

## MODIFICAÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS COM REVESTIMENTOS À BASE DE SÍLICA

Dmitry V. Evtuguin\*<sup>1</sup>, Inês Portugal<sup>1</sup>, José A.F. Gamelas<sup>2</sup>

<sup>1</sup> CICECO e Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

<sup>2</sup> CIEPQPF e Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Pólo II, 3030-790 Coimbra, Portugal

\* [Dmitrye@ua.pt](mailto:Dmitrye@ua.pt)

### RESUMO

A modificação de fibras celulósicas, por deposição *in situ* de sílica na superfície de fibrilas, pode ser efetuada por um procedimento sol-gel suave. Deste modo, a modificação das fibras de celulose com trialcóxidos silanos pré-hidrolisados contendo diferentes funcionalidades (grupos aminopropilo, alilo, alquilo, etc.) e substâncias ativas (por exemplo, catalisadores redox ou ácido/base) estende a gama de utilização dos híbridos celulósicos desde a sua aplicação como materiais de embalagem e isolamento até à utilização como materiais multifuncionais para diversos fins (revestimentos com propriedades barreira, filtros com atividade catalítica, etc.). Nesta comunicação sumaria-se trabalho recentemente realizado na Universidade de Aveiro visando a síntese de novos materiais à base de celulose-sílica e a utilização de formulações à base de sílica para modificação da superfície do papel “à medida”.

**Palavras Chave:** pasta branqueada; híbridos de celulose-sílica; materiais funcionalizados; revestimento de papel; aptidão para a impressão.

### INTRODUÇÃO

Os materiais híbridos orgânicos/inorgânicos (HOI) são um tipo relativamente novo de compósitos com propriedades mecânicas, óticas, elétricas e térmicas avançadas, resultantes do sinergismo entre as propriedades dos componentes orgânicos e inorgânicos de partida e dependentes do processo de síntese. Uma parte significativa dos HOI é sintetizada pelo método sol-gel — uma técnica bastante flexível e versátil que consiste na geração de partículas inorgânicas *in situ*, dispersas uniformemente à escala manométrica numa matriz polimérica hospedeira, envolvendo ligações de hidrogénio (híbridos de classe 1) ou ligações covalentes (híbridos de classe 2) na formação da rede HOI. De um modo geral, as partículas inorgânicas governam as propriedades de dureza, fragilidade e transparência dos HOI enquanto a densidade, o volume livre e a estabilidade térmica dos HOI dependem do polímero orgânico hospedeiro [1].

Normalmente as matérias-primas para o processo de sol-gel são polímeros naturais ou sintéticos, alcóxidos metálicos —  $M(OR)_n$  (onde, M designa Si, Al, Ti, etc., e R designa  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ , etc.) e uma pequena quantidade de um catalisador ácido ou básico. Além dos passos principais de hidrólise e policondensação dos precursores, o método sol-gel envolve outras etapas reacionais importantes como sejam a gelificação (acompanhada por um aumento abrupto da viscosidade), o envelhecimento, a secagem, a estabilização (química ou térmica) e a densificação (que ocorre entre 1000 e 1700 °C) [2]. Note-se que a estrutura e propriedades dos HOI obtidos pelo método de sol-gel dependem das condições de síntese, tais como a razão molar  $H_2O/TEOS$ , a presença de solventes orgânicos, o pH, a natureza e quantidade do catalisador, a temperatura, etc. [2, 3].

A celulose e seus derivados são matérias-primas promissoras para a síntese de HOI. Por outro lado, os híbridos à base de sílica são de especial interesse visto que a presença desta melhora substancialmente a estabilidade térmica da matriz polimérica, bem como o seu comportamento lipofílico e a afinidade para substratos específicos [4]. Apesar do método sol-gel já ter sido empregue para inclusão de sílica

em derivados de celulose, como por exemplo hidroxipropilcelulose e acetato de celulose, entre outros, são escassos os materiais compósitos do tipo HOI à base de fibras celulósicas não modificadas (celulose) [5]. Ainda que a maior parte da celulose se destine à produção de pasta para papel, os materiais híbridos celulose-sílica constituem uma aplicação alternativa promissora devido às propriedades térmicas, mecânicas e de sorção destes novos híbridos.

