

Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Universidade Federal de Itajubá  
Instituto de Física e Química

Funcionalização de Fibras Poliméricas com Metais de Transição

Aluno: André de Oliveira Costa

Orientador: Prof. Dr. Frederico Barros de Sousa

Itajubá – MG  
2018

Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

ANDRÉ DE OLIVEIRA COSTA

## Funcionalização de Fibras Poliméricas com Metais de Transição

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, da Universidade Federal de Itajubá como requisito para defesa.

Área de concentração: Química  
Orientador: Frederico Barros de Sousa

Itajubá – MG  
2018

## **Agradecimentos**

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus pelas oportunidades que a vida me ofereceu.

Agradeço aos meus pais Moisés e Maria José por me apoiarem sempre durante toda a minha vida e por se esforçarem diariamente para cuidar de mim e me ensinar a ser uma pessoa correta.

Aos meus irmãos que sempre se dispuseram a me ajudar independente da forma.

Aos meus avós, tios e primos.

À Bruna pelo seu apoio durante todo o mestrado.

Ao Professor Frederico pela orientação e disponibilidade.

Aos amigos e amigas que fiz em Itajubá, pois sem eles todo o mestrado teria sido bem menos empolgante, em especial ao Raphael por me ajudar muito durante o processo e por tornar as atividades bem mais divertidas e ao Walber por me proporcionar diversos momentos de alegria com suas dancinhas e brincadeiras.

Aos membros do grupo de pesquisa LSPS pelo apoio, as explicações e as sugestões durante todo o processo, principalmente nas prévias, que foram muitas.

Agradeço a Professora Glaura Goulart e seu aluno Felipe Queiroz pela disponibilidade e pelo auxílio nas análises realizadas na UFMG.

Ao aluno Denis Felipe de Barros, seu orientador Gilberto Carvalho Coelho e ao professor Carlos Ângelo Nunes pela disponibilidade para a obtenção das imagens por MEV.

A CAPES pela bolsa recebida durante o mestrado.

A todos que confiaram e acreditaram que eu conseguiria concluir esse trabalho.

## RESUMO

A utilização de materiais poliméricos vem sendo estudada devido à sua ampla aplicação e os dados descritos na literatura indicam que quando dispostos na forma de fibras esses materiais possuem suas propriedades acentuadas devido, por exemplo, a maior superfície de contato. Métodos de funcionalização da cadeia polimérica surgem com a necessidade de obter polímeros com propriedades distintas da matriz polimérica original. Alguns estudos verificam a inserção de partículas metálicas na composição de fibras poliméricas para obter materiais com atividade catalítica. No presente trabalho foi feita a funcionalização do copolímero polimetilmetacrilato-co-acidometacrilico com os metais  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  para obter suas fibras por meio de eletrofiação. Todos os produtos obtidos foram caracterizados por espectroscopia eletrônica e vibracional e foram verificadas sua estabilidade térmica, propriedades de superfície, propriedades mecânicas e a espessura das fibras obtidas a fim de se comparar com as fibras de copolímero puro. Em todos os espectros eletrônicos foi possível observar o surgimento e o deslocamento de bandas de absorção, além da variação da absorbância. Nas análises vibracionais foi possível observar o deslocamento da banda referente ao estiramento da carbonila para todos os produtos e para os contendo Níquel e Cromo também foi possível verificar alteração na banda de estiramento da hidroxila. Para os materiais obtidos após a funcionalização foi verificado a desproteção térmica após a inserção do metal exceto para o material contendo níquel. Os valores de ângulo de contato mostraram que todas os materiais onde as análises foram possíveis de serem realizadas ocorreu um aumento da hidrofobicidade após a inserção dos metais. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram que todos os materiais obtidos após a inserção do metal no sistema foram formados por fibras de espessura nanométrica, demonstrando que com a inserção dos metais a matriz polimérica tende-se a obter fibras com menor espessura por meio de eletrofiação.

## ABSTRACT

The uses of polymeric materials has been studied due to these wide applicability, studies have indicated that when these materials are obtained in form of fibers their properties are improved due to the larger contact surface. Surface functionalization methods arise based on the necessity to obtain polymers with different properties, being easier to react the polymer with other substance to insert groups with desired properties at the polymeric matrix. Some studies verify the insertion of metallic particles at the polymer matrix to obtain materials with catalytic properties. Herein, has been functionalized copolymer polymethylmetacrylate-co-methacrylicacid with metals  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  to obtain electrospun fibers. The obtained product has been characterized by electronic and vibrational spectroscopy, were analyzed their thermal stability, surface and mechanical properties and thickness of material fibers to compare with pure copolymer fibers. For all electronic spectra was possible observe surge, shifts and absorbance variation of bands. For vibrational analysis was possible observe shifts of carbonyl stretch for all functionalized products and for Nickel and Chromium products was possible observe alterations on hydroxyl bands. For all functionalized materials, except for nickel, was possible observe a thermal protection. The contact angle analysis showed, when was possible measure, the materials obtained after functionalization was more hydrophobic due to pure polymer material. The images obtained by Scanning Electronic Microscopy showed the fibers obtained after the insertion of metals to polymeric matrix showed a smaller thickness.

# Sumário

1. Introdução.....	1
1.1. Polímeros .....	1
1.2. Eletrofição .....	5
1.3. Modificação da Cadeia Polimérica .....	10
1.4. Objetivos.....	14
1.4.1. Objetivo Geral .....	14
1.4.2. Objetivos Específicos .....	14
2. Materiais e métodos .....	16
2.1. Reagentes .....	16
2.2. Preparo das fibras de PMMA-co-MAA.....	16
2.3. Funcionalização da cadeia polimérica .....	16
2.4. Formação das fibras funcionalizadas.....	17
2.5. Caracterização dos sistemas poliméricos.....	17
2.5.1. Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	18
2.5.2. Espectroscopia na região do infravermelho por Refletância total atenuada	18
2.5.3. Medidas de Ângulo de Contato .....	19
2.5.4. Análise Mecânica (MA) .....	19
2.5.5. Análise Termogravimétrica (TGA) .....	19
2.5.6. Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	20
2.5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	20
3. Resultados e Discussão .....	22
3.1. Análises de Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS).....	22
3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	40
3.3. Espectroscopia na região do Infravermelho – FTIR-ATR.....	44
3.4. Medidas de Ângulo de Contato .....	51

3.5.	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	56
3.6.	Análises de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....	62
3.7.	Análise Mecânica (MA).....	64
4.	Conclusões .....	71
5.	Referências Bibliográficas .....	73

## Lista de Figuras

Figura 1.1. Publicações sobre polímeros no período de 1960 a 2018 (Fonte: Web of Science). .....	1
Figura 1.2. Representação da estrutura dos polímeros (a) Nylon 66, (b) Kevlar®, (c) PMMA. ....	3
Figura 1.3. Métodos de obtenção de diferentes tipos de materiais poliméricos (WANG et al., 2010). ....	4
Figura 1.4. Representação de um equipamento de eletrofição. ....	7
Figura 1.5. Influência da adequação da tensão aplicada na morfologia de fibras polimérica de PCL. (a) Concentração 5% m/v, (b) concentração 9% m/v. Tensão = 25kV, distância = 15cm, fluxo = 6 mL.h <sup>-1</sup> . ....	8
Figura 1.6. Fibra porosa de ácido polilático (PLA). ....	8
Figura 1.7. Fibra de Álcool Polivinílico. ....	9
Figura 1.8. Representação do processo de funcionalização por Plasma: (a) Formação do radical livre, (b) Formação do produto de oxidação. ....	11
Figura 1.9. Representação estrutural: a) PMMA-co-MAA; b) MMA; c) MAA .....	13
Figura 3.1 Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível da solução de PMMA-co-MAA em DMF. ....	22
Figura 3.2. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível da solução de FeCl <sub>3</sub> .6 H <sub>2</sub> O em DMF com concentração de 8,81x10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> . ....	23
Figura 3.3. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível obtidos nas análises do meio reacional entre Fe <sup>3+</sup> (8,81x10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> ) e polímero em DMF. ....	24
Figura 3.4. Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível da solução de Fe <sup>3+</sup> , polímero e do produto formado em DMF. ....	25
Figura 3.5. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível da solução de Cr <sup>3+</sup> na concentração de 8,81x10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> em DMF. ....	26
Figura 3.6. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível do meio reacional entre Cr <sup>3+</sup> (8,81x 10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> ) e polímero em DMF. ....	27
Figura 3.7. Sobreposição dos espectros na região do ultravioleta-visível da solução de Cr <sup>3+</sup> , polímero e do produto formado. ....	27
Figura 3.8. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível da solução de cobre na concentração de 2,67x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> em DMF. ....	28

Figura 3.9. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível do meio reacional entre polímero e cobre ( $2,67 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) em DMF.....	28
Figura 3.10. Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível da solução de $\text{Cu}^{2+}$ , polímero e do produto formado. ....	29
Figura 3.11. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível da solução de cobre na concentração de $2,67 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em DMF. ....	30
Figura 3.12. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível do meio reacional entre cobre ( $2,67 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) e polímero em DMF. ....	31
Figura 3.13. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível da solução de cobalto na concentração de $1,67 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em DMF.....	32
Figura 3.14. Espectros eletrônico na região do ultravioleta-visível do meio reacional entre polímero e cobalto em DMF.....	32
Figura 3.15. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível do meio reacional entre cobalto e polímero após diluição em DMF. ....	33
Figura 3.16. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível da solução de cobalto na concentração de $1,67 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em DMF.....	34
Figura 3.17. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível do meio reacional contendo cobalto ( $1,67 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) e polímero em DMF. ....	34
Figura 3.18. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível do meio reacional contendo polímero e níquel em DMF.....	35
Figura 3.19. Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível da solução de $\text{Ni}^{2+}$ , polímero e do produto formado em DMF.....	36
Figura 3.20. Diferença dos máximos de absorbância da banda em 273nm entre o polímero puro e contendo ferro. ....	37
Figura 3.21. Diferença dos máximos de absorbância da banda em 273 nm entre o polímero puro e contendo cromo.....	37
Figura 3.22. Diferença dos máximos de absorbância da banda em 273 nm entre o polímero puro e contendo cobre. ....	38
Figura 3.23. Diferença dos máximos de absorbância da banda em 273 nm entre o polímero puro e contendo cobalto após a diluição. ....	39
Figura 3.24. Diferença dos máximos de absorbância da banda em 273 nm entre o polímero puro e contendo níquel.....	39
Figura 3.25. Microscopia Eletrônica de Varredura para as Fibras de PMMA-co-MAA com magnificação de 4000x.....	40

Figura 3.26. Microscopia Eletrônica de Varredura para as Fibras de PMMA-co-MAA-Fe <sup>3+</sup> com magnificação de 6000x. ....	41
Figura 3.27. Microscopia Eletrônica de Varredura para as Fibras de PMMA-co-MAA-Cr <sup>3+</sup> com magnificação de 6000x. ....	41
Figura 3.28. Microscopia Eletrônica de Varredura para as Fibras de PMMA-co-MAA-Cu <sup>2+</sup> com magnificação de 6000x. ....	42
Figura 3.29. Microscopia Eletrônica de Varredura para as Fibras de PMMA-co-MAA-Co <sup>2+</sup> com magnificação de 6000x. ....	42
Figura 3.30. Microscopia Eletrônica de Varredura para as Fibras de PMMA-co-MAA-Ni <sup>2+</sup> com magnificação de 6000x. ....	43
Figura 3.31. Espectro na região do infravermelho para o PMMA-co-MAA. ....	44
Figura 3.32. Possibilidades de coordenação de grupos ácidos. ....	45
Figura 3.33. Espectros na região do infravermelho para as fibras de polímero puro e funcionalizadas com ferro. ....	46
Figura 3.34. Espectros na região do infravermelho para as fibras de polímero puro e funcionalizadas com cromo. ....	47
Figura 3.35. Banda do estiramento O-H para as fibras de polímero puro e funcionalizadas com cromo. ....	47
Figura 3.36. Espectros na região do infravermelho para as fibras de polímero puro e funcionalizadas com cobre. ....	48
Figura 3.37. Espectros na região do infravermelho para as fibras de polímero puro e funcionalizadas com cobalto. ....	49
Figura 3.38. Espectros na região do infravermelho para as fibras de polímero puro e funcionalizadas com níquel. ....	49
Figura 3.39. Representação do ângulo de contato de uma gota de água com diferentes materiais. ....	52
Figura 3.40. Gotícula de água em superfície superhidrofóbica (ONDA et al., 1996). ....	52
Figura 3.41. Medida de angulo de contato para a fibra de PMMA-co-MAA. ....	52
Figura 3.42. Medida de angulo de contato para a fibra de PMMA-co-MAA-Fe <sup>3+</sup> . ....	53
Figura 3.43. Medida de angulo de contato para a fibra de PMMA-co-MAA-Cu <sup>2+</sup> . ....	53
Figura 3.44. Medida de angulo de contato para a fibra de PMMA-co-MAA-Ni <sup>2+</sup> . ....	54
Figura 3.45. Medida de angulo de contato para a fibra de PMMA-co-MAA-Cr <sup>3+</sup> . a) t= 1s Inicio; b) t= 50s. ....	54

Figura 3.46. Medida de angulo de contato para a fibra de PMMA-co-MAA-Co <sup>2+</sup> a) tempo = 1s; b) tempo = 20s. ....	55
Figura 3.47. Curva TG e DTG para as fibras do polímero puro.....	56
Figura 3.48. Curva TG e DTG para as fibras do polímero contendo ferro. ....	57
Figura 3.49. Curva TG e DTG para as fibras do polímero contendo cromo. ....	58
Figura 3.50. Curva TG e DTG para as fibras do polímero contendo cobre. ....	59
Figura 3.51. Curva TG e DTG para as fibras de polímero contendo cobalto.....	60
Figura 3.52. Curva TG e DTG para as fibras de polímero contendo níquel. ....	61
Figura 3.53. Curva TG para as fibras de polímero puro e dos produtos obtidos.....	62
Figura 3.54. Primeira curva de aquecimento das fibras de polímero puro e funcionalizado. ....	63
Figura 3.55. Segunda curva de aquecimento das fibras de polímero puro e funcionalizado. ....	63
Figura 3.56. Curva de deformação por tempo das fibras de polímero puro. ....	64
Figura 3.57. Curva de deformação por tempo das fibras de polímero funcionalizadas com ferro.....	65
Figura 3.58. Curva de deformação por tempo das fibras de polímero funcionalizadas com cromo. ....	65
Figura 3.59. Curva de deformação por tempo das fibras de polímero funcionalizadas com cobre. ....	66
Figura 3.60. Curva de deformação por tempo das fibras de polímero funcionalizadas com cobalto. ....	67
Figura 3.61. Curva de deformação por tempo das fibras de polímero funcionalizadas com níquel. ....	67
Figura 3.62. Deformação máxima para todos os materiais na força de 0,2N.....	68

## Lista de Tabela

Tabela 1.1. Influência dos parâmetros na morfologia da fibra (PHAM; SHARMA; MIKOS, 2006).....	9
Tabela 2.1. Parâmetros utilizados para a formação das fibras funcionalizadas. ....	17
Tabela 2.2. Concentração das soluções metálicas utilizadas para a análise UV-Vis. ....	18
Tabela 3.1. Espessura média das fibras dos materiais obtidos. ....	43
Tabela 3.2. Valores para os estiramentos da carbonila.....	50
Tabela 3.3. Valores de ângulo de contato para os diferentes materiais analisados. ....	55

## Lista de Abreviaturas

DMF	Dimetilformamida
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EECL	Energia de estabilização do campo cristalino
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MAA	Ácido metacrílico
MMA	Metil metacrilato
PCL	Policaprolactona
PLA	Ácido polilático
PMMA	Polimetilmetacrilato
PMMA-co-MAA	Polimetilmetacrilato-co-acidometacrílico
TGA	Análise termogravimétrica
MA	Análise Mecânica
Uv-Vis	Ultra violeta – Visível

Capítulo 1  
**Introdução**

## 1. Introdução

### 1.1. Polímeros

As pesquisas envolvendo polímeros tem sido tão intensa que muitíssimas páginas de resultados são publicadas anualmente em vários periódicos. A relevância dos materiais poliméricas é tanta que a cada década a quantidade de publicações contendo a palavra *Polymer* em seu título vem crescendo cada vez mais como mostrado na Figura 1.1.

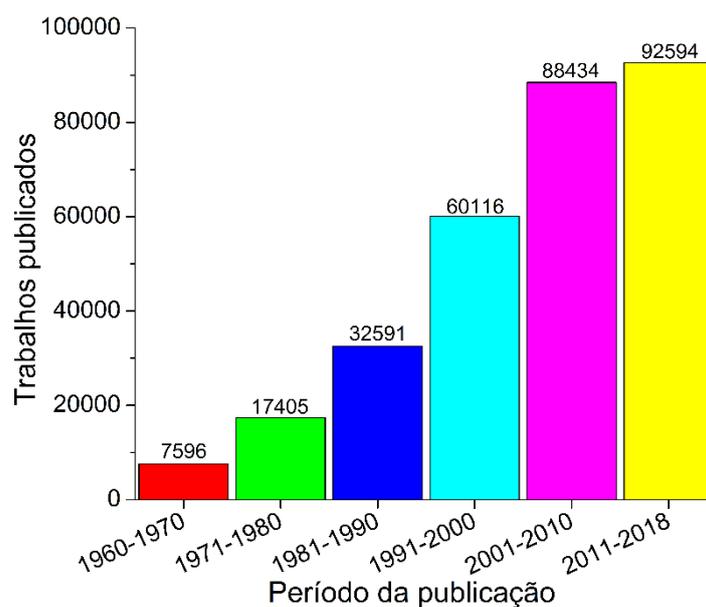


Figura 1.1. Publicações sobre polímeros no período de 1960 a 2018 (Fonte: Web of Science).

A elevada massa molecular desses compostos pode conferir propriedades físicas e químicas interessantes, como por exemplo, elevada viscosidade, elasticidade e resistência mecânica, sendo que essas propriedades variam de acordo com a composição, a massa molar e a forma de como esse polímero está disposto (STAHL, 1981).

O termo polímero foi introduzido pelo químico sueco Jons Jacob Berzelius em 1833 em seu livro "Jahres-Bericht". Na sua obra ele reconheceu a existência de compostos com as mesmas composições químicas se diferenciando pela massa, assim, ele classificou esse fenômeno como polimerismo sendo isto, definido como um tipo especial de isomerismo. Para Berzelius uma série de compostos estavam relacionados entre si, como por exemplo, o acetileno  $C_2H_2$ , o benzeno  $C_6H_6$  e o estireno  $C_8H_8$ , para

os quais o benzeno e o estireno seriam moléculas de acetileno ligadas entre si (STAHL, 1981).

Anos após essas considerações feitas por Berzelius, um trabalho proposto por August Kekulé revolucionou a química orgânica e possibilitou um melhor entendimento sobre o polimerismo. Kekulé postulou a tetravalência do carbono, atribuindo a esse elemento a capacidade de formar ligações simples e/ou múltiplas entre eles e outros elementos químicos, totalizando no máximo quatro ligações. Alguns meses após a publicação de Kekulé, o químico escocês Archibald Scott Couper publicou um artigo reconhecendo também a tetravalência do carbono, aprofundando a química do carbono assumiu que esses elementos poderiam formar cadeias carbônicas extensas, conseqüentemente com elevada massa molecular (HAFNER, 1976).

Apesar de Couper afirmar a existência de compostos químicos formados por extensas cadeias carbônicas, a primeira reação de síntese realizada em laboratório que resultou em uma macromolécula foi relatada por Charles Greville Williams em 1859 (STAHL, 1981), quando Williams percebeu que ao deixar o isopreno exposto ao ar ele engrossava produzindo uma massa branca e amorfa, adquirindo propriedades de branqueamento (WILLIAMS, 1862), anos após essa massa branca seria estudada e caracterizada, se tornando um dos polímeros mais utilizados, a borracha.

O conceito de polímero foi uma das mais impactantes ideias que surgiram no século XX (FELDMAN, 2008) e uma das principais pessoas envolvidas nesse ramo da ciência é Hermann Staudinger, considerado o fundador da química de polímeros, que foi agraciado com o Prêmio Nobel em 1953 devido as suas diversas considerações na pesquisa de macromoléculas (SHAMPO; KYLE; STEENSMA, 2013).

A descoberta dos polímeros com suas múltiplas utilidades afetou a humanidade de tal forma que seria impossível se tornar independente dos materiais feitos através da utilização dessas macromoléculas. (MORAWETZ, 1985). Devido a excelente relação custo-benefício e a ampla aplicação dos materiais poliméricos conseqüente de suas diversas propriedades físicas e químicas, esses compostos tem sido utilizados em vários setores industriais sendo foco de constantes pesquisas (DONG; BELL, 1999). Como exemplo, tem-se o Nylon 66 (Figura 1.2a) utilizado na indústria têxtil, o Kevlar® (Figura 1.2b) utilizado em proteção balística devido a sua alta resistência e o Polimetilmetacrilato (PMMA) (Figura 1.2c) que é utilizado, por exemplo, como matéria prima para prótese e implantes.

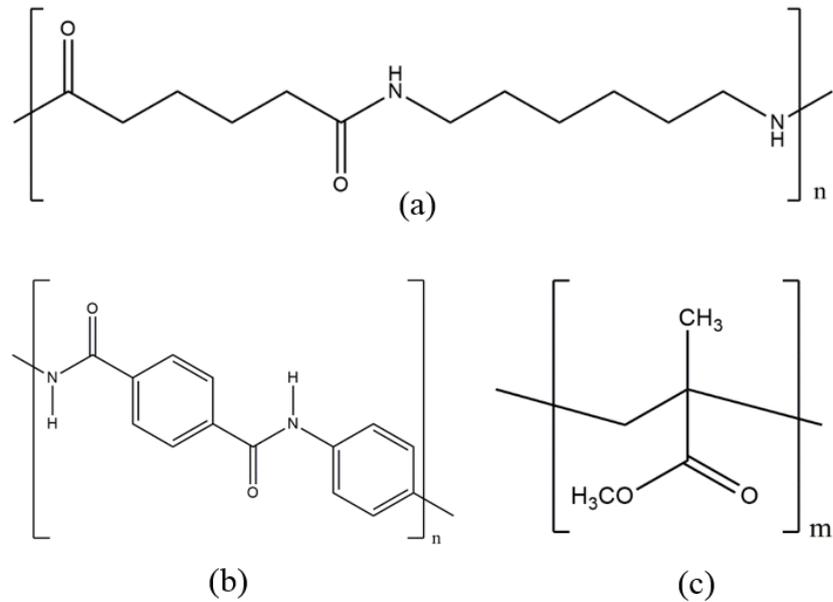


Figura 1.2. Representação da estrutura dos polímeros (a) Nylon 66, (b) Kevlar®, (c) PMMA.

Os polímeros, dependendo de suas características químicas e composição, podem ser utilizados em diferentes aplicações como mencionado anteriormente, sendo que as formas de disponibilização podem variar. Esses materiais poliméricos, podem ser obtidos nas formas de partículas em diferentes escalas, filmes finos e ainda fibras. A forma de como o material polimérico está disposto é de grande interesse, pois de acordo com seu arranjo dimensional ele pode ter sua aplicação variada, como exemplo tem-se a utilização de fibras para o desenvolvimento de vestimenta mais seguras para trabalhadores da área da agricultura (NORUZI, 2016) e a utilização de partículas para a regeneração óssea (MAEDA *et al.*, 2013). Dentre os métodos utilizados para obtenção dos materiais descritos podemos destacar a eletrofiação e o eletrospray que possibilita a obtenção de materiais em diferentes arranjos, como apresentado na Figura 1.3.

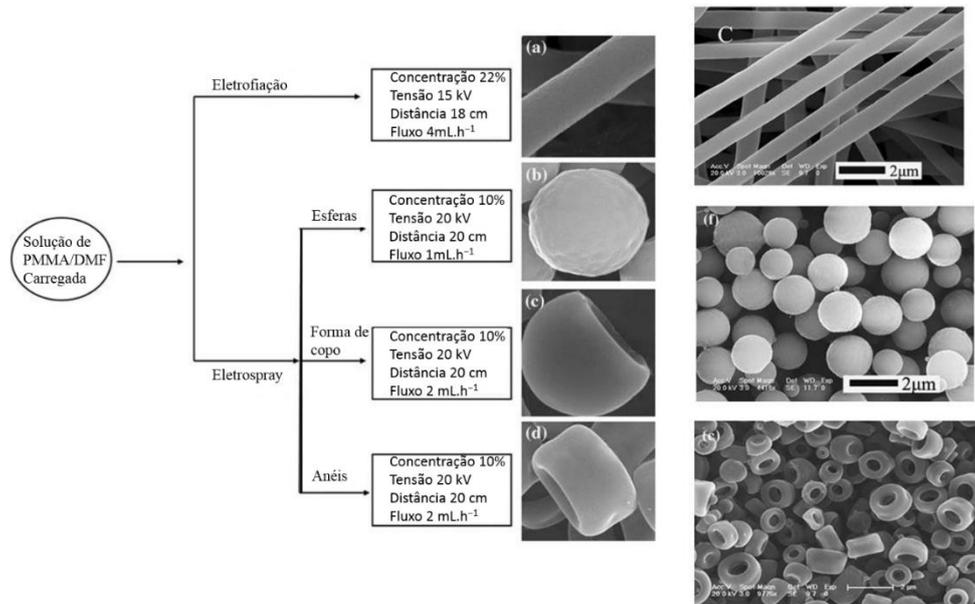


Figura 1.3. Métodos de obtenção de diferentes tipos de materiais poliméricos (WANG *et al.*, 2010).

Tem sido relatado na literatura que materiais poliméricos dispostos na forma de fibras podem levar a possível melhora de algumas propriedades, como descrito a seguir, proporcionando uma maior aplicabilidade para o material (GREINER; WENDORFF, 2007). Por possuírem diâmetros em escala que podem variar de micrometros nanômetros os materiais desenvolvidos possuem vantagens estruturais e funcionais, como uma maior superfície de contato e porosidade, além de possuírem propriedades mecânicas, tal como a elasticidade (ALEMDAR; SAIN, 2008) superior do que se comparadas com o polímero disposto de outra forma, como por exemplo filmes (MCCANN; MARQUEZ; XIA, 2006).

