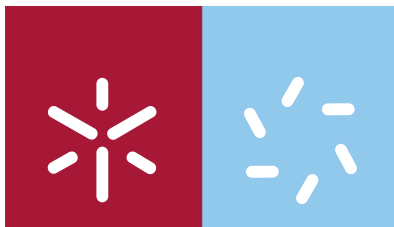


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Sara Alexandra Correia Amorim

**Desenvolvimento de Nanocompósitos
para Embalagens para Aplicações Médicas**



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Sara Alexandra Correia Amorim

Desenvolvimento de Nanocompósitos para Embalagens para Aplicações Médicas

Mestrado Em Química Medicinal

Trabalho efectuado sob a orientação do
Doutor Maurício Fonseca
e da
Doutora Ana Vera Machado Nóbrega

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA TESE APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, ___/___/_____

Assinatura: _____

Agradecimentos

À Doutora Ana Vera Machado Nóbrega, pela oportunidade de trabalhar neste projecto, pela orientação, disponibilidade e conhecimentos transmitidos. Meu agradecimento pelo apoio e amizade.

Ao Doutor Maurício Fonseca, pela orientação, ensinamentos e presença constante no decorrer de todo o trabalho.

À Doutora Isabel Correia Neves, quero agradecer a inteira disponibilidade demonstrada e pela ajuda na realização deste trabalho.

À Doutora Manuela Silva, pela realização dos ensaios de análise térmica e ensinamentos prestados.

Aos professores, técnicos e funcionários do Departamento de Química e Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho, por toda ajuda e disponibilidade.

Às minhas amigas, Sofia, Carla e Raquel Oliveira, que estiveram sempre presentes quando precisei. Obrigada pela amizade.

Aos meus amigos Manuel Oliveira, Isabel Moura e Raquel Santos, pela ajuda prestada durante o trabalho, pela paciência e disponibilidade.

Ao meu namorado Nuno Mota, por estar sempre ao meu lado em todos os momentos. Obrigada pela paciência, apoio, compreensão, amizade e carinho.

Aos meus pais, que me proporcionaram tudo aquilo que tenho e tudo aquilo que hoje sou. Agradeço o apoio, o incentivo e o facto de sempre acreditarem em mim. MUITO OBRIGADA!

Por fim gostaria de agradecer à FUNDAÇÃO PARA A CIÊNCIA E TECNOLOGIA através do projecto PTDC/AMB/73854/2006, no âmbito do qual esta tese foi realizada.

Resumo

Nos últimos anos, o Homem tem-se debatido com uma preocupação crescente no que respeita à preservação do meio ambiente e à utilização de fontes de energia renováveis. Nos países desenvolvidos e em crescente desenvolvimento, a poluição causada por polímeros sintéticos tem assumido proporções consideradas perigosas para o meio ambiente e conseqüentemente para a saúde do indivíduo. Como tal, estudos têm sido desenvolvidos estudos de modo a alcançar alternativas ao uso destes materiais e ultrapassar este flagelo da sociedade actual.

O objectivo deste trabalho é desenvolver sintetizar *in-situ* novos nanocompósitos poliméricos biodegradáveis baseados em materiais híbridos, através do processo sol-gel, para aplicação em embalagens médicas.

O trabalho iniciou-se com a pesquisa bibliográfica sobre o tema a estudar. Tendo em conta a literatura encontrada na área dos materiais híbridos orgânicos – inorgânicos, sintetizados pelo método sol-gel, o polímero biodegradável escolhido para a síntese do material foi a Poli(ϵ -caprolactona) (PCL), assim como o respectivo compostos modelo, acetato de metilo. O precursor inorgânico escolhido, para a incorporação da matriz inorgânica no material orgânico, foi o n-butóxido de titânio ($Ti(OBu)_4$). Após seleccionados os materiais, os híbridos foram sintetizados através do método sol-gel, utilizando para estudo inicial o composto modelo do polímero escolhido inicialmente. Através deste procedimento, usando o composto modelo, foi possível estudar de forma mais simples as reacções e a estrutura química do híbrido formado, prevendo assim o mecanismo que ocorrerá na presença da macromolécula, o polímero. Por último, procedeu-se à síntese do híbrido orgânico – inorgânico com o PCL.

Os nanocompósitos sintetizados foram caracterizados morfológica e estruturalmente, através de técnicas de análise espectroscópica (FTIR e NMR, 1H e ^{13}C), estrutural (Difracção de raio-X), de superfícies (SEM e XPS), térmica (TGA, DSC) e química (EA). Estes materiais foram também submetidos a testes de biodegradabilidade.

Abstract

In the last years, the Humanity has been concerned about preservation of the environment and the use of energy renewable sources. In developed countries, the pollution caused by synthetic polymers has grown in a dangerous way causing serious problems to the environment and Human's health. Therefore, studies have been developed in order to reach alternatives to the use of these materials and overcome this scourge in current society.

The goal of this work is to develop *in-situ*, new biodegradable polymeric nanocomposites based on hybrid materials through the sol-gel process, to be applied in medical packaging.

The investigation started with bibliographic research about this subject. Based on the literature found in hybrid organic – inorganic area, synthesised by sol-gel method, the biodegradable polymer chosen for the synthesis was Poly(ϵ -caprolactone) (PCL), as its model compound methyl acetate. The inorganic precursor, for incorporation of inorganic matrix into organic material, was Titanium n-butoxide ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$).

After materials selection, the hybrids are synthesized by sol-gel method, using for initial study the model compound of polymer chosen before. Through this procedure using model compound, it was possible to study, simply, the reaction and chemical structure of the formed hybrid and foreseeing the mechanism occurred in the presence of macromolecule, the polymer. Finally, was synthesised the hybrid organic – inorganic with polymer, PCL.

The nanocomposite was characterized morphologic and structurally, using several techniques, such as spectroscopy analysis (FTIR and NMR, ^1H and ^{13}C), structural (X-ray diffraction), surface (SEM e XPS), thermal (TGA, DSC) and chemical (EA). The biodegradability of these materials was also evaluated.

Índice Geral

Resumo	iii
Abstract	iv
Índice Geral.....	v
Índice de Figuras.....	viii
Índice de Tabelas e Esquemas	x
Lista de abreviaturas e símbolos	xii

CAPÍTULO 1 - Introdução

1. Embalagens Médicas.....	2
2. Polímeros Biodegradáveis.....	3
2.1. Naturais.....	3
2.2. Sintéticos.....	4
3. Materiais Híbridos Orgânicos – Inorgânicos	5
3.1. Método Sol-Gel	8
3.2. Hidrólise e Condensação precursor metálico	10
3.3. Química dos Alcoxidos de Metais de Transição	12
3.3.1. Efeito da carga parcial.....	14
3.3.2. Complexidade Molecular	14
3.3.4. Efeito do ligando alcóxido.....	15
3.3.5. Efeito do catalisador	16
4. Materiais Híbridos baseados em PCL.....	17
5. Degradação dos materiais híbridos orgânicos – inorgânicos.....	18
5.1. Biodegradação	19

CAPÍTULO 2 - Técnicas de Caracterização

1. Caracterização morfológica, superficial e estrutural	22
1.1. Microscopia electrónica de varrimento	22
1.2. Difraccção de Raios-X	23
1.3. Espectroscopia Foelectrónica de Raios-X	24
1.4. Análise Termogravimétrica	25

1.5. Calorimetria Diferencial de Varrimento.....	26
1.6. Reometria Oscilatória	26
2. Caracterização por Espectroscopia Molecular	27
2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	27
2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de próton e carbono.....	29
3. Determinação da Carência Bioquímica de Oxigênio	31

CAPÍTULO 3 - Parte Experimental

1. Solventes e Reagentes	34
2. Material polimérico e composto modelo	34
3. Condições gerais de síntese	34
3.1. Síntese dos híbridos orgânicos - inorgânicos pelo método sol-gel	34
4. Instrumentação e Condições Experimentais.....	36
4.1. Caracterização morfológica, superficial e estrutural	36
4.1.1. Microscopia electrónica de varrimento	36
4.1.2. Difraccção de Raios-X	36
4.1.3. Espectroscopia fotoelectrónica de Raios-X.....	36
4.1.4. Análise Térmica.....	37
4.1.5. Reometria Oscilatória	37
4.2. Caracterização por Espectroscopia Molecular.....	38
4.2.1. Espectroscopia de FTIR	38
4.2.2. Espectroscopia de RMN ¹ H e ¹³ C.....	38
4.3. Ensaio de Biodegradabilidade.....	39

CAPÍTULO 4 - Discussão dos Resultados

1. Método A	41
1.1. Síntese do híbrido orgânico – inorgânico a partir do composto modelo, acetato de metilo.	41
1.2. Síntese do híbrido orgânico – inorgânico a partir do polímero PCL.....	42
1.2.1. Análise estrutural e morfológica.....	42
1.2.2. Análise molecular.....	45
1.2.3. Análise Térmica.....	46

2. Método B	48
2.1. Estudo da hidrólise do precursor $Ti(OBu)_4$	48
2.1.1. Análise Espectroscópica	49
2.2.2. Análise Térmica	52
2.3. Síntese do híbrido orgânico – inorgânico a partir do composto modelo, acetato de metilo.	54
2.3.1. Análise Espectroscópica	54
2.4. Síntese do híbrido orgânico – inorgânico a partir do polímero, PCL.....	57
2.4.1. Análise estrutural e morfológica	58
2.4.2. Análise Espectroscópica	62
2.4.3. Análise Térmica	63
2.4.4. Análise Reológica	65
3. Métodos C e D.....	66
3.1. Análise estrutural e morfológica.....	67
3.2. Análise Espectroscópica	70
4. Biodegradabilidade	72
CAPÍTULO 5 - <u>Conclusão</u>	
1. Conclusões Gerais	75
2. Perspectivas de trabalho futuro.....	76
CAPÍTULO 6 - <u>Bibliografia</u>	

Índice de Figuras

Figura 1: Possibilidades de processamento do material pelo método sol-gel.	9
Figura 2: Tipos de degradação que ocorrem nos polímeros.	19
Figura 3: Estrutura dos cristais de titânio na forma anatase e rutilo.	24
Figura 4: Fotoemissão de um Electrão causado pela incidência de fotões raios-X. ...	25
Figura 5: Exemplo de um termograma obtido por DSC para um polímero orgânico. ...	26
Figura 6: Sistema de Reflexão ATR	29
Figura 7: Espectro de infravermelho do acetato de metilo, $Ti(OBu)_4$ e híbrido orgânico – inorgânico sintetizado a partir da síntese A.....	41
Figura 8: Imagens de SEM, obtidas para o híbrido baseado no polímero PCL, onde a) tem uma amplitude de 5000x e escala de 10 μm e b) uma amplitude de 20000x e escala de 4 μm	42
Figura 9: Espectros de EDS dos elementos identificados no híbrido baseado no polímero PCL, onde a) corresponde à partícula Z1 b) às partículas Z2 e Z3, ambas indicadas na figura 8.....	43
Figura 10: Difractograma de raios-X do híbrido PCL-Ti e PCL virgem.....	44
Figura 11: Espectro de infravermelho do PCL virgem, $Ti(OBu)_4$ e híbrido orgânico – inorgânico sintetizado a partir do método A.....	45
Figura 12: Curvas termogravimétricas para o híbrido PCL-Ti, PCL virgem e $Ti(OBu)_4$...	47
Figura 13: Espectros de infravermelho do precursor metálico $Ti(OBu)_4$ e da amostra da solução 1.....	49
Figura 14: Espectro de RMN de 1H do $Ti(OBu)_4$	50
Figura 15: Espectro de RMN de ^{13}C do $Ti(OBu)_4$	50
Figura 16: Espectro de RMN de 1H e ^{13}C do produto da hidrólise.....	51
Figura 17: TGA do precursor metálico e da sua respectiva hidrólise.....	53
Figura 18: Espectros de infravermelho dos reagentes $Ti(OBu)_4$ e acetato de metilo, e do produto final, o híbrido.	54
Figura 19: Espectros de RMN de 1H e ^{13}C do híbrido acetato de metilo - Ti.	56
Figura 20: Filme híbrido PCL – Ti, sobre um filme de Teflon, obtido pelo método B de síntese.	57

Figura 21: Imagens de SEM, obtidas para o híbrido baseado no polímero PCL, onde a) tem uma amplitude de 5000x e escala de 5 μm e b) uma amplitude de 10000x e escala de 2 μm	58
Figura 22: Difractogramas de XRD do PCL virgem e híbrido PCL – Ti.	59
Figura 23: Espectro de XPS do híbrido PCL-Ti (a). Espectros de alta resolução dos picos satélites (b).....	60
Figura 24: Espectros de infravermelho do híbrido e do composto orgânico virgem.	62
Figura 25: Espectros de infravermelho do híbrido (linha preta) e do composto orgânico virgem (linha vermelha), ampliados.	63
Figura 26: Curvas termogravimétricas do híbrido PCL-Ti e dos reagentes.....	64
Figura 27: Curvas de DCS para o PCL virgem e híbrido PCL - Ti.	64
Figura 28: Comportamento reológico do PCL virgem e do híbrido PCL-Ti.....	66
Figura 29: Imagens dos materiais obtidos nas sínteses C e D, em que a) filmes sem e com 1% de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, b) filmes sem e com 5% de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ e c) filmes sem e com 10% de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$	67
Figura 30: XRD dos diferentes compostos, com e sem HCl e do polímero virgem.....	68
Figura 31: Espectro de XPS do híbrido PCL-Ti sem HCl e espectros de alta resolução dos picos satélites.....	69
Figura 32: Gráficos de infravermelho das amostras obtidas nas sínteses C e D.	70
Figura 33: Gráfico da percentagem de biodegradabilidade <i>versus</i> o tempo, em dias.	72

Índice de Tabelas e Esquemas

Esquema 1: Estrutura do monómero de dois polissacarídeos, amido e celulose e estrutura do poliéster PHBV.....	4
Esquema 2: Estrutura do poliéster sintético PGA.	5
Esquema 3: Degradação hidrolítica do PLA.....	5
Tabela 1: Comparação das propriedades entre polímero e óxido metálico	7
Esquema 4: Processo de hidrólise do alcóxido metálico.....	10
Esquema 5: Etapa de alcoilação na condensação do precursor	11
Esquema 6: Etapa de oxolação do precursor metálico	11
Esquema 7: Olação do alcóxido metálico.....	11
Tabela 2: Electronegatividade (χ), número de coordenação (N) e grau de insaturação ($N-Z$) de alguns elementos [12]	12
Esquema 8: Formação de oligómeros através de pontes alcóxidas.....	13
Tabela 3: Complexidade molecular de alguns etóxidos metálicos em função do tamanho do metal. [11].....	14
Esquema 9: Valores de carga parcial para o Ti e –OR, para os alcóxidos hidrolizados	16
Tabela 4: Valores de energias de ligação. [25].....	46
Esquema 10: Estrutura do n-butóxido de titânio	50
Tabela 5: Dados de RMN de ^1H para o composto $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ e produto de hidrólise. .	52
Tabela 6: Dados de RMN de ^{13}C para o composto $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ e produto de hidrólise.	52
Esquema 11: Proposta de mecanismo da reacção de hidrólise.	53
Esquema 12: Proposta de estrutura para o híbrido acetato de metilo - Ti.	55
Tabela 7: Dados de RMN de ^1H para o composto $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, acetato de metilo e híbrido.	57
Tabela 8: Dados de RMN de ^{13}C para o composto $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, acetato de metilo e híbrido.	57
Tabela 9: Valores de energia de ligação (E.L) de XPS para o híbrido e PCL virgem	60
Esquema 13: Proposta de estrutura para o híbrido orgânico inorgânico, baseado nos resultados de XPS.	61
Tabela 10: Propriedades físicas e térmicas do PCL virgem e do híbrido PCL-Ti.	65

Tabela 11: Espessura dos filmes obtidos pelos métodos de síntese C e D.....	67
Tabela 12: Valores de energia de ligação (BE) de XPS para os híbridos e PCL virgem.	69

Lista de abreviaturas e símbolos

DSC	calorimetria diferencial de varrimento
h	hora
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
PBS	polibutileno succinato
PCL	poli(ϵ -caprolactona)
PGA	ácido poliglicólico
PHA	polihidroxicanoatos
PHB	polihidroxibutirato
PHBV	polihidroxibutirato – valerato
PLA	ácido poliláctico
PVOH	álcool polivinílico
SEM	microscopia electrónica de varrimento
TGA	análise termogravimétrica
TNBT	n - butóxido de titânio
TiO ₂	dióxido de titânio
Ti(OBu) ₄	butóxido de titânio
XRD	difracção de raios-X
XPS	espectroscopia fotoelectrónica de raios-X

CAPÍTULO 1

Introdução

1. Embalagens Médicas

Nos últimos anos, os plásticos têm assumido um papel importante em aplicações médico – farmacêuticas, nomeadamente em implantes, componentes para cirurgia reconstrutiva e equipamentos médicos, materiais para embalagens médicas, assim como numa grande variedade de produtos.

O uso destes materiais em embalagens médicas, tem como principal vantagem o baixo custo, associado a um alto desempenho do produto final. Os materiais poliméricos têm de ir ao encontro das necessidades do produto tendo em conta a sua aplicação, e visto tratar-se de produtos associados à saúde, as suas especificações e características são exigentes e rigorosas. Logo, o uso de materiais de baixo custo, em aplicações tão sofisticadas torna-se um grande benefício. **[1]**

As embalagens para aplicações médicas têm de combinar propriedades únicas, sendo as suas especificações extremamente exigentes. Este tipo de material tem de ser funcional numa larga escala de temperaturas, pois dependendo da sua aplicação poderá ser submetido a temperaturas negativas, no caso de armazenamento de algumas drogas para assim evitar a sua degradação e transporte de órgãos, ou a elevadas temperaturas no caso de as embalagens serem submetidas a tratamentos de esterilização. Este deverá ter baixo peso molecular, assim como boas propriedades mecânicas. É também desejado que tenha reduzidas percentagens de aditivos, tais como plasticizadores e estabilizantes de modo a evitar que libertem para os medicamentos ou para os produtos armazenados, substâncias que possam alterar a constituição do material transportado, causando assim danos no paciente. Outro importante requisito dos materiais para aplicações médicas, é o seu carácter biodegradável, de modo a minimizar o impacto ambiental assim que o seu tempo de vida útil termine, evitando a contaminação do meio ambiente e, indirectamente, prejudique a saúde do ser humano.

O Policloreto de vinilo (PVC) tem sido o material mais utilizado neste tipo de aplicações, pois preenche a maioria dos requisitos mencionados anteriormente. No entanto, o PVC é um material instável em relação ao calor e à luz, degrada a temperaturas relativamente baixas com a liberação de HCl, possui baixa resistência

mecânica e baixa resistência física aos choques. Para além de tudo isto, o PVC não é biodegradável. Este é 100% reciclável seja por meios físicos (mecânicos), químicos ou energéticos, no entanto os produtos secundários da reciclagem são tóxicos e difíceis de eliminar. Desta forma, o desenvolvimento de novos materiais poliméricos é uma alternativa promissora, de modo a superar estas limitações e possibilitar o desenvolvimento de novos produtos com desempenho e propriedades diferenciados.

2. Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis têm merecido grande atenção na área da investigação, sendo uma alternativa promissora ao uso de polímeros derivados do petróleo, afim de reduzir a dependência desta fonte, e uma solução concreta à produção de grandes quantidades de resíduos depositados em aterros.

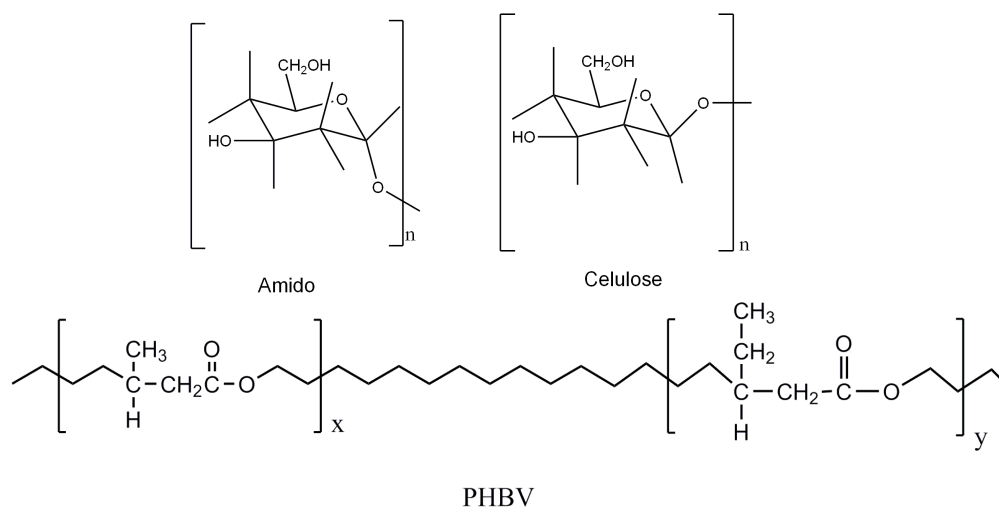
Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados de acordo com a sua fonte: *i)* polímeros directamente extraídos ou removidos de biomassa, por exemplo polissacarídeos, proteínas, polipéptidos e polinucleótidos; *ii)* polímeros produzidos através de sínteses químicas vulgares, usando monómeros de origem natural ou misturas de monómeros obtidos de biomassa e petróleo; *iii)* polímeros produzidos por microrganismos ou bactérias geneticamente modificadas, tais como polihidroxitirato (PHB), celulose, etc. [2]

O tipo de biodegradação que ocorre nos polímeros pode variar dependendo da sua origem, sendo eles genericamente, polímeros biodegradáveis de origem natural ou polímeros biodegradáveis sintéticos.

2.1. Naturais

Os polímeros biodegradáveis naturais, tal como o nome indica, são produzidos na natureza pelos organismos vivos durante os seus ciclos de crescimento. A sua síntese geralmente envolve catálise enzimática, em reacções de polimerização de monómeros activados, que são formadas no interior das células através de processos metabólicos. [3]

O maior grupo de polímeros biodegradáveis, consiste naquele em que o polímero contém ligações hidrolisáveis ao longo da sua cadeia, tais como, poliésteres (PHA, PHB, PHBV), poliureias, polianidridos, poliuretanos e polifosfazeno, susceptíveis à biodegradação pelas enzimas hidrolíticas existentes nos microrganismos. Para além das fibras naturais, lã e seda, os polissacarídeos tais como o amido, são os polímeros biodegradáveis naturais com maior uso comercial, esquema 1.



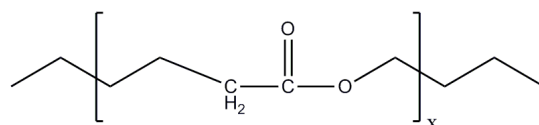
Esquema 1: Estrutura do monómero de dois polissacarídeos, amido e celulose e estrutura do poliéster PHBV.

