

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

Priscila Monteiro Kosaka

Aplicações e Caracterização

de Ésteres de Celulose

São Paulo

Data do Depósito na SPG

07/12/2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

PRISCILA MONTEIRO KOSAKA

*Aplicações e Caracterização de
Ésteres de Celulose*

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do Título
de Doutor em Química (Físico-Química)*

*Orientadora: Profa. Dra. Denise Freitas Siqueira Petri
Co-orientador: Prof. Dr. Yoshio Kawano*

São Paulo
2007

Priscila Monteiro Kosaka

Aplicações e Caracterização de Ésteres de Celulose

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química – Área: Físico-
Química*

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof.Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof.Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof.Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof.Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*Dedico aos meus pais, Adelmo e Monsi,
e à minha irmã Ithana
pelos esforços e pelo apoio e incentivo para
que eu conquiste meus objetivos.*

Agradecimentos

- ★ À Prof. Dra. Denise F. S. Petri e ao Prof. Dr. Yoshio Kawano pela oportunidade, orientação e incentivo.
- ★ Aos meus avós, Joselita e Leopoldo, que entenderam minha ausência e sempre torceram por mim.
- ★ Aos meus amigos do laboratório (Aliny, Arlete, Edla, Ednardo, Íris, Jorge, Karina, Lizandra, Rafael, Romeu, Rubens e Sabrina) pela companhia diária, pelos cafés e pelas risadas.
- ★ Aos meus amigos de Brasília, Juliana, Flávia, Luciana, Patrícia, Alessandra, Luciano, Eduardo e Zanutto pelo apoio e pela alegria que me recebiam toda vez que os encontrava.
- ★ Aos amigos que fiz em São Paulo, Nara, Lili, Patrícia, Buba, César e Marcelo pelos cafés e pela divertida companhia nos feriados e finais de semana.
- ★ À Eastman Chemical Company, Brasil, pelas amostras dos ésteres de celulose.
- ★ Ao Prof. Dr. Omar A. El Seoud pelo para-nitrofenol dodecanoato e pela discussão dos resultados.
- ★ À Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini, IF-USP, pelas medidas e ajuda nas análises de difração de Raios-X.
- ★ À Profa. Dra. Maria Cecília Salvadori, IF-USP, pelo início do meu aprendizado em AFM.
- ★ À Prof. Dra. Nicole Raymonde Demarquette, EPMT-USP, e aos seus técnicos (Juliana, Sendy, Rafael e Roger) pelas contribuições dadas à realização desta Tese.
- ★ À Prof. Dra. Maria José, UnB, por ter me iniciado na pesquisa e pela confiança no meu trabalho.
- ★ Ao Eng. Sérgio D. Almeida pelas amostras de polietileno.

- ★ Ao Laboratório de Filmes Finos do IF-USP pelas imagens de MEV (FAPESP proc. #2000/08231-1).
- ★ À Selma e ao Nelson, IPT, por emprestarem o cunho para cortar os corpos de prova para os ensaios de tração.
- ★ Ao Dr. Arnaldo Antonio Couto e ao Mariano, IPEN, por permitirem a realização dos ensaios mecânicos.
- ★ Ao CNPQ e à FAPESP pelo apoio financeiro.
- ★ Ao Instituto de Química da USP pelas instalações.

Resumo

Kosaka, P.M., **Aplicações e Caracterização de Ésteres de Celulose**, 2007, 118p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esta tese está dividida em duas partes. Na Parte I, blendas de polietileno maleado (M-PE) e butirato acetato de celulose (CAB) (5-50% em massa) e compósitos de polietileno (PE) ou M-PE e 20% em massa de celulose, acetato de celulose (CA), propionato acetato de celulose (CAP) ou CAB foram preparados em um misturador. As estruturas e propriedades das misturas foram estudadas através de ensaios mecânicos, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura, extração com solvente seletivo seguida de espectroscopia FTIR e difração de raios-X (XRD). As blendas M-PE/CAB e os compósitos PE/polissacarídeo e M-PE/polissacarídeo não apresentaram mudanças significativas nos valores da temperatura de fusão (T_m) quando comparados aos valores de T_m do PE e do M-PE. Dados de XRD mostraram que a adição das cargas não causou mudança na estrutura cristalina do PE ou M-PE, mas aumentou a região amorfa dos materiais, indicado que a miscibilidade ocorre na parte amorfa do PE. Compósitos preparados com M-PE apresentaram tensão no escoamento e alongação superiores do que os preparados com PE, evidenciando o efeito compatibilizante do anidrido maléico.

Na parte II, o efeito de dois bons solventes, acetona e acetato de etila, nas características e propriedades superficiais dos filmes finos ($50\text{nm} < \text{espessura} < 200\text{nm}$) e ultrafinos ($\text{espessura} < 6\text{nm}$) de CA, CAP ou CAB preparados por revestimento rotacional ou adsorção, respectivamente, foram caracterizados por elipsometria, microscopia de força atômica (AFM) e medidas de ângulo de contato. Os resultados foram discutidos baseados na

taxa de evaporação do solvente e na energia de interação substrato-solvente. Os efeitos do recozimento e do tipo de éster de celulose na espessura, morfologia e molhabilidade da superfície foram investigados. Após o recozimento, os filmes ultrafinos de ésteres de celulose tornam-se hidrofóbicos, indicando uma reorientação molecular na interface sólido-ar. Os filmes ultrafinos preparados a partir de soluções de acetona são estáveis, enquanto que os preparados a partir de soluções de acetato de etila apresentaram dewetting. A estabilidade dos filmes foi monitorada por AFM e explicada pelos valores da constante de Hamaker, determinados pela primeira vez para estes materiais.

A imobilização de lipase sobre os filmes ultrafinos estáveis de CA, CAP e CAB com e sem recozimento foi quantificada para avaliar a possibilidade de aplicação destes filmes como substratos para biomoléculas. A adsorção de lipase sobre os filmes de CA e CAP com recozimento foi mais pronunciada do que nos mesmos filmes sem recozimento. A atividade enzimática da lipase foi avaliada com medidas espectrofotométricas do produto formado a partir da hidrólise do *para*-nitrofenol dodecanoato. A lipase imobilizada sobre os filmes mais hidrofóbicos apresentou uma atividade maior do que a lipase livre e manteve a atividade alta após três usos. As amostras foram estocadas por até 30 dias. A lipase imobilizada sobre os filmes mais hidrofóbicos manteve 70% da sua atividade, e a lipase imobilizada sobre os filmes mais hidrofílicos manteve apenas 30% da atividade. Estes resultados indicaram que preservação da estrutura conformacional da enzima foi favorecida pela hidrofobicidade do substrato polimérico e interações entre os resíduos polares da lipase e as partes de glucopiranosil dos ésteres de celulose.

Palavras-chave: éster de celulose, polietileno, lipase, energia superficial, relação estrutura-propriedade.

Abstract

Kosaka, P.M., **Applications and Characterization of Cellulose Esters**, 2007, 118p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This thesis is divided into two parts. In the first part, blends of maleated polyethylene (M-PE) and cellulose acetate butyrate (CAB) (5-50wt%) and composites of polyethylene (PE) or M-PE and 20wt% of cellulose, cellulose acetate (CA) or cellulose acetate propionate (CAP) were prepared in a laboratory mixer. The mixtures structures and properties have been studied by means of tensile testing, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy, X-ray diffraction (XRD) and extraction with a selective solvent followed by Raman spectroscopy. No significant change on the melting temperature (T_m) values obtained for M-PE/CAB blends or PE/polysaccharides or M-PE/polysaccharides composites could be observed, when compared with the T_m values obtained for PE and M-PE. X-ray diffraction showed that the addition of the polysaccharides had no influence on the lattice constants of PE or M-PE, but it increased the PE amorphous region, indicating that the miscibility happens on the amorphous region of the PE. Composites prepared with M-PE presented yield stress and elongation values higher than those prepared with PE, showing the compatibilizer effect of maleic anhydride.

In the second part, the effect of two good solvents, acetone and ethyl acetate, on the characteristics and surface properties of thin (30nm<thickness<200nm) and ultrathin (thickness<6nm) cellulose ester films obtained by spin coating or adsorption, respectively, has been investigated by means of ellipsometry, atomic force microscopy (AFM) and contact angle measurements. The results were discussed in the light of solvent evaporation rate and

interaction energy between substrate and solvent. The effects of annealing and type of cellulose ester on film thickness, film morphology and surface wettability were also studied. Upon annealing, ultrathin films of cellulose ester became hydrophobic, evidencing molecular re-orientation at the solid-air interface. Ultrathin films prepared from acetone solutions are stable, but the ones prepared from ethyl acetate solutions presented dewetting. Film stability was followed by AFM and explained with basis on the Hamaker constant values, calculated for the first time for CA, CAP and CAB.

The adsorption of lipase onto stable ultrathin films of cellulose esters, with and without annealing, was quantified in order to evaluate the possibility of applying such films as support for biomolecules. Lipase adsorption onto annealed CA and CAP films was more pronounced than that onto CA and CAP untreated films. Enzymatic activity was evaluated by the spectrophotometric measurement of the product formed from the hydrolysis of *para*-nitrophenyl dodecanoate. Lipase immobilized onto more hydrophobic films presented higher activity than free lipase and could be reused three times retaining activity at a high level. The effect of storing time on the activity of immobilized lipase was studied. Lipase immobilized onto more hydrophobic films retained 70% of activity after one month, reaching the same level of activity of free lipase, and lipase immobilized onto more hydrophilic films retained just 30% of activity after 30 days. These results indicated that enzyme preservation was favored by polymeric substrate hydrophobicity and by the interactions between the polar residues of lipase and the glucopyranosyl moieties of cellulose ester.

Keywords: cellulose ester, polyethylene, lipase, surface energy, structure-property relationship.

Lista de Ilustrações

Parte I - Obtenção e Caracterização de Compósitos e Blendas de PE e Celulose ou Ésteres de Celulose

Figura 1 – Estruturas químicas do (a) Polietileno linear de baixa densidade com comonômero buteno (PE), (b) anidrido maléico (AM), (c) peróxido de benzoíla (BPO) e (d) celulose (CEL) quando R = OH, acetato de celulose (CA) quando R = COCH₃, propionato acetato de celulose (CAP) quando R = COC₂H₅ e butirato acetato de celulose (CAB) quando R = COC₃H₇.

Figura 2 - Variação do $I_{1715}^{IR}/I_{1460}^{IR}$ com a porcentagem de AM usado para estimar o grau de funcionalização. A linha vermelha é o ajuste da variação da razão $I_{1715}^{IR}/I_{1460}^{IR}$ (y) com a porcentagem de AM (x), $y = 0,065 + 0,1772x - 0,009x^2$ e R = 0,966.

Figura 3 - Curvas típicas de torque e temperatura em função do tempo obtida para o CAB-10%. A curva do torque pode ser dividida em quatro regiões: (1) pico devido ao carregamento dos grânulos de PE na câmara de mistura, (2) oscilação do torque devido à adição ao AM e do BPO, (3) oscilação do torque devido a adição de CAB e (4) torque final (τ_f).

Figura 4 - Curva típica de tensão x elongação de um polímero dúctil obtido para o (a) PE puro e (b) CAB-10.

Figura 5 – (a) Torque final (τ_f); (b) módulo de Young (E); (c) tensão no escoamento (σ_y) e (d) elongação na ruptura (ϵ_b) em função da porcentagem de CAB nas blendas.

Figura 6 – Imagens de MEV obtidas para as superfícies fraturadas das blendas (a) CAB-5%, (b) CAB-10%, (c) CAB-20%, (d) CAB-30%, (e) CAB-40% , (f) CAB-50% e (g) blenda PE não funcionalizado com CAB (20% em massa).

Figura 7 – Espectros Raman obtidos para (a) CAB puro, (b) M-PE, (c) blenda CAB-40% antes da extração com acetona e (d) blenda CAB-40% depois da extração com acetona.

Figura 8 – Grau de cristalinidade calculado a partir de (a) dados de DSC, W_{DSC} (%), a linha vermelha é o ajuste linear $W_{DSC} = 34,93 - 0,26 \text{ CAB (wt\%)}$, R = 0,94 e (b) dados de XRD, W_{XRD} (%), a linha vermelha é o ajuste linear $W_{XRD} = 54,62 - 0,19 \text{ CAB (wt\%)}$, R = 0,96.

Figura 9 – Difractogramas de raio-X obtidos para (a) CAB puro, (b) M-PE e (c) CAB-10%. Os símbolos verdes são dados experimentais. As linhas magentas correspondem aos ajustes Lorentziano.

Figura 10 – (a) Representação esquemática do tamanho da partícula L, onde L_c é a espessura da região cristalina do PE na lamela e L_a é a espessura da região amorfa do PE na lamela e (b)

tamanho da partícula L dos cristais ao longo das direções (110) e (200), calculados usando a fórmula de Scherrer, em função da porcentagem de CAB nas blendas.

Figura 11 - Curva de torque em função do tempo obtido para o M-PE (triângulo vermelho), M-PE-CEL (losango verde), M-PE-CA (quadrado azul) M-PE-CAP (círculo rosa) e M-PE-CAB (quadrado laranja).

Figura 12 – Curvas de tensão x elongação obtidas para (a) M-PE-CEL, (b) M-PE-CA, (c) M-PE-CAP e (d) M-PE-CAB. As (a) e (b) tem comportamento de um polímero entre dúctil e frágil e as curvas (c) e (d) são típicas de polímeros dúcteis.

Figura 13 - Propriedades mecânicas medidas para PE, PE-CA, PE-CAP, PE-CAB, M-PE-CA, M-PE-CAP e M-PE-CAB (a) Módulo de Young (E), (b) tensão no escoamento (σ_y) e (c) elongação na ruptura (ϵ), onde: (A) PE e M-PE, (B) PE-CEL, (C) M-PE-CEL, (D) PE-CA, (E) M-PE-CA, (F) PE-CAP, (G) M-PE-CAP, (H) PE-CAB, (I) M-PE-CAB.

Figura 14 - Imagens de MEV obtidas para as superfícies fraturadas de (a) PE-CEL, (b) PE-CA, (c) PE-CAP (d) PE-CAB.

Figura 15 - Imagens de MEV obtidas para as superfícies fraturadas de (a) M-PE-CEL, (b) M-PE-CA, (c) M-PE-CAP (d) M-PE-CAB.

Figura 16 - Espectro Raman obtido para (a) M-PE, (b) CAP puro e (c) M-PE-CAP antes da extração com acetona e (d) M-PE-CAP após a extração com acetona.

Figura 17 - Difratomogramas de raio-X obtidos para (a) CEL, (b) CA, (c) CAP e (d) CAB. Os símbolos verdes são dados experimentais. As linhas magentas correspondem aos ajustes Lorentziano.

Figura 18 - Difratomogramas de raios-X obtidos para (a) PE puro e (b) M-PE-CAP. Os símbolos verdes são dados experimentais. As linhas magentas correspondem aos ajustes Lorentziano.

Parte II – Filmes de Ésteres de Celulose

Figura 1 - Representação esquemática do preparo de filmes poliméricos finos e homogêneos por revestimento rotacional (spin coating) sobre lâminas de Si.

Figura 2 - Representação esquemática de uma gota de um líquido colocado em uma superfície sólida ideal formando um ângulo de contato (θ) com a superfície. γ_{LV} é a energia superficial do líquido, γ_{SL} é a energia interfacial entre o líquido e o sólido e γ_S é a energia superficial do sólido.

Figura 3 – Sequência das formas das bordas durante os primeiros estágios de dewetting dos filmes finos.

Figura 4 - Representação esquemática das estruturas químicas de (a) substrato, (b) CA quando $R = \text{COCH}_3$, CAP quando $R = \text{COC}_2\text{H}_5$ e CAB quando $R = \text{COC}_3\text{H}_7$ (no caso do CAP e do CAB grupos acetato também estão presentes na estrutura), (c) acetona e (d) acetato de etila.

Figura 5 - Imagem $(80 \times 80) \mu\text{m}^2$ do filme CAP preparado em acetato de etila (5mg/mL) após recozimento ilustrando a medida da espessura do filme por AFM (d_{AFM}), a linha vermelha é a seção transversal.

Figura 6 – Esquema da montagem experimental usada para medida de ângulo de contato de superfícies planas.

Figura 7 – Espessura dos filmes de CA-2.8 medidos por elipsometria (d_{ELLI}) ou AFM (d_{AFM}) em função da concentração de CA em acetona (triângulo vermelho) ou acetato de etila (círculo azul), as linhas vermelha e azul são os ajustes lineares das amostras feitas a partir de soluções de acetona ou acetato de etila, respectivamente (a) d_{ELLI} sem tratamento térmico, (b) d_{ELLI} após o tratamento térmico, (c) d_{AFM} sem tratamento térmico e (d) d_{AFM} após tratamento térmico.

Figura 8 – Imagens topográficas de AFM dos filmes finos de CA-2.8 (5mg/mL) preparados em soluções de (a) acetona ($Z = 150\text{nm}$) (b) acetona após recozimento ($Z = 200\text{nm}$), (c) acetato de etila ($Z = 40\text{nm}$) e (d) acetato de etila após recozimento ($Z = 70\text{nm}$).

Figura 9 – Imagens de AFM $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ obtidas para os filmes finos de ésteres de celulose preparados a partir de soluções de acetona (20mg/mL) (a) filme de CA-2.8 ($Z = 90 \text{ nm}$), (b) filme de CAP-2.3 ($Z = 320 \text{ nm}$), (c) filme de CAB-2.8 ($Z = 220\text{nm}$), (d) filme de CA-2.8 após tratamento térmico ($Z = 30 \text{ nm}$), (e) filme de CAP-2.3 após tratamento térmico ($Z = 5 \text{ nm}$), (f) filme de CAB-1.8 após tratamento térmico ($Z = 4 \text{ nm}$).

Figura 10 – Imagens de AFM $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ obtidas para os filmes finos de ésteres de celulose preparados a partir de soluções de acetato de etila (20mg/mL) (a) filme de CA-2.8 $((20 \times 20) \mu\text{m}^2$ and $Z = 225 \text{ nm}$) e “zoom” ($Z = 70 \text{ nm}$), (b) filme de CAP-2.3 ($Z = 50 \text{ nm}$), (c) filme de CAB-1.8 ($Z = 50\text{nm}$), (d) filme de CA-2.8 após tratamento térmico $((20 \times 20) \mu\text{m}^2$ and $Z = 145 \text{ nm}$) e “zoom” ($Z = 87 \text{ nm}$), (e) filme de CAP-2.3 após tratamento térmico ($Z = 3 \text{ nm}$) e (f) filme de CAB-1.8 após tratamento térmico ($Z = 5 \text{ nm}$).

Figura 11 - Espessura dos filmes de CAP medidos por elipsometria (d_{ELI}) ou AFM (d_{AFM}) em função da concentração de CAP nas soluções em acetona (triângulo vermelho) ou acetato de

etila (círculo azul), as linhas vermelha e azul são os ajustes lineares para amostras preparadas a partir de soluções de acetona ou acetato de etila, respectivamente. (a) d_{ELI} sem tratamento térmico, (b) d_{ELI} após tratamento térmico (c) d_{AFM} sem tratamento térmico e (d) d_{AFM} após tratamento térmico.

Figura 12 - Espessura dos filmes finos de CAB-1.8 medidos por elipsometria (d_{ELI}) ou AFM (d_{AFM}) em função da concentração de CAB nas soluções em acetona (triângulo vermelho) ou acetato de etila (círculo azul), as linhas vermelha e azul são os ajustes lineares para amostras preparadas a partir de soluções de acetona ou acetato de etila, respectivamente. (a) d_{ELI} sem tratamento térmico, (b) d_{ELI} após tratamento térmico (c) d_{AFM} sem tratamento térmico e (d) d_{AFM} após tratamento térmico.

Figura 13 – Viscosidades cinemáticas determinadas para as soluções (5-20 g/L) de (a) CA-2.8, (b) CAP-2.3 e (c) CAB-1.8.

Figura 14 - Imagens de AFM ($1 \times 1 \mu m^2$) dos filmes ultrafinos de ésteres de celulose preparados por adsorção em soluções de acetona (5 mg/mL): (a) CA-2.8, (b) CA-2.8 após 15 horas de recozimento, (c) CA-2.8 após 60 horas de recozimento, (d) CA-2.8 após 168 horas de recozimento, (e) CAP-2.3, (f) CAP-2.3 após 15 horas de recozimento, (g) CAP-2.3 após 60 horas de recozimento, (h) CAP-2.3 após 168 horas de recozimento (i) CAB-1.8, (j) CAB-1.8 após 15 horas de recozimento, (k) CAB-1.8 após 60 horas de recozimento, (l) CAB-1.8 após 168 horas de recozimento e imagens de AFM ($2 \times 2 \mu m^2$) dos filmes ultrafinos de (m) CAB-2.5, (n) CAB-2.5 após 15 horas de recozimento, (o) CAB-2.5 após 60 horas de recozimento e (p) CAB-2.5 após 168 horas de recozimento.

Figura 15 – Rugosidades (rms) dos filmes ultrafinos de ésteres de celulose obtidos por adsorção em soluções de acetona (5mg/mL) em função do tempo de recozimento a $170^\circ C$ na estufa a vácuo. Os valores das rugosidades (rms) dos filmes de CA-2.8, CAP-2.3 e CAB-1.8 foram obtidos a partir de imagens ($1 \times 1 \mu m^2$) e os valores de rms dos filmes de CAB-2.5 foram obtidos a partir de imagens ($2 \times 2 \mu m^2$).

Figura 16 – Imagens de AFM ($1 \times 1 \mu m^2$) dos filmes ultrafinos de ésteres de celulose preparados por adsorção em lâminas de silício a partir de soluções em acetato de etila (5 mg/mL): (a) CA-2.8, (b) CA após 15h de tratamento térmico, (c) CA-2.8 após 60h de tratamento térmico, (d) CA-2.8 após 168h de tratamento térmico, (e) CAP-2.3, (f) CAP-2.3 após 15h de tratamento térmico, (g) CAP-2.3 após 60h de tratamento térmico, (h) CAP-2.3 após 168h de tratamento térmico, (i) CAB-1.8, (j) CAB-1.8 após 15h de tratamento térmico, (k) CAB-1.8 após 60h de tratamento térmico, (l) CAB-1.8 após 168h de tratamento térmico e imagens de AFM ($2 \times 2 \mu m^2$) dos filmes ultrafinos de CAB-2.5 (m) CAB-2.5, (n) CAB-2.5

após 15h de tratamento térmico, (o) CAB-2.5 após 60h de tratamento térmico e (p) CAB-2.5 após 168h de tratamento térmico.

Figura 17 - Rugosidade (rms) dos filmes ultrafinos de éster de celulose obtidos a partir de soluções de acetato de etila (5 mg/mL) em função do tempo de tratamento térmico a 170°C em uma estufa a vácuo. Os valores das rugosidades (rms) dos filmes de CA-2.8, CAP-2.3 e CAB-1.7 foram obtidos a partir de imagens (1x1) μm^2 e os valores de rms dos filmes de CAB-2.5 foram obtidos a partir de imagens (2x2) μm^2 .

Figura 18 – Filmes usados nas medidas de ângulo de contato para determinar a energia superficial dos ésteres de celulose. Imagens topográficas de AFM dos filmes ultrafinos preparados por adsorção em soluções de acetona (a) CA-2.8, (b) CA-2.8 após 4 horas de tratamento térmico, (c) CAP-2.3, (d) CAP-2.3 após 4 horas de tratamento térmico, (e) CAB-1.8, (f) CAB-1.8 após 4 horas de tratamento térmico, (g) CAB-2.5, (h) CAB-2.5 após 4 horas de tratamento térmico e imagens de AFM dos filmes finos preparados por revestimento rotacional em soluções de acetona (i) CAP-2.3 após 15 horas de tratamento térmico, (j) CAB-1.8 após 15 horas de tratamento térmico e (k) CAB-2.5 após 15 horas de tratamento térmico.

Figura 19 – Filmes usados nas medidas de ângulo de contato para determinar a energia superficial dos ésteres de celulose. Imagens topográficas de AFM dos filmes ultrafinos preparados por adsorção em soluções de acetato de etila (a) CA-2.8, (b) CA-2.8 após 4 horas de tratamento térmico, (c) CAP-2.3, (d) CAP-2.3 após 4 horas de tratamento térmico, (e) CAB-1.8, (f) CAB-1.8 após 4 horas de tratamento térmico, (g) CAB-2.5, (h) CAB-2.5 após 4 horas de tratamento térmico e imagens de AFM dos filmes finos preparados por revestimento rotacional em soluções de acetato de etila (i) CAP-2.3 após 15 horas de tratamento térmico, (j) CAB-1.8 após 15 horas de tratamento térmico e (k) CAB-2.5 após 15 horas de tratamento térmico.

Figura 20 - Representação esquemática das camadas (1) SiO_2 , (2) Polissacarídeo e (3) Ar, com os respectivos valores de índice de refração (n) e constante dielétrica (ϵ).

Figura 21 – Imagens de AFM (1x1) μm^2 dos filmes de ésteres de celulose sem tratamento térmico (a) CA-2.8, Z = 5 nm, (b) CAP-2.3, Z = 10 nm, (c) CAP-2.1, Z = 2 nm, (d) CAB-1.8, Z = 3nm, e imagens de AFM (2x2) μm^2 de (e) filme de CAB-2.8, Z = 3 nm.

Figura 22 – Imagens de AFM (1x1) μm^2 dos filmes de ésteres de celulose após tratamento térmico (a) CA-2.8, Z = 7 nm, (b) CAP-2.3, Z = 8 nm, (c) CAP-2.1, Z = 2 nm, (d) CAB-1.8, Z = 4nm, e imagens de AFM (2x2) μm^2 de (e) CAB-2.8 após tratamento térmico, Z = 3nm.

Figura 23 – Valores médios de Γ_{Lipase} com os correspondentes desvios padrão obtidos para lipase adsorvida sobre filmes de éster de celulose com e sem tratamento térmico.

Figura 24 - Concentração de *p*-NF formado na reação de hidrólise catalisada pela lipase: lipase livre em solução (coluna vermelha), lipase imobilizada sobre filmes de CAB-1.8 sem tratamento térmico (coluna azul), lipase imobilizada sobre filmes de CAP-2.1 com tratamento térmico (coluna rosa), lipase imobilizada sobre filmes de CAB-2.5 com tratamento térmico (coluna laranja) e lipase imobilizada sobre filmes de CA-2.8 com tratamento térmico (coluna verde). O reuso da lipase imobilizada sobre filmes de CAB-1.8 sem tratamento térmico e lipase imobilizada sobre filmes de CAP-2.1, CAB-2.5 ou CA-2.8 com tratamento térmico como agentes catalíticos também foi determinada.

Figura 25 - Imagens de AFM (2x2) μm^2 obtidas para lipase imobilizada sobre filmes de CAB-1.8 sem tratamento térmico (a) logo após preparação ($Z = 8$ nm), (b) após primeiro uso ($Z = 8$ nm), (c) após segundo uso ($Z = 8$ nm) e (d) após terceiro uso ($Z = 8$ nm).

Figura 26 - Imagens de AFM (2x2) μm^2 obtidas para lipase imobilizada sobre filmes de CAP-2,1 com tratamento térmico (a) logo após preparação ($Z = 7$ nm), (b) após primeiro uso ($Z = 7$ nm), (c) após segundo uso ($Z = 7$ nm) e (d) após terceiro uso ($Z = 7$ nm).

Figura 27 - Concentração de *p*-NF formado na reação de hidrólise catalisada pela lipase imobilizada sobre filmes de CAB-1.8 sem tratamento térmico (coluna azul), lipase imobilizada sobre filmes de CAP-2.1 com tratamento térmico (coluna rosa), lipase imobilizada sobre filmes de CAB-2.5 com tratamento térmico (coluna laranja) e lipase imobilizada sobre filmes de CA-2.8 com tratamento térmico (coluna verde) em função do tempo de estocagem.

Lista de Tabelas

Parte I - Obtenção e Caracterização de Compósitos e Blendas de PE e Celulose ou Ésteres de Celulose

Tabela 1 – Características qualitativas das fibras naturais (FN) e as fibras de vidro (FV).

Tabela 2 – Características dos polissacarídeos: comprimento médio (l), diâmetro médio (d), massa molar média (\overline{M}), grau de substituição (DS) para o acetato (DSac), propionato (DSpr), butirato (DSbu) e hidroxila (DSOH). O DS é definido como o número médio de grupos hidroxilas substituídos por unidade de anidroglicose.

Tabela 3 – Materiais e códigos das misturas, temperatura de fusão (T_m) e calor de fusão (ΔH_f) determinados por medidas de DSC. O número entre parênteses representam a porcentagem em massa do CAB na respectiva blenda.