Dentre algumas vantagens vale ressaltar o aumento da superfície de contato do material e sua microporosidade o que o torna excelente candidato para diversas aplicações como por exemplo na indústria têxtil, em equipamentos de filtração, em aparelhos eletrônicos, em sistemas de liberação de fármacos, medicina regenerativa, engenharia de tecidos e na área de catálise (ANU BHUSHANI; ANANDHARAMAKRISHNAN, 2014; PERSANO *et al.*, 2013; SUBBIAH *et al.*, 2005). Existem diferentes técnicas e procedimentos utilizados para produzir fibras poliméricas e, como por exemplo a *meltblowing* e a eletrofiação. A primeira técnica consiste em fazer a extrusão do polímero fundido em um orifício de diâmetro específico que irá formar a fibra com o diâmetro determinado. Apesar de ser uma técnica simples

existe alguns problemas como a possibilidade do aquecimento alterar os grupos funcionais da cadeia lateral do polímero e a dificuldade em se fazer um orifício pequeno o suficiente para formar fibras em escala nanométrica (NAYAK *et al.*, 2012).

Por sua vez a eletrofiação é uma técnica muito versátil que permite formar fibras apenas controlando alguns parâmetros eletrodinâmicos, sendo que a regulagem desses parâmetros torna possível formar fibras com diferentes diâmetros a partir de uma mesma solução polimérica, tornando essa técnica mais utilizada. A grande vantagem dessa técnica é sua eficiência e simplicidade além de que o equipamento permite produzir fibras poliméricas em escala industrial, utilizando vários litros de solução de polímero, e em escala laboratorial onde é necessário utilizar poucos mililitros de solução, tornando-a ideal para o preparo desse tipo de material (PERSANO *et al.*, 2013; PHAM; SHARMA; MIKOS, 2006; ZHANG; YU, 2014).

## **1.2. Eletrofiação**

Desde o século XVII pesquisadores investigam a influência da eletricidade em soluções, porém apenas no século XVIII surgiu um dos primeiros estudos sobre a influência de corrente elétrica em diferentes sistemas quando Bose percebeu que ocorria a formação de aerossóis ao se aplicar alta tensão em gotículas de solução (TUCKER *et al.*, 2012). Em consonância com o estudo de Bose, Giovanni Battista Beccaria em seu trabalho “*D’ell Electrismo Naturale et Artificiale*” havia observado que a evaporação de fluidos eletricamente carregados ocorria mais rapidamente do que em fluidos neutros (MORTON W.J., 1902; TUCKER *et al.*, 2012).

Depois de diversas contribuições sobre a influência de uma tensão elétrica em uma solução, no ano de 1912 Wiegand e Burton publicaram um trabalho relacionando o efeito da corrente elétrica em gotículas de água no qual eles conseguiram relacionar a carga aplicada com a tensão superficial, sendo que eles observaram com o experimento realizado a formação de um fino jato de um líquido que ocorria com o aumento da tensão aplicada (BURTON; WEIBAND, 1912).

Utilizando todos esses fenômenos bem descritos durante o passar dos séculos Anton Formhals no ano de 1934 desenvolveu o primeiro equipamento capaz de formar fibras poliméricas através da utilização de alta tensão, demonstrando a eficiência do processo que foi denominado eletrofiação. Apesar da invenção feita por Formhals proporcionar uma excelente forma de produzir fibras poliméricas a aparelhagem possuía

algumas limitações que tornava difícil a evaporação completa do solvente proporcionando a formação de fibras poliméricas com superfícies irregulares, porém essas limitações foram corrigidas em uma segunda patente, tornando assim o equipamento altamente viável para se obter fibras poliméricas (DE SOUSA, 2010; GREINER; WENDORFF, 2007; SILL; VON RECUM, 2008).

Apesar de ter sido descrito na década de 30, a técnica de eletrofiação teve sua efetiva utilização apenas nos anos de 1990, isso ocorreu devido ao maior investimento nas pesquisas na área de engenharia, tornando incessante a busca de novos materiais (SILL; VON RECUM, 2008). O processo de eletrofiação é um processo eletrodinâmico bem versátil, que possibilita a formação de diversos materiais poliméricos. Os componentes dos equipamentos necessários para a utilização dessa técnica são uma fonte de alta tensão, um coletor metálico, uma agulha metálica para injeção, e um sistema de fluxo controlado (SILL; VON RECUM, 2008). O aparato, mostrado na Figura 1.4 deve ser montado de forma com que seja aplicada uma alta tensão na agulha fazendo com que ela seja eletricamente carregada, pode-se aplicar ou não uma tensão na placa coletora que irá funcionar como um contra eletrodo para direcionar o campo elétrico. No sistema de fluxo será inserido um recipiente contendo a solução polimérica que deverá ser injetada através da agulha. Devido a influência do campo elétrico e a tensão superficial da solução polimérica em conjunto com repulsões eletrostáticas deformam a gotícula na ponta da agulha do sistema de injeção dando forma de um cone denominado cone de Taylor. Quando as forças eletrostáticas aplicadas na solução ultrapassam a sua tensão superficial um jato de fibra polimérica desprende da ponta do cone de Taylor sendo projetado em direção a placa coletora devido a influência do campo elétrico (PERSANO *et al.*, 2013; SILL; VON RECUM, 2008).

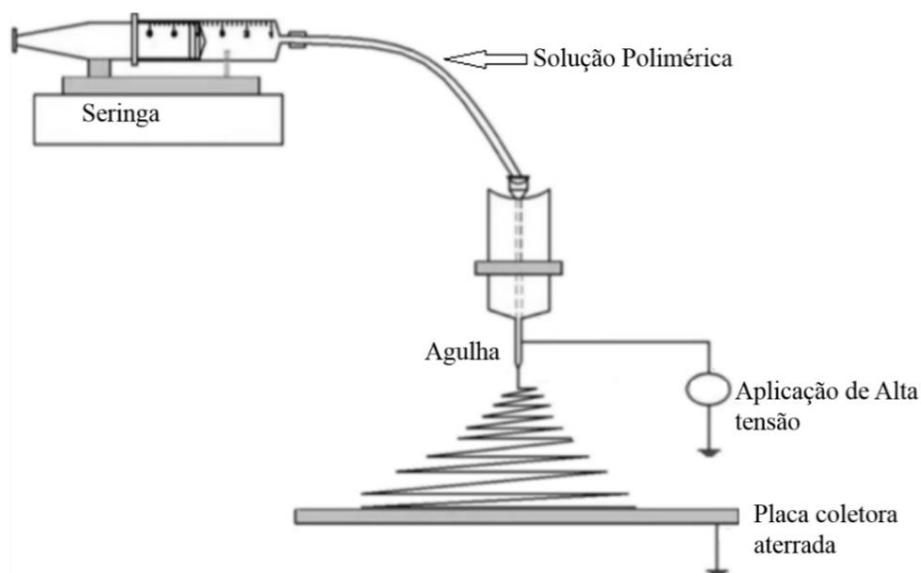


Figura 1.4. Representação de um equipamento de eletrofição.

Quando se utiliza o equipamento de eletrofição deve-se controlar alguns parâmetros que podem influenciar diretamente na morfologia das fibras poliméricas. O primeiro parâmetro a ser observado é a concentração de polímero que está diretamente relacionada a viscosidade da solução, uma vez que, se a viscosidade for muito baixa a formação de fibras é dificultada devido ao gotejamento da solução. Todos os outros parâmetros a serem aplicados são dependentes da viscosidade pois a influência do campo elétrico deve ser forte o suficiente para ultrapassar a tensão superficial da solução, sendo assim, torna-se necessário regular a tensão aplicada e a distância entre a agulha e a placa para que seja possível ocorrer a ejeção da fibra polimérica da extremidade da gotícula de solução, sendo necessário observar a formação do cone de Taylor (GREINER; WENDORFF, 2007; PERSANO *et al.*, 2013; PHAM; SHARMA; MIKOS, 2006; SILL; VON RECUM, 2008).

Uma das principais alterações morfológicas observáveis é a formação de gotas poliméricas no meio das fibras quando os parâmetros não são adequados à concentração da solução, como mostrado na Figura 1.5a quando se comparado com as fibras de morfologia ideal observadas na Figura 1.5b. Se o fluxo utilizado for muito alto corre o risco de gotejar ou não evaporar completamente o solvente, diminuindo a quantidade ou modificando a morfologia das fibras formadas formando pequenos acúmulos de solução nas fibras formadas (PHAM; SHARMA; MIKOS, 2006).

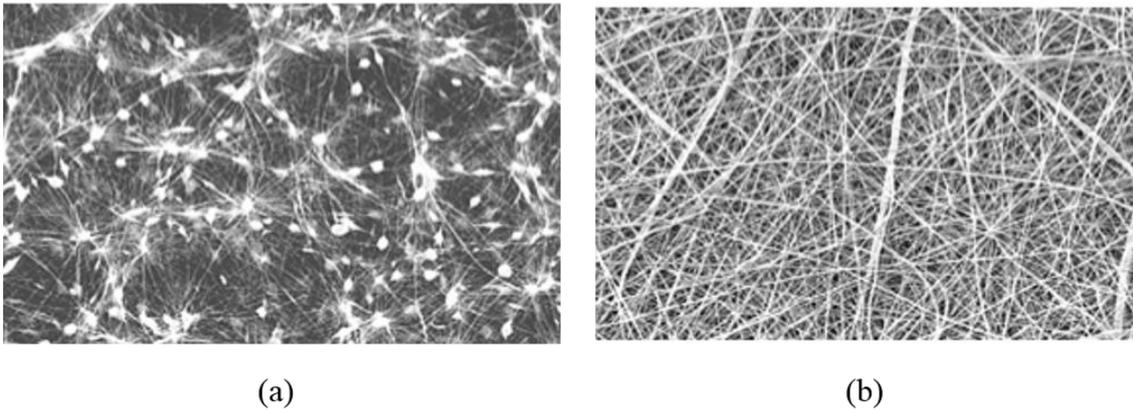


Figura 1.5. Influência da adequação da tensão aplicada na morfologia de fibras polimérica de PCL. (a) Concentração 5% m/v, (b) concentração 9% m/v. Tensão = 25kV, distância = 15cm, fluxo = 6 mL.h<sup>-1</sup>.

Além dos parâmetros citados acima é possível controlar a porosidade das fibras através do solvente a ser utilizado. Como no procedimento ocorre a evaporação do solvente a sua volatilidade irá afetar a morfologia da fibra em que quanto maior a volatilidade do solvente maior será a porosidade da fibra como mostrado na Figura 1.6. Tem-se na Tabela 1.1 a relação entre os parâmetros e o efeito no diâmetro da fibra formada.

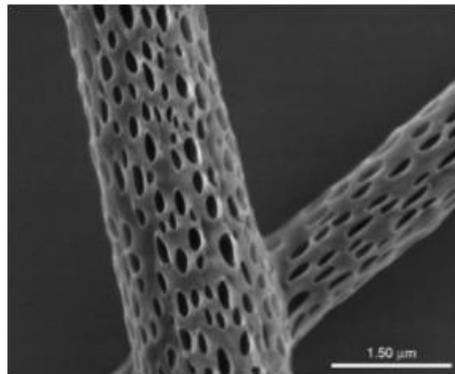


Figura 1.6. Fibra porosa de ácido polilático (PLA).

Tabela 1.1. Influência dos parâmetros na morfologia da fibra (PHAM; SHARMA; MIKOS, 2006).

Parâmetro	Efeito na Fibra
Aumento na tensão aplicada	Diminuição do diâmetro
Aumento do fluxo da solução	Aumento do diâmetro
Aumento da distância entre a agulha e a placa coletora	Diminuição do diâmetro
Aumento da condutividade do solvente	Diminuição do diâmetro

Apesar de ser possível ajustar todos os parâmetros para reduzir o diâmetro das fibras ao mínimo deve-se controlá-los até ser observado a formação do cone de Taylor, sem ultrapassar os valores necessários para que ocorra a sua formação garantindo a formação de fibras homogêneas de diâmetro desejado como pode ser observado na Figura 1.7.

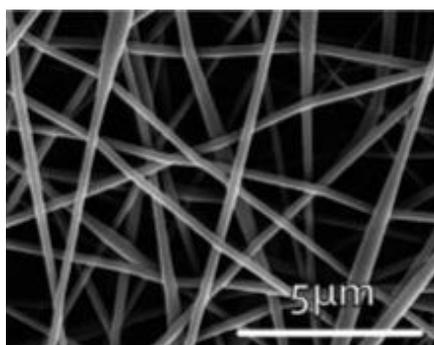


Figura 1.7. Fibra de Álcool Polivinílico.

Apesar da melhora de algumas propriedades do polímero com a sua disposição na forma de fibras, tem sido utilizado cada vez mais técnicas para modificar a cadeia lateral de um determinado polímero introduzindo grupos químicos que alteram ou intensificam algumas propriedades físico-químicas, como por exemplo, a condutividade elétrica, reatividade e hidrofobicidade, modificando a superfície do material (IKADA, 1994). Estudos mais recentes funcionalizaram fibras poliméricas para o desenvolvimento de fibras óticas, biosensores e como agente para a liberação controlada de fármacos (KURNIAWAN *et al.*, 2017; MATLOCK-COLANGELO *et al.*, 2016; VASANTHAKUMARI *et al.*, 2016).

### 1.3. Modificação da Cadeia Polimérica

A necessidade de se modificar a cadeia polimérica para que o dispositivo ou matriz polimérica tenha sua superfície com propriedades desejadas surge com a dificuldade de sintetizar polímeros com massa molar e propriedades da superfície bem estabelecidas. A modificação da superfície de um material polimérico é um método alternativo para adequar um determinado polímero a alguma aplicação através da inserção ou alteração de grupos funcionais do polímero (DESAI; SINGH, 2004; FERNÁNDEZ-ALONSO *et al.*, 2016).

Controlar bem as propriedades da superfície de um material polimérico é interessante, pois será a superfície desse material que irá interagir com o ambiente no qual esse será inserido. Pode-se, por exemplo, inserir grupos bioativos, grupos fotossensíveis e metais possibilitando que um polímero, anteriormente menos reativo, seja utilizado para diversas aplicações, como o tratamento de doenças, fotorresistência e catálise (GAUD *et al.*, 2012; GODDARD; HOTCHKISS, 2007; GREINER; WENDORFF, 2007).

Existem diversas técnicas para se modificar a superfície de um material polimérico, dentre elas temos como as modificações por plasma, por irradiação e feita por meio de reações químicas.(DESAI; SINGH, 2004).

A modificação de superfície através da utilização de plasma é um método relativamente simples (LISTON; MARTINU; WERTHEIMER, 1993). O equipamento para esse tipo de procedimento funciona basicamente com a aplicação de uma altíssima tensão em um eletrodo fazendo com que o oxigênio atmosférico próximo se ionize, formando um plasma que bombardeia a superfície do material provocando a formação de radicais livres (STROBEL *et al.*, 1989).

Os produtos a serem formados são dependentes da atmosfera em que o procedimento será realizado, caso o procedimento seja feito em atmosfera ambiente o polímero radicalar irá reagir rapidamente com o oxigênio atmosférico não ionizado, resultando em produtos de oxidação, como representado na Figura 1.8. Se o procedimento for realizado em atmosfera de nitrogênio é possível funcionalizar o polímero inserindo grupos aminas na sua composição (LISTON; MARTINU; WERTHEIMER, 1993).

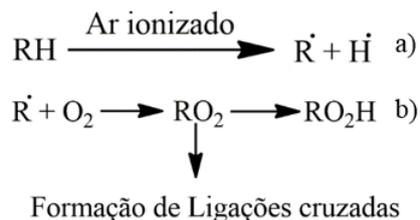


Figura 1.8. Representação do processo de funcionalização por Plasma: (a) Formação do radical livre, (b) Formação do produto de oxidação.

A técnica de irradiação é uma técnica versátil que permite modificar a propriedade da superfície de um material polimérico de diversas formas. Essa técnica pode ser dividida basicamente em três eixos (DESAI; SINGH, 2004):

- I. Irradiação de alta energia: Esse tipo de irradiação consiste em utilizar Raio X e radiação  $\gamma$  para modificar a estrutura do polímero.
- II. Irradiação de energia intermediária: Esse tipo de irradiação consiste em utilizar radiação ultravioleta-visível (UV-Vis), lasers para modificar a estrutura do polímero.
- III. Irradiação de baixa energia: Esse tipo de irradiação consiste em utilizar radiação de baixa energia, como por exemplo, radiação na região do infravermelho, micro-ondas e ultrassom para modificar a estrutura do polímero.

Assim como na técnica de modificação por plasma essa técnica possibilita a formação do polímero na forma de radical livre, porém todo o procedimento é feito em atmosfera inerte, possibilitando inserir o grupo químico desejado no sistema para que ele reaja diretamente com o polímero radicalar, possibilitando assim uma infinidade de possibilidades para modificar a superfície do polímero.

Dentre todas os métodos de modificação de superfície o tratamento químico é o mais simples, sendo possível de ser realizado em qualquer laboratório, uma vez que se é necessário apenas a utilização de reagentes e equipamentos mais acessíveis (GODDARD; HOTCHKISS, 2007).

Essa técnica consiste em modificar a estrutura do polímero utilizando substâncias que iram reagir com a cadeia polimérica provocando a alteração da cadeia lateral do polímero com a inserção de novos grupos funcionais. Esse tipo de tratamento possibilita uma imensa variedade de modificações para um mesmo polímero, podendo obter vários produtos diferentes de acordo com os reagentes e condições utilizadas, como por exemplo produtos oxigenados ou nitrogenados com reações de hidrólise e

aminólise respectivamente (FRANCHINA; MCCARTHY, 1991; TORTORA *et al.*, 2016).

Têm-se modificado a estrutura de nanofibras através da inserção de metais em sua estrutura em busca de um melhoramento da capacidade catalítica do metal (GREINER; WENDORFF, 2007). Alguns pesquisadores produziram fibras poliméricas de PMMA que foi misturada com montmorillonita conseguindo caracterizar demonstrando que a reação de fato ocorreu e concluíram que conseguiram formar um material com maior resistência térmica e melhores propriedades mecânicas sendo um grande potencial para ser utilizado como reforço de compósitos poliméricos (KIM *et al.*, 2005).

Um estudo recente fez a comparação entre uma poliimida pura e essa poliimida funcionalizada com nanopartículas de prata e com pentóxido de vanádio. Os autores verificaram que a estabilidade térmica a emissão de fluorescência e a morfologia do material variou muito com a funcionalização, além de perceberem que esses materiais podem ser utilizados para catalisar algumas reações como, por exemplo, a reação de redução de Cromo (VI) que ocorre mais rapidamente na presença do material. Apesar de alguns estudos relacionarem a atividade catalítica com a superfície de contato no estudo os autores concluíram que a natureza da matriz que irá conter esse potencial catalisador também influenciará na sua atividade (BEZEMER *et al.*, 2006; SRIBALA; MEENARATHI; ANBARASAN, 2017).

Os copolímeros derivados do Polimetilmetacrilato (PMMA) são muito utilizados devido a suas propriedades térmicas, como uma melhor resistência ao choque térmico quando se comparado com o vidro e propriedades mecânicas, como por exemplo, resistência à compressão e tração, sendo os materiais compostos por esses copolímeros duros e rígidos. (MORASSI, 2013).

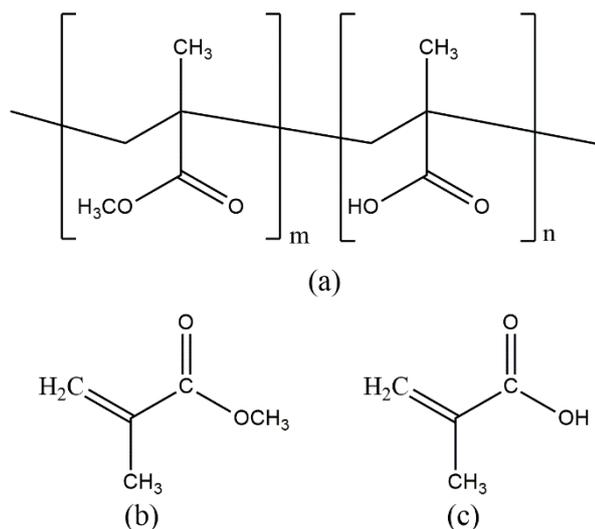


Figura 1.9. Representação estrutural: a) PMMA-co-MAA; b) MMA; c) MAA

O polimetilmetacrilado-co-acidometacrilico (PMMA-co-MAA) é um copolímero amorfo de coloração branca obtido por meio de uma reação de adição entre os monômeros de metilmetacrilato (MMA) e ácidometacrilico (MAA) (WYPYCH, 2016). De acordo com a *Polyscience Inc.* a distribuição das unidades monoméricas é para o copolímero aleatória. Devido ao caráter hidrofóbico o copolímero é solúvel em solventes orgânicos, como por exemplo DMF e THF e absorve pouca umidade do ar (MORASSI, 2013; WYPYCH, 2016). A presença do grupo funcional éster e ácido na cadeia do copolímero possibilita diferentes formas de coordenação à metais de transição, tornando interessante realizar a funcionalização desse copolímero por meio de reações de complexação.

## 1.4. Objetivos

### 1.4.1. Objetivo Geral

O objetivo proposto nesse trabalho é obter e caracterizar fibras do copolímero PMMA-co-MAA funcionalizado com metais de transição.

### 1.4.2. Objetivos Específicos

- Produzir fibras do copolímero por eletrofiiação;
- Modificar a estrutura das cadeias laterais do polímero através de reações de coordenação com os íons  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ;
- Preparar as fibras poliméricas contendo como matriz o polímero coordenado ao metal utilizando o equipamento de eletrofiiação.
- Caracterizar a fibra polimérica modificada por meio de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), espectroscopia na região do Uv-Vis, medidas de ângulo de contato, análises mecânica e térmica (TGA e DSC).

Capítulo 2  
**Metodología**

## **2. Materiais e métodos**

### **2.1. Reagentes**

Todos os reagentes foram utilizados da forma em que foram recebidos, sem serem levados a qualquer processo de purificação.

I.PMMA-co-MAA: Polysciences, Inc. com a razão dos monômeros de 80:20, éster e ácido respectivamente;

II.Dimetilformamida (DMF): Sigma Aldrich.

III.Tetrahidrofurano (THF).

IV.FeCl<sub>3</sub>. 6H<sub>2</sub>O: Sigma Aldrich.

V.CrCl<sub>3</sub>. 6H<sub>2</sub>O: Sigma Aldrich.

VI.Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O: Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

VII.Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. 5H<sub>2</sub>O: Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

### **2.2. Preparo das fibras de PMMA-co-MAA**

As fibras poliméricas de PMMA-co-MAA foram obtidas através da técnica de eletrofiação. Foi preparada uma solução do polímero de concentração de 14% m/v utilizando dimetilformamida como solvente e essa solução permaneceu sob agitação durante 1 dia para a completa solubilização do polímero.

A solução foi levada ao equipamento de eletrofiação para os quais os parâmetros ideais para a formação de fibras foram uma tensão aplicada no bico injetor de aproximadamente 9 kV utilizando a fonte de alta tensão da Gamma high Voltage Research – Ormond Beach, FL, sendo a distância entre o bico injetor de 23 cm, ressaltando que a placa coletora é aterrada para se obter uma diferença de potencial. O fluxo de injeção utilizado para a solução polimérica foi de 7,5 mL.h<sup>-1</sup>, utilizando uma bomba injetora Harvard Apparatus – PHD 2000 infusion only.

Após a obtenção das fibras foi feita a caracterização para poder ser comparada com as fibras funcionalizadas com os diferentes metais.

### **2.3. Funcionalização da cadeia polimérica**

Foram preparadas soluções de PMMA-co-MAA de concentração 14% m/v utilizando 6 mL dimetilformamida (DMF) como solvente. Nesta solução polimérica foi

adicionada 4,2 mL de uma solução de concentração  $0,045 \text{ mol.L}^{-1}$  do cátion metálico a ser inserido na matriz polimérica tendo como solvente DMF. Após a mistura das soluções o sistema foi mantido em constante agitação a temperatura constante de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas para favorecer a coordenação.

## 2.4. Formação das fibras funcionalizadas

Ao término da reação de coordenação do metal ao polímero todo o sistema reacional foi levado ao equipamento de eletrofiação. Os parâmetros utilizados para se obter as fibras de forma estável de acordo com o cátion utilizado estão listados na Tabela 2.1.

A influência gerada pela inserção do metal no sistema é grande o suficiente para alterar os parâmetros ideais para a obtenção da fibra, sendo que esses parâmetros são distintos para cada metal utilizado, uma vez que a ocorre a variação da condutividade.

Tabela 2.1. Parâmetros utilizados para a formação das fibras funcionalizadas.

Cátion Metálico	Tensão Aplicada (kV)	Fluxo ( $\text{mL.h}^{-1}$ )	Distância (cm)
$\text{Fe}^{3+}$	11	2,5	26
$\text{Cr}^{3+}$	18	5,0	24
$\text{Cu}^{2+}$	18	5,0	26
$\text{Co}^{2+}$	15	1,1	27
$\text{Ni}^{2+}$	13	1,2	24

## 2.5. Caracterização dos sistemas poliméricos

Os polímeros funcionalizados foram caracterizados de duas formas. A primeira em solução, na qual foram feitas as análises de espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), e a segunda com as matrizes poliméricas na forma fibras utilizadas para as análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR), medidas de ângulo de contato, análise mecânica (MA), análise térmica (TGA e DSC) e foram verificadas as espessuras e morfologia das fibras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

### 2.5.1. Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Para realizar as análises foram preparadas 5 amostras para cada metal sendo que nessas amostras a concentração do metal se mantinha constante e a concentração do polímero aumentava gradativamente sendo que as concentrações de polímero em todas análises foram 0,33; 0,57; 0,75; 0,88 e 1 % m/v. As concentrações utilizadas para a solução dos metais variaram conforme o metal utilizado, para que as bandas tenham um valor máximo de absorbância adequado para a interpretação, como pode ser observada na Tabela 2.2. Todas as amostras foram submetidas à aquecimento de 70 °C por 3 horas antes das análises.