Dos polímeros biodegradáveis existentes na natureza, os poliésteres alifáticos são os que mais facilmente se biodegradam. Uma das razões, é o efeito que a flexibilidade da cadeia tem na biodegradação. Na degradação do polímero pelas enzimas, a cadeia polimérica deve ser suficientemente flexível para que seja possível o seu “encaixe” no local activo da enzima. Esta característica é significativa na biodegradabilidade de poliésteres alifáticos, que são flexíveis, ao contrário dos poliésteres aromáticos, mais rígidos, geralmente considerados bioinertes. [4]

2.2. Sintéticos

Enquanto que os polímeros naturais são produzidos por organismos vivos existentes na natureza, os polímeros biodegradáveis sintéticos são produzidos pelo Homem, na sua maioria polímeros sintetizados a partir do petróleo, esquema 2. A

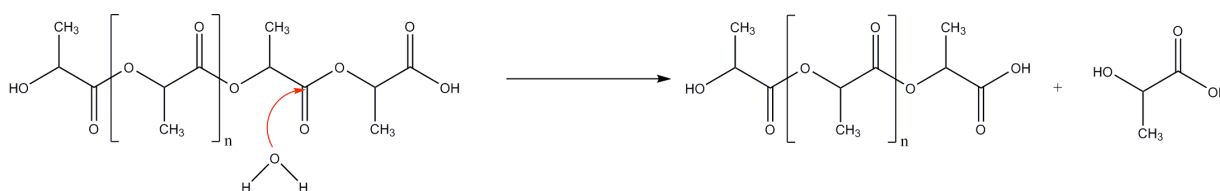
maior categoria de polímeros sintéticos biodegradáveis são os poliésteres, tais como, PVOH, PLA, PGA, PCL e PBS, com ligações ao longo da cadeia susceptíveis de serem hidrolisadas, um importante aspecto na sua biodegradação.



PGA

Esquema 2: Estrutura do poliéster sintético PGA.

A degradação hidrolítica ocorre através da cisão hidrolítica aleatória das ligações éster da cadeia, eventualmente originando o monómero hidroxiaácido, apresentado no esquema 3. [4]

**Esquema 3:** Degradação hidrolítica do PLA

Dois etapas distintas ocorrem no processo de degradação. Na primeira ocorre a clivagem aleatória das ligações éster do polímero, com a introdução de água na cadeia polimérica. A segunda etapa, começa quando o peso molecular do polímero diminui levando à destruição total da macromolécula.

A velocidade da hidrólise depende de vários factores, tais como, massa molecular, cristalinidade, estrutura e composição química. Os poliésteres com elevada hidrofobicidade e cristalinidade, degradam mais lentamente comparado com os amorfos e menos hidrofóbicos.

3. Materiais Híbridos Orgânicos – Inorgânicos

O desenvolvimento da indústria de polímeros proporcionou um interesse reforçado no que toca ao desenvolvimento de novos materiais conhecidos como

híbridos orgânico - inorgânicos. Estes materiais são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, resultando em um único material com propriedades diferenciadas, e objectivamente melhoradas, daquelas que lhe deram origem. Estes materiais eram inicialmente chamados de compósitos, uma definição bastante abrangente que define materiais constituídos por uma ou mais fases descontínuas, embebidas ou dispersas numa fase contínua (matriz). A obtenção de um compósito pode ocorrer através de dispersão, mistura física ou reacção química entre dois ou mais materiais distintos e com propriedades físicas diferentes. Deste modo, é possível a obtenção de um novo material que apresente propriedades únicas e notoriamente diferentes das dos materiais constituintes. Quando pelo menos uma das fases constituintes do compósito possui dimensões em escala nanométrica, este passa a ser denominado nanocompósito. Os compósitos podem ser formados pela combinação de diferentes materiais, do tipo inorgânico – inorgânico, orgânico - orgânico ou ainda orgânico - inorgânico (também chamados de materiais híbridos). [5]

Os materiais híbridos orgânico - inorgânico não são simplesmente misturas físicas, o que os distingue da vasta definição de nanocompósitos, mas sim mistura a nível molecular, obtendo-se materiais com elevada dispersão e homogeneidade. As características destes materiais não se devem apenas à soma das propriedades individuais das fases, mas sim à natureza da interface interna entre as fases orgânica – inorgânica. A natureza desta interface tem sido usada para dividir estes materiais em duas distintas classes. **Classe I** em que os componentes orgânicos e inorgânicos estão dispersos homogeneamente, ligados apenas por ligações do tipo ligações de hidrogénio, van der Waals ou interações ião-dipolo e dipolo-dipolo, dando coesão a toda a estrutura. Na **Classe II** as duas fases estão ligadas fortemente, através de ligações químicas covalentes ou iónicas. A **Classe III** é baseada na combinação dos dois tipos de interacção descritos nas classes I e II. [6]

A obtenção de materiais híbridos usando polímeros, como matriz orgânica, e óxidos metálicos como fase inorgânica tem suscitado grande interesse. A combinação destes materiais tem permitido obter híbridos com características melhoradas e superiores, na medida em que a fase orgânica complementa as deficiências da fase inorgânica e vice-versa. A Tabela 1, mostra as propriedades dos

polímeros e dos óxidos metálicos, sendo visível que ambas as fases possuem características muito distintas, podendo-se assim complementar. [7]

Tabela 1: Comparação das propriedades entre polímero e óxido metálico

<u>Propriedades</u>	<u>Polímero</u>	<u>Óxido Metálico</u>
Resistência	Fraca	Forte
Módulo de Young	Baixo	Alto
Alongamento	Alto	Baixo
Estabilidade térmica	Baixa	Alta
Índice de Refracção	1,4-1,8	1,4-4,0
Espectro de cor	Largo	Estreito
Dureza	Mole	Duro

A preparação destes nanomateriais ocorre através de vários processos e sínteses, sendo eles *a)* a polimerização de moléculas do monómero na rede inorgânica através de um tratamento químico, térmico ou fotoinduzido *in situ*; *b)* a intercalação do polímero previamente formado e *c)* através de uma polimerização intercalativa redox durante a preparação da fracção inorgânica, na qual os monómeros são oxidados pelo material inorgânico, que se reduz e promove a formação do polímero entre as suas lamelas. [8]

Os materiais híbridos orgânicos - inorgânicos obtidos pelo método de sol-gel, tem merecido grande atenção no meio académico, visto apresentar diversas vantagens nomeadamente, a elevada homogeneidade e pureza dos materiais, a utilização de baixas temperaturas o que reduz os custos energéticos, o controlo estrutural dos materiais por manipulação das várias fases do processo e a preparação de materiais com propriedades físicas melhoradas, tendo no entanto as desvantagens de por vezes implicar elevados custos de matéria-prima, a toxicidade de algumas soluções orgânicas usadas, tempos de processamento elevados e a possível presença, no material final, de espécies químicas que não reagiram. Contudo, a característica única deste processo permite a incorporação de moléculas

orgânicas sem que ocorra a degradação das mesmas.

Este método será utilizado na preparação dos materiais descritos neste trabalho.

3.1. Método Sol-Gel

O método sol-gel baseia-se na hidrólise de um precursor, ou seja, de um metal coordenado a ligandos do tipo O-R, ou de uma mistura de precursores químicos que passam de um estado de solução (*sol*: dispersão de partículas coloidais num líquido) para um estado de *gel* (constituído por uma fase sólida que retém uma fase líquida), com posterior remoção do solvente. Logo, de um modo geral o processo sol-gel consiste no crescimento de partículas coloidais (de tamanho 1-100 nm) e na sua ligação (que pode ocorrer através de ligações covalentes, forças de van der Waals ou ligações de hidrogénio), com posterior formação de um gel, que consiste numa rede interconectada, através de ligações covalentes e irreversíveis, rígida com poros de diâmetro na ordem dos nanómetros.

Na síntese sol-gel, o método de preparação deve ser considerado visto ter grande influência no produto final. Várias metodologias podem ser adoptadas:

1. Gelificação de uma dispersão de partículas coloidais e posterior secagem;
2. Hidrólise e policondensação de um precursor alcóxido seguido de uma secagem do gel supercrítica;
3. Hidrólise e policondensação de um precursor alcóxido seguido de um envelhecimento e secagem em condições atmosféricas normais.

Quando a remoção de solvente é feita em condições supercríticas (método 2), a rede sólida não colapsa e é produzido um *aerogel*, com baixa densidade (80Kg/m^3) e volume poroso de 98%. A remoção de solvente por evaporação à pressão atmosférica, isto é, por secagem (método 1 e 3), provoca uma contracção e o produto final é denominado por *xerogel* (Figura 1). [9]

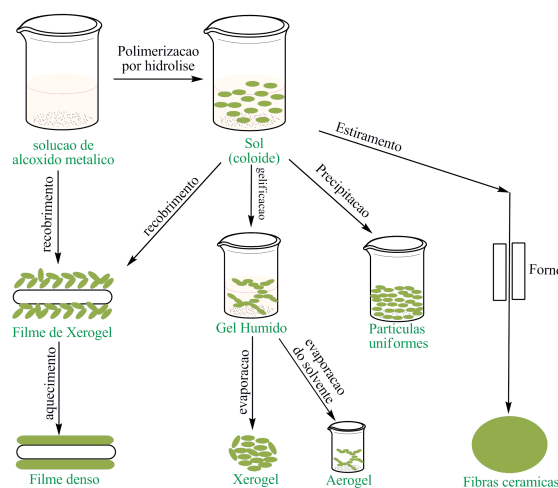


Figura 1: Possibilidades de processamento do material pelo método sol-gel.

Os híbridos orgânicos - inorgânicos obtidos pelo método sol-gel podem ser preparados através de diferentes processos de síntese, com a incorporação de diferentes precursores inorgânicos em moléculas orgânicas:

I. sintetizados através de organoalcóxissilanos de baixo peso molecular, como precursor para a reação sol-gel na qual os grupos orgânicos são introduzidos dentro de uma rede inorgânica através, por exemplo, de ligações =Si-C-;

II. podem ser formados via co-condensação de oligómeros ou polímeros funcionalizados com alcóxidos metálicos, do tipo $M(OR)_n$ em que $M = Ti, V, Mn, \text{ etc.}$, onde a ligação química é estabilizada entre as fases orgânica e inorgânica;

III. materiais híbridos podem ser sintetizados através da formação *in situ* de espécies inorgânicas dentro de uma matriz polimérica. Geralmente a fase inorgânica apresenta-se na forma de partículas com tamanho em escala nanométrica;

IV. híbridos orgânico - inorgânicos podem ser obtidos através da introdução de monómeros orgânicos na fase gel com subsequente polimerização, ou pela dissolução do polímero em uma única mistura com o alcóxido metálico utilizando um solvente comum;

V. espécies orgânicas podem ser impregnadas ou aprisionadas numa matriz inorgânica;

VI. híbridos podem ainda ser obtidos através da formação de redes interpenetrantes, com a formação simultânea das fases orgânica e inorgânica.

Os precursores mais utilizados no método sol-gel são os alcóxidos de silício

(Si(OR)₄), sendo os mais investigados e por isso os mais reportados em literatura. No entanto, o nosso estudo vai-se incidir em precursores derivados de metais de transição (tipo III), em que a preparação de materiais híbridos orgânico - inorgânicos, é baseada no método de síntese 3, onde ocorre hidrólise e condensação do alcóxido metálico com posterior secagem do híbrido em condições ambientais.

3.2. Hidrólise e Condensação precursor metálico

O método de síntese sol-gel baseia-se em duas etapas distintas, hidrólise e condensação dos precursores metálicos, esquema 4. A etapa de hidrólise do alcóxido metálico leva à obtenção de um hidróxido metálico, M-OH onde M= Ti, Zn, (etc.) e R= metil, etil, propil, n-butyl, (etc.).

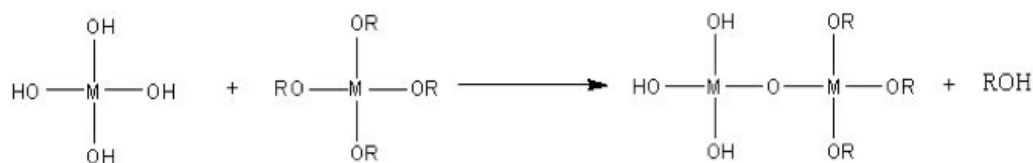


Esquema 4: Processo de hidrólise do alcóxido metálico

A primeira etapa da hidrólise ocorre com o ataque nucleofílico dos grupos hidroxilo ao átomo metálico que está positivamente carregado, devido à elevada electronegatividade do grupo -OR a ele ligado. Isto leva a que ocorra um aumento do número de coordenação do metal no seu estado de transição. A segunda etapa, é a transferência do protão para o grupo carregado negativamente, -OR. O grupo alcóxido protonado é então removido, permitindo ao átomo metálico voltar ao seu número de coordenação mais estável.

A etapa posterior no processo sol-gel, é a condensação das espécies formadas na hidrólise. Esta etapa pode ocorrer através de três processos distintos:

➤ alcoxilação: ocorre reacção entre a espécie formada na hidrólise, M-OH, com o alcóxido metálico, dando a libertação de um molécula R-OH, esquema 5.



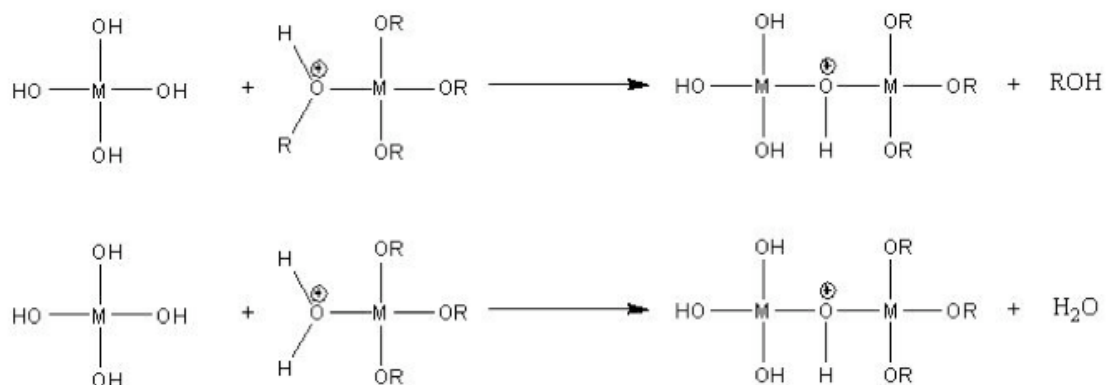
Esquema 5: Etapa de alcoilação na condensação do precursor

➤ oxolação: ocorre a reacção entre duas espécies M-OH, havendo libertação de uma molécula de água.



Esquema 6: Etapa de oxolação do precursor metálico

- olação: quando a reacção se dá entre a espécie formada na hidrólise e uma espécie metálica solvatada, com libertação de água ou de um álcool, esquema 7.



Esquema 7: Olação do alcóxido metálico

A ocorrência sequencial de reacções de condensação e policondensação levam á formação de uma rede metálica, M-O_n. [10]

O processo sol-gel é complexo, dependendo de várias variáveis tais como, tempo e temperatura de reacção, natureza do catalisador, concentração de reagentes, natureza do solvente, tipo de precursor metálico, etc. Tudo isto vai influenciar as características finais do material obtido, incluindo a percentagem de

hidrólise e condensação de grupos reactivos, densidade de reticulação e homogeneidade do produto.

3.3. Química dos Alcóxidos de Metais de Transição

Os alcóxidos de metais de transição, $M(OR)_z$, especialmente aqueles com orbitais d^0 (Ti, Zr) são geralmente muito reactivos devido à presença de grupos OR muito electronegativos (dador π) que estabilizam o metal no seu estado de oxidação mais elevado e torna o metal mais susceptível para o ataque nucleofílico, ocupando as orbitais d vazias que aceitam os electrões dos ligandos nucleofílicos (adição nucleofílica). [11]

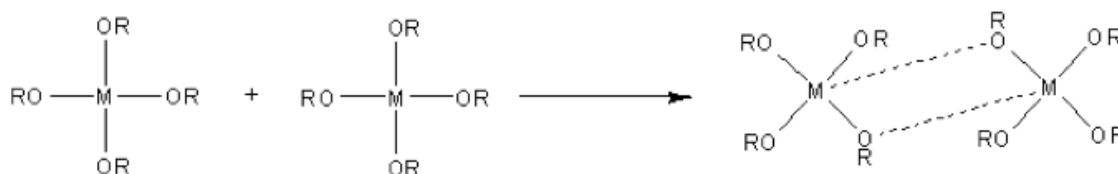
Ao contrário dos precursores de silício, os precursores de metais de transição possuem baixa electronegatividade tornando-os mais electrofílicos e por sua vez menos estáveis em relação à hidrólise, condensação e outras reacções nucleofílicas. No entanto, a reactividade destes metais não se deve apenas à sua natureza electrofílica mas também ao seu grau de insaturação. O grau de insaturação é dado pela expressão $N-Z$, onde N é o número de coordenação e Z , o estado de oxidação do metal. A tabela 2 mostra a electronegatividade e o grau de insaturação de alguns metais.

Tabela 2: Electronegatividade (χ), número de coordenação (N) e grau de insaturação ($N-Z$) de alguns elementos [12]

<u>Alcóxidos</u>	<u>Electronegatividade</u> <u>(χ)</u>	<u>N</u>	<u>Z</u>	<u>$N-Z$</u>
Si(OPr)₄	1.90	4	4	0
Sn(OPr)₄	1,96	6	4	2
Ti(OPr)₄	1,54	6	4	2
Zr(OPr)₄	1,33	7	4	3
Ce(OPr)₄	1,12	8	4	4
Al(OPr)₄	1,61	6	3	3

Como se pode ver através da análise da tabela, o silício possui baixa electrofilicidade (elevada electronegatividade) e grau de insaturação zero. Logo, os alcóxidos de silício são pouco reactivos. Por outro lado, como já tinha sido referido, os alcóxidos metálicos à excepção do silício, incluindo elementos como o Ti, Zr, Al e B com elevado grau de insaturação, são muito mais reactivos.

Os metais de transição exibem frequentemente, vários estados de coordenação estáveis, e quando coordenativamente insaturados são capazes de expandir a sua coordenação via olação, oxolação, pontes entre alcóxidos ou outros mecanismos nucleofílicos associados. Por exemplo, os alcóxidos de metais de transição dissolvidos em solventes não polares, formam frequentemente oligómeros através de “pontes alcóxidas”, num mecanismo de adição nucleofílica semelhante à olação, representada no esquema 8.



Esquema 8: Formação de oligómeros através de pontes alcóxidas

Em solventes polares, as “pontes alcóxidas” também podem ocorrer, assim como interacções com grupos -OH. O tamanho e geometria destes oligómeros são bastante afectados pelo tamanho do substituinte orgânico ligado ao oxigénio, quer por efeitos electrónicos, quer por efeitos estéreis. O mesmo é válido para os alcóxidos de alumínio, estanho, zircónio, tungsténio, molibdénio e vanádio, entre outros.

A elevada reactividade dos alcóxidos de metais de transição, leva a que estes sejam processados com rigoroso controlo de humidade e condições de hidrólise de modo a preparar géis homogéneos evitando a formação de precipitados. O processo de hidrólise e condensação desses alcóxidos é significativamente mais complexo que o descrito anteriormente em virtude do maior número de possibilidades estruturais devido à elevada cinética das reacções nucleofílicas.

A termodinâmica das reacções de hidrólise, alcoxilação e oxolação dependem

de vários factores, tais como, a força do nucleófilo adicionado, a complexidade molecular (dimensão da oligomerização), a electrofilicidade e a carga parcial (δ) do metal, e a estabilidade do grupo lábil.

3.3.1. Efeito da carga parcial

As reacções de hidrólise, alcoxilação e oxolação são favorecidas quando:

- $\delta(O) \ll 0$;
- $\delta(M) \gg 0$;
- $\delta(H_2O)$ ou $\delta(ROH) > 0$

Tendo em conta, como exemplo, o dímero $[Ti_2(OEt)_6(OH)_2]$, o cálculo da distribuição de carga no seu estado de transição, quer no processo de alcoxilação ou oxolação, indica que a protonação do $-OEt$ produz uma carga positiva mais elevada no grupo lábil ($\delta(EtOH) = +0,02$) do que a protonação do $-OH$ ($\delta(HOH) = -0,25$). Deste modo, a alcoxilação deverá ser a reacção de condensação favorecida no precursor de titânio, parcialmente hidrolisado e coordenativamente saturado.

3.3.2. Complexidade Molecular

A complexidade molecular depende da natureza do átomo metálico. Num determinado grupo, a complexidade molecular aumenta com tamanho atómico do átomo.

Tabela 3: Complexidade molecular de alguns etóxidos metálicos em função do tamanho do metal. [11]

	$Ti(OEt)_4$	$Zr(OEt)_4$	$Hf(OEt)_4$	$Th(OEt)_4$
Raio Covalente (Å)	1,32	1,44	1,44	1,55
Complexidade Molecular	2,9	3,6	3,6	6,0

A complexidade molecular também depende do ligando alcóxido. Por exemplo, o $Ti(OEt)_4$ exhibe uma estrutura oligomérica, enquanto que o $Ti(OPr^i)_4$ permanece

monomérico. As “pontes alcóxidas” são mais estáveis relativamente à hidrólise, quando comparadas com as moléculas com ligandos –OR terminais. Portanto, a cinética e estrutura resultante pode ser controlada através da escolha apropriada do solvente. Por exemplo, a hidrólise parcial do $Zr(OPr^n)_4$ dissolvido num solvente polar prótico, n-PrOH, resulta num precipitado, enquanto que um gel homogéneo é obtido quando a hidólise ocorre na presença de um solvente apolar, como o ciclohexano. Estas diferenças mostram a influência da complexidade molecular na cinética da hidrólise: as “pontes alcóxidas” ocorrem na presença do ciclohexano permitindo a hidrólise controlada, enquanto que associações entre álcoois (em vez de “pontes alcóxidas”) ocorrem preferencialmente na presença de n-PrOH, resultando numa hidrólise rápida e na formação de produtos muito reticulados. Um caso semelhante é observado para os alcóxidos de titânio: o $Ti(OEt)_4$ quando dissolvido em EtOH apresenta um estrutura oligomérica e a hidrólise resulta na precipitação de pequenas partículas. No caso do $Ti(OPr^i)_4$, dissolvido em Pr^iOH , este é monomérico e a hidólise resulta numa rápida precipitação de um produto polidisperso.

3.3.4. Efeito do ligando alcóxido

O tamanho e o efeito dador ou retirador do ligando orgânico (R), também tem grande influência na cinética das reacções de hidrólise e condensação. No caso dos n-alcóxidos de titânio ($Ti(OR^n)_4$), a velocidade de hidrólise diminui com o comprimento da cadeia alquílica, devido aos efeitos estéreis associados ao mecanismo de substituição nucleofílica, S_N . O aumento do comprimento da cadeia leva também a que ocorra uma diminuição da $\delta(Ti)$ e $\delta(H)$, o que também contribui para a diminuição da cinética da hidrólise.

A influência do comprimento da cadeia nas reacções de condensação é verificada qualitativamente através da observação da formação de precipitação, a qual não pode ser evitada, mesmo sob condições de hidrólise suaves, quando $R = Et$, Pr^n ou Pr^i .

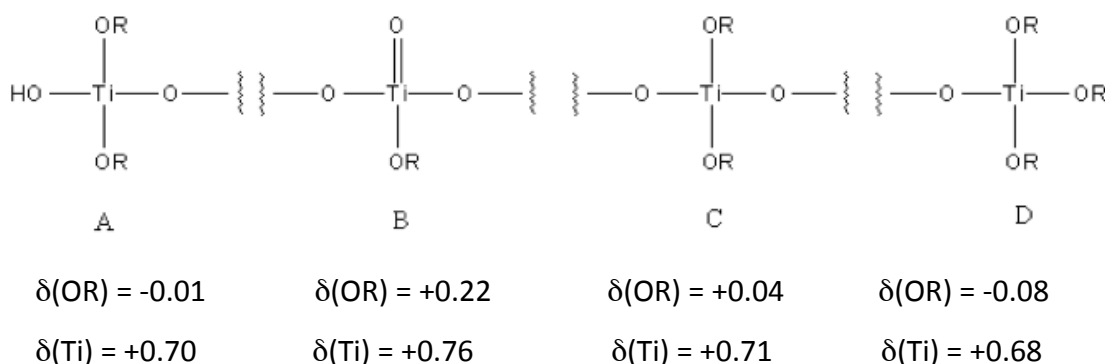
Em sistemas inorgânicos, os produtos iniciais da condensação são oligómeros que conseqüentemente se agregam para formar géis ou precipitados. O tamanho dos oligómeros depende de R, ou seja, quanto maior o tamanho de R, menor o

oligómero. O ligando também exerce grande influencia na morfologia e cristalinidade do gel resultante, talvez por alterar o tamanho e estrutura dos oligómeros inicialmente formados. [11]

3.3.5. Efeito do catalisador

A natureza do catalisador, sendo ele ácido ou alcalino, influencia a cinética da reacção, assim como a estrutura final do gel.