Tabela 4 – Códigos dos materiais e dos compósitos. Temperatura de fusão (T_m) determinada por DSC.

Tabela 5 – Redução de massa determinada por gravimetria após extração com acetona, um solvente seletivo para o CAB. Razão das intensidades obtidas antes e depois da extração por medidas de espectroscopia Raman (detalhes no texto).

Tabela 6 – Áreas correspondentes aos picos de difração (110) e (200) e o halo amorfo e as posições dos picos. Os valores das áreas são resultados de decomposições seguindo os ajustes de Lorentz.

Tabela 7 - Redução de massa determinada por gravimetria após extração com solvente seletivo. Razão das intensidades obtidas antes e depois da extração por espectroscopia Raman (detalhes no texto).

Tabela 8 – Áreas correspondentes aos picos cristalinos (110) e (200), ao halo amorfo, posição dos picos (110) e (200) e grau de cristalinidade (W_{XRD}).

Parte II – Filmes de Ésteres de Celulose

Tabela 1 – Características dos polissacarídeos fornecidas pelo fabricante: massa molar média ponderal (\overline{M}_w), ponto de fusão (T_m), grau de esterificação para o acetato (DSac), propionato (DSpr), butirato (DSbu) e hidroxila (DSOH), índice de refração (n) para comprimento de onda de 632,8 nm. O grau de esterificação é a razão entre os grupos éster e os resíduos de glicose.

Tabela 2 - Ajustes lineares com os coeficientes de regressão, R , obtidos para a dependência de espessura do filme medido por elipsometria (d_{ELI}) ou AFM (d_{AFM}) em função da

concentração do éster de celulose (C, g/L) na solução preparada em acetona ou acetato de etila, sem o tratamento térmico (STT) e com o tratamento térmico (CTT). Os coeficientes lineares estão entre parênteses com as correspondentes unidades.

Tabela 3 – Espessura dos filmes ultrafinos obtidos a partir de soluções de acetona ou acetato de etila (5mg/mL) com os respectivos desvios padrão.

Tabela 4 – Espessura média (d) e rugosidade (rms) dos filmes preparados a partir de soluções de acetona utilizados para determinar a energia superficial dos ésteres de celulose.

Tabela 5 – Espessura média (d) e rugosidade (rms) dos filmes preparados a partir de soluções de acetato de etila utilizados para determinar a energia superficial dos ésteres de celulose.

Tabela 6 – Valores de tensão superficial (γ_{LV}) com as correspondentes contribuições dispersivas (γ_{LV}^d) e polares (γ_{LV}^p) reportados na literatura [XIE et al., 1995] para água, formamida e diiodometano, os quais foram usados para a determinação da energia superficial dos ésteres de celulose.

Tabela 7 – Medidas de ângulo de contato de avanço para os filmes ultrafinos de CA-2.8, CAP-2.3, CAB-1.8 e CAB-2.5, preparados por adsorção (5mg/mL) ou revestimento rotacional (20 mg/mL) e obtidos a partir de soluções de acetona, com gotas de diiodometano ($\theta_{\text{Diiodometano}}$), formamida ($\theta_{\text{Formamida}}$) e água ($\theta_{\text{Água}}$) como líquidos teste. Valores dos componentes dispersivo (γ^d) e polar (γ^p) da energia superficial determinada pelo modelo harmônico (equação 15, página 58) e a constante de Hamaker ($A_{\text{poli/poli}}$) calculada pela equação 6, página 55.

Tabela 8 – Medidas de ângulo de contato de avanço para os filmes ultrafinos de CA-2.8, CAP-2.3, CAB-1.8 e CAB-2.5, preparados por adsorção (5mg/mL) ou revestimento rotacional (20 mg/mL) e obtidos a partir de soluções de acetato de etila, com gotas de diiodometano ($\theta_{\text{Diiodometano}}$), formamida ($\theta_{\text{Formamida}}$) e água ($\theta_{\text{Água}}$) como líquidos teste. Valores dos componentes dispersivo (γ^d) e polar (γ^p) da energia superficial determinada pelo modelo harmônico (equação 15, página 58) e a constante de Hamaker ($A_{\text{poli/poli}}$) calculada pela equação 6, página 55.

Tabela 9 – Características dos filmes de ésteres de celulose antes e depois do tratamento térmico.

Tabela 10 – Valores médios de Γ_{Lipase} e Γ_{BSA} com os respectivos desvios padrão e ângulo de contato de avanço (θ_A) obtidos para lipase e BSA adsorvidas sobre os filmes de ésteres de celulose com e sem tratamento térmico.

Lista de Abreviaturas

A_a : Área da região amorfa

A_c : Área da região cristalina

AFM: Microscopia de Força Atômica

AM: Anidrido Maléico

BPO: Peróxido de Benzofila

CA: Acetato de Celulose

CAB: Butirato Acetato de Celulose

CAP: Propionato Acetato de Celulose

CEL: Celulose

d_{poli} : Espessura média da camada de polissacarídeo

d_{afm} : Espessura do filme de éster de celulose medida por Microscopia de Força Atômica

d_{elli} : Espesura do filme de éster de celulose medida por elipsometria

DSac: Grau de substituição para o acetato

DSbu: Grau de substituição para o butirato

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

DSOH: Grau de substituição para a hidroxila

DSpr: Grau de substituição para o propionato

L: Tamanho das partículas dos cristais

L_a : Espessura da lamela amorfa

L_c : Espessura da lamela cristalina

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

M-PE: Polietileno Maleado

PE: Polietileno linear de baixa densidade com comonômero buteno (PE)

p-NF: *para*-nitrofenol

p-NFD: *para*-nitrofenol-dodecanoato

rms: Rugosidade quadrática média

T_g: Temperatura de transição vítrea

T_m: Temperatura de fusão

W_{DSC}: Grau de cristalinidade calculado por calorimetria exploratória diferencial

W_{XRD}: Grau de cristalinidade calculado por difração de Raios-X

XRD: Difração de Raios-X

Lista de Símbolos

ΔH_f : Calor de fusão

\overline{M}_w : Massa molar média ponderal

E: Módulo de Young

ε_b : Elongação na ruptura

σ_y : Tensão no escoamento

τ : Torque

τ_f : Torque final

χ_{s}^{po} : Energia de adsorção envolvida na adsorção do polímero no substrato

f_{oo} : Energia de interação solvente/solvente

f_{os} : Energia de interação solvente/substrato

f_{pp} : Energia de interação polímero/polímero

f_{ps} : Energia de interação polímero/substrato

γ^p : Energia superficial da componente polar

γ_{SL} : Energia interfacial de tensão entre o sólido e o líquido

γ^d : Energia superficial da componente dispersiva

γ_s : Energia superficial de uma superfície sólida

γ_{LV} : Energia superficial do líquido

γ_s^d : Componente dispersiva da energia superficial do sólido

γ_{LV}^d : Componente dispersiva da tensão superficial do líquido

γ_s^p : Componente polar da energia superficial do sólido

γ_{LV}^p : Componente polar da tensão superficial do líquido

A : Constante de Hamaker

$A_{\text{poli}/\text{poli}}$: Constante de Hamaker da atração polímero/polímero

A_{eff} : Constante de Hamaker efetiva

$A_{\text{poli}/\text{substrato}}$: Constante de Hamaker para a interação polímero/substrato

ε : Constante dielétrica

h : Constante de Planck

ν : Frequência média de ionização

n : Índice de refração

k : Constante de Boltzmann

W_{SL} : trabalho de adesão na interface sólido-líquido

T : Temperatura

Γ : Quantidade adsorvida de proteína

θ : Ângulo de contato

ρ : Densidade

Sumário

Parte I – Obtenção e Caracterização de Compósitos e Blendas de

Polietileno Linear de Baixa Densidade e Celulose ou Ésteres de Celulose

1 – Introdução	1
2 – Materiais	6
3 – Métodos	7
3.1 – Processamento Reativo	7
3.1.1 – Blendas de Polietileno Maleado e Butirato Acetato de Celulose	7
3.1.2 – Compósitos de Polietileno ou Polietileno Maleado e Celulose ou Ésteres de Celulose	7
3.2 – Preparação dos Corpos de Prova	8
3.3 – Difração de Raios-X (XRD)	9
3.4 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	9
3.5 – Ensaio Mecânicos	10
3.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	10
3.7 – Determinação do Grau de Funcionalização do M-PE por Espectroscopia FTIR	10
3.8 – Extração com um Solvente Seletivo Seguida por Espectroscopia Raman	11
4 – Resultados e Discussão	13
4.1 – Enxertia do Anidrido Maléico (AM) no Polietileno Linear de Baixa Densidade (PE)	13
4.2 – Blendas de Polietileno Maleado e Acetato Butirato de Celulose	15
4.2.1 – Processamento Reativo	15
4.2.2 – Ensaio Mecânicos	16
4.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	18
4.2.4 - Extração com um Solvente Seletivo Seguida por Espectroscopia Raman	19
4.2.5 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Difração de Raios- X (XRD)	21
4.3 - Compósitos de Polietileno ou Polietileno Maleado e Celulose ou Ésteres de Celulose	26

4.3.1 – Processamento Reativo	26
4.3.2 - Ensaios Mecânicos	27
4.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
4.3.4 – Extração com um Solvente Seletivo Seguida de Espectroscopia Raman	32
4.3.5 – Difração de Raios-X (XRD)	35
5 – Conclusão	37
5.1 - Blendas de Polietileno Maleado e Acetato Butirato de Celulose	37
5.2 - Compósitos de Polietileno ou Polietileno Maleado e Celulose ou Ésteres de Celulose	38
6 – Referências Bibliográficas	40

Parte II – Filmes de Ésteres de Celulose

1 – Introdução	46
2 – Fundamentação Teórica	50
2.1 – Influência do solvente na formação de filmes por revestimento rotacional (spin coating)	50
2.2 – Estabilidade dos filmes	52
2.3 – Determinação da energia superficial de filmes poliméricos	55
3 – Materiais	59
4 – Métodos	61
4.1 – Preparação dos Filmes	61
4.1.1 – Revestimento Rotacional (Spin Coating)	61
4.1.2 – Adsorção	61
4.2 – Adsorção de Lipase sobre os Filmes Ultrafinos de Ésteres de Celulose	62
4.3 – Elipsometria	62
4.4 – Microscopia de Força Atômica	63
4.5 – Ângulo de Contato	64
4.6 – Atividade Enzimática	65
5 – Resultados e Discussão	67
5.1 – Influência do solvente nos filmes finos (30 nm < d < 200nm) preparados por revestimento rotacional (<i>spin coating</i>) Rotacional (Spin Coating)	66

5.2 – Influência do Solvente nos Filmes Ultrafinos ($d < 6,0$ nm) de Ésteres de Celulose	80
5.3 – Determinação da Energia Superficial dos Ésteres de Celulose	87
5.4 – Adsorção de Lipase sobre Filmes Ultrafinos ($d < 6,0$ nm) de Ésteres de Celulose	97
5.4.1 – Característica dos substratos	97
5.4.2 – Adsorção de Lipase sobre Filmes Ultrafinos de Ésteres de Celulose	100
5.5 – Atividade Catalítica da Lipase Adsorvida sobre Filmes Ultrafinos de Ésteres de Celulose	102
6 – Conclusão	109
7 – Referências Bibliográficas	110
Súmula Curricular	119

Considerações Gerais sobre Ésteres de Celulose

Ésteres de celulose de ácidos orgânicos foram compostos pioneiros na química de celulose e são os derivados de celulose com mais aplicações técnicas. O interesse em converter celulose em ésteres de celulose surgiu por dois motivos: (i) a celulose decompõe abaixo do seu ponto de fusão, tornando impossível o processamento no estado fundido e (ii) a celulose é insolúvel em água e em muitos outros solventes por causa das ligações de hidrogênio formadas na molécula [MARK; KROSCWITZ, 1986]. A conversão da celulose em ésteres de celulose produz materiais que podem ser processados no estado fundido ou podem ser solubilizados.

Atualmente, existem vários ésteres de celulose. Entretanto, somente o acetato de celulose (CA) e os ésteres mistos, propionato acetato de celulose (CAP) e butirato acetato de celulose (CAB), ganharam importância comercial devido as suas propriedades e fácil manuseio [HEINZE; LIEBERT, 2004.]. O acetato de celulose (CA) é solúvel em acetona, metil etil cetona e acetato de etila, e tem baixa solubilidade em hidrocarbonetos. As propriedades do CA são desejadas para muitas aplicações que incluem (i) revestimentos resistentes a solventes e graxas para papéis, cordas, arames e roupas, (ii) argamassa para aeromodelos, (iii) verniz para isolantes elétricos e para a fabricação de capacitores e (iv) revestimento para produtos plásticos. O CA é resistente ao intemperismo e estável ao UV, sendo útil como revestimento para placas [ULLMANN, 1993]. CAP e CAB são mais solúveis e possuem melhor resistência ao impacto do que CA [EDGAR, 2001]. CAP e CAB tem inúmeras aplicações. CAB é usado como (i) aditivo em verniz para madeira, (ii) impermeabilizante para assentos automotivos e roupas, devido ao seu maior caráter hidrofóbico quando comparado com a celulose, CA e CAP e (iii) adesivo. Apesar do leve odor de ácido butírico do CAB, ele apresenta vantagens como rigidez, transparência e fácil modelagem [ULLMANN, 1993]. As propriedades do CAP são intermediárias às propriedades

do CA e do CAB. O CAP não tem cheiro característico e pode substituir o CAB em aplicações, onde odor é indesejado [ULLMANN, 1993].

Esterificação da celulose

A celulose é esterificada para produzir ésteres de celulose. A estrutura da celulose consiste em unidades repetidas de anidroglicose. Cada monômero de anidroglicose possui três grupos hidroxilas que são esterificados para produzir ésteres de celulose. As propriedades físicas dos ésteres de celulose dependem do tamanho da cadeia, do tipo de substituinte e do grau de substituição dos grupos éster ligados à cadeia.

No processo industrial, quase todos os ésteres de celulose são produzidos por um processo em solução usando o catalisador (ácido sulfúrico) com anidrido acético em uma solução de ácido acético. A reação de acetilação é heterogênea e topoquímica, na qual as camadas das fibras de celulose reagem e são solubilizadas e, conseqüentemente, expõem novas superfícies para a reação. O curso da reação é controlado pelas taxas de difusão dos reagentes na celulose e, por essa razão, a celulose precisa ser ativada para uniformizar a reação e evitar fibras não reagidas na solução [MARK; KROSCWITZ, 1986].

Com o processo heterogêneo é difícil obter um derivado de celulose uniformemente substituído por causa da diferença de acessibilidade dos grupos OH nas regiões cristalina e amorfa. As regiões amorfas da celulose serão mais substituídas do que as regiões cristalinas. O produto será heterogêneo mesmo quando o grau de substituição (DS) médio for atingido. Esta heterogeneidade pode resultar em problemas na solubilidade destes ésteres de celulose em alguns solventes como a acetona [EL SEOUD; HEINZE, 2004].

Propionato de celulose e butirato de celulose são sintetizados com métodos similares aos usados para preparar o acetato de celulose, com anidrido propiônico ou anidrido butírico

na presença de um catalisador ácido. Estes ésteres de celulose não são produzidos em escala industrial [ULLMANN, 1993; MARK; KROSCWITZ, 1986].

Os ésteres mistos de celulose, como o propionato acetato de celulose e o butirato acetato de celulose, possuem propriedades desejáveis não observadas no acetato de celulose. Estes ésteres são produzidos comercialmente com métodos similares aos usados para o acetato de celulose. É possível esterificar a celulose com anidrido propiônico ou butírico na presença de ácido acético para produzir os ésteres de celulose mistos [ULLMANN, 1993].

Um outro método para a obtenção de ésteres de celulose é o processo homogêneo. Este processo parece ser mais simples: a celulose é ativada, dissolvida e submetida a derivatização. Em alguns casos, a ativação e a dissolução da celulose é feita em apenas um passo [EL SEOUD; HEINZE, 2004]. Na etapa da dissolução, o solvente interage com os grupos OH da celulose, eliminando, pelo menos parcialmente, as fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero. A dissolução pode ser feita de duas formas: (i) resultante de interações físicas entre a celulose e o solvente e (ii) feita via reação química.

No processo homogêneo um solvente muito usado é o DMAc/Li. A dissolução da celulose ocorre sem ou com quase nenhuma degradação. A acetilação homogênea da celulose em DMAc/Li vem recebendo atenção comercial, pois é possível sintetizar acetato de celulose com massa molar definida e com boa reprodutibilidade do DS. Estas características são importantes para campos de aplicação específicos como biotecnologia ou para a interação com compostos iônicos [HEINZE; LIEBERT, 2004].

De modo geral, a ativação da celulose é a etapa mais importante na esterificação da celulose. O objetivo da ativação da celulose é aumentar a difusão dos reagentes na estrutura da celulose, tornando as regiões cristalinas mais acessíveis. O agente de ativação penetra na região cristalina e rompe as fortes ligações de hidrogênio da cadeia da celulose. O sucesso da esterificação da celulose depende da ativação da celulose. Quando a acesso aos grupos OH

são limitados, o rendimento da reação é baixo [MARK; KROSCWITZ, 1986]. Normalmente, água ou ácido acético diluído são usados como agentes ativadores, ácido acético glacial também pode ser usado. Em um processo recente para produzir celulose altamente ativada para acetilação, foi empregado o tratamento alcalino. A celulose é tratada com NaOH (mercerização) e, em seguida, a base residual é lavada. O tratamento alcalino resulta na transformação irreversível da celulose tipo I na celulose tipo II, que é menos ordenada, isto é, com menor cristalinidade [EL SEOUD; HEINZE, 2005].

Referências Bibliográficas

- _ EDGAR; K. J.; BUCHANAN; C. M.; DEBENHAM; J.S.; RUNDQUIST; P. A.; SEILER; B. D.; SHELTON; M.C.; TINDALL; D. Advances in cellulose ester performance and application. *Prog. Polym. Sci.* v.26, n.9, 1605-1688, 2001
- _ EL SEOUD, O.A.; HEINZE, T. Organic esters of cellulose: new perspectives for old polymers. Em: Polysaccharides I – Structure, Characterizations and Use. Ed: Heinze, T. *Adv.Polym. Sci.* v.186, 103-149, 2005.
- _ HEINZE, T.; LIEBERT, T. Chemical Characteristics of cellulose acetate. *Macromol. Symp.* v.208, 167-237, 2004.
- _ MARK, H. F.; KROSCWITZ, J. I. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, New York: Willey, 1986.
- _ HEINZE, T.; LIEBERT, T. Chemical Characteristics of cellulose acetate. *Macromol. Symp.* v.208, 167-237, 2004.
- _ ULLMANN, F.; *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Ed.: Yamamoto, Y.S.; Campbell, F.T.; Pfefferkorn, R.; Rounsaville, J.F. 5ª edição, USA : VCH, 1993.

Parte I: Obtenção e Caracterização de Compósitos e Blendas de Polietileno Linear de Baixa Densidade e Celulose ou Ésteres de Celulose

1 – Introdução

Estudos recentes de compósitos de termoplástico e fibras naturais têm descrito o uso de fibras naturais como fibras de reforço de baixo custo em vários termoplásticos. Um grande número de componentes automotivos anteriormente fabricados com compósitos com fibras de vidro agora estão sendo feitos com compósitos que causam menos danos ao meio ambiente [WAMBUA; IVENS; VERSPOET, 2003]. Estes compósitos têm recebido atenção da indústria devido à natureza termoplástica dos compósitos de fibras naturais e termoplásticos, que permite a fabricação dos compósitos usando técnicas tradicionais de processamento e a reciclagem dos produtos resultantes ao final da sua vida útil [JOSHI et al., 2004]. Recentemente, uma parceria entre a GE Plastics South América e a Unicamp desenvolveram um compósito de nylon 6 reforçado com fibra de curauá, uma bromélia que cresce na região da Amazônia. Este material irá competir no mercado com o nylon 6 reforçado com fibra de vidro, usado na fabricação de peças automotivas e também na indústria eletro eletrônica [DE PAOLI et al.; 2007; RACHEL, 2007]. A incorporação de fibras naturais em compósitos poliméricos é atrativa porque as fibras naturais são abundantes, renováveis e biodegradáveis, contribuindo para a manutenção dos recursos mundiais [LIU; WANG; SUN, 2003; TERENCE; KENNY; BARBOSA, 2007; TORIZ et al., 2003; WEOLLERDORFER; BADER, 1998; ZAFEIROPOULOS et al., 2002].

As primeiras cargas usadas para aumentar a rigidez dos polímeros foram cargas inorgânicas como talco, mica, fibra de vidro e carbonato de cálcio [MARCOVICH; VILLAR, 2003]. As fibras de vidro são usadas como carga de reforço devido ao seu baixo custo e boas propriedades mecânicas. Entretanto, estas fibras têm sérias desvantagens quando comparadas às fibras naturais, como mostradas na Tabela 01 [WAMBUA; IVENS; VERSPOET, 2003].

Tabela 1 – Características qualitativas das fibras naturais (FN) e as fibras de vidro (FV).

	Fibras naturais (FN)	Fibras de vidro (FV)
Densidade	Baixa	Dobro das FN
Custo	Baixo	Baixo, mas mais alto do que as FN
Renovável	Sim	Não
Reciclável	Sim	Não
Consumo de energia	Baixo	Alto
Abrasão às máquinas	Não	Sim
Risco à saúde quando inalado	Não	Sim

A condição necessária para a aplicação dos compósitos reforçados por fibras é a perfeita adesão entre os componentes. Sem a adesão o princípio dos sistemas reforçados por fibras não iria funcionar, isto é, as fibras resistentes sustentam a carga, enquanto a matriz distribui e transfere a carga de uma fibra para a outra [PUKÁNSZKY, 2005]. Uma forte adesão produz compósitos rígidos, mas quando a adesão é fraca o princípio mencionado acima não funciona, logo a força de adesão deve estar em um valor ideal. Devido à baixa compatibilidade entre as fibras naturais hidrofílicas e os compósitos termoplásticos, grupos funcionais precisam ser incorporados às superfícies das fibras [BELDZKI; GASSAN, 1999; CASTELLANO et al., 2004; JOSEPH; JOSEPH; THOMAS, 2002] ou na matriz polimérica [BELDZKI; GASSAN, 1999; CAMPOS; FANTINI; PETRI, 2004; CASARANO et al., 2005; LUZ; GONÇALVES; DEL'ARCO, 2007]. A modificação de poliolefinas por enxertia de grupos funcionais específicos pode se dar por via úmida (reações químicas em solução) ou por processamento reativo [BETTINI; AGNELLI, 1999; YOON; LEE; PARK, 1998.] em misturadores mecânicos. A vantagem da funcionalização em solução é a baixa degradação das amostras, enquanto as desvantagens são a grande quantidade de solvente orgânico residual e a restrição à quantidade de amostra a ser funcionalizada. As vantagens do processamento reativo são [MOAD, 1999]: (i) pouco ou nenhum uso de solventes, (ii) fácil isolamento do produto, (iii) tempo de reação curto, (iv) processo contínuo, (v) baixo custo para a infraestrutura e (vi) viabilidade de aplicação em escala industrial. Algumas desvantagens ou

dificuldades associadas com a modificação por processo reativo podem ser: (i) necessidade de alcançar uma mistura perfeita entre os reagentes e o substrato, (ii) alta temperatura de reação para fundir o polímero e (iii) degradação do polímero durante o processo reativo. Operacionalmente, a modificação da matriz é mais factível, porque esta pode ocorrer em extrusoras [NOORDAM; WINTRAECKEN; WALTON, 1987] para grandes quantidades de material. A modificação mais comum da matriz é a grafitação de anidrido maléico (AM) na poliolefina, que aumenta a compatibilidades através da esterificação entre os grupos AM e as hidroxilas da celulose [CAMPOS; FANTINI; PETRI, 2004; CASARANO et al., 2005; YANG, 1993]. Espera-se que a compatibilização ocorra na fase amorfa da poliolefina [CAMPOS; FANTINI; PETRI, 2004; CASARANO et al., 2005; JOSEPH et al., 2003; YANG, 1993].

Ésteres de celulose foram compostos pioneiros na química da celulose, e continuam os mais importantes derivados de celulose [KLEMM et al., 2005]. Estudos misturando ésteres de celulose com outros polímeros tentam, em geral, usar a resistência dos ésteres de celulose como a alta temperatura de transição vítrea (T_g) e a rigidez, para compensar a deficiência dos outros polímeros ou vice-versa [EDGAR et al., 2001] para desenvolver materiais com condições ambientais amigáveis. Nos últimos anos, o butirato acetato de celulose (CAB) tornou-se um dos mais importantes ésteres de celulose termoplásticos. Desde 2001, 313 patentes e 135 comunicados científicos foram publicados [<http://isi3.newisiknowledge.com>, acessado em 03 de dezembro de 2007].

A miscibilidade de blendas com composições variadas de poliestireno e acetato de celulose (CA) preparadas pelo método de evaporação do solvente [MEIRELES et al., 2007; RODRIGUES et al., 2005] foi estudada por FTIR, calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Neste estudo observou-se (i) um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) do CA com a adição do

PS, indicando uma possível miscibilidade entre os dois materiais [SZABÓ; EPACHER; PUKANSZKY, 2004], (ii) um acentuado aumento de 50°C na temperatura de fusão com a adição do PS, sugerindo um efeito plastificante causado pelo PS que causou um aumento na mobilidade da cadeia da macromolécula e formou uma estrutura cristalina mais organizada, (iii) uma transição que pode ser associada a uma possível inversão entre a matriz e a fase dispersa com a adição de 30% em massa de PS na blenda. Os resultados de FTIR indicam a existência de miscibilidade em microrregiões nas blendas. Observou-se pelas imagens de MEV que somente a blenda com 30% em massa de PS apresentou bolhas dispersas na matriz, nas misturas com 10% e 50% em massa de PS na blenda observou-se uma fase contínua. Esta transição de fase pode estar relacionada a uma reestruturação da blenda polimérica, que resulta em uma separação de domínios com tamanhos diferentes.

Blendas miscíveis de poli[(R)-3-hidroxi-butilato] e CAB preparados pelo método de evaporação de solvente com várias composições mostraram mudanças estruturais sob força uniaxial [PARK et al., 2005]. A caracterização das blendas de poli(β-hidroxibutilato) (PHB) e CAB foi feita por testes mecânicos, DSC, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (XRD) e microscopia óptica polarizada [WANG et al., 2003]. Aumentando a quantidade de CAB na blenda, o grau de cristalinidade e a temperatura de fusão da fase do PHB diminuíram e houve melhora na dureza e ductibilidade do PHB com o aumento da alongação de 2,2% para 7,3% [WANG et al., 2003]. Estudos com blendas homogêneas de CAB/sucinato de polibutileno (PBS) mostraram que i) moléculas de CAB inibem a cristalização do PBS nas blendas; ii) na faixa de CAB de 0-30 wt%, as moléculas de PBS têm alta miscibilidade com as moléculas de CAB e as moléculas de PBS estavam no estado amorfo; iii) na faixa de 30-80wt% de PBS na blenda, as moléculas de PBS formaram regiões cristalinas e amorfas, e uma porção das moléculas amorfas do PBS estavam misturadas com as moléculas de CAB [TATSUSHIMA et al., 2005]. Misturar CAB com

outros termoplásticos usados para embalagens tem muitas vantagens como melhora nas propriedades mecânicas e biodegradabilidade [LEE; YOSHIOKA; SHIRAISHI, 2000; PARK et al., 2005; TATSUSHIMA et al., 2005; WANG et al., 2003].

Para o estudo dos compósitos e blendas de polietileno com celulose ou ésteres de celulose duas estratégias foram seguidas. Compósito é um material conjugado formado por duas fases, uma matriz polimérica contínua (que possui propriedades mecânicas inferiores à da fase descontínua) e uma fase dispersa de reforço (cargas como fibras, óxidos, negro de fumo ou argilas). Blendas são misturas de dois ou mais polímeros [WORK; HORIE; STEPTO, 2004]. A blenda pode se apresentar como um sistema homogêneo, unifásico, ou como um sistema heterogêneo, multifásico, e as propriedades dependem da composição do sistema, da compatibilidade e da morfologia apresentada pelas fases [CABRAL et al., 2000; WORK; HORIE; STEPTO, 2004]. Um dos requisitos para o sucesso de uma blenda na aplicação final é a qualidade e homogeneidade da mistura polimérica [KOH et al., 1998]. Na primeira parte, a estrutura e a propriedade das blendas de PE grafitizado com anidrido maléico (AM) com quantidade de CAB na mistura variando de 0-50% em massa foram estudadas. Na segunda parte, manteve-se a mesma proporção de PE e celulose ou ésteres de celulose na mistura para estudar o efeito da compatibilização com AM e a influência dos resíduos dos ésteres de celulose na adesão interfacial.