Tabela 2.2. Concentração das soluções metálicas utilizadas para a análise UV-Vis.

Cátion Metálico	Concentração (mol.L <sup>-1</sup> )	Código*
Fe <sup>3+</sup>	8,81x10 <sup>-5</sup>	Fe-1; Fe-2; Fe-3; Fe-4 e Fe-5
Cr <sup>3+</sup>	8,81x10 <sup>-5</sup>	Cr-1; Cr-2; Cr-3; Cr-4 e Cr-5
Cu <sup>2+</sup>	2,67x10 <sup>-4</sup>	Cu-1; Cu-2; Cu-3; Cu-4 e Cu-5
Co <sup>2+</sup>	1,67x10 <sup>-4</sup>	Co-1; Co-2; Co-3; Co-4 e Co-5
Ni <sup>2+</sup>	8,81x10 <sup>-5</sup>	Ni-1; Ni-2; Ni-3; Ni-4 e Ni-5

\*Os números de 1 a 5 indicam a concentração de polímero na análise conforme o código indicado.

Foi utilizado um espectrofotômetro Cary 50 Scan Uv-Visible Spectrophotometer contendo espaço para uma amostra. Foram utilizadas cubetas de Quartzo Hellma Analytics com caminho ótico de 10 mm.

### 2.5.2. Espectroscopia na região do infravermelho por Refletância total atenuada

Os espectros foram obtidos utilizando um espectrofotômetro infravermelho por Refletância Atenuada (FTIR-ATR) Perkin Elmer Spectrum 100 com módulo de refletância atenuada. Foram feitas 32 leituras com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente fazendo a varredura de 4000 – 650 cm<sup>-1</sup>. As amostras das fibras poliméricas foram colocadas em contato direto com o cristal de seleneto de zinco.

Foi utilizada a espectroscopia na região do infravermelho para verificar alterações nas bandas das carbonilas do polímero ( $1750 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ ) ou surgimento de novas bandas devido a coordenação da carbonila ao metal.

### **2.5.3. Medidas de Ângulo de Contato**

Foram realizadas medidas entre o ângulo de contato da água com a superfície das matrizes poliméricas puras e funcionalizadas utilizando um equipamento Krüss Easy Drop FM40.

Foram realizadas medidas para as quais cada gota de água possuía o volume de  $10 \mu\text{L}$  sobre as matrizes poliméricas e realizada as leituras do ângulo de contato para essas gotas. Ao todo foram feitas 10 leituras para cada fibra e foi adotado a média dos valores como o ângulo de contato utilizando um equipamento.

### **2.5.4. Análise Mecânica (MA)**

Para as análises de MA foram levadas ao equipamento as fibras de 0,04 milímetros de espessura, medidas previamente no equipamento, de PMMA-co-MAA puro e das fibras de polímero com metal. O objetivo dessa análise foi verificar se o comportamento das fibras frente a aplicação de força mudaria conforme o metal utilizado na funcionalização. As fibras foram pressionadas durante 29 segundos em 3 diferentes intensidades de força, sendo elas: 0,05, 0,1 e 2 Newton (N). Após a obtenção das curvas foi feita a análise para verificar a tendência do material se deformar com maior ou menor intensidade de acordo ao metal utilizado para a funcionalização. A análise foi feita utilizando um equipamento Mettler TMA 40.

### **2.5.5. Análise Termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando um equipamento TA Instruments TGA Q 5000. Para as análises foram utilizadas pequenas quantidades de fibra polimérica de polímero puro e polímero funcionalizado, (entre 2,5 – 5,0 mg). Esses polímeros foram aquecidos até a temperatura de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  por minuto em atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de  $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  utilizando cadinho de alumina.

### **2.5.6. Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As análises de DSC foram realizadas utilizando o equipamento TA Instrument DSC Q2000 em atmosfera inerte de hélio com o fluxo de gás de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para todos os materiais foram feitas varreduras na faixa de temperatura de  $-80$  a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ \text{ C}\cdot\text{min}^{-1}$  utilizando um cadinho de alumina com tampa.

Para a realização da caracterização primeiramente foi efetuada uma varredura na faixa de temperatura para limpar a história térmica do polímero. Após essa primeira rampa de aquecimento o material foi resfriado novamente para  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  e aquecido até  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  nas dadas condições de atmosfera e taxa de aquecimento, obtendo uma segunda curva.

### **2.5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As imagens foram obtidas utilizando um equipamento Hitachi TM3000, obtendo imagens por elétrons retroespalhados em diferentes magnificações, variando de 250 até 6000x. Em todas as análises foram colocadas as escalas de tamanho tornando possível medir a espessura das fibras obtidas.

Para as análises todos os materiais foram recobertos por ouro, onde a deposição ocorreu durante um minuto na tensão de 1,2 kV.

Capítulo 3  
**Resultados e Discussão**

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Análises de Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

Os espectros eletrônicos foram utilizados para caracterizar e verificar variações nas bandas de transição das carbonilas do polímero antes e depois da adição dos metais no meio reacional. Primeiramente foram realizadas as análises de soluções poliméricas de concentrações crescentes que foram deixadas em constante agitação e aquecimento à 70 °C durante 3 horas, obtendo o espectro mostrado na Figura 3.1 abaixo.

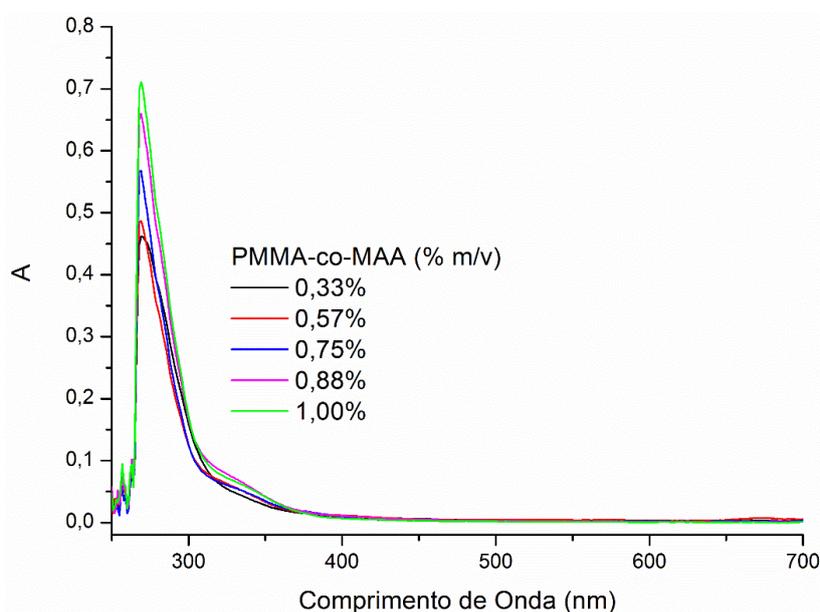


Figura 3.1 Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível da solução de PMMA-co-MAA em DMF.

É possível observar uma banda em 268 nm com um ombro em aproximadamente 330 nm, sendo essas absorções referentes as transições eletrônicas  $n \rightarrow \pi^*$  das carbonilas da parte éster e ácida do polímero, respectivamente, e esses valores de comprimento de onda obtidos estão próximos daqueles encontrados para transições de carbonila na literatura (PAVIA *et al.*, 2010; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007). Vale ressaltar que estudos ao decorrer dos anos verificaram o efeito do solvente na energia dessas transições  $n \rightarrow \pi^*$ , percebeu-se que quando maior a polaridade do solvente utilizado mais energética será essa transição eletrônica, pesquisadores atribuem esse efeito as interações intermoleculares existentes no sistema. (BAYLISS; MCRAE, 1954; HALDAR; BAGCHI, 2016).

Esses espectros em diferentes concentrações foram comparados com os espectros obtidos depois da reação entre o polímero e os metais e ainda, com os espectros das soluções contendo apenas os metais utilizados, sendo eles:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ . Para todos os metais foi observado espectros contendo os produtos com os diferentes possível observar uma banda na região de maior energia do espectro, sendo ela referente a transferência de carga entre a dimetilformamida e o centro metálico.(KIM; PARK, 2002; ZONNEVILLLE; TOURNÉ; TOURNÉ, 1982) .

O fenômeno de transferência de carga ocorre devido a interação dos orbitais de fronteiras dos componentes durante a formação de um aduto, onde os elétrons do orbital HOMO da espécie doadora de elétrons irão contribuir para diminuir a energia do orbital ligante, enquanto o LUMO do receptor de elétrons irá contribuir ao máximo para os orbitais anti-ligantes. Transferência de carga é definida como a transição eletrônica que ocorre de um orbital que tem como principal contribuição o orbital com possibilidade de doar elétrons para um orbital com possibilidade de receber elétrons, geralmente bandas de transferência de carga ocorre em regiões entre 230 e 400 nm (MIESSLER *et al.*, 2014).

Uma alíquota de uma solução de ferro  $8,81 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  em DMF foi submetida a aquecimento de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e agitação constante durante 3 horas para poder analisar as transições eletrônicas do metal nas dadas condições obtendo o espectro apresentado na Figura 3.2.

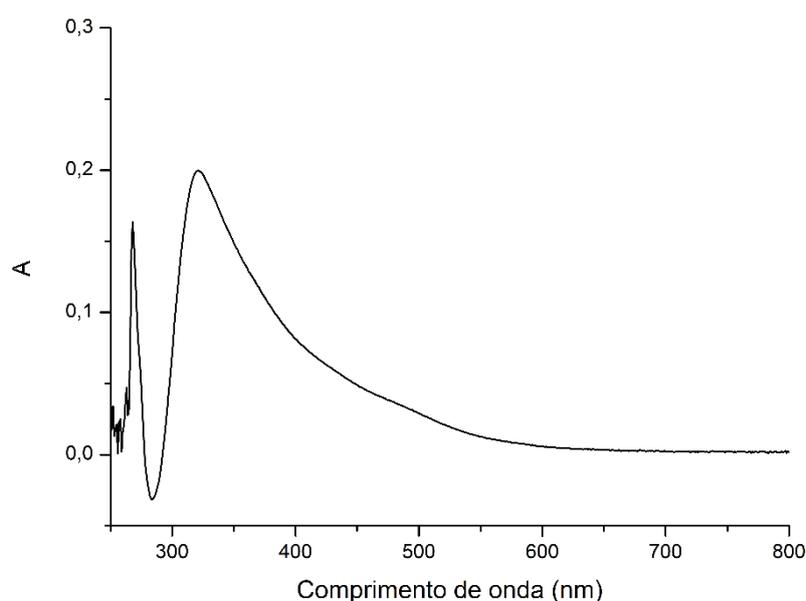


Figura 3.2. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível da solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  em DMF com concentração de  $8,81 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Posteriormente, foram preparados meios reacionais nos quais a concentração polimérica variou de 0,33 até 1,00 % m/v, conforme a análise espectroscópica do polímero puro realizada anteriormente. Para essas reações a concentração de ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) foi mantida em  $8,81 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Após o tempo previsto para a reação foram obtidos os espectros mostrados na Figura 3.3.

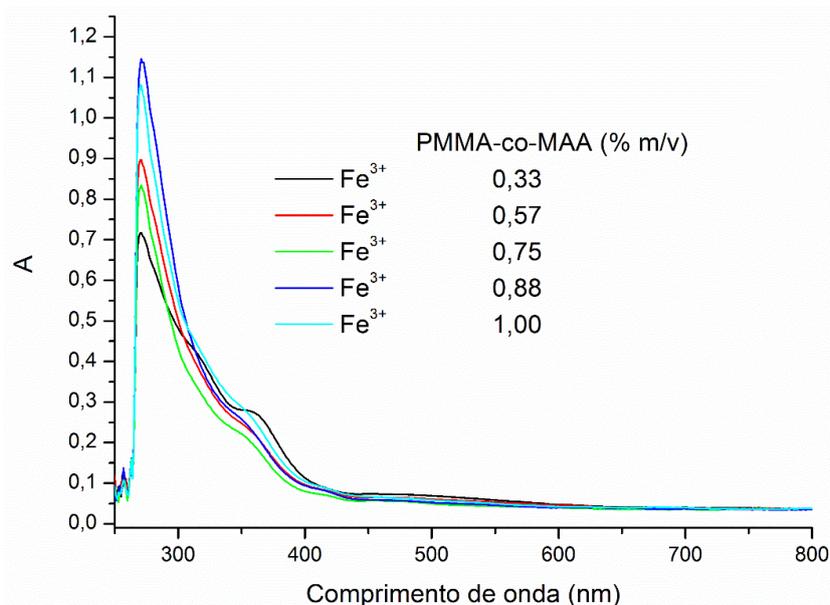


Figura 3.3. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível obtidos nas análises do meio reacional entre  $\text{Fe}^{3+}$  ( $8,81 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) e polímero em DMF.

É possível observar algumas alterações nos espectros obtidos quando comparados com os espectros eletrônicos do polímero e metal isolados com o referente ao sistema contendo a mistura metal-polímero. Na Figura 3.4 foram sobrepostas as curvas do produto obtido pela reação do PMMA-co-MAA, da solução de ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e do polímero na concentração 0,33 % m/v.

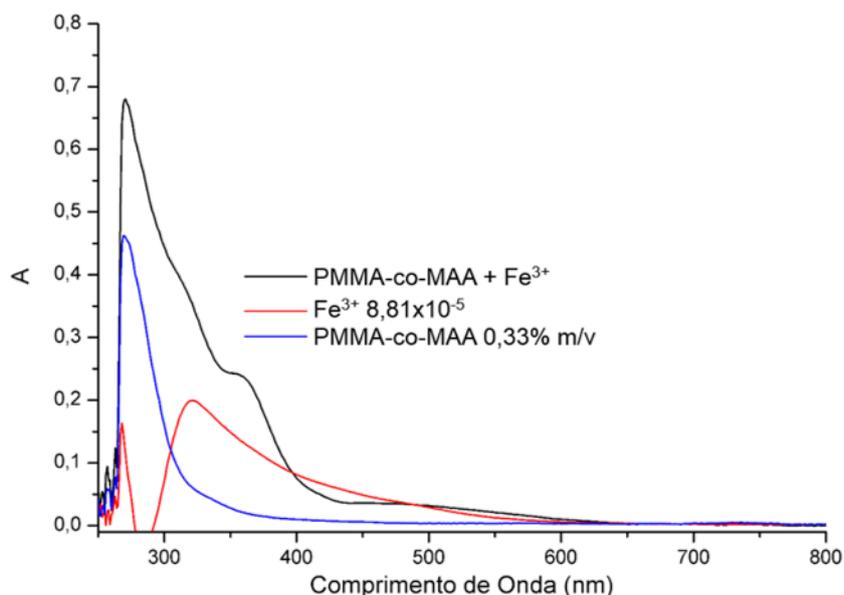


Figura 3.4. Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível da solução de  $\text{Fe}^{3+}$ , polímero e do produto formado em DMF.

É possível notar no espectro eletrônico acima que a curva referente ao polímero possui uma banda em 268 nm referente a carbonila do grupo funcional éster e para o espectro referente ao ferro possui um máximo de absorbância em 322 nm proveniente da transferência de carga do oxigênio da dimetilformamida para o metal. Quando analisado o espectro referente ao produto de modificação do polímero com o metal verifica-se um aumento na intensidade da banda em 268 nm e na banda em 322 nm além da formação de um ombro em aproximadamente 360 nm podendo ser um da banda de absorção do polímero coordenado ao metal.

Um estudo teórico recente, pesquisadores simularam a coordenação do Kanakugiol e da Pedicellin, ligantes que se coordenam por meio de carbonilas presentes em sua estrutura, com centros metálicos de Ferro II e III onde após a simulação verificaram a influência do ferro no espectro eletrônico dos ligantes. Foi observado no estudo que para os dois ligantes, a sua coordenação ao ferro, sempre deslocava as bandas de transição para uma região de menor energia (SEROBATSE; KABANDA, 2016). Assim como observado por Serobatse e colaboradores em seu estudo, o mesmo fenômeno pode ser observado com a coordenação do polímero ao ferro, justificando assim a banda em 360 nm.

Para o cromo a análise do sistema contendo o somente metal na concentração de  $8,81 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  resultou no espectro mostrado na Figura 3.5 e a solução contendo o metal e o polímero resultou no espectro mostrado na Figura 3.6.

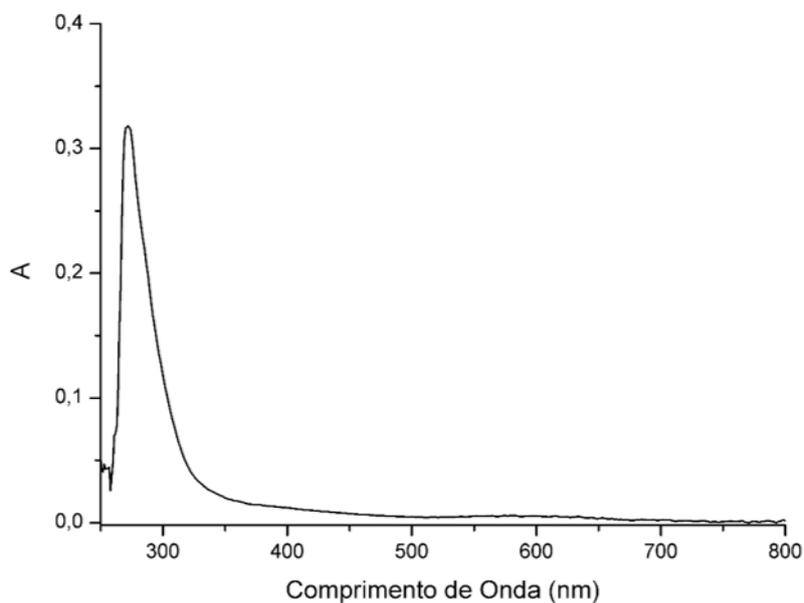


Figura 3.5. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível da solução de  $\text{Cr}^{3+}$  na concentração de  $8,81 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  em DMF.

No espectro da solução de  $\text{Cr}^{3+}$  é possível observar uma única banda de transição observada no espectro do metal encontrada em 272 nm. Para complexos de cromo bandas nessa região podem ser referente a transições eletrônicas dos ligante podendo considerar essa banda como uma transferência de carga do oxigênio do DMF para o núcleo de cromo (DEARMOND; FORSTER, 1963).

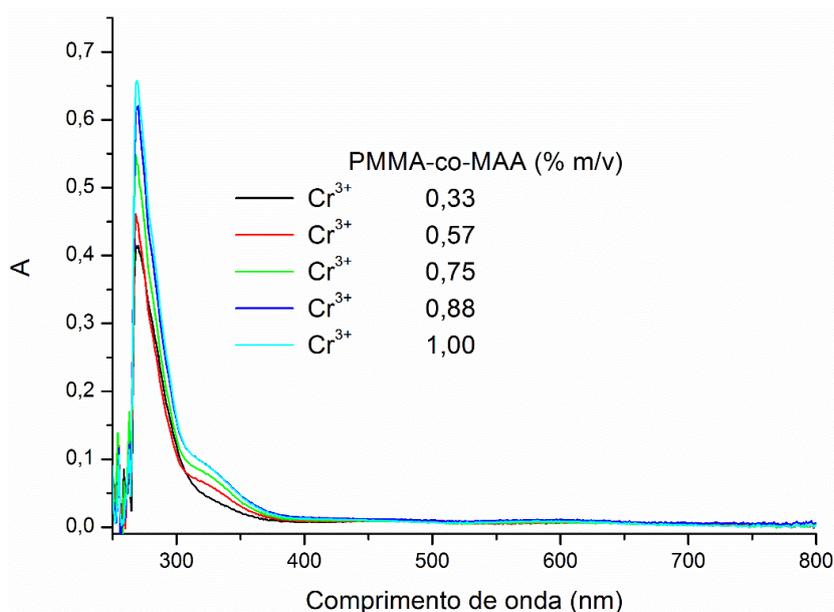


Figura 3.6. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível do meio reacional entre  $\text{Cr}^{3+}$  ( $8,81 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) e polímero em DMF.

A sobreposição dos espectros obtidos nas análises do polímero, do metal e do produto obteve-se os espectros mostrados na Figura 3.7, sendo que a concentração de polímero de 1% m/v foi escolhida devido a maior intensidade no ombro em 330 nm.

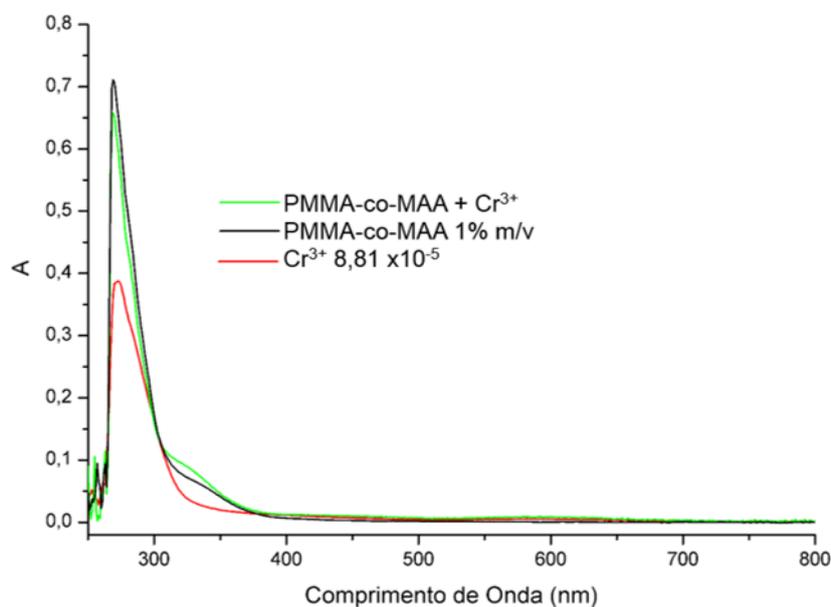


Figura 3.7. Sobreposição dos espectros na região do ultravioleta-visível da solução de  $\text{Cr}^{3+}$ , polímero e do produto formado.

Analisando os três espectros em conjunto não é possível observar nenhuma alteração significativa na banda de carbonila de éster do polímero após a inserção do

metal, porém é possível observar uma mudança no perfil da banda de carbonila da parte ácida, sendo essa mudança um indicativo que ocorreu formação do complexo através da coordenação do grupo funcional ácido carboxílico.

Para o cobre foi feita a análise na concentração de  $2,62 \times 10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup>, onde foram comparados os espectros no sistema contendo apenas cobre, observado na Figura 3.8 e o contendo cobre e polímero observado na Figura 3.9.

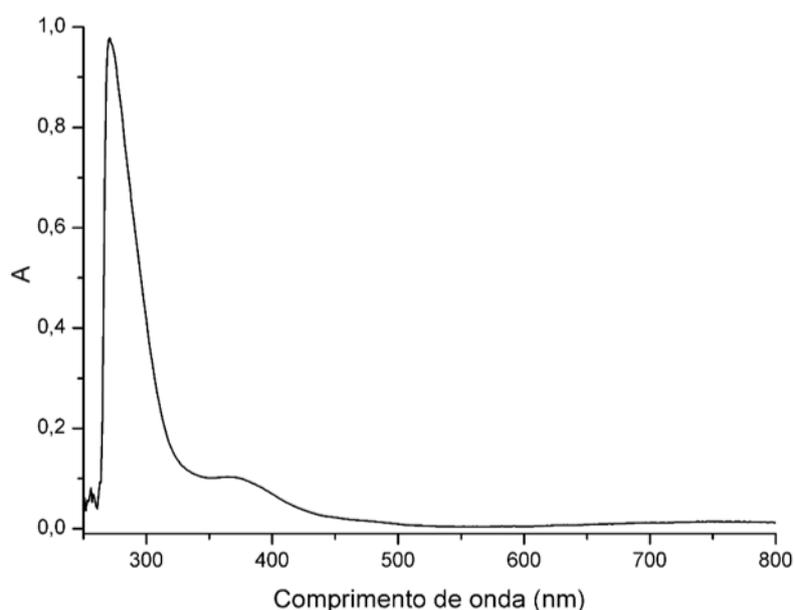


Figura 3.8. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível da solução de cobre na concentração de  $2,67 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> em DMF.

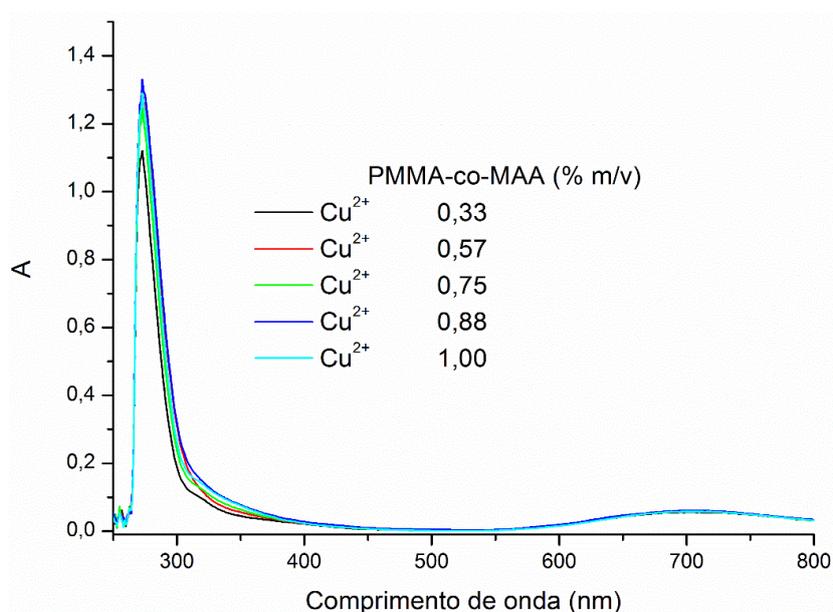


Figura 3.9. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível do meio reacional entre polímero e cobre ( $2,67 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) em DMF.

Sobrepondo as curvas contendo cobre e polímero isolados e a do meio reacional obteve-se os espectros mostrado na Figura 3.10, sendo possível observar algumas alterações no espectro do produto final.