O ácido protona os grupos alcóxidos negativamente carregados, facilitando a cinética da reacção através da formação de grupos abandonantes, e eliminando a necessidade de transferência de protão no estado de transição. A hidrólise completa-se quando água suficiente é adicionada. A relativa facilidade de protonação dos diferentes ligandos alcóxidos pode influenciar a via de condensação, considerando diferentes híbridos parcialmente hidrolisados, esquema 9:



Esquema 9: Valores de carga parcial para o Ti e –OR, para os alcóxidos hidrolisados

Analisando as cargas parciais dos diferentes híbridos, A-D, verifica-se que a facilidade de protonação diminui na sequência, $D \gg A > C \gg B$, o que reflecte a forte capacidade do ligando em doar electrões, que diminui quando estamos na presença de três, dois e 1 grupo alcóxido. Como consequência, a condensação com catálise ácida é dirigida preferencialmente para as extremidades, em vez do meio da cadeia, resultando numa mais extensa e menos ramificada cadeia do híbrido orgânico – inorgânico. Logo, se a hidrólise for catalisada por ácido, vai ocorrer uma reacção electrofílica, e a velocidade da condensação será maior que a da hidrólise,

levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo. [13]

Em condições alcalinas são formados fortes nucleófilos, através da desprotonação de um ligando hidróxilo. A velocidade de hidrólise do $Ti(OBu^s)_4$, em condições básicas (NaOH), é menor do que na presença de ácido (HCl) ou em condições neutras, isto pode ser explicado através da redução do valor de $\delta(Ti)$ quando é adicionado o nucleófilo, OH^- .

A cinética da reacção de condensação é reforçada em condições alcalinas. Baseado nos valores de $\delta(Ti)$ apresentados anteriormente para os compostos A – D, a ordem de reactividade relativamente ao ataque nucleofílico deverá decrescer, sendo $B \gg C \approx A > D$. Deste modo, a condensação na presença de base, assim como a hidrólise, é dirigida preferencialmente para o meio da cadeia, em vez das suas extremidades, levando a uma mais compacta e ramificada molécula. Logo, se a hidrólise for catalisada por base, a reacção deve-se processar através de uma substituição nucleofílica, e a velocidade de hidrólise será maior que a velocidade de condensação, levando à formação de cadeias mais ramificadas no início do processo.

4. Materiais Híbridos baseados em PCL

PCL é um poliéster linear obtido por polimerização através da abertura do anel da ϵ -caprolactona. Este é um tipo de polímero sintético derivado do petróleo, hidrofóbico, semi-cristalino e biodegradável que pode ser lentamente consumido pelos microrganismos. As suas propriedades físicas e disponibilidade comercial tornam-o bastante atractivo, não só como substituto dos polímeros não biodegradáveis de aplicações comerciais, mas também como polímero específico nas áreas da medicina e agricultura. A principal limitação do PCL é a sua baixa temperatura de fusão ($T_f = 58 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$), que pode ser ultrapassada através da incorporação e/ou mistura de material inorgânico na sua matriz orgânica. [14]

A incorporação de partículas inorgânicas na matriz bio-polimérica não é só apropriada para o melhoramento significativo das propriedades físicas do polímero virgem, mas também para melhorar a sua velocidade de biodegradação.

5. Degradação dos materiais híbridos orgânicos – inorgânicos.

A degradação e amarelecimento dos materiais híbridos baseados em materiais poliméricos, afectam a sua aparência assim como as propriedades físicas desse material, tendo como algumas consequências a sua descoloração e maior fragilidade, ou seja, perda das suas propriedades mecânicas.

As alterações nas propriedades físicas são causadas por cisões na cadeia principal ou nas cadeias laterais da macromolécula, ou/e por reacções químicas em cadeias laterais, tendo como exemplo a reticulação intermolecular. Esse processo implica a formação de novas ligações químicas entre macromoléculas individuais. Cisões na cadeia principal, de um modo geral, causam diminuição da massa molecular e, conseqüentemente, alterações nas propriedades do híbrido. No entanto, a reticulação pode ser considerada como o oposto da cisão, quando conduz a um aumento na massa molecular, melhorando as propriedades físicas do polímero. No entanto, o excesso de reticulação pode gerar degradação, tornando o material frágil e quebradiço. [15]

Dependendo da natureza do agente responsável, a degradação pode ter classificações diferentes:

- Degradação fotoquímica;
- Degradação foto-oxidativa;
- Degradação térmica;
- Degradação termo-oxidativa;
- Degradação mecânica;
- Degradação por radiação de alta energia (raios X);
- Degradação química;
- Biodegradação.

A figura 2 mostra, de forma resumida, os vários tipos de degradação que podem ocorrer nos polímeros.

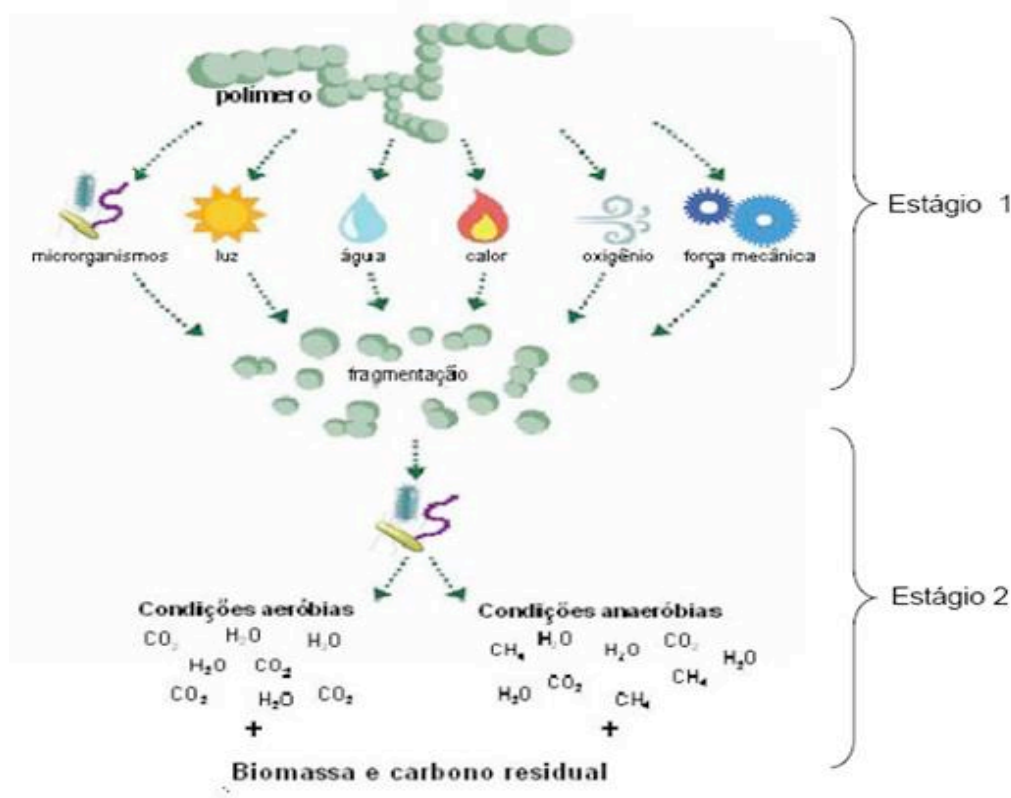


Figura 2: Tipos de degradação que ocorrem nos polímeros.

Neste trabalho o estudo da degradação dos materiais sintetizados vai incidir na biodegradabilidade do híbrido.

5.1. Biodegradação

A biodegradação é um processo natural através do qual compostos orgânicos, no meio ambiente, são convertidos em compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares, tais como os ciclos de carbono, azoto e enxofre. O meio ambiente, onde os polímeros estão presentes, inclui os agentes biológicos responsáveis pela deterioração das substâncias poliméricas. Os agentes biológicos, tais como bactérias, fungos e as suas enzimas consomem estas substâncias como fontes de alimentação, logo a sua forma original desaparece. Sob condições apropriadas de humidade, temperatura e oxigénio a biodegradação é um processo relativamente rápido.

Vários factores, intrínsecos ao material polimérico, podem afectar a sua

biodegradação:

➤ estrutura do polímero: como foi referido anteriormente (2.1.), os polímeros com ligações hidrolizáveis ao longo da sua cadeia são mais susceptíveis de serem biodegradados pelos microrganismos e enzimas hidrolíticas. O carácter hidrofílico – hidrofóbico do polímero também influencia a sua biodegradabilidade. Um polímero contendo tantos grupos hidrofóbicos como hidrofílicos demonstram ter maior carácter biodegradável, do que aqueles contendo apenas estrutura hidrofílica ou hidrofóbica. Para os polímeros que são degradados por enzimas catalíticas, a sua cadeia deve ser flexível o suficiente para poder encaixar no local activo da enzima.

➤ morfologia do polímero: polímeros sintéticos com longas unidades de repetição são menos susceptíveis de cristalizarem e por sua vez são mais biodegradáveis. Na degradação, inicialmente a cristalinidade da amostra aumenta rapidamente, de seguida torna-se mais lenta à medida que a cristalinidade atinge os 100%. Este facto é explicado pelo eventual desaparecimento da parte amorfa da amostra, que é degradada primeiro.

➤ massa molecular: muitos estudos têm-se debruçado nos efeitos do peso molecular no processo de biodegradação. As diferenças observadas podem ser atribuídas às desigualdades na morfologia e na hidrofiliidade – hidrofobicidade das amostras poliméricas, variando o peso molecular. Os microrganismos produzem exoenzimas (degradam polímeros a partir dos grupos terminais) e endoenzimas (degradam os polímeros ao longo da cadeia). É de esperar que um elevado peso molecular afecte a velocidade de degradação no caso das exoenzimas e um baixo peso molecular no caso das endoenzimas. Logo, os polímeros com elevado peso molecular tornam-se “imunes” ao ataque microbiano. [3]

O estudo da biodegradabilidade do material híbrido orgânico – inorgânico baseado em PCL, vai-se basear no método **CBO** (“*Carência Bioquímica de Oxigénio*”). Este método determina a quantidade de oxigénio consumido na degradação da matéria orgânica por processos biológicos.

CAPÍTULO 2

Técnicas de Caracterização

Na caracterização dos materiais utilizaram-se essencialmente dois tipos de técnicas:

1. técnicas de análise morfológica, superficial e estrutural, nomeadamente *microscopia electrónica de varrimento (SEM)*, *difracção de raios-X (XRD)* e *espectroscopia fotoelectrónica de raios-X (XPS)*. A caracterização de superfície foi complementada através da análise térmica dos materiais, utilizando a *análise termogravimétrica (TGA)* e a técnica de *calorimetria diferencial de varrimento (DSC)*. A informação sobre a viscosidade do material foi obtida através da técnica de Reometria Oscilatória.

2. técnicas de caracterização por espectroscopia molecular, das quais fazem parte a *espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)* e *espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão e carbono (RMN ¹H e RMN ¹³C)*.

Após a caracterização dos nanocompósitos obtidos, estes foram submetidos a testes de biodegradabilidade. Nesta avaliação foi determinado Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO) utilizando o método Oxitop®.

De seguida apresenta-se uma breve introdução teórica das técnicas de caracterização utilizadas, assim como da técnica de avaliação da biodegradabilidade do híbrido.

1. Caracterização morfológica, superficial e estrutural

1.1. Microscopia electrónica de varrimento

A *microscopia electrónica de varrimento (SEM)* é utilizada no estudo da topografia superficial dos materiais sólidos, permitindo a observação e caracterização de materiais heterogéneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (µm). Esta técnica envolve um feixe de electrões, que colidem com a superfície do material, previamente metalizada com ouro, e libertam electrões secundários. É a partir destes electrões, que se obtém uma imagem num monitor de vídeo. O feixe de electrões primários é móvel e varre a superfície da amostra. Daí obter-se uma imagem completa da superfície do objecto a

observar. O poder de resolução deste equipamento é geralmente na ordem dos 10 nm e a ampliação atinge valores da ordem de 20.000x.

A manipulação e detecção de energia permite obter uma análise elementar do composto, através da *espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS)*. O EDS permite uma análise semi-quantitativa e qualitativa da composição elementar da amostra, com uma profundidade de amostragem de 1 -2 micrones.

Qualitativamente, através da identificação de picos, recorrendo a bases de dados conhecidas, pode-se facilmente identificar o elemento químico a que pertence cada pico. O detector de raios-X do EDS quantifica o número de raios-X emitidos em função da sua energia. Diferentes electrões ocupam as suas lacunas de diferentes formas, produzindo quantidades diferentes de energia características, originando assim, os seus picos característicos, permitindo uma análise semi-quantitativa da amostra.

1.2. Difracção de Raios-X

A *análise de difracção de raio-X (XRD)* é frequentemente utilizada para obter informações acerca da estrutura, composição e estados policristalinos dos materiais. As amostras devem estar sob a forma de pó, sólido ou filmes. O método baseia-se no facto de todo o material cristalino ter o seu padrão de raios-X característico.

O difractograma de raios-X de uma amostra pulverizada é medido com uma fonte estacionária de raios-X incidente sobre a amostra colocada num detector móvel. Os raios são difractados por átomos que estejam ordenados numa matriz cristalina nas direcções dadas pela lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$).

No caso dos polímeros esta técnica fornece informações acerca da cristalinidade, tamanho e orientação das cristalites e composição fásica nos polímeros semi-cristalinos. [12]

O XRD quando aplicados a sistemas de composição química conhecida, como no caso dos materiais híbridos orgânicos – inorgânicos, baseados em PCL e Titânio, a difracção de raios X pode ajudar a determinar a estrutura cristalina da amostra. Assim, de acordo com as fichas cristalográficas padrão do óxido de titânio (TiO₂), é possível identificar três polimorfos: anatase, rutilo e brookite [16]. Os polimorfos

mais comuns do TiO_2 são a anatase e o rutilo. [16] As estruturas das células unitárias características destes polimorfos do óxido de titânio são apresentadas na figura 3.

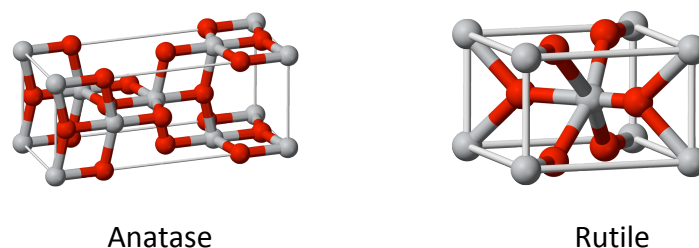


Figura 3: Estrutura das células unitárias dos polimorfos anatase e rutilo do óxido de titânio

1.3. Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios-X

A *espectroscopia fotoelectrónica de raio-X (XPS)* é uma ferramenta espectroscopia de análise de superfície que fornece informação acerca da composição e estrutura das camadas mais externas da amostra sólida. Qualquer material pode ser estudado usando o XPS, onde todos os elementos, à excepção do Hidrogénio e Hélio, podem ser detectados. Esta técnica, baseada no efeito fotoelectrónico, consiste na detecção da energia cinética dos electrões emitidos do cerne de átomos existentes na superfície do material após irradiação com raios-X. A energia cinética destes electrões é directamente proporcional á energia de ligação do electrão, que é sensível á vizinhança química do átomo do qual foi emitido. A energia cinética do electrão emitido é medida e, através da equação de Bragg e a energia e ligação do electrão (BE) pode ser determinada: $BE = h\nu - E_c - \varphi_{esp}$, em que $h\nu$ é a energia do fotão de raios-X incidente (para AlK α monocromática, $h\nu = 1486.6$ eV), E_c é a energia cinética do electrão emitido analisada num detector apropriado e φ_{esp} corresponde à função do espectrofotómetro, ou seja, à energia necessária para que os electrões sejam analisados no espectrofotómetro. [17]

Na figura 4 é apresentado esquematicamente a emissão de um electrão devido ao bombardeamento de fotões de raios-X.

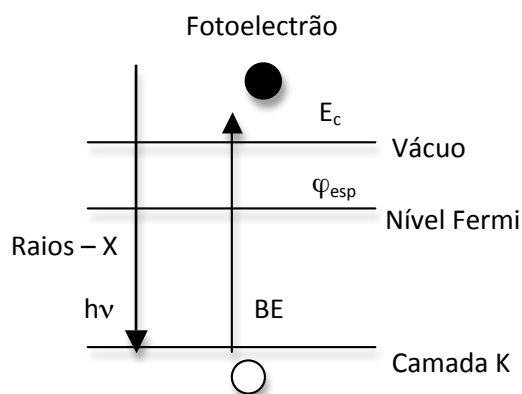


Figura 4: Fotoemissão de um electrão causado pela incidência de fotões raios-X.

Normalmente, a amostra fica carregada positivamente com a emissão do fotoelectrão, causando um desvio na energia na energia de ligação do electrão que depende do estado de oxidação e dos átomos ligados ao elemento irradiado. Estes desvios na energia podem ser corrigidos através de valores que existem tabelados para cada elemento em compostos padrão.

Uma vez que as energias de ligação dos electrões de camada K são características de cada átomo, a análise por XPS resulta na identificação do elemento o que permite obter uma análise química da superfície da amostra analisada. Além disso, a energia de ligação de um determinado elemento dá informação sobre o estado de oxidação e vizinhança química do elemento. Geralmente, a energia de ligação aumenta com o aumento do estado de oxidação dos elementos e, para um determinado estado de oxidação, aumenta com a electronegatividade. [18]

1.4. Análise Termogravimétrica

A *análise termogravimétrica (TGA)* é utilizada para determinar as alterações na massa de um material, que resulta de transformações químicas e físicas, em função do aumento de temperatura. Esta fornece informações acerca da estabilidade térmica e composição do composto, sobre o conteúdo dos componentes voláteis como solventes ou água, sobre o comportamento de decomposição, conteúdo de cinzas e espessantes. A técnica consiste no aquecimento lento da amostra colocada numa microbalança que vai registando as alterações na massa da amostra com a

temperatura. Esta técnica permite detectar variações de massa de cerca de 10^{-8} g.

1.5. Calorimetria Diferencial de Varrimento

A *calorimetria diferencial de varrimento (DSC)* pode ser usada para detectar as mudanças químicas e físicas, que são acompanhadas por um ganho ou perda de calor (de um material à medida que a temperatura aumenta ou diminui. Assim, é posta em evidência qualquer transformações estrutural, já que ocorre uma libertação ou absorção de energia (respectivamente, transformação exotérmica ou endotérmica). Se o processo for endotérmico a temperatura da amostra será inferior à da referência e a reacção oposta, para um processo exotérmico. Na figura 5, apresenta-se a possível forma de um termograma, onde se evidenciam alguns dos principais processos térmicos que se podem registar.

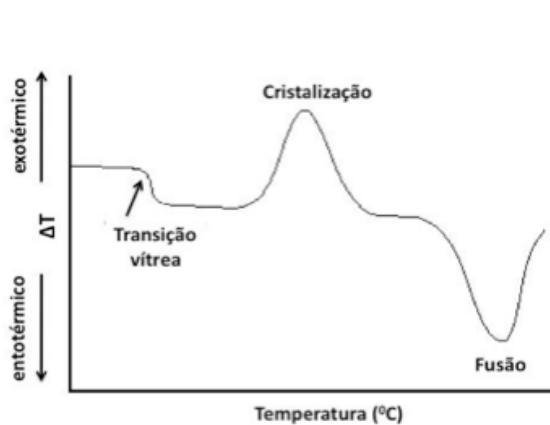


Figura 5: Exemplo de um termograma obtido por DSC para um polímero orgânico.

A área de uma curva de DSC corresponde à quantidade de calor transferida entre a amostra e o meio envolvente, pelo que podemos ter curvas de concavidade positiva e negativa, dependendo do fenómeno ser endotérmico ou exotérmico.

1.6. Reometria Oscilatória

A aplicação do termo reologia, refere-se normalmente ao estudo de materiais não-clássicos, tais como a borracha, os plásticos fundidos, as soluções poliméricas, as pastas e lamas, o sangue, o tecido muscular, os compósitos, os solos, os vernizes e as

tintas. Todos estes materiais apresentam propriedades reológicas surpreendentes, que a mecânica de fluidos clássica e a elasticidade não conseguem, por si só, descrever ou explicar.

Os polímeros são materiais formados por cadeias, mais ou menos longas, onde uma ou mais unidades - monómeros - se repetem. Tanto no seu estado fundido como em solução, os materiais poliméricos apresentam comportamentos de fluidos complexos por manifestarem propriedades viscosas, bem como propriedades elásticas. Daí se afirmar que possuem propriedades viscoelásticas.

A caracterização das propriedades viscoelásticas de materiais poliméricos adquire uma importância extrema, tanto do ponto de vista da sua quantificação como da sua compreensão e previsão, destacando-se a determinação da arquitectura molecular (massa molecular e sua distribuição, grau de ramificação), a determinação do comportamento durante o processamento e da performance na aplicação ao produto final. O modo mais comum de realizar a caracterização das propriedades viscoelásticas dos materiais poliméricos é através da reometria. Os reómetros rotacionais ou oscilatórios, são aparelhos que permitem a aplicação de tensões, ou de deformações, controladas em regime estacionário, ou em regime oscilatório, possibilitando a medição das seguintes propriedades:

- viscoelasticidade, em regime dinâmico: módulos de armazenamento (G' – elástico) e perda (G'' – viscoso) em função de frequência (tempo) e temperatura;
- viscoelasticidade, em regime estacionário: curva de fluxo e diferença de tensões normais em função da taxa de deformação de corte e temperatura;
- arquitectura molecular (massa molecular, distribuição das massas moleculares e grau de ramificação) usando um varrimento em frequência e um ensaio de tensão-deformação seguido de relaxação.

2. Caracterização por Espectroscopia Molecular

2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A *espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)* é uma técnica útil na identificação de materiais, na determinação da composição de

misturas, na monitorização da extensão de reacções, e fornece informação útil na dedução de estruturas moleculares.

A análise por infravermelho é baseada no facto de as moléculas absorvem em frequências características das vibrações das ligações intramoleculares. Essas frequências ocorrem na região dos infravermelhos no espectro electromagnético, que fica entre $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ aproximadamente.

Quando uma amostra é colocada sob um feixe de radiação infravermelha, a amostra vai absorver radiação em frequências correspondentes á frequência das vibrações das ligações intramoleculares, mas irá transmitir todas as outras frequências. As frequências da radiação absorvida são medidas através de um espectrómetro de infravermelho, e a combinação da energia absorvida vs. frequência è chamado de espectro de infravermelho de um material.

Esta técnica pode ser muito útil na caracterização dos materiais híbridos orgânicos – inorgânicos. A coordenação de ligandos orgânicos a centros metálicos resulta, normalmente, na alteração das energias de vibração das ligações da unidade orgânica. A complexação pode alterar a densidade electrónica e a ordem de ligação dos átomos do ligando, alterando o seu espectro de infravermelho.