2 – Materiais

Polietileno linear de baixa densidade com comonômero buteno (PE) com índice de escoamento de $0,180 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ foi cedido pela Politen (Brasil). O iniciador utilizado foi o peróxido de benzoíla (BPO, $M=242,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e o agente funcionalizante o anidrido maléico (AM, $M=98,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) adquiridos da Vetec (Brasil). Acetato de celulose (CA-398-3), propionato acetato de celulose (CAP-482-0.5) e butirato acetato de celulose (CAB-381-0.5) foram gentilmente cedidos pela Eastman©. Fibras curtas de celulose (CEL) (diâmetro médio $0,030 \pm 0,008 \text{ mm}$ e $0,13 \pm 0,07 \text{ mm}$ de comprimento) foram adquiridas da Fluka (9004-34-6). O diâmetro médio e o comprimento dos polissacarídeos foram medidos em um microscópio óptico Carl Zeiss Axioplan 2 equipado com um software para análise das imagens Leica Q550 IW. As estruturas químicas dos materiais estão representadas na Figura 1. Na Tabela 2 estão apresentadas as características dos ésteres de celulose e os seus códigos correspondentes.

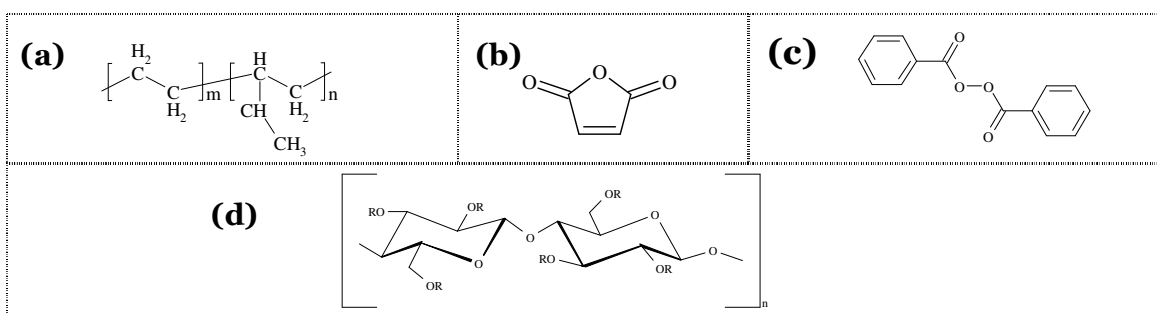


Figura 1 – Estruturas químicas do (a) Polietileno linear de baixa densidade com comonômero buteno (PE), (b) anidrido maléico (AM), (c) peróxido de benzoíla (BPO) e (d) celulose (CEL) quando $R = \text{OH}$, acetato de celulose (CA) quando $R = \text{COCH}_3$, propionato acetato de celulose (CAP) quando $R = \text{COC}_2\text{H}_5$ e butirato acetato de celulose (CAB) quando $R = \text{COC}_3\text{H}_7$.

Tabela 2 – Características dos polissacarídeos: comprimento médio (l), diâmetro médio (d), massa molar média (\overline{M}_w), grau de substituição (DS) para o acetato (DSac), propionato (DSpr), butirato (DSbu) e hidroxila (DSOH). O DS é definido como o número médio de grupos hidroxilas substituídos por unidade de anidroglicose.

Amostra	l (mm)	d (mm)	\overline{M}_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ^(a)	DSac ^(a)	DSpr ^(a)	DSbu ^(a)	DSOH ^(a)
CA	$0,06 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,01$	100.000	2,8	—	—	0,2
CAP	$0,06 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,01$	25.000	0,2	2,3	—	0,5
CAB	$0,06 \pm 0,01$	$0,010 \pm 0,005$	20.000	1,0	—	1,8	0,2

(a) Dados fornecidos pelo fabricante.

3 – Métodos

3.1 - Processamento Reativo

3.1.1 – Blendas de Polietileno Maleado e Butirato Acetato de Celulose

O polietileno linear de baixa densidade (PE) foi fundido em um misturador Haake PolyLab R600 – Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH a 150°C e 80 rpm. Após 5 minutos, anidrido maléico (AM) (1%) e peróxido de benzoíla (BPO) (0,1%) foram adicionados ao fundido e misturados por mais 4 minutos. Após isto, butirato acetato de celulose (CAB) (seco em uma estufa a vácuo a 70°C por 10 dias) foi adicionado nas quantidades de 5, 10, 20, 30, 40 ou 50t% em massa e misturados por mais 26 minutos. Após o processamento, as amostras foram cortadas em pequenos grânulos. A temperatura de fusão e o torque foram registrados durante o processo de mistura. A Tabela 3 mostra os códigos usados para cada tipo de mistura.

Tabela 3 – Materiais e códigos das misturas, temperatura de fusão (T_m) e calor de fusão (ΔH_f) determinados por medidas de DSC. O número entre parênteses representam a porcentagem em massa do CAB na respectiva blenda.

Amostra	Código	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
Polietileno Linear de Baixa Densidade	PE	124	105
Butirato Acetato de Celulose	CAB	-----	-----
PE grafitizado com anidrido maléico (AM)	M-PE	124	105
M-PE + CAB (5%)	CAB-5%	124	101
M-PE + CAB (10%)	CAB-10%	124	78
M-PE + CAB (20%)	CAB-20%	124	93
M-PE + CAB (30%)	CAB-30%	124	80
M-PE + CAB (40%)	CAB-40%	124	71
M-PE + CAB (50%)	CAB-50%	124	65

3.1.2 – Compósitos de Polietileno ou Polietileno Maleado e Celulose ou Ésteres de Celulose

O polietileno linear de baixa densidade (PE) (40g) foi fundido em um misturador Haake PolyLab R600 – Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH a 150°C e 80rpm. Após 4

minutos, 4g de anidrido maléico (AM) e 0,04g de peróxido de benzoíla (BPO) foram adicionados e misturados junto com o PE fundido por mais 4 minutos. Pelo menos 8 g de celulose (CEL), acetato de celulose (CA), propionato acetato de celulose (CAP) ou butirato acetato de celulose (CAB), secos em uma estufa a vácuo a 70°C por 10 dias, foram adicionados e misturados por mais 26 minutos. Após o processamento, as amostras foram cortadas em pequenos grânulos. Para estudar o efeito da compatibilização com AM, misturas com PE puro foram feitas. O PE (40g) foi fundido no misturador Haake PolyLab R600 – Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH a 150°C e 80rpm. Após 9 minutos, 8g de CEL, CA, CAP ou CAB secos em uma estufa a vácuo a 70°C por 10 dias foram adicionados e misturados por mais 26 minutos. Após o processamento, as amostras foram cortadas em pequenos grânulos. Na Tabela 04 estão apresentados os códigos usados para cada tipo de compósito.

Tabela 4 – Códigos dos materiais e dos compósitos. Temperatura de fusão (T_m) determinada por DSC.

Amostra	Código	T_m (°C)
Polietileno linear de baixa densidade	PE	124
PE grafitizado com anidrido maléico (AM)	M-PE	120
Celulose	CEL	—
Acetato de Celulose	CA	229
Propionato Acetato de celulose	CAP	184
Butirato Acetato de celulose	CAB	160
PE + CEL	PE-CEL	121
M-PE +CEL	M-PE-CEL	121
PE + CA	PE-CA	121
M-PE + CA	M-PE-CA	121
PE + CAP	PE-CAP	120
M-PE + CAP	M-PE-CAP	122
PE + CAB	PE-CAB	121
M-PE + CAB	M-PE-CAB	122

3.2 - Preparação dos corpos de prova

As placas das misturas foram preparadas por um método de molde por compressão. Os grânulos foram prensados a 160°C e 1,5 kPa por 10 minutos em uma prensa pneumática

Marconi. A espessura das placas foi ajustada usando um molde de metal de 1,6 mm de espessura.

3.3 – Difração de Raio-X (XRD)

Os experimentos de XRD foram realizados em um difratômetro de geometria Bragg-Brentano da Rigaku, com uma radiação monocromatizada $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm), a 40 kV e 20 mA. Os padrões de difração de incidência rasante foram coletados para o ângulo de incidência 2θ variando de 10° a 40° com intervalos de $0,05^\circ$ a cada 10 segundos para as amostras com 1,6mm de espessura. Os fundamentos da técnica podem ser encontrados na literatura [BAUMHARDT NETO, 2004; ELIAS, 1997].

3.4 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um equipamento THASS XP-10. Foram realizadas duas corridas para cada amostras em cadinhos fechados de alumínio com 7,5mg de amostra sob atmosfera de N_2 (100mL. min^{-1}) e razões de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C. min}^{-1}$, com uma faixa de temperatura de 25 a 100°C . Após aquecimento, as amostras foram resfriadas até 25°C e em seguida reaquecidas nas mesmas condições do primeiro aquecimento. O segundo aquecimento foi usado para determinação da temperatura de fusão (T_m), que foi determinada no pico. A célula de DSC foi calibrada com In ($T_m = 156,6^\circ\text{C}$; $\Delta H_{\text{fus}} = 28,59 \text{ J.g}^{-1}$) e Zn ($T_m = 419,6^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{fus}} = 111,40 \text{ J.g}^{-1}$).

A teoria sobre DSC está muito bem descrita na literatura [BERNAL et al., 2002; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; MACHADO; MATOS, 2004].

3.5 - Ensaaios Mecânicos

Os testes mecânicos foram realizados para as amostras das blendas e compósitos, M-PE e PE de acordo com a norma ASTM D638-9. As propriedades mecânicas foram determinadas para cinco amostras de mesma composição em uma INSTRON 4400R a temperatura ambiente.

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pela resposta destes às tensões ou deformações aplicadas. As propriedades mecânicas dos polímeros são bem conhecidas e estão bem descritas na literatura [CANEVAROLO JR, 2002; CANTO; PESSAN, 2004; ELIAS, 1997; SPERLING, 1986].

3.6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises das superfícies fraturadas das misturas foram obtidas em um Phillips XL30. Para evitar artefatos devido à deformação plástica as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido. A teoria sobre o funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura pode ser encontrada na literatura [ALMEIDA, 2004; CANEVAROLO JR, 2004].

3.7 – Determinação do grau de funcionalização do M-PE por espectroscopia FTIR

Espectros FTIR foram obtidos usando um Bomem[®] MB 100 com uma resolução de 4cm^{-1} e 128 varreduras por espectro. Primeiramente, a curva de calibração foi obtida a partir de soluções de AM 1,25; 2,5; 5,0 e 10,0% em massa em etanol p.a. Isto foi possível porque o AM e etanol possuem espectros diferentes. Para a curva de calibração, a banda característica do CH_2 (scissoring) em 1460 cm^{-1} presente no etanol (ou no PE) e a banda característica do AM em 1715 cm^{-1} , designada como a vibração de estiramento da carbonila, foram escolhidas. A razão entre a intensidade (altura do pico) correspondente à banda da carbonila, I_{1715}^{IR} , e a intensidade correspondente à banda característica do CH_2 em 1460 cm^{-1} , I_{1460}^{IR} , aumentou

com o aumento da quantidade de AM na solução como mostrado na Figura 2. A variação da razão $I_{1715}^{IR}/I_{1460}^{IR}$ (y) com a porcentagem de AM (x) foi ajustada na equação $y = 0,065 + 0,1772x - 0,009x^2$ e $R = 0,966$. Portanto, o grau de funcionalização do M-PE foi estimado como 0,69% em massa por substituição na razão $I_{1715}^{IR}/I_{1460}^{IR}$ medida para o M-PE nesta equação. Anteriormente às medidas de FTIR, o M-PE foi purificado por dissolução em xileno a 130°C e precipitado em acetona a temperatura ambiente. Este processo de purificação foi realizado duas vezes para remover as moléculas de AM não reagidas, que são solúveis de acetona. A determinação do grau de funcionalização por meio de curvas de calibração por FTIR é muito utilizada [CASARANO et al., 2005; PAPKE; KARGER-KOCSIS, 1999; TORRES; ROBIN; BOUTEVIN, 2001;].

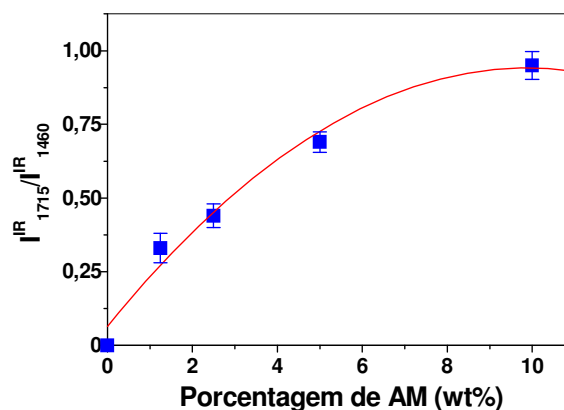


Figura 2 - Variação do $I_{1715}^{IR}/I_{1460}^{IR}$ com a porcentagem de AM usado para estimar o grau de funcionalização. A linha vermelha é o ajuste da variação da razão $I_{1715}^{IR}/I_{1460}^{IR}$ (y) com a porcentagem de AM (x), $y = 0,065 + 0,1772x - 0,009x^2$ e $R = 0,966$.

3.8 - Extração com um solvente seletivo seguida por espectroscopia Raman

As amostras de cada blenda ou compósito foram pesadas em uma balança de precisão ($\pm 0,0001g$), envolvidas em uma rede inerte e introduzidas em um extrator Soxhlet. Os compósitos PE-CEL e M-PE-CEL foram tratados com xileno a 110°C por 8 horas, que é um solvente seletivo para a poliolefina. Os compósitos preparados com os ésteres de celulose foram tratados com acetona, que é um solvente seletivo para os ésteres de celulose, a 55°C por

8 horas. Após a extração seletiva, todas as amostras foram secas em uma estufa a vácuo a 100°C por 24 h e novamente pesadas.

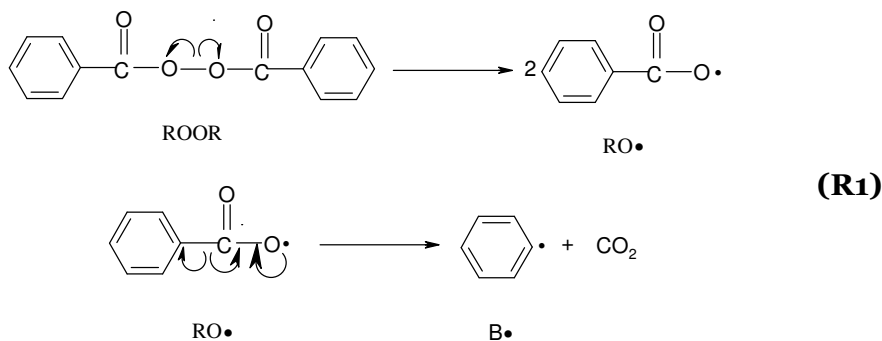
Os espectros Raman foram obtidos em um Renishaw Raman System 3000 com uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras por espectro. As blendas foram analisadas antes e depois da extração com o solvente seletivo. As bandas características do CH_2 em 1440 cm^{-1} presente nas poliolefinas, a ligação C-O-C do anel da anidroglicose em 1373 cm^{-1} para a celulose (CEL) e o grupo carbonila em 1740 cm^{-1} para os ésteres de celulose foram escolhidos para a análise. A razão entre as intensidades (altura do pico) correspondentes às bandas características dos polissacarídeos, I_{1373} ou I_{1740} , e a intensidade correspondente à banda característica do CH_2 em 1440 cm^{-1} , I_{1440} , foram consideradas para complementar as medidas gravimétricas.

4 – Resultados e Discussão

4.1 – Enxertia do Anidrido Maléico (AM) no Polietileno Linear de Baixa Densidade (PE)

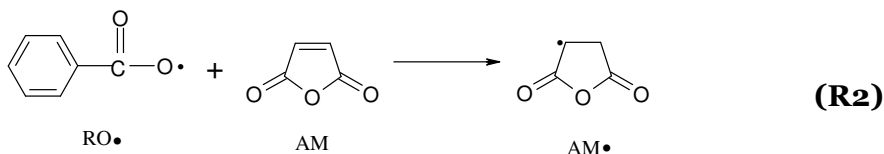
Reações de enxertia de anidrido maléico (AM) em polietileno por processo reativo envolve a reação do polímero fundido com o AM, na presença de peróxidos (neste caso, o peróxido de benzoíla, BPO).

O BPO é termicamente instável e sofre cisão homolítica na ligação oxigênio-oxigênio gerando radicais livres, como mostra a Reação 1 (R1) [MOAD, 1999; BETTINI; AGNELLI, 1999; LIU; BAKER; RUSSELL, 1990; GAYLORD et al., 1989].



onde ROOR representa o peróxido antes de ser decomposto; RO• é o radical formado a partir do peróxido de benzoíla e AM• radical livre do anidrido. RO• é instável e pode se decompor, formando B• e CO₂.

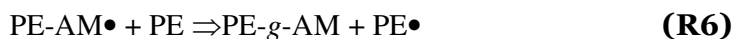
Os radicais produzidos pela decomposição térmica do peróxido de benzoíla (BPO) podem abstrair um átomo de hidrogênio do agente funcionalizante (anidrido maléico, AM) dando origem ao anidrido radicalar, como mostra a Reação 2 (R2)[GAYLORD, et al., 1989; GAYLORD; MEHTA, 1989; GAYLORD et al., 1992].



No meio reacional encontramos todas estas espécies reativas na presença do PE. Os carbonos terciários presentes no PE são os mais suscetíveis a ataques de radicais livres. As reações mais prováveis levam à geração de radicais livres na poliolefina (macroradicaís), como mostram as Reações 3 e 4 (R3 e R4). O anidrido radicalar (AM•) além de gerar radicais livres no PE também pode se ligar ao macroradical PE• resultante da abstração do hidrogênio da poliolefina pelos radicais gerados pela decomposição do BPO (R5) [GAYLORD; MEHTA, 1989].



A reação entre o macroradical polimérico e anidrido radicalar, promove a recombinação de radicais (R5). O macroradical PE-AM• formado pode ainda sofrer transferência de cadeia (reação 6, R6).



As reações de terminação podem ocorrer por recombinação dos radicais Reações 7-11 (R7-R11). Os radicais livres podem sofrer terminação através de várias reações radicalares [LIU; BAKER; RUSSELL, 1990].



O mecanismo proposto para a enxertia de AM e polietileno, segundo Roover [DE ROOVER; DEVAUX; LEGRAS, 1996], tem início com a abstração de um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica pelo iniciador, dando origem a um macroradical terciário; posteriormente ocorre cisão - β , e a enxertia de anidrido malêico, sofrendo terminação por recombinação e ou desproporcionamento. Análises por FTIR do PE enxertado não apresentam nenhuma evidência da presença de duplas ligações. Conseqüentemente, terminação por desproporcionamento dos macrorradicais PE • e PE -AM• está ausente ou ocorre de forma não significativa.

4.2 – Blendas de Polietileno Maleado e Acetato Butirato de Celulose

4.2.1 Processamento reativo

O processo de mistura começa em 150°C, mas devido a fricção molecular a temperatura aumenta até (175 ± 2) °C. A Figura 4 mostra o torque τ e a temperatura (°C) em função do tempo para a amostra CAB-10%. A curva do torque pode ser dividida em quatro regiões: (1) pico devido ao carregamento dos grânulos de PE na câmara do misturador, (2) oscilação do torque devido a adição do AM e do BPO, (3) oscilação do torque devido a adição do CAB e (4) torque final (τ_f). A Figura 3 (a) mostra o torque final (τ_f) como uma função da quantidade de CAB (0-50% em massa). O τ_f diminui com o aumento de CAB na mistura. Este comportamento é esperado porque a viscosidade do CAB é menor do que a viscosidade do PE. Para porcentagens de CAB maiores que 30% em massa, o valor do τ_f permanece constante, indicando que, a partir deste ponto, a viscosidade do CAB influencia predominantemente a viscosidade da blenda.

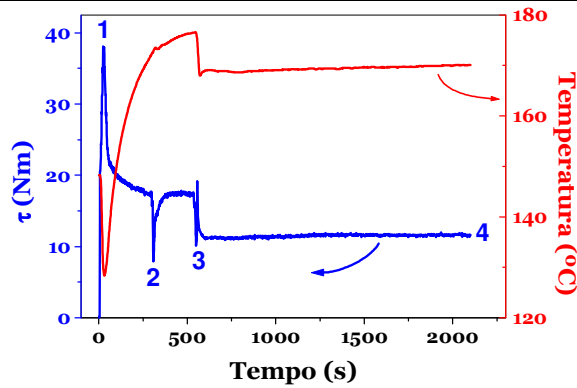


Figura 3 - Curvas típicas de torque e temperatura em função do tempo obtida para o CAB-10%. A curva do torque pode ser dividida em quatro regiões: (1) pico devido ao carregamento dos grânulos de PE na câmara de mistura, (2) oscilação do torque devido à adição ao AM e do BPO, (3) oscilação do torque devido a adição de CAB e (4) torque final (τ_f).

4.2.2 Ensaio Mecânicos

O PE tem um comportamento típico de polímero dúctil (Figura 4a): aumento da tensão seguido de formação de pescoço, após o pescoço percorrer toda a seção transversal a tensão volta a aumentar até a ruptura. O mesmo comportamento de polímero dúctil foi observado nas blendas com M-PE e CAB (5-50% em massa), como pode ser visto na curva de tensão x alongação para o CAB-10% na Figura 4b.

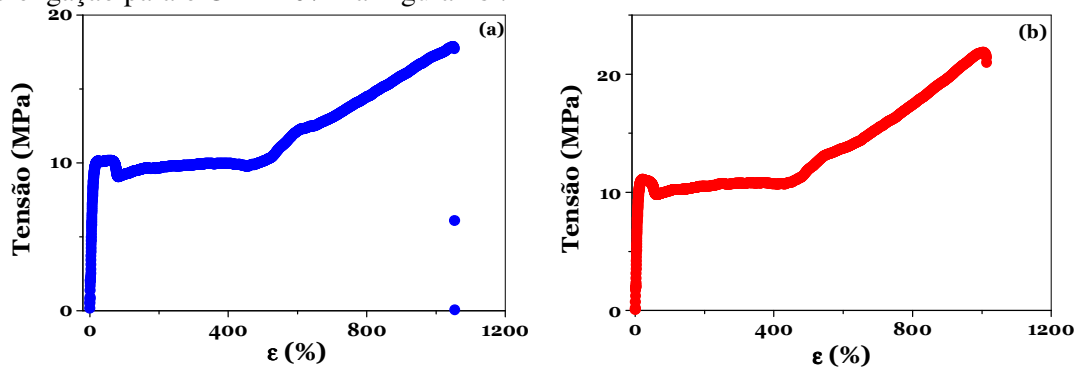


Figura 4 - Curva típica de tensão x alongação de um polímero dúctil obtido para o (a) PE puro e (b) CAB-10.

As propriedades mecânicas de todas as blendas estão apresentadas nas Figuras 5b-5d. Todas as propriedades mecânicas obtidas para o PE foram similares àsquelas observadas para o M-PE, indicando que a funcionalização com AM não alterou as propriedades mecânicas do PE. O módulo de Young (E) (Figura 5b) aumentou com o aumento da quantidade de CAB nas

blendas. Este comportamento é esperado porque o módulo de um sistema reforçado depende das propriedades dos dois componentes [MARCOVICH; VILLAR, 2003; ZHANDAROV; MADER, 2005; ZHANG et al., 2002;]. Portanto, como o módulo do CAB é maior do que o módulo do M-PE e do PE [ZHANDAROV; MADER, 2005], os módulos das blendas serão maiores do que a do polímero puro. A tensão no escoamento, σ_y , (Figura 5c) obtido para o CAB-5% e CAB-10% são maiores que do que os determinados para o PE e M-PE, enquanto o CAB-40% e CAB-50% apresentaram os valores mais baixos de σ_y . σ_y geralmente mostra uma maior dependência com a adesão interfacial do que E; por exemplo, σ_y pode ser correlacionado com interações interfaciais em sistemas de polímeros heterogêneos [MARCOVICH; VILLAR, 2003]. Durante o processo de mistura, pode ocorrer uma reação de esterificação entre os grupos $-\text{COOH}$ e $-\text{C}=\text{O}$ enxertados no M-PE e a hidroxila do CAB [BALASURIYA et al., 2002; CAMPOS; FANTINI; PETRI, 2004; CASARANO et al., 2005; JOSEPH; JOSEPH; THOMAS, 2002;]. A ligação química entre as duas fases promove uma melhor transferência da carga aplicada na matriz para a fase de reforço, levando a um maior valor para a tensão no escoamento. Em comparação ao PE e ao M-PE, foi observada uma queda na elongação (ϵ_b) quando a porcentagem de CAB na blenda foi maior que 30% (Figura 5d). Entretanto, as blendas com uma quantidade de CAB de até 20% na blenda apresentaram valores de ϵ_b muito próximos daqueles obtidos para o PE puro e M-PE, evidenciando um aumento na dureza e ductibilidade. Um comportamento similar foi observado para as blendas de PHB/CAB [WANG et al., 2003].

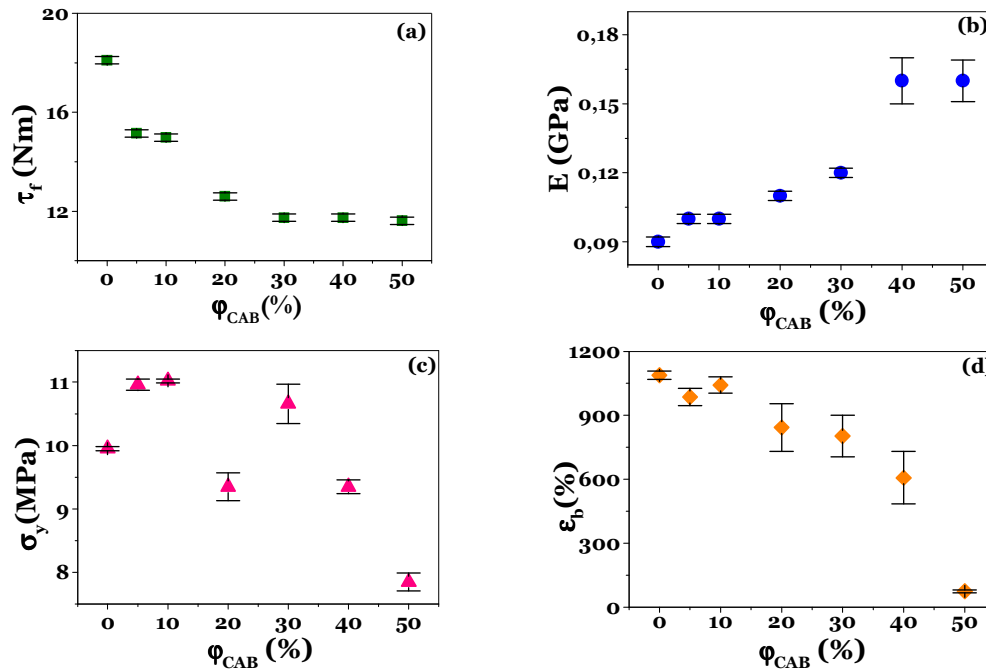


Figura 5 – (a) Torque final (τ_f); (b) módulo de Young (E); (c) tensão no escoamento (σ_y) e (d) alongação na ruptura (ϵ_b) em função da porcentagem de CAB nas blendas.

4.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O comportamento mecânico das blendas poliméricas está intimamente relacionado com a dispersão de uma fase na outra e com a adesão interfacial. A Figura 6a-6f mostra as imagens de MEV das superfícies fraturadas das blendas CAB-5%, CAB-10%, CAB-20%, CAB-30%, CAB-40% e CAB-50%, respectivamente. No caso das blendas CAB-5% (Figura 6a) e CAB-10% (Figura 6b), os domínios de CAB são menores e estão mais distribuídos na matriz do M-PE do que nas outras amostras. Estes resultados concordam com as propriedades mecânicas superiores observadas para o CAB-5% e CAB-10% (Figuras 6c e 6d). As conexões interfaciais entre a matriz e a fase dispersa podem ser vistas nas blendas CAB-10% e CAB-20% (Figuras 6b e 6c, respectivamente), sugerindo que as blendas têm interfaces ricas em pontos de adesão. As Figuras 6d e 6e correspondem às superfícies fraturadas das blendas CAB-30% e CAB-40%. Estes resultados indicam que a fratura ocorre preferencialmente na fase do CAB, concordando com o comportamento mecânico observado nas Figuras 6c e 6d. A superfície da blenda CAB-50% mostra grandes domínios de CAB e a ausência de pontos de

adesão, contribuindo com a pobre performance mecânica observada. Com a finalidade de mostrar o efeito de compatibilização do AM na adesão interfacial, uma imagem de MEV de uma superfície de uma blenda não funcionalizada de PE e CAB (20% em massa), Figura 6g. Na presença de AM (Figura 6c) os domínios estão melhor dispersos e os pontos de adesão entre as duas fases é mais freqüente do que na ausência de AM (Figura 6g), evidenciando o papel da compatibilização reativa na adesão interfacial.

