fourier, realizada computacionalmente. Para cada material diferente a combinação de átomos é diferente, pelo que não há dois compostos a originar exatamente o mesmo espectro. Assim, o FTIR é útil para vários tipos de análise, como a identificação de materiais desconhecidos,

determinação da qualidade ou consistência de uma amostra e determinação da quantidade de componentes numa mistura. [32]

A técnica de FTIR apresenta várias vantagens em ser utilizada: é uma técnica não destrutiva, obtêm-se determinações diretas sem pré-tratamento da amostra, não requer calibração, é rápida pois todas as frequências são medidas simultaneamente em alguns segundos e é simples de executar. A maior limitação da técnica de FTIR é a sua sensibilidade, pois componentes presentes em concentrações muito baixas não são detetados. [33]

As amostras de celulose e sílica resultantes dos procedimentos descritos no capítulo 4.2. foram analisadas em FTIR em modo ATR (*Attenuated Total Reflectance*).

A técnica ATR permite examinar a amostra diretamente, sem nenhuma preparação adicional. O feixe de radiação infravermelha incide no cristal, atinge a superfície da amostra e ocorre a reflexão total que se propaga ao longo da superfície do cristal até à extremidade oposta. O feixe penetra na amostra, com uma profundidade de 0,5 a 5 μm , e sofre atenuação, designada por onda evanescente. As regiões em que a onda sofre alterações, ou seja, a amostra absorve energia, são alteradas e essa alteração é detetada. [34]

O equipamento usado para caracterizar as amostras de celulose e sílica foi o Infrared Spectrum, Jasco, no número de onda de 500 – 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 scans, identificando assim as principais ligações químicas presentes nas amostras.

4.3.2. Ângulo de contacto

O ângulo de contacto é o ângulo formado entre uma gota de um líquido ao entrar em contacto com uma superfície plana sólida, como ilustrado na figura 14. Quando a gota de líquido é colocada sobre a superfície sólida forma-se uma interface tripla entre o sólido, o líquido e o vapor, cuja posição de equilíbrio depende das forças associadas às tensões interfaciais. [35]

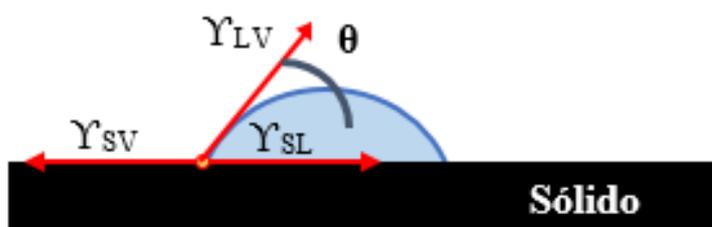


Figura 14 – Ângulo de contacto de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida. [36]

As tensões interfaciais relacionam-se com o ângulo de contacto através da equação de *Young*, que descreve o equilíbrio das três forças:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde γ_{SV} representa a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o vapor, γ_{SL} a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o líquido e γ_{LV} a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor.

O valor do ângulo de contato define o grau de molhabilidade de uma superfície. Se o valor for inferior a 90° significa que a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o vapor é superior à tensão superficial entre o sólido e o líquido, isto é, a superfície diz-se hidrofílica pois o líquido molha parcialmente a superfície. Quando o valor do ângulo for superior a 90° o líquido não molha a superfície, esta é hidrofóbica. No caso extremo de o valor ser inferior a 10° a superfície é totalmente hidrofílica, o líquido molha completamente a superfície. O inverso acontece quando o valor do ângulo é superior a 150° , pois a superfície apresenta um elevado grau de hidrofobicidade. [36]

O material a analisar encontrava-se no estado sólido, na forma de um pó disperso, pelo que foi sujeito a um processo de agregação para que fosse possível a medição dos ângulos de contacto. Usou-se um molde para formar pastilhas, figura 15, do material a estudar. Para todas as pastilhas utilizaram-se 100 mg de material que foi colocado dentro de um molde e sujeito a uma pressão de 4000 psi durante 2 minutos.

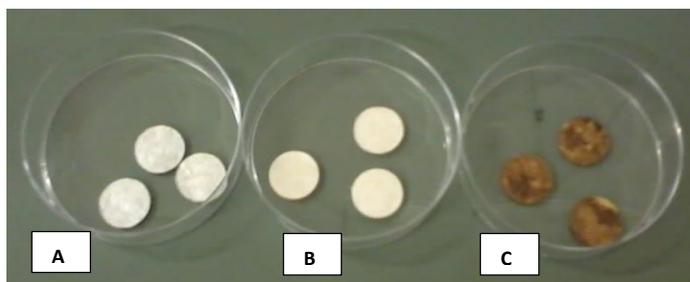


Figura 15 – Pastilhas para análise de superfície por ângulo de contacto. Pastilhas de celulose não modificada (A). Pastilhas de celulose sujeita ao processo de ativação (B) Pastilhas de celulose que reagiu com peróxido (C).

A análise da superfície da celulose e da sílica foi realizada usando uma gota de água destilada e fazendo medições em três pontos da superfície de cada uma das pastilhas. Realizaram-se medições em três pastilhas obtidas a partir do mesmo material para aumentar a fiabilidade dos resultados, dado a heterogeneidade da celulose.

4.3.3. *Thermogravimetric Analysis (TGA)*

A termogravimetria é uma técnica em que a massa de uma amostra é medida em função da temperatura e do tempo a que se sujeita a dita amostra. A amostra é sujeita a um aumento de temperatura a uma taxa de aquecimento constante (medição dinâmica) ou mantida a uma temperatura constante (medição isotérmica). Podem ainda utilizar-se programações de temperatura não lineares. O programa de temperaturas selecionado depende de qual a informação que se pretende obter acerca da amostra. Outro parâmetro importante é a atmosfera utilizada na técnica de TGA, sendo que esta pode ser reativa, oxidante ou inerte e pode sofrer alterações durante uma medição.

A informação dada por esta técnica é geralmente apresentada por uma curva em que a percentagem mássica é representada em função da temperatura ou do tempo. Pode ser também apresentada a primeira derivada da curva de TGA em função da temperatura ou do tempo, designada por termogravimetria diferencial ou curva DTG (*Derivative Thermogravimetry*).

A variação da massa da amostra ocorre quando esta perde material e origina diferentes fases na curva de TGA ou picos na curva DTG. A perda ou o ganho de massa por parte da amostra pode ser devida a efeitos como: evaporação de constituintes voláteis, secagem, adsorção de gases, absorção de água, perda de humidade, oxidação de metais, decomposição térmica numa atmosfera inerte, reações químicas diferenciadas, etc. [37]

4.3.4. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR Spectroscopy)*

A espectroscopia de RMN, ressonância magnética nuclear, é uma técnica que examina as propriedades magnéticas dos núcleos atômicos, sendo que qualquer núcleo com número de massa ou número atômico ímpar, ou seja, com *spin*, pode ser estudado por esta técnica. Exemplos de núcleos com *spin*, momento angular, são ${}^1_1\text{H}$, ${}^{13}_6\text{C}$ e ${}^{14}_7\text{N}$. Quando uma amostra é colocada no campo magnético de um espectrómetro incide sobre esta um campo de radiofrequência o que leva à excitação dos núcleos e a uma consequente absorção de energia. [38]

O espectro obtido é um gráfico de voltagem induzida em função do varrimento do campo magnético. O espectro fornece informações sobre o ambiente do próton pelo deslocamento químico de um multipeto, sobre o número de prótons em causa pela área do pico e quantos prótons existem na vizinhança pela multiplicidade. A observação do espectro é realizada tendo em atenção algumas considerações, nomeadamente que a intensidade do campo magnético necessária para a absorção de energia por um próton depende da estrutura molecular, ou seja, dos átomos vizinhos, que o número de núcleos em oscilação têm influência direta na área de cada pico e que para um próton com n prótons equivalentes em carbonos adjacentes a absorção

é traduzida por $n+1$ picos. ^[39] Os espectros obtidos pela técnica de RMN são distintos para diferentes moléculas, pelo que é uma técnica muito utilizada para confirmar a identidade de substâncias.

O procedimento para análise por RMN pode ser usado para substâncias líquidas, sejam puras ou em solução, e também para substâncias sólidas. Como o objetivo é identificar os prótons presentes usam-se solventes que interfiram o menos possível com a amostra, que tenham apenas uma pequena percentagem de prótons, como os solventes deuterados: clorofórmio deuterado - CDCl_3 ou óxido de deutério - D_2O . ^[39]

Na análise das amostras deste trabalho a técnica usada foi a de RMN para ^1H e o solvente usado foi CDCl_3 .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao longo deste capítulo apresentam-se os resultados obtidos nos processos laboratoriais executados e a respetiva discussão destes nas várias etapas do estudo e para os diferentes materiais sujeitos a modificação química de superfície.

5.1. Modificação química da superfície da celulose

A celulose usada foi analisada pela técnica de FTIR antes de qualquer modificação na sua superfície, sendo que o espectro obtido se encontra na figura 16.

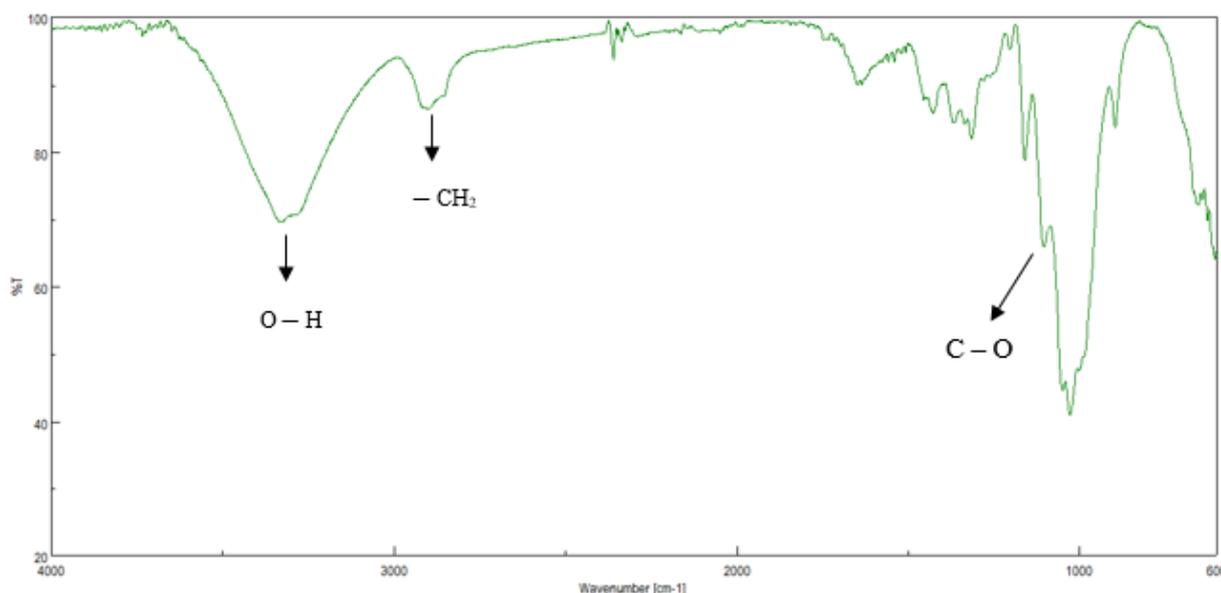


Figura 16 – Espectro de FTIR-ATR da celulose não modificada.

No capítulo 2.2. são apresentadas características da celulose e na figura 3 do referido capítulo é possível observar uma representação da estrutura química do polímero natural.

Através da estrutura química ilustrada verifica-se que existem diferentes ligações, designadamente ligações C – O, ligações O – H e ligações -CH₂. Todas as ligações têm associadas bandas características presentes no espectro de FTIR representado na figura 16. Os números de onda correspondentes às bandas características da celulose são listados na tabela 6, sendo que os valores obtidos são bastante próximos dos valores enumerados na literatura de referência. [25]

Tabela 6 - Bandas características da celulose observadas por FTIR-ATR.

Número de onda (cm ⁻¹)	Ligações
3330	(O-H)
2911	(-CH ₂)
1110	(C – O)

5.1.1. Ativação da superfície da celulose com TDI

O reagente TDI tem na sua estrutura dois grupos funcionais $-N=C=O$, pelo que um deles se combina com o grupo hidroxilo presente na estrutura da celulose e o outro se mantém livre, tal como é descrito no capítulo 2.6. e ilustrado na figura 17.

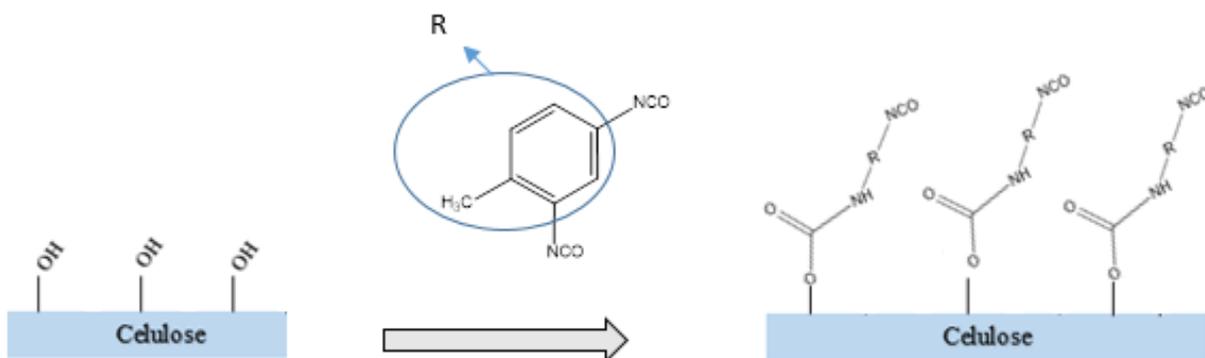


Figura 17 – Esquema ilustrativo do que ocorre na superfície da celulose.