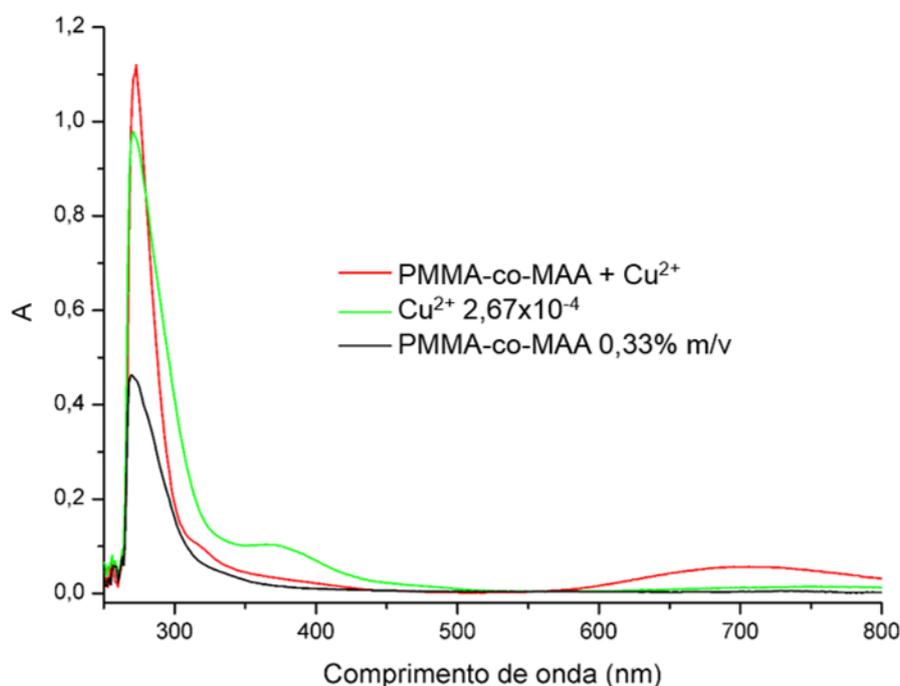


Figura 3.10. Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível da solução de  $\text{Cu}^{2+}$ , polímero e do produto formado.

Para o espectro do sistema que contendo apenas cobre e DMF é possível observar duas bandas sendo a primeira com o valor máximo de absorvância em 273 nm possuindo um ombro em 373 nm. Como algumas pesquisas recentes apontam que quando se dissolve sais de cobre (II) em DMF ocorre a formação do complexo  $[\text{Cu}(\text{DMF})_6]^{2+}$  pode-se afirmar que essas bandas são referentes a transferência de carga do oxigênio do DMF para o cobre(II) (FREIRE; ALVES, 2015).

Para complexos hexacoordenados  $d^9$  devido ao preenchimento desigual dos orbitais  $e_g$  pode ser observado o efeito de Jahn-Teller fazendo com que o complexo adote uma geometria de um octaedro distorcido. O efeito de Jahn-Teller provoca a perda de degenerescência dos orbitais  $e_g$  (MIESSLER *et al.*, 2014). Como os dois orbitais  $e_g$  terão energia diferente, é possível que as transferências de carga do DMF para o cobre irão ocorrer com valores de energia diferentes, fazendo com que ocorra o desdobramento da banda de transição de carga em duas, justificando assim a presença da banda em 273 e seu ombro em 373 nm.

É possível observar duas alterações principais no espectro do produto, sendo a primeira o desaparecimento do ombro da banda em 373 nm devido a influência do polímero, e a segunda é o surgimento de uma nova banda de absorção em 700 nm.

Uma proposta para justificar o desaparecimento do ombro em 373 é a possibilidade de ter formado um complexo tetracoordenado que faria com que o efeito Jahn-Teller deixasse de ocorrer fazendo com que as transições de carga do DMF para o centro metálico ocorressem em uma única energia, gerando uma única banda.

Para analisar melhor a banda na região mais próxima do visível foram feitas análises onde a concentração de cobre foi dez vezes maior para adequar a absorbância da banda, obtendo os espectros do sistema contendo apenas cobre mostrado na Figura 3.11 e dos sistemas contendo cobre e polímero mostrado na Figura 3.12.

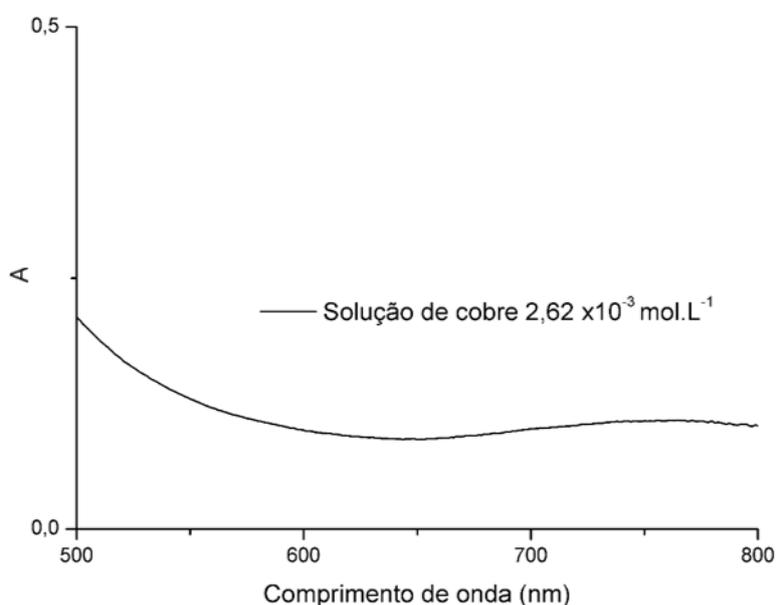


Figura 3.11. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível da solução de cobre na concentração de  $2,67 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em DMF.

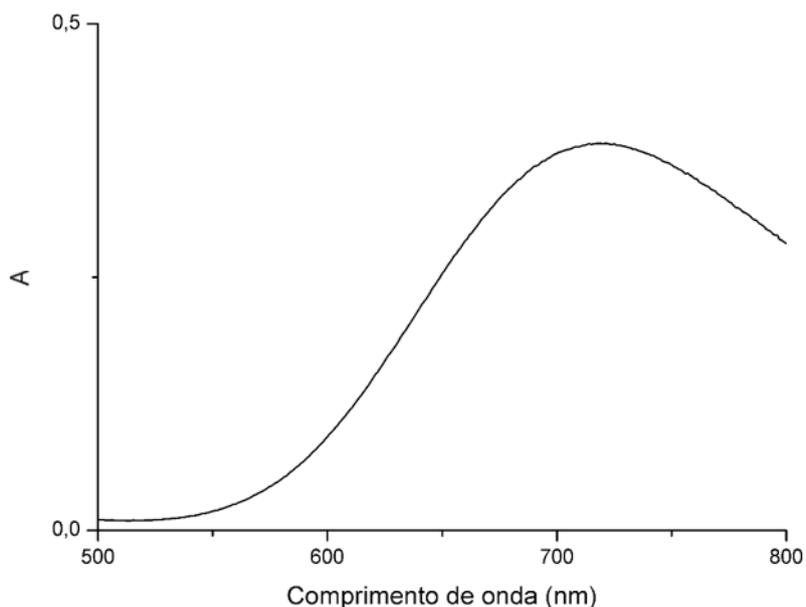


Figura 3.12. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível do meio reacional entre cobre ( $2,67 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) e polímero em DMF.

Complexos de cobre em sua maioria possuem bandas de absorção em regiões de menor energia do espectro, sendo essas bandas referentes as transições  $d \rightarrow d$  oriundas do átomo de cobre. Em um estudo do ano de 2014 ao sintetizarem alguns complexos de cobre (II) os autores verificaram a existência de bandas de transição  $d \rightarrow d$  para todos os complexos na faixa de energia de 590-744 nm, portanto a banda que surge em 723 nm indica a ocorrência da coordenação do polímero ao cobre (GAJEWSKA *et al.*, 2014; KITAJIMA *et al.*, 1992).

Assim como o realizado para as análises envolvendo o cobre para os sistemas contendo cobalto foi necessário realizar análises espectroscópicas na região do UV-Vis em diferentes concentrações devido ao comportamento do sistema. Na Figura 3.13 é possível observar o espectro do sistema contendo apenas cobalto e polímero e na figura 3.14 contendo o produto final.

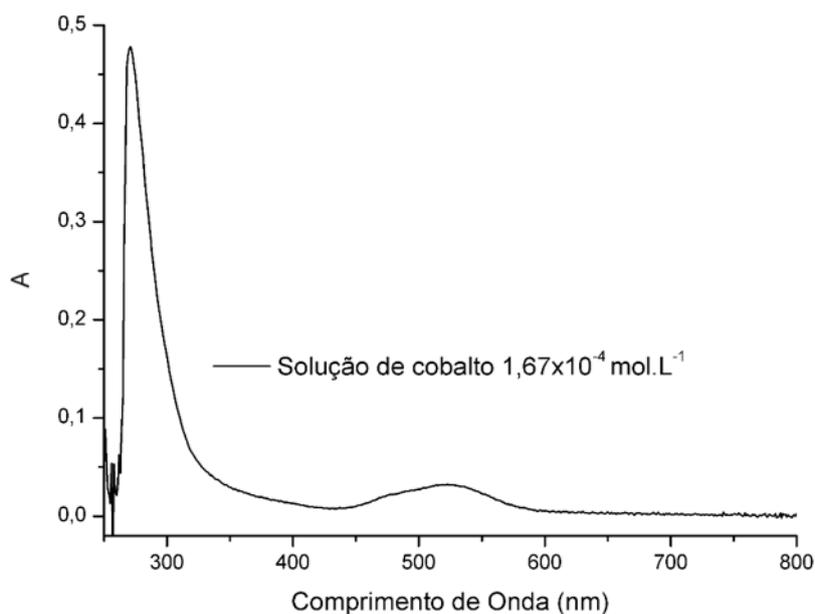


Figura 3.13. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível da solução de cobalto na concentração de  $1,67 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em DMF.

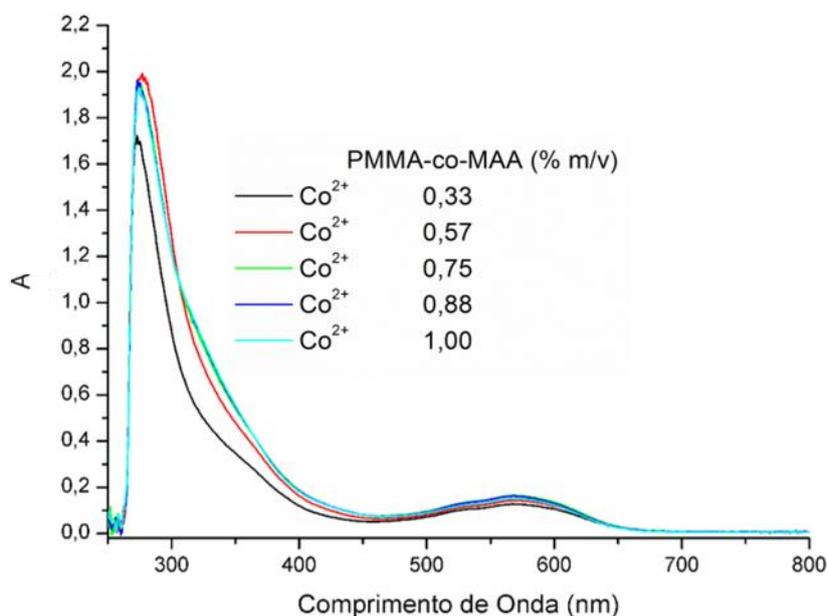


Figura 3.14. Espectros eletrônico na região do ultravioleta-visível do meio reacional entre polímero e cobalto em DMF.

É possível notar um grande aumento da absorvância de todas as bandas depois da reação entre polímero e o cobalto, elevando a intensidade da banda em 273 nm para valores maiores que 1,6 de absorvância, indicando um aumento significativo na transferência de carga que ocorre no sistema, indicando a ocorrência da transferência de carga entre o polímero e o cobalto. No espectro é possível notar um deslocamento e

aumento da intensidade da banda na região de menor energia, onde, anterior a reação a transição possuía um máximo de absorvância em 524 nm e depois da reação ocorreu o deslocamento para 571 nm, indicando a formação do complexo. Em 2004, Hu e colaboradores sintetizaram 4 complexos de cobalto sendo dois de cobalto (I) e dois de cobalto (II). Para os complexos de cobalto (II) os autores verificaram a presença de bandas em uma região próxima a 600 nm que os é muito características para complexos de cobalto (II) spin alto. Com base no estudo dos autores é possível dizer que a banda em 571 nm indica a formação de um complexo spin alto (HU; CASTRO-RODRIGUEZ; MEYER, 2004).

Para melhor interpretação da banda em 273 nm foi feita uma diluição do sistema após ao tempo estipulado de reação para 25 % da concentração, obtendo assim o espectro mostrado na Figura 3.15.

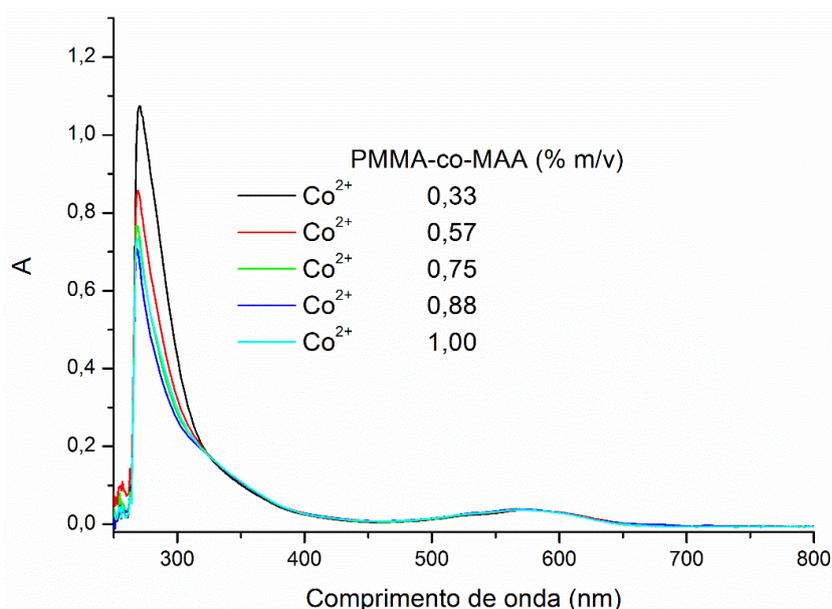


Figura 3.15. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível do meio reacional entre cobalto e polímero após diluição em DMF.

É possível observar que mesmo a concentração da solução ser 25 % da concentração inicial a intensidade das bandas se manteve relativamente alta confirmando a transição de carga do ligante para o metal (KITAJIMA *et al.*, 1992). É possível observar que conforme se aumenta a concentração de polímero ocorre a diminuição na intensidade da banda de transferência de carga.

Para melhorar a interpretação da banda localizada na região de menor energia do espectro foram preparadas reações contendo as mesmas concentrações de polímero,

porém, com a concentração de cobalto dez vezes maior. Para essas análises foram obtidos os espectros contendo apenas o cobalto e o contendo o produto final como pode ser observado nas Figuras 3.16 e 3.17, respectivamente.

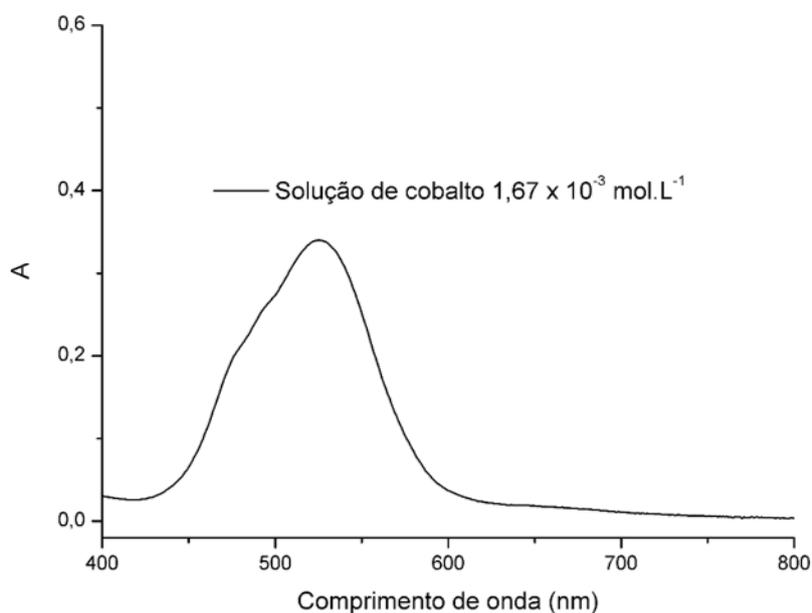


Figura 3.16. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível da solução de cobalto na concentração de  $1,67 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em DMF.

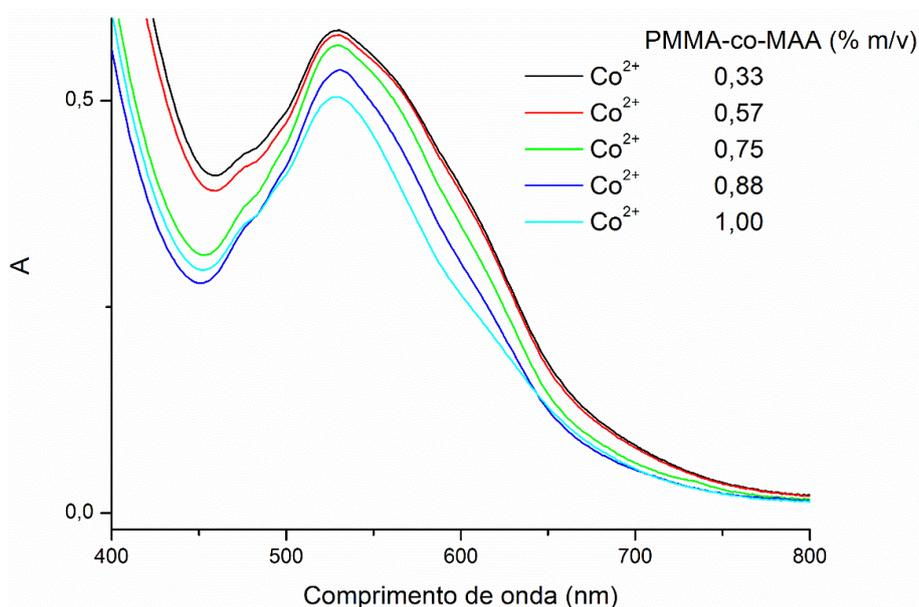


Figura 3.17. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível do meio reacional contendo cobalto ( $1,67 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) e polímero em DMF.

Fazendo a análise com a concentração de cobalto 10 vezes maior antes da reação o comprimento de onda onde essa absorção ocorre foi de 525 nm e depois da reação foi

de 531 nm, logo o deslocamento não teve um valor significativo. A primeira observação feita foi que a reação contendo cobalto em concentração maior não ficou com a mesma coloração da reação com uma menor concentração de cobalto. Isso indica a dependência da relação entre a concentração de polímero e cobalto para que a reação ocorra, uma vez que ambos os sistemas foram deixados na mesma condição de temperatura durante o mesmo tempo. Os espectros do meio reacional entre polímero e níquel obtido são apresentados na Figura 3.18.

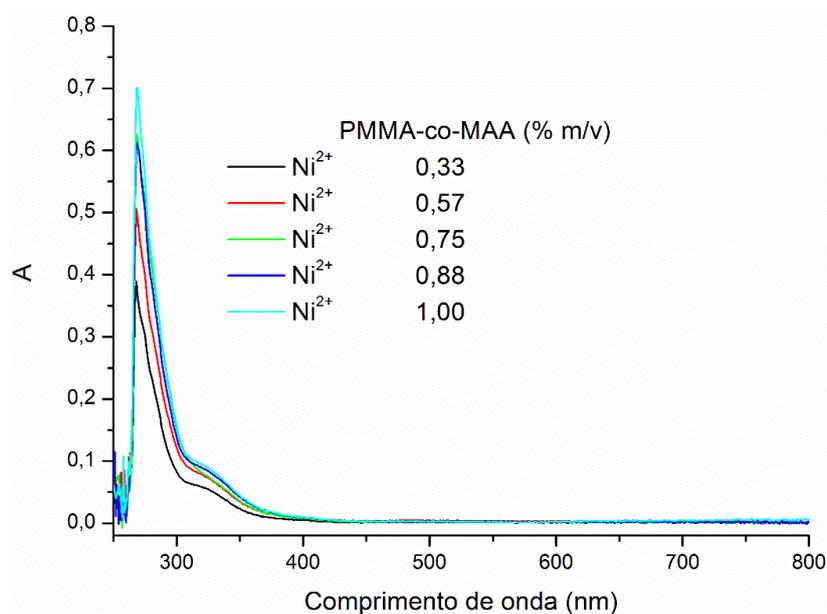


Figura 3.18. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível do meio reacional contendo polímero e níquel em DMF.

Com a sobreposição dos espectros dos sistemas contendo polímero e níquel isolados com o produto obtido da reação foram obtidos os espectros mostrados na Figura 3.19.

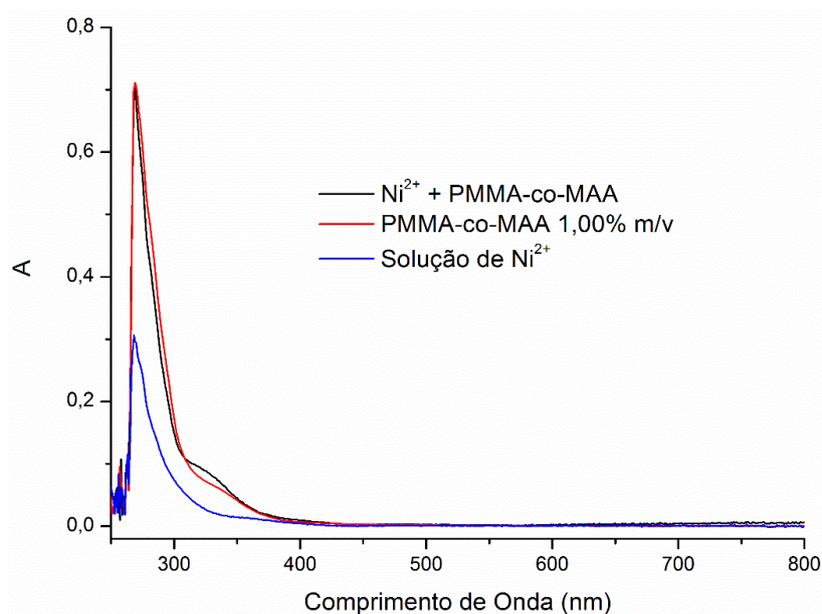


Figura 3.19. Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível da solução de  $\text{Ni}^{2+}$ , polímero e do produto formado em DMF.

Analisando os espectros é possível observar que assim como no produto contendo cromo não ocorreu variação significativa na intensidade da banda em 273 nm, porém ocorre a variação do perfil da banda da carbonila da parte ácida do polímero em 330 nm, assim como para o produto contendo cromo, uma justificativa para essa variação é devido a coordenação do níquel, assim como do cromo, ocorrer nos monômeros ácidos da cadeia.

Comparando o máximo da absorbância das bandas de transferência de carga do ligante para o metal com as bandas de transição  $n \rightarrow \pi^*$  das carbonilas do polímero em aproximadamente 273 nm para cada metal é possível verificar como a inserção do cátion interfere no comportamento dessa transição eletrônica. Na Figura 3.20 está sendo comparado o polímero com o ferro, onde é possível observar um aumento significativo na intensidade da banda, sendo que esse aumento pode ser considerado uma evidência de que a coordenação está ocorrendo.

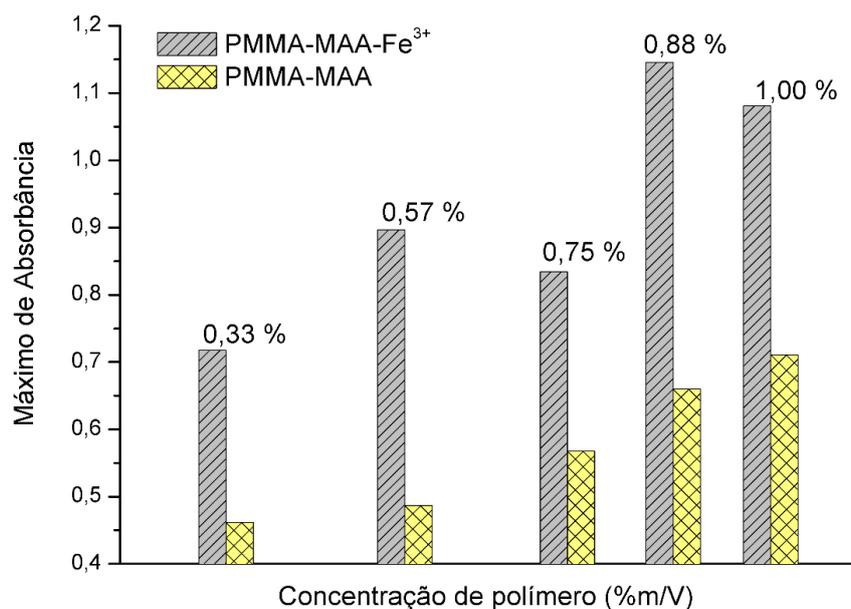


Figura 3.20. Diferença dos máximos de absorbância da banda em 273nm entre o polímero puro e contendo ferro.

Quando se compara a absorbância após a inserção de cromo não é possível observar nenhuma alteração significativa na banda da região de 273 nm, como mostrado na Figura 3.21, uma vez que a análise deu indícios que a coordenação ocorre na parte ácida do polímero.