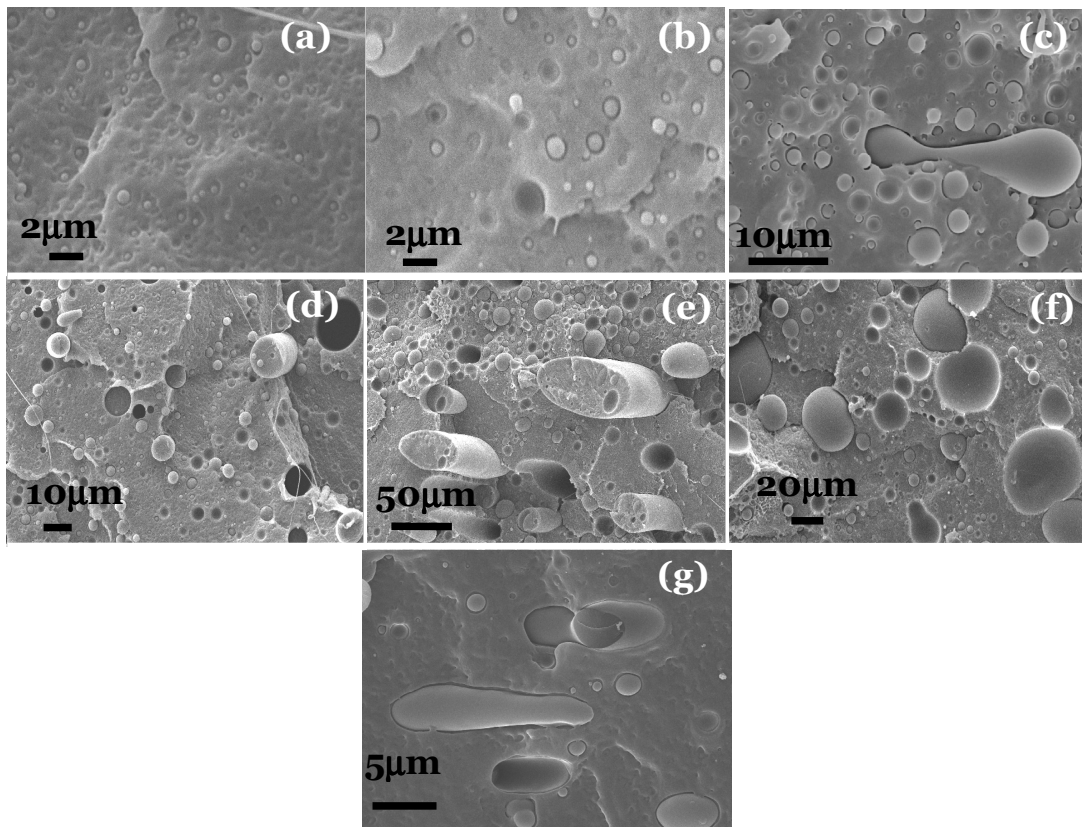


Figura 6 – Imagens de MEV obtidas para as superfícies fraturadas das blendas (a) CAB-5%, (b) CAB-10%, (c) CAB-20%, (d) CAB-30%, (e) CAB-40% , (f) CAB-50% e (g) blenda PE não funcionalizado com CAB (20% em massa).

4.2.4 - Extração com um solvente seletivo seguida por espectroscopia Raman

A adesão entre a matriz e a carga foi quantitativamente avaliada por medidas gravimétricas antes e depois da extração com um solvente seletivo, como mostrado na Tabela 5. As quantidades de CAB extraídas das blendas seguiram a seguinte seqüência CAB-10% <

CAB-5% < CAB-20% < CAB-30% < CAB-40% < CAB-50%. Esta tendência está de acordo com a performance mecânica discutida acima. A baixa quantidade de CAB extraída do CAB-5%, CAB-10% e CAB-20% evidenciam a miscibilidade entre o M-PE e o CAB.

Espectros Raman foram obtidos para todas as blendas antes e depois da extração com o solvente seletivo. Para exemplificar este procedimento, a Figura 7 mostra um espectro típico de CAB, M-PE e CAB-40% antes e depois da extração com acetona. No caso das blendas CAB-5%, CAB-10% e CAB-20% as razões entre as intensidades I_{1740}/I_{1440} após a extração permaneceram praticamente as mesmas (Tabela 5). Estes resultados estão de acordo com as pequenas quantidades de material extraído com o solvente seletivo. No caso do CAB-30%, CAB-40% e CAB-50%, as razões das intensidades I_{1740}/I_{1440} decresceram até 50% após a extração.

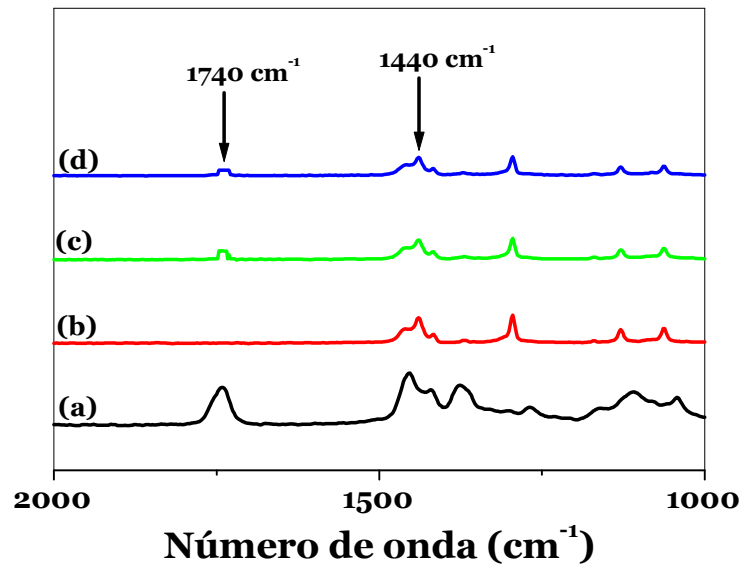


Figura 7 – Espectros Raman obtidos para (a) CAB puro, (b) M-PE, (c) blenda CAB-40% antes da extração com acetona e (d) blenda CAB-40% depois da extração com acetona.

Tabela 5 – Redução de massa determinada por gravimetria após extração com acetona, um solvente seletivo para o CAB. Razão das intensidades obtidas antes e depois da extração por medidas de espectroscopia Raman (detalhes no texto).

Amostra	Redução da massa após extração com acetona (%)	I_{1740}/I_{1440} (antes da extração)	I_{1740}/I_{1440} (após extração)
PE	0	_____	_____
M-PE	0	_____	_____
CAB-5%	0,6 ± 0,1	0,02 ± 0,01	0,012 ± 0,005
CAB-10%	0,3 ± 0,1	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01
CAB-20%	1,7 ± 0,2	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,01
CAB-30%	6,1 ± 0,3	0,07 ± 0,01	0,04 ± 0,01
CAB-40%	16 ± 1	0,09 ± 0,02	0,06 ± 0,01
CAB-50%	26 ± 3	0,10 ± 0,02	0,05 ± 0,01

4.2.5 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Difração de Raios-X (XRD)

A temperatura de fusão (T_m) e o calor de fusão (ΔH_f) determinados a partir das curvas de DSC (não apresentadas) estão resumidos na Tabela 6. Os valores de T_m mostrados na Tabela 6 mostram que a funcionalização e a mistura não alteraram a temperatura do PE. O calor de fusão (ΔH_f) diminuiu com o aumento de CAB, indicando que o grau de cristalinidade também decresceu. O grau de cristalinidade (W_{DSC}) foi calculado pela Equação 1 a seguir, considerando o valor $\Delta H_f^0 = 293 \text{ J.g}^{-1}$ como de uma amostra de polietileno 100% cristalino [WUNDERLICH; CORMIER, 1967].

$$W_{DSC} (\% \text{ cristalinidade}) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (1)$$

A dependência dos valores de W_{DSC} com a porcentagem de CAB na blenda pôde ser ajustada com a seguinte equação linear $W_{DSC} = 34,93 - 0,26 \text{ CAB} (\% \text{ em massa})$, $R = 0,94$ (Figura 8a). A queda nos valores de W_{DSC} com o aumento da quantidade de CAB também foi observado para a blenda CAB/PHB [WANG et al., 2003]. Este resultado é esperado porque a cristalinidade de CAB é menor, como evidenciado pelos resultados de XRD na Figura 9a. Os

estudos foram feitos para todas as blendas de M-PE/CAB para a obtenção de informações adicionais sobre a miscibilidade e cristalinidade das blendas. Os picos de difração e o halo amorfo mostrados na Figura 9b são típicos de polímeros semicristalinos como o PE. O polietileno cristaliza com uma conformação *trans* e pertence à classe de cristais ortorrômbicos. As dimensões da cela unitária são $a = 0,742\text{nm}$, $b = 0,495\text{nm}$ e $c = 0,254\text{nm}$ [ELIAS, 1997]. Todos os difratogramas foram decompostos seguindo o ajuste da função de Lorentz com a finalidade de quantificar a área correspondente aos picos de difração (110) e (200) e o halo amorfo, como exemplificado na Figura 9b para o PE puro. Os picos de difração em $21,5^\circ$ e $23,8^\circ$ correspondem aos planos de difração (110) e (200) observados para o PE e o M-PE (Tabela 6) [CAMPOS; FANTINI; PETRI, 2004; CASARANO et al.,2005; ELIAS, 1997]. A distância interplanar d_{hkl} foi determinada aplicando a equação de Bragg (equação 2):

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{hkl}} \quad (2)$$

onde θ_{hkl} é o ângulo de difração do plano cristalino (hkl) e λ é o comprimento de onda dos raios-X.

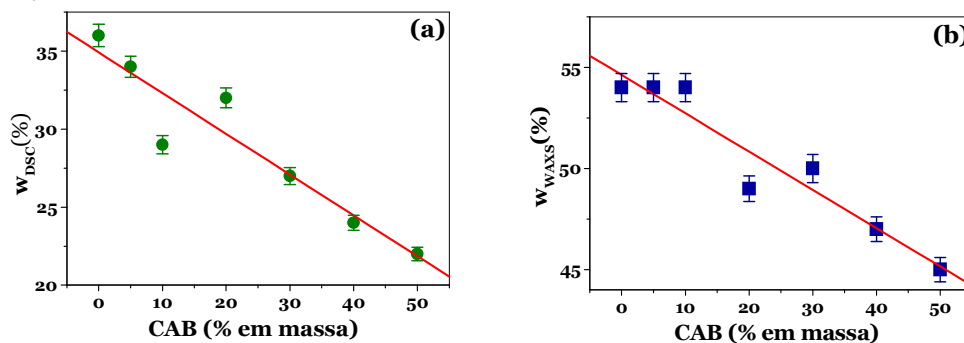


Figura 8 – Grau de cristalinidade calculado a partir de (a) dados de DSC, W_{DSC} (%), a linha vermelha é o ajuste linear $W_{DSC} = 34,93 - 0,26 \text{ CAB (wt\%)}$, $R = 0,94$ e (b) dados de XRD, W_{XRD} (%), a linha vermelha é o ajuste linear $W_{XRD} (\%) = 54,62 - 0,19 \text{ CAB (wt\%)}$, $R = 0,96$.

As constantes da cela unitária a e b determinadas a partir de d e dos índices de Miller calculadas foram $0,75$ e $0,52$ nm, respectivamente. Estes valores são os idênticos aos encontrados para o polietileno [ELIAS, 1997], indicando que o arranjo ortorrômbico permaneceu após o processamento.

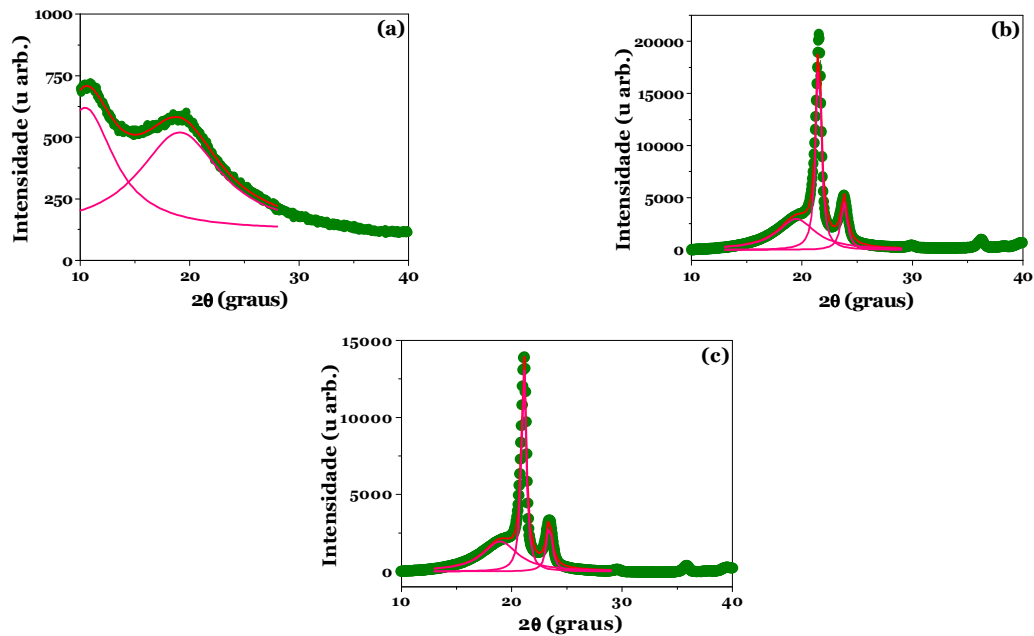


Figura 9 – Difratomogramas de raio-X obtidos para (a) CAB puro, (b) M-PE e (c) CAB-10%. Os símbolos verdes são dados experimentais. As linhas magentas correspondem aos ajustes Lorentziano.

No caso das blends, as posições correspondentes aos planos de difração (110) e (200) variaram dentro do erro das medidas. Entretanto, as áreas correspondentes aos picos de difração e ao halo amorfo apresentaram variações consideráveis. A Figura 9c mostra um difratograma obtido para o CAB-10%. O grau de cristalinidade calculada por XRD (W_{XRD}) foi calculado pela equação 3 a seguir:

$$W_{\text{XRD}} (\% \text{cristalinidade}) = \left[\frac{A_c}{(A_c + A_a)} \right] \times 100 \quad (3)$$

onde A_a e A_c correspondem às áreas calculadas para as regiões amorfas e cristalinas [MARK; KROSCWITZ, 1986].

Calculou-se A_a e A_c para cada amostra (Tabela 6). A variação dos valores de W_{XRD} com a porcentagem de CAB na blenda (Figura 8b) foi ajustada pela a equação linear $W_{\text{XRD}} (\%) = 54,62 - 0,19 \text{ CAB (wt\%)}$, $R = 0,96$. É interessante notar que apesar de $W_{\text{DSC}} (\%)$ e $W_{\text{XRD}} (\%)$ encontrados para todas as amostras diferirem em aproximadamente 20%, as curvas correspondentes a diminuição do grau de cristalinidade com o aumento da quantidade de CAB foram similares. Uma possível explicação para a diferença encontrada entre $W_{\text{DSC}} (\%)$ e

W_{XRD} (%) é que os valores de W_{DSC} foram calculados baseados em um valor teórico de $\Delta H_f^0 = 294 \text{ J.g}^{-1}$ para um polietileno 100% cristalino [WUNDERLICH; CORMIER, 1967].

Este valor pode não corresponder ao ΔH_f^0 para um PE 100% cristalino, que na verdade é um copolímero do polietileno linear de baixa densidade com comonômero buteno, como descrito na parte experimental.

Tabela 6 – Áreas correspondentes aos picos de difração (110) e (200) e o halo amorfo e as posições dos picos. Os valores das áreas são resultados de decomposições seguindo os ajustes de Lorentz.

Amostra	Ac (110) (u arb.)	Ac (200) (u arb.)	Aa (u arb.)	Posição do pico (110) (graus)	Posição do pico (200) (graus)
PE	17381	5186	19327	21,5	23,8
M-PE	16114	6758	20196	21,5	23,8
CAB-5%	11616	3971	13546	21,1	23,5
CAB-10%	10591	2987	11702	21,1	23,4
CAB-20%	12294	5112	17553	21,5	23,8
CAB-30%	8682	2897	11525	21,2	23,5
CAB-40%	7528	2494	11160	21,2	23,5
CAB-50%	7919	3051	13447	21,3	23,6

O tamanho das partículas dos cristais (L) nas direções (110) e (200) pode ser calculado a partir da metade da largura do pico de difração usando a fórmula de Scherrer (equação 4)

$$L = \frac{K \times \lambda}{d \times B \times \cos(\theta)} \quad (4)$$

onde L é o tamanho da partícula expresso na escala do comprimento de onda dos raios-X (λ), d é a periodicidade de Bragg correspondente ao pico, B é a largura do pico à meia altura expresso em radianos e K é uma constante com valor de 1,07 [CSER; HOPEWELL; SHANKS, 2001]. L, esquematicamente representado na Figura 10, é composto por L_c , a espessura da lamela cristalina do PE, e L_a é a espessura da lamela amorfa do PE.

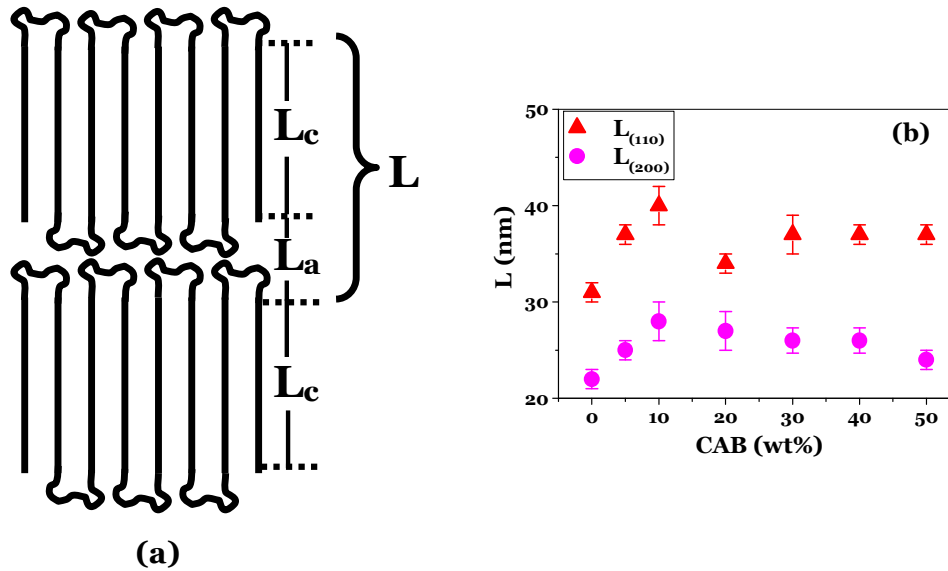


Figura 10 – (a) Representação esquemática do tamanho da partícula L , onde L_c é a espessura da região cristalina do PE na lamela e L_a é a espessura da região amorfa do PE na lamela e (b) tamanho da partícula L dos cristais ao longo das direções (110) e (200), calculados usando a fórmula de Scherrer, em função da porcentagem de CAB nas blendas.

L_{110} é o tamanho da partícula ao longo do plano (110) e L_{200} é o tamanho da partícula ao longo do plano (200). L_{110} e L_{200} apresentam dependência similar com a porcentagem de CAB na blenda, como mostrado na Figura 10b. L_{110} e L_{200} aumentaram com o aumento de CAB até 10% e então permaneceram constantes. Este efeito pode ser atribuído a incorporação de CAB na região amorfa do M-PE [MARCOVICH; VILLAR, 2003; PARK; KIM, 2002], aumentando a porção L_a . Estes resultados corroboram com o comportamento mecânico observado para as blendas CAB-5% e CAB-10% e com dados da literatura sobre blendas compostas de algum outro polímero semicristalino e CAB [KLEMM et al., 2005; TATSUSHIMA et al., 2005; WANG et al., 2003].

4.3 – Compósitos de Polietileno ou Polietileno Maleado e Celulose ou Ésteres de Celulose

4.3.1 Processamento reativo

A temperatura de fusão (T_m) obtida para o PE puro, M-PE, CA, CAP e CAB (Tabela 04) estão de acordo com as reportadas na literatura [MARK; KROSCSWITZ, 1986] ou fornecidas pelos fabricantes [www.eastman.com]. Baseado nestes dados, a temperatura inicial do processo de mistura foi fixado em 150°C, mas devido à fricção molecular a temperatura subiu até (175 ± 2)°C, semelhante ao comportamento da Figura 3, página 15. A Figura 11 apresenta o torque em função do tempo obtido para M-PE, M-PE-CEL, M-PE-CA, M-PE-CAP, M-PE-CAB. Os valores dos torques finais (τ_f) encontrados para M-PE, M-PE-CEL, M-PE-CA, M-PE-CAP, M-PE-CAB foram (10 ± 1)Nm, (15 ± 1)Nm, (23 ± 2)Nm, (18 ± 2)Nm e (13 ± 1)Nm, respectivamente. Comparando os valores dos torques finais do M-PE com os valores encontrados para os compósitos, a adição da CEL, CA ou CAP levou a um aumento significativo nos valores dos τ_f , enquanto que a adição de CAB exerceu um pequeno aumento no valor do τ_f . Este comportamento é esperado porque na temperatura do processamento o CAB e a poliolefina estão fundidos e a viscosidade na câmara de mistura é influenciada pela viscosidade do polissacarídeo fundido, que é maior que a viscosidade da poliolefina fundida. No caso das amostras M-PE-CEL, M-PE-CA, M-PE-CAP a presença da carga sólida aumenta a resistência do fluxo na câmara de mistura, aumentando os valores dos torques finais.

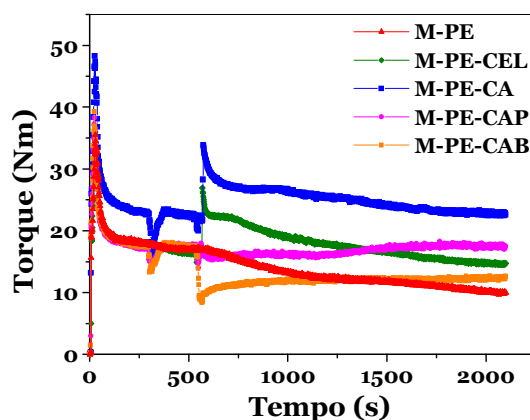


Figura 11 - Curva de torque em função do tempo obtido para o M-PE (triângulo vermelho), M-PE-CEL (losango verde), M-PE-CA (quadrado azul) M-PE-CAP (círculo rosa) e M-PE-CAB (quadrado laranja).

4.3.2 Ensaio Mecânicos

O PE apresentou um comportamento típico de polímero dúctil (Figura 4a, página 16). Entretanto, com a adição de CEL e CA, foi observado um comportamento intermediário entre dúctil e frágil foi observado (Figuras 12a e 12b). Quando a carga utilizada foi o CAP e o CAB, os materiais apresentaram o comportamento de polímero dúctil, como apresentado nas Figuras 12c e 12d.

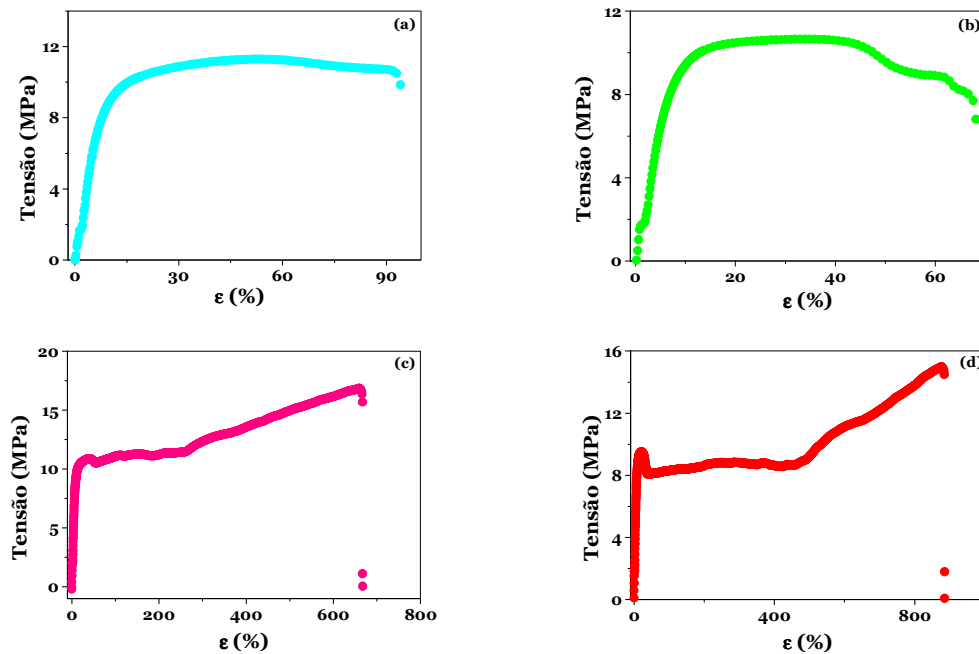


Figura 12 – Curvas de tensão x alongação obtidas para (a) M-PE-CEL, (b) M-PE-CA, (c) M-PE-CAP e (d) M-PE-CAB. As (a) e (b) tem comportamento de um polímero entre dúctil e frágil e as curvas (c) e (d) são típicas de polímeros dúcteis.

Sabe-se que a adesão interfacial entre duas fases tem uma grande influência nas propriedades mecânicas das misturas (blendas ou compósitos). As propriedades mecânicas obtidas para todas as amostras estão apresentadas na Figura 13a-13c. Em comparação ao PE ou M-PE, a adição do polissacarídeo levou a um aumento do módulo de Young (E) (Figura 13a), que supera os correspondentes desvios padrões. Este comportamento é esperado uma vez que já é de conhecimento geral que o módulo de um sistema reforçado depende das propriedades dos dois componentes, o reforço e a matriz [MARCOVICH; VILLAR, 2003;

MOAD, 1999; ZHANDAROV; MADER, 2005; ZHANG et al., 2002]. Portanto, sendo o módulo de um material de reforço (CEL, CA, CAP ou CAB) maior que o módulo do PE ou M-PE, os módulos dos compósitos serão maiores que o do polímero puro. Entretanto, os valores de tensão no escoamento (σ_y) obtidos para M-PE-CEL, M-PE-CA e M-PE-CAP são mais altos do que os valores de σ_y determinados para PE-CEL PE-CA e PE-CAP (Figura 13b). A tensão no escoamento (σ_y) geralmente apresenta maior dependência da adesão interfacial do que o módulo de Young (E); por exemplo, a tensão no escoamento pode ser bem correlacionada com interações interfaciais em sistemas de polímeros heterogêneos [MARCOVICH; VILLAR, 2003]. Durante o processo de mistura pode ocorrer uma reação de esterificação entre os grupos $-\text{COOH}$ e $-\text{C}=\text{O}$ grafitizados no M-PE e as hidroxilas dos polissacarídeos, formando um copolímero grafitizado [BALASURIYA et al., 2002; CAMPOS; FANTINI; PETRI, 2004; CASARANO et al., 2005; JOSEPH; JOSEPH; THOMAS, 2002]. A ligação química entre as duas fases promove uma melhor transferência da carga aplicada da matriz para a fase de reforço, levando a uma maior tensão no escoamento. Esta tendência é observada na Figura 13b, onde os maiores valores de σ_y foram encontrados para os compósitos preparados com CEL e CAP, que possuem a maior quantidade de grupos hidroxilas por monômero (DSOH 0,5). Entretanto, é interessante observar que na ausência de anidrido maléico (AM) os valores de σ_y são baixos, indicando que as forças dispersivas entre a poliolefina hidrofóbica e os resíduos dos ésteres de celulose têm um papel pequeno na adesão interfacial. Outra observação importante é que o PE-CEL apresenta uma tensão no escoamento maior que o PE e o M-PE. Este aumento nos valores da tensão no escoamento, σ_y , no compósito PE-CEL reflete a contribuição das propriedades do material de reforço (CEL). Em outras palavras, 20% em massa de CEL aumenta a resistência ao escoamento dos compósitos preparados com PE porque a CEL é muito mais rígida que o PE.