As vibrações mais significativas devido á presença da molécula orgânica, ocorrem na região do infravermelho de $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ e incluem as vibrações dos seguintes grupos funcionais: C=O, entre 1800 e 1700 cm^{-1} e C-H dos grupos CH_2 e CH_3 entre 2500 e 3500 cm^{-1} . Os espectros de infravermelho contendo um átomo metálico, apresentam tipicamente uma banda larga na região $500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ característica da ligação M-O-M, e uma banda larga entre 3100 e 3700 cm^{-1} típico de grupos hidroxilo do tipo M-OH.

Esta técnica é muito importante, pois permite verificar a formação do híbrido orgânico – inorgânico através da comparação com os espectros de infravermelho da molécula orgânica livre, evidenciando-se a formação de novas bandas, e desvios no valor das frequências de outras.

Neste trabalho para além do uso do FTIR comum, quando estamos na presença de amostras líquidas, filmes transparentes ou pó, utilizou-se também o FTIR acoplado com ATR, quando temos amostras mais espessas impossíveis de analisar

pela técnica mais vulgar.

O acessório de Reflectância Atenuada Total ou *Attenuated Total Reflectance (ATR)* funciona através da medição das mudanças que ocorrem na reflectância interna total de um feixe de infravermelho, quando o feixe entra em contacto com a amostra, figura 6.

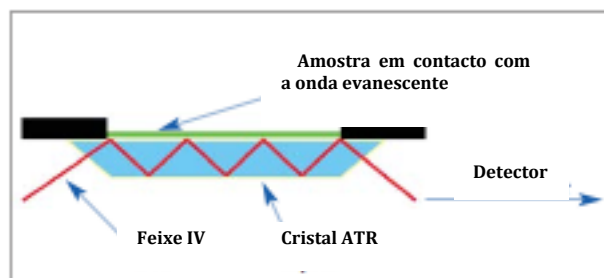


Figura 6: Sistema de Reflexão ATR

O feixe de infravermelho é direccionado para um cristal opticamente denso com um índice de refração alto num determinado ângulo. Esta reflectância interna cria uma onda evanescente (onda com decaimento exponencial) que se estende para além da superfície do cristal até à amostra mantida em contacto com este. Será mais fácil de perceber se pensarmos na onda evanescente como uma “bolha” de infravermelhos que se encontra na superfície do cristal. Esta onda projecta apenas poucos microns ($0,5 - 5 \mu$), para além da superfície do cristal, na amostra. Deste modo, deve existir um bom contacto entre a amostra e a superfície do cristal.

2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de protão e carbono

A *espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)* é uma das ferramentas mais poderosas na determinação de estruturas moleculares. É útil na caracterização de moléculas orgânicas, inorgânicas, biológicas e organometálicas, incluindo macromoléculas tais como polímeros e proteínas. Esta técnica fornece informação estrutural de materiais que possuem momentos magnéticos, tais como ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P e outros.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear resulta da ocorrência de transições entre níveis energéticos correspondentes às diferentes orientações

permitidas de spin nuclear quando o núcleo se encontra sujeito à acção de um campo magnético.

O método funciona, de uma forma geral, do seguinte modo. O núcleo de certos elementos e isótopos comportam-se como se fossem ímans girando em torno de um eixo. Quando se coloca um composto contendo átomos de ^1H ou de ^{13}C num campo magnético muito forte e simultaneamente se irradia o composto com energia electromagnética, os núcleos podem absorver energia num processo denominado ressonância magnética. A absorção desta radiação pelos núcleos desses elementos é quantificada e da origem a um espectro característico.

Além da carga e da massa, cerca de metade dos núcleos conhecidos possuem um spin ou momento angular. A rotação destas partículas carregadas – rotação de carga – gera um movimento magnético orientado segundo o eixo de spin, o que significa que estes núcleos funcionam como minúsculas barras magnéticas. Quando os núcleos são colocados num potente campo magnético uniforme, H_0 , estes sofrem uma torção e tendem a tomar uma orientação «permitida», em relação ao campo externo. Este último alinha os núcleos que giram opondo-se à tendência desordenada dos processos térmicos. Porém, os núcleos não se alinham em posição perfeitamente paralela (ou antiparalela), em relação ao campo. Na realidade, os eixos dos respectivos spins ficam oblíquos em relação ao campo, e tal como a parte superior de um giroscópio, sofre um movimento de precessão, em que cada pólo do eixo nuclear descreve uma trajectória circular no plano do campo.

Por exemplo para núcleos com spin igual a $\frac{1}{2}$, quando a frequência do campo magnético uniforme atinge a de precessão, estes absorvem energia e passam a um nível energético superior, antiparalelo ao campo H_0 . Um desses núcleos, é o do átomo de hidrogénio, ou seja, o protão ^1H . Por volta de 1950, descobriu-se que as frequências de ressonância nuclear não dependem apenas da natureza dos núcleos atómicos, mas também do ambiente químico. A utilidade desta técnica tornou-se então muito óbvia, na medida que poderia ser utilizada para determinar o número e o tipo de grupos químicos num composto. Porém, quando associada a outros métodos espectroscópicos, a técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear, RMN, revolucionou a metodologia de identificação e caracterização das moléculas fornecendo um grande volume de informações. [19]

3. Determinação da Carência Bioquímica de Oxigénio

Os microrganismos, tais como bactérias são responsáveis pela decomposição da matéria orgânica. Em condições de humidade favoráveis, as bactérias iniciam o processo de eliminação dos resíduos presentes na mesma, onde parte do oxigénio dissolvido disponível é consumido pelas bactérias aeróbias.

A *Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO)* determina a quantidade de oxigénio consumida pelos microrganismos na decomposição da matéria orgânica.

O método respirométrico utilizado, Oxitop®, baseia-se na medição rigorosa da pressão automática, num sistema fechado. O processo de biodegradação da matéria orgânica, envolve o consumo de oxigénio. No método utilizado, o consumo de oxigénio é, avaliado com base na variação de pressão no interior do sistema fechado, verificando-se uma diminuição drástica. Simultaneamente, dióxido de carbono (CO₂) é produzido, sendo neste processo convertido num carbonato, não afectando assim a medição da pressão. A variação de pressão no interior do sistema é feita automaticamente, e a CBO (mg/L) calculada, recorrendo à lei dos gases ideais modificados, para um sistema fechado.

Existem vários factores que afectam o processo de biodegradação. De entre eles, destaca-se a quantidade e qualidade dos microrganismos existentes no meio. Outros factores são, a temperatura, concentração de oxigénio, humidade e o pH.

O cálculo da biodegradabilidade é feito com base na quantidade de carbono presente na amostra em estudo. O princípio desta medida é a combustão, onde as quantidades totais de carbono, hidrogénio e azoto são medidas como gases simples (CO₂, H₂O, N₂). Usando o teor de carbono na amostra, o consumo de oxigénio teórico da amostra (COT ou ThOD “Theoretical Oxygen Consumption”) pode ser calculado usando as seguintes equações:

$$m(C) = \text{Teor em Carbono (\%)} \times \text{massa amostra [mg]} / 100 \quad [1]$$

$$m(O_2) = m(C) \times [M(O_2)/M(C)] \quad [2]$$

$$\text{COT} = m(O_2)/\text{massa amostra [mg]} \quad [3]$$

Nas equações [1]-[3], a $m(C)$ é a massa de carbono em [mg], $m(O_2)$ é o consumo de oxigénio em [mg], $M(O_2)$ o peso molecular do oxigénio e $M(C)$ o peso molecular do carbono. **[20]**

O grau de biodegradabilidade é dado pela relação de CBO e COT:

$$\% \text{ Biodegradabilidade} = \text{CBO/COT} \times 100\% \quad [4]$$

CAPÍTULO 3

Parte Experimental

Neste capítulo será apresentado os materiais utilizados nas sínteses dos compostos híbridos, assim como os métodos de síntese dos híbridos orgânicos – inorgânicos. Será ainda descrito as condições experimentais e condições usadas nas técnicas de caracterização.

1. Solventes e Reagentes

Os solventes e reagentes utilizados na preparação dos materiais foram:

- Clorofórmio (CHCl_3), LABSCAN; $M = 119,38 \text{ g.mol}^{-1}$; densidade: $1,492 \text{ g.ml}^{-1}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$); temperatura de ebulição: $60,5\text{-}61,5 \text{ }^\circ\text{C}$; pressão de vapor: 160 mmHg ($20 \text{ }^\circ\text{C}$).
- n-Butóxido de Titânio ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$), Vertec TNBT 98+%; forma física: líquido; $M_{\text{média}} = 340,36 \text{ g.mol}^{-1}$; temperatura de ebulição: $310\text{-}314 \text{ }^\circ\text{C}$; densidade: $0,998 \text{ g.ml}^{-1}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$);
- Ácido clorídrico (HCl), Panreac (37 %); $M = 36,46 \text{ g.mol}^{-1}$; densidade: $1,09 \text{ g.ml}^{-1}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$);

2. Material polimérico e composto modelo

- Poli-(ϵ)caprolactona (PCL), CapaFB100; forma física: “pellets” aprox. 3 mm; $M_{\text{média}} = >100.000 \text{ g.mol}^{-1}$; temperatura de fusão: $58\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$; conteúdo de água: $< 1\%$.
- Acetato de metilo, Panreac (99%); $M = 74,08 \text{ g.mol}^{-1}$; temperatura de ebulição: $57 \text{ }^\circ\text{C}$; densidade: $0,934\text{-}0,938 \text{ g.ml}^{-1}$

3. Condições gerais de síntese

3.1. Síntese dos híbridos orgânicos - inorgânicos pelo método sol-gel

Método A: A 24 ml de EtOH foi adicionado 10 ml de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$. À solução resultante adicionou-se 1 g de polímero/composto modelo. A mistura foi mantida sob agitação e em refluxo a uma temperatura de $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Quando a solução se tornou homogênea, adicionou-se uma mistura de HCl (2,41 ml), H_2O (0,53 ml) e EtOH (1,72

ml) (volumes calculados tendo em conta a razão molar [HCl]:[Ti]:[H₂O]). Após agitação durante 2h, a solução foi colocada sobre um filme de Teflon, deixando-se a temperatura ambiente ou na estufa até se obter um pó por evaporação do solvente.

[21]

Método B: Num balão de fundo redondo foi misturado 2 ml de CHCl₃ com 1 ml de Ti(OBu)₄. À solução resultante, sob agitação vigorosa e à temperatura ambiente, adicionou-se 70 µl de HCl (7%(v/v) HCl/TBT). Noutro balão dissolveu-se 1 g de polímero em 4ml CHCl₃. A esta solução, sob agitação vigorosa, adicionou-se a solução preparada anteriormente. A mistura obtida foi colocada num filme de Teflon e coberta com um vidro para diminuir a velocidade de reacção do processo sol-gel. Após 22 h à temperatura ambiente, o sólido resultante foi levado à estufa durante 2 h a uma temperatura ligeiramente inferior à temperatura de fusão do material virgem. [22]

Método C: Foram preparadas três amostras com diferentes concentrações de precursor (Ti(OBu)₄). A 2 ml de CHCl₃ foi adicionado 1, 5 ou 10% de Ti(OBu)₄, adicionando-se, posteriormente, sob agitação vigorosa e à temperatura ambiente, 0,7, 3,5 e 7 µl de HCl (7%(v/v) HCl/TBT), respectivamente. Em separado, 1 g de polímero foi dissolvido em 4 ml de CHCl₃ e adicionado a solução preparada anteriormente. As misturas obtidas foram colocadas sobre um filme de Teflon e cobertas com um vidro para diminuir a velocidade de reacção do processo sol-gel. Após 22 h à temperatura ambiente, o sólido resultante foi levado à estufa durante 2 h a uma temperatura ligeiramente inferior à temperatura de fusão do material virgem.

Método D: Foram preparadas cinco amostras com diferentes concentrações de precursor (Ti(OBu)₄) e sem adição de HCl por adição de 1, 2,5, 5, 7,5 e 10% de Ti(OBu)₄ a 2 ml de CHCl₃. Em separado, 1 g de polímero foi dissolvido em 4 ml de CHCl₃ e após dissolução sob agitação vigorosa, adicionou-se a solução de (Ti(OBu)₄). A mistura obtida foi colocada sobre filme de Teflon e coberta com um vidro para diminuir a velocidade de reacção do processo sol-gel. Após 22 h à temperatura

ambiente, o sólido resultante foi levado à estufa durante 2 h a uma temperatura ligeiramente inferior à temperatura de fusão do material virgem.

4. Instrumentação e Condições Experimentais

4.1. Caracterização morfológica, superficial e estrutural

4.1.1. Microscopia electrónica de varrimento

Neste trabalho foi utilizado o microscópio electrónico de varrimento, *LEICA Cambridge S360*, equipado com sistema de EDS. A energia de activação utilizada foi de 15 kV. As amostras foram colocadas numa fita de carbono com cola sendo posteriormente, depositada uma fina camada de ouro. A ampliação utilizada foi de 5000 e 10000x. Esta análise foi realizada no Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho.

4.1.2. Difracção de Raios-X

Os difractogramas de raios-X (**XRD**) foram realizados num difractómetro automático Philips Analytical X-Ry PW 1710 BASED, utilizando a radiação Ka duma ampola de cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), operando com uma corrente de cátodo de 30 mA e uma voltagem de 40 KV e acoplado a um sistema informático de aquisição e tratamento de dados. Os difractogramas foram realizados entre 0° e 70° (2θ) com uma velocidade de varrimento de $2\theta \text{ min}^{-1}$. A calibração do difractómetro foi feita utilizando um padrão de silício. As amostras em filme foram colocados num porta amostras de alumínio. Os difractogramas de **XRD** foram obtidos no Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho.

4.1.3. Espectroscopia fotoelectrónica de Raios-X

A análise de **XPS** foi realizada no C.A.C.T.I. (Centro de Apoio Científico e Tecnológico à Investigação) na Universidade de Vigo, Espanha. O instrumento

utilizado foi o Thermo Scientific K-Alpha, usando uma radiação monocromática Al-K α ($h\nu=1486.6$ eV). Os fotoelectrões foram colectados com um ângulo de incidência relativamente à amostra de 90 $^{\circ}$. A medição foi feita num Analisador de Energia Constante (CAE) com uma energia de passagem de 100 eV para o espectro total e 20 mV de energia para um espectro de alta resolução. As energias de ligação foram referênciadas ao C 1s (C-C, C-H=285 eV) na superfície não bombardeada.

4.1.4. Análise Térmica

A análise termogravimétrica (**TGA**) foi realizada num equipamento Rheometric Scientific com uma velocidade de aquecimento de 10 $^{\circ}$ C/min entre 30-700 $^{\circ}$ C sob atmosfera de argon, usando 8-10 mg de amostra (± 1 μ g).

A calorimetria diferencial de varrimento (**DSC**) foi realizada num equipamento DSC-821e Mettler Toledo com uma velocidade de aquecimento de 5 $^{\circ}$ C/min usando uma temperatura entre 25-100 $^{\circ}$ C sob atmosfera argon. Pesaram-se 8-10mg de cada amostra (precisão de ± 1 μ g), colocam-se em cápsulas convencionais de alumínio e seladas com fecho manual Perkin-Elmerque. As amostras foram aquecidas até 100 $^{\circ}$ C e depois arrefecidas de 100 $^{\circ}$ C a 25 $^{\circ}$ C com uma velocidade de arrefecimento de 5 $^{\circ}$ C/min. Os resultados foram tratados usando o software STAR Evaluation.

A percentagem de cristalinidade (χ_c) foi calculada a partir da equação [1]:

$$\chi_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0 \quad [1]$$

Onde, ΔH_f é o valor de entalpia de fusão por grama de composto ($J.g^{-1}$) obtida no gráfico de DSC, e ΔH_f^0 corresponde à entalpia de fusão padrão por grama de amostra ($J.g^{-1}$) no seu completo estado cristalino. O valor utilizado é um valor de referência para o PCl virgem, 139,5 $J.g^{-1}$, obtido na literatura. [23]

4.1.5. Reometria Oscilatória

Os ensaios de reometria oscilatória foram realizados num reómetro oscilatório de marca AR G2, e as amostras colocadas em pratos cilíndricos com 25 mm de diâmetro. Foi previamente determinada a temperatura de ensaio (90 $^{\circ}$ C) para este

tipo de material, executando inicialmente um varrimento de temperaturas. Fixou-se um valor de tensão aplicada a 500 Pa variando os valores de frequência angular (ω) entre 0,01 a 100 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.2. Caracterização por Espectroscopia Molecular

4.2.1. Espectroscopia de FTIR

Os espectros de FTIR foram registados na região dos 4000-500 cm^{-1} num espectrofotómetro FTIR BOMEN MB104 em modo transmitância. A resolução foi de 4 cm^{-1} e o número de varrimentos 10. As amostras foram preparadas da seguinte forma:

➤ As pastilhas de KBr, na proporção 0.0009 g de amostra/0.0900 g de KBr, foram homogeneizadas num almofariz de ágata. Após obter um pó homogéneo as pastilhas foram prensadas utilizando uma prensa (Manfredi), com o peso de 10 Ton, durante 1 minuto.

➤ As amostras em solução foram analisadas em células de NaCl.

Os filmes híbridos foram analisados em modo ATR, uma vez que se tratava de filmes finos não transparentes. Estes foram caracterizados num espectrofotómetro com transformadas de Fourier (FTIR) de marca Perkin Elmer Spectrum Spotlight 300, na região dos 4000 a 650 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e o número de varrimentos 32. Os espectros obtidos foram adquiridos com o acessório de reflectância total atenuada, usando como elemento de reflexão um cristal de ZnSe. Este é colocado sobre o material a analisar, com uma pressão variável, dependendo da espessura da amostra.

4.2.2. Espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN ^1H foram obtidos a 300 MHz num espectrómetro Varian Unity Plus 300 ou a 400 MHz num Bruker Avance II+ 400, usando os sinais dos solventes residuais como referência interna. As amostras foram preparadas usando

como solvente CDCl_3 e aproximadamente 4 mg de composto.

Os espectros de **RMN** ^{13}C foram obtidos a 75,4 MHz (espectrômetro Varian) ou a 100,62 MHz (espectrômetro Bruker).

4.3. Ensaio de Biodegradabilidade

O método utilizado baseia-se na norma ISO 14851 (1999), em que se determina a carência bioquímica de oxigênio num respirômetro (equipamento que mede a taxa de respiração de um organismo vivo, mede a taxa de troca de oxigênio e dióxido de carbono) fechado. O ensaio foi realizado em erlenmeyers de 500 ml, contendo 62,5 mg do material a ser testado, 2 ml de inoculum e 50 ml de um meio mineral, composto por três soluções:

- solução A: KH_2PO_4 : 28,25 g; K_2HPO_4 : 146,08 g em água destilada até perfazer os 1000 ml;

- solução B: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 3,66 g, NH_4Cl : 28,64 g em água destilada até perfazer os 1000 ml;

- solução C: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 3,06 g, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,7 g, ZnSO_4 : 0,4 g em água destilada até perfazer os 1000 ml.

Num balão de 1000 ml foi misturado 40 ml da solução A, 30 ml da solução B e 30 ml da solução C. Foi adicionado água destilada até perfazer o volume total. O pH da solução foi ajustado a um valor de 7.

O meio não contém nenhuma fonte de carbono. Conseqüentemente, a única fonte de carbono útil para os microrganismos é representada pela amostra a analisar.

O ensaio foi realizado durante 40 dias, em que foram determinados diariamente, ao longo desse período, a CBO e a % de biodegradabilidade. Estes estudos foram realizados no Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho.

CAPÍTULO 4

Discussão dos Resultados

Neste capítulo, serão apresentados os resultados experimentais obtidos nas sínteses dos híbridos, utilizando os vários procedimentos descritos.

1. Método A

1.1. Síntese do híbrido orgânico – inorgânico a partir do composto modelo, acetato de metilo.

Nesta fase inicial, foi sintetizado o híbrido orgânico – inorgânico, utilizando como matriz orgânica o composto modelo do PCL, acetato de metilo, e matéria inorgânica o precursor metálico $\text{Ti}(\text{OBU})_4$, obteve-se um pó de coloração amarela. Na figura 7 apresentam-se os espectros de FTIR obtidos para o produto da síntese e para os reagentes acetato de metilo e $\text{Ti}(\text{OBU})_4$.

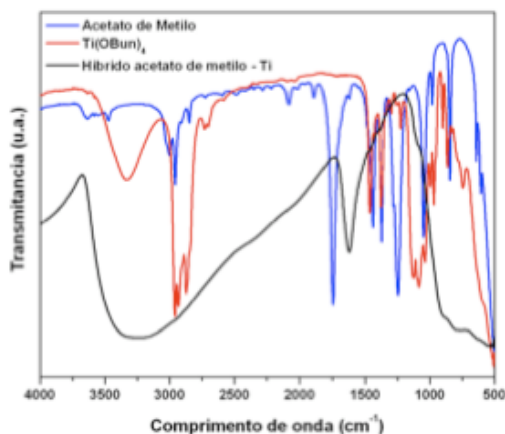


Figura 7: Espectro de infravermelho do acetato de metilo, $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ e híbrido orgânico – inorgânico sintetizado a partir da síntese A.

Pela análise do espectro obtido para o produto da síntese observamos que:

- As bandas $-\text{CH}-$ de estiramento abaixo dos 3000 cm^{-1} não aparecem no espectro, assim como as bandas $-\text{CH}_2-$ e CH_3 na zona dos $1350 - 1470\text{ cm}^{-1}$;
- A banda característica do grupo $-\text{C}=\text{O}$ do éster, a 1745 cm^{-1} , está ausente no espectro, assim como a banda de estiramento $-\text{C}-\text{O}$ na região dos $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$;
- Uma banda relativamente intensa aparece na região dos 1630 cm^{-1} , atribuída à presença de água;
- A banda larga existente entre $500 - 700\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à vibração $-\text{Ti}-\text{O}-$.

Através desta análise, verificando a inexistência de bandas características da formação do híbrido, podemos concluir que o composto formado será $Ti(OH)_n$, com presença de moléculas de água. Ou seja, a reacção de hidrólise, passo inicial do processo de sol-gel, foi completa havendo libertação de moléculas de álcool, BuOH. O passo seguinte, correspondente à reacção de condensação, não foi atingido. Isto pode ser explicado pela baixa temperatura de ebulição do acetato de metilo, que quando exposto à temperatura de 65 °C, evapora do balão reaccional, não havendo assim a reacção de condensação.

1.2. Síntese do híbrido orgânico – inorgânico a partir do polímero (PCL).

Nesta fase, foi sintetizado o híbrido orgânico – inorgânico, utilizando como matéria orgânica o PCL e matéria inorgânica o precursor metálico $Ti(OBu)_4$, obtendo-se um pó de coloração amarela.

1.2.1. Análise estrutural e morfológica

A análise de **SEM**, foi realizada para obter informação acerca da morfologia da superfície do composto obtido na síntese sol-gel. As imagens obtidas são apresentadas na figura seguinte.