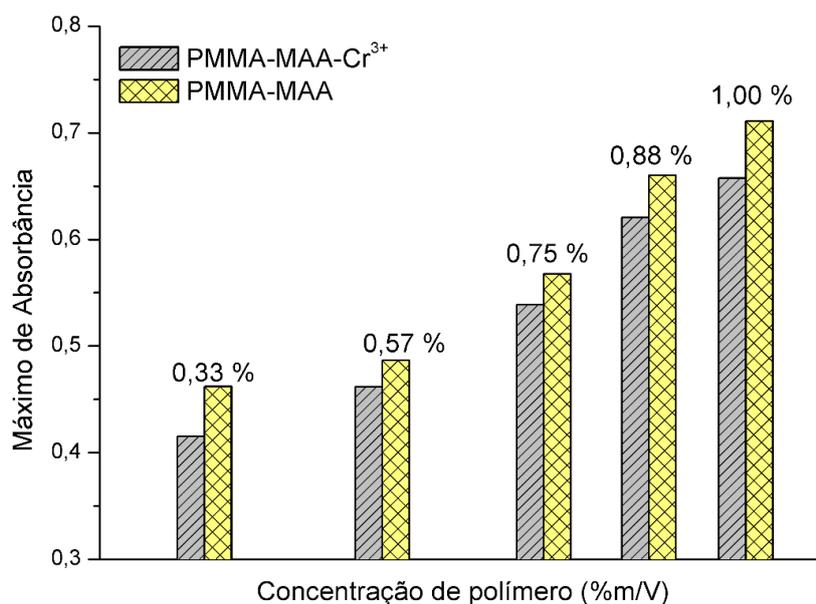


Figura 3.21. Diferença dos máximos de absorbância da banda em 273 nm entre o polímero puro e contendo cromo.

Analisando o espectro do produto contendo cobre é possível observar um aumento relativamente intenso na absorbância da banda em 273 nm, como mostrado na Figura 3.22, sendo que isso pode indicar que está ocorrendo transferência de carga do ligante para o metal.

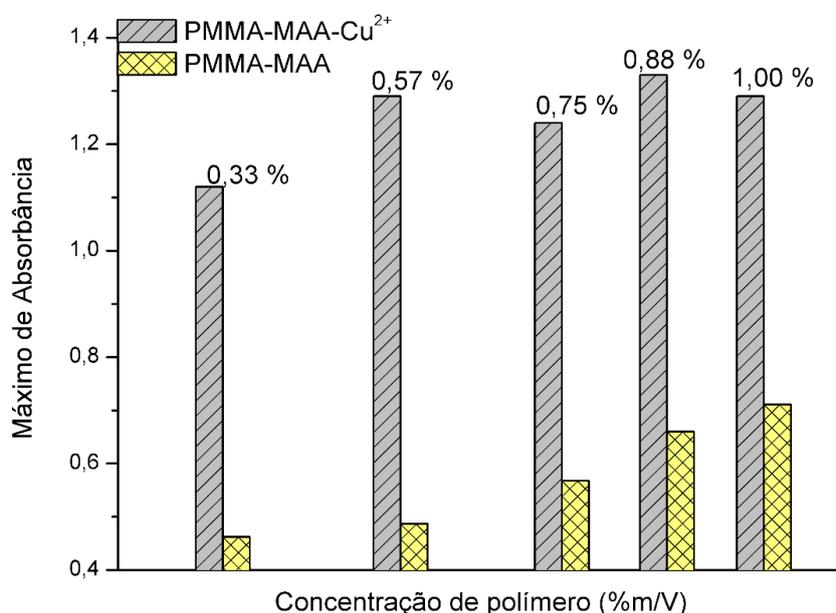


Figura 3.22. Diferença dos máximos de absorbância da banda em 273 nm entre o polímero puro e contendo cobre.

Para o cobalto foi observado a maior variação na transição eletrônica, mostrado na Figura 3.23. As transições eletrônicas foram tão intensas que foi necessário diluir a amostra para 25 % da concentração inicial para conseguir os valores de absorbância dentro do limite para a análise, sendo assim, tem-se um indício de uma forte transferência de carga do ligante para o metal, indicando que a coordenação ao cobalto ocorre. Além do significativo aumento na intensidade da banda, somente a reação entre o polímero com cobalto resulta em absorbância decrescente conforme se aumenta a concentração do polímero, apesar de se comportar de forma diferente quando se comparado aos outros sistemas estudados, as variações indicam a formação do complexo de coordenação.

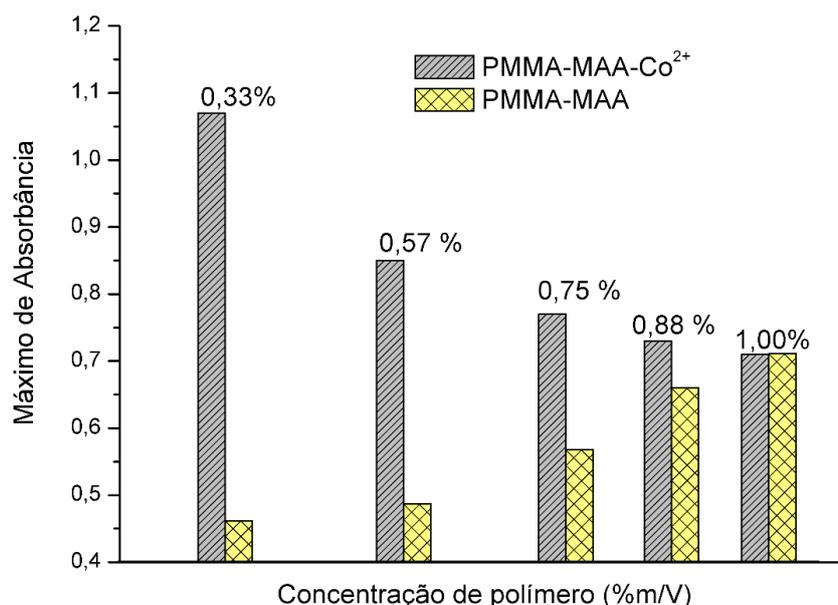


Figura 3.23. Diferença dos máximos de absorbância da banda em 273 nm entre o polímero puro e contendo cobalto após a diluição.

Para os espectros referentes ao produto contendo níquel não foi possível observar grandes variações de intensidade na banda em 273 nm, como mostrado na Figura 3.24, pois, assim como no produto contendo cromo, a análise indica que a coordenação ocorre na parte ácida do polímero.

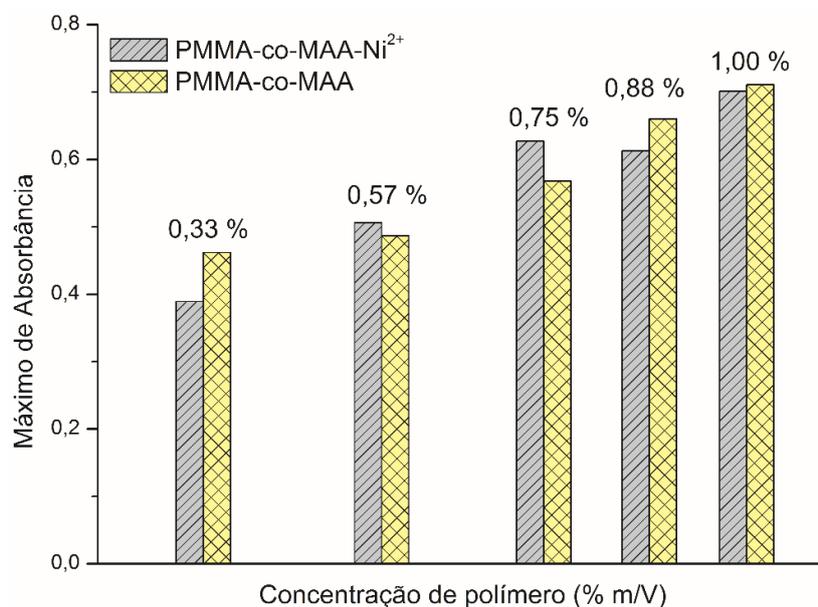


Figura 3.24. Diferença dos máximos de absorbância da banda em 273 nm entre o polímero puro e contendo níquel.

As alterações mais significativas observadas nos espectros foram referentes aos produtos contendo os metais com estado de oxidação 2+, com exceção ao níquel que se coordena pelo monômero ácido. Complexos formados com configuração eletrônica  $d^3$  e  $d^5$  (como os formados por  $Cr^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  respectivamente) de spin baixo tendem a ser mais inerte devido a maior Energia de Estabilização do Campo Ligante (EECL), sendo um possível motivo para as menores alterações no espectro do produto contendo ferro quando comparado aos produtos contendo cobre e cobalto. Além da EECL existe uma relação entre o estado de oxidação e a velocidade de reação, sendo quanto maior o estado de oxidação menor a velocidade da reação, com isso é justificável verificar alterações mais evidentes para os sistemas contendo metais  $M^{2+}$  comparados aos  $M^{3+}$  uma vez que as condições foram as mesmas (MIESSLER *et al.*, 2014).

### 3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por meio das imagens obtidas por MEV foi possível mensurar a espessura média das fibras obtidas. Na figura 3.25 tem-se a imagem das fibras de polímero puro em uma magnificação de 6000x. É possível observar que as fibras possuem uma morfologia uniforme sem a presença de gotas, com a espessura variando de 0,860 – 2,265  $\mu m$ .

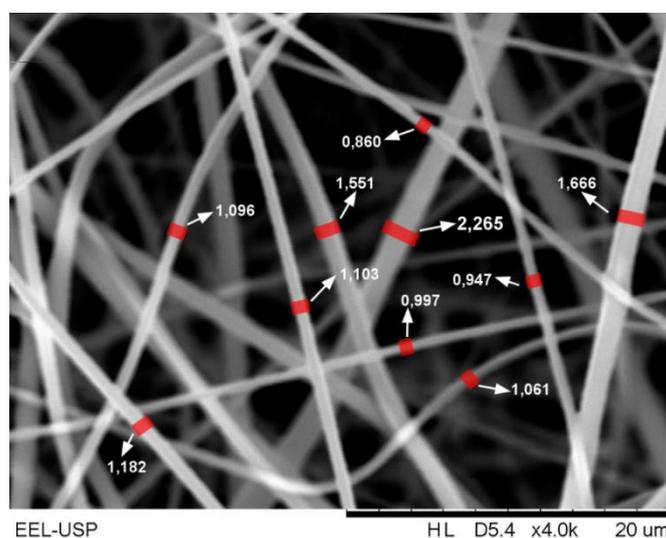


Figura 3.25. Microscopia Eletrônica de Varredura para as Fibras de PMMA-co-MAA com magnificação de 4000x.

Para as imagens obtidas das fibras de polímero após a reação com  $Fe^{3+}$ , mostradas na figura 3.26, é possível notar que a morfologia das fibras é bem homogênea

com a espessura variando de 388 até 700 nm, não sendo verificada a presença de gotas na matriz polimérica.

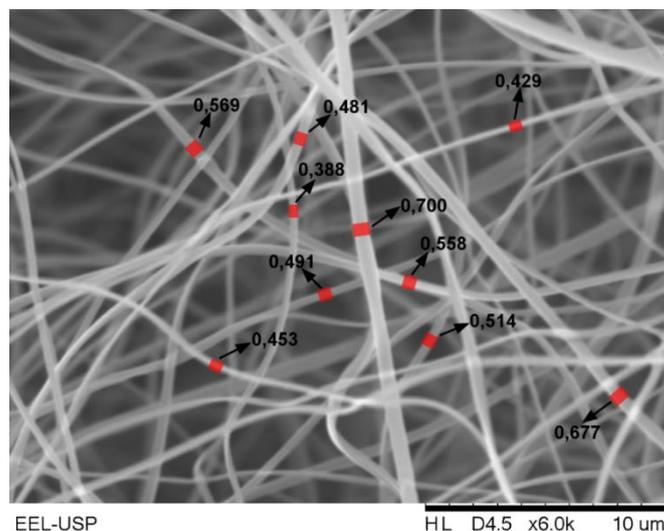


Figura 3.26. Microscopia Eletrônica de Varredura para as Fibras de PMMA-co-MAA-Fe<sup>3+</sup> com magnificação de 6000x.

Para fibras de polímero com Cr<sup>3+</sup>, mostradas na figura 3.27 é possível observar que as espessuras das fibras variaram de 394 – 705 nm, sendo a morfologia homogênea para todo o material.

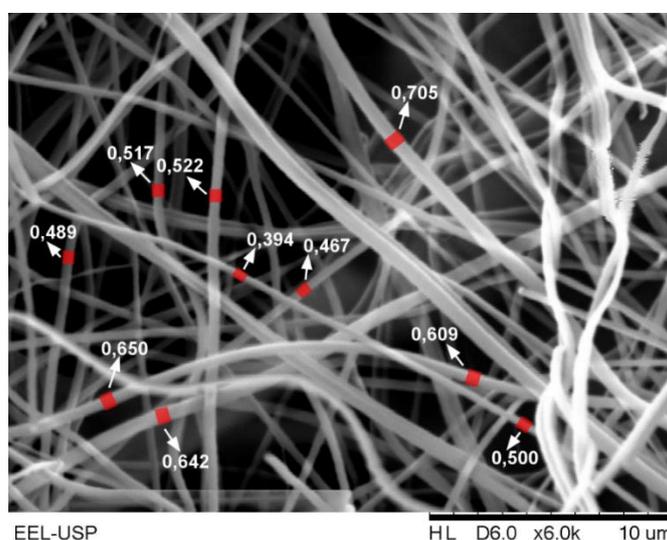


Figura 3.27. Microscopia Eletrônica de Varredura para as Fibras de PMMA-co-MAA-Cr<sup>3+</sup> com magnificação de 6000x.

Para as fibras do material contendo polímero e cobre, mostradas na figura 3.28, é possível notar a presença de acúmulo de solução polimérica em alguns pontos, devido a

regulagem dos parâmetros durante o processo de eletrofição. As espessuras das fibras variaram de 309 a 601 nm.

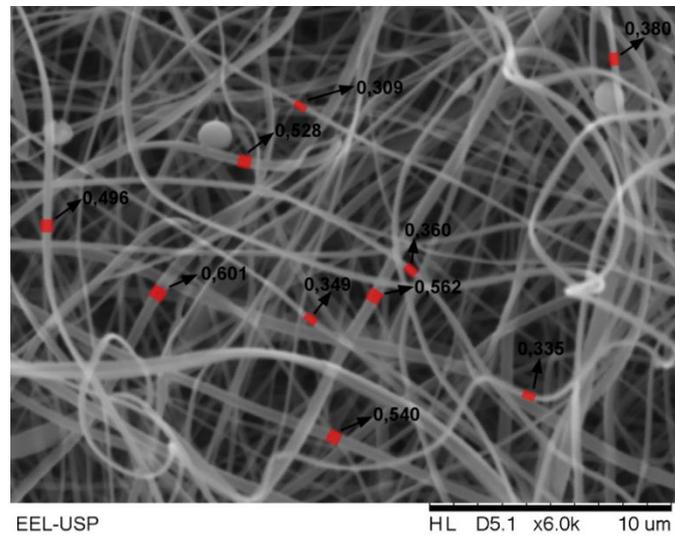


Figura 3.28. Microscopia Eletrônica de Varredura para as Fibras de PMMA-co-MAA- $\text{Cu}^{2+}$  com magnificação de 6000x.

Para as fibras do material obtido após a funcionalização do polímero com  $\text{Co}^{2+}$ , mostradas na figura 3.29, é possível verificar a ausência de acúmulos de solução no material e foi possível medir as espessuras das fibras observando que estas variaram de 273 até 643 nm.

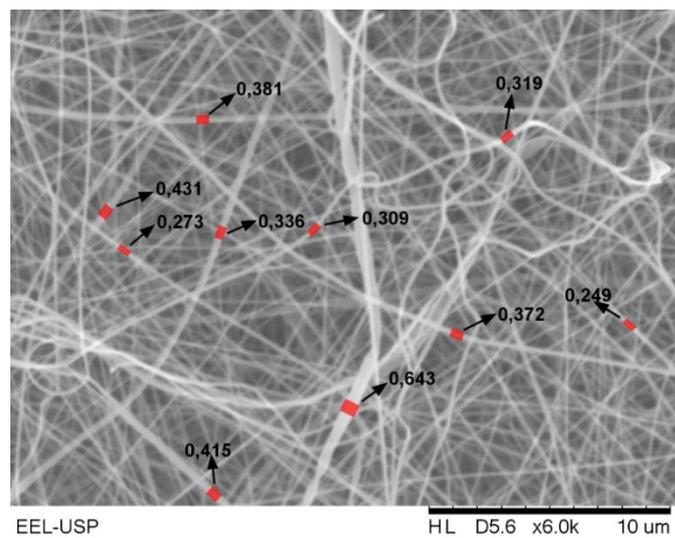


Figura 3.29. Microscopia Eletrônica de Varredura para as Fibras de PMMA-co-MAA- $\text{Co}^{2+}$  com magnificação de 6000x.

Para as fibras do material funcionalizado com  $\text{Ni}^{2+}$ , mostrados na figura 3.30 é possível verificar que não se têm gotas na matriz polimérica mensurar a espessura das fibras, sendo que os valores variaram de 327 até 752 nm.

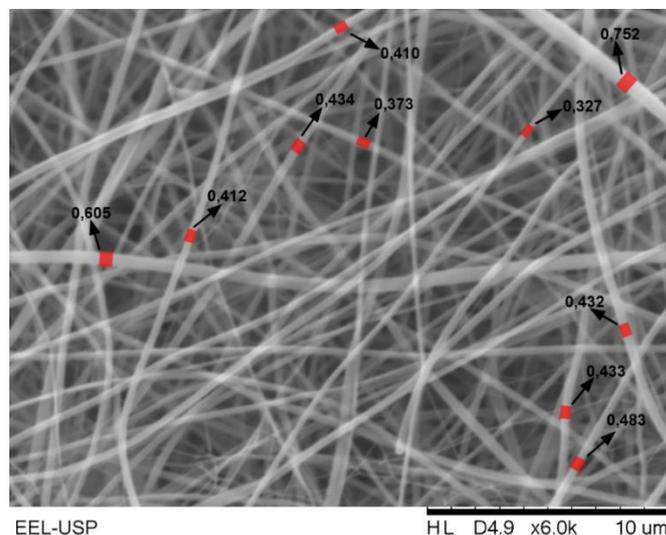


Figura 3.30. Microscopia Eletrônica de Varredura para as Fibras de PMMA-co-MAA- $\text{Ni}^{2+}$  com magnificação de 6000x.

É possível observar que para os diferentes materiais obteve-se diferentes espessuras para as fibras. Na tabela 3.1 tem-se as espessuras médias das fibras analisadas. É possível observar que as espessuras das fibras obtidas diminuíram após a inserção dos metais no sistema, sendo verificadas diminuições em valores de 724 até 900 nm, possivelmente isso ocorre devido ao aumento da condutividade da solução, que tende a levar a formação de fibras de menor diâmetro.

Tabela 3.1. Espessura média das fibras dos materiais obtidos.

Material analisado	Espessura Média (nm)	Contra Íon
PMMA-co-MAA	1273 ± 432	–
PMMA-co-MAA- $\text{Fe}^{3+}$	523 ± 102	$\text{Cl}^-$
PMMA-co-MAA- $\text{Cr}^{3+}$	550 ± 98	$\text{Cl}^-$
PMMA-co-MAA- $\text{Ni}^{2+}$	456 ± 133	$\text{Cl}^-$
PMMA-co-MAA- $\text{Cu}^{2+}$	436 ± 109	$\text{SO}_4^{2-}$
PMMA-co-MAA- $\text{Co}^{2+}$	373 ± 111	$\text{NO}_3^-$

É possível perceber que existe uma relação ao contra íon com a espessura das fibras, sendo que os ânions as fibras funcionalizadas com cloretos metálicos foram a que ocorreu a menor variação de espessura e com o nitrato ocorreu a maior variação, possivelmente devido as influencias desses ions no processo de eletrofição.

### 3.3. Espectroscopia na região do Infravermelho – FTIR-ATR

Para as análises por meio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho com refletância atenuada foi utilizada as fibras obtidas com o intuito de identificar possíveis alterações nos modos vibracionais do polímero, onde é esperado observar maiores alterações nas bandas de carbonila e/ou hidroxila devido a coordenação ao metal.

Analisando o espectro do PMMA-co-MAA mostrado na Figura 3.31 é possível observar uma banda larga referente ao estiramento da ligação O–H da parte ácida do polímero entre  $3700$  e  $3050\text{ cm}^{-1}$  e em  $1722\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda referente a sobreposição das bandas das carbonilas da parte éster e da parte ácida do polímero.

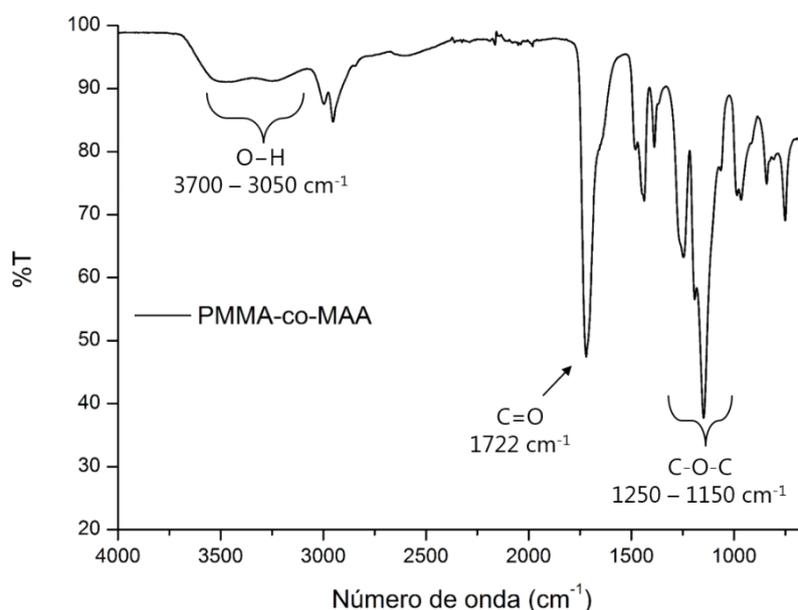
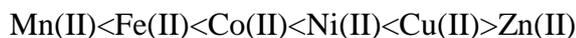


Figura 3.31. Espectro na região do infravermelho para o PMMA-co-MAA.

É relatado na literatura que quando ocorre a coordenação de grupos éster à um centro metálico ocorre o deslocamento da banda referente ao estiramento da ligação C=O para regiões de menor número de onda enquanto o estiramento da ligação C-O irá

ocorrer em uma região de maior energia, onde a magnitude do deslocamento é dependente do metal utilizado. Para metais com estado de oxidação 2+ o deslocamento da banda segue a ordem de estabilidade de Irving-Williams variando da seguinte forma (NAKAMOTO, 2009):



Grupos ácidos carboxílico conseguem se coordenar de três formas distintas se podendo agir como um ligante monodentado ou bidentado se coordenando em ponte ou formando um quelato como mostrado na Figura 3.32 (LU *et al.*, 2013).

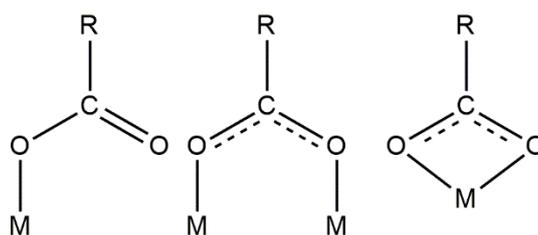


Figura 3.32. Possibilidades de coordenação de grupos ácidos.

Como todas as formas de coordenação pelo grupo ácido implica em desprotonar a hidroxila isso iria implicar alguma alteração na banda de estiramento da ligação O-H, a ausência de alterações para a banda referente a esse estiramento nos indica que a coordenação ocorre na parte éster do polímero.

Quando se compara a fibra de polímero puro com a fibra funcionalizada com os diferentes metais é possível observar o aparecimento de uma nova banda intensa na região entre 1665 e 1645  $\text{cm}^{-1}$ . Em um estudo publicado no ano de 1970 os autores sintetizaram vários complexos utilizando o metanoato de metila como ligante, onde foi verificado que após a coordenação do grupo éster aos metais ocorria um deslocamento da banda referente ao estiramento da ligação C=O para regiões de menores energia. A magnitude do deslocamento dependia do metal utilizado onde foram encontrados valores de deslocamento entre 76 - 95  $\text{cm}^{-1}$  (DRIESSEN; GROENEVELD; VAN DER WEY, 1970).

A diferença dos valores de número de onda da banda de carbonila coordenada observado para os produtos formados, quando se comparada com a banda de carbonila do copolímero, foram próximos dos encontrados em literatura, indicando assim que a banda observada na região entre 1665 e 1645  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao estiramento da ligação C=O devido a ocorrência da coordenação.

Quando se compara o espectro da fibra de polímero puro e da fibra contendo ferro é possível observar como única alteração uma nova banda em  $1655\text{ cm}^{-1}$  podendo ser observada na figura 3.33, como esperado devido a coordenação do polímero ao metal.

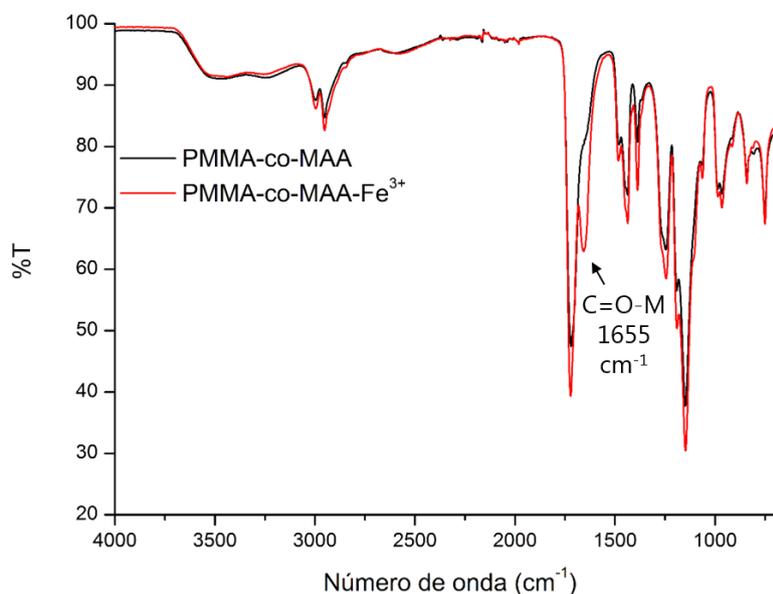


Figura 3.33. Espectros na região do infravermelho para as fibras de polímero puro e funcionalizadas com ferro.