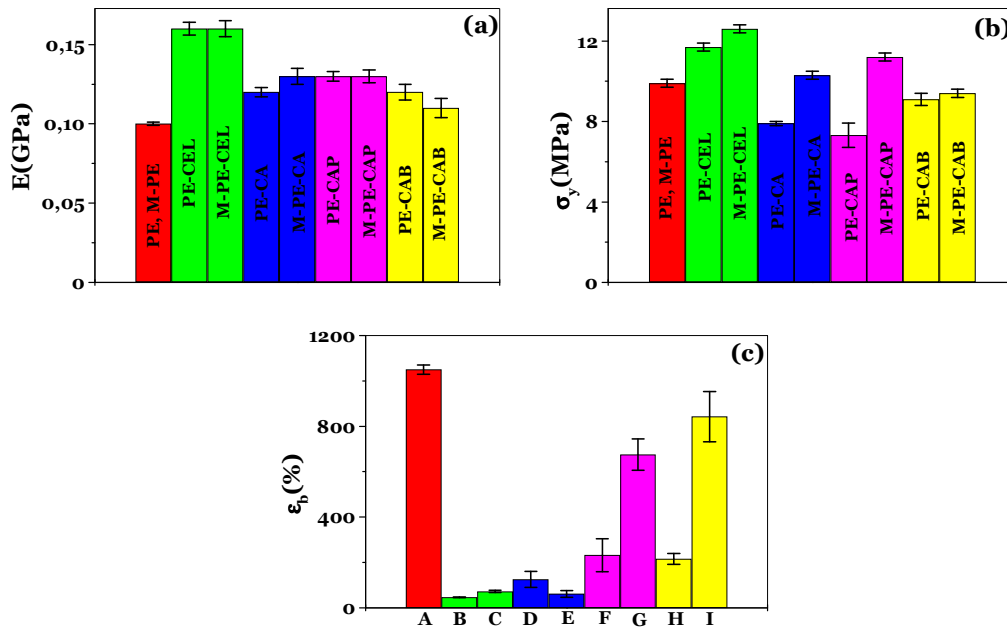


Figura 13 - Propriedades mecânicas medidas para PE, PE-CA, PE-CAP, PE-CAB, M-PE-CA, M-PE-CAP e M-PE-CAB (a) Módulo de Young (E), (b) tensão no escoamento (σ_y) e (c) elongação na ruptura (ϵ_b), onde: (A) PE e M-PE, (B) PE-CEL, (C) M-PE-CEL, (D) PE-CA, (E) M-PE-CA, (F) PE-CAP, (G) M-PE-CAP, (H) PE-CAB, (I) M-PE-CAB.

Nesta parte, a quantidade de polissacarídeo foi fixada em 20% em massa, que é o mais usado para compósitos. Observou-se anteriormente [KOSAKA et al., 2006] que nas blendas de M-PE e CAB, a adição de 5 ou 10% em massa de CAB ao M-PE forma materiais com propriedades mecânicas superiores do que as obtidas para o PE ou M-PE. Entretanto, misturas com porcentagem de CAB entre 20 e 40% em massa tiveram propriedades mecânicas comparáveis às observadas para o PE ou M-PE. Este efeito pode ser explicado com base no limite de miscibilidade de até 10% em massa de CAB na fase amorfa do PE, como evidenciado por medidas de XRD e DSC. Os valores médios de σ_y obtidos para o PE-CAB e M-PE-CAB (Figura 13b) foram menores do que os obtidos para o PE e M-PE, corroborando com os resultados anteriores.

Em comparação com o PE puro, observou-se uma queda na elongação na ruptura (ϵ_b) para todas as amostras. Entretanto, este efeito é menos pronunciado na presença de M-PE,

indicando que a modificação da interface promove um aumento na dureza e na ductibilidade. M-PE-CAP e M-PE-CAB apresentaram os valores mais altos de ϵ_b , que são muito próximos nos valores obtidos para o PE puro. Este efeito pode ser explicado com base nos valores de peso molecular do CAP e do CAB, que são menores que o peso molecular do CA. Além disso, CAP e CAB são menos cristalinos que o CA, como será mostrado nos resultados de XRD.

Na Tabela 04 estão apresentados os valores de T_m determinados para os compósitos por medidas de DSC. Com respeito aos valores de T_m , a adição da fase de reforço ao PE ou ao M-PE levou a um aumento de apenas 2°C, que é insignificante [HRISTOV; VASILEVA, 2003]. Zhang e colaboradores (2002a) observaram que a temperatura de cristalização e as entalpias de fusão dos compósitos de polietileno funcionalizado com AM (M-PE) com fibras naturais variaram muito pouco e sugeriram que as interações entre o M-PE e a FN são tão fracas que a cristalinidade da matriz do M-PE fica inalterada.

4.3.3 – *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Para obter materiais com boas propriedades mecânicas são necessários (i) uma boa dispersão de uma fase na outra e (ii) uma forte adesão interfacial. A análise das superfícies fraturadas dos compósitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode fornecer informações sobre a adesão interfacial. No caso dos compósitos PE-CEL, PE-CA, PE-CAP e PE-CAB os domínios dos polissacarídeos apresentam poucos pontos de ligação com a matriz do PE, espaços vazios entre os polissacarídeos e a matriz polimérica na região da interfase, indicando uma pobre adesão (Figura 14a-d).

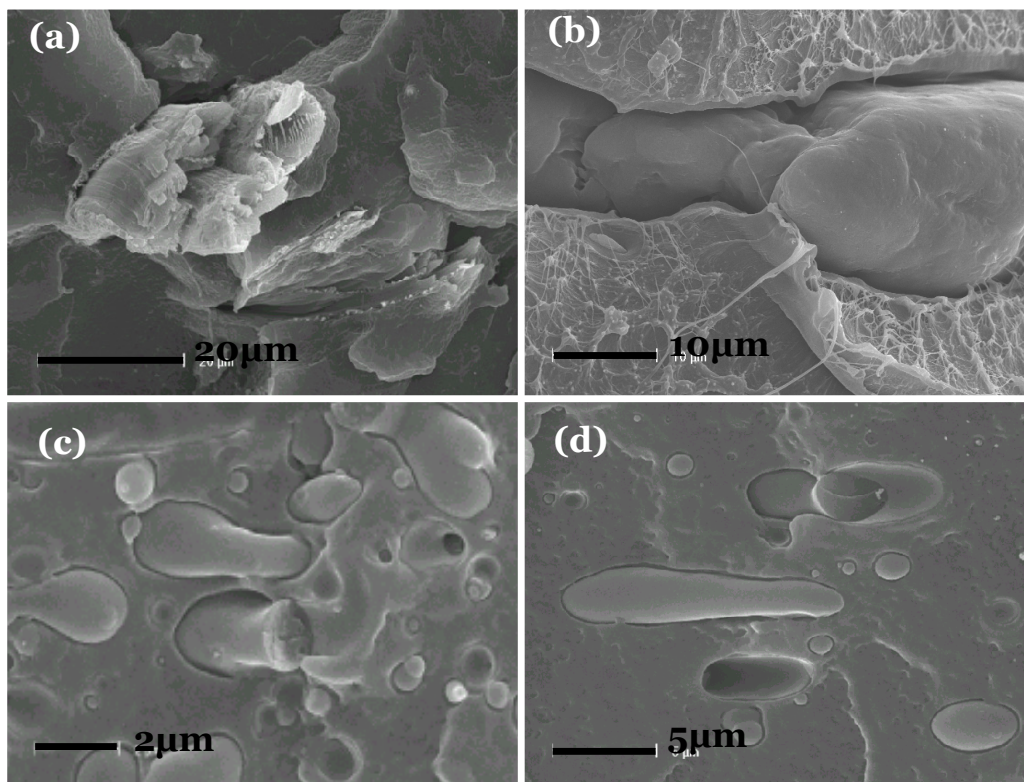


Figura 14 - Imagens de MEV obtidas para as superfícies fraturadas de (a) PE-CEL, (b) PE-CA, (c) PE-CAP (d) PE-CAB.

Ao contrário, as imagens de MEV das superfícies fraturadas obtidas para os compósitos M-PE-CEL, M-PE-CA, M-PE-CAP e M-PE-CAB (Figura 15a-15d) apresentaram múltiplos pontos de adesão entre os domínios dos polissacarídeos e a matriz do M-PE, os domínios estão melhor distribuídos e menores evidenciando uma boa dispersão dos polissacarídeos na matriz e uma boa adesão interfacial entre os componentes, corroborando com as propriedades mecânicas superiores observadas para os compósitos com M-PE. A baixa tensão interfacial entre o M-PE e os polissacarídeos pode ser devida à: reações de esterificação entre os grupos AM ligados ao PE e as hidroxilas dos CEL, CA, CAP e CAB e as forças dispersivas entre os resíduos hidrofóbicos propila e butila e a matriz.

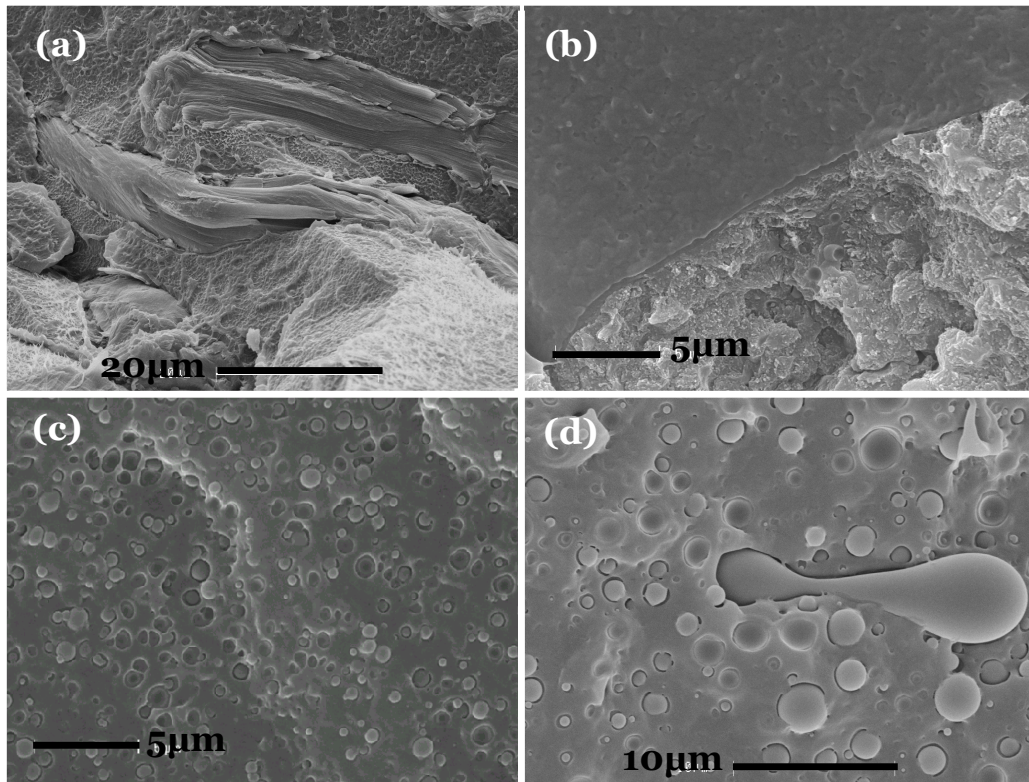


Figura 15 - Imagens de MEV obtidas para as superfícies fraturadas de (a) M-PE-CEL, (b) M-PE-CA, (c) M-PE-CAP (d) M-PE-CAB.

4.3.4 – *Extração com Solvente Seletivo Seguida de Espectroscopia RAMAN*

A adesão entre a matriz e a carga foi quantitativamente avaliada por medidas gravimétricas antes e depois da extração com um solvente seletivo, como apresentada na Tabela 7. Inicialmente todos os compósitos continham 80% em massa de poliolefina e 20% em massa de polissacarídeo. No caso dos compósitos PE-CEL e M-PE-CEL, as cadeias da poliolefina foram extraídas com xileno, que solubiliza PE e M-PE mas não solubiliza a celulose. Na ausência de anidrido maléico (AM), as cadeias da poliolefina foram totalmente extraídas. Contrariamente, no caso do M-PE-CEL, somente 74% da poliolefina foi removida, enquanto 6% permaneceu ligado à fase da CEL. Isto indica que na região interfacial, onde M-PE e CEL estão intimamente ligados, o xileno é inerte. Efeitos similares foram observados para compósitos com celulose cristalina e polietileno maleado [ZHANG et al., 2002]. Com

relação aos compósitos preparados com CA, CAP e CAB, a acetona foi usada para extrair os polissacarídeos. É importante lembrar que a acetona não dissolve o PE ou o M-PE, ela dissolve apenas os ésteres de celulose. Na ausência de AM, as quantidades extraídas do PE-CA, PE-CAP e PE-CAB foram 6,66%, 4,55% e 5,58% em massa, respectivamente. Entretanto, no caso dos compósitos preparados com M-PE, as quantidades extraídas dos polissacarídeos foram menores. Particularmente nos casos do M-PE-CAP e M-PE-CAB as quantidades extraídas caíram para 1,56% e 1,74% em massa, respectivamente, indicando que a adesão interfacial formada entre o M-PE e o éster de celulose não foi dissolvida pela acetona. Estes resultados servem para afirmar que o AM tem um papel importante na adesão interfacial entre a matriz e o polissacarídeo. Portanto, os polissacarídeos com um grande número de grupos hidroxilas por monômero interagem mais fortemente com o M-PE.

Tabela 7 - Redução de massa determinada por gravimetria após extração com solvente seletivo. Razão das intensidades obtidas antes e depois da extração por espectroscopia Raman (detalhes no texto).

Amostra	Redução de massa após extração (%)	I_{1373}/I_{1440} antes da extração	I_{1373}/I_{1440} após extração	I_{1740}/I_{1440} antes da extração	I_{1740}/I_{1440} depois da extração
PE	0	—	—	—	—
M-PE	0	—	—	—	—
PE-CEL	$80 \pm 1^{(a)}$	$0,021 \pm 0,001$	$0,13 \pm 0,06$	—	—
M-PE-CEL	$74 \pm 1^{(a)}$	$0,063 \pm 0,003$	$0,17 \pm 0,08$	—	—
PE-CA	$6,66 \pm 0,03^{(b)}$	—	—	$0,073 \pm 0,004$	$0,042 \pm 0,002$
M-PE-CA	$5,57 \pm 0,03^{(b)}$	—	—	$0,062 \pm 0,003$	$0,044 \pm 0,002$
PE-CAP	$4,55 \pm 0,02^{(b)}$	—	—	$0,071 \pm 0,004$	$0,042 \pm 0,002$
M-PE-CAP	$1,56 \pm 0,01^{(b)}$	—	—	$0,071 \pm 0,004$	$0,062 \pm 0,003$
PE-CAB	$5,58 \pm 0,03^{(b)}$	—	—	$0,055 \pm 0,003$	$0,033 \pm 0,002$
M-PE-CAB	$1,74 \pm 0,02$	—	—	$0,072 \pm 0,004$	$0,061 \pm 0,003$

(a) Extração da poliolefina com xileno.

(b) Extração dos ésteres de celulose com acetona

Espectros Raman foram adquiridos para todos os compósitos antes e depois da extração com o solvente seletivo. Para exemplificar este procedimento, Figura 16 mostra espectros Raman obtidos para M-PE, CAP, M-PE-CAP antes e depois da extração com acetona. No caso dos compósitos PE-CEL e M-PE-CEL, onde as cadeias da poliolefina foram extraídas com xileno, a intensidade das bandas características do CH₂ das poliolefinas em 1440cm⁻¹ diminuiu. Desta forma, com a extração com solvente seletivo nos compósitos PE-CEL e M-PE-CEL, as razões entre as intensidades I_{1373}/I_{1440} aumentaram após a extração, concordando com os resultados gravimétricos. No caso dos compósitos preparados com M-PE e CAP ou CAB as razões entre as intensidades I_{1740}/I_{1440} após a extração permaneceram praticamente as mesmas. Estes resultados condizem com as pequenas quantidades de material extraído com os solventes seletivos nos dois casos. Nos casos dos compósitos preparados com PE, as razões entre as intensidades I_{1740}/I_{1440} diminuem após a extração, mostrando que na ausência de anidrido maléico, os ésteres de celulose são mais facilmente removidos.

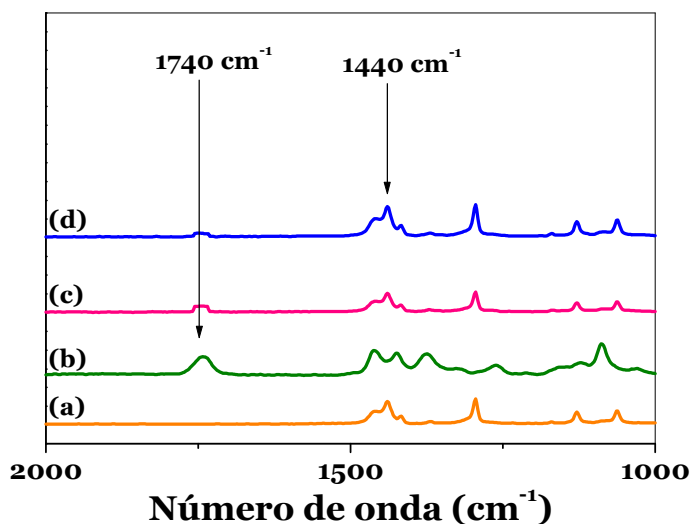


Figura 16 - Espectro Raman obtido para (a) M-PE, (b) CAP puro e (c) M-PE-CAP antes da extração com acetona e (d) M-PE-CAP após a extração com acetona.

4.3.5 – Difração de Raio-X (XRD)

CEL, CA, CAP e CAB são polímeros semicristalinos, como mostrado pelas medidas de XRD nas Figuras 17a, 17b, 17c e 17d, respectivamente.

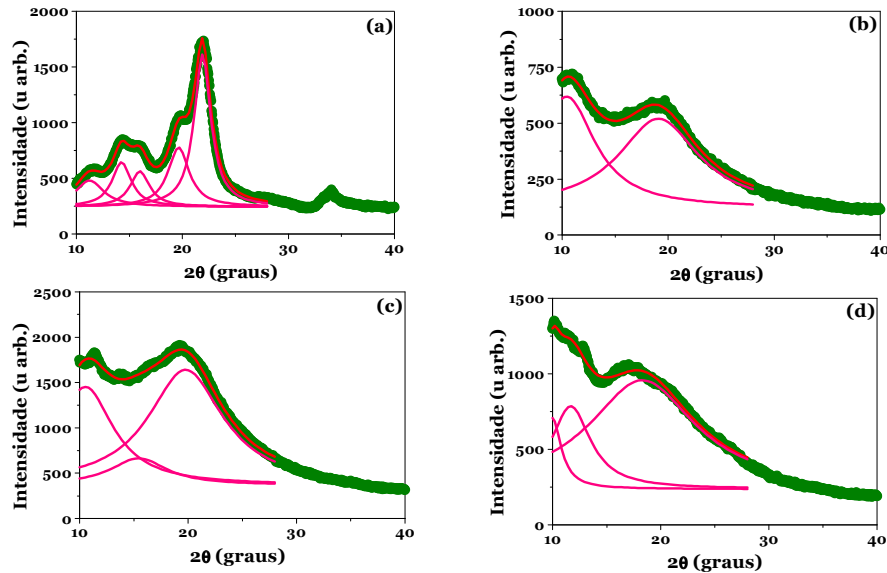


Figura 17 - Difratogramas de raio-X obtidos para (a) CEL, (b) CA, (c) CAP e (d) CAB. Os símbolos verdes são dados experimentais. As linhas magentas correspondem aos ajustes Lorentziano.

Zhang e colaboradores [ZHANG et al., 2003] recentemente argumentaram que as cargas com baixa cristalinidade favorecem a compatibilidade nos compósitos, o que pode justificar as propriedades mecânicas superiores dos sistemas com CAP e CAB, que são os materiais menos cristalinos. Estudos de XRD foram realizados para os compósitos PE/polissacarídeo e M-PE/polissacarídeo com o objetivo de se obter informações adicionais sobre a miscibilidade. O polietileno cristaliza na conformação trans e pertence à classe de cristais ortorrômbicos. As dimensões da cela unitária ortorrômbica são $a = 0,742$ nm, $b = 0,495$ nm e $c = 0,254$ nm. Todos os difratogramas foram decompostos por ajuste Lorentziano para quantificar as áreas correspondentes aos picos cristalinos (110) e (200) e o halo amorfo, como exemplificado na Figura 18a para o PE puro. A Figura 18b mostra uma curva típica de espalhamento de raios-X em função do ângulo de espalhamento obtido para o M-PE-CAP. Os

picos de difração em 21,5°C e 23,8°C (Tabela 8) correspondem aos planos de difração (110) e (200), respectivamente [CAMPOS; FANTINI; PETRI, 2004; CASARANO et al., 2005; ELIAS, 1997;].

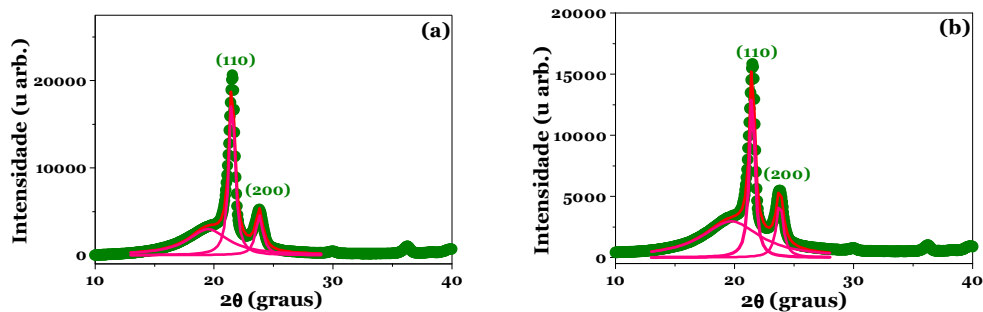


Figura 18 - Difratogramas de raios-X obtidos para (a) PE puro e (b) M-PE-CAP. Os símbolos verdes são dados experimentais. As linhas magentas correspondem aos ajustes Lorentziano.

As distâncias interplanares foram determinadas pela equação de Bragg (ver equação 2 na p.22).

As dimensões da cela unitária a e b foram calculadas a partir de d_{hkl} e dos índices de Miller e quantificados em 0,75 e 0,52 nm, respectivamente. Os valores são os mesmos do que os reportados para o polietileno [ELIAS, 1997], indicando que o arranjo ortorrômbico permaneceu após o processamento. Os difratogramas na Figura 18 são caracterizados pela presença de um halo amorfo e dois picos de difração. O grau de cristalinidade (W_{XRD}) foi calculado através da equação 3 na página 23. O valor de W_{XRD} encontrado para as amostras PE e M-PE foi 54% (Tabela 8). Após misturar PE com CEL, CA, CAP ou CAB os valores de W_{XRD} diminuíram para 46%, 52%, 51% e 51%, respectivamente. No caso dos compósitos preparados com M-PE, a queda no W_{XRD} foi mais pronunciada quando a CEL (46%) e o CAP (49%) foram usados. É importante lembrar que estes cálculos são resultados de ajustes Lorentzianos e devem ser considerados como uma tendência. As tendências mostraram que independentemente do tipo do polissacarídeo, um decréscimo nos valores dos W_{XRD} foi observado. Entretanto, este efeito foi mais pronunciado em M-PE-CEL (decrécimo de 8%) e

M-PE-CAP (decréscimo de 5%), que apresentou o maior valor para a tensão no escoamento (σ_y). No entanto, as constantes da cela unitária não foram afetadas pelo processamento, pois não foi observada nenhuma mudança nas posições dos picos cristalinos (110) e (200).

Tabela 8 – Áreas correspondentes aos picos cristalinos (110) e (200), ao halo amorfo, posição dos picos (110) e (200) e grau de cristalinidade (W_{XRD}).

Amostra	Área (110) (u a.)	Área (200) (u a.)	Área, Halo amorfo (u a.)	Pico, posição (110) (grau)	Pico, posição (200) (grau)	W_{XRD} (%) (± 1)
PE	17,5	5,2	19,0	21,5	23,8	54
M-PE	16,3	6,9	19,6	21,5	23,8	54
PE-CEL	13,0	5,6	21,4	21,5	23,8	47
PE-CA	12,8	4,8	16,5	21,5	23,8	52
PE-CAP	12,7	4,8	17,1	21,5	23,8	51
PE-CAB	12,2	5,2	16,4	21,4	23,7	51
M-PE-CEL	13,6	5,8	20,6	21,5	23,8	46
M-PE-CA	12,7	4,6	17,0	21,5	23,8	50
M-PE-CAP	12,2	4,5	17,0	21,5	23,8	49
M-PE-CAB	12,4	5,2	17,2	21,5	23,8	51

Os valores das áreas são resultados de ajustes Lorentzianos.

5 – Conclusão

5.1 – Blendas de Polietileno Maleado e Acetato Butirato de Celulose

As estruturas e propriedades das blendas de M-PE e CAB preparadas com quantidades de CAB variando de 5-50% em massa foram investigadas com diferentes técnicas experimentais. Os principais resultados foram:

- Blendas com 5 e 10% em massa de CAB tiveram propriedades mecânicas superiores ao PE e o M-PE. Esta melhora nas propriedades mecânicas é devido à adesão interfacial e uma boa dispersão do CAB na matriz do M-PE, evidenciadas qualitativamente por MEV e quantitativamente por gravimetria e espectroscopia Raman após a extração do CAB com acetona;
- As propriedades mecânicas das blendas com quantidade de CAB entre 20 e 40wt% são comparáveis as propriedades mecânicas observadas para o PE e o M-PE, enquanto as blendas com 50% em massa de CAB apresentaram uma pobre performance mecânica. Para quantidades de CAB maiores de 30% em massa a redução da massa após a extração com acetona aumento significativamente, indicando uma fraca adesão interfacial. Estes resultados concordam com as imagens de MEV que mostram que os domínios do CAB estão dispersos na fase do M-PE com poucos pontos de adesão na interface;
- Os graus de cristalinidade determinados por XRD e DSC decresceram com o aumento da quantidade de CAB na blenda.

5.2 – Compósitos de Polietileno ou Polietileno Maleado e Celulose ou Ésteres de Celulose

Compósitos de PE ou M-PE com quatro polissacarídeos diferentes (CEL, CA, CAP ou CAB) foram preparados. A estrutura, propriedade dos compósitos e efeito de

compatibilização do anidrido maléico na adesão interfacial foram estudados por diferentes técnicas experimentais. Os resultados mais relevantes estão descritos a seguir:

- Os valores mais altos de tensão no escoamento (σ_y) foram observados para os compósitos preparados com polietileno maleado e CEL ou CAP, os polissacarídeos que tem a maior quantidade de grupos hidroxilas por cadeia;
- Os compósitos M-PE-CAP e M-PE-CAB apresentaram os maiores valores para alongação na ruptura (ϵ_b);
- A queda no grau de cristalinidade (GC), determinado por XRD, foi mais pronunciada no M-PE-CEL e no M-PE-CAP. A adição de CEL, CA, CAP ou CAB não causou nenhuma mudança nos valores das constantes da cela unitária ou nos valores de T_m determinados para o PE ou M-PE por XRD e DSC, respectivamente;
- A extração de um componente com solvente seletivo seguido por gravimetria e espectroscopia Raman forneceu evidências quantitativas que confirmaram o efeito compatibilizante do AM nos compósitos, principalmente naqueles preparados com CAP e CAB.

A reação de esterificação que ocorre entre os grupos $-\text{COOH}$ e $-\text{C}=\text{O}$ grafitados no M-PE e grupos hidroxilas nos polissacarídeos leva a formação de compósitos com performances superiores. Portanto, os compósitos preparados com CEL ou CAP, que possuem a maior quantidade de grupos OH por monômero (DSOH 0,5), são compósitos com potencial para aplicações práticas. Entretanto, é interessante observar que na ausência de AM os compósitos apresentaram um desempenho ruim, indicando que as forças dispersivas entre a fase hidrofóbica da poliolefina e os resíduos dos ésteres de celulose têm um papel marginal na adesão interfacial.