A modificação de fibras de celulose com trialcoxilanos pré-hidrolisados contendo várias funcionalidades (grupos aminopropilo, alilo, alquilo, etc.) e substâncias ativas (por exemplo, catalisadores redox ou ácido/base) expande largamente as áreas de aplicação dos novos materiais celulósicos. Nesta apresentação pretende resumir-se o trabalho realizado ultimamente na Universidade de Aveiro, relativo à utilização de formulações de sílica para modificação da superfície do papel e desenvolvimento de novos materiais à base de celulose.

## **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### ***Materiais***

Como fonte de celulose usou-se, na maioria dos ensaios, pasta kraft branqueada de *E. globulus* (Portucel, Cacia) contendo cerca de 82% de celulose, cerca de 17% de 4-*o*- metilglucuronoxilana e 0,3% de cinzas, com uma viscosidade intrínseca de 1030 cm<sup>3</sup>/g (ISO 5351-1:1981). Os precursores de sílica, Tetraetoxilano (TEOS), trimetoxioctilsilano (TMOS), aminopropil-trietoxilano (TEAP), isocianopropil-trietoxilano (TEICP), dietoxidimetilsilano (DEDMS), trietoximetilsilano (TEMS) e trietoxipropilsilano (TEPS) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich com 96-98% de pureza. Os heteropoliácidos (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) e os ácidos minerais (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) eram produtos p.a. da Sigma-Aldrich. Os heteropoliácidos foram previamente secos (a 170 °C) para eliminar a água cristalina. O etanol (p.a.) foi fornecido pela Riedel-de-Häen.

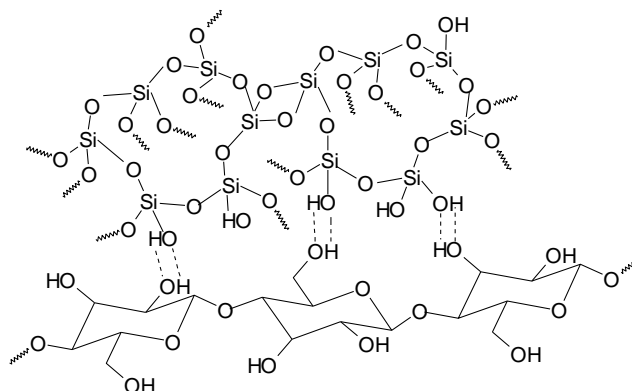
### ***Síntese e caracterização dos materiais híbridos***

O procedimento de síntese dos materiais híbridos de celulose-sílica variou de acordo com a finalidade da aplicação, estando descrita na literatura [5-12]. A caracterização detalhada dos HOI foi realizada usando um conjunto apropriado de técnicas como descrito anteriormente [5-12].

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

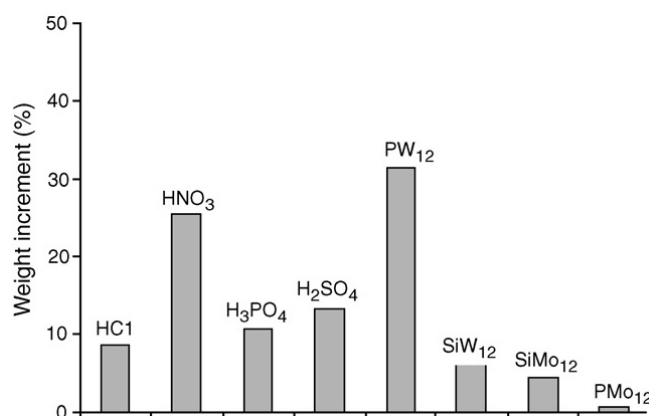
### ***Estrutura de híbridos de celulose-sílica***

Os híbridos de celulose-sílica (HCS) são geralmente sintetizados por um método sol-gel, na presença de catalisadores ácidos, usando pasta kraft branqueada como fonte de celulose e TEOS como o precursor de sílica [5]. A formulação à base de sílica é sintetizada à parte, em em solução aquosa ou solvente orgânico aquoso, e adicionada à suspensão de fibras celulósicas sob agitação controlada. Os oligómeros de sílica ligam-se aos grupos hidroxilo livres da superfície das fibras celulósicas através de ligações de hidrogénio fortes (Fig. 1) ocorrendo um subsequente crescimento da rede de sílica [5,6]. Deste modo, os materiais HCS são considerados híbridos de classe 2.