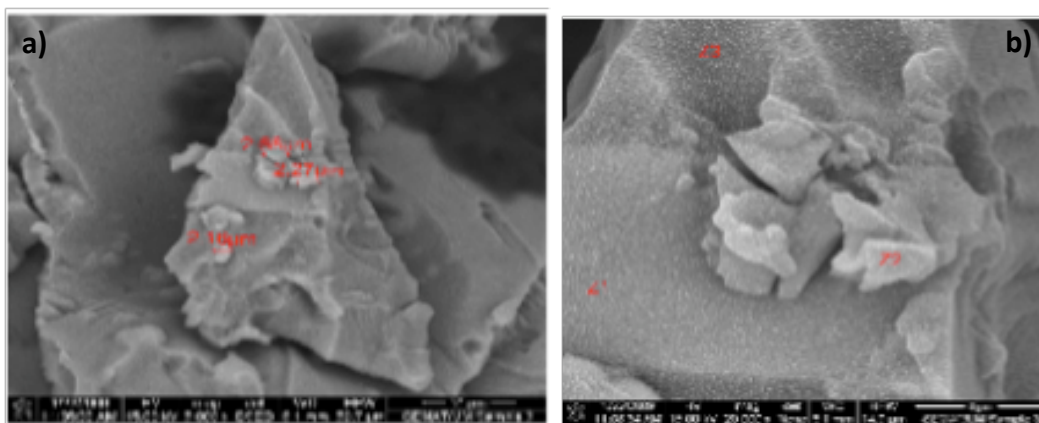


Figura 8: Imagens de SEM, obtidas para o híbrido baseado no polímero PCL, onde a) tem uma amplitude de 5000x e escala de 10 µm e b) uma amplitude de 20000x e escala de 4 µm.

Na análise das imagens de SEM observamos que as partículas à superfície apresentam uma dimensão na ordem dos nanómetros, que variam entre $2,16 \times 10^{-3}$ – $2,68 \times 10^{-3}$ nm, logo estamos na presença de um nanocompósito.

Acoplado ao equipamento de SEM temos o EDS que nos permite identificar os elementos na amostra, figura 9.

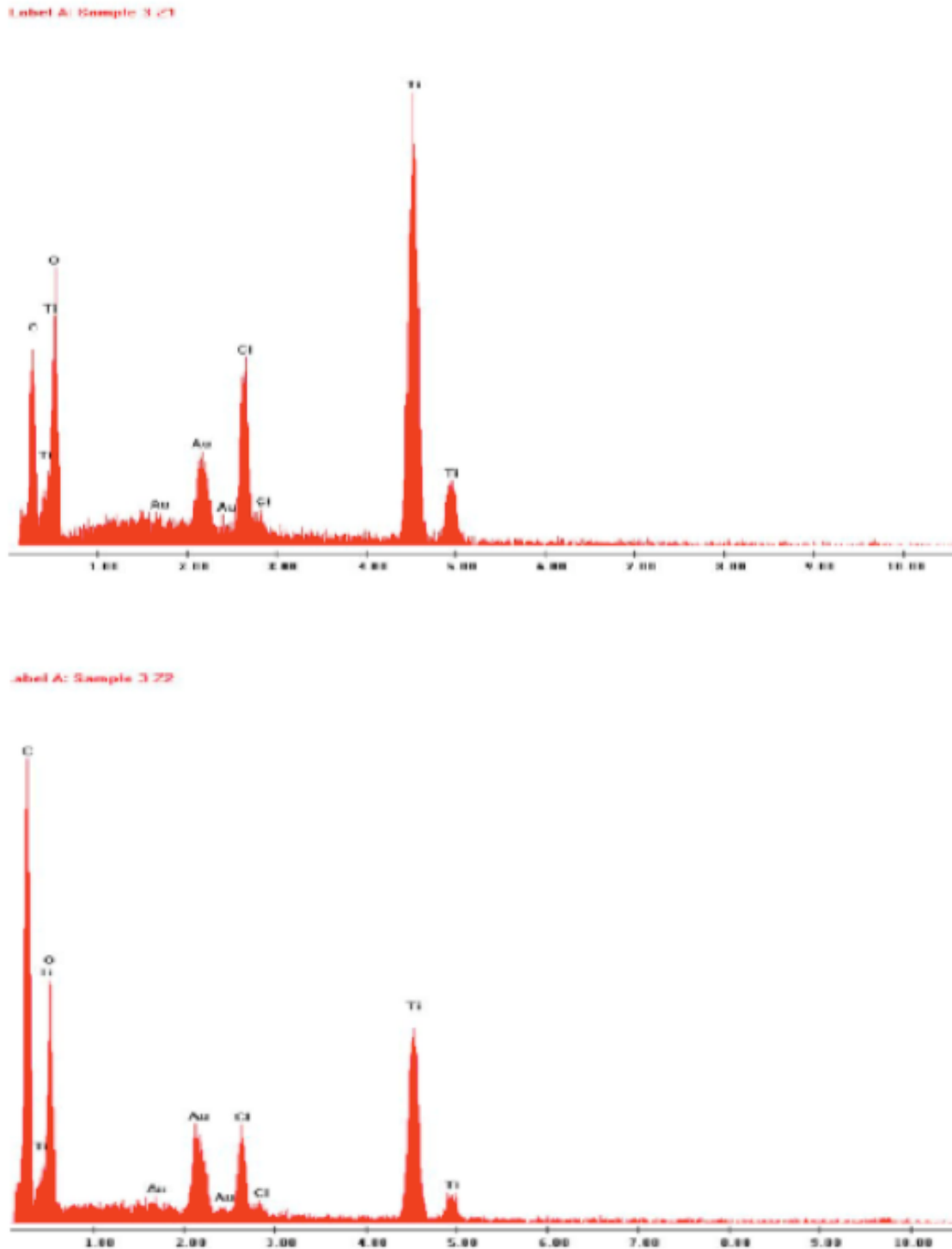


Figura 9: Espectros de EDS dos elementos identificados no híbrido baseado no polímero PCL, onde a) corresponde à partícula Z1 b) às partículas Z2 e Z3, ambas indicadas na figura 8.

Na análise dos espectros de EDS verificamos que estão presentes os mesmos elementos no entanto, com intensidade diferentes. No espectro a) a quantidade de Ti é superior à quantidade de C e O, elementos estes provenientes da cadeia polimérica e/ou do precursor, n-butóxido de titânio. No espectro b) acontece o oposto, em que os elementos C e O surgem em maior quantidade do que o Ti. Desta análise podemos concluir que o composto sintetizado não é homogêneo, havendo “aglomerados” de titânio em certas zonas da amostra.

Outro elemento observado nos espectros de EDS é a presença de Cl resultante da adição do catalisador ácido na reacção, o HCl. Tendo em conta a possível aplicação deste produto, em embalagens médicas, a presença de Cl é uma grande desvantagem deste material, visto poder contaminar o conteúdo armazenado na embalagem.

A análise da estrutura cristalina do híbrido PCL-Ti foi realizada por XRD. Na figura 10 apresenta-se os difractogramas obtidos para o híbrido PCL-Ti e para o polímero virgem.

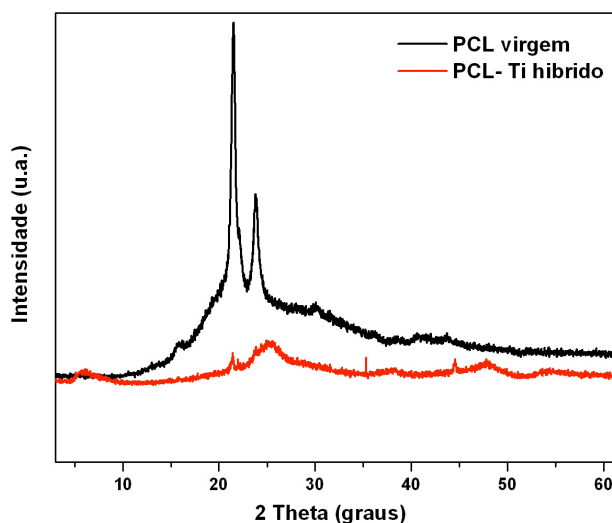


Figura 10: Difractograma de raios-X do híbrido PCL-Ti e PCL virgem.

No difractograma do PCL virgem, os dois picos intensos observados a $21,46^\circ$ e $23,91^\circ$, são característicos da fase cristalina do polímero e correspondem aos índices de Miller (posição e orientação de um cristal no plano) [110] e [200], respectivamente. Observa-se que com a adição da fase inorgânica na matriz polimérica, a intensidade dos picos cristalinos do polímero diminuem

significativamente. A cristalinidade do polímero decresce drasticamente, o que pode estar associado à formação de uma estrutura ramificada ou reticulada.

No difractograma do híbrido aparecem novos picos de baixa intensidade, por volta dos $25,38^\circ$, $35,29^\circ$ e $44,49^\circ$, que correspondem à fase inorgânica presente no híbrido, nomeadamente da formação de óxido de titânio (TiO_2). Estes picos são característicos do polimorfo anatase derivado do TiO_2 . Esta componente inorgânica cristaliza-se no híbrido predominantemente na forma anatase.

Como mencionado no capítulo 2 (1.2), os cristais de TiO_2 apresentam dois polimorfos cristalinos mais comuns, a anatase e o rutilo. A forma anatase é a mais vulgarmente formada em processos de sol-gel. [24]

1.2.2. Análise molecular

Na figura 11 apresentam-se os espectros de infravermelho do composto obtido pelo método A e dos materiais de partida.

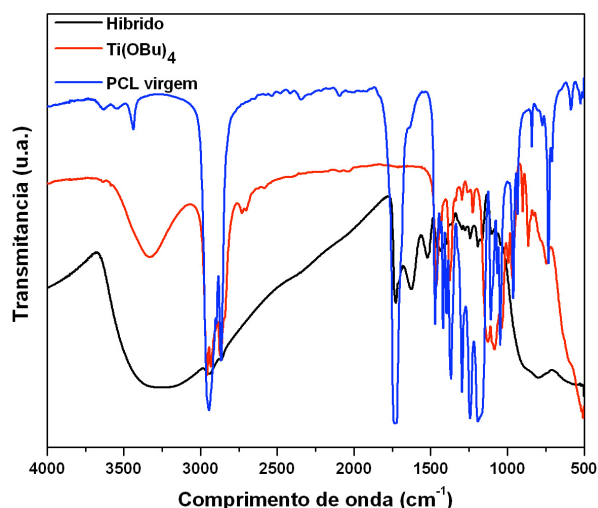


Figura 11: Espectro de infravermelho do PCL virgem, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ e híbrido orgânico – inorgânico sintetizado a partir do método A.

Na análise dos espectros de FTIR observa-se:

- $500 - 900 \text{ cm}^{-1}$: banda característica do $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, atribuída à ligação óxido, Ti-O-;
- $3100 - 3700 \text{ cm}^{-1}$: banda de estiramento característica dos grupos hidroxilo na ligação -Ti-OH, ou possíveis grupos hidroxilo provenientes da retenção de água pelo composto formado;

➤ 1726 cm^{-1} : banda de estiramento da ligação -C=O , correspondente ao grupo carbonilo existente no polímero. No híbrido observa-se diminuição significativa desta banda, indicativo da formação de uma ligação com o Ti, na forma -Ti-O-C- ;

➤ 1521 cm^{-1} : banda característica da interação do grupo carbonilo do poliéster (polímero PCL) com o titânio, através do átomo de oxigénio;

➤ 1625 cm^{-1} : banda atribuída à vibração H-O-H da água existente no híbrido, proveniente do meio ambiente ou da libertação de moléculas de água nas reacções de condensação.

➤ 1150 – 1000 cm^{-1} , 1470 – 1300 cm^{-1} , 2900 – 2820 cm^{-1} : bandas atribuídas aos grupos -CH- , $\text{-CH}_2\text{-}$ e CH_3 provenientes da cadeia polimérica e de resíduos da cadeia alcóxida do precursor metálico e/ou do grupo álcool formado;

➤ 1240 – 1150 cm^{-1} : banda de deformação, de intensidade média, atribuída à ligação -C-O- do éster.

Os resultados obtidos por esta técnica de caracterização indicam-nos que houve formação do híbrido pretendido.

1.2.3. Análise Térmica

O estudo da estabilidade térmica do composto obtido foi realizado através da técnica de **TGA**.

De modo a prever quais os grupos que se degradam mais rapidamente e os que necessitam de temperaturas mais elevadas para se decomparem, é importante conhecer as energias de ligação dos grupos presentes no polímero e no precursor metálico, tabela 4.

Tabela 4: Valores de energias de ligação. [25]

	Energia de Ligação (Kcal/mol)
C – H	98,3
C - C	82,6
C - O	85,5
O - H	109
Ti – O	≈ 103

Na figura 12 apresentam-se os termogramas do híbrido e dos reagentes utilizados.

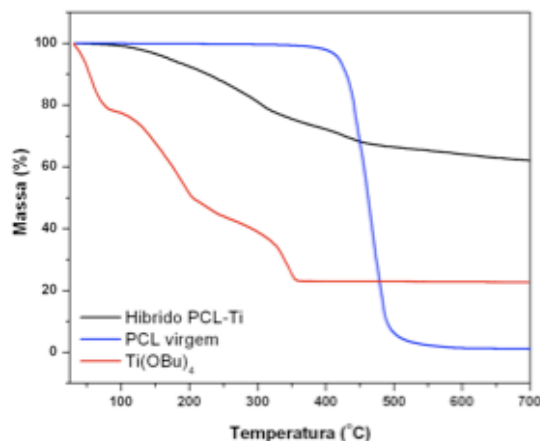


Figura 12: Curvas termogravimétricas para o híbrido PCL-Ti, PCL virgem e Ti(OBu)₄

No estudo da degradação térmica do híbrido PCL-Ti e dos reagentes, utilizados no método de síntese sol-gel, observamos:

- o polímero virgem inicia a sua perda de massa por volta de 390 °C, enquanto que, a perda de massa no híbrido e no precursor metálico começa antes dos 100 °C;
- enquanto que o polímero virgem degrada completamente ao atingir os 700 °C, o híbrido nesta temperatura ainda apresenta cerca de 62% de composto e o precursor cerca de 20%;
- no polímero virgem verifica-se apenas um patamar de degradação, enquanto que no híbrido se verificam 2 patamares e no precursor metálico se verificam 3 patamares de perda de massa.

O primeiro patamar de degradação existente no híbrido e no Ti(OBu)₄ corresponde à perda de água existente na amostra. No caso do precursor metálico o segundo patamar corresponde à quebra da ligação C-O com a perda de dois grupos butanos e o terceiro patamar, onde há quebra de ligações Ti-O, à perda de dois grupos butanol.

Os 62% de resíduo resultante da degradação térmica do híbrido PCL-Ti, corresponde à fase inorgânica, TiO₂ presente na amostra uma vez que esta é estável a temperaturas elevadas .

Através dos resultados obtidos para esta síntese, conclui-se que este procedimento não é o mais adequado para alcançar o objectivo pretendido. Sendo o objectivo primordial deste estudo, sintetizar um material híbrido para aplicação em embalagens médicas, o facto de, nesta síntese, obtermos o composto no estado físico de pó, não permite a sua aplicação em embalagens. Além disso, o produto sintetizado possui em quantidade considerável Cl, o que será um factor de contaminação para os produtos embalados.

Por tudo isto, foi necessário desenvolver outro procedimento de síntese sol-gel, em que fosse possível obter como produto final um filme, permitindo a aplicação directa em embalagem.

2. Método B

Neste método para a síntese do híbrido orgânico – inorgânico, foram optimizadas as condições experimentais introduzindo tratamento térmico, com o objectivo de aumentar a reactividade dos grupos Ti-OR e Ti-OH, grupos ainda presentes após a secagem à temperatura ambiente. Ambos os processos, hidrólise e condensação, respectivamente ocorrem através de reacções sol-gel, envolvendo também os grupos reactivos da cadeia polimérica.

A quantidade de HCl adicionada neste procedimento é menor, de modo a evitar a elevada contaminação do produto final.

Neste método, como são preparadas duas soluções distintas, uma com a solução polimérica e outra com o precursor, procedeu-se ao estudo das reacções ocorridas durante o processo de hidrólise do precursor metálico de modo a perceber, a primeira etapa do método sol-gel.

2.1. Estudo da hidrólise do precursor $Ti(OBu)_4$

Na solução 1 foi adicionado o precursor a $CHCl_3$, que foi usado como solvente, e 7% (v/v) de HCl, o catalisador. A hidrólise foi confirmada pela caracterização do produto resultante utilizando a espectroscopia de FTIR e RMN de 1H e ^{13}C .

2.1.1. Análise Espectroscópica

Na figura 13 apresenta-se o espectro de FTIR obtido da amostra resultante da hidrólise do precursor $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.

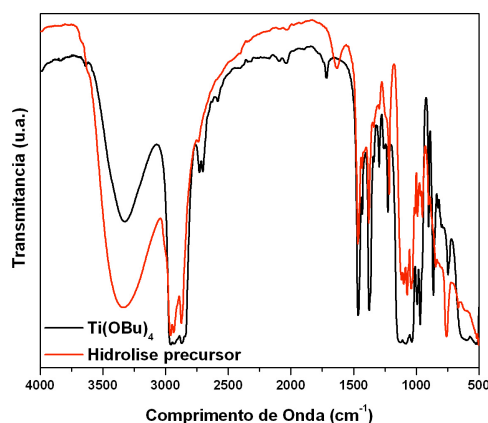


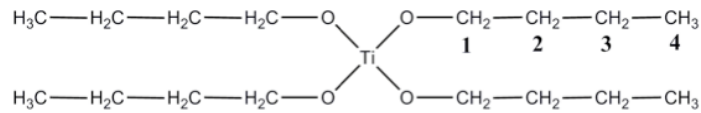
Figura 13: Espectros de infravermelho do precursor metálico $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ e da amostra da solução 1.

Através da análise dos espectros, observa-se:

- houve diminuição das bandas nas regiões $3000 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ e $1470 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao precursor;
- aparecimento de uma banda a 1630 cm^{-1} atribuída a grupos OH de moléculas de água;
- três bandas na região $1124 - 1036 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas à ligação Ti-O-C- dos grupos butóxilo coordenados ao titânio. No espectro da hidrólise estas bandas também diminuem;
- aumento da intensidade da banda característica do $-\text{OH}$ a 3332 cm^{-1} .

Assim o processo de hidrólise decorreu conforme o descrito na introdução teórica (Capítulo 1, 3.2.), onde os grupos $-\text{OR}$ do precursor são substituídos por hidroxilos, com a posterior libertação de butanol.

A caracterização da solução 1, continuou com o estudo do espectro de **RMN** de ^1H e ^{13}C desta solução comparativamente aos espectros do precursor de titânio. Neste primeiro caso, temos o espectro de ^1H do precursor metálico comercial, esquema 10, de modo a perceber a posição dos prótons e a influência causada pelo titânio nessas mesmas posição.



Esquema 10: Estrutura do n-butóxido de titânio

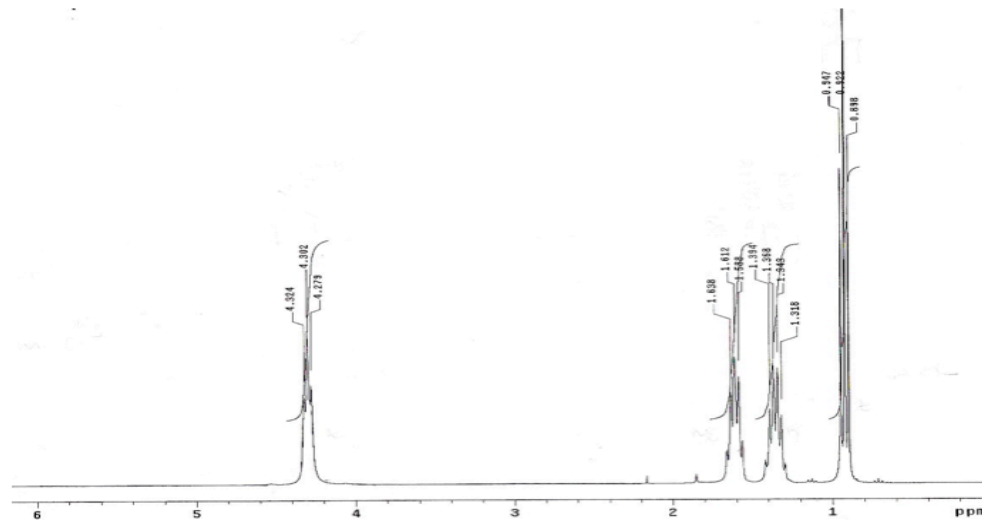


Figura 14: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.

Pela análise de RMN de ^1H pode-se verificar a presença de um tripleto a δ 4,30 ppm (2H, H-1), dois multipletos a δ 1,64 – 1,59 ppm (2H, H-2) e 1,39 – 1,32 ppm (2H, H-3), e um tripleto a δ 0,92 ppm (3H, H-4).

Na Figura 15 é apresentado o espectro de RMN de ^{13}C do precursor $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.

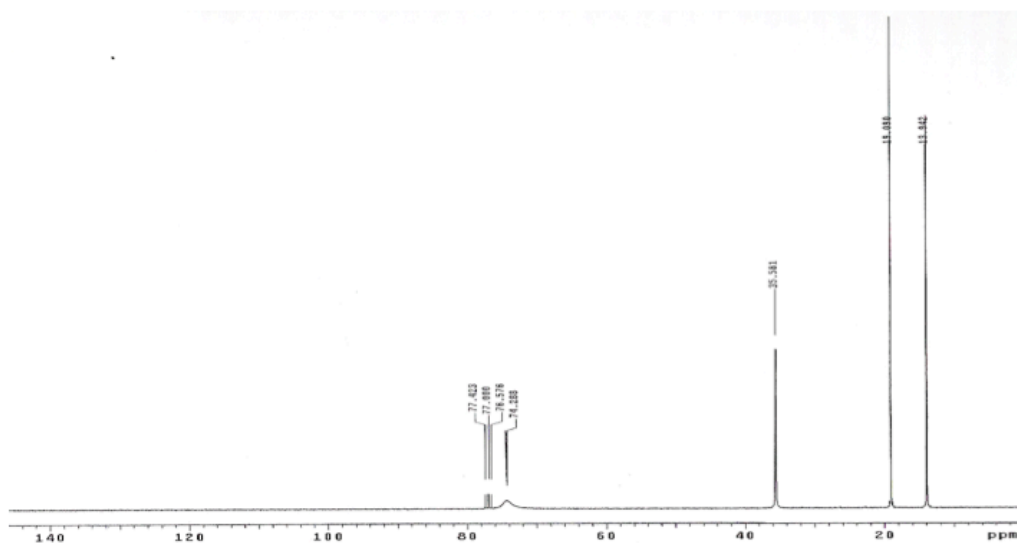


Figura 15: Espectro de RMN de ^{13}C do $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.

O espectro apresenta os picos característicos do $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ a δ 13,94 ppm (C-4), 19,09 ppm (C-3), 35,58 ppm (C-2) e 74,28 ppm (C-1).

O produto obtido na solução 1 foi analisado por RMN de ^1H e ^{13}C , de forma a estabelecer a estrutura do produto obtido na hidrólise do precursor. Na figura 16 apresentam-se os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de hidrólise.