O procedimento laboratorial usado para a etapa de ativação da celulose pela reação com TDI é descrito no capítulo 4.2.1 e o espectro de IR resultante da análise da celulose após a reação apresenta-se na figura 18.

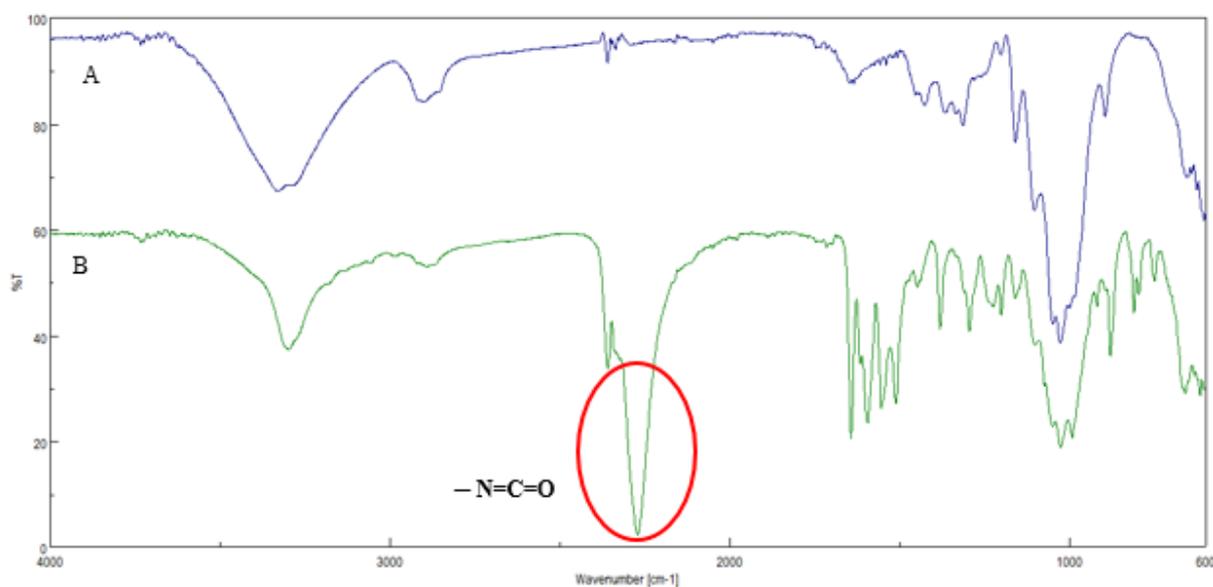


Figura 18 – Espectro de FTIR-ATR da celulose não modificada (A) e da celulose ativada com TDI (B).

Após a fase de ativação, pela adição de TDI, o espectro da celulose apresenta novas bandas, sendo que a diferença mais saliente que se observa é o pico aos 2270 cm^{-1} associado à presença

do grupo funcional NCO livre. [11] A presença deste pico comprova de forma fiável o sucesso da etapa de ativação da superfície da celulose.

Existe ainda um aumento de intensidade das bandas dos grupos $-CH_2$ correspondente às vibrações *stretching* assimétrica (2895 cm^{-1}) e simétrica (2911 cm^{-1}) visível no espectro da celulose que reagiu com TDI que não era tão visível no espectro da celulose não modificada. [25]

5.1.2. Caracterização do hidroperóxido de tetra butilo

O hidroperóxido de tetra butilo (TBHP) usado na reação seguinte à de ativação da superfície da celulose é sujeito a uma operação de extração líquido-líquido tal como descrito no capítulo 4.2.2. Na figura 19 encontra-se o espectro de RMN obtido da análise do TBHP após a extração e que é usado na reação com a celulose ativada. A análise de RMN foi executada consoante é explicado no capítulo 4.3.4. e realiza-se para ter a certeza de que a operação de extrair da fase aquosa o TBHP ocorre de forma correta.

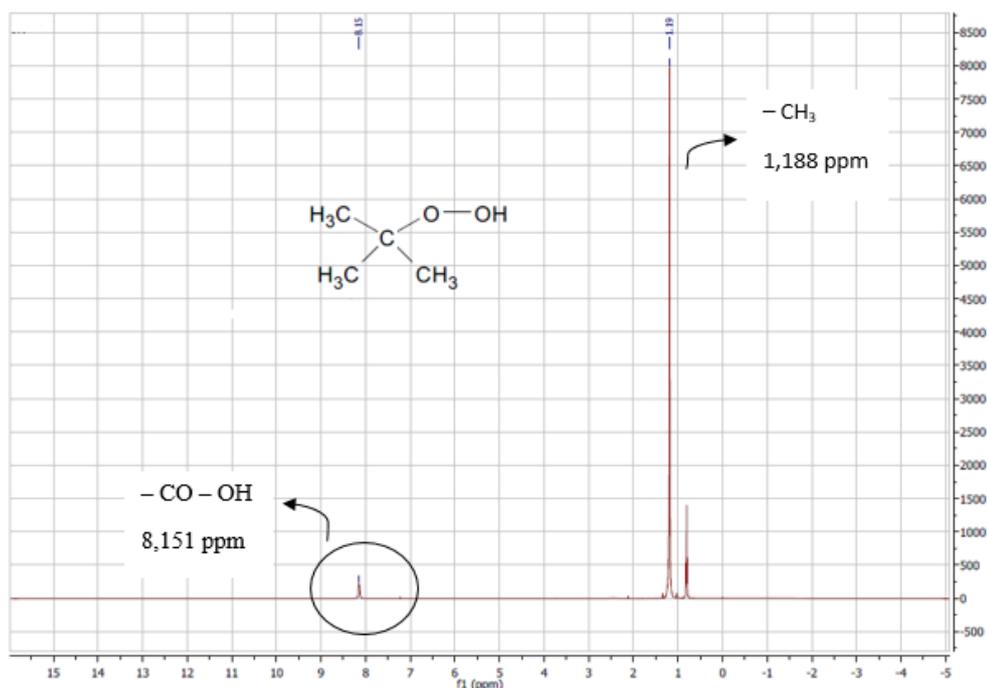


Figura 19 – Espectro de RMN 1H em $CDCl_3$ para o TBHP obtido da extração líquido-líquido.

Na figura 19 é possível observar os dois picos fundamentais do TBHP, sendo eles um sinal aos 1,18 ppm referente aos prótons dos grupos metilo e o outro sinal aos 8,15 ppm que corresponde aos prótons do grupo $(-CO-OH)$. [40]

Analisou-se ainda o TBHP por FTIR-ATR, sendo que o espectro resultante é apresentado na figura 20.

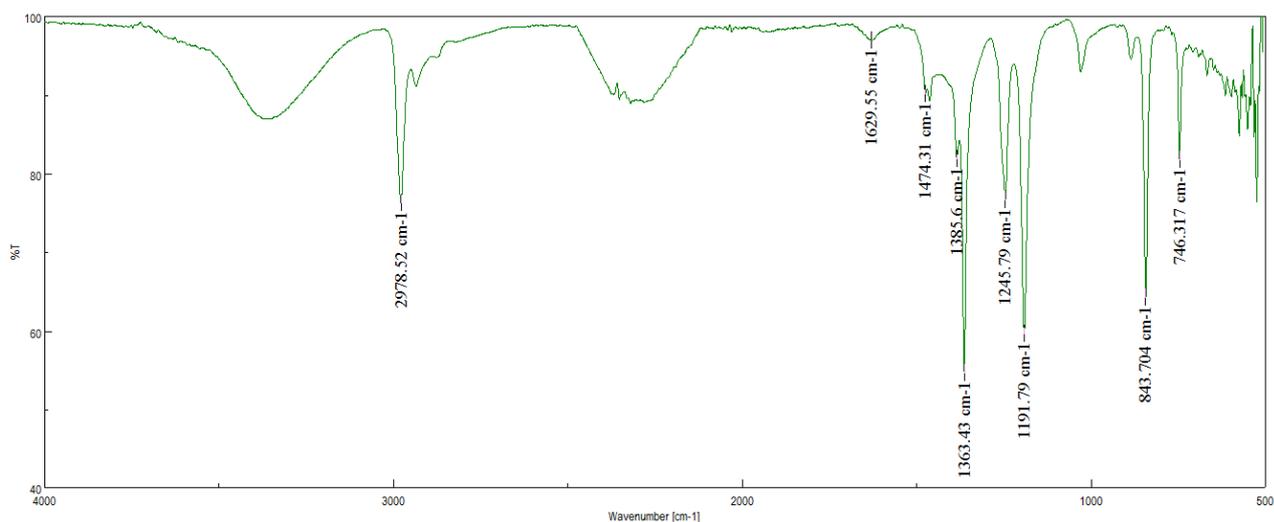


Figura 20 – Espectro de FTIR-ATR do TBHP sujeito à operação de extração líquido-líquido e posterior evaporação.

Através do espectro de FTIR da figura 20 é possível verificar que as bandas características do hidroperóxido de tetra butilo estão presentes, com os números de onda 2978 e 2933 cm^{-1} associados às ligações C-H e aos 1245 cm^{-1} correspondente à ligação C-O. ^[41] No espectro da figura 20 são ainda assinaladas outras bandas características presentes num espectro de TBHP como se pode comprovar pela informação do anexo A. ^[44] Garante-se assim que após as operações de extração e evaporação o peróxido se encontra presente na solução líquida de forma a ser usado nas reações com a celulose ativada.

5.1.3. Reação da celulose ativada com TBHP

Na segunda fase do estudo o grupo funcional NCO livre reage com o hidroperóxido (TBHP), de acordo com as condições descritas no capítulo 4.2.3, levando à formação de ligações O-O na superfície da celulose que assim funcionará como macroiniciador na etapa de polimerização.

Na figura 21 encontra-se o espectro referente à análise da celulose ativada que reagiu com o TBHP.

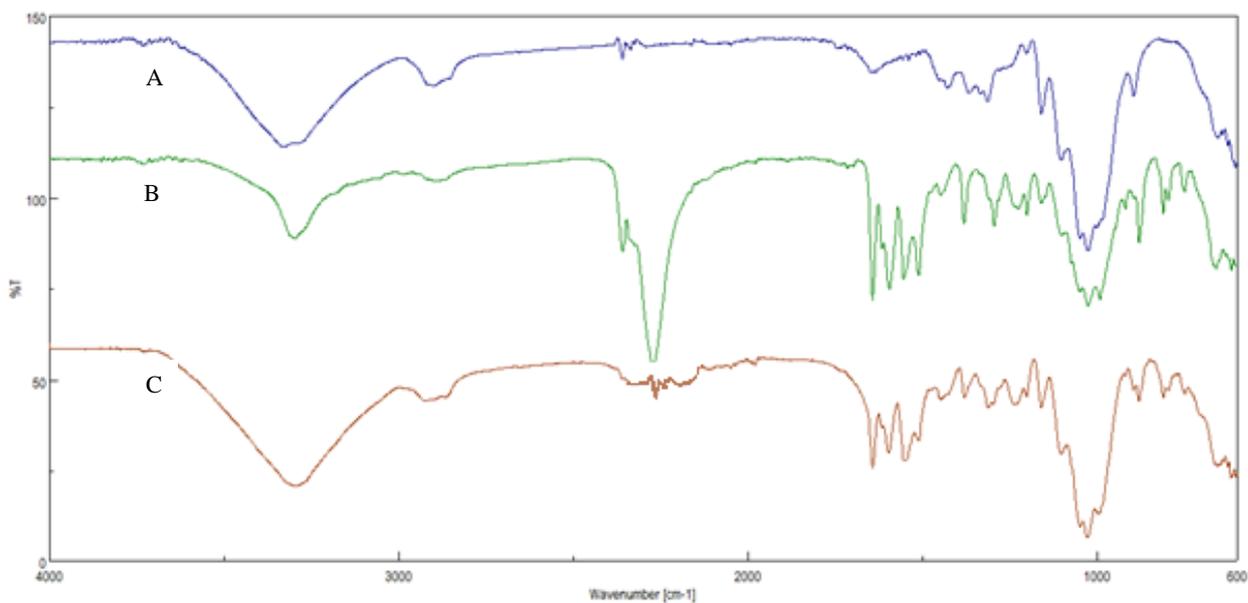


Figura 21 – Espectro de FTIR-ATR da celulose não modificada (A), da celulose ativada com TDI (B) e da celulose ativada que reagiu com TBHP (C).

O espectro da celulose que reagiu com TBHP mostra que o pico associado ao grupo NCO livre desaparece, o que leva a crer que ocorreu a reação com o peróxido. No entanto, da reação com o TBHP formar-se-ia uma ligação correspondente ao grupo carbamato que não é visível no espectro. Esta ligação caracteriza-se por um pico aos 1732 cm^{-1} . [11, 25]

5.1.4. Reação da celulose ativada com HMDA

A ligação carbamato não se observa quando se utiliza TBHP, por isso utilizou-se uma amina, HMDA, em vez do peróxido para perceber se esta por ser mais reativa conduziria a resultados mais esclarecedores. O espectro obtido por FTIR para a celulose que reagiu com HMDA é semelhante ao da celulose que reagiu com TBHP, figura 22.