**Figura 1. Representação esquemática das interações celulose-sílica nos híbridos à base de pasta kraft branqueada. Os fragmentos das cadeias de celulose na superfície da pasta estabelecem ligações por ponte de hidrogênio com as estruturas cíclicas de sílica (SiO)<sub>6</sub> [5].**

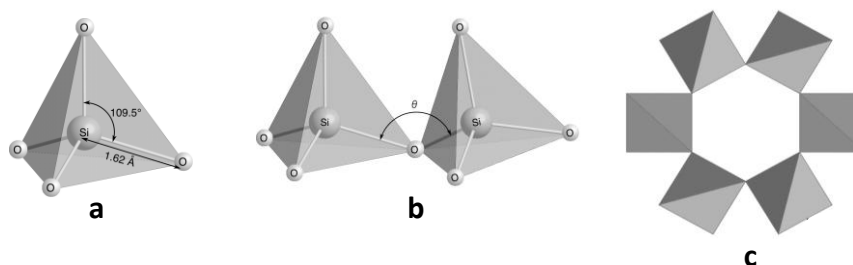
A concentração, a estrutura e a forma dos domínios de sílica nos HCS dependem fortemente das condições de síntese [6]. Por exemplo, a produção de HCS a partir de pasta celulósica branqueada é mais eficaz do que a partir de pastas celulósicas contendo lignina residual adsorvida (e.g., pasta crua) ou outras substâncias minerais e/ou orgânicas (e.g., fibras de lamas primárias) porque a presença de grupos hidroxila livres na superfície das fibras é condição essencial para a formação da rede de sílica [5, 6]. Por outro lado, para a síntese de HCS os catalisadores ácidos são mais eficazes do que os catalisadores básicos pois promovem a hidrólise e a policondensação dos precursores. Entre os catalisadores ácidos testados, heteropoliácidos e ácidos minerais convencionais, verificou-se que os mais eficientes para a síntese sol-gel de HCS são o ácido tungstofosfórico (PW<sub>12</sub>) e o ácido nítrico (Fig. 2). Na prática, é preferível utilizar o ácido nítrico para a síntese em meio aquoso e o PW<sub>12</sub> para a síntese na presença de solventes orgânicos (particularmente, etanol em solução aquosa).



**Figura 2. Incremento de massa (%) da pasta branqueada de eucalipto após reação com TEOS usando ácidos minerais (ca. 0.3 mol/l) e heteropoliácidos (ca. 3.0 · 10<sup>-4</sup> mol/l) como catalisadores. Outras condições reacionais: 24h a 20 °C, proporção molar H<sub>2</sub>O/TEOS/EtOH de 3.2/1.0/8.7 [6].**

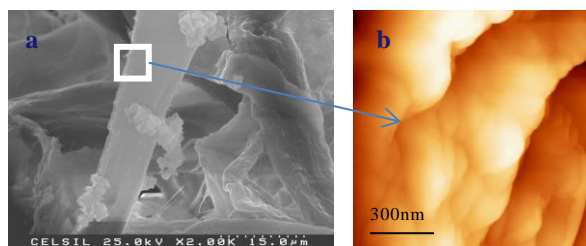
O meio reacional (solução aquosa com ou sem a presença de solvente orgânico), a proporção molar entre TEOS e os catalisadores e/ou solventes orgânicos, bem como a duração da reação afetam o grau de incorporação de sílica nas fibras celulósicas mas também a estrutura da rede de sílica nos HCS (cf. discussão pormenorizada na literatura [5, 6]). Durante a preparação da formulação a policondensação dos precursores conduz à formação de pré-polímeros siloxanos, de estrutura linear e cíclica (Fig. 3),

agregados de polímero ou partículas primárias (*sols*) que se ligam à superfície das fibras celulósicas. Geralmente, a síntese de HCS é interrompida abaixo do ponto de gelificação (i.e. antes da formação de uma rede de sílica infinita – um gel, resultante do crescimento de *sols* por processos de colisão). Assim, a densificação da rede de sílica ocorre posteriormente durante o processo de envelhecimento (i.e. polimerização, endurecimento e transformação de fase da mistura sol/gel), que pode demorar meses à temperatura ambiente, resultando num aumento significativo da concentração de estruturas terciárias ( $\text{Si}(\text{O})_3\text{OH}$  ou  $\text{Q}^3$ ) e quaternárias ( $\text{Si}(\text{O})_4$  ou  $\text{Q}^4$ ) que constituem a rede de sílica formada *in situ*. As reações de condensação e contração do gel de sílica terminam após remoção total dos solventes, durante um processo de secagem a temperatura elevada (50-150 °C), produzindo-se um material estruturalmente compacto de sílica microporosa (xerogel). O grau de reticulação da rede de sílica ( $\eta$ ) dos HCS, definida como a razão das funções Si efetivamente ( $f_{\text{ef}}$ ) e potencialmente ( $f_{\text{pot}}$ ) substituídas por unidades OSi, varia entre 0.8-0.9 [5, 6].