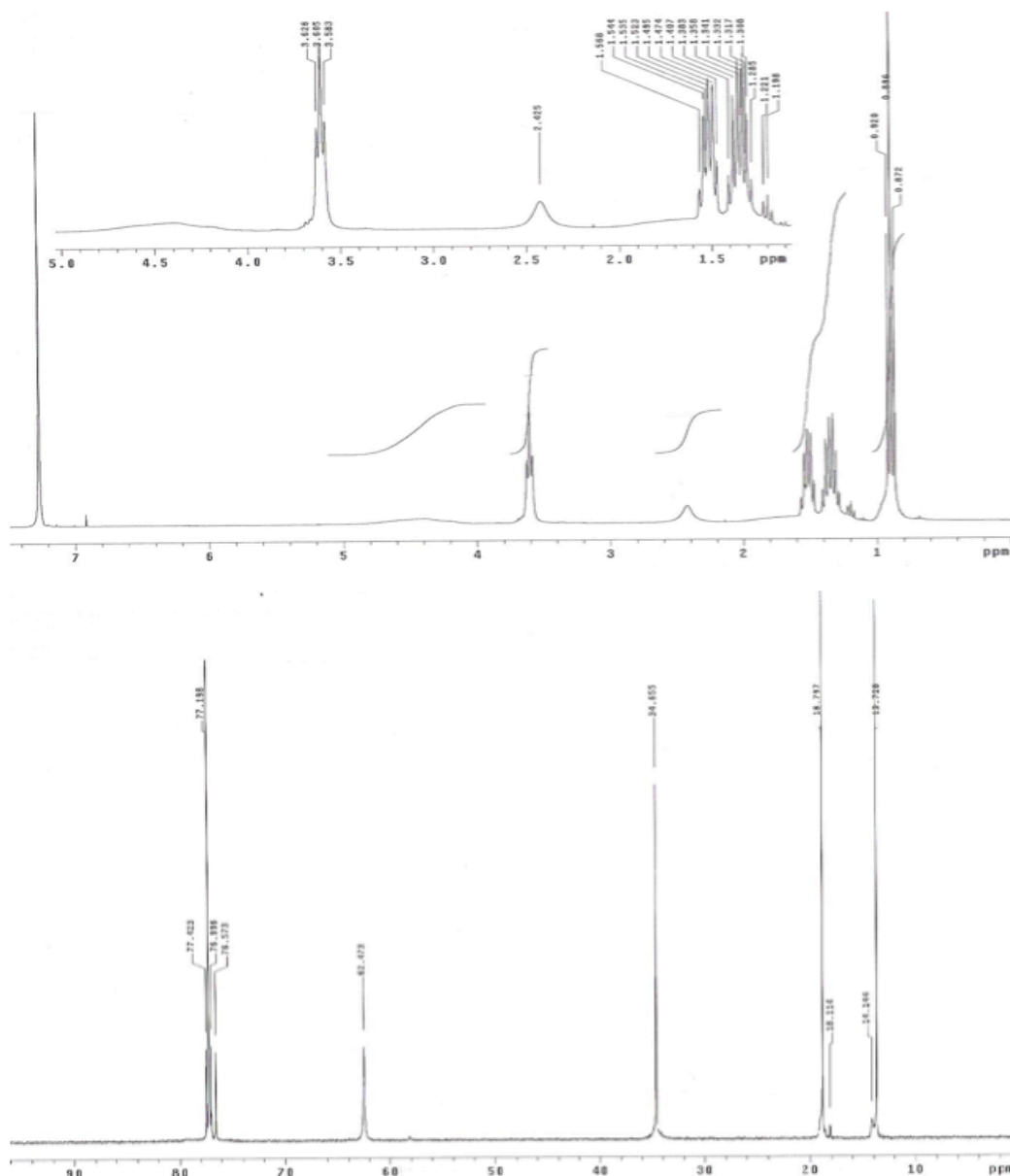


Figura 16: Espectro de RMN de ^1H e ^{13}C do produto da hidrólise

Comparando os espectros da figura 16 com os das figuras 14 e 15, verificamos que os sinais não diferem muito no espectro de RMN de ^1H e ^{13}C . O RMN de ^1H apresenta um tripleto a δ 3,61 ppm (2H, H-1), dois multipletos a δ 1,47-1,54 ppm (2H, H-2) e 1,29-1,41 ppm (2H, H-3), e um tripleto a δ 0,90 ppm (3H, H-4) atribuídos ao grupo butóxido. Também apresenta dois sinais largos a 4,5 ppm e 2,5 ppm atribuídos à presença de prótons de grupos OH. A presença de dois grupos hidroxilo

poderá resultar da presença de butanol e do grupo hidroxilo coordenado com o titânio. No espectro de RMN de ^{13}C o número de picos observados é igual aos picos identificados para o do precursor $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (figura 16), no entanto observam-se desvios químicos, indicando alteração da esfera de coordenação do metal. Nas tabelas 5 e 6 são apresentados os desvios químicos nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C .

Tabela 5: Dados de RMN de ^1H para o composto $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ e produto de hidrólise.

Composto	H-1	H-2	H-3	H-4	OH
$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	4,30	1,61	1,31-1,39	0,92	-----
Hidrólise precursor	3,60	1,47-1,54	1,29-1,41	0,90	2,42 e 4,5
$\Delta\delta$ /ppm	0,70	0,14	0,02	0,02	-----

Tabela 6: Dados de RMN de ^{13}C para o composto $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ e produto de hidrólise.

Composto	C-1	C-2	C-3	C-4
$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	74,28	35,58	19,09	13,94
Hidrólise precursor	62,47	34,66	18,80	13,73
$\Delta\delta$ /ppm	11,81	0,92	0,29	0,21

No estudo da estrutura molecular do precursor hidrolisado, através da caracterização por espectroscopia de RMN de ^1H observamos que há uma alteração significativa do desvio químico dos prótons ligados ao carbono 1 dos grupos butóxido, nos prótons mais afastados do centro metálico o desvio químico é menos significativo. Também observamos um novo pico atribuído à formação do grupo OH coordenado ao titânio. O espectro de RMN de ^{13}C mostra o mesmo tipo de carbonos do precursor mas com desvios químicos para campos mais altos, resultante da alteração da esfera de coordenação do metal.

2.2.2. Análise Térmica

De modo a estudar a extensão da hidrólise do precursor metálico foi realizado o estudo da estabilidade térmica desta solução através da técnica de TGA. Na figura 17 é apresentada a curva de degradação da solução de hidrólise e do $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.

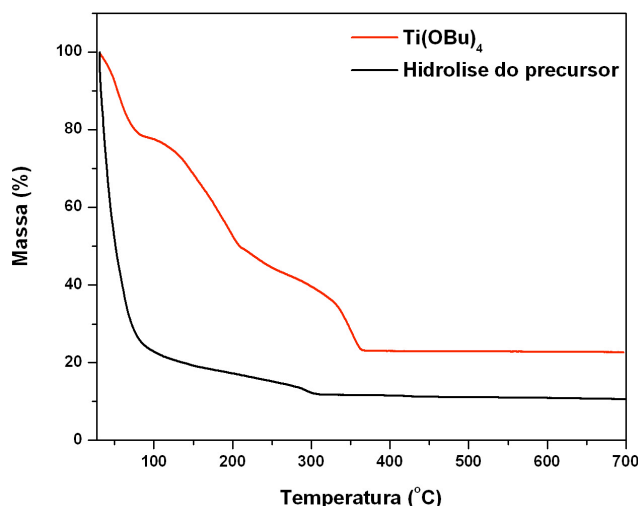
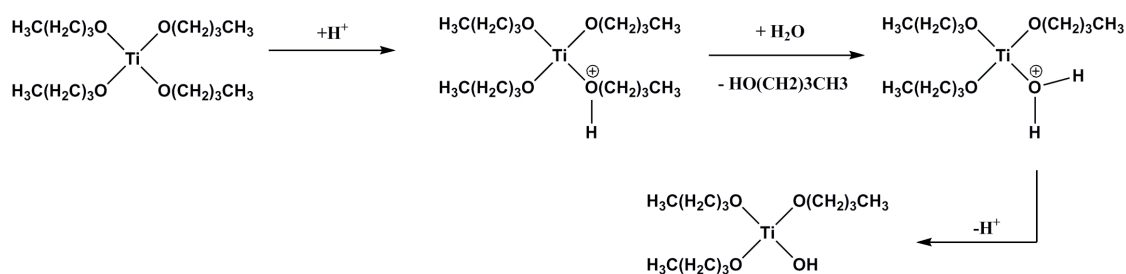


Figura 17: Termogramas do precursor metálico e da sua respectiva hidrólise.

Na figura 17, na curva correspondente à hidrólise do precursor metálico, verifica-se que existem apenas dois patamares de perda de massa. Através de alguns cálculos efectuados, tendo em conta que o resíduo final é TiO_2 , verifica-se que a massa molecular do produto de hidrólise é de $731 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, aproximadamente. [26] Deste modo, foi possível determinar a estrutura do composto, sendo esta $\text{Ti}(\text{OBu})(\text{OH})_3\cdot 31\text{H}_2\text{O}$. Conclui-se que o primeiro patamar corresponde à perda de água existente na solução, e o segundo à degradação de um butóxido ainda coordenado ao metal.

É possível então prever e propor o mecanismo da reacção de hidrólise. O mecanismo é apresentado no esquema 11, onde é representada a reacção de substituição do butóxido. Esta reacção ocorrerá de forma a substituir três grupos BuOH .



Esquema 11: Proposta de mecanismo da reacção de hidrólise.

2.3. Síntese do híbrido orgânico – inorgânico a partir do composto modelo, acetato de metilo.

Nesta síntese, como no caso do método A, foi usado como reagente orgânico o composto modelo do PCL, o acetato de metilo. Deste modo, é possível estudar a reacção modelo e a estrutura final do híbrido contribuindo para a estabelecer o mecanismo de hidrólise da macromolécula.

2.3.1. Análise Espectroscópica

Na figura 18 apresentam-se os espectros de FTIR para o híbrido resultante da reacção do precursor $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ com o acetato de metilo e dos compostos de partida.

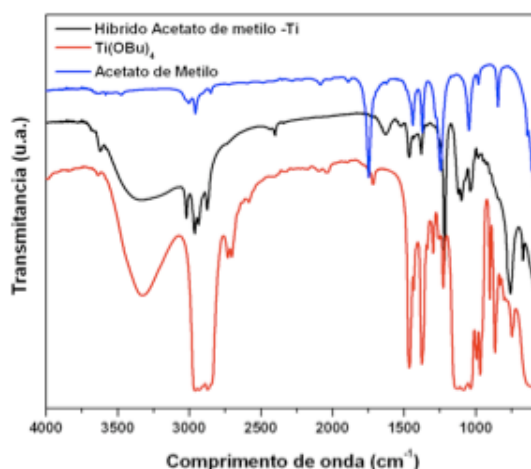


Figura 18: Espectros de infravermelho dos reagentes $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ e acetato de metilo, e do produto final, o híbrido.

Pela análise do espectro do híbrido acetato de metilo - Ti, observa-se:

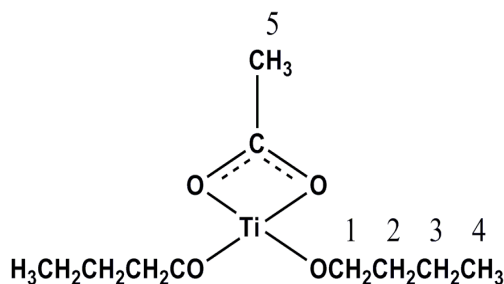
- diminuição das bandas características dos grupos $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ características do $\text{Ti}(\text{OBU})_4$;
- nova banda, a 1634 cm^{-1} correspondente, como descrito nos casos anteriores á presença de moléculas de água;
- desaparecimento da banda a 1750 cm^{-1} atribuída ao grupo carbonilo presente no reagente de partida, acetato de metilo.
- aparecimento de uma pequena banda, na zona a 1535 cm^{-1} , característica da interacção do grupo carbonilo do acetato de metilo com o elemento inorgânico, o titânio.

Esta banda também evidencia, segundo a literatura, a formação de um carboxilato bidentado. As energias de vibração são atribuídas aos estiramentos do grupo $(\text{COO}^-)_{\text{assimétrico}}$ e $(\text{COO}^-)_{\text{simétrico}}$, respectivamente. A diferença entre estas duas frequências, $\Delta = 1528 - 1468 = 60 \text{ cm}^{-1}$, é útil para estabelecer o estado de coordenação do composto. Os carboxilatos podem formar três tipos de complexos correspondendo a cada tipo valores de Δ diferenciados:

1. Complexos com ligandos monocoordenados, em que o valor de Δ é muito superior relativamente ao ligando inicial;
2. Complexos com ligandos coordenados em quelato, em que o valor de Δ é muito inferior relativamente ligando inicial;
3. Complexos com ligandos em ponte, em que o valor de Δ é inferior, mas da mesma ordem de grandeza do ligando. [27]

No caso do híbrido obtido, tendo em conta o valor bastante baixo de Δ , podemos concluir que no híbrido obtido o carboxilato está coordenado ao titânio na forma de quelato.

Deste modo, é possível propor uma estrutura para o híbrido, esquema 12, tendo em conta o resultado obtido no infravermelho.



Esquema 12: Proposta de estrutura para o híbrido acetato de metilo - Ti.

O estudo dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foi efectuado para o híbrido acetato de metilo-Ti, de modo a confirmar a estrutura proposta. Estes espectros são apresentados na figura 19.

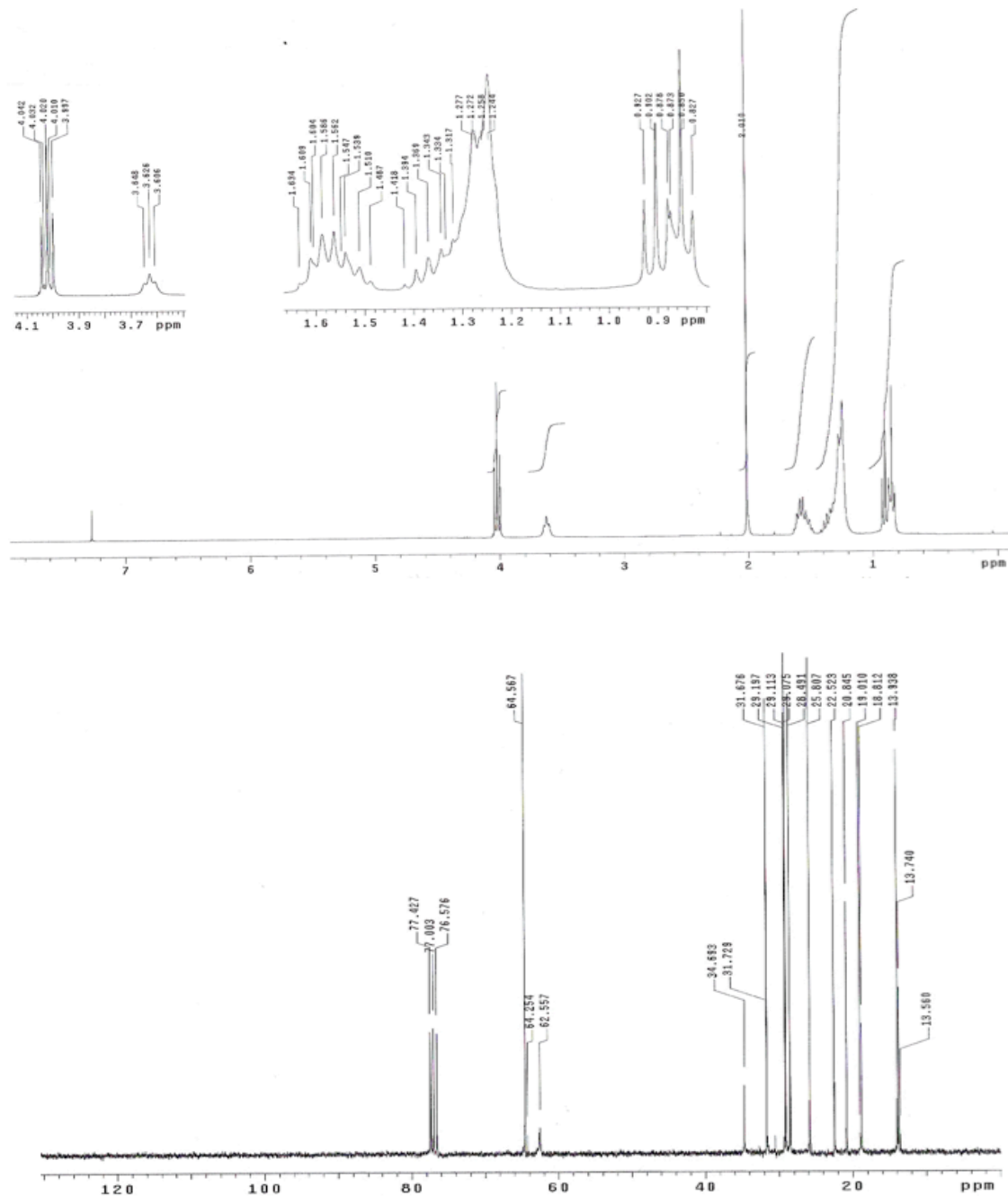


Figura 19: Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do híbrido acetato de metilo - Ti.

O espectro de protão do híbrido acetato de metilo – Ti apresenta-se impuro, no entanto é possível confirmar a estrutura do híbrido, aparecendo um multipletto a δ 4,04-4,00 ppm (4H, H-1), três multiplettos a δ 1,63-1,49 ppm (4H, H-2), 1,42-1,24 ppm (4H, H-3) e 0,93-0,83 ppm (6H, H-4). Os protões correspondentes ao H-5 surgem a δ 1,63-1,49 ppm misturado com os restantes protões do butóxido.

Na tabela 7, são apresentados os valores dos desvios obtidos nos espectros de RMN ^1H .

Tabela 7: Dados de RMN de ^1H para o composto $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, acetato de metilo e híbrido.

Composto	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	C-O-CH ₃
$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	4,30	1,61	1,31-1,39	0,92	-----	-----
Acetato de Metilo	---	----	----	----	1,58	3,20
Acetato de Metilo - Ti	4,04-4,00	1,63-1,49	1,42-1,24	0,93-0,83	1,63-1,49	-----
$\Delta\delta$ /ppm	0,30	0,02	0,02	0,04	0,02	-----

No espectro de carbono, apesar da presença de impurezas, também é possível confirmar a estrutura do híbrido. Na tabela 8 são apresentados os desvios e os respectivos carbonos correspondentes.

Tabela 8: Dados de RMN de ^{13}C para o composto $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, acetato de metilo e híbrido.

Composto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-O-CH ₃
$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	74,28	35,58	19,09	13,94	-----	-----
Acetato de Metilo	---	----	----	----	19,11	50,16
Acetato de Metilo - Ti	64,57	31,68	18,81	13,94	19,01	-----
$\Delta\delta$ /ppm	9,71	3,9	0,25	0	0,10	-----

2.4. Síntese do híbrido orgânico – inorgânico a partir de PCL.

Finalmente, procedeu-se à síntese do material híbrido baseado em PCL, como matriz orgânica, e butóxido de titânio como precursor inorgânico. O filme obtido nesta síntese é apresentado na figura 20.

**Figura 20:** Filme híbrido PCL – Ti obtido pelo método B de síntese.

Através desta nova síntese, ao contrário do que aconteceu com a síntese anterior, obteve-se um filme espesso opaco, figura 20. A partir deste material é possível a sua aplicação em embalagens, neste caso em embalagens médicas.

2.4.1. Análise estrutural e morfológica

O filme obtido, apresentado na figura 20, foi analisado por SEM. A figura 21 mostra as imagens obtidas para este material.

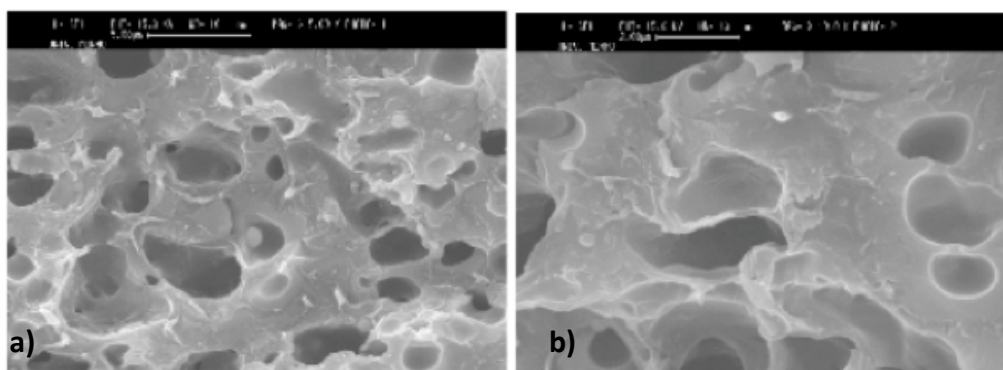


Figura 21 : Imagens de SEM, obtidas para o híbrido baseado no polímero PCL, onde a) tem uma amplitude de 5000x e escala de 5 μm e b) uma amplitude de 10000x e escala de 2 μm .

Nas imagens observam-se alguns buracos na superfície do material, derivados da rápida evaporação do solvente, durante a formação do filme. No entanto, a superfície do material apresenta-se homogénea não existindo aglomerados, demonstrando uma boa interação entre a fase orgânica e inorgânica.

Os resultados de EDS mostram a elevada quantidade de Ti, assim como os restantes elementos constituintes do polímero. Ao contrário da síntese anterior, a quantidade de Cl é pouco significativa.

O estudo do difractograma de **XRD** do híbrido baseado em PCL foi realizado, de modo a verificar as alterações na estrutura cristalina do polímero, assim como no aparecimento de novos picos característicos da fase inorgânica. A figura 22 mostra os difractogramas obtidos.

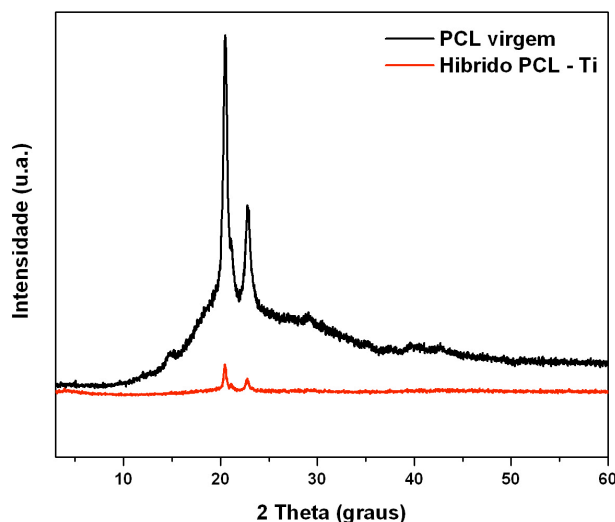


Figura 22 : Difractogramas de XRD do PCL virgem e híbrido PCL – Ti.

Na figura anterior observa-se facilmente dois picos de elevada intensidade a $21,46^\circ$ e $23,91^\circ$ que, como foi mencionado anteriormente, corresponde aos picos característicos da fase cristalina do polímero. No difractograma do PCL virgem, como seria de esperar estes picos aparecem com elevada intensidade e bem definidos. No entanto, no híbrido orgânico – inorgânico estes surgem com intensidade bastante reduzida, mostrando que na formação do híbrido a cristalinidade do polímero diminuiu consideravelmente tornando-se assim mais amorfo.

Além disso, os picos característicos da fase inorgânica não aparecem no difractograma do híbrido. Este resultado poderá estar na origem da baixa resolução do difractograma ou na própria estrutura do híbrido, uma vez que estando o titânio coordenado na fase orgânica, e sendo a estrutura consideravelmente amorfa estes picos encontrar-se-ão ausentes.

Para complementar a análise morfológica do filme híbrido, foi realizado a análise de **XPS**. Na figura 23 a) apresenta-se o espectro de XPS, onde indica a abundância dos principais elementos químicos presentes no híbrido, assim como as respectivas energias de ligação. Na figura 23 b) apresenta-se os espectros de alta resolução dos picos satélites, onde indica as energias de ligação de cada tipo de ligações existentes.

A amostra de PCL-Ti revela a presença na superfície da amostra de carbono (C_{1s} com o pico centrado a 285,0 eV), oxigénio (O_{1s} com o pico centrado a 533,0 eV), titânio (Ti_{2p} com pico centrado a 459,0 eV) e cloro (Cl_{2p} a 199,0 eV). O cloro existente é atribuído a contaminação proveniente da síntese sol-gel.