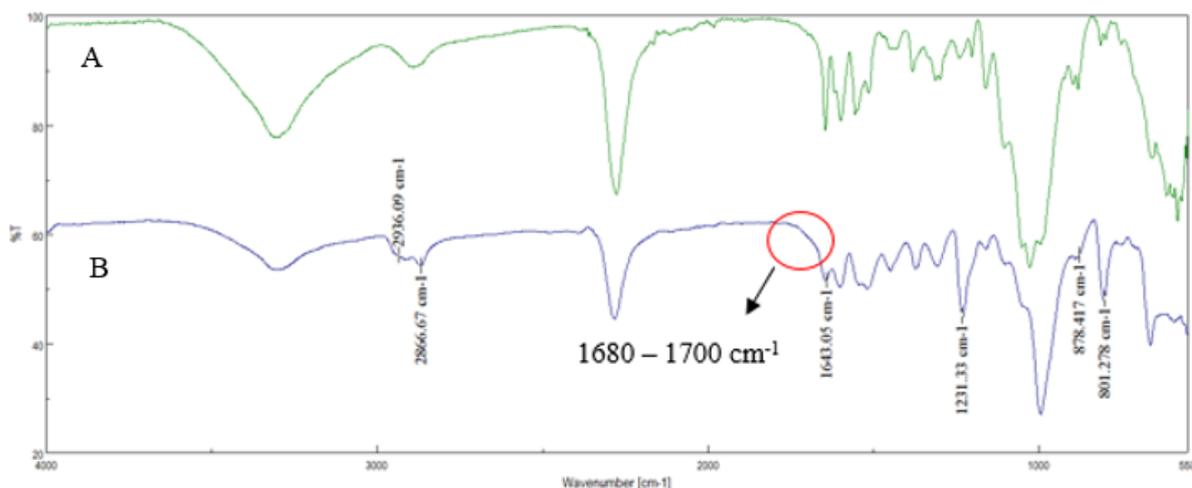


Figura 22 - Espectro de FTIR-ATR da celulose ativada com TDI (A) e da celulose ativada que reagiu com HMDA (B).

Da reação entre o grupo NCO livre, presente na superfície da celulose ativada, com uma amina surge um grupo ureia caracterizado por uma banda entre os 1650 e 1690 cm^{-1} . [25] No espectro da celulose que reagiu com HMDA o pico referido não é visível, no entanto, ocorre uma pequena alteração entre os 1680 e 1700 cm^{-1} que pode estar relacionada com a presença da ligação ureia. Além de que os dois espectros apresentam diferenças visíveis, nomeadamente nas bandas entre 1600 e 800 cm^{-1} . No anexo B encontra-se o espectro FTIR da HMDA [44], onde é possível verificar que alguns dos picos presentes no espectro da celulose que reagiu com esta amina apresentam o mesmo número de onda que os picos característicos da HMDA, o que indica a modificação da superfície.

5.1.5. Comprovação da ativação da superfície da celulose

Perante os resultados obtidos e discutidos anteriormente foi necessário perceber se realmente a ativação teria ocorrido, recorrendo assim a diferentes técnicas de caracterização para analisar a celulose não modificada e a celulose após a reação com TDI.

Colocou-se assim a hipótese da celulose funcionar como um reservatório, isto é, o isocianato estaria contido na estrutura da celulose e não teria ocorrido a ligação do grupo NCO com o peróxido nem com os grupos hidroxilo.

No sentido de perceber se esta hipótese poderia ser verdadeira colocou-se celulose ativada em éter de petróleo durante 24 horas a 60°C com refluxo. No final a celulose foi lavada recorrendo a um sistema de filtração a vácuo usando novamente éter de petróleo como líquido de lavagem. O espectro da celulose ativada sujeita a este procedimento apresenta-se na figura 23.

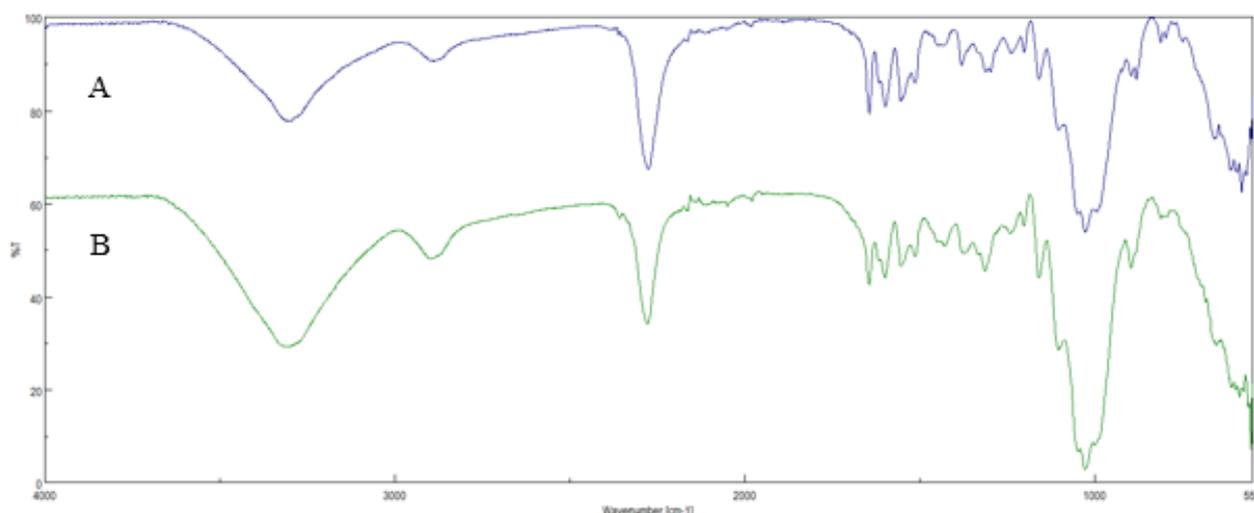


Figura 23 – Espectro de FTIR-ATR da celulose ativada com TDI (A) e da celulose colocada em solvente durante 24 horas (B).

Através dos espectros da figura 23 é possível verificar que a banda referente ao grupo NCO livre se mantém e que não existem diferenças significativas entre o espectro da celulose ativada com TDI e o espectro da celulose colocada em solvente. Estes factos sugerem que realmente a ligação entre a celulose e o TDI ocorre e que a superfície da celulose se encontra ativada.

As modificações observadas na superfície da celulose, através da análise dos espectros de FTIR, comprovam a ativação desta com a adição de isocianato, apesar da ausência da banda da ligação carbamato (1732 cm^{-1}), pois mesmo não sendo visível o pico correspondente à ligação uretano não significa que a reação não ocorre.

Analisou-se também o solvente em que se manteve a celulose e o líquido de lavagem por RMN para perceber se existiam vestígios de TDI que poderia não estar ligado à superfície. Os espectros de RMN obtidos para o solvente e para o líquido de lavagem são semelhantes e encontra-se na figura 24 o espectro relativo ao solvente em que esteve a celulose durante 24 horas.

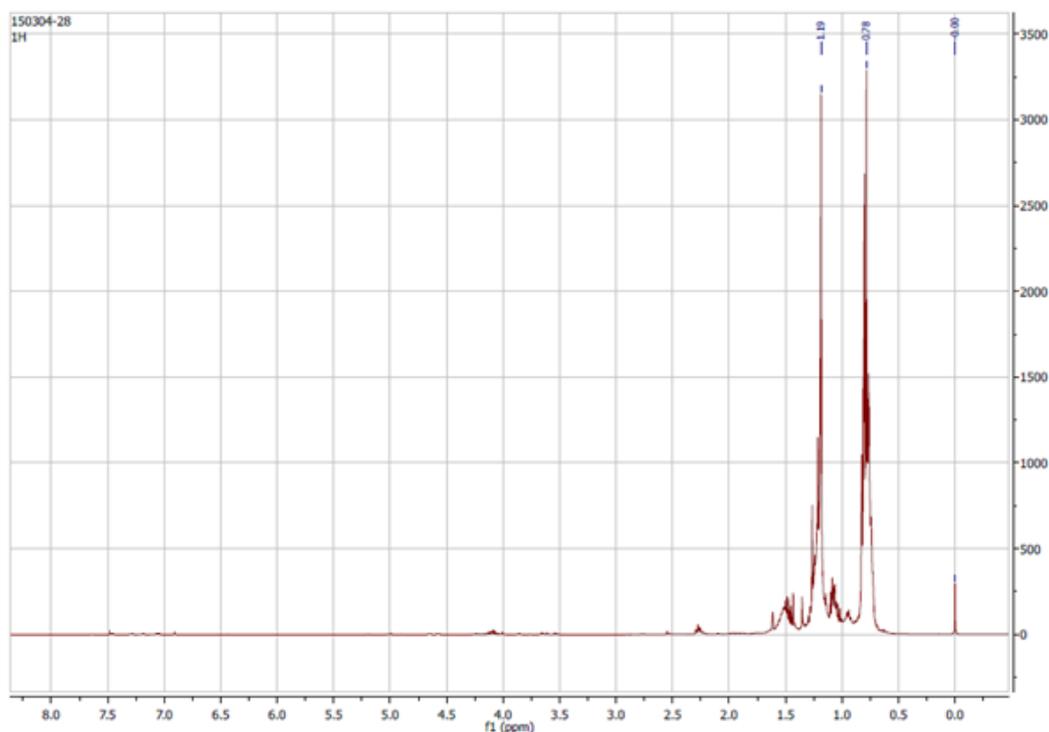


Figura 24 – Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 obtido para o solvente em que permaneceu a celulose ativada.

No espectro apenas se observam os três picos principais aos 1,19 ppm, 0,79 ppm e 0,00 ppm referentes ao solvente usado (éter de petróleo) e não se verifica a presença de TDI cujos picos característicos se encontrariam entre os 3 e os 5 ppm. No anexo C é possível consultar os espectros de RMN característicos de TDI e éter de petróleo para confrontar com a informação

apresentada na figura 24. Garante-se assim que o TDI se encontra ligado à superfície da celulose e não está apenas contido dentro da sua estrutura.

Ainda com o objetivo de comprovar a ativação da superfície da celulose realizaram-se testes de medição do ângulo de contacto para celulose não modificada e para celulose que reagiu um TDI. O procedimento usado para a análise do material encontra-se descrito no capítulo 4.3.2 e os resultados obtidos na tabela 7.

Tabela 7 – Valores de ângulo de contacto para as diferentes amostras de celulose

Amostra	Média das amostras (°)			Média final (°)	Desvio padrão
	1	2	3		
Celulose não modificada	63,93	64,30	64,33	64,19	0,22
Celulose que reagiu com TDI	83,37	82,90	83,57	83,28	0,34
Celulose que reagiu com TBHP	87,93	88,40	88,27	88,20	0,24

O comportamento dinâmico da gota de água destilada ao cair sobre a superfície da celulose é diferente antes e depois de esta ser modificada. A média dos valores obtidos nas medições realizadas para as várias amostras encontra-se na tabela 7, assim como o respetivo desvio padrão. Para cada amostra é obtido um valor médio referente a três medições em três pontos distintos da amostra e a média final resulta da média desses valores de cada amostra.

São analisadas diferentes amostras pois a celulose é um material bastante heterogéneo e assim alcançam-se valores mais fiáveis, pois quantos mais valores de ângulo de contacto se recolherem mais verdadeira é a média final, sendo o desvio padrão baixo.

Observando os valores registados na tabela 7 verifica-se que o valor do ângulo de contacto para a celulose modificada com TDI (83,28°) é mais elevado do que para a celulose não modificada (64,19°), ou seja, após a adição de TDI a superfície torna-se mais hidrofóbica. A diferença de hidrofobicidade da superfície da celulose antes e após a adição de TDI demonstra que a modificação química ocorreu com sucesso.

A diferença entre os valores de ângulo de contacto entre a celulose modificada com TDI, ativada, e a celulose que reage com TBHP não é significativa. As características hidrofóbicas da superfície aumentam ligeiramente mas não de forma expressiva.

Outra técnica usada para a caracterização da celulose após a reação com TDI, com o objetivo de comprovar o sucesso da ativação, foi a termogravimetria (TGA) descrita no capítulo 4.3.3.