**Figura 3. Representação poliédrica da sílica: uma unidade tetraédrica  $\text{SiO}_4$  (a), duas unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$  ligadas pelos seus cantos (b) e estrutura cíclica de seis membros ( $\theta \approx 120^\circ$ ) [5].**

Dependendo das condições de síntese, a sílica deposita-se na superfície das fibras celulósicas sob a forma de mesopartículas isoladas ou agregados (0.1-2  $\mu\text{m}$  de diâmetro) ou ainda como um filme descontínuo de sílica com formas arredondadas de 0.05–0.3  $\mu\text{m}$  (Fig. 4) [6]. Durante a síntese forma-se uma interface celulose-sílica impermeável (resultante das fortes ligações de hidrogénio entre a sílica e os grupos hidroxilo da celulose) que confere propriedades de adsorção peculiares aos materiais HCS. Em particular, a presença de sílica reduz as forças de interação entre as moléculas de água na monocamada e a superfície dos HCS, como revelado por medição do calor isostérico de adsorção [7]. Deste modo, os materiais HCS são menos hidrófilicos do que as fibras celulósicas de partida. Simultaneamente, a sílica aumenta a componente polar da energia de superfície dos HCS contribuindo para a molhabilidade da superfície (ângulo de contacto com água) quando comparada com a pasta celulósica. As propriedades de superfície dos HCS podem ser radicalmente alteradas incorporando trialcoxilanos pré-hidrolisados contendo diferentes funcionalidades (grupos aminopropilo, alilo, alquilo, etc.) na formulação à base de TEOS. Por exemplo, algumas destas funcionalidades têm capacidade para fixar substâncias ativas (e.g. catalisadores redox ou ácido/base) alargando assim o campo de aplicação destes novos materiais celulósicos como se referirá a seguir.



**Figura 4. Imagem de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) de HCS sendo visíveis agregados de sílica e fibras de celulose revestidas por um filme (a). A presença de sílica na superfície de celulose foi confirmada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e microscopia de força atômica (AFM) em modo de operação intermitente (*tapping mode*) (b).**

### ***Biocompósitos à base de híbridos de celulose-sílica***

Uma série de materiais compósitos, à base de HCS de pasta kraft branqueada de eucalipto (PB), foi preparada por moldagem, seguida de prensagem à temperatura ambiente ou a temperatura elevada (140 °C, 8 min) e tratamento pós-térmico [8]. As formulações de sílica foram preparadas em condições otimizadas, conforme descrito anteriormente, usando TEOS (material designado PB/SiO<sub>2</sub>) ou TEOS misturado com 5% v/v de trietoxioctilsilano (material designado PB/SiO<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>) com o objetivo de melhorar a hidrofobicidade dos híbridos [8]. A massa volúmica dos materiais resultantes situou-se entre 0.20 e 0.60 g/cm<sup>3</sup> (i.e. densidade entre 0.20 e 0.60). A condutividade térmica ( $\lambda$ ), propriedades mecânicas (tensão de flexão,  $\sigma$ ) e estabilidade dimensional (variação de massa,  $\Delta W$  %, e volume,  $\Delta V$  %, após imersão em água) foram avaliadas usando placas de 5 mm de espessura.

Os resultados (vd. Tabela 1) permitem concluir que a incorporação de sílica afeta significativamente a hidrofiliidade (expressa em percentagem de retenção de água, WRV) e a estabilidade dimensional da pasta kraft branqueada. O efeito é especialmente notório para o híbrido PB/SiO<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>, um material muito hidrofóbico. Verifica-se ainda um aumento da tensão de flexão dos HCS, em comparação com PB, obtendo-se valores similares aos de aglomerado de fibras de madeira de média densidade (MDF).