6 – Referências Bibliográficas

- _ ALMEIDA, A. T.; Petri, D.F.S. Interação entre a enzima enolase e superfícies sólidas, 2004, 140f. Tese (Doutorado em Físico-Química), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- _ BALASURIYA, P. W.; YE, L.; MAI, Y.-W.; WU, J. Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites. II. Interface modification. *J. App. Polym. Sci.* v.83, n.12, 2505-2521, 2002.
- _ BAUMHARDT NETO, R.; *Raios X em: Técnicas de Caracterização de Polímeros*, ed. Canevarolo Jr., S.V., 229-261, 2004, Artliber Editora Ltda, São Paulo.
- _ BERNAL, C.; COUTO, A.B.; BREVIGLIERI, S.T.; CAVALHEIRO, E.T.G. Influência de Alguns Parâmetros Experimentais nos Resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais – DSC. *Quim. Nova* v.25, n.5, 849-855, 2002.
- _ BETTINI, S.H.P.; AGNELLI, J.A.M. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on the reaction. *J. Appl. Polym. Sci.* 74(2), 247-255, 1999.
- _ BLEDZKI, A.K; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres *Prog. Polym. Sci.* 24 (2), 221-274, 1999.
- _ BUENO, R. GE plastics e Unicamp desenvolvem, em parceria, plástico de engenharia reforçado com fibra vegetal ao invés de fibra de vidro. Revista Fapesp, novembro 2007.
- _ CABRAL, J.T.; GERARD, H.; CLARKE, N.; HIGGINS, J.S. Phase separation of polymer blend TMPC/PS: dependence on blending method. *Physica B*, v.276-278, 408-409, 2000.
- _ CAMPOS, P.G.S.; FANTINI, M.C.A.; PETRI, D.F.S. Grafting of tetrahydrophthalic and maleic anhydride onto polyolefins in solution. *J. Braz. Chem. Soc.* v.15, n.4, 532-540, 2004.
- _ CANEVAROLO JR, S V; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, São Paulo: Artliber Editora Ltda, p.229-284, 2004.
- _ CANEVAROLO JR, S.V., *Ciência dos Polímeros*, São Paulo: Artliber Editora, p. 151-152, 2002.
- _ CANTO, L.B.; PESSAN, L.A. Resistência à Tração, Flexão e Compressão, ed. Canevarolo Jr., S.V., São Paulo: Artliber Editora Ltda, p.341-360, 2004.

-
- CASARANO, R.; MATOS, J. R.; FANTINI, M. C. A.; PETRI, D. F. S. Composites of allyl glycidyl ether modified polyethylene and cellulose. *Polymer* v.46, n.10, 3289-3299, 2005.
 - CASTELLANO, M.; GANDINI, A.; FABBRI, P.; BELGACEM, M. N. Modification of cellulose fibers with organosilanes: under what conditions does coupling occur? *J. Coll. Interf. Sci.* v.273, n.2, 505-511, 2004.
 - CSER, F.; HOPEWELL, J. L.; SHANKS, R. A. X-ray diffraction studies on reverse-annealed polyethylenes. *J. Appl. Polym. Sci.* v.81, n.2, 340-349, 2001.
 - DE PAOLI, M.; SPINACÉ, M.; MANO, B., ARAUJO, J.; & SANTOS, P. Injection molded thermoplastic composite reinforced with curauá fiber. Paper presented at International Conference on Science and Technology of Composite Materials, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
 - DE ROOVER, B.; DEVAUX, J.; LEGRAS, R. Maleic anhydride homopolymerization during melt functionalization of isotactic polypropylene. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* v.34, n.7, 1195-1202, 1996.
 - EDGAR, K. J.; BUCHANAN, C. M.; DEBENHAM, J.S.; RUNDQUIST, P. A.; SEILER, B. D.; SHELTON, M.C.; TINDALL, D. Advances in cellulose ester performance and application. *Prog. Polym. Sci.* v.26, n.9, 1605-1688, 2001.
 - ELIAS, H.G.; *An Introduction to Polymer Science*, Weinheim; Cambridge: VCH, p.276-289, 1997.
 - GAYLORD, N.G.; MEHTA, R.; MOHAN, D.R.; KUMAR, V. Maleation of linear low-density polyethylene by reactive processing. *J. Appl. Polym. Sci.* v.44, n.11, 1941-1949, 1992.
 - GAYLORD, N.G.; MEHTA, R.; KUMAR, V.; TAZI, M. High density polyethylene-g-maleic anhydride preparation in presence of electron donors. *J. Appl. Polym. Sci.* v.38, n.2, 359-371, 1989.
 - GAYLORD, N.G.; MEHTA, R. Peroxide-catalyzed grafting of maleic anhydride onto molten polyethylene in the presence of polar organic compounds. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* v.26, n.4, 1189-1198, 1988.
 - HRISTOV, V.; VASILEVA, S. Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Modified Poly(propylene) Wood Fiber Composites. *Macromol. Mater. Eng.* v.288, 798-806, 2003.
 - JOSEPH, P. V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PILLAI, C. K. S.; PRASAD, V. S.; GROENINCKX, G.; SARKISSOVA, M. The thermal and crystallisation studies of short

-
- sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* v.34A, n.3, 253-266, 2003.
- JOSEPH, P.V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Short sisal fiber reinforced polypropylene composites: The role of interface modification on ultimate properties. *Comp. Interf.* v.9, n.2, 171-205, 2002.
- JOSHI, S. V.; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K.; ARORA, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Comp. A: Appl. Sci. Manuf.* v.35A, n.3, 371-376, 2004.
- KLEMM, D.; HEUBLEIN, B., FINK; H-P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew. Chem. Int. Ed.* v.44, n.22, 3358-3393, 2005.
- KOH, K.A.; KIM, J.H.; LEE, D.H.; LEE, M.; JEONG, H.M. Miscibility of tetramethyl polycarbonate with syndiotactic polystyrene. *Eur. Polym. J.* v.34,n.8, 1229-1231, 1998.
- KOSAKA, P.M.; KAWANO, Y.; FANTINI, M.C.A.; PETRI, D.F.S. Structure and properties of maleated linear low-density polyethylene and cellulose acetate butyrate blends. *Macromol. Mat. Eng.* v.291, n.5, 531-539, 2006.
- LEE, S-H.; YOSHIOKA, M.; SHIRAIISHI, N. Polymer blend of cellulose acetate butyrate and aliphatic polyestercarbonate. *J. Appl. Polym. Sci.* v.77, n. 13, 2908-2914, 2000.
- LIU, N.C.; BAKER, W.E.; RUSSELL, K.E. Functionalization of polyethylenes and their use in reactive blending. *J. Appl. Polym. Sci.* v.41, n.9-10, 2285-2300, 1990.
- LIU, W.; WANG, Y.-J.; SUN, Z. Effects of polyethylene-grafted maleic anhydride (PE-g-MA) on thermal properties, morphology, and tensile properties of low-density polyethylene (LDPE) and corn starch blends. *J. Appl. Polym. Sci.* v.88, n.13, 2904-2911, 2003.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. *Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, Rio de Janeiro: e-papers, 247-285, 2001.
- LUZ, S. M.; GONCALVES, A. R.; DEL'ARCO, A. P., Jr. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* v.38^a, n.6, 1455-1461, 2007.
- MACHADO, L.D.; MATOS, J.R.; *Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial em Técnicas de Caracterização de Polímeros em: Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Ed: Canevarolo Jr., S.V., São Paulo: Artliber Editora Ltda., 229-261, 2004.

-
- MARCOVICH, N. E.; VILLAR, M. A. Thermal and mechanical characterization of linear low-density polyethylene/wood flour composites. *J. Appl. Polym. Sci.* v.90, n.10, 2775-2784, 2003.
 - MARK, H. F.; KROSCWITZ, J. I. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, New York: Willey, vol.4, p.494-498, 1986.
 - MEIRELES, C. S.; FILHO, G. R.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; ZENI, M.; MELLO, K. Blend compatibility of waste materials-cellulose acetate (from sugarcane bagasse) with polystyrene (from plastic cups): diffusion of water, FTIR, DSC, TGA, and SEM study. *J. Appl. Polym. Sci.* v.104, n.2, 909-914, 2007.
 - MOAD, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Prog. Polym. Sci.* v.24, n.1, 81-142, 1999.
 - NOORDAM, A.; WINTRAECKEN, J.J.M.H.; WALTON, G. *Crosslinked Epoxies*, Eds: Sedlacek B. e Kahovee, J., Berlin: W. de Gruyter & Co, 1987
 - PAPKE, N.; KARGER-KOCSIS, J. Determination methods of the grafting yield in glycidyl methacrylate-grafted ethylene/propylene/diene rubber (EPDM-g-GMA): correlation between FTIR and 1H-NMR analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* v.74, n.11, 2616-2624, 1999.
 - PARK, J.W.; TANAKA, T.; DOI, Y.; IWATA, T. Uniaxial Drawing of Poly[(R)-3-hydroxybutyrate]/Cellulose Acetate Butyrate Blends and Their Orientation Behavior *Macromol. Biosci.* v.5, n.9, 840-852, 2005.
 - PARK, M. S.; KIM, J.K. Phase behavior and crystallization of a poly(ethylene oxide)/cellulose acetate butyrate blend. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* v.40, n.15, 1673-1681, 2002.
 - PUKANSZKY, B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *Eur. Polym. J.* v.41, n.4, 645-662, 2005.
 - REE, M.; KYU, T.; STEIN, R.S. Quantitative small-angle light-scattering studies of the melting and crystallization of LLDPE/LDPE blends. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* v.25, 105-126, 1987.
 - RODRIGUES FILHO, G.; CHAGAS DA SILVA, R.; DA SILVA MEIRELES, C.; NASCIMENTO DE ASSUNÇÃO, R.M.; OTAGURO, H. Water flux through blends from waste materials: cellulose acetate (from sugar cane bagasse) with polystyrene (from plastic cups). *J. Appl. Polym. Sci.* v.96, n.2, 516-522, 2005.
 - SPERLING, L.H.; *Introduction to Physical Polymer Science*; New York: John Wiley & Sons Inc., p. 398-405, 1986.

-
- SZABO, P.; EPACHER, E.; FOLDES, E.; PUKANSZKY, B. Miscibility, structure and properties of PP/PIB blends. *Mat. Sci. Eng. A: Struct. Mat.* v.A383, n.2, 307-315, 2004.
 - TATSUSHIMA, T.; OGATA, N.; NAKANE, K.; OGIHARA, T. Structure and physical properties of cellulose acetate butyrate/poly(butylene succinate) blend. *J. Appl. Polym. Sci.* v.96, n.2, 400-406, 2005.
 - TERENZI, A.; KENNY, J.M.; BARBOSA, S.E. Natural fiber suspensions in thermoplastic polymers. I. Analysis of fiber damage during processing. *J. Appl. Polym. Sci.* v.103, n.4, 2501-2506, 2007.
 - TORIZ, G.; ARVIDSSON, R.; WESTIN, M.; GATENHOLM, P. Novel cellulose ester-poly(furfuryl alcohol)-flax fiber biocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* v.88, n.2, 337-345, 2003.
 - TORRES, N.; ROBIN, J.J.; BOUTEVIN, B. Functionalization of high-density polyethylene in the molten state by glycidyl methacrylate grafting. *J. Appl. Polym. Sci.* v.81, n.3, 581-590, 2001.
 - WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Comp. Sci. Tech.* v.63, n.9, 1259-1264, 2003.
 - WANG, T.; CHENG, G.; MA, S.; CAI, Z.; ZHANG, L. Crystallization behavior, mechanical properties, and environmental biodegradability of poly(β -hydroxybutyrate)/cellulose acetate butyrate blends. *J. Appl. Polym. Sci.* v.89, n.8, 2116-2122, 2003.
 - WOLLERDORFER, M.; BADER, H. Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable polymers. *Ind. Crops Prod.* v.8, n.2, 105-112, 1998.
 - WORK, W.J.; HORIE, K.; STEPTO, R.F.T. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. *Pure Appl. Chem.* v.69, n.11, 1985-2007, 2004.
 - WUNDERLICH, B.; MELILLO, L.; CORMIER, C. M.; DAVIDSON, T.; SNYDER, G. Surface melting and crystallization of polyethylene. *J. Macromol. Sci., Part B* v.1, n.3, 485-516, 1967.
 - YANG, C. Q. Infrared spectroscopy studies of the effects of the catalyst on the ester cross-linking of cellulose by poly(carboxylic acids). *J. Appl. Polym. Sci.* v.50, n.12, 2047-2053, 1993.
 - YOON, K.H.; LEE, H.W.; PARK, O.O. Properties of poly(ethylene terephthalate) and maleic anhydride-grafted polypropylene blends by reactive processing. *J. Appl. Polym. Sci.* v.70, n.2, 389-395, 1998.

-
- _ ZAFEIROPOULOS, N. E.; WILLIAMS, D. R.; BAILLIE, C. A.; MATTHEWS, F. L. Engineering and characterization of the interface in flax fiber/polypropylene composite materials. Part I. Development and investigation of surface treatments. *Comp. A: Appl. Sci. Manuf.* v.33A, n.8, 1083-1093, 2002.
 - _ ZHANDAROV, S.; MÄDER, E. Characterization of fiber/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and parameters. *Comp. Sci. Technol.* v.65, n.1, 149-160, 2005.
 - _ ZHANG, F.; ENDO, T.; QIU, W.; YANG, L.; HIROTSU, T. Preparation and mechanical properties of composite of fibrous cellulose and maleated polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* v.84, n.11, 1971-1980, 2002a.
 - _ ZHANG, F.; QIU, W.; YANG, L.; ENDO, T.; HIROTSU, T. Mechanochemical preparation and properties of a cellulose–polyethylene composite. *J. Mater. Chem.*, v.12, n 1, 24-26, 2002b.
 - _ ZHANG, F.; QIU, W.; YANG, L.; ENDO, T.; HIROTSU, T. Crystallization and melting behaviors of maleated polyethylene and its composite with fibrous cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* v.89, n.12, 3292-3300, 2003.

Parte II - Filmes de Ésteres de Celulose

1 – Introdução

Ésteres de celulose são largamente utilizados em formulações de tintas e revestimentos à base de solventes orgânicos. Quando eles são utilizados como aditivos, modificadores de resinas ou principal constituinte do filme, eles melhoram as propriedades de fluxo (viscosidade), a capacidade de polimento, estabilidade a UV, resistência ao amarelecimento, resistência a fissuras no filme, dispersão dos pigmentos. Além disso, a adição de ésteres de celulose à formulação reduz o tempo de secagem, estabiliza pigmentos metálicos e reduz a migração do plastificante. Dentre os ésteres de celulose, os que são mais utilizados em revestimentos são acetato de celulose (CA), propionato acetato de celulose (CAP) e butirato acetato de celulose (CAB). Na formulação de revestimentos metálicos para a indústria automotiva, a presença de CAB ajuda na orientação paralela das partículas metálicas [EDGAR et al., 2001]. No segmento de tintas decorativas o CAB tem sido usado como compatibilizante (“binder”) e agente promotor de retenção de cor, flexibilidade e resistência à umidade e ao intemperismo [EDGAR et al., 2001 ; Fazenda, 1995].

Filmes finos (50 nm < espessura média < 200 nm) poliméricos são muito utilizados na indústria microeletrônica, no desenvolvimento de sensores, na indústria de embalagem e no meio acadêmico. O revestimento rotacional (*spin coating*) tem sido usado para produzir filmes finos poliméricos em produções de larga escala e em escalas de laboratório [NORRMAN; GHANBARI-SIAHKALI; LARSEN, 2005]. Nesta simples técnica, a solução com o polímero é gotejada na superfície do substrato e este gira a uma dada velocidade angular durante certo período de tempo. A espessura do filme é controlada pela concentração do polímero na solução, massa molar do polímero [SCHUBERT, 1997; SCHUBERT; DUNKEL, 2003], velocidade angular [HALL; UNDERHILL; TORKEKELSON, 1998], tempo de rotação [GU; BULLWINKEL; CAMPBELL, 1996] e taxa de evaporação do solvente [MEYERHOFER, 1978; STRAWHECKER et al., 2001; WALSH; FRANSES, 2003]. Por

outro lado, a morfologia e a rugosidade dos filmes finos poliméricos ($50 \text{ nm} < \text{espessura média} < 200 \text{ nm}$) dependem do solvente escolhido para a preparação da solução polimérica [CUI et al., 2006; LIN; MÜLLER; BINDER, 2004; MÜLLER-BUSCHBAUM et al., 2001; PETRI, 2002; STRAWHECKER et al., 2001; WALSH; FRANSES, 2003]. O solvente precisa ser um bom solvente para o polímero, mas é importante lembrar que o solvente pode competir pelo substrato [SILBEBERG, 1968]. O balanço entre a interação substrato-polímero e interação substrato-solvente tem um papel relevante na morfologia resultante dos filmes preparados por revestimento rotacional [LIN; MULLER; BINDER, 2004; PETRI, 2002; SILBEBERG, 1968]. Para estudar o efeito do solvente nas características dos filmes finos ($50 \text{ nm} < \text{espessura} < 150 \text{ nm}$) de acetato de celulose (CA), propionato acetato de celulose (CAP) e butirato acetato de celulose (CAB), logo após o revestimento rotacional e após tratamento térmico acima das suas temperaturas de transição vítrea (T_g), foram escolhidos dois bons solventes, a acetona e o acetato de etila, que apresentam polaridade e taxa de evaporação distintas para avaliar o seu efeito na formação dos filmes.

As aplicações tecnológicas citadas acima requerem que os filmes de ésteres de celulose sejam estáveis. Por outro lado, a estabilidade de filmes poliméricos ultrafinos ($\text{espessura} < 10 \text{ nm}$) é controlada pela energia superficial do polímero e tensão interfacial entre o substrato e o filme polimérico. Quando o trabalho de coesão é maior que o trabalho de adesão, o filme ultrafino torna-se instável e ocorre um fenômeno denominado dewetting ou repelência [REITER, 1992; REITER, 1993].

A estabilidade dos filmes ultrafinos ($\text{espessura} < 10 \text{ nm}$) de ésteres de celulose foi estudada quando eles foram aquecidos (tratamento térmico ou recozimento) acima das suas temperaturas de transição vítrea. As propriedades superficiais foram determinadas experimentalmente para o CA, CAP e CAB com medidas de ângulo de contato. A estabilidade dos filmes foi estudada por microscopia de força atômica e analisadas com base

nos parâmetros termodinâmicos. Na literatura existem excelentes estudos [BERGSTRÖM et al., 1999; ERIKSSON; NOTLEY; WÅGBERG, 2007; NOTLEY; PETTERSON; WÅGBERG, 2004; NOTLEY et al., 2006;] sobre propriedades superficiais de filmes finos de celulose, mas poucos estudos sobre a superfície e comportamento interfacial de filmes finos de ésteres de celulose.

A adsorção de polissacarídeos sobre substratos sólidos produz um meio para a imobilização de biomoléculas [CHARREYRE et al., 1997; PETRI et al., 1999; SACKMANN, 1996; WIEGAND et al., 1997] dando condições para o desenvolvimento de biossensores [DELAIR et al., 1999] e kits para diagnóstico. É importante que a adsorção não induza mudanças conformacionais severas na enzima. Suportar enzimas sobre celulose e seus derivados é interessante porque suas matrizes são inertes em condições fisiológicas, são biocompatíveis e seu caráter hidrofílico/hidrofóbico pode ser mudado de acordo com a necessidade do pesquisador. Na literatura encontram-se estudos sobre a adesão de proteínas sobre membranas de ésteres de celulose [MURATA; TANIOKA, 1997; MURTINHO et al., 1998]. Entretanto, não existem estudos sobre a formação de filmes de ésteres de celulose e seu uso como substratos para adsorção seletiva de proteínas. O estudo da aplicação potencial dos filmes ultrafinos de CA, CAP e CAB para imobilização de proteínas foi investigada. Escolhemos a albumina bovina sérica (BSA) e lipase como proteínas modelo. A BSA [CARTER; HO, 1994] é predominantemente hidrofílica, com 65% de resíduos hidrofílicos e 35% de resíduos hidrofóbicos na sua seqüência (www.expasy.org , P02769). A lipase é uma lipoproteína com 57% de resíduos hidrofílicos e 43% de resíduos hidrofóbicos na sua seqüência (www.expasy.org , P20261) que catalisa a hidrólise triacilgliceróis em meio básico [NEWSHOLME; LEECH, 1991].

A lipase tem sido extensivamente usada como ingrediente na indústria alimentícia e de cosmético, em kits de diagnóstico e como catalisador em reações químicas e bioquímicas

[BENJAMIN; PANDEY, 1998; DALLA-VECCHIA; NASCIMENTO; SOLDI, 2004; GANDHI, 1997; MALCATA et al., 1990; SHARMA; CHISTI; BANERJEE, 2001; WOOLEY; PETERSEN, 1994]. A polimerização de poliésteres e policarbonatos catalisada por lipase tem recebido uma atenção especial desde a última década [BO CHEN et al., 2007; CHAUDHARY, 1997; HU et al., 2006; KULSHRESTHA; GAO; GROSS, 2005; KUMAR; GROSS, 2000; MAHAPATRO et al., 2003; PEETERS ET AL., 2004; UYAMA; SHIGERU; KOBAYASHI, 1999].

Sabe-se que suportes hidrofóbicos são adequados para a imobilização de lipase [GROCHULSKI et al., 1994; FERANDEZ-LAFUENTE et al., 1998] porque promovem a ativação interfacial das lipases com a adsorção sobre estes tipos de superfícies. Esta ativação interfacial pode ser tão importante quanto a interação do sítio ativo das lipases com substratos hidrofóbicos. Por exemplo, a imobilização de lipase sobre substratos hidrofóbicos de octil agarose levou a um considerável aumento da sua atividade enzimática [FERANDEZ-LAFUENTE et al., 1998]. Efeitos similares foram observados para lipase adsorvida sobre esferas de vidro revestidas com superfícies hidrofóbicas polipropileno [FORESTI; FERREIRA, 2007]. O uso de suportes microporosos com caráter hidrofóbico pode aumentar as propriedades catalíticas da lipase imobilizada quando comparada a lipase livre, porque a concentração do substrato na interface líquido-sólido é maior do que aquela em solução [GRIFFITHS; BOSLEY, 1993; MALCATA et al., 1990; PIERRE et al., 2006].

A aplicação potencial dos filmes ultrafinos de ésteres de celulose como substratos para a separação de proteínas foi estudada com a adsorção de BSA e lipase sobre filmes hidrofílicos e hidrofóbicos de CA, CAP e CAB. Os filmes ultrafinos de CA, CAP e CAB foram caracterizados por elipsometria, microscopia de força atômica (AFM) e medidas de ângulo de contato. A atividade enzimática da lipase foi quantificada com um procedimento padrão.

2 – Fundamentação Teórica

2.1 – Influência do solvente na formação de filmes por revestimento rotacional (spin coating)

Quando uma solução é colocada em um substrato sólido que em seguida é girado com uma velocidade constante ocorre a evaporação do solvente e, após certo tempo, um filme é formado. Este processo é chamado revestimento rotacional (spin coating) e permite formar filmes uniformes em substratos planos com espessuras reprodutíveis e controladas. A importância do revestimento rotacional é manifestada no seu amplo uso na ciência e na indústria de microeletrônica para a preparação de filmes poliméricos fotoresistentes [NORRMAN; GHANBARI-SIAHKALI; LARSEN, 2005; KONTURI et al., 2007].

O processo de revestimento rotacional pode ser dividido em três estágios. No primeiro estágio, o substrato é coberto pela solução polimérica (ver Figura 01). Aqui duas situações devem ser consideradas. Se as interações entre o polímero e o substrato são mais fortes do que as interações entre o substrato e o solvente, as cadeias poliméricas irão preferencialmente cobrir o substrato. Caso contrário, se as interações entre as moléculas do solvente e do substrato são mais fortes do que as interações entre o substrato e as cadeias do polímero, pode haver a formação de uma monocamada de solvente sobre o substrato, a qual provocará uma morfologia diferente do filme polimérico sobre o substrato. Este tipo de competição controla a adsorção de polímeros a partir de soluções em superfícies inorgânicas [FOWKES, 1987; COHEN STUART et al., 1991], como descrito originalmente por Silberberg [SILBERBERG, 1968]:

$$\chi_s^{po} = [f_{ps} - f_{os} + \frac{1}{2} (f_{pp} - f_{oo})] / kT \quad (1)$$

onde χ_s^{po} é a energia de adsorção envolvida na adsorção do polímero no substrato; f_{ps} , f_{os} , f_{pp} , f_{oo} representam as energias de interação polímero/substrato, solvente/substrato,

polímero/polímero e solvente/solvente, respectivamente; k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Quando f_{ps} é maior do que f_{os} ocorre a adsorção do polímero.

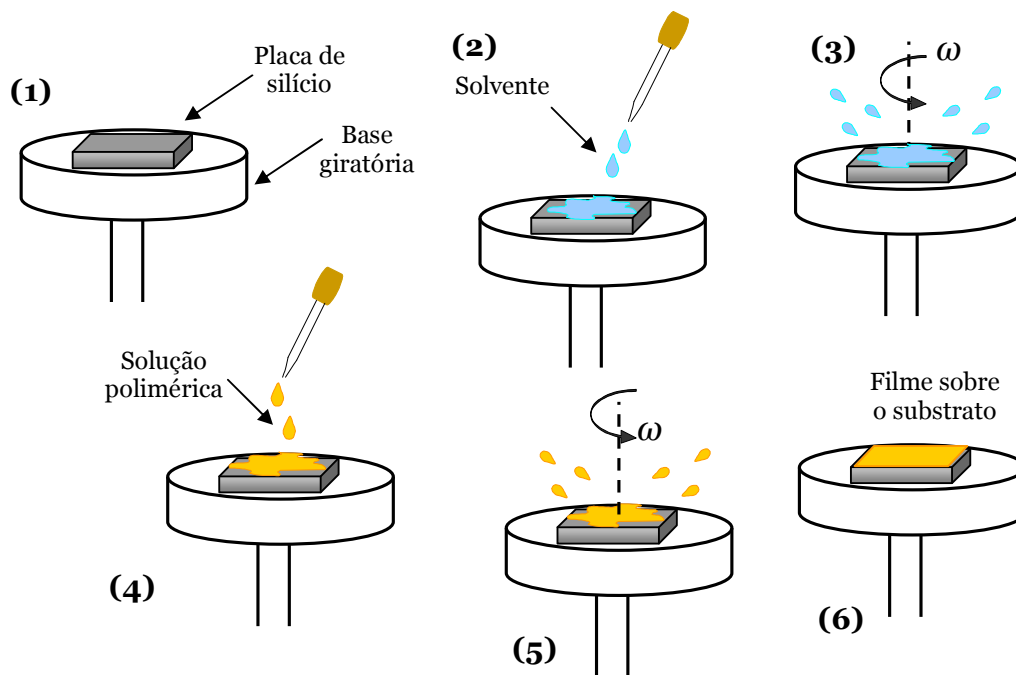


Figura 1 - Representação esquemática do preparo de filmes poliméricos finos e homogêneos por revestimento rotacional (spin coating) sobre lâminas de Si.

Nos primeiros momentos durante o spin coating, o solvente começa a evaporar, aumentando a concentração da solução. Como consequência, a viscosidade da solução aumenta e a mobilidade das cadeias diminui. Se as interações entre o substrato e o polímero são repulsivas, as cadeias tendem a se agregar para minimizar o contato com a superfície. Ao contrário, se as interações entre o substrato e o polímero são atrativas, o polímero espalha-se no substrato, formando um filme homogêneo. Após a completa evaporação do solvente o filme adota a estrutura correspondente a menor energia livre do sistema. É importante lembrar que as estruturas observadas em filmes preparados por spin coating podem não corresponder às estruturas de equilíbrio.

Tanto a taxa de evaporação do solvente quanto a interação polímero/solvente afetam a morfologia dos filmes feitos por revestimento rotacional. No caso de um bom solvente, as

interações entre polímero e solvente são energeticamente favoráveis, isto é, as interações são mais favoráveis do que as interações polímero/polímero e solvente/solvente, favorecendo a expansão da cadeia. Spangler e colaboradores [SPANGLER; TORKELSON; ROYAL, 1990] verificaram que quando solventes com volatilidades comparáveis foram usados, somente os bons solventes produziram filmes uniformes. Quando somente bons solventes foram usados, apenas os com baixa volatilidade produziram filmes uniformes [SPANGLER; TORKELSON; ROYAL, 1990].

A dependência da espessura (d) do filme com o solvente, concentração do polímero e velocidade de rotação pode ser expressa pela equação 2 [HASSAN et al., 2002]:

$$d = \sqrt[3]{\frac{3\eta\phi}{2\rho^2\omega^2}} \quad (2)$$

onde η é a viscosidade da solução, ρ e ϕ são a densidade e a taxa de evaporação do solvente puro e ω é a velocidade de rotação.