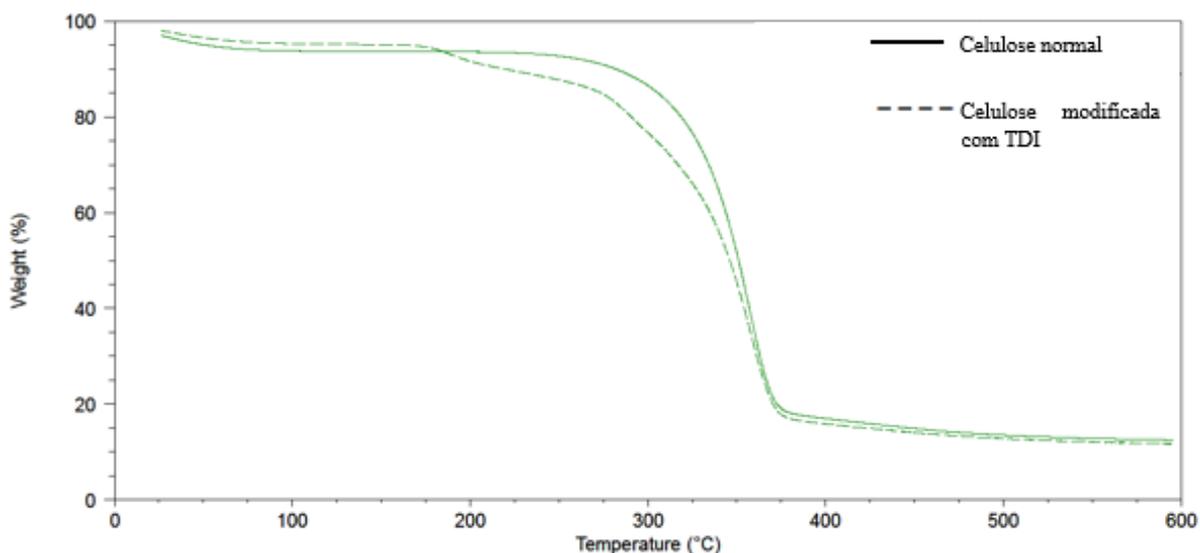


Figura 25 – Curvas de TGA obtidas para a celulose não modificada e para a celulose modificada com TDI.

Observando as duas curvas representadas na figura 25, verifica-se que a variação de massa em função da temperatura é diferente para as duas amostras de celulose. A amostra de celulose não modificada passa por três etapas principais de perda de massa. À temperatura de 25 °C até 232 °C ocorre a primeira variação de massa, com uma perda de 6,7% da massa inicial, relacionada com a perda de humidade existente na celulose. A partir dos 232 °C até cerca dos 378 °C ocorre a perda de massa mais acentuada devido à decomposição da matéria orgânica, perde-se 74,8% de massa. O material carbonizado originário da segunda etapa é destruído na última fase a partir de 378 °C até a uma temperatura de 595 °C. [42]

No caso da amostra de celulose modificada esta começa a ter uma perda de massa para uma temperatura de cerca de 25°C, tal como a amostra de celulose não modificada. No entanto esta primeira fase de perda de massa, 6,2%, ocorre até uma temperatura de 184 °C, temperatura inferior à de 232 °C da primeira etapa para a celulose não modificada. A partir desta temperatura a perda de massa da amostra é mais rápida. Da temperatura de 184 °C até a 375 °C a amostra perde 76% de massa. Por fim, desde a temperatura de 375 °C a 595 °C perde-se 6% de massa.

As diferenças nos perfis de decomposição das duas amostras de celulose indicam ligeiras diferenças na estabilidade térmica da celulose.

O facto de a amostra de celulose que reagiu com TDI apresentar uma perda de massa mais acentuada e esta fase se iniciar a uma temperatura bastante inferior, cerca de 184°C, significa que existem na superfície da celulose compostos que não existiam antes da modificação e que se degradam antes da degradação do material orgânico. Sendo que a temperatura de degradação

da ligação uretana ocorre entre os 150 e os 200 °C [43] conclui-se mais uma vez que a ativação da celulose ocorreu com sucesso.

Uma explicação possível para não ser visível a banda aos 1732 cm⁻¹ está relacionada com a forma como funciona a técnica de FTIR-ATR. Esta técnica apresenta uma profundidade de análise de alguns micrómetros, pelo que a informação obtida não é apenas referente à superfície. Assim, como a informação dada é uma média do que existe na superfície até alguns micrómetros de profundidade, a percentagem de ligação carbamato à superfície pode não ser suficiente para originar um pico visível. [25]

5.2. Modificação química da superfície da hidroxipropilmetil celulose

Aplicou-se na HPMC o mesmo procedimento laboratorial usado para a celulose, dividido na etapa de ativação com TDI e na posterior reação com TBHP ou com a amina HMDA. A opção de usar HPMC no presente estudo deveu-se ao fato de na celulose não se conseguir visualizar, no espectro de FTIR-ATR, a banda correspondente à ligação carbamato. A HPMC apresenta-se na forma sólida, como um pó de granulometria fina e mais homogêneo que a celulose usada anteriormente, pelo que se pretende perceber se neste material é possível observar as bandas das ligações carbamato e ureia.

5.2.1. Ativação da superfície de HPMC com TDI

A etapa de ativação de superfície é realizada conforme descrito no capítulo 4.2.1. e o material obtido foi analisado por FTIR-ATR. O espectro resultante é apresentado na figura 26.

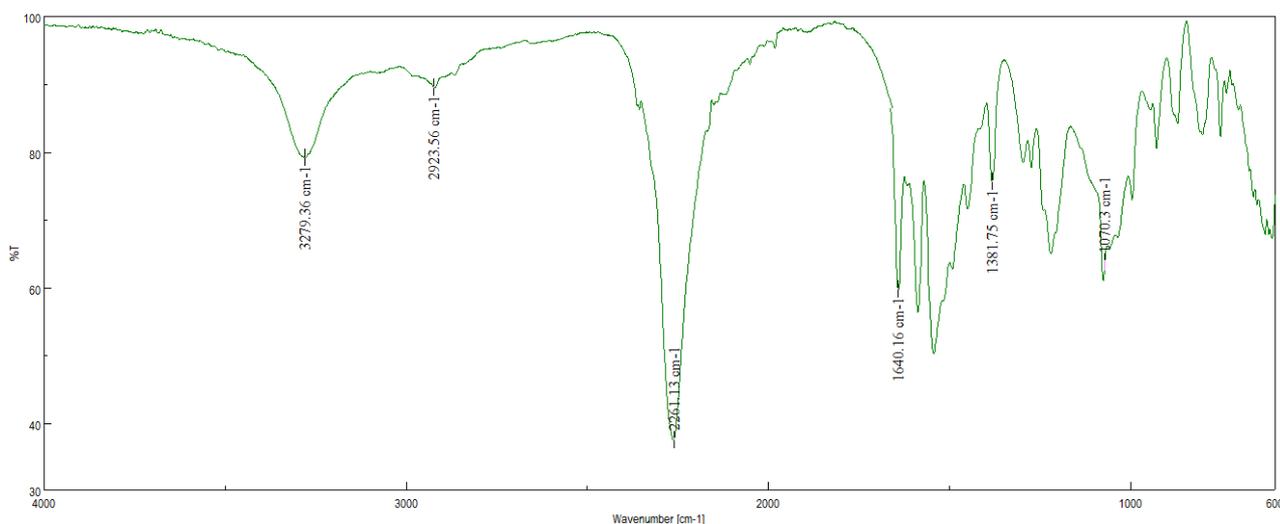


Figura 26 - Espectro de FTIR-ATR da HPMC modificada com TDI.

O espectro da figura 26 mostra a presença da banda aos cerca de 2261 cm⁻¹ correspondente ao grupo NCO livre, o que demonstra que a ativação foi novamente alcançada com sucesso.

Observam-se também os principais picos característicos da HPMC, nomeadamente a banda correspondente ao grupo hidroxilo (O-H) entre os 3200 e 3400 cm^{-1} , a banda por volta dos 2900 cm^{-1} referente aos grupos metil e propil e entre os 1600 e 1650 observam-se duas bandas associadas ao grupo cíclico. [12]

Um resumo de todas as bandas observadas no espectro e que caracterizam as principais ligações da HPMC encontra-se na tabela 8.

Tabela 8 – Bandas características da HPMC observadas por FTIR-ATR.

Número de onda (cm^{-1})	Ligações
3279	Grupo hidroxilo (O-H)
2921 e 2987	Grupos metil e propil
1640	Grupo cíclico
1381	Grupo metoxilo (-O-CH ₃)
1070	Grupo éter (C-O-C)

5.2.2. Reação da HPMC ativada com TBHP

Tal como se procedeu para a celulose fez-se reagir a HPMC com TBHP. A HPMC que resulta da reação foi centrifugada e lavada várias vezes antes de ser analisada por FTIR, obtendo-se o espectro da figura 27.

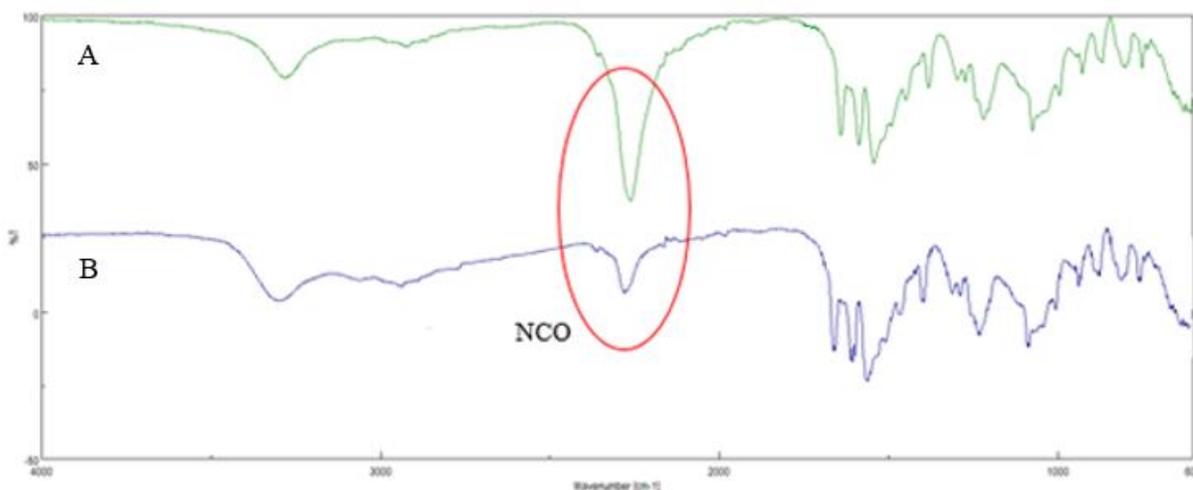


Figura 27 - Espectro de FTIR-ATR da HPMC ativada com TDI (A) e da HPMC ativada que reagiu com TBHP (B).

De acordo com a figura 27, verifica-se que o pico correspondente ao grupo funcional NCO que se encontra livre diminui de intensidade indicando que ocorre a reação entre este

grupo e o TBHP, no entanto o grupo carbamato que devia estar presente após a reação não é novamente visível.

5.2.3. Reação da HPMC ativada com HDMA

Realiza-se o mesmo procedimento fazendo reagir a amina HDMA com a HPMC ativada com TDI. O espectro de FTIR-ATR resultante da análise do material obtido encontra-se ilustrado na figura 28.

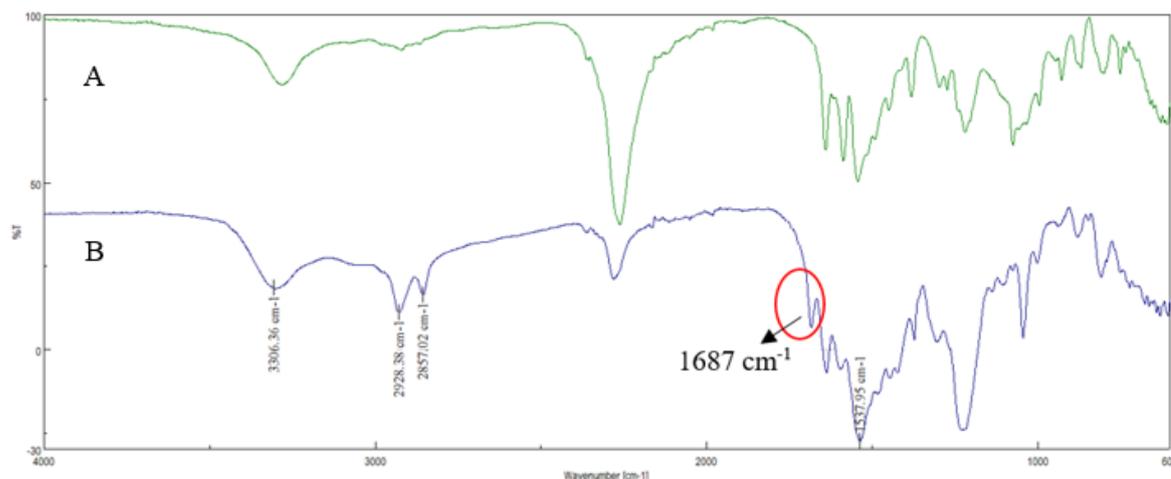


Figura 28 - Espectro de FTIR-ATR da HPMC ativada com TDI (A) e da HPMC ativada que reagiu com HMDA (B).

No espectro da reação da HPMC com a HMDA visualiza-se uma banda com uma intensidade média aos 1687 cm^{-1} , ou seja, o pico correspondente à ligação ureia que se forma. Além desta banda que sugere o sucesso da reação observam-se algumas bandas características da amina usada. Na tabela 9 resumem-se os números de onda observados no espectro atribuídos a ligações característica da HMDA. Os valores da tabela 9 podem ser comparados com os do espectro da HMDA no anexo B. ^[44]

Tabela 9 - Bandas características da HMDA observadas por FTIR-ATR.