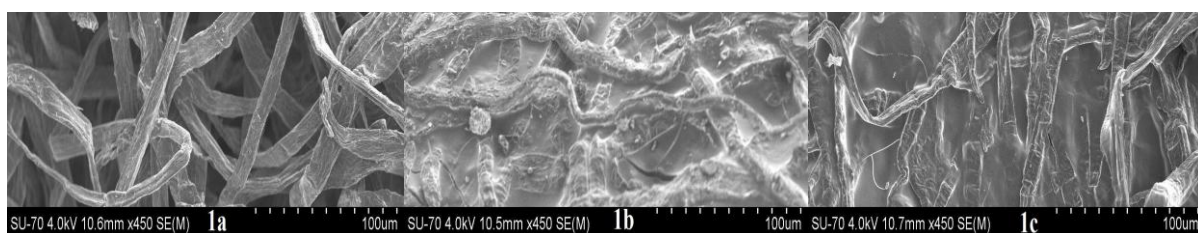
**Tabela 1. Algumas propriedades de pasta kraft branqueada (PB) e HCS com densidade 0.45 [8].**

Material	SiO <sub>2</sub>	WRV	$\sigma$	$\lambda$	Estabilidade dimensional	
	%	(%)	(MPa)	(W/m.K)	$\Delta W$ (%)	$\Delta V$ (%)
PB	0	118	2.0	0.08	235	59
PB/SiO <sub>2</sub>	55	12	3.4	0.14	117	20
PB/SiO <sub>2</sub> /C <sub>8</sub>	54	< 5	5.4	0.13	67	5

A condutividade térmica dos materiais híbridos (medida no intervalo 40-180 °C) é ligeiramente superior à da PB, mas os valores são comparáveis aos de polímeros comerciais para isolamento. Também é importante assinalar que a temperatura de decomposição térmica dos HCS é cerca de 50 °C superior à da pasta celulósica de partida e que não ocorreu ignição dos HCS durante o teste de chama. Além disso, a velocidade de liberação de calor dos HCS (durante a ignição perto de 800 °C) é cerca de três vezes inferior à da PB e cerca de mil vezes inferior à de polímeros comerciais para isolamento [8]. Portanto os HCS são materiais promissores para embalagem ou isolamento térmico, devido às suas propriedades térmicas e de resistência ao fogo e à humidade, aliadas a uma razoável resistência mecânica.

### ***Materiais híbridos de celulose-sílica para permuta iônica***

A modificação de fibras celulósicas com formulações de sílica contendo constituintes específicos (aceitadores/dadores de elétrons) proporciona materiais adequados para permuta iônica, por exemplo para a remoção de arseniatos de soluções aquosas [9]. Sintetizaram-se três tipos de HCS em meio aquoso, usando ácido nítrico como catalisador e TEOS como o principal precursor de sílica, mas incorporando funcionalidades distintas na rede de sílica nomeadamente, grupos aminopropilo (HCS-PA), óxido de alumínio (HCS-Al) ou carbonato de cálcio (HCS-Ca). Para a síntese de HCS-PA usou-se TEOS e TEAP (5% v/v) na formulação de sílica e para a síntese dos materiais HCS-Al e HCS-Ca adicionou-se ao TEOS uma porção adequada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CaCO}_3$ , respetivamente. Estes derivados de HCS foram caracterizados por diversas técnicas confirmando-se serem materiais estruturalmente distintos (Fig. 5).

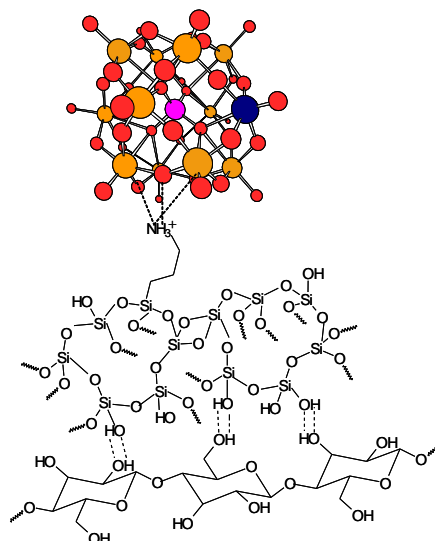


**Figura 5. Imagens SEM dos materiais HCS-PA (1a), HCS-Al (1b), HCS-Ca (1c) [9].**

Os híbridos foram testados como materiais de permuta iônica para a remoção de arsénio de soluções aquosas, nomeadamente arseniato  $\text{As(V)}$  e arsenito  $\text{As(III)}$ , no intervalo de concentração de 26-172  $\mu\text{g As/L}$ , a pH 3.5 e 25 °C. Apesar de todos os híbridos exibirem capacidade de remoção do  $\text{As(V)}$ , o HCS-PA revelou capacidade de remoção específica de arseniatos em soluções aquosas a força iônica constante. Assim, pode concluir-se que os materiais HCS contendo grupos aminopropilo são adequados para a remoção seletiva de arseniatos, podendo ser utilizados para a purificação de água [9].