Quando sobreposto o espectro de polímero puro com o contendo cromo, mostrado na Figura 3.34, é possível observar uma nova banda da carbonila em  $1645\text{ cm}^{-1}$  e foi possível observar o surgimento de novas bandas em  $1363$  e  $712\text{ cm}^{-1}$ . De acordo a Fukushima e colaboradores quando ocorre a coordenação de íons carboxilatos à metais é verificado no infravermelho uma banda característica do na região próxima à  $1380\text{ cm}^{-1}$ , com isso, pode-se atribuir o novo modo vibracional para o produto contendo cromo em  $1363\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento carboxilato cromo (III) (FUKUSHIMA *et al.*, 1995; NAKAMOTO, 2009).

A nova banda que surge em  $712\text{ cm}^{-1}$  está localizada em uma região próxima a encontrada para o estiramento da ligação Cr–O onde no produto obtido da reação entre polímero e cromo a banda referente a esse estiramento apareceu com um valor de menor energia, se diferenciando do dado encontrado na literatura em  $23\text{ cm}^{-1}$  (SUN *et al.*, 2016).

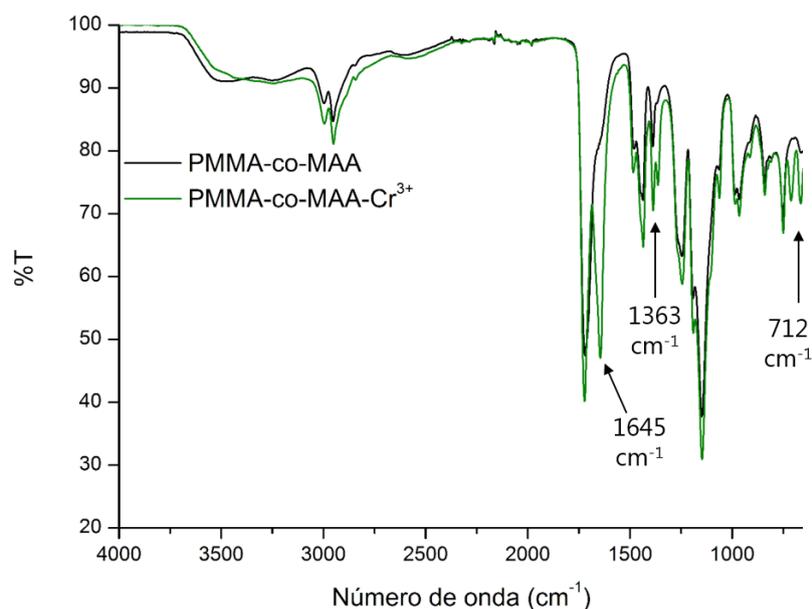


Figura 3.34. Espectros na região do infravermelho para as fibras de polímero puro e funcionalizadas com cromo

As análises vibracionais indicaram, em consonância com a análise eletrônica, que a coordenação do polímero ao cromo (III) ocorreu na parte ácida. Ao se focar na região do espectro de 4000-2000  $\text{cm}^{-1}$  é possível observar uma pequena alteração no perfil da banda de estiramento O-H, como pode ser observado na Figura 3.35, indicando que o cromo está influenciando esse modo vibracional.

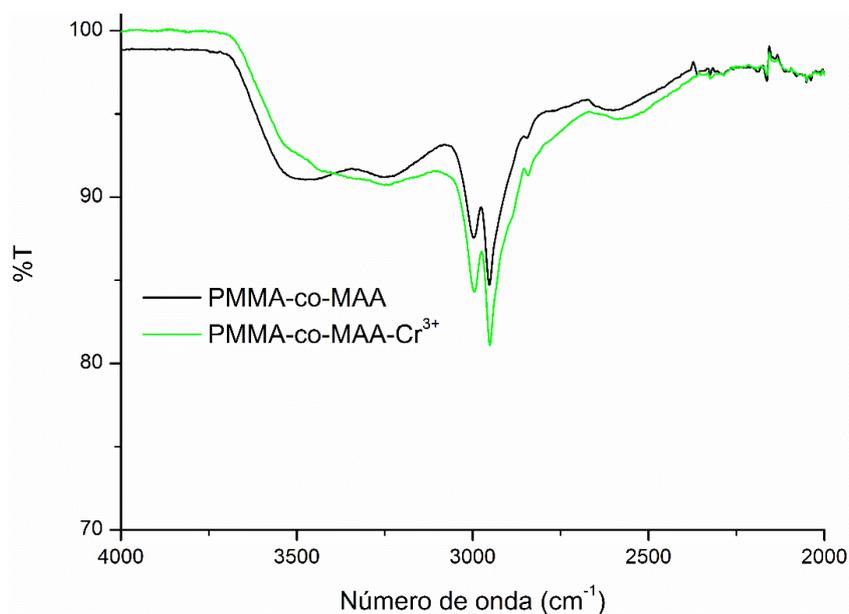


Figura 3.35. Banda do estiramento O-H para as fibras de polímero puro e funcionalizadas com cromo

Para o espectro do produto contendo cobre, mostrado na figura 3.36, foi possível verificar apenas uma nova banda em  $1664\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento da carbonila de intensidade relativamente baixa quando comparada com a dos outros metais, porém, ainda sim indica a ocorrência da coordenação. Uma justificativa para essa menor intensidade é a tendência dos complexos de coordenação contendo cobre como centro metálico formarem complexos tetracoordenados, reduzindo o número de carbonilas coordenadas proporcionando uma menor intensidade na banda.

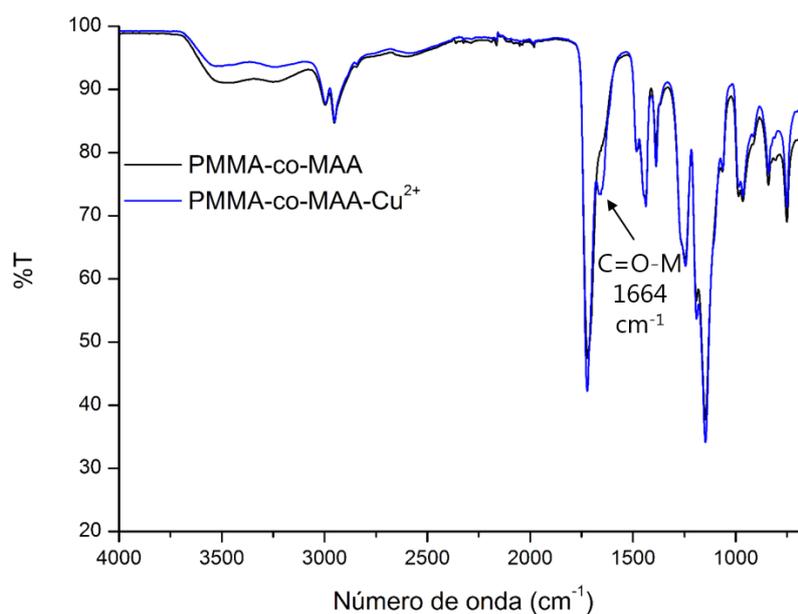


Figura 3.36. Espectros na região do infravermelho para as fibras de polímero puro e funcionalizadas com cobre.

Para a análise do produto contendo cobalto foi possível observar o surgimento da banda da carbonila em  $1650\text{cm}^{-1}$ , mostrado na Figura 3.37, como o esperado para a coordenação do copolímero ao metal.

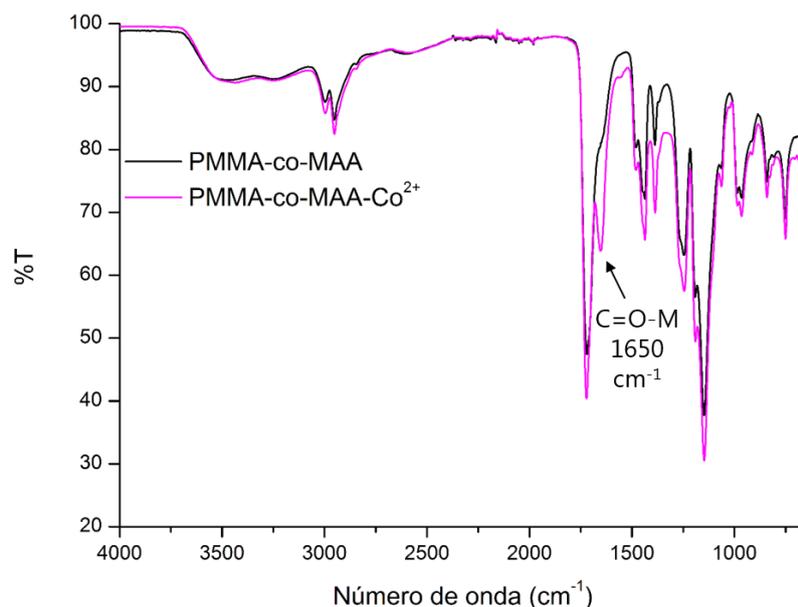


Figura 3.37. Espectros na região do infravermelho para as fibras de polímero puro e funcionalizadas com cobalto.

Para a análise do produto contendo níquel foi possível observar duas alterações, a primeira na banda referente a mudança de perfil na banda estiramento das hidroxilas e a segunda referente a bandas das carbonílas em 1655 cm<sup>-1</sup>, como mostrado na Figura 3.38.

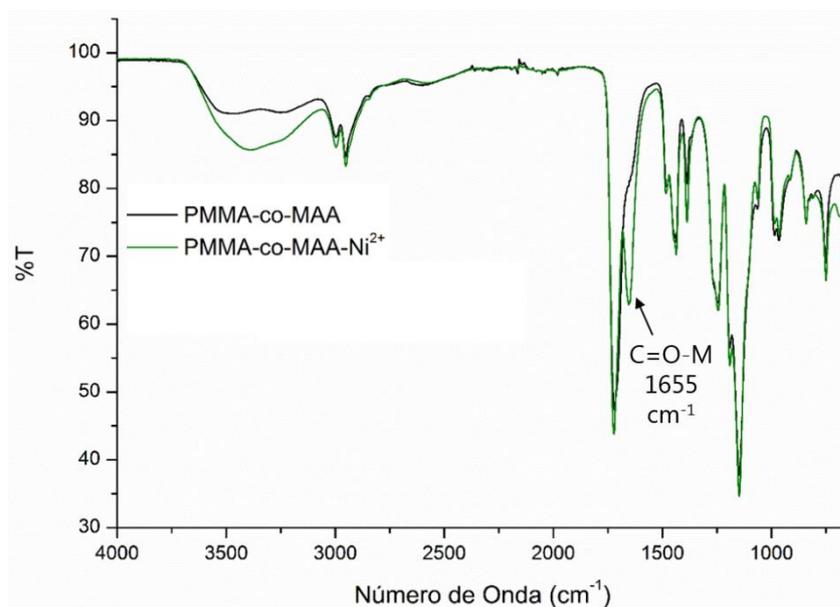


Figura 3.38. Espectros na região do infravermelho para as fibras de polímero puro e funcionalizadas com níquel.

A variação do perfil da banda de hidroxila indica juntamente com as análises eletrônicas que a coordenação ocorreu na parte ácida do polímero. A alteração na banda de hidroxila é mais perceptível quando comparada com o produto contendo cromo devido ao fato do cromo (III) ser menos reativo que o níquel (II).

O deslocamento da banda de estiramento da carboníla ocorre para regiões de menores energias como em todos os outros casos discutidos anteriormente, porém para o produto contendo níquel ocorre uma grande variação na banda de hidroxila, e isso é um grande indício de que a coordenação ocorre pela parte ácida do polímero. Sendo assim essa alteração reforçando a ideia de que as sutis alterações observadas no espectro eletrônico tanto para o produto contendo níquel quanto para o produto contendo cromo são referentes a alterações nas transições eletrônicas da parte ácida do polímero.

Em todos os produtos formados foi possível observar o surgimento de uma banda de carbonila devido a coordenação. A magnitude da diferença dos valores de número de onda para a banda de carbonila antes e depois da coordenação é dependente do metal utilizado, sendo os valores encontrados condizentes com os mostrados na literatura possuindo variações acima de  $50 \text{ cm}^{-1}$ , como mostrado na Tabela 3.2 (NAKAMOTO, 2009).

Tabela 3.2. Valores para os estiramentos da carbonila.

<b>Composição da Fibra</b>	<b>Estiramento C=O (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Diferença (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
PMMA-co-MAA	1722	–
PMMA-co-MAA – $\text{Fe}^{3+}$	1655	67
PMMA-co-MAA – $\text{Cr}^{3+}$	1645	77
PMMA-co-MAA – $\text{Cu}^{2+}$	1664	58
PMMA-co-MAA – $\text{Co}^{2+}$	1650	72
PMMA-co-MAA – $\text{Ni}^{2+}$	1655	67

De acordo com a relação entre a magnitude do deslocamento do estiramento da carbonila e a ordem de estabilidade de Irving-Williams as fibras contendo cobre deveriam ter deslocado esse estiramento para valores de menor energia quando comparado com as fibras contendo cobalto, porém o inverso ocorre. Assim como proposto pelos autores que determinaram essa série (IRVING; WILLIAMS, 1953), se os números de coordenação dos metais comparados não são iguais ocorre uma quebra na sequência da estabilidade, sendo assim, uma possível razão para o comportamento

encontrado é a diferença da geometria dos complexos formados, e pela tendência do átomo de cobre formar complexos tetracoordenados, supõe-se que o produto formado entre polímero e cobre possua geometria diferente dos demais, para o produto contendo níquel não é possível a comparação com os demais produtos contendo metais com estado de oxidação +2 devido aos indícios que a coordenação para o níquel é realizada pela parte ácida do polímero.

Para o complexo formado com os metais de estado de oxidação +3 não é possível estabelecer uma relação entre o deslocamento e a série de estabilidade pois ela é específica para complexos spin alto, porém verificou-se que o deslocamento foi maior para o produto contendo Cromo (III) do que para o contendo Ferro (III). Para todos os metais utilizados o deslocamento da banda de carbonila foram maiores que  $50\text{ cm}^{-1}$ , sendo um valor bastante significativo, indicando que a complexação ocorreu.

Como dito anteriormente os estiramentos C–O–C do grupo éster tendem a se deslocar para regiões de maior energia com a ocorrência da coordenação, porém, não foi possível observar esse deslocamento nas análises dos produtos formados. Como a tendência desses modos vibracionais é de se deslocar para regiões com número de onda próximos à  $1260\text{ cm}^{-1}$ , justifica-se a ausência dessa alteração a sobreposição pelos demais modos presentes nessa região do espectro (DRIESSEN; GROENEVELD; VAN DER WEY, 1970).

### 3.4. Medidas de Ângulo de Contato

As análises de ângulo de contato foram realizadas para verificar se a interação entre a superfície da fibra polimérica e a água altera depois da reação de complexação com o metal. Quando uma superfície entra em contato com uma gotícula de água, essa gotícula tende a alcançar um ângulo de contato de acordo com a interação que ela realiza com o material. Se o valor do ângulo de contato ( $\theta$ ) é  $0 \leq \theta < 90$ , a superfície do material é considerada hidrofílica e se o valor de  $\theta$  for  $90 < \theta \leq 180$ , a superfície do material é considerada hidrofóbica como pode ser observado na Figura 3.39. Portanto qualquer variação significativa no valor de  $\theta$  pode indicar que a superfície do material foi modificada (YANG *et al.*, 2007). Algumas pesquisas estudam o comportamento de materiais com superfície que possuem um grande valor de ângulo de

contato, sendo classificadas como superfícies superhidrofóbicas, como mostrado na Figura 3.40 (ONDA *et al.*, 1996).

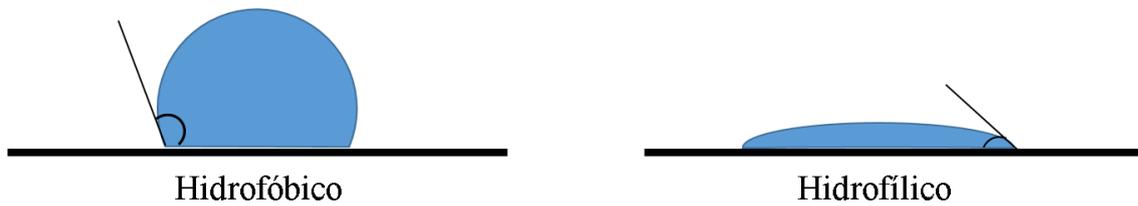


Figura 3.39. Representação do ângulo de contato de uma gota de água com diferentes materiais.

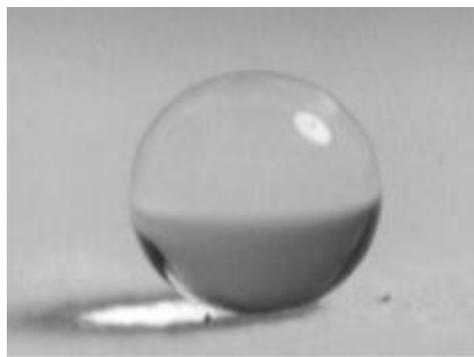


Figura 3.40. Gotícula de água em superfície superhidrofóbica (ONDA *et al.*, 1996).

As medidas de ângulo de contato com a água foram feitas para as fibras de polímero antes e depois da inserção dos metais na matriz polimérica. Quando a água é colocada em contato com as fibras formadas apenas pelo polímero, mostrado na Figura 3.41, o ângulo de contato médio foi de  $125^\circ \pm 7$ .

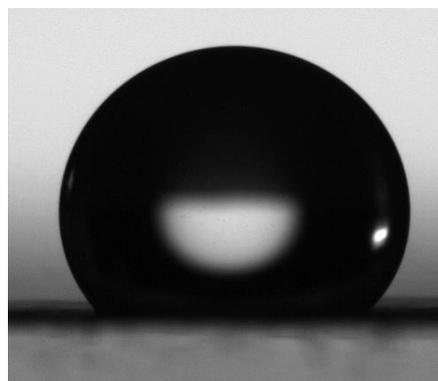


Figura 3.41. Medida de angulo de contato para a fibra de PMMA-co-MAA.

Para as fibras funcionalizadas com ferro, mostradas na Figura 3.42, foi encontrado um valor de ângulo de contato médio de  $147^\circ \pm 5$ , tendo um aumento de  $22^\circ$ , mostrando que a superfície do material contendo polímero e ferro é mais hidrofóbica quando se comparado com o polímero puro. Essa maior hidrofobicidade pode ser justificada pela formação de ligações cruzadas devido a coordenação de carbonilas de diferentes cadeias poliméricas (KHENKIN *et al.*, 2011).

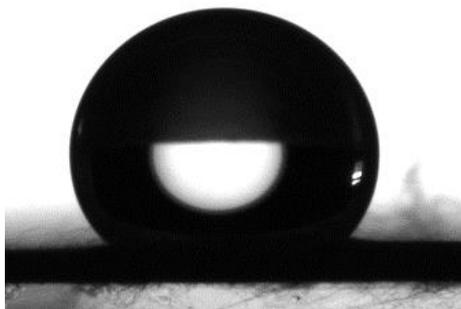


Figura 3.42. Medida de ângulo de contato para a fibra de PMMA-co-MAA-Fe<sup>3+</sup>.

Analisando as fibras do produto contendo cobre, mostradas na Figura 3.43, o valor de ângulo de contato encontrado foi de  $155^\circ \pm 6$ , tendo um aumento de  $30^\circ$  quando comparado com o as fibras de polímero puro, novamente isso pode ser justificado pela possível formação de ligações cruzadas.



Figura 3.43. Medida de ângulo de contato para a fibra de PMMA-co-MAA-Cu<sup>2+</sup>

As fibras do material contendo polímero e níquel, mostradas na figura 3.44, obtiveram um ângulo de contato de  $135^\circ \pm 5$ , sendo esta a que teve um menor aumento do valor do ângulo de contato após a obtenção do produto final, com um aumento do ângulo de  $10^\circ$ .

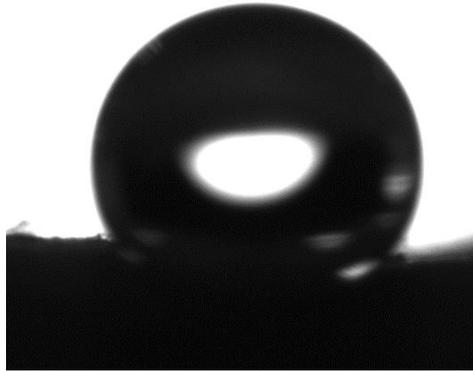


Figura 3.44. Medida de ângulo de contato para a fibra de PMMA-co-MAA-Ni<sup>2+</sup>

Para as fibras dos produtos contendo cromo e cobalto, mostrado na Figuras 3.45a,b e 3.46a,b respectivamente, não foi possível realizar as medidas de ângulo de contato pois, ao adicionar a água na superfície da fibra após algum tempo a gotícula era adsorvida no material, isso pode ter ocorrido devido a diferença de espessura das fibras que é influenciada pelos parâmetros do equipamento e parâmetros da solução, como por exemplo, condutividade do sistema (GREINER; WENDORFF, 2007).

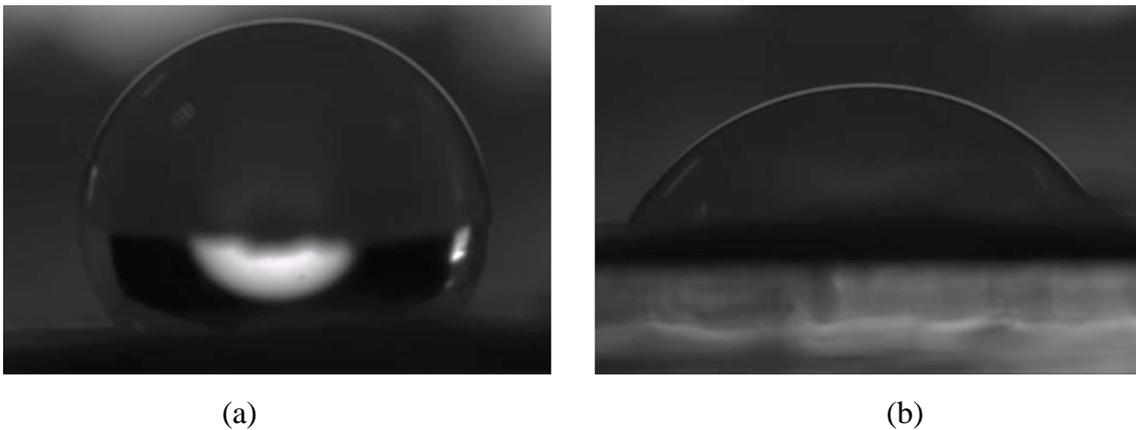


Figura 3.45. Medida de ângulo de contato para a fibra de PMMA-co-MAA-Cr<sup>3+</sup>. a) t= 1s Início; b) t= 50s.

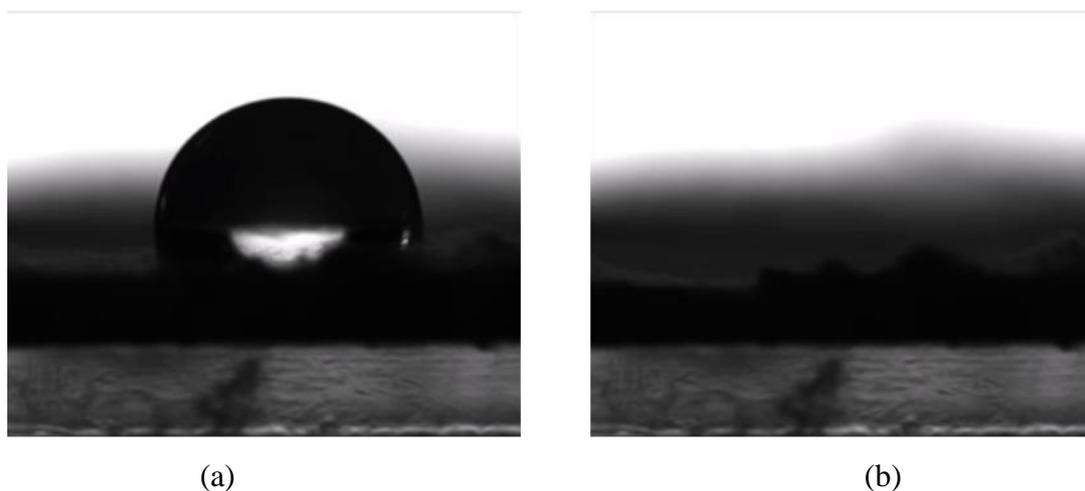


Figura 3.46. Medida de ângulo de contato para a fibra de PMMA-co-MAA-Co<sup>2+</sup>a) tempo = 1s; b) tempo = 20s.

Apesar das duas fibras adsorverem a água utilizada para realizar a medida, o tempo que essa adsorção ocorre foi diferente, ocorrendo em 50 segundos para a fibra de PMMA-co-MAA-Cr<sup>3+</sup> e em 20 segundos para a fibra de PMMA-co-MAA-Co<sup>2+</sup>. Para melhor interpretação das possíveis diferenças entre os produtos e o polímero puro é necessário realizar análises de microscopia eletrônica de varredura para verificar as diferenças morfológicas de todas as fibras.

Para todos os materiais é possível observar, como mostrado na tabela 3.3., é possível observar que ocorre um aumento nos valores de ângulo de contato após a funcionalização com os metais de transição. Esse aumento no valor era esperado uma vez que já é relatado na literatura que a coordenação de polímeros à metais de transição tendem a formar ligações cruzadas que aumentam a hidrofobicidade do sistema (KHENKIN et al., 2011).

Tabela 3.3. Valores de ângulo de contato para os diferentes materiais analisados.

Material analisado	Ângulo de contato	Varição do ângulo
PMMA-co-MAA	125	–
PMMA-co-MAA-Fe <sup>3+</sup>	147	22
PMMA-co-MAA-Cu <sup>2+</sup>	155	30
PMMA-co-MAA-Ni <sup>2+</sup>	135	10

### 3.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas para verificar alterações na estabilidade térmica do material, sendo possível relacionar com a ocorrência da coordenação.