Número de onda (cm^{-1})	Ligações
3306	(N-H)
2928	(C-H) simétrica
2857	(C-H) assimétrica
1537	(C-N)

5.3. Modificação química da superfície da sílica

A sílica, tal como a celulose, é um material existente em abundância na natureza e que pode ser usado para muitas aplicações desde que as suas características sejam adequadas. Assim a modificação da sua superfície para aumentar o número de aplicações deste material é algo que faz todo o sentido. O processo usado para a modificação da superfície da sílica é o mesmo usado anteriormente tanto para a celulose como para a HPMC.

5.3.1. Ativação da superfície da sílica com TDI

A sílica obtida depois da etapa de ativação da superfície com TDI foi analisada por FTIR-ATR e o respetivo espectro é apresentado na figura 29.

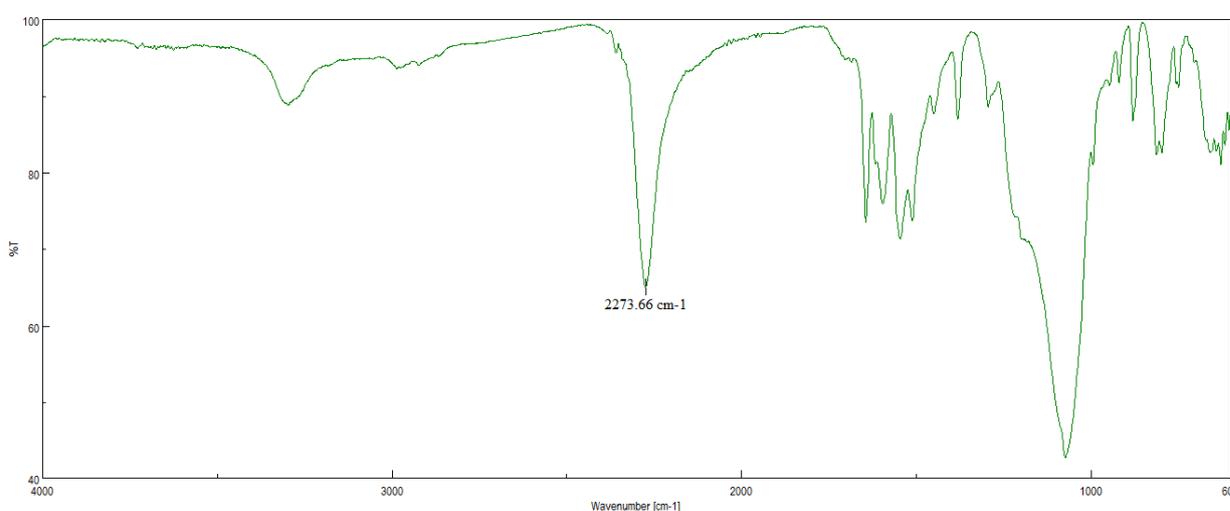


Figura 29 - Espectro de FTIR-ATR da sílica modificada com TDI.

O pico correspondente ao grupo NCO livre é bastante visível aos 2273 cm^{-1} . Esta primeira etapa não apresenta qualquer dificuldade em ser alcançada com sucesso. No entanto para comprovar de forma ainda mais fiável a ativação da superfície recorreu-se à medição dos ângulos de contacto. A formação das pastilhas usadas para a medição foi realizada como descrito anteriormente no capítulo 4.3.2., da mesma forma que foram feitas as pastilhas de celulose. Verificou-se que não era possível obter uma pastilha de sílica não modificada, ao passo que após a modificação com TDI a pastilha era facilmente obtida. Este fato por si só é uma indicação da diferença entre a sílica não modificada e a que reagiu com TDI. O valor médio do ângulo de contato da sílica de superfície ativada é de $70,83^\circ$ com um desvio padrão de 0,47.

5.3.2. Reação da sílica ativada com TBHP

Após comprovar a ativação da superfície colocou-se a sílica modificada com TDI a reagir com TBHP. O material resultante da reação é lavado e analisado por FTIR-ATR obtendo-se o espectro da figura 30.

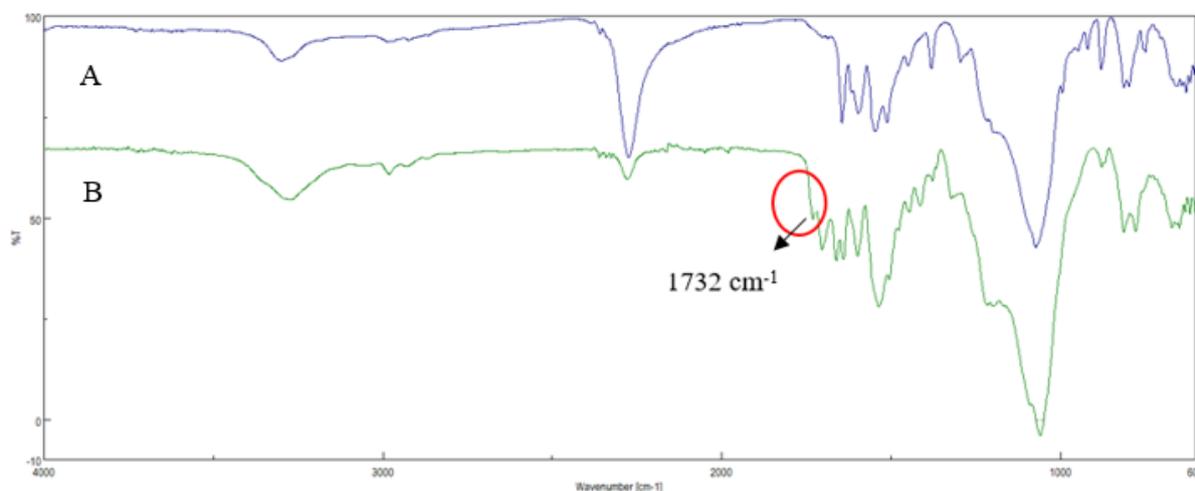


Figura 30 - Espectro de FTIR-ATR da sílica ativada com TDI (A) e da sílica ativada que reagiu com TBHP (B).

A curva B do espectro da figura 30 apresenta um pico aos 1732 cm⁻¹, enquanto a banda dos 2273 cm⁻¹ diminui acentuadamente, ou seja, ocorre a reação e é visível o pico correspondente à ligação carbamato formada. Ao contrário da celulose, em que o pico não era visível, na sílica este é saliente, apenas foi necessário aumentar o tempo de reação de 24 para 72 horas, pois a reação é lenta por ocorrer a uma temperatura ambiente (cerca de 25°C) e com apenas 24 horas de reação o pico referente ao grupo NCO livre não diminuía.

5.3.3. Reação da sílica ativada com HDMA e 1,4-trans_ciclohexano diamina

Apesar do conceito de modificação química de superfície para a sílica ser facilmente comprovado, quando comparado com a celulose, optou-se por fazer reagir a sílica ativada também com HMDA e ainda com uma amina aromática, 1,4-trans_ciclohexano diamina, nas condições e do procedimento descrito no capítulo 4.2.3. Na figura 31 é apresentado o espectro da sílica ativada que reagiu com HMDA e na figura 32 o espectro da sílica ativada que reagiu com 1,4-trans_ciclohexano diamina.

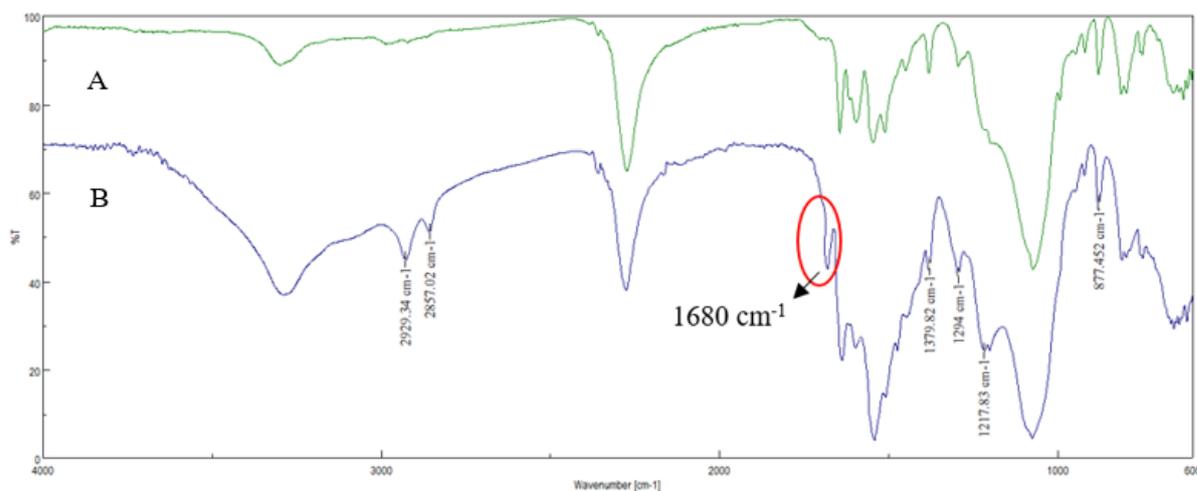


Figura 31 - Espectro de FTIR-ATR da sílica ativada com TDI (A) e da sílica ativada que reagiu com HMDA (B).

O espectro referente à sílica obtida da reação com HMDA apresenta alguns dos picos característicos da amina (2929 cm^{-1} , 1379 cm^{-1} e 877 cm^{-1}), apresentados para comparação no anexo B, o que indica que esta se encontra na superfície da sílica. A ligação ureia surge aos 1680 cm^{-1} o que reforça a ideia de sucesso da reação.

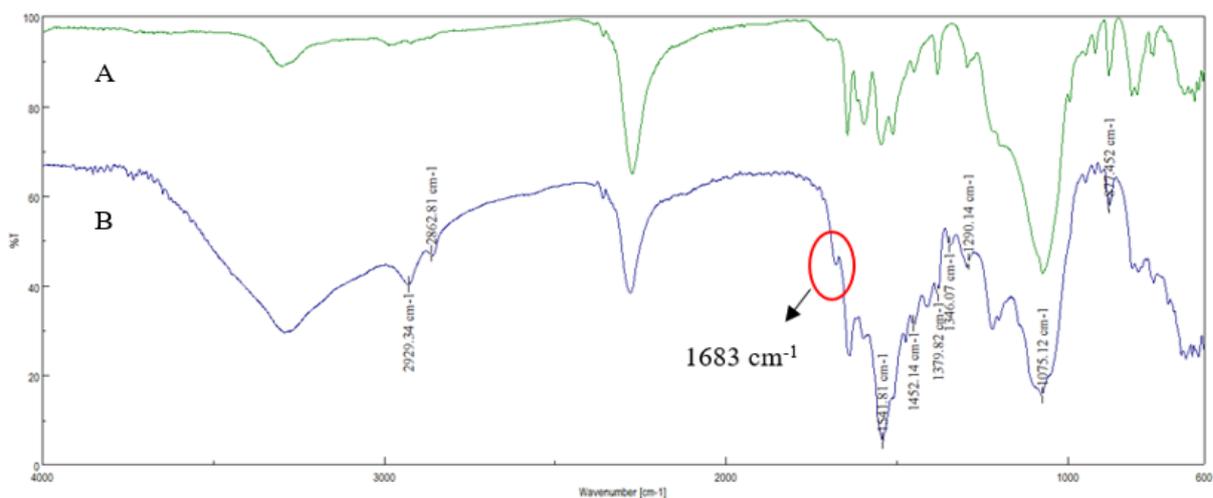


Figura 32 - Espectro de FTIR-ATR da sílica ativada com TDI (A) e da sílica ativada que reagiu com 1,4-trans_ciclohexano diamina (B).

O espectro obtido é muito semelhante ao da sílica que reagiu com HMDA. A banda característica da ligação ureia é novamente visível aos 1683 cm^{-1} . No espectro são ainda visíveis picos relativos à presença da 1,4-trans_ciclohexano diamina (2929 cm^{-1} , 1379 cm^{-1} , 1346 cm^{-1} e 1075 cm^{-1}). No anexo D encontra-se o espectro da 1,4-trans_ciclohexano diamina, ^[44] o qual se pode comparar com o espectro da figura 31 (B).

5.4. Etapa de polimerização

A polimerização de superfície foi realizada para conferir novas propriedades à celulose e à sílica e permitir a sua utilização em novas aplicações.

No processo de polimerização a partir da superfície da celulose foi utilizado o acrilato de metilo, como monómero. Este é um composto orgânico utilizado na indústria para a produção de adesivos, resinas, revestimentos têxteis, papel, plásticos e ainda como aditivo de combustíveis, solvente, agente ativo de superfície e reagente na síntese de vários intermediários farmacêuticos. [45]

No caso da polimerização da superfície da sílica foi também experimentado o monómero acrilato de metilo e ainda a n-isopropilacrilamida (NIPAM). A polimerização com NIPAM origina um polímero, a poli(n-isopropilacrilamida) PNIPAM, que se caracteriza particularmente por ser sensível à temperatura. As aplicações deste material são diversas, nomeadamente em sensores, membranas, géis, engenharia de tecidos, libertação controlada de fármacos, entre outras. [46]

O procedimento experimental que descreve a etapa de polimerização encontra-se descrito no capítulo 4.2.4., tanto para a polimerização da celulose como da sílica, usando acrilato de metilo ou NIPAM.

Na figura 33 são apresentados os espectros da celulose polimerizada com acrilato de metilo.