### ***Materiais funcionais à base de híbridos de celulose-sílica***

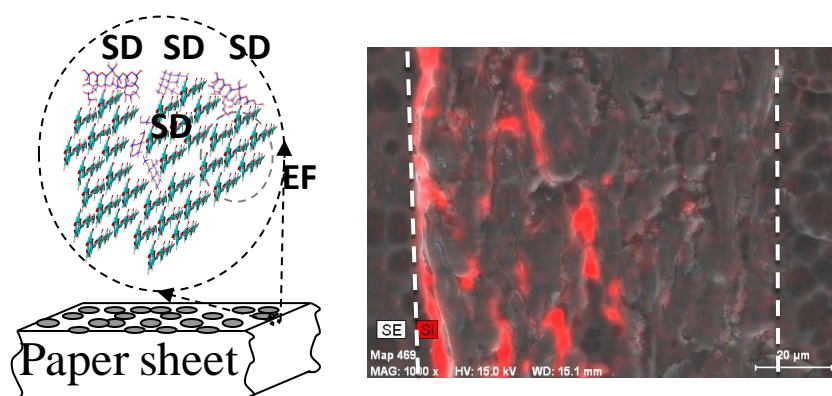
A sílica funcionalizada com grupos amino pode ser utilizada como suporte de catalisadores redox [10]. Efetivamente, os grupos amino protonados da sílica modificada ligam-se aos centros ativos de carga negativa dos polioxometalatos (POM), por ligações eletrostáticas fortes, mantendo inalteradas as suas propriedades catalíticas de oxidação/redução [10]. Este conceito foi concretizado usando POM ( $[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-}$  e  $[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ ) suportados em HCS contendo grupos aminopropilo (Figura 6) [11]. Com efeito, os HCS com 2% de  $[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-}$  exibiram atividade catalítica à temperatura ambiente para oxidação de compostos orgânicos voláteis (COV) presentes em ar urbano exterior (*outdoor*) e interior (*indoor*), antecipando-se assim futuras aplicações ambientais para estes materiais (e.g., em revestimentos com propriedades barreira, filtros com actividade catalítica, etc.) [11]. Saliente-se que o ciclo redox dos POM inclui um passo de oxidação dos COV por  $\text{V}^{4+}$  (por transferência de elétrons e mecanismos radicalares) seguido da re-oxidação do  $\text{V}^{5+}$  a  $\text{V}^{4+}$  pelo oxigénio e/ou ozono atmosférico pelo que a regeneração dos catalisadores é simples. Além disso, a atividade dos catalisadores pode ser percebida pela sua cor (devido à cor distinta do vanádio no estado de oxidação IV (verde) e V (amarelo)).



**Figura 6.** Representação esquemática das interações químicas envolvidas na fixação de POM aos híbridos celulose-sílica [11].

### *Revestimento de papéis com formulações de híbridos de celulose-sílica*

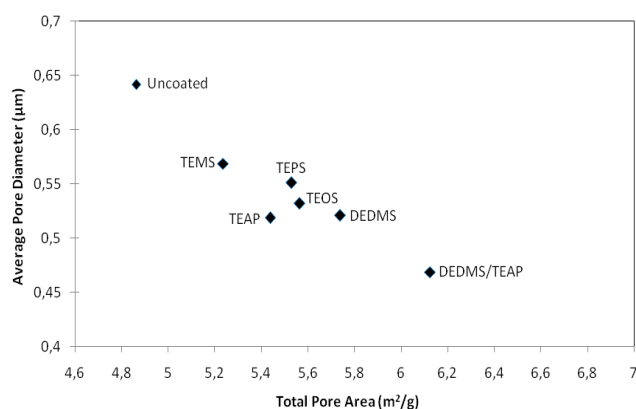
Numa outra concretização podem aplicar-se formulações à base de sílica para revestimento de papéis, tendo em vista a melhoria da qualidade de impressão [12]. Após deposição da formulação de sílica sobre a superfície de papel segue-se uma etapa de cura (envelhecimento) ocorrendo a formação do composto celulose-sílica *in situ* (Fig. 7). Além da formação de uma camada exterior de sílica também se verifica a penetração de sílica em profundidade na folha de papel (Fig. 7), devido à viscosidade relativamente baixa das formulações.