Na Figura 3.47 tem-se a curva da decomposição das fibras contendo apenas o PMMA-co-MAA. Nessa curva é possível observar dois eventos térmicos. O primeiro evento ocorre na faixa de temperatura de 100 – 330 °C, possuindo uma perda de massa de 12,15 %. Essa perda de massa ocorre devido liberação de subprodutos com a formação de anidridos cíclicos entre o grupo éster e o grupo ácido, além de ocorrer a eliminação de água com a formação de um anidrido cíclico entre duas unidades de ácido(OLIVEIRA et al., 2015; WANG; HSIEH; RUTLEDGE, 2005). A degradação do restante do material ocorre em um evento térmico com valor inicial na faixa de temperatura de 370 à 450 °C sendo o valor da degradação térmica pode ser visualizado na curva DTG em 438°C.

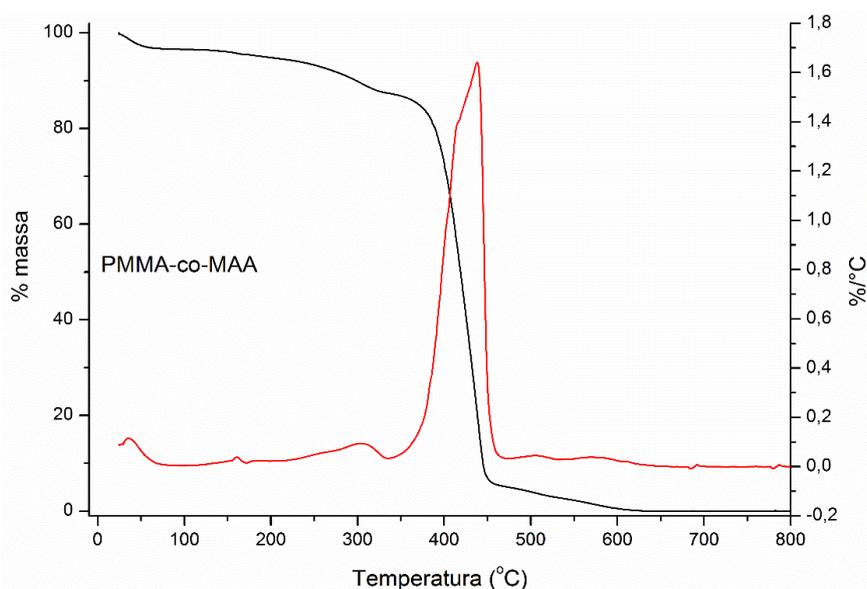


Figura 3.47. Curva TG e DTG para as fibras do polímero puro.

Para as fibras funcionalizadas com ferro foi possível observar dois eventos térmicos o primeiro faixa de temperatura de 100 – 345 °C com uma perda de massa de 17,12 % e o segundo evento térmico ocorrendo no intervalo de 370 – 440 °C contendo valor de DTG em 420 °C mostrado na figura 3.48. O primeiro evento assim como para a análise de polímero puro são referentes a liberação de subprodutos, o segundo evento é referente a degradação do restante do material. É possível observar que quando

funcionalizada com ferro a decomposição do material ocorre em um intervalo menor de temperatura, tendo um máximo de velocidade de decomposição em 420 °C, tendo como causa desse efeito a presença do ferro na matriz polimérica.

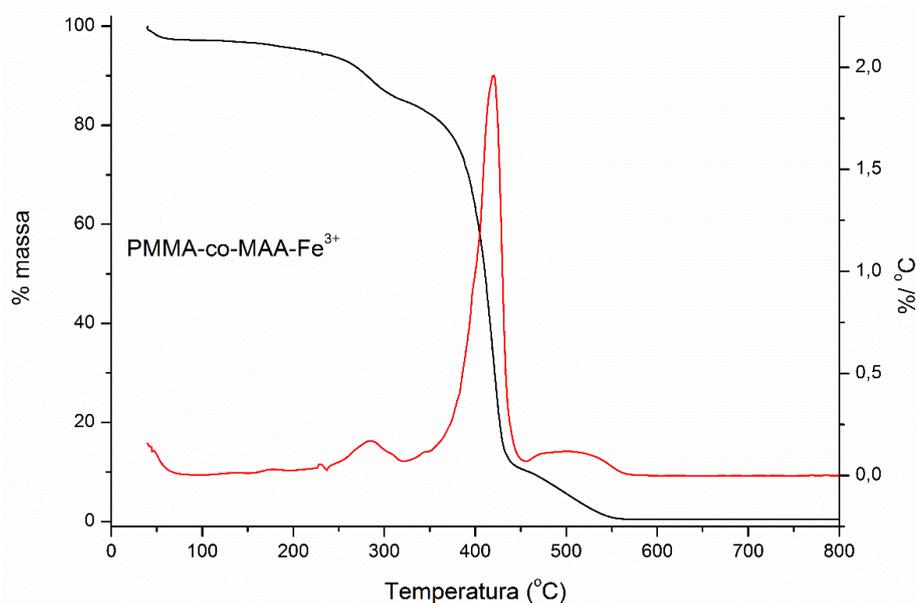


Figura 3.48. Curva TG e DTG para as fibras do polímero contendo ferro.

Para as fibras funcionalizadas com cromo obteve-se a curva mostrada na figura 3.49, onde é possível observar dois eventos de decomposição térmica. O primeiro evento ocorre na faixa de temperatura de 180 – 300 °C enquanto o segundo evento ocorre no intervalo de temperatura de 335 – 450 °C tendo o valor de DTG em 387 °C. O primeiro evento térmico na faixa de 180 – 300 °C, possui uma perda de massa de 30%, sendo essa perda de massa referente a eliminação de subprodutos devido a formação de anidridos cíclicos.

O evento responsável pela degradação completa do restante do material ocorreu em uma temperatura inicial menor que a do polímero puro em 35 °C com um valor de 335 °C, sendo assim a formação do complexo diminuiu a estabilidade térmica do material.

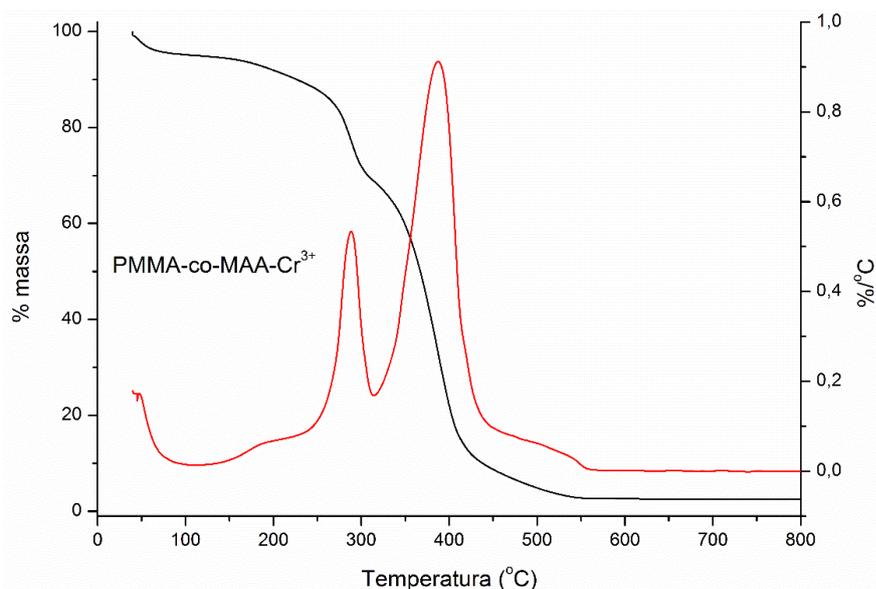


Figura 3.49. Curva TG e DTG para as fibras do polímero contendo cromo.

Para o cobre foram obtidas as curvas mostradas na figura 3.50, onde é possível verificar múltiplos eventos térmicos entre 120 e 340 °C., sendo esses condizentes com a temperatura relatada na literatura para a eliminação de água e de dióxido de carbono devido a formação de anidridos cíclicos, degradando 57% do material (KOKES; MORCALI; ACMA, 2014).

O último evento térmico que se inicia em 345 °C e se estende até 450 °C é referente a decomposição do restante da cadeia polimérica, possuindo DTG em 427 °C. Dubnsky e colaboradores verificaram que ao se formar complexos entre o cobre (II) e o poliácido acrílico (PAA) ocorria uma diminuição da estabilidade térmica, como observado para o complexo proposto, onde o eventos iniciais para a fibra contendo cobre ocorreram com a maior perda de massa, além de deslocar o início da decomposição do restante do PAA de 370 para 345 °C (DUBINSKY *et al.*, 2004; KOKES; MORCALI; ACMA, 2014).

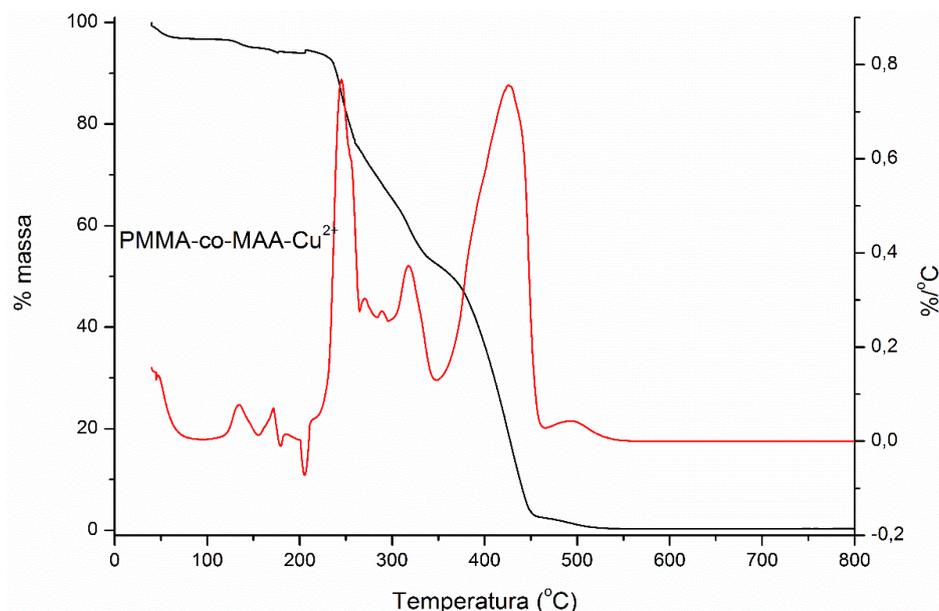


Figura 3.50. Curva TG e DTG para as fibras do polímero contendo cobre.

Para o produto contendo cobalto (II), na curva de decomposição térmica, mostrada na Figura 3.51, é possível verificar a presença de um evento de decomposição térmica na faixa de 160 – 300 °C tendo uma perda de massa de 14,57 %, referente a eliminação de subprodutos e água devido a formação de anidridos cíclicos. É possível observar um segundo evento que ocorre no intervalo de temperatura de 335 – 420 °C, com valor de DTG em 400 °C referente a decomposição da cadeia polimérica sendo o valor inicial menor que o da decomposição do polímero puro em 35 °C. O evento que ocorre na temperatura de 430 – 585 °C se localiza em uma região referente a decomposição de subprodutos coordenado ao cobalto (II) sendo essa região relatada na literatura para a formação de óxido de cobalto no processo de decomposição térmica para diferentes tipos de complexos (DASH *et al.*, 1999).

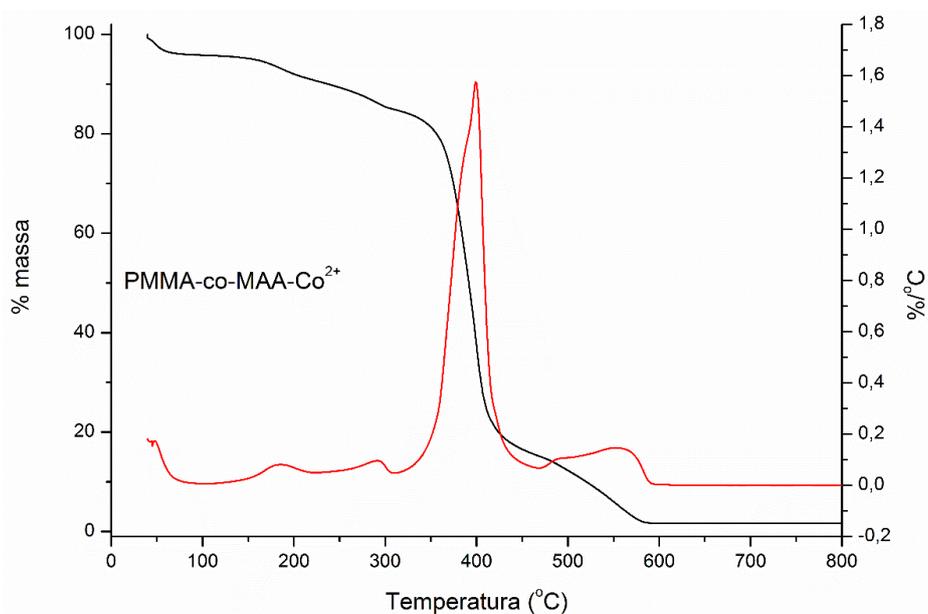


Figura 3.51. Curva TG e DTG para as fibras de polímero contendo cobalto.

O perfil de decomposição térmica para as fibras do polímero com níquel está mostrado na figura 3.52. É possível observar um primeiro evento de 70 – 310 °C tendo uma perda de massa de 17,3 % de massa, referente a eliminação de água e subprodutos devido a formação de anidridos cíclicos. É possível notar a presença de um segundo evento que começa em 320 – 380 °C, com valor de DTG de 367 °C, referente a decomposição da cadeia polimérica, é possível observar que após a funcionalização do polímero com níquel o início do segundo evento de decomposição ocorre em uma temperatura menor em 50 °C sendo o material onde foi observado o maior efeito de desestabilização térmica.

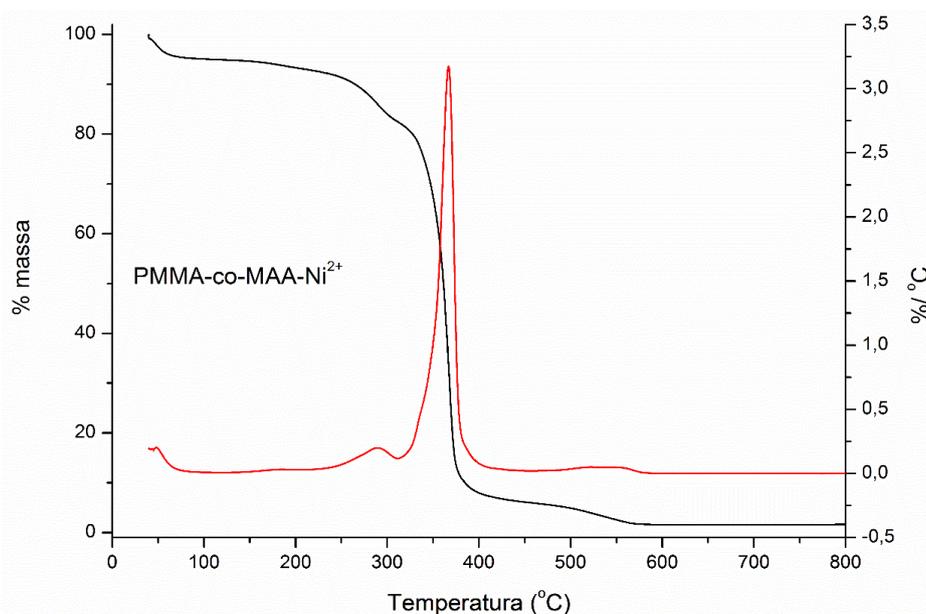


Figura 3.52. Curva TG e DTG para as fibras de polímero contendo níquel.

Inserir compostos metálicos em matrizes poliméricas pode gerar diversos efeitos na estabilidade do polímero. Um desses efeitos é a aceleração da degradação do polímero (CHEE *et al.*, 2015). Com exceção do produto contendo ferro, que não ocorreu um deslocamento do início da decomposição térmica, todos os produtos possuíram valores de degradação para a cadeia polimérica em valores menores de temperatura devido a ação do metal. É possível observar também que para o evento térmico que se inicia em menor temperatura ocorre uma maior perda de massa devido a ação do metal, que facilita a degradação dos compostos poliméricos.

Para todos os produtos, como mostrado na figura 3.53 foi possível observar um aumento de material degradado na faixa de temperatura de 100 – 330 °C devido a ação do metal como acelerador da degradação. Para o produto contendo ferro não foi possível observar um deslocamento no início da segunda decomposição do polímero, porém é possível observar um aumento da quantidade degradada no primeiro evento. Para todos os outros produtos é possível observar uma diminuição no evento referente a degradação total da cadeia polimérica além de um aumento na quantidade de material degradada nos eventos abaixo de 330 °C, o último evento térmico observado para os produtos entre o copolímero e os diferentes metais aparecem devido a formação de óxidos dos metais em questão. A impossibilidade de se observar a formação de resíduo é justificada pela baixa concentração de metal na amostra, que proporciona baixíssima quantidade de oxido formada.

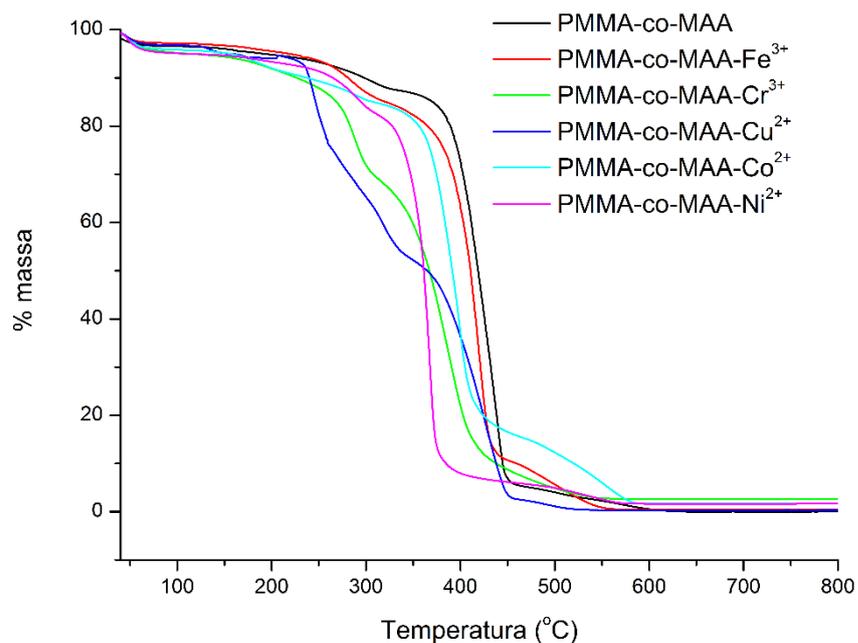


Figura 3.53. Curva TG para as fibras de polímero puro e dos produtos obtidos.

### 3.6. Análises de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As análises de DSC foram obtidas para todos os materiais na faixa de temperatura de  $-80$  à  $150$  °C. Para a primeira rampa de aquecimento foi observado um único evento endotérmico para cada material, sendo que estes eventos ocorreram entre as temperaturas de  $50 - 100$  °C, como mostrado na Figura 3.54.

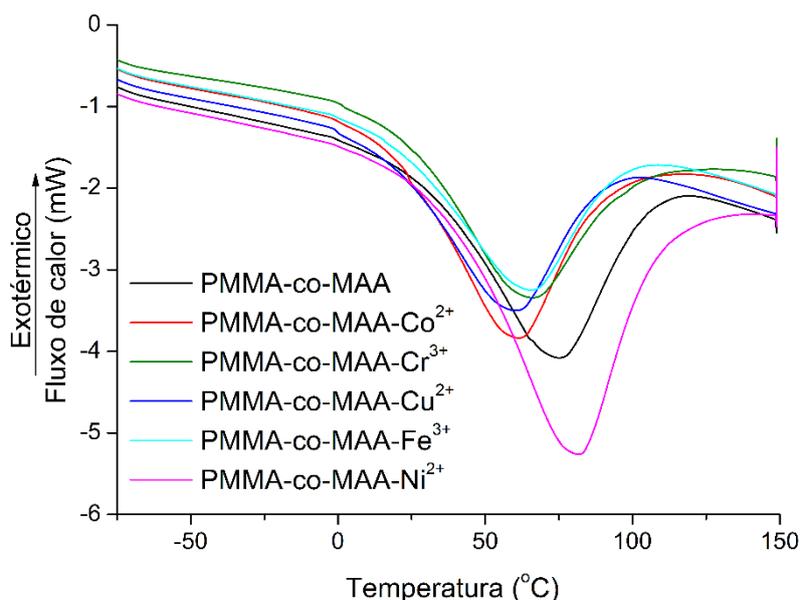


Figura 3.54. Primeira curva de aquecimento das fibras de polímero puro e funcionalizado.

Analisando as curvas obtidas no segundo aquecimento, mostradas na figura 3.55, não é possível observar nenhum evento, indicando que os eventos observados no primeiro aquecimento são referentes a perda de água, sendo a faixa de temperatura condizente com dados encontrados na literatura (FODOR et al., 2012; HSIEH et al., 2017).

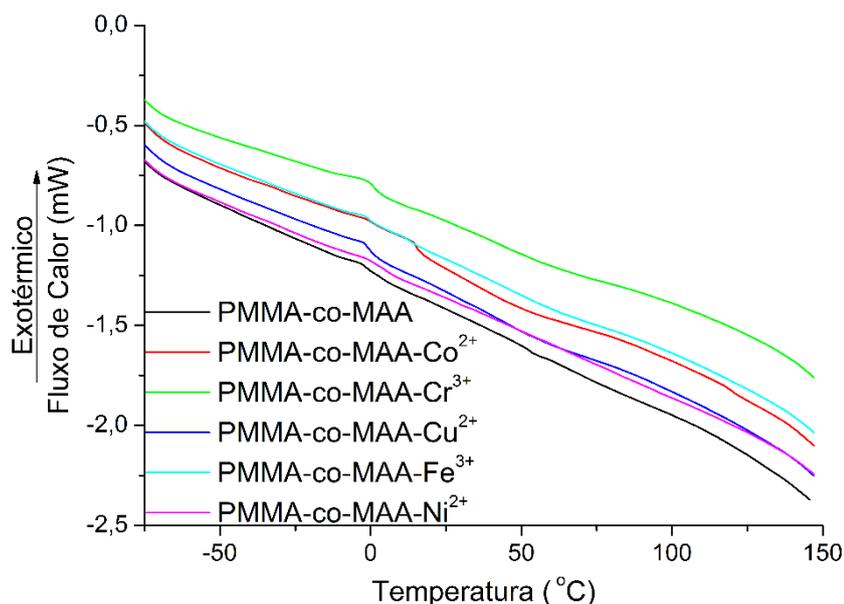


Figura 3.55. Segunda curva de aquecimento das fibras de polímero puro e funcionalizado.

Dados na literatura indicam que para o copolímero PMMA-co-MAA as transições vítreas tendem a ocorrer em temperaturas acima de 160 °C sendo maior conforme se aumenta a quantidade do monômero do ácido metacrílico em relação ao monômero éster (HUANG; CHANG, 2003).

### 3.7. Análise Mecânica (MA)

Inicialmente foi feita a análise para a fibra contendo polímero puro para que essa fosse utilizada como parâmetro de comparação, onde foram obtidas as três curvas mostrado na Figura 3.56.

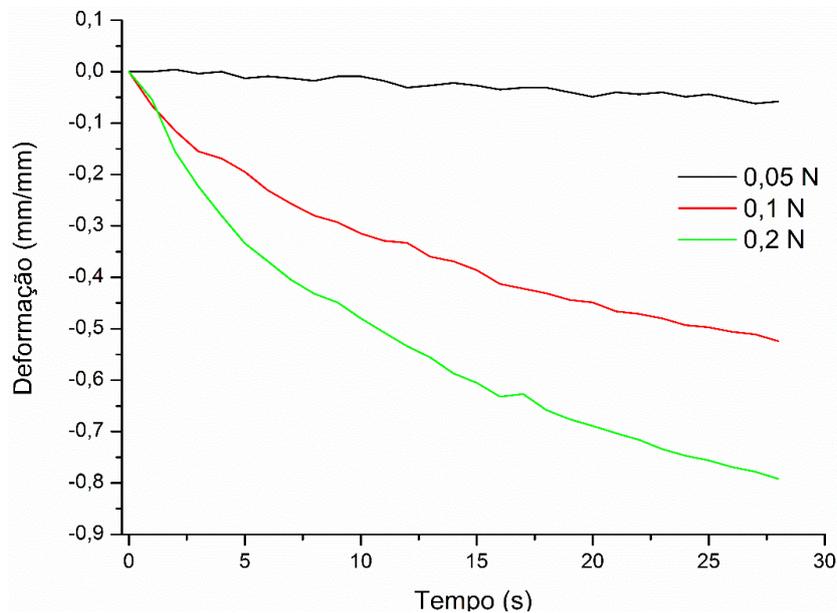


Figura 3.56. Curva de deformação por tempo das fibras de polímero puro.

É possível observar que a deformação máxima atingida pela fibra polimérica pura foi de -0,8 mm/mm na força aplicada de 0,2 N. Quando se comparada para as fibras feitas contendo ferro na composição é possível observar uma maior deformação para todas as três forças aplicadas chegando a um valor de deformação máximo de -1,38 mm/mm na força aplicada de 0,2 N como mostrado na Figura 3.57.

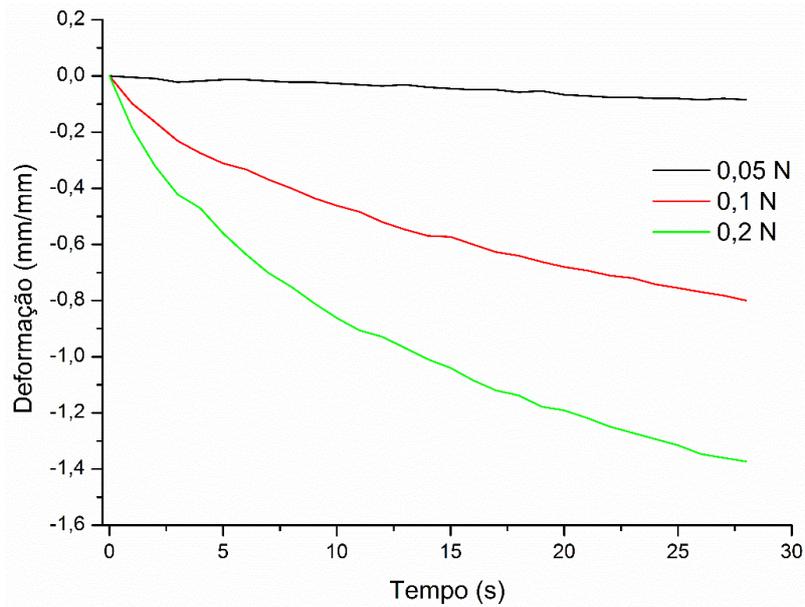


Figura 3.57. Curva de deformação por tempo das fibras de polímero funcionalizadas com ferro.