2.2 – Estabilidade dos filmes

Se um líquido for forçado a cobrir um substrato, o qual ele não “molha”, ele se retrairá desta superfície, ou seja, ele tentará se deslocar para formar agregados (gotas), deixando boa parte da superfície descoberta. Esse fenômeno recebe o nome de “dewetting”, que será adotado neste trabalho, embora alguns autores traduzam o termo como repelência. O dewetting é dirigido por forças capilares atuantes na linha de contato das 3 fases (substrato, líquido e ar), como mostra a Figura 2. Esta força capilar é resultante do balanço entre as tensões interfaciais líquido-ar, líquido-substrato e substrato-ar, e está diretamente relacionada com o ângulo de contato (Figura 2).

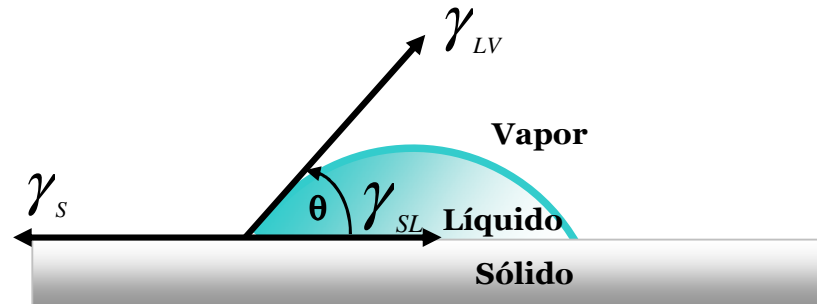


Figura 2 - Representação esquemática de uma gota de um líquido colocado em uma superfície sólida ideal formando um ângulo de contato (θ) com a superfície. γ_{LV} é a energia superficial do líquido, γ_{SL} é a energia interfacial entre o líquido e o sólido e γ_s é a energia superficial do sólido.

Tipicamente, o dewetting é observado quando o líquido apresenta tensão superficial maior que a do substrato, pois em termos energéticos, é mais favorável remover o líquido do que mantê-lo espalhado sobre o substrato. O fenômeno de dewetting foi muito explorado por G. Reiter [DAMMAN; BAUDELET; REITER, 2003; REITER, 1992; REITER, 1993; REITER, 1994; REITER, 2001; REITER; SFERRAZZA; DAMMAN, 2003; SHARMA; REITER, 1996;] na última década com o estudo do comportamento de filmes finos de polímeros sintéticos, como poliestireno ou poli(dimetilsiloxano), acima das suas respectivas temperatura de transição vítrea (T_g) sobre lâminas de silício. O dewetting é caracterizado pela retração do filme polimérico com a formação de bordas, seguida da formação de buracos, que crescem e coalescem, formando gotas sobre o substrato [REITER, 1992]. Uma representação da forma das bordas nos primeiros estágios de dewetting de um filme polimérico sobre um substrato foi proposta por Reiter e colaboradores [REITER et al., 2005] (Figura 3). O dewetting pode começar devido a dois mecanismos: (i) nucleação, que é iniciada por defeitos como partículas de sujeira ou por nucleação térmica ou (ii) decomposição spinodal, onde forças de van der Waals são relevantes e o processo é sensível a espessura do filme [REITER, 1992; SEEMAN; HERMINGHAUS; JACOBS, 2001].



Figura 3 – Sequência das formas das bordas durante os primeiros estágios de dewetting dos filmes finos.

É possível prever se o dewetting irá ocorrer, ou não, se as energias superficiais da superfície e do polímero são conhecidas. A partir da energia superficial do sólido é possível deduzir a constante de Hamaker (A), que está diretamente relacionada com o potencial de interação tipo van der Waals entre duas moléculas e com a densidade do material [GREEN; GANESAN, 2003; REITER, 1993]. A diferença entre os valores da constante de Hamaker da atração polímero/polímero ($A_{\text{poli/polí}}$) e interação polímero/substrato ($A_{\text{poli/substrato}}$) é a constante de Hamaker efetiva (A_{eff}):

$$A_{\text{eff}} = A_{\text{poli/substrato}} - A_{\text{poli/polí}} \quad (3)$$

Se A_{eff} é negativa, são esperadas flutuações na espessura do filme e, após um tempo característico, o filme irá romper [PENG et al., 2005; REITER, 1993; REITER, 2001].

O trabalho (W) necessário para separar um sólido em duas partes até uma distância (d) infinita contra as atrações de van der Waals é dada por:

$$W = \frac{A}{12\pi d^2} \quad (4)$$

onde d é a distância entre dois átomos e A é a constante de Hamaker.

Por outro lado, o trabalho de coesão para um material polimérico é dado por:

$$W = \frac{A_{\text{poli/polí}}}{12\pi d^2} = 2\gamma_s \quad (5)$$

onde γ_s é a energia superficial do polímero. Portanto [BUTT; GRAF; KAPPL, 2003; ERIKSSON; NOTLEY; WÅGBERG, 2007]:

$$\gamma_s 24\pi d^2 = A_{\text{poli/poli}} \quad (6)$$

De acordo com a teoria de Lifshitz-van der Waals, a constante de Hamaker para um material 1 interagindo com um material 2 através de um meio 3 ($A_{\text{poli/substrato}}$) pode ser calculada pela equação 8 [BUTT; GRAF; KAPPL, 2003]:

$$A_{\text{poli/substrato}} = \frac{3}{4} kT \left[\left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) \right] + \frac{3h\nu}{8\sqrt{2}} \left[\frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{\sqrt{n_1^2 + n_3^2} \sqrt{n_1^2 + n_3^2} (\sqrt{n_1^2 + n_3^2} + \sqrt{n_2^2 + n_3^2})} \right] \quad (7)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, ϵ a constante dielétrica do meio, n é o índice de refração, h é a constante de Planck, ν é a frequência média de ionização (vale tipicamente 3×10^{15} Hz) [BROCHARD-WYART; REDON; SYKES, 1992; BUTT; GRAF; KAPPL, 2003]. Neste trabalho, a temperatura foi fixada em 298,15 K e os sub-índices 1, 2 e 3 correspondem ao SiO_2 , polímero e meio (ar ou solvente), respectivamente.

Como os valores de ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 , n_1 , n_2 e n_3 são tabelados, podemos calcular $A_{\text{poli/substrato}}$ através da equação 7. Uma vez calculados $A_{\text{poli/poli}}$ e $A_{\text{poli/substrato}}$ podemos determinar A_{eff} e, portanto, prever a estabilidade dos filmes de polímeros sobre os substratos de Si.

2.3 - Determinação da energia superficial de filmes poliméricos

Medidas de ângulo de contato é uma técnica bem conhecida e útil para a caracterização de superfícies sólidas. Uma aplicação importante das medidas de ângulo de contato é avaliação da energia superficial de uma superfície sólida (γ_s) [ADAMSON, 1990; BUTT; GRAF; KAPPL, 2003].

Quando uma gota de um líquido é colocada em uma superfície sólida ela forma um ângulo θ com a superfície, chamado ângulo de contato (Figura 2, página 53). Nas condições de equilíbrio termodinâmico, Young em 1805 mostrou que:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (8)$$

onde γ_s é a energia superficial do sólido, γ_{sl} é a energia interfacial de tensão entre o sólido e o líquido e γ_{lv} é a energia superficial do líquido. Deve-se notar que a superfície idealizada por Young corresponde a uma superfície perfeitamente plana e quimicamente homogênea.

Um problema é encontrado quando se tenta calcular γ_s a partir da equação 9, uma vez que γ_{sl} é desconhecido e não pode ser medido diretamente. O ângulo de contato θ pode ser medido e γ_{lv} pode ser medido pelo método do anel de Du Noüy ou placa de Wilhelmy ou obtido a partir de dados da literatura. Entretanto, γ_s pode ser calculado a partir da equação 9 somente se γ_{sl} tiver sido obtido a partir de informações adicionais [MARMUR, 2006].

A equação de Young (equação 8) foi simplificada com a equação de Dupré (equação 10), que combina o trabalho de adesão na interface sólido-líquido W_{sl} com γ_s , γ_{sl} e γ_{lv} .

$$W_{sl} = \gamma_s + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (9)$$

A combinação da equação de Young (equação 8) com a equação de Dupré (equação 9) resulta em:

$$\gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = W_{sl} \quad (10)$$

Neste caso, as duas variáveis desconhecidas (γ_s e γ_{sl}) da equação original de Young (equação 8) foram reduzidas a apenas uma, W_{sl} . Ainda não é possível com a equação 10 estimar a energia superficial a partir de medidas de ângulo de contato e mais uma simplificação é necessária.

Fowkes (1964) forneceu um método para analisar as energias superficiais a partir de medidas de ângulo de contato onde não é necessário um conhecimento detalhado da composição da superfície do sólido. Fowkes (1964) considerou que a energia superficial total de um sólido pode ser decomposta nas componentes que correspondem aos diferentes tipos de interações intermoleculares [ADAMSON, 1990].

$$\gamma^{\text{total}} = \gamma^{\text{d}} + \gamma^{\text{p}} + \gamma^{\text{i}} \quad (11)$$

Onde d, p e i são as interações dispersiva, polar e de indução, respectivamente.

A decomposição da energia superficial em componentes possibilitou a expressão do trabalho de adesão como:

$$W_{\text{SI}} = 2\sqrt{(\gamma_{\text{S}}^{\text{d}} \gamma_{\text{LV}}^{\text{d}})} + 2\sqrt{(\gamma_{\text{S}}^{\text{p}} \gamma_{\text{LV}}^{\text{p}})} + 2\sqrt{(\gamma_{\text{S}}^{\text{i}} \gamma_{\text{LV}}^{\text{i}})} \quad (12)$$

Os componentes da energia superficial do sólido podem ser determinadas combinando as equações 11 e 13:

$$\gamma_{\text{LV}} (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{(\gamma_{\text{S}}^{\text{d}} \gamma_{\text{LV}}^{\text{d}})} + 2\sqrt{(\gamma_{\text{S}}^{\text{p}} \gamma_{\text{LV}}^{\text{p}})} + 2\sqrt{(\gamma_{\text{S}}^{\text{i}} \gamma_{\text{LV}}^{\text{i}})} \quad (13)$$

Como a contribuição das interações de indução são desprezíveis, a equação 13 pode ser reescrita:

$$\gamma_{\text{LV}} (1 + \cos \theta) = 2 \left[\left(\gamma_{\text{LV}}^{\text{d}} \gamma_{\text{S}}^{\text{d}} \right)^{1/2} + \left(\gamma_{\text{LV}}^{\text{p}} \gamma_{\text{S}}^{\text{p}} \right)^{1/2} \right] \quad (14)$$

onde $\gamma_{\text{S}}^{\text{d}}$ e $\gamma_{\text{S}}^{\text{p}}$ são as componentes dispersiva e polar e da energia superficial do sólido e $\gamma_{\text{LV}}^{\text{d}}$ e $\gamma_{\text{LV}}^{\text{p}}$ são as componentes dispersiva e polar da tensão superficial do líquido. A equação 14 é conhecida como equação geométrica [BOUALI et al., 1998 ; SHIMIZU ; DEMARQUETTE, 2000 ; WU, 1971].

Outra aproximação da equação de Young é baseada no modelo harmônico [WU, 1982], onde a tensão interfacial entre o líquido e o polímero sólido (γ_{SL}) pode ser calculada por [BOUALI et al., 1998 ; ; SHIMIZU ; DEMARQUETTE, 2000 ; WU, 1971; WU, 1982]:

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 4 \left(\frac{\gamma_{LV}^d \gamma_S^d}{\gamma_{LV}^d + \gamma_S^d} + \frac{\gamma_{LV}^p \gamma_S^p}{\gamma_{LV}^p + \gamma_S^p} \right) \quad (15)$$

Se as medidas de ângulo de contato forem feitas com pelo menos dois líquidos de γ_{LV}^d e γ_{LV}^p conhecidas sobre as superfícies poliméricas, é possível resolver a equação 14 (modelo geométrico) ou equação 15 (modelo harmônico) e calcular as componentes dispersiva (γ_S^d) e polar (γ_S^p) para o sólido [BOUALI et al., 1998 ; SHIMIZU ; DEMARQUETTE, 2000 ; WU, 1982; WU, 1971]. A partir desses métodos é possível calcular primeiro a componente dispersiva γ_S^d da energia superficial a partir do ângulo de contato com líquidos apolares, como o diiodometano, e então a componente polar γ_S^p determinada a partir de medidas de ângulo de contato para líquidos polares (água e formamida).

Teoricamente é difícil validar quando o modelo geométrico ou o harmônico deve ser usado. Entretanto, Wu (1982) mostrou que o modelo harmônico descreve experimentalmente melhor as interações entre os líquidos testados e a superfície de polímeros. Portanto, este será o modelo adotado aqui para calcular a energia superficial dos polímeros.

3 – Materiais

Placas de silício (100) adquiridas da Silicon Quest (California, EUA) com uma camada nativa de SiO₂ de aproximadamente 2 nm foram usadas como substratos. As placas de silício com dimensões de (1.0 x 1.0) cm² foram limpas em mistura oxidativa (NH₃ (15% vol.) + H₂O₂ (15% vol.) + H₂O (70% vol.)), enxaguadas e secas com jato de N₂ [PETRI et al., 1999]. Os polissacarídeos usados foram acetato de celulose (CA-398-3), propionato acetato de celulose (CAP-482-0.5 e CAP-504-0.5) e butirato acetato de celulose (CAB-381-0.5 e CAB-551-0.2), gentilmente cedidos pela Eastman Chemical Co., Brasil. Acetona ou acetato de etila com grau analítico foram usadas para preparar as soluções dos polímeros nas concentrações de 5 - 20 mg mL⁻¹. As características dos ésteres de celulose e os códigos usados estão apresentados na Tabela 01. As estruturas químicas do substrato, dos polissacarídeos e dos solventes estão esquematicamente representadas na Figura 4. Lipase obtida a partir de *Candida rugosa*, (Sigma, EUA, L1754) foi usada sem purificação prévia.

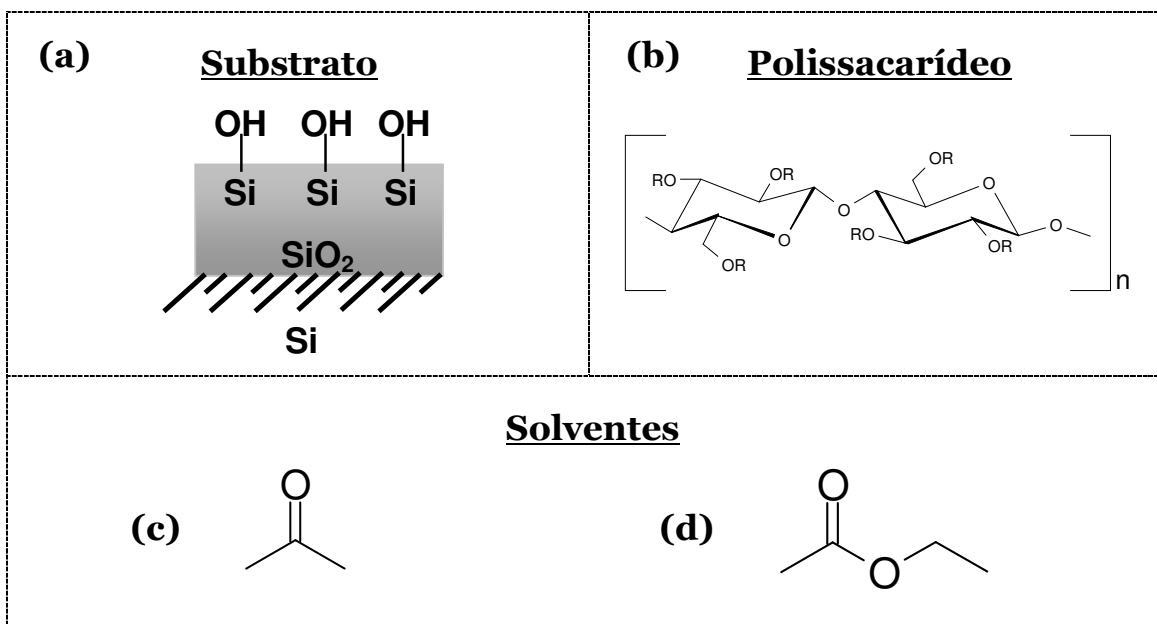


Figura 4 - Representação esquemática das estruturas químicas de (a) substrato, (b) CA quando R = COCH₃, CAP quando R = COC₂H₅ e CAB quando R = COC₃H₇ (no caso do CAP e do CAB grupos acetato também estão presentes na estrutura), (c) acetona e (d) acetato de etila.

Tabela 1 – Características dos polissacarídeos fornecidas pelo fabricante: massa molar média ponderal (\overline{M}_w), ponto de fusão (T_m), grau de esterificação para o acetato (DSac), propionato (DSpr), butirato (DSbu) e hidroxila (DSOH), índice de refração (n) para comprimento de onda de 632,8 nm. O grau de esterificação é a razão entre os grupos éster e os resíduos de glicose.

Amostra	Código	\overline{M}_w (g mol ⁻¹)	T _g (°C)	T _m (°C)	DSac	DSpr	DSbu	DSOH	n ^{632,8}
CA-398-3	CA - 2.8	100.000	184	229	2,8	-	-	0,2	1,475
CAP-482-0.5	CAP - 2.3	25.000	142	184	0,2	2,3	-	0,5	1,475
CAP-504-0.5	CAP - 2.1	15.000	159	184	0,1	2,1	-	0,8	1,475
CAB-381-0.5	CAB – 1.8	20.000	125	160	1,0	-	1,8	0,2	1,480
CAB-551-0.2	CAB – 2.5	30.000	101	135	0,2	-	2,5	0,3	1,475

4 – Métodos

4.1 - Preparação dos filmes

Os filmes ultrafinos de ésteres de celulose foram preparados por revestimento rotacional (spin coating) ou adsorção.

4.1.1 – Revestimento rotacional (spin coating)

Após a limpeza, as placas de silício foram fixadas no porta-amostra do spinner (Spin Coater Headway – Gerland USA) e lavadas com acetona ou acetato de etila. As lâminas de Si foram submetidas a uma rotação de 3000 rpm durante 30 segundos. Em seguida, as soluções dos polímeros com concentrações de 5-20 mg/mL foram gotejadas nos substratos. As placas são então submetidas a uma rotação de 3000 rpm por 30 segundos (ver Figura 1, página 51). A temperatura e umidade relativa do ambiente onde os filmes foram preparados eram (24 ± 2)°C e (55 ± 5)%, respectivamente. Os filmes finos de ésteres de celulose foram caracterizados por elipsometria, microscopia de força atômica (AFM) e ângulo de contato. Após a caracterização foi feito o tratamento térmico (recozimento) das amostras em uma estufa a vácuo (60 mmHg) a 170°C por 15 horas e novamente caracterizadas.

4.1.2 – Adsorção

Placas de silício limpas foram imersas em soluções homogêneas de CA-2.8, CAP-2.3, CAP-2.1, CAB-1.8 and CAB-2.5 preparadas em acetona ou acetato de etila na concentração de 5 ou 10 mg/mL. Após 21 horas (para garantir equilíbrio de adsorção) elas foram retiradas das soluções, lavadas com acetona ou acetato de etila e secas com jatos de N₂. Foi feito o tratamento térmico em metade das amostras em uma estufa a vácuo (60 mm Hg) por 4, 15, 60 e 168 horas a 170°C ou o recozimento por 4 horas a uma temperatura 5°C acima da correspondente temperatura de fusão (T_m), no caso do CA-2.8, CAP-2.3 e CAP-2.1 ou acima da temperatura de transição vítrea (T_g) no caso do CAB-1.8 e CAB-2.5 (ver Tabela 1 para T_g e T_m). Os filmes ultrafinos (espessura < 10nm) de ésteres de celulose foram caracterizados

antes e depois do tratamento térmico por elipsometria, microscopia de força atômica (AFM) e medidas de ângulo de contato.

4.2 – Adsorção de Lipase sobre os filmes ultrafinos de ésteres de celulose

Os substratos cobertos com os filmes ultrafinos de ésteres de celulose foram imersos em soluções de lipase, 1 mg/mL¹, a (24 ± 1)°C e pH = 6,8 por 16 horas. Em seguida, os substratos foram removidos das soluções, lavados com água destilada e secos com jatos de N₂. As amostras foram caracterizadas por elipsometria, microscopia de força atômica (AFM) e ângulo de contato.

4.3 – Elipsometria

Esta técnica mede mudanças de estado de polarização da luz refletida a partir de uma superfície plana e refletora. As medidas de elipsometria foram realizadas em ar, o equipamento utilizado foi o DRE-EL02 elipsômetro (Ratzeburg, Alemanha). O ângulo de incidência foi ajustado em 70° e o comprimento de onda (λ) do laser He-Ne fixado em de 632,8 nm.

Para a interpretação, um modelo de multicamadas composto pelo substrato, a camada desconhecida e o ar foi usado. A espessura (d_x) e o índice de refração (n_x) da camada desconhecida podem ser calculados a partir dos ângulos elipsométricos, Δ e Ψ , usando a equação fundamental da elipsometria e cálculos iterativos com as matrizes de Jones [AZZAM; BASHARA, 1979]:

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = R_p/R_s = f(n, d, \lambda, \phi) \quad (16)$$

onde R_p e R_s são os coeficientes de reflexão total para as ondas perpendiculares e paralelas. Eles são uma função do ângulo de incidência (ϕ), do comprimento de onda (λ) da radiação e do índice de refração e espessura de cada camada do modelo.

A partir dos ângulos elipsométricos, Δ and Ψ , e de um modelo de multicamadas composto por silício, dióxido de silício, camada do polissacarídeo e ar é possível determinar somente a espessura da camada do polissacarídeo, d_{poli} . Primeiramente, a espessura da camada de SiO_2 foi determinada em ar, considerando o índice de refração para o Si como $\tilde{n} = 3,88 - i0,018$ [PALIK, 1985] e sua espessura como infinita. Para o meio (ar) o índice de refração foi considerado como 1,00. Como a camada nativa de SiO_2 ser muito fina, seu índice de refração foi considerado como 1.462 [EDWARD, 1985] e sua espessura foi calculada. A espessura média da camada nativa de SiO_2 de 50 amostras foi $(1,9 \pm 0,1)$ nm. Em seguida, os filmes de ésteres de celulose foram preparados e a espessura das camadas adsorvidas dos polissacarídeos foi determinada em ar, considerando o índice de refração indicado na Tabela 01, página 61. Após o tratamento térmico, a espessura das camadas dos ésteres de celulose foi novamente determinada.

A camada adsorvida de BSA e lipase foi calculada assumindo $n_{\text{BSA}} = n_{\text{lipase}} = 1,50$. A quantidade adsorvida (Γ) (mg/m^2) de proteína foi estimada multiplicando a espessura da camada de proteína adsorvida pela densidade (ρ) de uma camada seca de proteína ($\rho \sim 1,37 \text{ g cm}^{-3}$) [ALMEIDA; SALVADORI; PETRI, 2002; ORTEGA-VINUESA; TENGVALL; LUNDSTROM, 1998].

$$\Gamma = \rho \cdot d_{\text{proteína}} \quad (17)$$

Detalhes teóricos sobre a técnica podem ser encontrada na literatura [ALMEIDA, 2004; GONÇALVES; IRENE, 2003].

4.4 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medidas de AFM foram feitas em um microscópio PICO SPM-LE (Molecular Imaging) no modo contato intermitente em ar a temperatura ambiente, usando *cantilevers* de

silício com frequência de ressonância próxima de 300 KHz. As áreas varridas variaram de $(80 \times 80) \mu\text{m}^2$ a $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$ com uma resolução de 512×512 pixels. O processamento das imagens e a determinação da rugosidade (rms) foram feitos com o uso do software Pico Scan ou do software WSxM 4.0. Pelo menos dois filmes de cada amostra foram analisados em diferentes áreas antes e depois do tratamento térmico ou da imobilização da lipase.

A espessura dos filmes finos ($30\text{nm} < \text{espessura} < 200\text{nm}$) obtidos por revestimento rotacional foi determinada a partir de um risco feito na superfície do filme, a partir do qual se obteve a diferença de altura medida pela ponta, como esquematizado na Figura 5. A diferença de altura é determinada pelas seções transversais resolvidas pelo software Pico Scan.

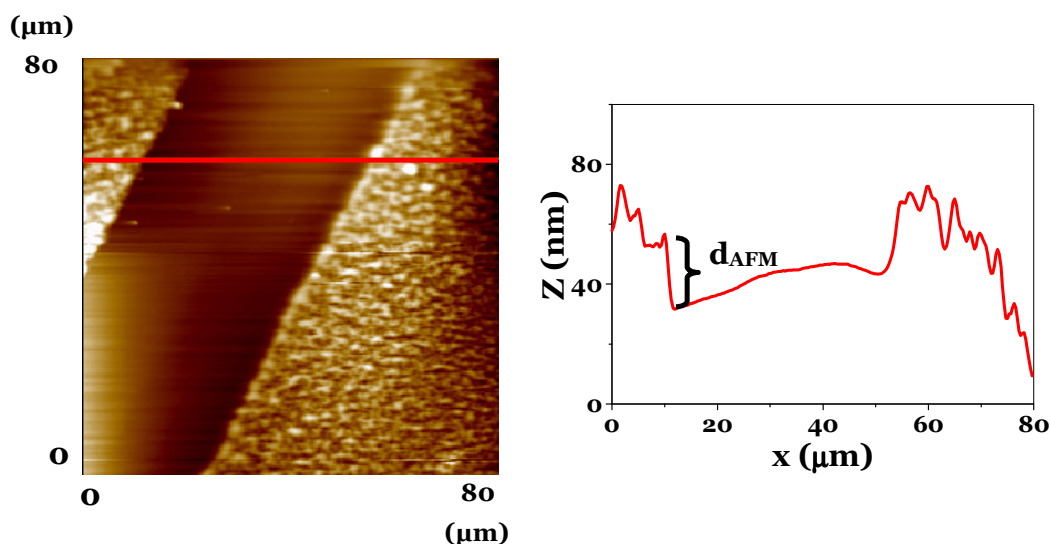


Figura 5 - Imagem $(80 \times 80) \mu\text{m}^2$ do filme CAP preparado em acetato de etila (5mg/mL) após recozimento ilustrando a medida da espessura do filme por AFM (d_{AFM}), a linha vermelha é a seção transversal.

4.5 – Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato foram obtidas pelo método da gota sésil, numa montagem construída no laboratório, composta por uma câmera digital Sony, conectada a um computador, como mostra a Figura 6. Gotas de água de $8 \mu\text{L}$ e $4 \mu\text{L}$ foram usadas para os ângulos de avanço (θ_{A}) e recesso (θ_{R}), respectivamente. A histerese no ângulo de contato ($\Delta\theta = \theta_{\text{A}} - \theta_{\text{R}}$) nos dá uma idéia da rugosidade da superfície e da heterogeneidade química da

superfície [ADAMSON, 1982]. Pelo menos três amostras de cada composição foram analisadas antes e depois do tratamento térmico e depois da adsorção de lipase ou BSA sobre os filmes ultrafinos de ésteres de celulose.

Para a determinação de energia superficial dos ésteres de celulose (γ_s) os líquidos teste usados foram: diiodometano, formamida e água. Gotas de 8 μ l foram usadas para os ângulos $\theta_{\text{Diiodometano}}$, $\theta_{\text{Formamida}}$ e $\theta_{\text{Água}}$. Foram analisadas pelo menos três amostras de cada composição para cada líquido. Somente filmes poliméricos muito lisos, ou seja, que apresentaram rugosidade próxima a das lâminas de Si/SiO₂ foram utilizadas para a determinação de γ_s .