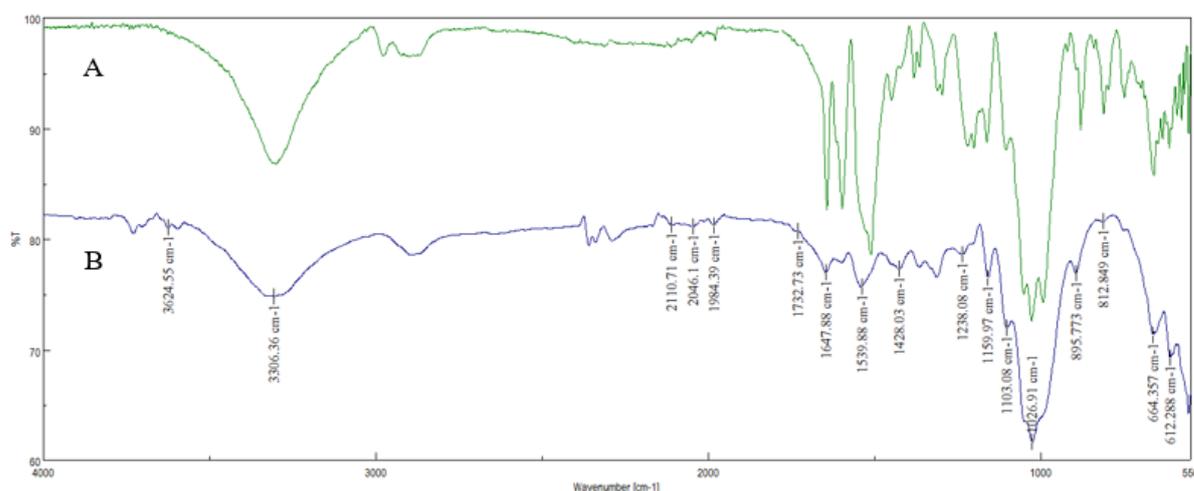


Figura 33 - Espectro de FTIR-ATR da celulose modificada com TBHP (A) e da celulose polimerizada com acrilato de metilo (B).

Através do espectro apresentado na figura 33 é possível verificar a presença de novos picos que não estão presentes no espectro de FTIR da celulose antes da polimerização. As principais diferenças visíveis através do espectro de FTIR, entre a celulose não polimerizada e a celulose após a polimerização, encontram-se na zona dos 3300 a 3650 cm⁻¹, um pico aos 1732 cm⁻¹ e

algumas bandas entre os 1000 e os 1500 cm^{-1} . No anexo E encontra-se o espectro do monómero acrilato de metilo ^[44] e o número de onda das principais bandas, algumas das quais são visíveis no espectro da figura 32 (B).

No caso da sílica os espectros resultantes da análise do material após polimerização com acrilato de metilo e NIPAM encontram-se nas figuras 34 e 35, respetivamente.

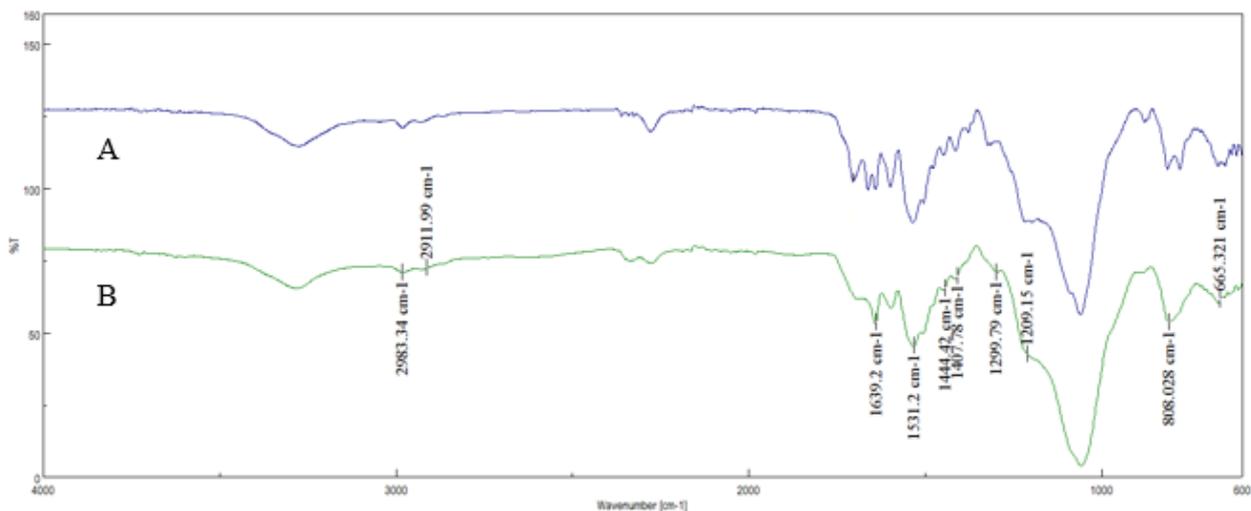


Figura 34 - Espectro de FTIR-ATR da sílica modificada com TBHP (A) e da sílica polimerizada com acrilato de metilo (B).

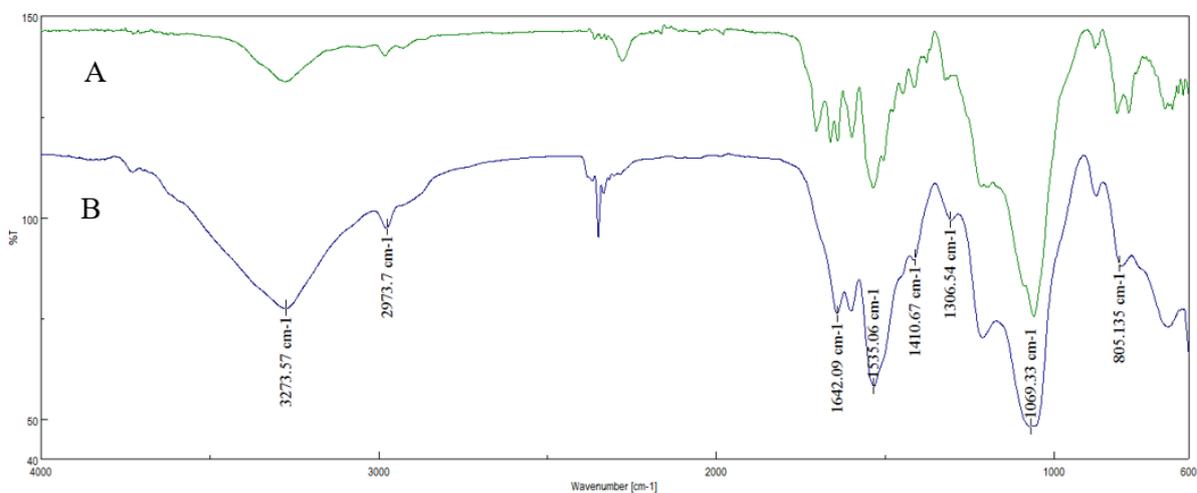


Figura 35 - Espectro de FTIR-ATR da sílica modificada com TBHP (A) e da sílica polimerizada com NIPAM (B).

A sílica polimerizada, seja com acrilato ou com NIPAM, apresenta algumas bandas distintas da sílica não polimerizada, assinaladas nos espectros das figuras 33 (B) e 34 (B).

Nos anexos E e F são apresentados os espectros e os números de onda de algumas das principais bandas características dos dois monómeros ^[44] e que são visíveis nos espectros de FTIR-ATR usados para caracterizar as amostras de sílica polimerizadas. A presença de bandas

características dos monómeros nos espectros da sílica polimerizada indicam que estes se encontram na superfície.

Além da análise por FTIR efetuou-se a pesagem das amostras após a etapa de polimerização para perceber se ocorreu ou não aumento de massa, sendo que os resultados se encontram na tabela 10.

Tabela 10 – Aumento de massa de cada uma das amostras polimerizadas.

	Aumento de massa da amostra (%)		
	Acrilato de metilo		NIPAM
	Com inibidor	Sem inibidor	
Celulose	37,5	58,3	-
Sílica	-	75,5	27,3

Antes de ser efetuada a medição da massa após a polimerização, as amostras foram lavadas várias vezes e sujeitas a secagem num exsiccador a vácuo para eliminar ao máximo a humidade presente nas mesmas. Os resultados apresentados na tabela 10, mostram que para todas as polimerizações realizadas ocorreu aumento de massa da amostra, o que reforça a comprovação da ocorrência de polimerização.

Deste modo, conclui-se que a polimerização da superfície dos dois materiais é possível de realizar através do método descrito ao longo do trabalho, pois pela análise dos espectros de FTIR-ATR verifica-se que existem alterações na superfície da celulose e da sílica polimerizadas e verifica-se também que houve um aumento de massa das amostras após esta etapa.

6. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

6.1. Conclusões

No que respeita à etapa de ativação da superfície os resultados obtidos mostram que esta foi alcançada com sucesso tanto para a celulose como para a sílica, sendo os resultados obtidos mais esclarecedores para a sílica.

Na segunda etapa do estudo, em que se adiciona o peróxido ou a amina ao material já ativado, no caso da celulose houve alguma dificuldade adicional em perceber o que ocorria. Existia a indicação que a quantidade de NCO livre, originado na fase da ativação, ia diminuindo ao longo da reação mas não surgiu nenhum indício da presença do grupo carbamato ou do grupo ureia que se esperava que surgissem da reação com o peróxido ou com a amina, respetivamente.

Realizaram-se assim testes adicionais para caracterizar a superfície da celulose, para além da análise por FTIR, no sentido de comprovar que a ativação da superfície teria ocorrido com sucesso. As técnicas usadas (medição do ângulo de contacto e análise termogravimétrica) comprovaram diferenças significativas entre as amostras de celulose não modificada e as de celulose sujeita à reação de ativação com TDI. Conclui-se que tal como na sílica, também na superfície da celulose a ativação ocorreu com sucesso, no entanto não é possível visualizar no espetro de FTIR a banda que indicaria a presença do grupo carbamato de forma explícita pois a quantidade de uretano produzido por porção de enxerto pode ser demasiado baixa para que se possa observar a banda. No caso de se usar a amina HMDA em vez do TBHP a banda referente à ligação ureia que se formaria também não é visível, no entanto surge uma curva no espetro entre os 1680 e os 1700 cm^{-1} , que pode estar associada à presença da ligação ureia que normalmente surge por volta dos 1650 e 1690 cm^{-1} . Além disso, a banda correspondente ao grupo NCO livre diminui acentuadamente, o que indica a ocorrência da reação.

Recorreu-se ainda a um material derivado da celulose, hidroxipropilmetil celulose (HPMC), e realizou-se com este material o mesmo procedimento usado para a celulose. Os resultados são semelhantes aos verificados para a celulose, pois a ligação carbamato não é visível, mas ocorre a diminuição da banda do NCO livre que se origina na fase de ativação sem qualquer dificuldade. No entanto a ligação ureia formada quando se adiciona HMDA é visível.

O processo de ativação e posterior reação com TBPH e com as aminas HMDA e 1,4-trans_ciclohexano diamina, no caso da sílica, foi mais simples e alcançaram-se os resultados pretendidos mais facilmente, apenas foram necessários alguns ajustes de tempo e temperatura das reações. A banda do grupo carbamato, 1732 cm^{-1} , é bem visível no espetro obtido por FTIR-ATR resultante da análise da sílica que reagiu com TBHP, assim como a banda aos cerca de 1680 cm^{-1} referente ao grupo ureia resultante da análise da sílica que reagiu com as aminas.

Os resultados obtidos da polimerização das amostras de sílica e celulose mostraram que as polimerizações ocorreram com sucesso, pois nos espetros de FTIR-ATR é possível verificar

a presença de alguns picos correspondentes a bandas características dos monómeros usados (acrilato de metilo e NIPAM) e verificou-se ainda que houve um aumento de massa substancial após a polimerização.

O presente trabalho permitiu comprovar que este método de modificação química da superfície em materiais como a sílica e a celulose é passível de ser realizado. No caso da celulose são necessários mais estudos para perceber o porquê de as ligações carbamato e ureia não serem visíveis.

Deste modo, o método estudado pode ter utilidade para modificar diversas características da superfície da celulose e da sílica e também contribuir para facilitar a transmissão das propriedades destes materiais para o material que será colocado na superfície, permitindo assim alargar o leque de aplicações.

6.2. Trabalho futuro

O trabalho realizado apresenta alguns aspetos que poderão ser estudados e desenvolvidos numa fase futura, usando como ponto de partida o método de modificação de superfície descrito e estudado ao longo do presente trabalho.

No sentido de melhorar a compreensão de alguns resultados obtidos, nomeadamente em relação às reações da celulose previamente ativada com peróxidos e aminas, é de interesse realizar mais alguns testes de caracterização às amostras produzidas em laboratório. Uma técnica interessante seria a de *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS), utilizada em diversos estudos científicos desta natureza, pois permite uma análise ao material a uma profundidade menor do que a técnica de FTIR.

Outro aspeto a desenvolver será a polimerização da superfície modificada com diferentes monómeros, consoante as características de superfície que se pretendem obter para uma determinada aplicação futura e a utilização de técnicas de LRP para ter um maior controlo das características dos polímeros formados. A celulose e a sílica são bastante fáceis de encontrar na natureza e podem servir de base para materiais como filmes de poliéster, resinas, silicones, entre outras, alterando apenas as características da sua superfície.