**Figura 7.** Representação esquemática (à esquerda) da formulação de sílica dispersa na superfície do papel e da ligação entre as regiões de sílica (SD) e as fibrilas (EF) das fibras celulósicas. A imagem SEM-EDS (à direita) de um corte transversal da folha de papel (as linhas tracejadas representam as margens da folha) mostra a distribuição da sílica (cor vermelha).

As formulações de sílica contendo diferentes funcionalidades (grupos alquilo, amina, isocianato, etc. incorporados pela adição de 5% (v/v) dos precursores apropriados ao TEOS) foram depositadas na superfície do papel, pela técnica do rolo (*roll-to-roll*), com uma carga de 2-3 g/m<sup>2</sup>. Este revestimento

teve um impacto significativo na microporosidade (Figura 8) e nas propriedades da superfície do papel (ângulo de contacto, energia de superfície e respetivas componentes polar e dispersiva) (Tabela 2). Assim, pode afirmar-se que as propriedades de superfície dos papéis para impressão podem ser ajustadas de um modo controlado para otimizar a interação do papel com os componentes da tinta e desta forma melhorar a qualidade de impressão (tanto a nível da reprodução de cor como da definição de impressão). A título de exemplo apresentam-se, na Figura 9, os resultados dos testes de impressão com jato de tinta, em papel produzido com pasta kraft branqueada de eucalipto com e sem formulação de DEDMS(3%)/TEAP(3%)/TEOS (94%). Conclui-se que a aplicação de formulações à base de sílica na superfície de papel para impressão é uma técnica promissora para a engenharia do papel de impressão à medida das necessidades específicas do produto final [12].



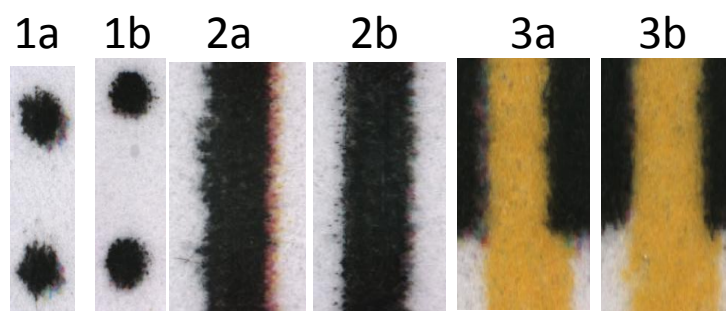
**Figura 8. Relação entre a área total porosa e o diâmetro médio dos poros do papel não-revestido (*uncoated*) e do mesmo papel revestido com diferentes formulações de sílica (ca. 2 g/m<sup>2</sup>), nomeadamente: TEOS (100% TEOS); TEMS, TEAP, TEPS, DEDMS (95% TEOS e 5% do precursor indicado); DEDMS/TEAP (94% TEOS, 3% DEDMS e 3% TEAP).**

**Tabela 2. Valores da energia de superfície de papéis revestidos com diferentes formulações de sílica.**

Papel revestido com formulação de sílica (*)	Ângulo de contacto com água (°)	Componente Dispersiva $\gamma_s^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	Componente Polar $\gamma_s^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )	Energia livre de superfície (mJ/m <sup>2</sup> )
Sem formulação ( <i>uncoated</i> )	100.9	35.9	0.1	36.0
TEOS	66.4	35.8	10.6	46.4
TEAP/TEOS	75.6	39.7	5.5	45.2
TEMS/TEOS	79.5	41.8	3.8	45.6
DEDMS/TEOS	112.7	20.3	0.03	20.33
DEDMS/TEAP/TEOS	115.0	19.2	0.01	19.21
TEPS/TEOS	93.2	34.5	1.0	35.5

(\*) – ver legenda das formulações na Figura 8.