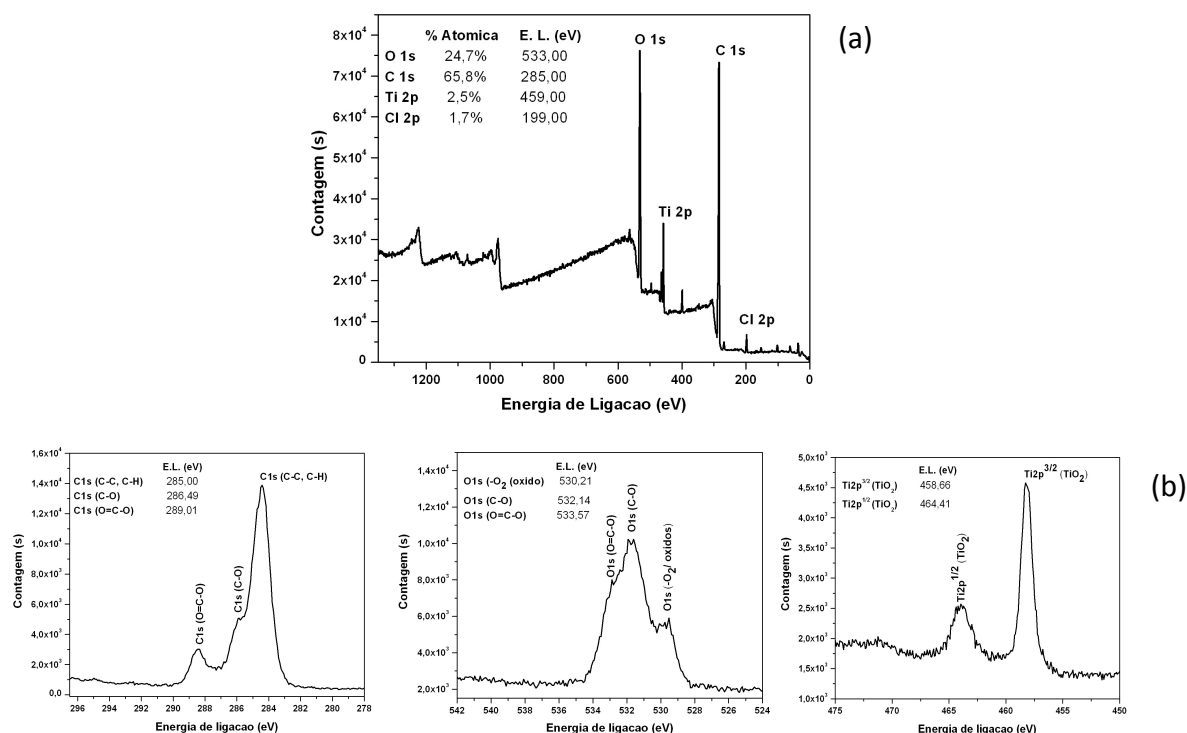


Figura 23: Espectro de XPS do híbrido PCL-Ti (a). Espectros de alta resolução dos picos satélites (b).

Na tabela 9 apresentam-se os valores de energia de ligação (E.L.) obtidos através de XPS para o composto obtido, assim como os valores para o material virgem, o PCL. [28]

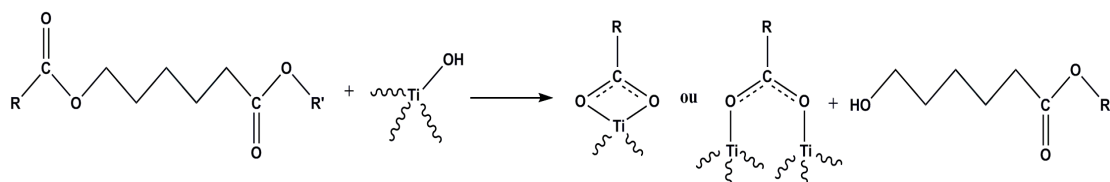
Tabela 9: Valores de energia de ligação (E.L.) de XPS para o híbrido e PCL virgem

Material	Ti _{2p} (eV)		C _{1s} (eV)			O _{1s} (eV)		
	3/2	1/2	(C-C, C-H)	(C-O)	(C=O)	(O ₂ -óxido)	(C-O)	(O=C-O)
PCL	-----	-----	284,6	286,10	288,70	---	533,70	532,10
Híbrido PCL-Ti	458,66	464,41	285,00	286,49	289,01	530,21	532,14	533,57
Δ_{BE}/eV	----	----	+0,04	+0,39	+0,31	----	-1,56	+1,47

Na figura 22 (b), na região do O_{1s}, a desconvolução do pico mostra a existência de três diferentes tipos de oxigénio no híbrido orgânico – inorgânico. Baseado no resultado obtido e por comparação com dados obtidos na literatura, as três bandas O_{1s} podem estar associadas a diferentes espécies de oxigénio: O₁ que corresponde ao oxigénio ligado ao Ti no TiO₂; O₂ atribuído ao oxigénio do carbonilo (-C=O) e O₃ associado ao éster (-O-CH₂-). [22]

A região do C_{1s} no espectro de XPS do híbrido, exibe um pico assimétrico centrado a 285,0 eV, que pode ser separado em três bandas individuais que revela a presença de três tipos de carbono diferentes. A banda de maior intensidade, a menor energia corresponde aos carbonos alifáticos da cadeia de PCL e/ou dos alcóxidos do precursor metálico. As duas bandas de maior energia a 286,5 e 289,0 eV são características dos carbonos ligados a átomos de oxigénio do éster e grupo carbonilo do PCL, respectivamente. O espectro de alta resolução do titânio, exibe dois picos $2p^{3/2}$ e $2p^{1/2}$ com boa simetria (Figure 22 b)). Ambos os picos correspondem ao Ti(IV) associados à formação de TiO_2 .

Na análise dos valores de energia de ligação para o PCL virgem e para o híbrido orgânico – inorgânico sintetizado, tabela 7, observa-se que o oxigénio (O_1) da ligação C-O do PCL no híbrido PCL-Ti apresenta um valor de EL inferior, comparativamente à mesma ligação no PCL virgem, indicando que este oxigénio tornou-se mais electronegativo. Além disso, isto mostra que no híbrido existem interações intermoleculares fortes devido às ligações de hidrogénio entre hidroxilos (HO-Ti), das reacções de condensação incompletas na superfície da rede inorgânica, e de grupos carbonilos da cadeia polimérica. [28] Esta diminuição de EL da ligação C-O do híbrido é atribuída à interacção entre o PCL e o titânio, o que altera a energia de ligação do oxigénio. Uma vez que a energia de ligação de O_2 é compatível com o tipo de oxigénio da ligação Ti-O-C, o aumento do valor desta EL e a simultânea diminuição da energia de O_3 associado ao éster ($-O-CH_2-$), resulta da formação do híbrido a partir da transesterificação da cadeia do poliéster pelos átomos de Ti, como mostra o esquema 13. [22]



Esquema 13: Proposta de estrutura para o híbrido orgânico inorgânico, baseado nos resultados de XPS.

De acordo com o esquema 13, conclui-se que o polímero está coordenado ao titânio através do grupo carboxilato na forma quelada. Portanto no esquema

apresentado, a primeira opção é a mais correcta.

2.4.2. Análise Espectroscópica

A amostra do híbrido foi analisada num espectrofotómetro de infravermelho acoplado com ATR (FTIR-ATR), apresentado na figura 24.

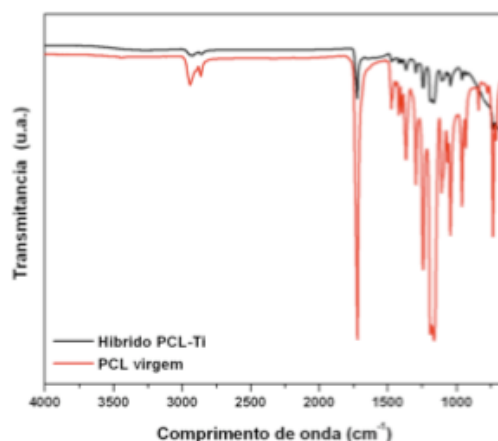


Figura 24: Espectros de infravermelho do híbrido e do composto orgânico virgem.

No espectro do híbrido PCL-Ti a intensidades das bandas é muito reduzida. A sua pouca intensidade é atribuída às características específicas da técnica de FTIR-ATR. A força exercida pelo cristal sobre a amostra influencia directamente as intensidades do espectro de ATR obtido, o que altera por completo os resultados quantitativos. Logo para que esta técnica seja eficiente, tem de preencher dois requisitos fundamentais:

1. a amostra deve estar em contacto directo com o cristal de ATR, uma vez que a onda evanescente (onda com decaimento exponencial), apenas penetra na amostra cerca de $0.5 - 5 \mu$;
2. o índice de refacção do cristal deve ser maior do que o da amostra, caso contrário a reflectância interna não vai ocorrer – a luz será transmitida e não reflectida internamente no cristal.

Neste caso específico, as força exercida sobre o filme obtido foi a máxima possível para o equipamento, ou seja 147N, no entanto a intensidade dos picos está bastante fraca, o que sugere que esta limitação deve-se ao facto desta técnica, neste caso, não preencher o segundo requisito.

Apesar da baixa resolução do espectro, é possível tirar algumas conclusões e verificar picos característicos do híbrido. Na figura 25 apresentam-se duas zonas ampliadas do espectro do híbrido.

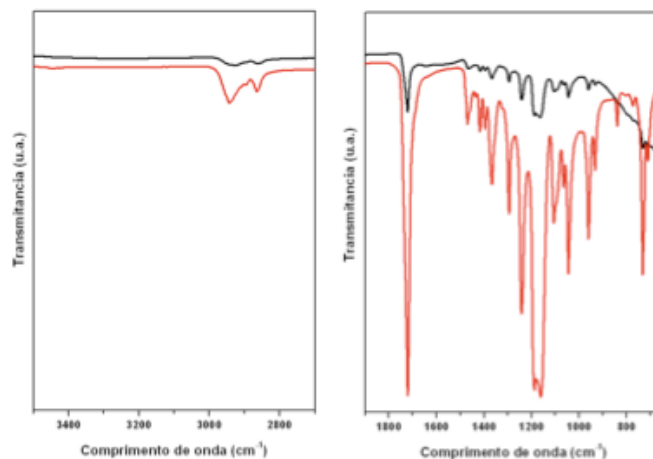


Figura 25: Espectros de infravermelho do híbrido (linha preta) e do composto orgânico virgem (linha vermelha), ampliados.

Pela análise da figura 25, verifica-se que as alterações mais evidentes no híbrido, relativamente ao polímero virgem são:

- aparecimento da banda na região entre $900 - 650 \text{ cm}^{-1}$, correspondentes à ligação Ti-O-;
- uma banda entre $1660 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ característica das moléculas de água presentes no composto devido às interações H-O-H, que surgem no comprimento de onda 1620 cm^{-1} , e/ou da interação do carbonilo do polímero com o titânio da fase inorgânica.

2.4.3. Análise Térmica

O estudo da estabilidade térmica do híbrido foi realizado através da técnica de TGA. Na figura 26 apresentam-se os termogramas do híbrido PCL-Ti e dos reagentes.

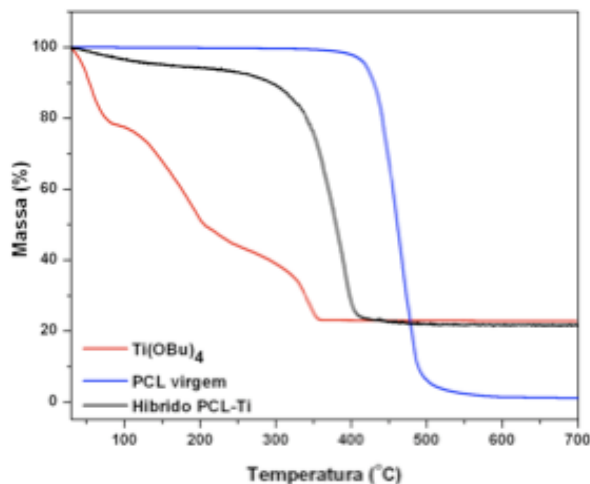


Figura 26: Termogramas do híbrido PCL-Ti e dos reagentes.

Na análise das curvas termogravimétricas, nomeadamente a curva correspondente à degradação térmica do híbrido PCL-Ti, verifica-se que ao atingir os 700 °C este ainda apresenta cerca de 20% de resíduo. Valor muito diferente do obtido no método A de síntese, em que o resíduo final era de 62%. Esta percentagem final de resíduo no híbrido, coincide com a percentagem final do $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ao atingir esta mesma temperatura, o que significa que o resíduo é o óxido de titânio.

De modo a aprofundar o conhecimento sobre o comportamento térmico da amostra obtida, procedeu-se à análise de **DSC**. Na figura 27 são apresentadas as curvas obtidas por DSC. Na tabela 10 apresentam-se os valores de entalpia de fusão e cristalinidade para o híbrido PCL-Ti e para o PCL virgem.

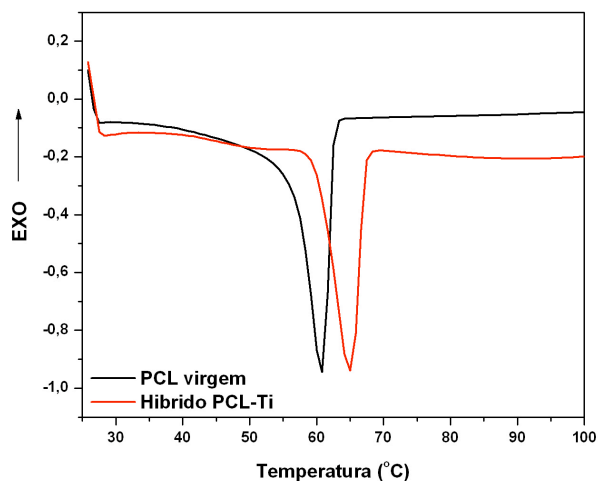


Figura 27: Curvas de DCS para o PCL virgem e híbrido PCL - Ti.

Tabela 10: Propriedades físicas e térmicas do PCL virgem e do híbrido PCL-Ti.

Amostras	Massa (mg)	Integral (mJ)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	Cristalinidade (%)
PCL virgem	1,25	-71,32	57,06	40,9
Híbrido PCL-Ti	4,70	-185,28	39,42	28,6

As curvas de DSC mostram alterações no pico de fusão das amostras, sendo que este valor para o PCL virgem corresponde a ≈ 60 °C e para o híbrido PCL-Ti o valor é ligeiramente superior, ≈ 65 °C. Este aumento da temperatura de fusão para o híbrido orgânico – inorgânico é justificado pela formação de novas ligações covalentes entre a fase orgânica e inorgânica. O aumento do número de ligações resulta num acréscimo no grau de reticulação do polímero sendo necessário maior quantidade de energia para fundir o composto, ou seja, aumento da temperatura de fusão.

Pela análise da Tabela 7, tendo em conta a percentagem de cristalinidade dos dois materiais poliméricos, verifica-se uma diminuição da cristalinidade no híbrido PCL – Ti, relativamente ao PCL virgem. Esta diminuição, que está de acordo com os resultados de raios-X, deve-se ao facto de ter ocorrido formação de ligações covalentes com a incorporação da fase inorgânica na matriz polimérica. O aumento do número de ligações acentua o grau de reticulação, tornando a matriz orgânica – inorgânica mais desordenada, ou seja, o polímero perde parte da sua cristalinidade inicial tornando-se mais amorfo. Logo, a percentagem de cristalinidade no híbrido diminui relativamente ao polímero inicial.

2.4.4. Análise Reológica

O estudo do comportamento reológico foi realizado para o filme híbrido PCL – Ti, apresentado na figura 20. Os resultados das viscosidades obtidas para o híbrido PCL – Ti e PCL virgem são apresentados na figura 28.

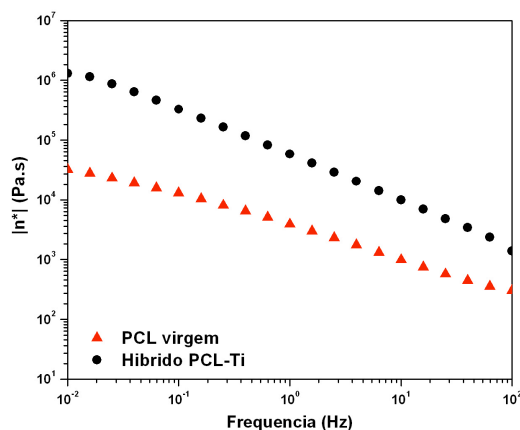


Figura 28: Comportamento reológico do PCL virgem e do híbrido PCL-Ti.

O comportamento reológico do híbrido PCL-Ti mostra que a viscosidade do híbrido é significativamente superior à viscosidade do polímero virgem. Estes estudos estão de acordo com os obtidos com as técnicas de caracterização descritas anteriormente, onde se verificou que houve formação de novas ligações covalentes e consequente formação de uma estrutura ramificada/reticulada.

O aumento da viscosidade é uma consequência directa da formação de novas ligações covalentes. Estas vão tornar as cadeias poliméricas menos flexíveis, mais rígidas e por sua vez a sua mobilidade vai ser menor, tornando assim o material mais viscoso.

Concluída a caracterização do híbrido sintetizado pelo método B, estudou-se a influência da quantidade de ácido e de precursor no processo de síntese na formação do híbrido orgânico – inorgânico.

3. Métodos C e D

No método de síntese C foram preparadas soluções em CHCl_3 , com 1, 5 e 10% de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ e com quantidades de ácido (HCl) proporcionais à quantidade de precursor $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Com este método de síntese foi possível estudar a influência do butóxido de titânio na formação do híbrido, de modo a perceber as alterações estruturais que ocorrem, relativamente à fase orgânica, o polímero.

No método de síntese D foram preparadas soluções em CHCl_3 com diferentes percentagens do precursor butóxido de titânio e sem adição de ácido (HCl). Com este procedimento pretendeu-se estudar, comparativamente com o método de síntese C, a influência do ácido na hidrólise e posterior formação do híbrido orgânico – inorgânico.

3.1. Análise estrutural e morfológica

Os diferentes materiais obtidos nas sínteses C e D foram caracterizados, inicialmente, por XRD e XPS. Dependendo da quantidade de precursor presente na síntese e a quantidade de ácido adicionada, o estado físico da amostra varia, obtendo-se um filme espesso ou um pó. As imagens seguintes mostram o resultado obtido nas diferentes sínteses, figura 29.

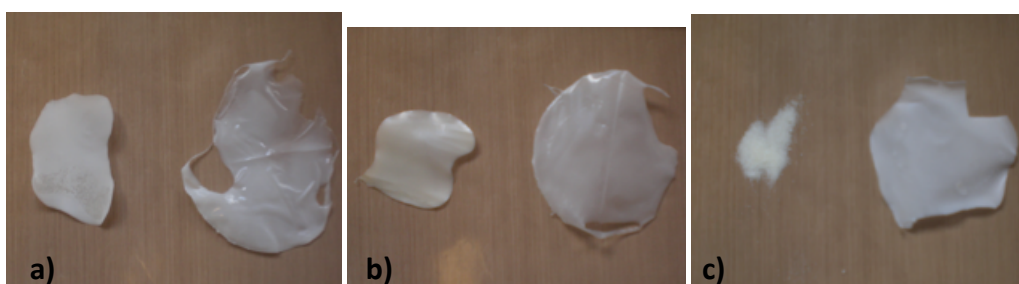


Figura 29: Imagens dos materiais obtidos nas sínteses C e D, em que a) filmes sem e com 1% de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, b) filmes sem e com 5% de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ e c) filmes sem e com 10% de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.

Devido ao espalhamento não uniforme do gel sobre o filme de Teflon, para posterior secagem, estes apresentam algumas diferenças relativamente à espessura, tabela 11.

Tabela 11: Espessura dos filmes obtidos pelos métodos de síntese C e D.

Amostras	1% $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ com HCl	1% $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ sem HCl	5% $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ com HCl	5% $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ sem HCl	10% $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ com HCl	10% $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ sem HCl
Espessura (mm)	0,20	0,22	0,15	0,26	0,29	-----

O híbrido PCI-Ti sintetizado pelo método de síntese D, utilizando 10 % de precursor, foi analisado por XRD. Na figura 29 apresentam-se os difractogramas do

híbrido sintetizado, assim como o difractograma do PCL virgem e do híbrido PCL – Ti sintetizado na presença de ácido.

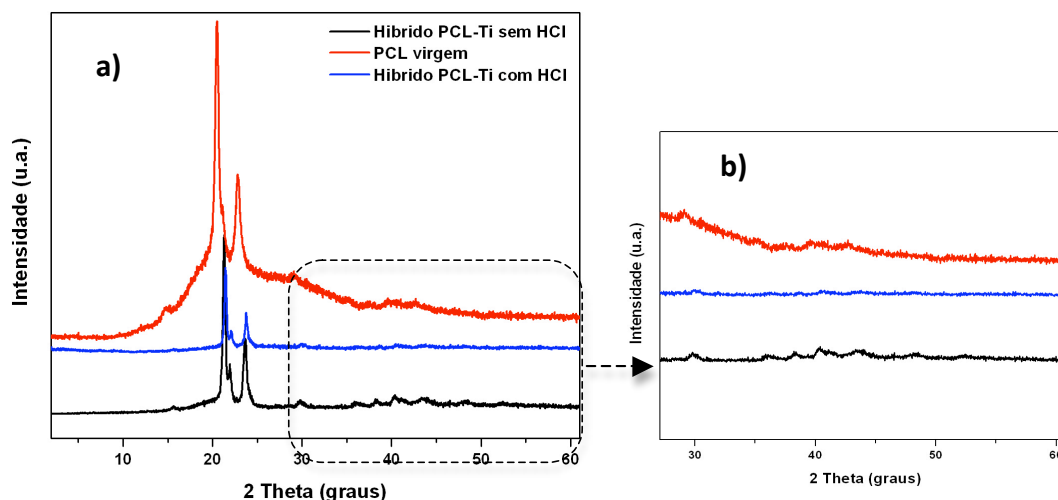


Figura 30: XRD dos híbridos PCL-Ti sintetizados com e sem HCl e do polímero virgem (a), ampliação dos difractogramas na região 27^o a 62^o (b).

Os picos de maior intensidade, aproximadamente a 21^o e 23^o, são característicos da fase cristalina do PCL. Estes picos estão bem definidos em todos os difractogramas, observando-se uma diminuição da intensidade. A fase cristalina do polímero é pouco afectada na síntese do híbrido, independentemente da ausência ou presença de HCl.

Na ampliação dos difractogramas, figura 29 (b), verifica-se uma alteração nesta região, nomeadamente para o híbrido PCL-Ti com HCl. Neste híbrido não se observa a cristalização do precursor inorgânico no polímero. Entretanto para o híbrido PCL-Ti sem HCl, observa-se a presença de picos característicos do PCL virgem e do TiO₂ na forma anatase. O pico a 35,97^o que não é característico da forma anatase poderá ser atribuído à presença do Ti-O- incorporado na matriz polimérica.

Ambos os híbridos sintetizados com ou sem ácido foram analisados por XPS. A título de exemplo, na figura 31 apresentam-se os espectros obtidos na análise da mostra por XPS do híbrido PCL-Ti sem HCl e espectros de alta resolução dos picos satélites.