Bibliografia

- [1] Belgacem, M. N. and Gandini A., *Surface Modification of Cellulose Fibres*, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 15, n° 2, p. 114-121, 2005.
- [2] Rotzool, R. and Vana, P., *Synthesis of Poly(methyl acrylate) Loops Grafted onto Silica Nanoparticles via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization*, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 46, 7656 – 7666 (2008).
- [3] A.K. Bledzki and J. Gassan, *Composites reinforced with cellulose based fibres*, Elsevier Science Ltd., 1998.
- [4] Xin-Hu Lv, Li-Ping Wang, Guang Li et al., *Preparation and characterization of optically functional hollow sphere hybrid materials by surfase-initiated RATRP and “click” chemistry*, Elsevier B.V. on behalf of Chinese Chemical Society, 2013.
- [5] Sebastião V. Canevarolo Jr., *Ciência de Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 2ª ed., 2006, Artliber editora. p. 21-54.
- [6] Joel R. Fried, *Polymer Science and Technology*, 2nd edition, Prentice Hall PTR, 2007. p. 10-18.
- [7] R.J. Young, P.A. Lovell, *Introduction to Polymers*, 2nd edition, Chapman & Hall, 2000. p. 3-11.
- [8] J.M.G. Cowie, Valeria Arrighi, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 3rd edition, CRC Press. p. 29-52.
- [9] K. Kamide, *Cellulose and Cellulose Derivatives Molecular Characterization and its Applications*, 1st edition, Elsevier B.V., 2005. p. 1 e 2.
- [10] Herbert Sixta, *Handbook of Pulp*, vol. 1, WILEY-VCH, 2006. p. 24-27.
- [11] Olivier Paquet, Mohammed Krouit et al., *Surface modification of cellulose by PCL grafts*, Elsevier Ltd., 2009.
- [12] Subhashree Sahoo, Chandra Kanti Chakraborti, Pradipta Kumar Behera, *Spectroscopic Investigations of a Ciprofloxacin/HPMC Mucoadhesive Suspension*, International Journal of Applied Pharmaceutics, Vol 4, 2012, 1-8.

- [13] Sigma-Aldrich analytical biology chemistry & materials science, acesoado a 7/8/2015 em <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/56340?lang=pt®ion=PT>.
- [14] Ralph K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, 1st edition, JOHN WILEY & SONS, 1979. p. 1-18.
- [15] Horacio E. Bergna, William O. Roberts, *Colloidal Silica Fundamentals and Applications*, CRC Press, 2006.
- [16] Missoum K., Belgacem M.N. and Bras J., *Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review*, Materials, 2013.
- [17] Vijay Kumar Thakur and Amar Singh Singha, *Surface Modification of Biopolymers*, WILEY, 2015.
- [18] Chen Kailing, Zhao Yunhui, Yuan Xiaoyan, *Chemical Modification of Silica: Method, Mechanism and Application*, Editorial Board of Progress in Chemistry, Vol. 25, No.1, 2013.
- [19] Chunzhao Li and Brian C. Benicewicz, *Synthesis of Well-Defined Polymer Brushes Grafted onto Silica Nanoparticles via Surface Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization*, *Macromolecules*, Vol. 38, No.14, 2005.
- [20] Chevigny C., Gigmes D. et al., *Polystyrene grafting from silica nanoparticles via Nitroxide-Mediated-Polymerization (NMP): synthesis and SANS analysis with contrast variation method*, 2007.
- [21] Krzysztof Matyjaszewski, *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP*, American Chemical Society, Washington DC, 2009. p. 6-17.
- [22] M. J. Forrest, *Chemical Characterisation of Polyurethanes*, volume 9, n°12, RAPRA, 1999. p. 3-5.
- [23] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, 6th edition, New York University, 2007.
- [24] G.H.D. Tonoli, *Cellulose modified fibres in cement based composites*, Elsevier Ltd, 2009.
- [25] Gilberto Siqueira, Julien Bras and Alain Dufresne, *New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate*, *Langmuir* 2010, 26(1), 402–411.

- [26] Ning Lin and Alain Dufresne, *Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees*, *Nanoscale*, 2014, 6, 5384-5393.
- [27] Wei Li et al. *Silica nanoparticles functionalized via click chemistry and ATRP for enrichment of Pb (II) ion*, *Nanoscale Research Letters*, Springer, 2012.
- [28] Borozenko O. et al, *Polystyrene-block-poly(acrylic acid) brushes grafted from silica surfaces: pH- and salt-dependent switching studies*, *Polymer Chemistry*, 2014, 5, 2242-2252.
- [29] Yang, Y, et al., *Preparation of polymer-coated mesoporous silica nanoparticles used for cellular imaging by a “graft-from” method*, *J. Mater. Chem.*, 18, 5731-5737, 2008.
- [30] Zhang, Y. and Yarin, A. L., *Stimuli-responsive copolymers of n-isopropyl acrylamide with enhanced longevity in water for micro-and nanofluidics, drug delivery and non-woven applications*, *J. Mater. Chem.*, 19, 4732–4739, 2009.
- [31] Tauer, K., Gau, D., *Thermal property changes of poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles and block copolymers*, *Colloid Polym Sci* 287:299–312, 2009.
- [32] Peter R. Griffiths, James A. De Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd edition, WILEY, 2007. p. 1 – 9.
- [33] *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Thermo Nicolet Corporation, 2001, disponível em <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>.
- [34] ATR protocol (JASCO FTIR - 4100) disponível em http://www.chem.ucla.edu/~bacher/Specialtopics/ATR%20protocol_students_Web%20version.pdf.
- [35] Mittal, K. L., *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Vol.5, CRC Press, 2008. p. 3-6.
- [36] Gianangelo Bracco and Bodil Holst, *Surface Science Techniques*, Springer, 2013. p. 3-6.
- [37] Paul Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, 1st ed, BlackWell Publishing, 2008. p. 88-98.
- [38] James Keller, *Understanding NMR Spectroscopy*, WILEY, 2002. p. 1-17.
- [39] Allinger, N.L., *Molecular structure : understanding steric and electronic effects from molecular mechanics*, WILEY, 2010. p. 19-25.

- [40] Turovskij, N.A. et al., *NMR study of the complex formation between tert-butyl hydroperoxide and tetraalkylammonium bromides*, Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, Volume 145, Issue 9, 2014. p. 1443-1448.
- [41] I. P. Zyat'kov et al., *Interpretation of the vibrational spectra of tert-butyl hydroperoxide and dimethylethynylmethyl hydroperoxide*, Journal of Applied Spectroscopy, Volume 48, Issue 4, 1988. p. 390-396.
- [42] Poletto M. et al., *Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size*, Elsevier Ltd, Bioresource Technology 109 (2012). p. 148–153.
- [43] Chan-Chan, L. H. et al., *Degradation studies on segmented polyurethanes prepared with HMDI, PCL and different chain extenders*, Elsevier Ltd, Acta Biomaterialia 6 (2010). p. 2035–2044.
- [44] Spectral Database for Organic Compounds, SDBS, disponível em http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi.
- [45] Sigma-Aldrich analytical biology chemistry & materials science, acesoado a 10/8/2015 em <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/m27301?lang=pt®ion=PT>.
- [46] Silva, R., Oliveira, M.G., *Effect of the cross-linking degree on the morphology of poly(NIPAAm-co-AAc) hydrogels*, Elsevier Ltd., Polymer 48, 2007. p. 4114-4122.

ANEXOS

Anexo A – Informação relativa ao espectro de FTIR do hidroperóxido de tetra butilo.

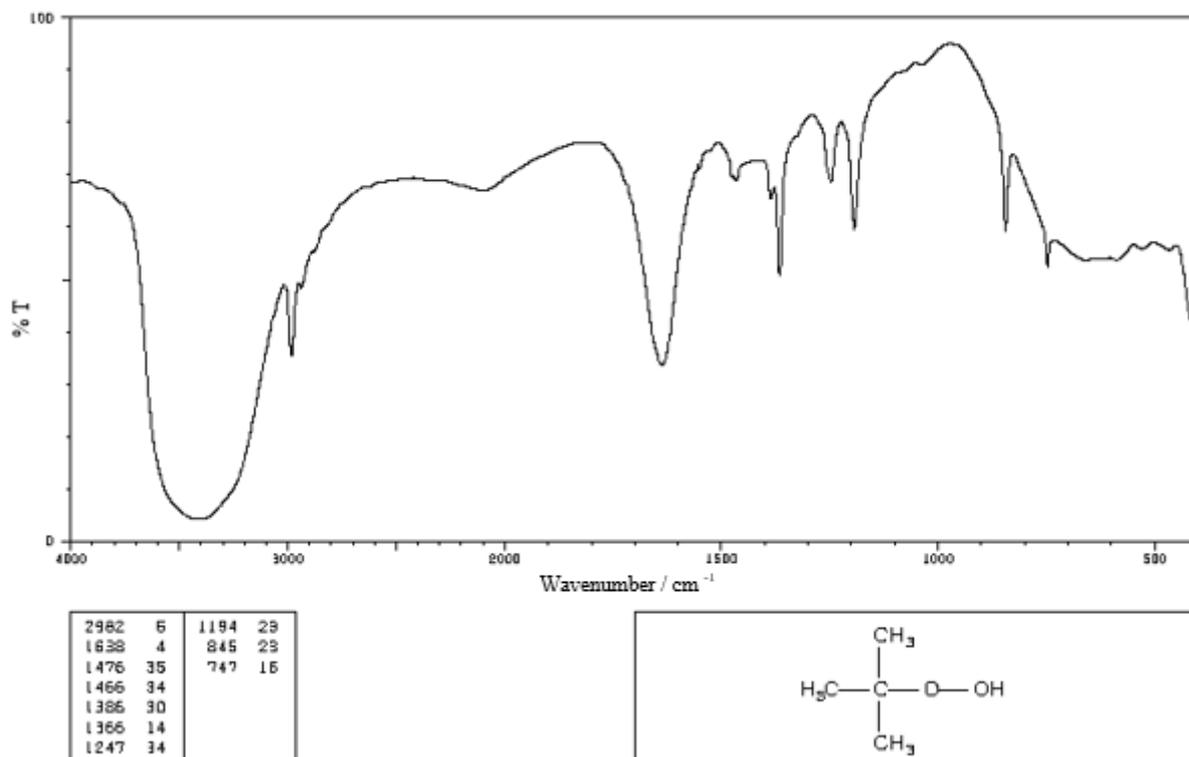


Figura A1 – Espectro de FTIR do TBHP.

Anexo B – Informação relativa ao espectro de FTIR da HMDA.

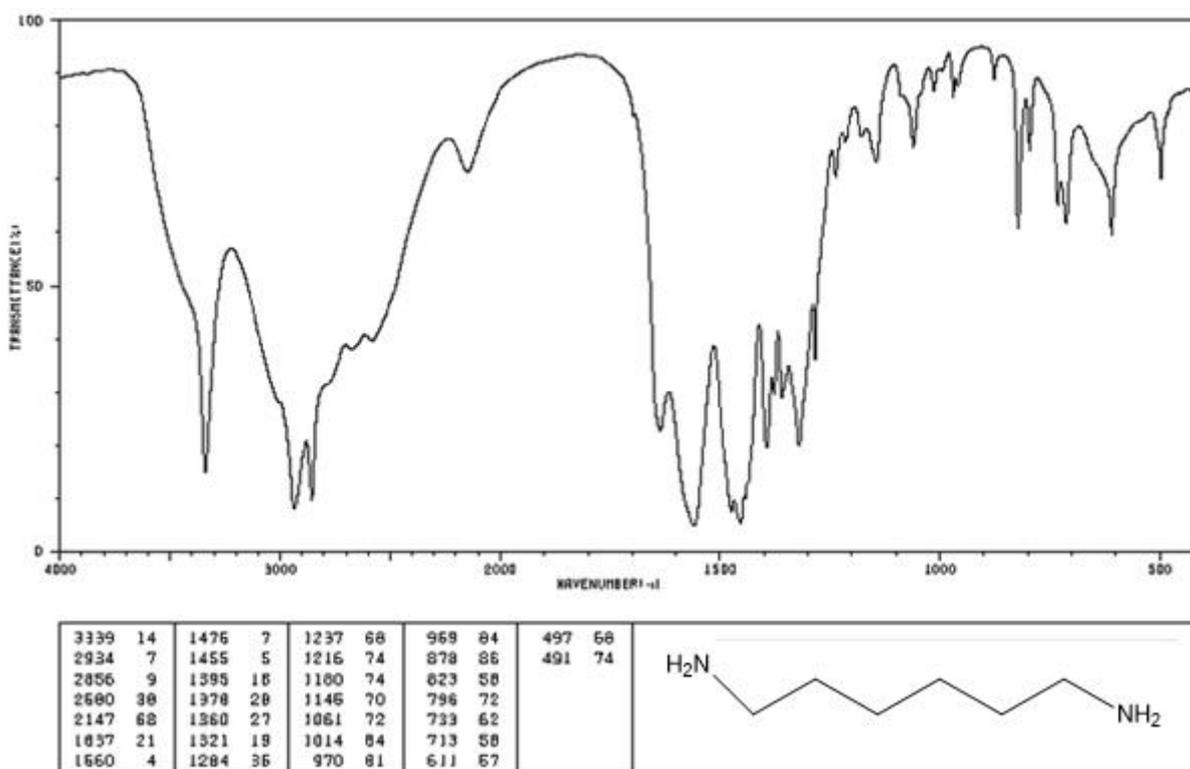


Figura B1 – Espectro de FTIR da HMDA.