A curva obtida para o composto contendo cromo teve uma deformação muito mais significativa quando se comparada a fibra de polímero puro e a fibra contendo ferro, chegando a atingir um valor máximo de deformação de  $-2,7$  mm/mm na força aplicada de  $0,2$  N como pode ser visto na Figura 3.58.

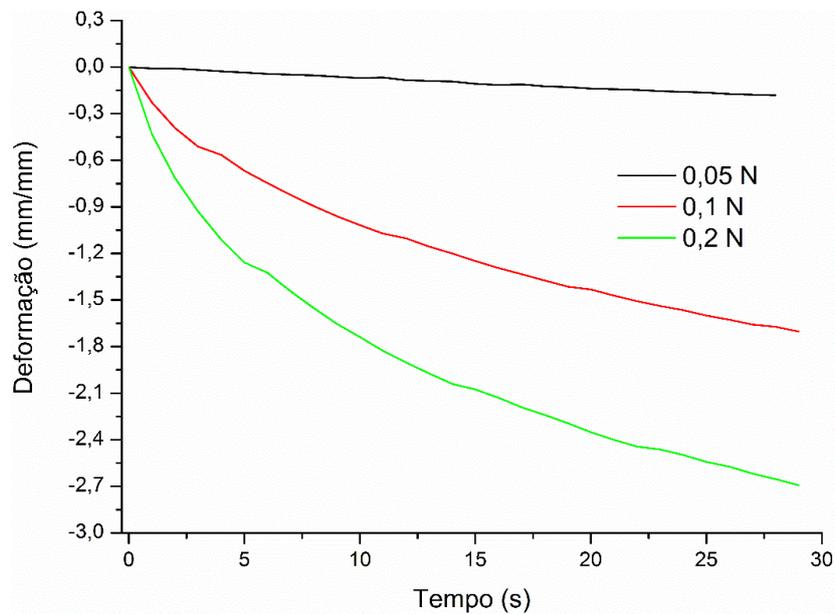


Figura 3.58. Curva de deformação por tempo das fibras de polímero funcionalizadas com cromo.

A variação da deformação da fibra contendo cobre, mostrado na figura 3.59 não foi tão intensa quanto a fibra contendo cromo mas alcançou valor de deformação máximo de  $-1,9$  mm/mm na força aplicada de  $0,2$  N, sendo maior que as deformações das fibras contendo apenas polímero e contendo ferro.

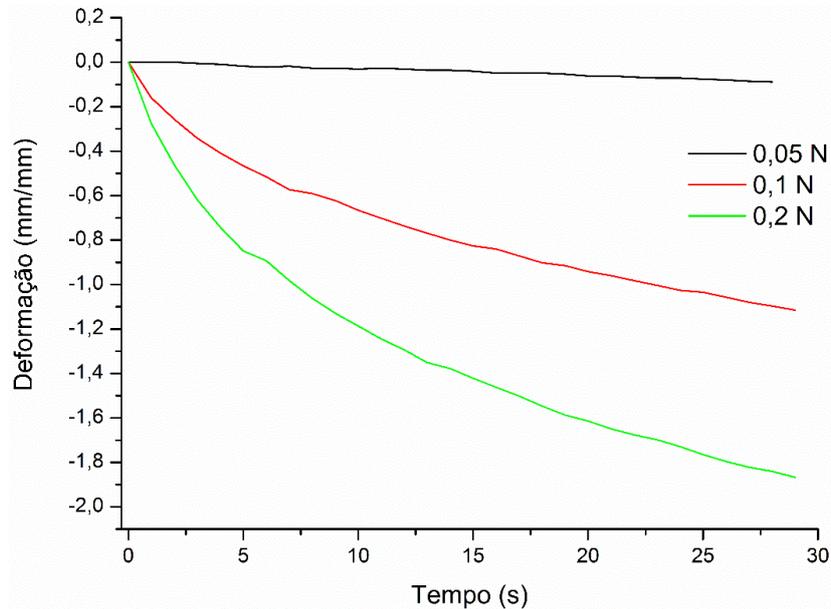


Figura 3.59. Curva de deformação por tempo das fibras de polímero funcionalizadas com cobre.

As análises para fibra obtida após a reação entre o polímero e o cobalto, mostradas na figura 3.60 possuem curvas onde o comportamento frente a aplicação de força é bem semelhante quando comparada com a fibra de polímero contendo ferro, atingindo um valor máximo de deformação de  $-1,3$  mm/mm.

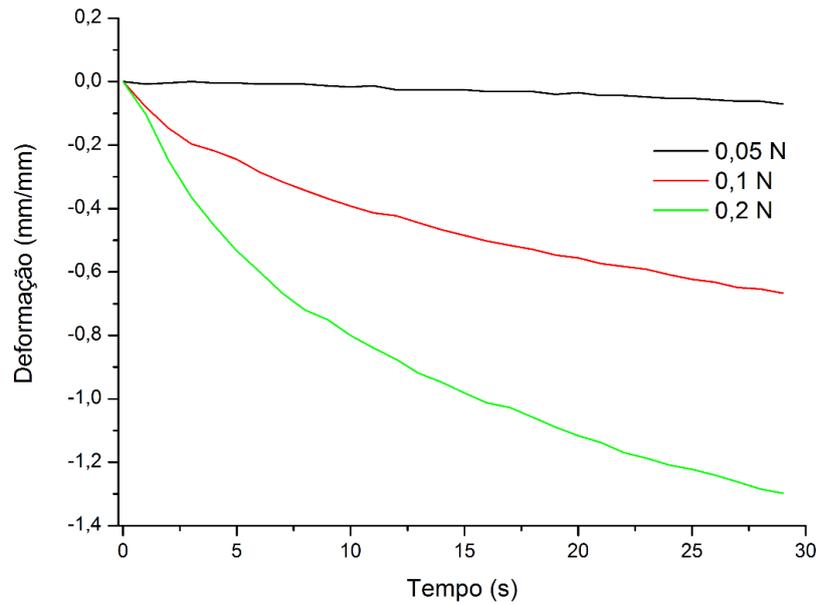


Figura 3.60. Curva de deformação por tempo das fibras de polímero funcionalizadas com cobalto.

O perfil da deformação do material contendo polímero e níquel mostrado na figura 3.61 indica que assim como para todos os outros materiais a funcionalização ocasionou com que a fibra se deformasse mais quando comparado ao material contendo polímero puro, alcançando um máximo de deformação de  $-1,17$  mm/mm.

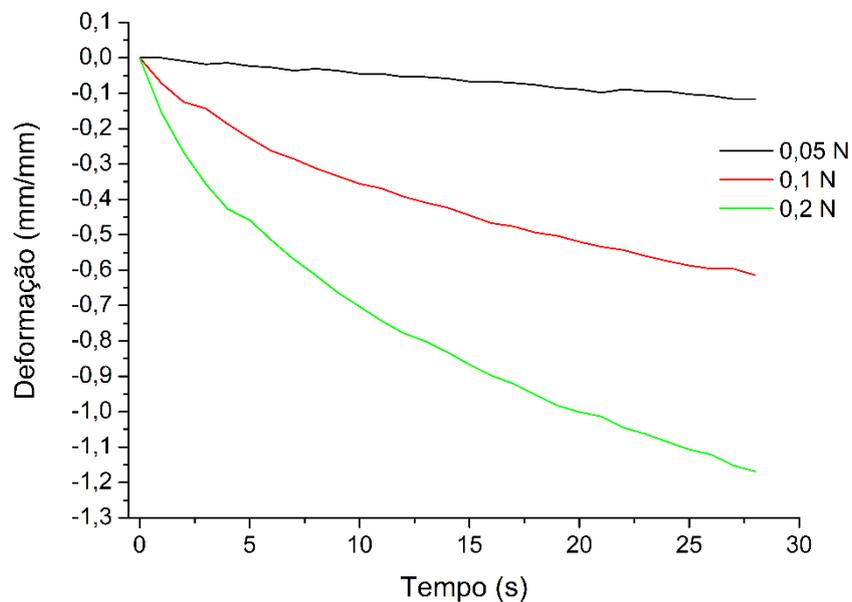


Figura 3.61. Curva de deformação por tempo das fibras de polímero funcionalizadas com níquel.

Através das análises termomecânicas foi possível perceber a tendência do material de ter uma maior deformação quando se insere os metais na matriz polimérica, onde que a magnitude da variação depende do metal utilizado. Na Figura 3.62 tem-se as curvas para os as fibras de polímero puro e contendo os diferentes metais apenas na força de 0,2 N.

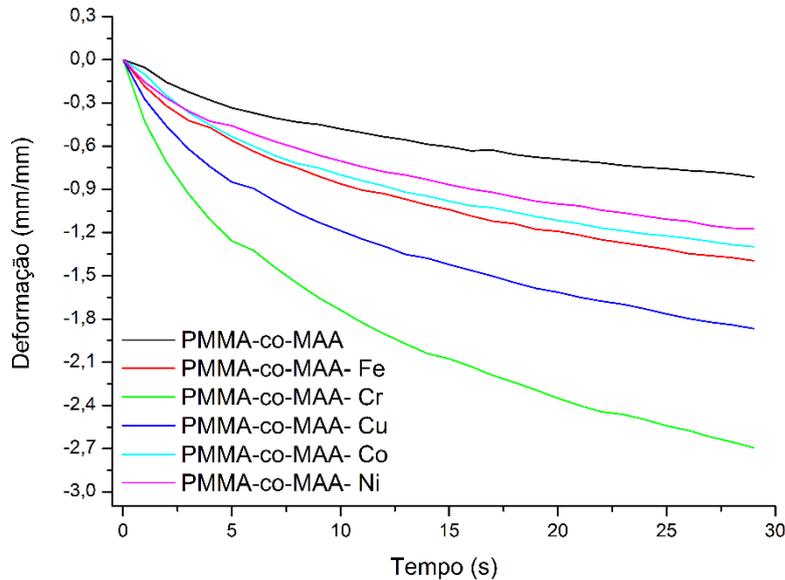


Figura 3.62. Deformação máxima para todos os materiais na força de 0,2N.

É possível observar que os maiores impactos na capacidade de deformar do material ocorreram nas fibras poliméricas contendo cromo e cobre enquanto para o ferro, cobalto e níquel os valores foram bem próximos.

Através da utilização de ensaios de penetração é possível identificar a dureza do material, que está diretamente relacionada com a resistência de um material. A resistência de um material está intimamente ligada com a quantidade de deformação sofrida em com a aplicação de uma tensão, onde quanto maior a deformação menor a resistência do material (BEER; JOHNSTON, 2010; VAN VLACK, 2003).

Como a resistência e diretamente relacionada com a dureza, pode-se afirmar que as fibras poliméricas após contendo os diferentes metais se tornaram menos resistentes e menos duras devido a maior deformação em uma mesma força, onde a dureza / resistência das fibras poliméricas seguem na seguinte ordem:

Polímero puro > Polímero - Ni<sup>2+</sup> > Polímero-Co<sup>2+</sup> > Polímero-Fe<sup>3+</sup> > Polímero-Cu<sup>2+</sup> > Polímero-Cr<sup>3+</sup>

---

Como o material possui menor dureza e conseqüentemente menor resistência, o material obtido é mais flexível, podendo ser deformado mais facilmente sem que ocorra a fratura da matriz (SHACKELFORD, 2010).

Capítulo 4.  
**Conclusões**

## 4. Conclusões

Com base nos resultados obtidos para os sistemas estudados é possível concluir que a formação dos complexos de coordenação entre o copolímero e os metais ocorre nas dadas condições para a reação.

Para as caracterizações espectroscópicas foi possível observar o desaparecimento e surgimento de bandas nas análises na região do ultravioleta quando se compara os sistemas contendo de polímero puro com o de polímero com metal. Quanto às análises na região do infravermelho é possível observar o deslocamento da banda de estiramento da ligação C=O e variações no estiramento da ligação O–H do polímero, indicando a ocorrência da coordenação. Dentre todos os sistemas, apenas para o cromo e para o níquel houve indícios de que a coordenação ocorreu pela parte ácida do polímero.

Para todas as fibras funcionalizadas foi possível observar que houve uma diminuição da estabilidade térmica, onde ocorre uma maior perda de massa nos eventos térmicos iniciais e os eventos referente a decomposição de toda a cadeia polimérica ocorrem em temperaturas iniciais menores, com exceção à fibra funcionalizada com ferro, quando comparados com o copolímero puro, sendo a diminuição da estabilidade térmica condizente com os fenômenos encontrados na literatura para esse tipo de análise. Foi possível observar uma menor resistência das fibras devido a inserção dos metais tornando o material mais flexível para todos os casos, sendo as fibras formadas pelo complexo contendo cromo a mais flexível, essa maior flexibilidade para os produtos obtidos os torna mais adequados para o manuseio uma vez que isso torna o material menos quebradiço.

Para as análises de ângulo de contato o esperado era o aumento do valor depois da funcionalização, sendo verificado esse efeito para as fibras funcionalizadas com ferro, cobre e níquel. Por meio das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que as espessuras das fibras obtidas, após a funcionalização, foram em escala nanométrica.

## Capítulo 5

### **Referências Bibliográficas**

## 5. Referências Bibliográficas

- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 2, p. 557–565, 2008.
- ANU BHUSHANI, J.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Electrospinning and electrospaying techniques: Potential food based applications. **Trends in Food Science and Technology**, v. 38, n. 1, p. 21–33, 2014.
- BAYLISS, N. S.; MCRAE, E. G. Solvent Effects in The Spectra of Acetone, Crotonaldehyde, Nitromethane and Nitrobenzene. **Journal of Physical Chemistry**, v. 58, n. 11, p. 1006–1011, 1954.
- BEER, F. P.; JOHNSTON, E. R. **Resistência dos Materiais**. 3. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2010.
- BEZEMER, G. L. et al. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer – Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. **American Chemical Society**, v. 128, n. 12, p. 3956–3964, 2006.
- BURTON, E. F.; WEIBAND, W. B. Effect of Electricity on Streams of Water Drops. 1912.
- CHEE, T.-M. et al. Roles of Calcium, Zinc, Copper and Titanium Compounds on the Degradation of Polymers. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 54, n. 5, p. 441–461, 2015.
- DASH, S. et al. Temperature programmed decomposition of cobalt ethylene diamine complexes. **Thermochimica Acta**, v. 334, n. 1–2, p. 141–148, 1999.
- DEARMOND, K.; FORSTER, L. S. Electronic transitions in chromium ( III ) complexes-I Absorption spectra of p-diketone chelates. **Spectrochimica Acta - Part A**, v. 19, n. 1961, p. 1393–1401, 1963.
- DE SOUSA, F. B. **Estudo e Caracterização Físico- Química de Sistemas Supramoleculares Nanoagregados e de Matrizes Poliméricas Associadas à Ciclodextrina**. (Tese)Univesidade Federal de Belo Horizonte, 2010.
- DESAI, S. M.; SINGH, R. Surface Modification of Polyethylene. **Long Term Properties of Polyolefins**, v. 24, n. 9, p. 231–294, 2004.
- DONG, H.; BELL, T. State-of-the-art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 111, n. 1, p. 29–40, 1999.
- DRIESSEN, W. .; GROENEVELD, W. .; VAN DER WEY, F. W. Complexes with ligands containing the carbonyl group. Part II.: Metal(II) methyl formate, ethyl acetate and diethyl malonate solvates. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, v. 89, n. 4, p. 353–367, 1970.
- DUBINSKY, S. et al. Thermal degradation of poly ( acrylic acid ) containing copper nitrate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 171–178, 2004.

- FELDMAN, D. Polymer History. **Designed Monomers Polymers**, v. 11, n. 1, p. 1–15, 2008.
- FERNÁNDEZ-ALONSO, S. et al. Surface modification of poly(ethylene-butyl acrylate) copolymers by microwave methodology and functionalization with 4-dimethylamino-N-(2-hydroxyethyl)-1,8-naphthalimide for acidity sensing. **Reactive and Functional Polymers**, v. 107, p. 78–86, 2016.
- FODOR, C. et al. Thermal Behavior, Stability, and Decomposition Mechanism of Poly(N-vinylimidazole). **Macromolecules**, v. 45, n. 22, p. 8953–8960, 27 nov. 2012.
- FRANCHINA, N. L.; MCCARTHY, T. J. Surface Modifications of Poly(ether ether ketone)]. **Macromolecules**, v. 24, p. 3045–3049, 1991.
- FREIRE, A. I.; ALVES, W. A. A purely vibrational insight on the tetragonal distortion of [Cu(DMF) 6]2+. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 135, p. 883–886, 2015.
- FUKUSHIMA, M. et al. Chromium(III) binding abilities of humic acids. **Analytica Chimica Acta**, v. 317, n. 1–3, p. 195–206, 1995.
- GAJEWSKA, J. M. et al. Synthesis, structure, and catecholase activity of bispyrazolylacetate copper(II) complexes. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 39, p. 14726–14736, 2014.
- GAUD, V. et al. Synthesis and properties of new photosensitive triazene and o-nitrobenzene methacrylates. **Reactive and Functional Polymers**, v. 72, n. 8, p. 521–532, 2012.
- GODDARD, J. M.; HOTCHKISS, J. H. Ñ. Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. **Progress in Materials Science**, v. 32, p. 698–725, 2007.
- GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 5670–5703, 2007.
- HAFNER, K. Kekulé - The architect of chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 15, n. 6, p. 321–333, 1976.
- HALDAR, T.; BAGCHI, S. Electrostatic Interactions Are Key to C=O n- $\pi^*$  Shifts: An Experimental Proof. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 7, n. 12, p. 2270–2275, 2016.
- HSIEH, W.-H. et al. Non-isothermal dehydration kinetic study of aspartame hemihydrate using DSC, TGA and DSC-FTIR microspectroscopy. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, p. 1–8, 2017.
- HU, X.; CASTRO-RODRIGUEZ, I.; MEYER, K. Dioxygen activation by a low-valent cobalt complex employing a flexible tripodal N-heterocyclic carbene ligand. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 41, p. 13464–13473, 2004.
- HUANG, C.-F.; CHANG, F.-C. Comparison of hydrogen bonding interaction between PMMA/PMAA blends and PMMA-co-PMAA copolymers. **Polymer**, v. 44, n. 10, p. 2965–2974, 2003.

- IKADA, Y. Surface modification of polymers for medical applications. **Biomaterials**, v. 15, n. 10, p. 725–736, 1994.
- IRVING, H.; WILLIAMS, R. J. P. 3192 637. **Journal of the Chemical Society**, p. 3129, 1953.
- KHENKIN, L. V. et al. Mössbauer spectroscopy study of iron complexes in a poly(methacrylic acid) hydrogel matrix. **Inorganic Materials**, v. 47, n. 11, p. 1271–1274, 2011.
- KIM, G. M. et al. The mechanical deformation process of electrospun polymer nanocomposite fibers. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, n. 9, p. 728–733, 2005.
- KIM, Y. J.; PARK, C. R. Analysis of problematic complexing behavior of ferric chloride with N,N-dimethylformamide using combined techniques of FT-IR, XPS, and TGA/DTG. **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 24, p. 6211–6216, 2002.
- KITAJIMA, N. et al. A new model for dioxygen binding in hemocyanin. Synthesis, characterization, and molecular structure of the  $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$  peroxo dinuclear copper(II) complexes,  $[\text{Cu}(\text{HB}(3,5\text{-R}_2\text{pz})_3)]_2(\text{O}_2)$  (R = isopropyl and Ph). **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 4, p. 1277–1291, 1992.
- KOKES, H.; MORCALI, M. H.; ACMA, E. Dissolution of copper and iron from malachite ore and precipitation of copper sulfate pentahydrate by chemical process. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 17, n. 1, p. 39–44, 2014.
- KURNIAWAN, A. et al. Biocompatibility and drug release behavior of curcumin conjugated gold nanoparticles from aminosilane-functionalized poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) electrospun nanofibrous mats. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 516, p. 158–169, 2017.
- LISTON, E. M.; MARTINU, L.; WERTHEIMER, M. R. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 7, n. 10, p. 1091–1127, 1993.
- LU, Z. et al. Dissociative binding of carboxylic acid ligand on nanoceria surface in aqueous solution: A joint in situ spectroscopic characterization and first-principles study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 46, p. 24329–24338, 2013.
- MAEDA, H. et al. Preparation of porous spheres containing wollastonite by an electrospay method. **Materials Letters**, v. 95, p. 107–109, 2013.
- MATLOCK-COLANGELO, L. et al. Functionalized electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers for on-chip concentration of E. coli cells. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 408, n. 5, p. 1327–1334, 2016.
- MCCANN, J. T.; MARQUEZ, M.; XIA, Y. Highly porous fibers by electrospinning into a cryogenic liquid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 5, p. 1436–1437, 2006.
- MIESSLER, G. L. et al. **Química Inorgânica**. 5. ed. Pearson Education do Brasil, 2014.
- MORASSI, O. J. **Polímeros termoplástico, termofixos e elastômeros**. Disponível em:

<[https://www.crq4.org.br/sms/files/file/apostila\\_polimeros\\_0910082013\\_site.pdf](https://www.crq4.org.br/sms/files/file/apostila_polimeros_0910082013_site.pdf)>.

MORTON W.J., M. OF D. F. Method of Dispersing Fluids. **US Patent 705, 691**, 1902.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part B**. Sixth ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, INC, 2009.

NAYAK, R. et al. Recent advances in nanofibre fabrication techniques. **Textile Research Journal**, v. 82, n. 2, p. 129–147, 2012.

NORUZI, M. Electrospun nanofibres in agriculture and the food industry: a review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, n. February, p. 4663–4678, 2016.

OLIVEIRA, M. F. et al. Electrospun nanofibers of polyCD/PMAA polymers and their potential application as drug delivery system. **Materials Science and Engineering: C**, v. 54, p. 252–261, set. 2015.

ONDA, T. et al. Super-water-repellent fractal surfaces. **Langmuir**, v. 12, n. 9, p. 2125–2127, 1996.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução á Espectroscopia**. 4. ed. Cengage do Brasil, 2010.

PERSANO, L. et al. Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: A review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 298, n. 5, p. 504–520, 2013.

PHAM, Q. P.; SHARMA, U.; MIKOS, A. G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. **Tissue engineering**, v. 12, n. 5, p. 1197–1211, 2006.

SEROBATSE, K. R. N.; KABANDA, M. M. A theoretical study on the antioxidant properties of methoxy-substituted chalcone derivatives: A case study of kanakugiol and pedicellin through their Fe (II and III) coordination ability. **Journal of Theoretical and Computational Chemistry**, v. 15, n. 6, p. 1650048–1, 2016.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2010.

SHAMPO, M. A.; KYLE, R. A.; STEENSMA, D. P. Hermann Staudinger—Founder of Polymer Chemistry. **Mayo Clinic Proceedings**, v. 88, n. 3, p. e23, 2013.

SILL, T. J.; VON RECUM, H. A. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. **Biomaterials**, v. 29, n. 13, p. 1989–2006, 2008.

SKOOG, D. A; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. **Principles of instrumental analysis**. 6 ed ed. David Harris, 2007.

SRIBALA, G.; MEENARATHI, B.; ANBARASAN, R. Synthesis, characterization, and catalytic activity of fluorescent polyimide nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 12, p. 1–11, 2017.

STAHL, A. A short history of polymer science. **Phillips Petroleum Company, Research and Development, Bartlesvill**, 1981.

STROBEL, M. et al. Low-molecular-weight materials on corona-treated polypropylene. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 3, n. 1, p. 321–335, 1989.

- SUBBIAH, T. et al. Electrospinning of nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 2, p. 557–569, 2005.
- SUN, F. et al. Effect of Composition of HPAM/Chromium(III) Acetate Gels on Delayed Gelation Time. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 37, n. 6, p. 753–759, 2016.
- TORTORA, L. et al. Functionalization of poly (  $\epsilon$ -caprolactone ) surface with lactose-modified chitosan via alkaline hydrolysis : ToF-SIMS characterization. **Biointerphases**, v. 11, n. 2, 2016.
- TUCKER, N. et al. The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 7, n. SPECIAL ISSUE, p. 63–73, 2012.
- VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**. 4. ed. Rio de Janeiro: Elsevier Ltd, 2003.
- VASANTHAKUMARI, P. et al. PMMA Surface Functionalization Using Atmospheric Pressure Plasma for Development of Plasmonically Active Polymer Optical Fiber Probes. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 36, n. 4, p. 1067–1083, 2016.
- WANG, H. et al. Electrospun poly(methyl methacrylate) nanofibers and microparticles. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 4, p. 1032–1038, 2010.
- WANG, M.; HSIEH, A J.; RUTLEDGE, G. C. Electrospinning of poly ( MMA-co-MAA ) copolymers and their layered silicate nanocomposites for improved thermal properties. **Polymer**, v. 46, p. 3407–3418, 2005.
- WILLIAMS, G. On isoprene and caoutchou. **Journal of the Chemical Society**, v. 15, p. 110–125, 1862.
- WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. 2ª edição ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016.
- YANG, H. et al. Modification of hydrophilic and hydrophobic surfaced using an ionic-complementary peptide. **PLoS ONE**, v. 2, n. 12, 2007.
- ZHANG, C.-L.; YU, S.-H. Nanoparticles meet electrospinning: recent advances and future prospects. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 13, p. 4423–48, 2014.
- ZONNEVIJLLE, F.; TOURNÉ, C. M.; TOURNÉ, G. F. Preparation and characterization of iron (III)-and rhodium (III)-containing heteropolytungstates. Identification of novel oxo-bridged iron (III) dimers. **Inorganic Chemistry**, v. 21, n. 7, p. 2751–2757, 1982.