**Figura 9. Teste de impressão a jato de tinta em papel não-revestido (série a) e em papel revestido com formulação DEDMS/TEAP (2 g/m<sup>2</sup>) (série b): definição do contorno de impressão do ponto (série 1) e da linha (série 2) ; grau de espalhamento da cor (*inter color bleed*) (série 3) .**

## CONCLUSÕES

Desenvolveram-se novos materiais híbridos de celulose-sílica (HCS) à base de pasta kraft branqueada de eucalipto usando diferentes formulações de sílica. A formação *in situ* de uma rede de sílica (2-50% m/m) em fibras celulósicas amplia a gama de utilização dos derivados de celulose. Efetivamente, demonstrou-se que: os HCS são materiais promissores para aplicação como materiais de embalagem e/ou isolamento; os HCS contendo grupos aminopropilo têm capacidade de remoção seletiva de arseniatos podendo ser utilizados para a purificação de água; os HCS contendo catalisadores redox (por exemplo, polioxometalatos) ligados quimicamente de modo reversível têm diversas aplicações como por exemplo para revestimentos com propriedades barreira, filtros com atividade catalítica, etc.; as formulações de sílica com diferentes grupos funcionais (alquilo, amina, isocianato, etc) quando depositadas na superfície de papel (2-3 g/m<sup>2</sup>) têm um impacto significativo na porosidade e propriedades da superfície do papel (ângulo de contacto, energia de superfície e respetivas componentes polar e dispersiva, etc.) constituindo uma ferramenta para a engenharia de superfície do papel de impressão.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação para a Ciência e Tecnologia ao Laboratório Associado CICECO (PEst-C/CTM/LA0011/2011), do QREN ao projeto "PADIS - papéis com propriedades para alta qualidade de impressão" (candidatura 5348 em co-promoção com a SOPORCEL/PORTUCEL) e do programa PRODEP da UE ao projeto PRAI-CENTRO "Novos materiais à base de fibras de celulose". Os autores agradecem ao RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e Papel, a disponibilização das instalações e equipamentos bem como o apoio técnico durante a realização de parte deste trabalho. Os autores agradecem a dedicação e o trabalho desenvolvido pelos estudantes de Engenharia Química da Universidade de Aveiro

## REFERÊNCIAS

1. W.F. Smith, Principles of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill, New York, (1996).
2. L.L. Hench, R. Orefice, *in*: Kirk-Othmer (Ed.), Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 22, John Wiley & Sons, Boston, p. 487-520 (1997).
3. C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1990.
4. M.T. Pope, A. Müller, Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**: 34-64 (1991).
5. S. Sequeira, D.V. Evtuguin, and I. Portugal, Chapter 8. Cellulose-Silica Hybrid Materials Obtained by Heteropolyacid Catalyzed Sol-Gel Synthesis. *In*: ACS book Symp. Ser. No. 954 "Materials, Chemicals and Energy from Forest Biomass", D. Argyropoulos, Ed., Oxford University Press, Washington, USA, pp. 121-136 (2007).
6. S. Sequeira, D.V. Evtuguin, I. Portugal, and A.P. Esculcas, Synthesis and characterisation of cellulose/silica hybrids obtained by heteropolyacid catalysed sol–gel process. *Mat. Sci. Eng. C-Bio S*, **27**: 172-179 (2007).
7. I. Portugal, V.M. Dias, R.F. Duarte and D.V. Evtuguin, Hydration of cellulose/silica hybrids assessed by sorption isotherms. *J. Phys. Chem. B*, **114**: 4047–4055 (2010).
8. S. Sequeira, D. V. Evtuguin and I. Portugal, Preparation and properties of cellulose/silica hybrid composites. *Polym. Composites*, **30**: 1275–1282 (2009).
9. C. Martins, R.F. Duarte, M.C.F. Magalhães and D.V. Evtuguin, Arsenic Removal Via Cellulose-Based Organic/Inorganic Hybrid Materials from Drinking Water. *Materials Science Forum*, **730-732**: 563-568 (2013).
10. J.A.F. Gamelas, D.V. Evtuguin, A.P. Esculcas, Transition metal substituted polyoxometalates supported on functionalised silica. *Trans. Metal Chem.* **32**: 1061-167 (2007).
11. J.A.F. Gamelas, M.G.I. Evtugina, I. Portugal, and D.V. Evtuguin, New polyoxometalate-functionalized cellulose/silica hybrids for environmental applications. *RSC Adv.* **2 (3)**: 831 – 839 (2012).
12. R.F. Duarte, V.M. Dias, I. Portugal and D.V. Evtuguin, *In situ* formation of silica-based nanocoatings for tailoring modification of paper surfaces. *Appl. Mater. & Interf.* (2013). Submitted article.