Anexo C – Informação relativa aos espectros de RMN do TDI e do éter de petróleo.

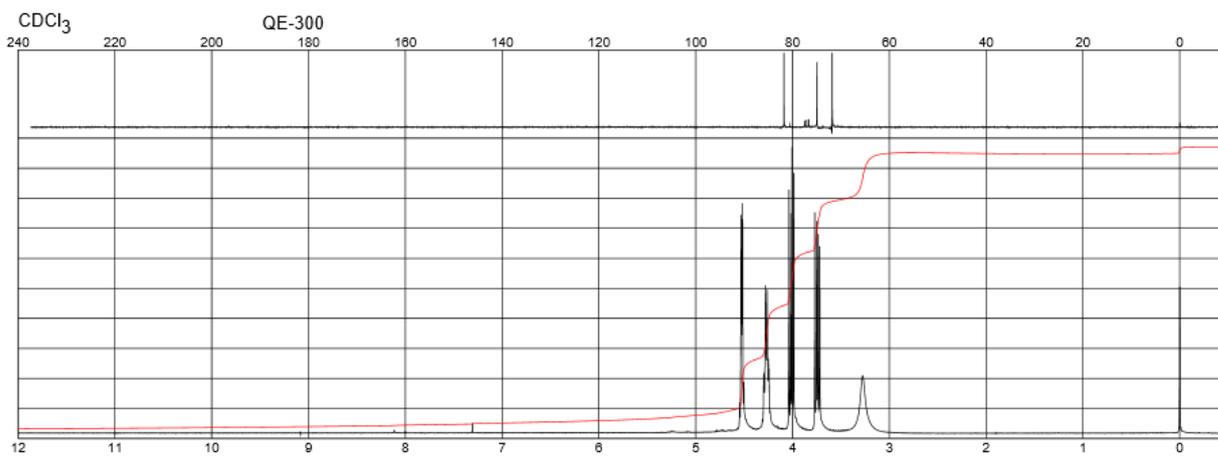


Figura C1 – Espectro de RMN do TDI.

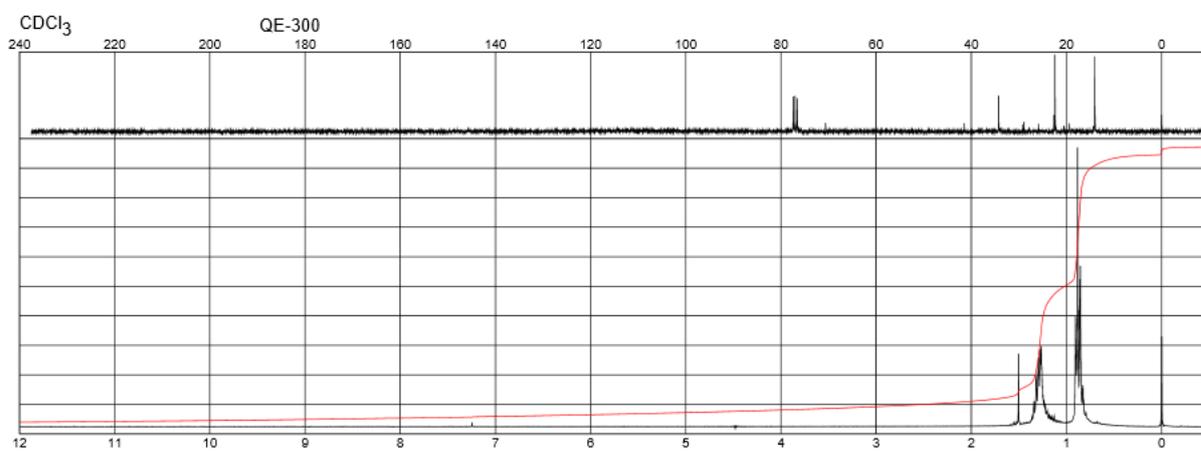


Figura C2 – Espectro de RMN do éter de petróleo.

Anexo D – Informação relativa ao espectro de FTIR da 1,4-trans_ciclohexano diamina.

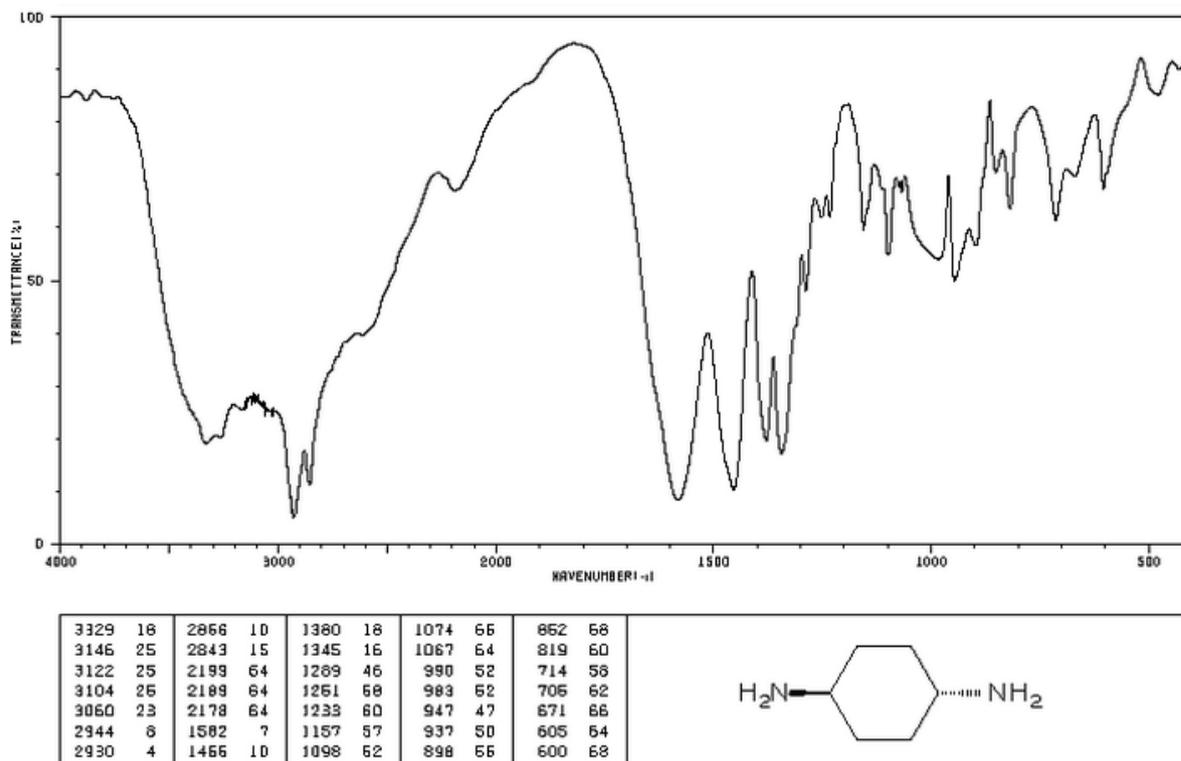


Figura D1 – Espectro de FTIR da 1,4-trans_ciclohexano diamina.

Anexo E – Informação relativa ao espectro de FTIR do monómero acrilato de metilo.

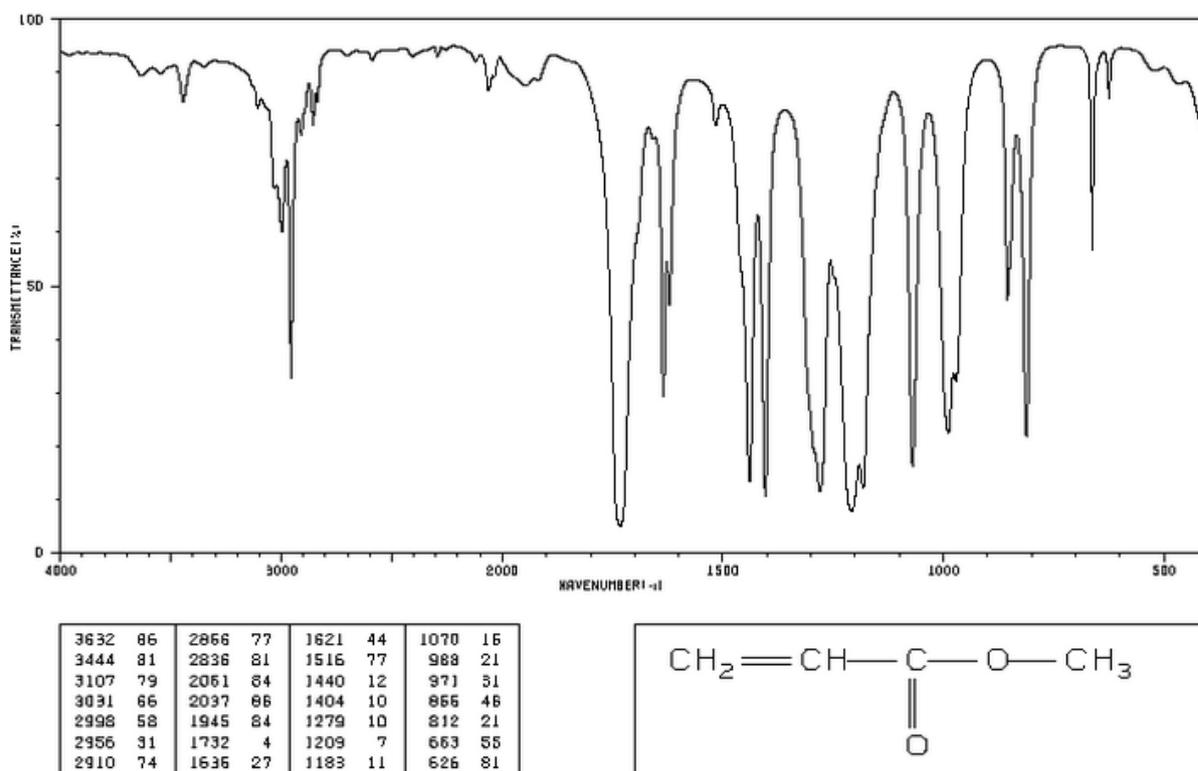


Figura E1 – Espectro de FTIR do acrilato de metilo.

Anexo F – Informação relativa ao espectro de FTIR do monómero NIPAM.

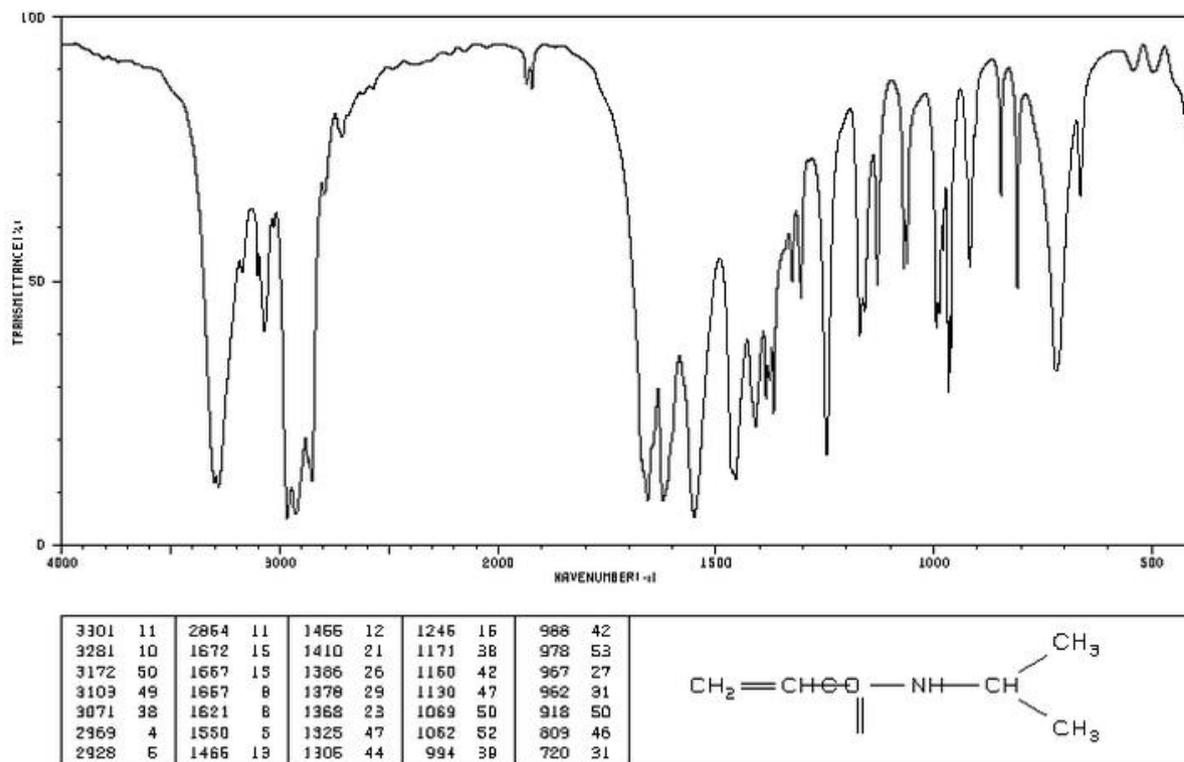


Figura F1 – Espectro de FTIR do NIPAM.