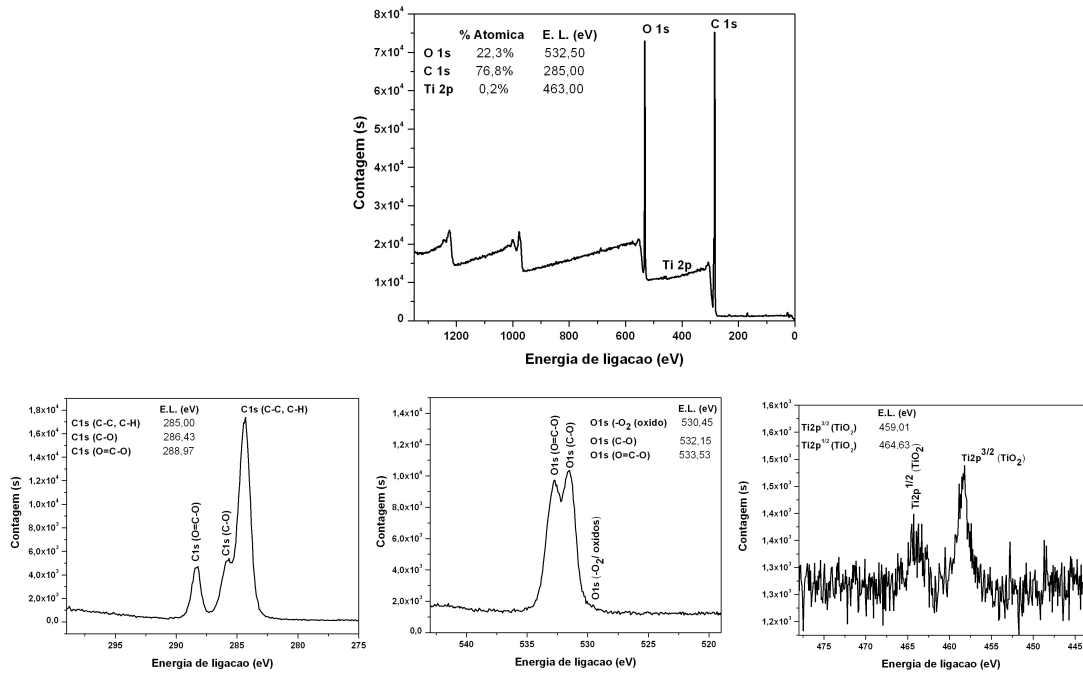


Figura 31: Espectro de XPS do híbrido PCL-Ti sem HCl e espectros de alta resolução dos picos satélites.

Na tabela 12 apresentam-se as energias de ligação de cada elemento dos diferentes materiais analisados (PCL virgem, híbrido com HCl e híbrido sem HCl).

Tabela 12: Valores de energia de ligação (BE) de XPS para os híbridos e PCL virgem

Material	Ti _{2p} (eV)		C _{1s} (eV)			O _{1s} (eV)		
	3/2	1/2	(C-C, C-H)	(C-O)	(C=O)	(O ₂ -óxido)	(C-O)	(O=C-O)
PCL	-----	-----	284,60	286,10	288,70	---	533,70	532,10
Híbrido PCL-Ti com HCl	458,66	464,41	285,00	286,49	289,01	530,21	532,14	533,57
Híbrido PCL-Ti sem HCl	459,01	464,63	285,00	286,43	288,97	530,45	532,15	533,53
$\Delta_{E.L.} (eV)^{(a)}$	0,35	0,22	0	0,06	0,04	0,24	0,01	0,04
$\Delta_{E.L.} (eV)^{(b)}$	5,75		-----	-----	-----	-----	-----	-----
	5,62							

$$^{(a)}\Delta_{EL} = |(Ti\ 2p_{3/2})_{C/HCl} - (Ti\ 2p_{3/2})_{S/HCl}|; \Delta_{EL} = |(Ti\ 2p_{1/2})_{C/HCl} - (Ti\ 2p_{1/2})_{S/HCl}| \text{ e } \Delta_{EL} = |(C\ \text{ou}\ O\ 1s)_{C/HCl} - (C\ \text{ou}\ O\ 1s)_{S/HCl}|$$

$$^{(b)}\Delta_{EL} = |(Ti\ 2p_{3/2})_{C/HCl} - (Ti\ 2p_{1/2})_{C/HCl}| \text{ e } \Delta_{EL} = |(Ti\ 2p_{3/2})_{S/HCl} - (Ti\ 2p_{1/2})_{S/HCl}| \text{ [29]}$$

Pela análise da tabela, comparando os valores de energias de ligação dos híbridos com e sem ácido, verifica-se que a maior diferença encontra-se no elemento Ti_{2p} e O_{2s} -óxido. Esta diferença indica que o ambiente químico no Ti no híbrido sem ácido é diferente do ambiente químico do Ti no híbrido com HCl.

Se considerarmos a separação do spin de energia dos picos satélites do titânio, observa-se uma diferença de valores entre as duas sínteses. Os valores obtidos são característicos do Ti^{4+} . [29] [30] A diferença entre eles indica um ambiente químico diferente do Ti nos dois híbridos, mas possivelmente os dois com a mesma coordenação tetraédrica. [31]

3.2. Análise Espectroscópica

A caracterização dos híbridos por infravermelho foi realizada utilizando o FTIR ou FTIR acoplado a ATR, dependendo se as amostras se encontram em pó ou em filmes espessos, respectivamente. Na figura 32 são apresentados os diferentes espectros de infravermelho das amostras sem HCl preparadas pelos métodos de síntese C e D.

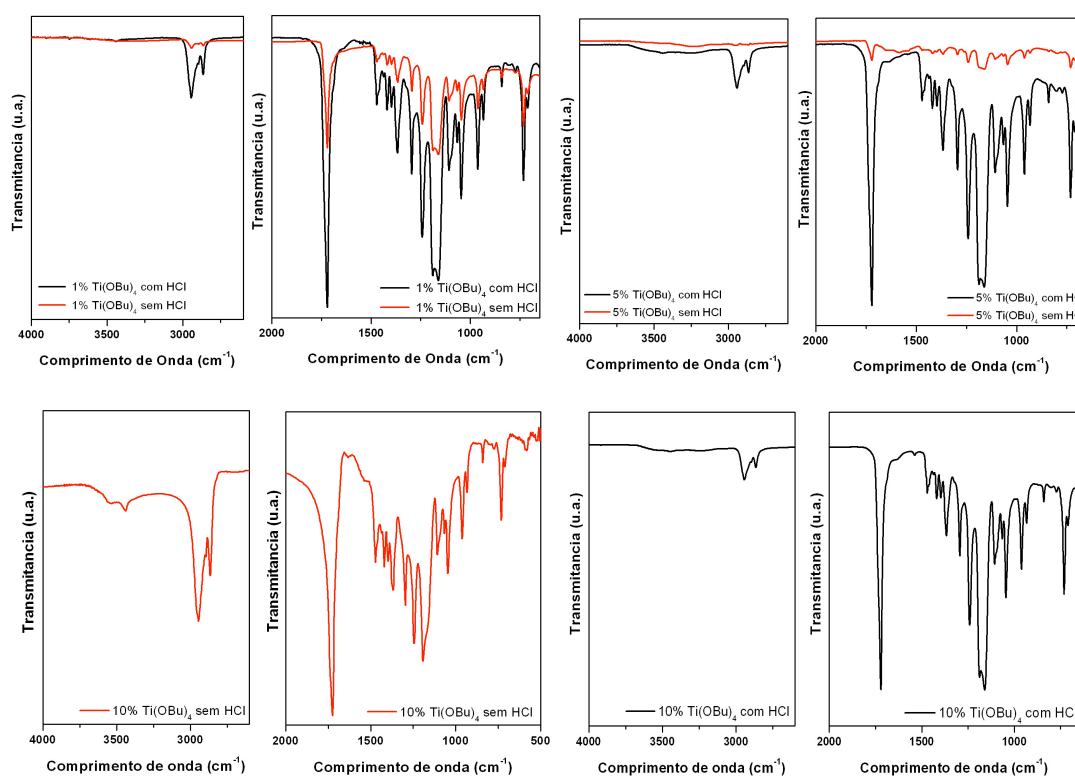


Figura 32: Espectros de infravermelho das amostras obtidas nas sínteses C e D.

Os espectros de FTIR permitem observar alterações na intensidade das bandas, o aparecimento e desaparecimento de outras bandas, quando se adiciona diferentes quantidades de precursor inorgânico e conseqüentemente, diferentes quantidades de ácido.

No híbrido PCL – Ti obtido quando se adiciona 1% de $Ti(OBu)_4$ verifica-se que, quando há ausência de HCl ocorre uma diminuição da intensidade de todas as bandas. No entanto, a diminuição mais significativa e que nos fornece alguma informação útil, é a da banda correspondente ao grupo carbonilo, por volta dos 1720 cm^{-1} . Este facto mostra que o grupo $-C=O$ do polímero reagiu com o precursor, perdendo assim o seu carácter carbonílico.

Nos espectros obtidos para o híbrido com 5% de $Ti(OBu)_4$, os resultados obtidos não são muito conclusivos, uma vez que as bandas no espectro sem HCl apresentam fraca intensidade. No entanto, na região de comprimento de onda entre $1500 - 1670\text{ cm}^{-1}$ há um alargamento da banda atribuída às interacções H-O-H devido à presença de moléculas de água. O aparecimento de bandas fracas a 1586 e 1543 cm^{-1} indicam a interacção do oxigénio do grupo carbonilo do polímero com o titânio da fase inorgânica. No espectro com 1% de precursor sem HCl também se observam bandas características da ligação titânio oxigénio do grupo carbonilo, mas com menor intensidade.

Nos espectros obtidos para os híbridos com 10% de $Ti(OBu)_4$ com e sem HCl também observamos alterações nas bandas características. Não é possível a sobreposição dos espectros neste caso, dado que os espectros de infravermelho foram obtidos em condições diferentes (uma amostra é filme e outra é pó). No caso do espectro do híbrido com HCl observa-se o aparecimento de uma banda bem definida a 1538 cm^{-1} , atribuída à energia de vibração correspondente à interacção $-C-O-Ti$ do grupo carbonilo. Esta característica não aparece nos espectros anteriores de 1 e 5% com HCl. Tendo em conta o espectro sem HCl esta banda também aparece, no entanto na forma de banda larga menos definida.

De um modo geral, esta técnica de caracterização não permite obter informações conclusivas acerca da influência do ácido na formação do híbrido, devido às limitações do FTIR-ATR que não permite obter espectros com boa resolução.

Na presença de H^+ espera-se que a reacção de hidrólise seja acelerada, permitindo uma maior estabilidade dos grupos Ti-OH antes da reacção de condensação. Por sua vez, a formação de TiO_2 é desfavorecida e a probabilidade de reacção entre a cadeia polimérica e o hidróxido de titânio aumenta (note-se que a adição do ácido é feita na solução do precursor metálico, antes da adição da solução polimérica). O meio ácido no processo reaccional também influencia a reactividade da cadeia polimérica. Na verdade, a reacção de transesterificação (Esquema 13) é favorecida pela presença de H^+ que catalisa a reacção da cadeia polimérica, deste modo promovendo interacções entre o grupo éster e os átomos de Ti.

Através dos resultados de XRD e XPS, este facto é comprovado pelos motivos já descritos anteriormente.

4. Biodegradabilidade

Após a síntese e caracterização do híbrido orgânico – inorgânico baseado em PCL e titânio, foi efectuado o estudo da sua biodegradabilidade. A figura 33 mostra a percentagem de biodegradabilidade do híbrido PCL-Ti, sintetizado pelo método B, e do PCL virgem, ao longo do tempo.

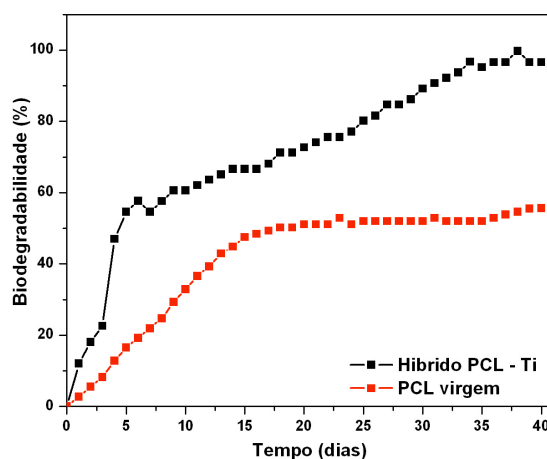


Figura 33: Percentagem de biodegradabilidade do híbrido PCL-Ti e do PCL virgem ao longo do tempo, em dias.

Pela análise da figura anterior, verifica-se que:

➤ a percentagem de biodegradabilidade do híbrido, ao fim de 40 dias é muito superior à do PCL virgem;

- após 40 dias de biodegradação, o híbrido biodegradou-se cerca de 97%, enquanto que o polímero virgem ronda os 56%;
- a curva correspondente ao PCL virgem apresenta um aumento gradual até ao 15º dia com 48% de biodegradabilidade.
- na curva correspondente ao híbrido PCL – Ti, o maior aumento de % de biodegradabilidade ocorre do dia três para o dia quatro, com um aumento de cerca de 25%. Nos restantes dias o aumento é gradual, atingindo por fim os 97% de biodegradabilidade.

A biodegradação no PCL ocorre através da hidrólise das ligações éster. A diminuição da velocidade da quebra de ligações está associada com o aumento de cristalinidade, uma vez que a clivagem ocorre nas regiões amorfas do polímero. Como o PCL é hidrofóbico e com propriedades cristalinas elevadas, a clivagem das ligações éster tornam-se difíceis. Logo, o PCL virgem possui uma velocidade de biodegradação mais baixa. Por outro lado, diferentes factores afectam a cinética da biodegradação, tais como composição química, cristalinidade, morfologia e muito mais. Para o híbrido orgânico – inorgânico baseado em PCL, a cristalinidade do polímero é suprimida pela presença da fase inorgânica, o Titânio, o que contribui para um aumento do estado amorfo do sistema. [28]

Por tudo isto, a biodegradabilidade do híbrido é muito superior à do PCL virgem.

CAPÍTULO 5

Conclusão

1. Conclusões Gerais

O objectivo deste trabalho foi desenvolver *in situ*, híbridos orgânico – inorgânicos baseados no polímero PCL e no precursor metálico $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, através do processo de síntese sol-gel.

Para a obtenção do composto pretendido foram desenvolvidos dois métodos de síntese, o método A e o método B, onde a maior diferença entre eles residiu na quantidade de catalisador ácido adicionado, HCl, e no solvente utilizado. Várias técnicas de caracterização foram utilizadas, nomeadamente FTIR e FTIR acoplado a ATR, XPS e XRD, TGA e DSC, RMN ^1H e ^{13}C e Reologia.

Numa primeira abordagem, o estudo iniciou-se com a síntese A, utilizando como matéria orgânica o composto modelo do PCL, acetato de metilo, permitindo assim o estudo facilitado das reacções e da estrutura do produto final. Através da caracterização por FTIR do composto obtido, verificou-se que a reacção de sol-gel não ocorreu, uma vez que o composto modelo não reagiu com o precursor inorgânico devido à sua baixa temperatura de ebulição, e não sendo possível controlar o meio reaccional, a reactividade foi nula. No entanto, o estudo prosseguiu com a síntese a partir do método A utilizando a fase orgânica polimérica, o PCL. Após a secagem do produto, verificou-se que o estado físico da amostra não era o esperado, visto ter-se obtido um pó quando o pretendido seria um filme, para posterior aplicação em embalagens. Para além disso, através de EDS e XPS verificou-se que a quantidade de HCl no produto final era bastante elevado, tornando-se um factor de contaminação tendo em vista a aplicação do produto. Por tudo isto, optou-se por utilizar outro método, o método B.

Neste método, uma vez que se preparam duas soluções distintas, uma com a hidrólise do precursor metálico e outra com a fase orgânica, que posteriormente serão adicionadas uma à outra, procedeu-se ao estudo da reacção de hidrólise. Através das técnicas de FTIR e RMN ^1H e ^{13}C , verificou-se que a reacção de hidrólise ocorre conforme o descrito da parte introdutória, onde há substituição dos grupos butóxilos por hidroxilos. A partir daqui estudou-se os compostos obtidos na reacção de sol-gel com o acetato de metilo e o PCL, utilizando sempre o mesmo precursor metálico. No primeiro caso, através das técnicas de FTIR e RMN ^1H e ^{13}C , foi possível

chegar a um estrutura do complexo formado. Deste modo, partiu-se para o segundo caso onde, utilizando FTIR, TGA e DSC, XRD e XPS e Reologia, conclui-se que a formação do híbrido foi obtida com sucesso. Nesta método de síntese, o híbrido obtido encontra-se sob a forma de filme espesso, e a quantidade de ácido presente na amostra é praticamente nula. Desta forma, alcançou-se o produto pretendido.

Por último, foi investigada a influência do ácido na reacção sol-gel, nomeadamente na formação do híbrido. Deste estudo foi possível concluir que a ausência ou presença de HCl altera a estrutura cristalina do polímero e o ambiente químico do híbrido.

Visto o objectivo do trabalho ter sido alcançado, testou-se a biodegradabilidade do produto. Neste ensaio verificou-se que o híbrido sintetizado apresenta maior percentagem de biodegradabilidade do que o polímero virgem.

De um modo geral, é possível concluir que a fase inorgânica foi incorporada com sucesso na matriz orgânica, havendo formação de novas ligações.

Os resultados obtidos permitem concluir que a tecnologia de sol-gel é uma ferramenta altamente eficiente na produção de nanocompósitos poliméricos híbridos, os quais terão aplicação em embalagens médicas.

2. Perspectivas de trabalho futuro

O trabalho realizado mostrou que a síntese in-situ de híbridos orgânico – inorgânicos, através do processo sol-gel em solução, foi alcançado com sucesso.

Futuramente, seria interessante estudar as propriedades mecânicas deste material comparativamente ao material polimérico virgem. Por outro lado, uma vez que a aplicação é direccionada para as embalagens médicas, a síntese dos filmes poliméricos serão a nível industrial. Deste modo, será importante estudar a formação dos híbridos em sistemas no estado fundido, ou seja, sem o uso de solvente, através de mistura reactiva.

CAPÍTULO 6

Bibliografía

- [1] B. J. Lambert, F.-W. Tang and W. J. Rogers *"Polymer in Medical Applications"*, Rapra Technology Limited, Vol. 11, Novembre 7, **2001**
- [2] A. Sorrentino, G. Gorrasi, V. Vittoria, *"Potencial perspectives of bio-nanocomposite for food packaging applications"*, Trends in Food Science Technology, 18, 84-95, **2007**
- [3] R. CHANDRA, RENU RUSTGI *"Biodegradable Polymers"* Prog. Polym. Sci., Vol. 23, 1273 – 1335, **1998**
- [4] C. Bastioli, *"Handbook of Biodegradable Polymers"*, Rapra Technology Limited, United Kingdom, **2005**
- [5] T. Saegusa, *"Organic-inorganic polymers hybrids"*, Pure & Applied Chemistry, Vol. 67, Nº 12, 1965-1970, **1995**
- [6] C. Sanchez, B. Julia, P. Belleville and M. Popall, *"Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites"*, J. Mater. Chem., 15, 3559–3592, **2005**
- [7] A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto and Y. Imai, *"Preparation of New Polyimide-Silica Hybrid Materials via the Sol-Gel Process"*, J. Mater. Chem., 2(7), 679-690, **1992**
- [8] H. Varela, F. Huguenin, M. Malta and R. M. Torresi, *"MATERIAIS PARA CÁTODOS DE BATERIAS SECUNDÁRIAS DE LÍTIO"*, Química Nova, Vol.25, No.2, 287-299, **2002**.
- [9] L. HENCH and J. K. WEST, *"The Sol-Gel Process"*, Chemical Reviews, Vol. 90. No. 1, **1990**
- [10] J. D. Wright and N. Sommerdijk, *"Sol-Gel Materials – chemistry and applications"*, CRC Press, Volume 4, **2001**
- [11] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *"Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of*

Sol-Gel Processing , Academic Press Limited, 42-43, **1990**

[12] John P. Sibilis, *“A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis”*, VCH Publishers Inc., 115-119, **1988**

[13] N. M. José, L. A. S. Prado, *“MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS: PREPARAÇÃO E ALGUMAS APLICAÇÕES”*, Química Nova, Vol. 28, Nº 2, 281-288, **2005**

[14] J. K. Pandey, K. R. Reddy, A. P. Kumar, R.P. Singh, *“An overview on the degradability of polymer nanocomposites”*, Polymer Degradation and Stability, 88, 234 – 250, **2005**.

[15] Schnabel W., *“Polymer Degradation: principles and practical applications”*, Cap. 5, 135-153, **1981**

[16] C. J. Howard, T. M. Sabine, F. Dickson, Acta Crystallographica, Section B, Structural Science 47, 462-468, **1991**

[17] H. Hantsche, *“Comparison of basic principles of the surface-specific analytical methods: AES/SAM, ESCA (XPS), SIMS, and ISS with X-ray microanalysis, and some applications in research and industry”*, Scanning 11, pp. 257–280, **1989**

[18] J. W. Niemantsverdriet, *“Spectroscopy in Catalysis. An Introduction”*, VCH, Weinheim, **1995**

[19] D. P. Correia, *“ESPECTROSCOPIA DE RMN”*, Monografia, Universidade da Madeira, Departamento de Química, Funchal, Abril de **2002**

[20] T. Kuokkanen, P. Vahaoja, I. Valimaki, R. Lauhanen, *“Suitable of the Respirometric BOD OXITOP method for determining the biodegradability of oils in ground water using forestry hydraulic oils as model compounds”*, Intern. J. Environ. Anal. Chem., Vol. 84, Nº 9, 677–689, **2004**

- [21] M. Zheng, M. Gu, Y. Jin, H. Wang, P. Zu, P. Tao, J. He, “*Effects of PVP on structure of TiO₂ prepared by the sol-gel process*”, *Materials Science and Engineering B* 87 197 – 201, **2001**
- [22] L. Mazzocchetti, M. Scandola, A. Pollicino, “*Study of the organic–inorganic phase interactions in polyester–titania hybrids*”, *Polymer* 49, 5215–5224, **2008**
- [23] Q. Liu, Z. Peng, D. Chen, “*Nonisothermal Crystallization Behavior of Poly(ϵ -caprolactone)/Attapulgite Nanocomposites by DSC Analysis*”, *Polymer Engineering and Science*, 460-467, **2007**
- [24] <http://en.wikipedia.org/wiki/Anatase>
- [25] J. E. Huheey, “*Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*”, 4^a edição, Harper Collins, **1993**
- [26] M. Ionashiro, “*GIOLITO*”, Giz Editorial, pág. 42
- [27] Boettcher S.W., Bartl M.H., Hu J.G., Stucky G.D., “*Structural Analysis of Hybrid Titania-Based Mesoporous Composites*” *Journal of American Chemical Society* 127, 9721–30, **2005**
- [28] R. Li, K. Nie, W. Pang, Q. Zhu, “*Morphology and properties of organic–inorganic hybrid materials involving TiO₂ and poly(ϵ -caprolactone), a biodegradable aliphatic polyester*”, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **2007**
- [29] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, “*Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*”, Perkin Elmer Corporation, p. 68, **1979**
- [30] X. Tang, Y. Li, J. Chen, Y. Xu and W. Shen, “*Synthesis, characterization, and catalytic application of titanium–cryptomelane nanorods/fibers*”, *Microporous and Mesoporous Materials* 103, 250–256, **2007**

- [31] M.A. Arillo, M.L. Lopez, C. Pico, M.L. Veiga, A. Jimenez-Lopez, E. Rodriguez-Castellon, "Surface characterization of spinels with Ti(IV) distributed in tetrahedral and octahedral sites", *Journal of Alloys and Compounds* 317–318, 160–163, **2001**