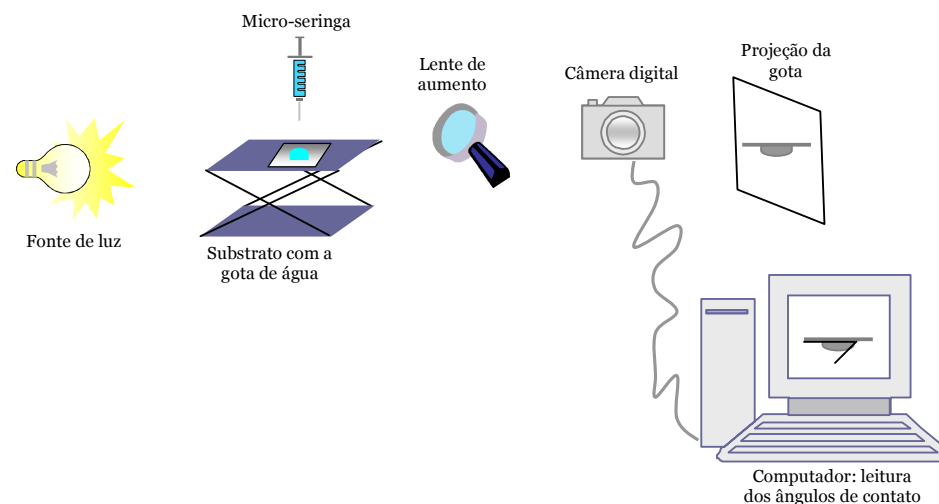
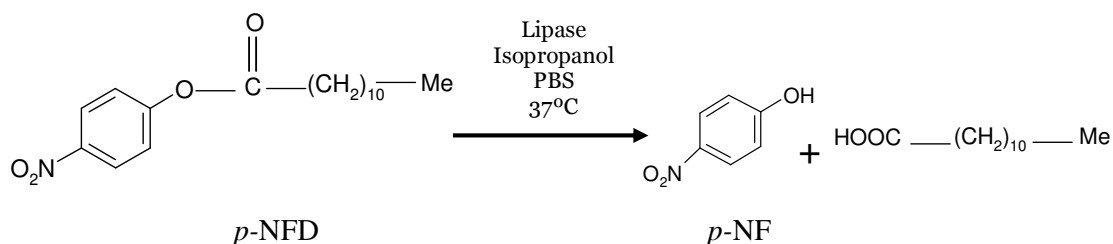


Figura 6 – Esquema da montagem experimental usada para medição de ângulo de contato de superfícies planas.

4.6 – Atividade Enzimática

A atividade da lipase foi determinada medindo a formação de *para*-nitrofenol (*p*-NF) como resultado da hidrólise enzimática do *para*-nitrofenol dodecanoato (*p*-NFD) [WINKLER; STUCKMANN, 1979]:



A formação de *p*-NF foi monitorada com um espectrofotômetro Beckmann Coulter DU 640 UV-VIS operando em um comprimento de onda fixo de 400nm. A concentração de *p*-NF formado foi calculado usando o coeficiente de extinção molar $\epsilon = 13800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [IACAZIO; PÉRISSOL; FAURE, 2000].

Primeiro, 1,6 mg de *p*-NFD ($M \sim 321 \text{ g/mol}$) foi dissolvido em 25 mL de isopropanol por sonicação por 3 minutos. Em seguida, foi adicionado 225 mL de tampão fosfato (pH 7,0) 0,5 M à solução de *p*-NFD, formando uma solução turva. Para solucionar o problema de turbidez e obter uma solução límpida, 500 μL de Triton X-100 (0,2%) foi adicionado [GUPTA; RATHI; GUPTA, 2002; RUIZ et al., 2004]. A concentração final de *p*-NFD e lipase (livre e imobilizada) foram 6,4 $\mu\text{g/mL}$ e 2,5 $\mu\text{g/mL}$, respectivamente. Antes de medir a absorbância em 400 nm, a reação foi encubada por 15 minutos a $(37,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

Os substratos com a lipase imobilizada foi estocada por 10, 20 e 30 dias a $(23 \pm 3)^\circ\text{C}$ no laboratório e a atividade da enzima foi monitorada. Para verificar a possibilidade de reuso dos substratos com lipase imobilizada, logo após o primeiro uso, eles foram lavados com água destilada, secos com jatos de N_2 e incubados em um novo meio reacional contendo *p*-NFD por 15 minutos a $(37,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, em seguida a absorbância foi medida em 400 nm. Este procedimento foi repetido consecutivamente três vezes.

5 – Resultados e Discussão

5.1 – Influência do solvente nos filmes finos ($30 \text{ nm} < d < 200 \text{ nm}$) preparados por revestimento rotacional (*spin coating*)

A preparação de filmes poliméricos por revestimento rotacional é rápida e prática, mas as características dos filmes obtidos dependem de vários fatores. De uma maneira geral, soluções mais concentradas ou mais viscosas (polímeros de alta massa molar) resultam em filmes mais espessos e maiores velocidades angulares levam a filmes mais finos. Schubert e Dunkel [2003] descreveram a dependência da espessura de filmes de PS preparados em tolueno com a concentração da solução polimérica, massa molar média do polímero e velocidade angular, em diferentes regimes de diluição. Outros fatores importantes são temperatura e umidade relativa no local de preparo dos filmes. Além disso, a escolha do solvente é muito importante, pois ele deve dissolver muito bem o polímero e apresentar baixa volatilidade [NORRMAN; GHANBARI-SIAHKALI; LARSEN, 2005].

A acetona e o acetato de etila são bons solventes para o CA, CAP e o CAB [EDGAR et al., 2000; EDGAR, 2007]. Entretanto, os filmes finos preparados por revestimento rotacional a partir de soluções de acetona diferem daqueles obtidos a partir de soluções de acetato de etila. A dependência da espessura dos filmes de acetato de celulose (CA-2.8) com a concentração das soluções preparadas em acetona e acetato de etila estão apresentadas na Figura 7. Os valores de d_{AFM} obtidos para filmes preparados a partir de soluções em acetona antes (Figura 7a) e depois (Figura 7b) de 15 horas de recozimento aumentaram com o aumento de concentração de CA-2.8. Antes do recozimento, o aumento de d_{AFM} com a concentração de CA-2.8 não pode ser ajustado por regressão linear (ver Tabela 2), mas a taxa de aumento de d_{AFM} com a concentração de CA-2.8 pôde ser determinada por regressão linear como sendo $7,8 \pm 0,8 \text{ nm mL/mg}$ no caso de filmes recozidos (Figura 7b e Tabela 2). Já os valores de d_{ELLI} apresentaram um máximo para concentração em 13 mg/mL . O modelo de

multicamadas utilizado para calcular a espessura por elipsometria considera que todas as camadas são isotrópicas. Portanto, o comportamento observado pode ser devido à alta cristalinidade do acetato de celulose, que gera filmes anisotrópicos a partir de ~120 nm de espessura, os quais são obtidos a partir de soluções na concentração próxima a 12 mg/mL. Imagens topográficas de filmes finos de CA-2.8 preparados a partir de soluções 5 mg/mL em acetona antes do recozimento (Figura 8a) confirmam a presença de estruturas bem ordenadas, que depois de 15 horas de recozimento (Figura 8b) se agrupam em grãos ou núcleos cristalinos, explicando, portanto, os resultados de d_{ELLI} observados nas Figuras 7a e 7b. Nota-se também um aumento da rugosidade média após o recozimento. Filmes mais espessos de CA-2.8 preparados a partir de soluções 20 mg/mL também apresentaram estruturas granulares (Figura 9a) e bem organizadas (Figura 9d). Entretanto, após o recozimento houve substancial redução da rugosidade.

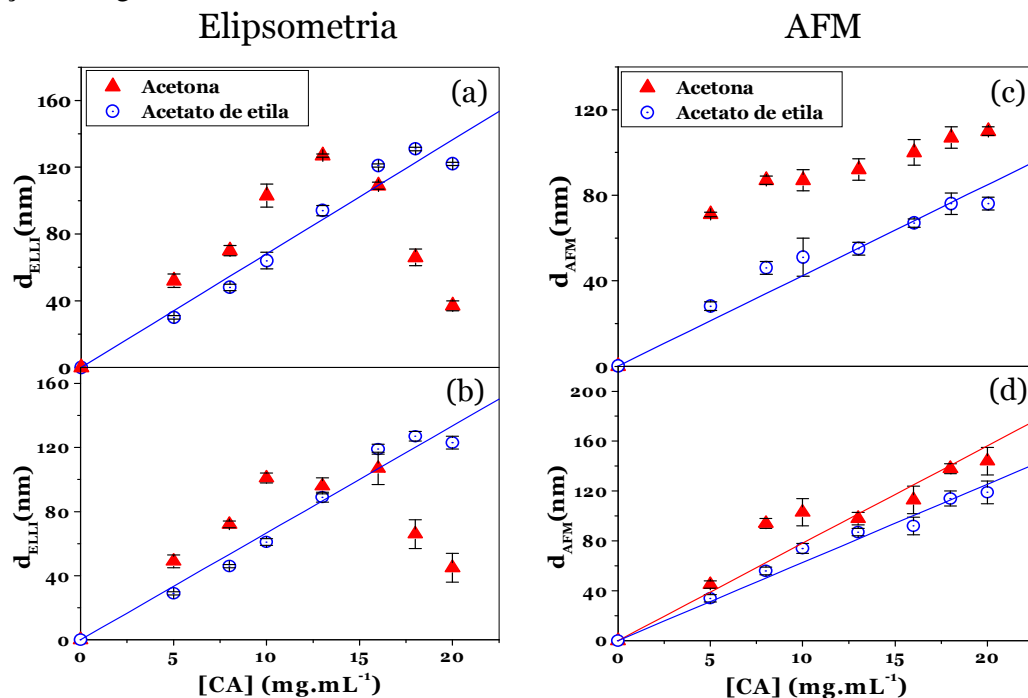


Figura 7 – Espessura dos filmes de CA-2.8 medidos por elipsometria (d_{ELLI}) ou AFM (d_{AFM}) em função da concentração de CA em acetona (triângulo vermelho) ou acetato de etila (círculo azul), as linhas vermelha e azul são os ajustes lineares das amostras feitas a partir de soluções de acetona ou acetato de etila, respectivamente (a) d_{ELLI} sem tratamento térmico, (b) d_{ELLI} após o tratamento térmico, (c) d_{AFM} sem tratamento térmico e (d) d_{AFM} após tratamento térmico.

Os valores de d_{AFM} obtidos para filmes preparados a partir de soluções em acetato de etila antes (Figura 7c) e depois (Figura 7d) do recozimento aumentaram linearmente com o aumento de concentração de CA-2.8. As Figuras 7c e 7d mostram que valores de d_{AFM} e d_{ELLI} obtidos para filmes preparados a partir de soluções em acetato de etila antes e depois do recozimento, respectivamente, aumentaram linearmente com o aumento de concentração de CA-2.8. Este tipo de comportamento é geralmente observado para filmes de polímeros amorfos, como poliestireno, PS [DAMMAN; BAUDELET; REITER, 2003; GREEN; GANESAN, 2003; MEYER; BRAUN, 2000; MÜLLER-BUSCHBAUM, 2003; REITER, 1992; REITER, 1993; REITER; DE GENNES, 2001; SHARMA; REITER, 1996; TSUI et al., 2003; ZHAO et al., 2004], ou poli(metacrilato de metila), PMMA [RICHARDSON et al., 2003]. Os coeficientes angulares das retas obtidas a partir dos ajustes lineares e apresentados na Tabela 2 mostram que antes do recozimento (Figura 7c), situação de não equilíbrio, a taxa de aumento de d_{ELLI} com a concentração de CA-2.8 é 50% maior ($6,8 \pm 0,7$ nm mL/mg) do que a taxa de aumento de d_{AFM} ($4,3 \pm 0,4$ nm mL/mg) para a mesma faixa de concentração de CA-2.8. Depois do recozimento (Figuras 7b e 7d), as taxas de aumento de d_{ELLI} e de d_{AFM} com a concentração de CA-2.8 foram similares em $6,6 \pm 0,6$ nm mL/mg e $6,3 \pm 0,5$ nm mL/mg, respectivamente, evidenciando situação de equilíbrio.

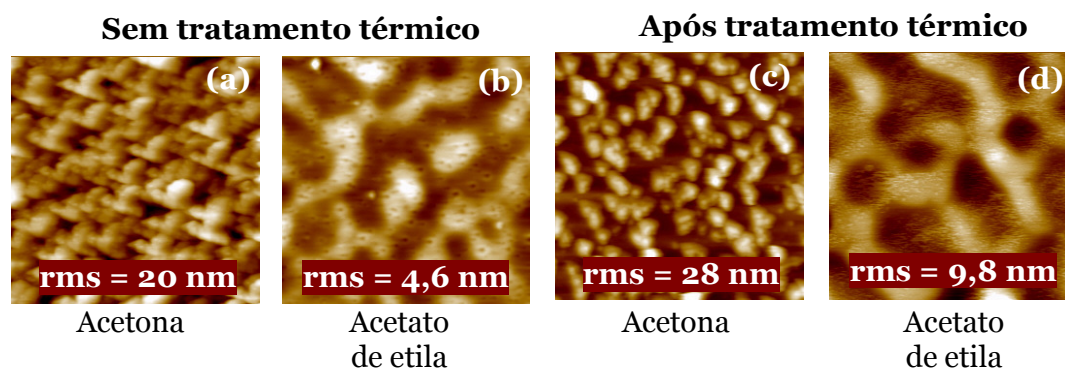


Figura 8 – Imagens topográficas de AFM dos filmes finos de CA-2.8 (5mg/mL) preparados em soluções de (a) acetona ($Z = 150$ nm) (b) acetona após recozimento ($Z = 200$ nm), (c) acetato de etila ($Z = 40$ nm) e (d) acetato de etila após recozimento ($Z = 70$ nm).

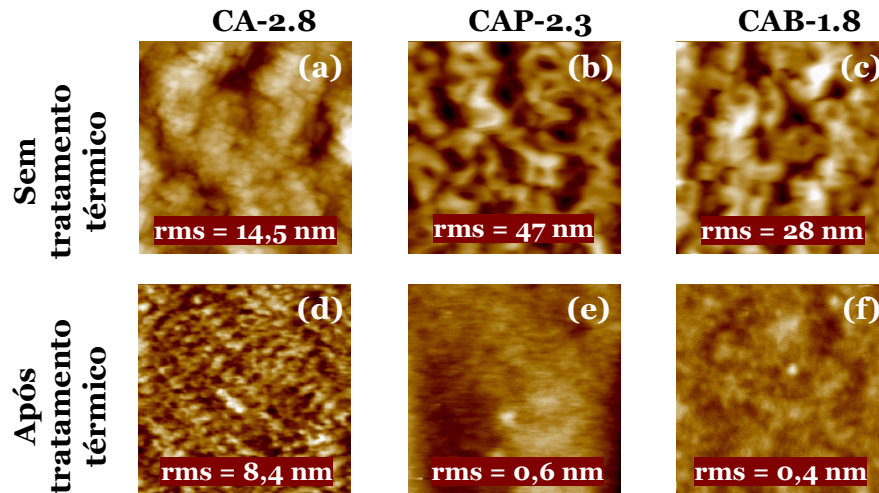


Figura 9 – Imagens de AFM $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ obtidas para os filmes finos de ésteres de celulose preparados a partir de soluções de acetona (20mg/mL) (a) filme de CA-2.8 ($Z = 90$ nm), (b) filme de CAP-2.3 ($Z = 320$ nm), (c) filme de CAB-2.8 ($Z = 220$ nm), (d) filme de CA-2.8 após tratamento térmico ($Z = 30$ nm), (e) filme de CAP-2.3 após tratamento térmico ($Z = 5$ nm), (f) filme de CAB-1.8 após tratamento térmico ($Z = 4$ nm).

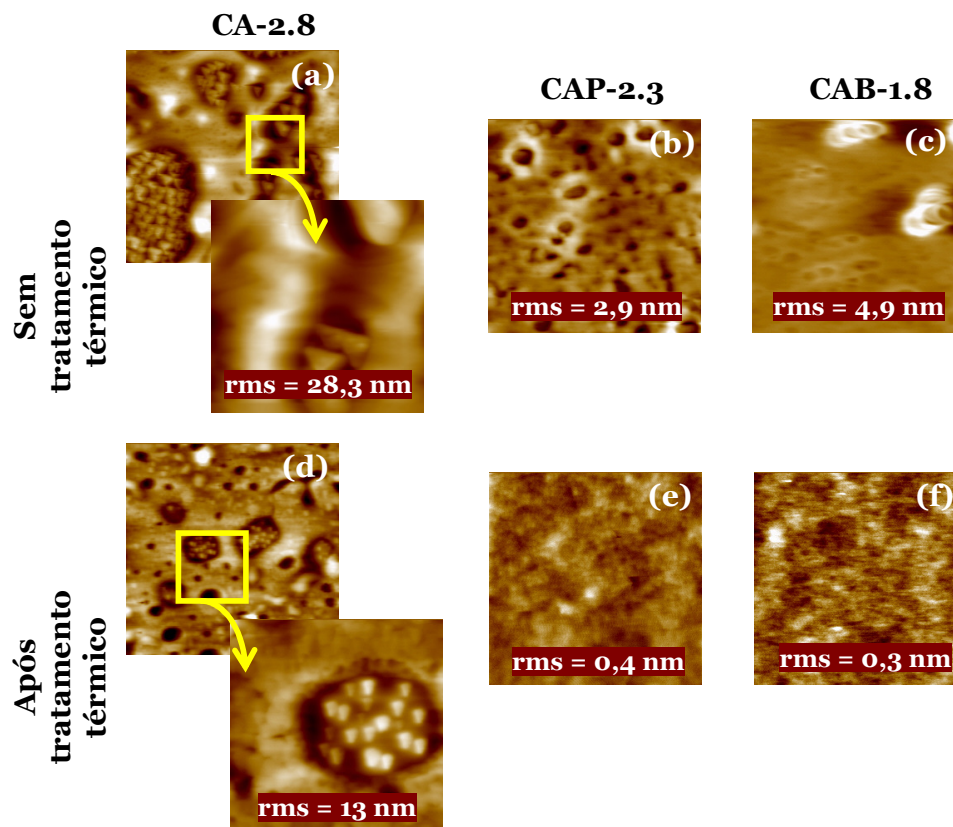


Figura 10 – Imagens de AFM $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ obtidas para os filmes finos de ésteres de celulose preparados a partir de soluções de acetato de etila (20mg/mL) (a) filme de CA-2.8 ($(20 \times 20) \mu\text{m}^2$ and ($Z = 225$ nm)) e “zoom” ($Z = 70$ nm), (b) filme de CAP-2.3 ($Z = 50$ nm), (c) filme de CAB-1.8 ($Z = 50$ nm), (d) filme de CA-2.8 após tratamento térmico ($(20 \times 20) \mu\text{m}^2$ and ($Z = 145$ nm)) e “zoom” ($Z = 87$ nm), (e) filme de CAP-2.3 após tratamento térmico ($Z = 3$ nm) e (f) filme de CAB-1.8 após tratamento térmico ($Z = 5$ nm).

A Figura 11 mostra a dependência da espessura dos filmes de propionato acetato de celulose, CAP-2.3, com a concentração das soluções preparadas em acetona e acetato de etila. Semelhantemente ao que se observou para os filmes de CA-2.8, os valores de d_{ELI} obtidos para filmes de CAP-2.3 preparados em soluções em acetona antes (Figura 11a) e depois (Figura 12b) de 15 horas de recozimento aumentaram um máximo em 13 g/L de CAP-2.3. Já os valores de d_{AFM} obtidos para filmes preparados a partir de soluções em acetona antes (Figura 11a) e depois (Figura 11b) do recozimento aumentaram com valores idênticos de taxas de crescimento de espessura com o aumento de concentração de CAP-2.3 ($8,2 \pm 0,8$ nm mL/mg), como mostrado na Tabela 2. Estas taxas foram superiores àquelas observadas para filmes de CAP-2.3 preparados a partir de soluções em acetato de etila antes (Figura 11c) e depois (Figura 11d) de 15 horas de recozimento, $5,8 \pm 0,3$ nm mL/mg e $5,9 \pm 0,4$ nm mL/mg, respectivamente. Estes resultados evidenciam a influência do solvente na estrutura dos filmes de CAP-2.3.

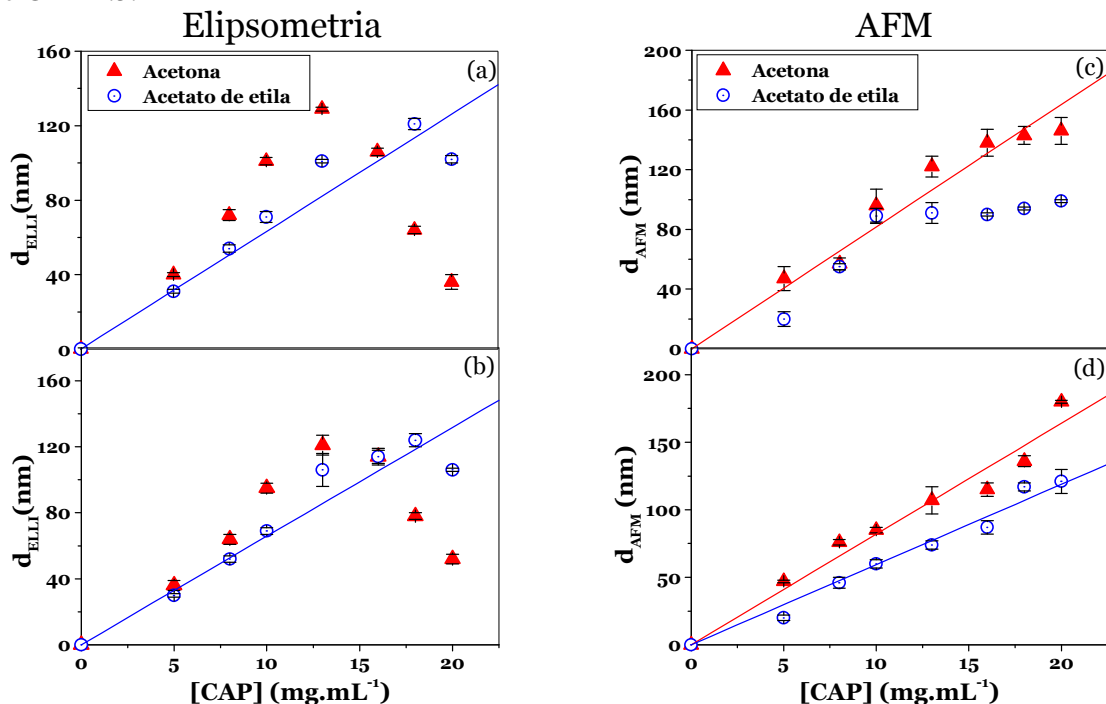


Figura 11 - Espessura dos filmes de CAP medidos por elipsometria (d_{ELI}) ou AFM (d_{AFM}) em função da concentração de CAP nas soluções em acetona (triângulo vermelho) ou acetato de etila (círculo azul), as linhas vermelha e azul são os ajustes lineares para amostras preparadas a partir de soluções de acetona ou acetato de etila, respectivamente. (a) d_{ELI} sem tratamento térmico, (b) d_{ELI} após tratamento térmico (c) d_{AFM} sem tratamento térmico e (d) d_{AFM} após tratamento térmico.

Imagens topográficas obtidas para filmes espessos (~120 nm) de CAP-2.3 preparados a partir de soluções em acetona antes do recozimento (Figura 9b) são muito rugosos com rms = 47 nm, mas depois do recozimento se tornam lisos (Figura 9e) com rms = 0,6 nm. Filmes espessos (~120 nm) de CAP-2.3 preparados a partir de soluções em acetato de etila antes do recozimento (Figura 10b) apresentam depressões nas camadas mais superiores do filme e baixa rugosidade, rms = 2,9 nm. Após o recozimento, as depressões desaparecem, obtendo-se filmes extremamente lisos e homogêneos (Figura 10e) com rms = 0,4 nm. Para comparação, lâminas de Si, que são substratos muito lisos e homogêneos, apresentam rms = 0,12 nm.

No caso do propionato acetato de celulose a acetona parece influenciar mais a estrutura interna do filme, o que levaria a maiores taxas de crescimento de espessura com o aumento de concentração de polímero. Entretanto, em condições de equilíbrio, grupos propila das cadeias de CAP podem se orientar para o ar, que também é um meio hidrofóbico, diminuindo a energia livre do sistema e deixando-os mais homogêneos. Portanto, independentemente do solvente, a superfície dos filmes preparados a partir de acetona e de acetato de etila devem ser ricas em grupos propila. Medidas de ângulo de contato feitas com gotas de água destilada sobre as superfícies mostradas nas Figuras 10e e 11e resultaram em $\theta_A = (69,0 \pm 0,5)^\circ$ e $\theta_R = (65,0 \pm 0,7)^\circ$, independentemente do solvente usado para a preparação do filme, indicando hidrofobicidade e homogeneidade na superfície.

Tabela 2 - Ajustes lineares com os coeficientes de regressão, R, obtidos para a dependência de espessura do filme medido por elipsometria (d_{ELI}) ou AFM (d_{AFM}) em função da concentração do éster de celulose (C, g/L) na solução preparada em acetona ou acetato de etila, sem o tratamento térmico (STT) e com o tratamento térmico (CTT). Os coeficientes lineares estão entre parênteses com as correspondentes unidades.

Polímero	Solvente	Ajuste linear
CA-2.8	Acetona	$d_{AFM} = (7,8 \pm 0,8)$ (nm.mL/mg) C, R = 0,95, CTT
		$d_{ELI} = (6,8 \pm 0,7)$ (nm.mL/mg) C, R = 0,98, STT
CA-2.8	Acetato de Etila	$d_{ELI} = (6,6 \pm 0,6)$ (nm.mL/mg) C, R = 0,99, CTT
		$d_{AFM} = (4,3 \pm 0,4)$ (nm.mL/mg) C, R = 0,99, STT
		$d_{AFM} = (6,3 \pm 0,5)$ (nm.mL/mg) C, R = 0,99, CTT
CAP-2.3	Acetona	$d_{AFM} = (8,2 \pm 0,7)$ (nm.mL/mg) C, R = 0,98, STT
		$d_{AFM} = (8,2 \pm 0,6)$ (nm.mL/mg) C, R = 0,98, CTT
		$d_{ELI} = (6,3 \pm 0,6)$ (nm.mL/mg) C, R = 0,95, STT
CAP-2.3	Acetato de Etila	$d_{ELI} = (6,6 \pm 0,5)$ (nm.mL/mg) C, R = 0,96, CTT
		$d_{AFM} = (5,8 \pm 0,3)$ (nm.mL/mg) C, R = 0,92, STT
		$d_{AFM} = (5,9 \pm 0,4)$ (nm.mL/mg) C, R = 0,99, CTT
CAB-1.8	Acetona	$d_{AFM} = (7,8 \pm 0,5)$ (nm.mL/mg) C, R = 0,99, STT
		$d_{AFM} = (7,9 \pm 0,5)$ (nm.mL/mg) C, R = 0,99, CTT
		$d_{ELI} = (6,5 \pm 0,5)$ (nm.mL/mg) C, R = 0,95, STT
CAB-1.8	Acetato de Etila	$d_{ELI} = (6,5 \pm 0,4)$ (nm.mL/mg) C, R = 0,97, CTT
		$d_{AFM} = (5,2 \pm 0,3)$ (nm.mL/mg) C, R = 0,99, STT
		$d_{AFM} = (6,2 \pm 0,4)$ (nm.L/g) C, R = 0,98, CTT

A Figura 12 mostra a dependência da espessura dos filmes finos de butirato acetato de celulose, CAB-1.8, com a concentração das soluções preparadas em acetona ou acetato de etila. Novamente observou-se que os valores de d_{ELI} obtidos para filmes de CAB-1.8 preparados a partir de soluções em acetona antes (Figura 12a) e depois (Figura 12b) de 15 horas de recozimento aumentaram um máximo em 13 g/L de CAB. Já os valores de d_{AFM} obtidos para filmes preparados a partir de soluções em acetona antes (Figura 12c) e depois (Figura 12d) do recozimento aumentaram valores idênticos de taxas de crescimento de espessura com o aumento de concentração de CAB-1.8, $7,8 \pm 0,5$ nm mL/mg e $7,9 \pm 0,5$ nm mL/mg, respectivamente, e apresentado na Tabela 2. Estas taxas foram superiores àquelas observadas para filmes de CAB-1.8 preparados a partir de soluções em acetato de etila antes

(Figura 12c) e depois (Figura 12d) de 15 horas de recozimento, $5,2 \pm 0,3$ nm mL/mg e $6,2 \pm 0,4$ nm mL/mg (Tabela 2), respectivamente. No caso do CAB-1.8 também nota-se a influência do solvente na estrutura dos filmes.

As Figuras 9c e 9f apresentam imagens topográficas obtidas para filmes espessos (~120 nm) de CAB-1.8 preparados a partir de soluções em acetona. Antes do recozimento (Figura 9c), filmes são rugosos com $rms = 28$ nm, mas depois do recozimento se tornam lisos (Figura 9f) com $rms = 0,4$ nm. Filmes espessos (~120 nm) de CAB-1.8 preparados a partir de soluções em acetato de etila antes do recozimento (Figura 10c) apresentam baixa rugosidade, $rms = 4,9$ nm e algumas estruturas anelares. Após o recozimento, os anéis desaparecem, obtendo-se filmes extremamente lisos e homogêneos (Figura 10f) com $rms = 0,3$ nm.

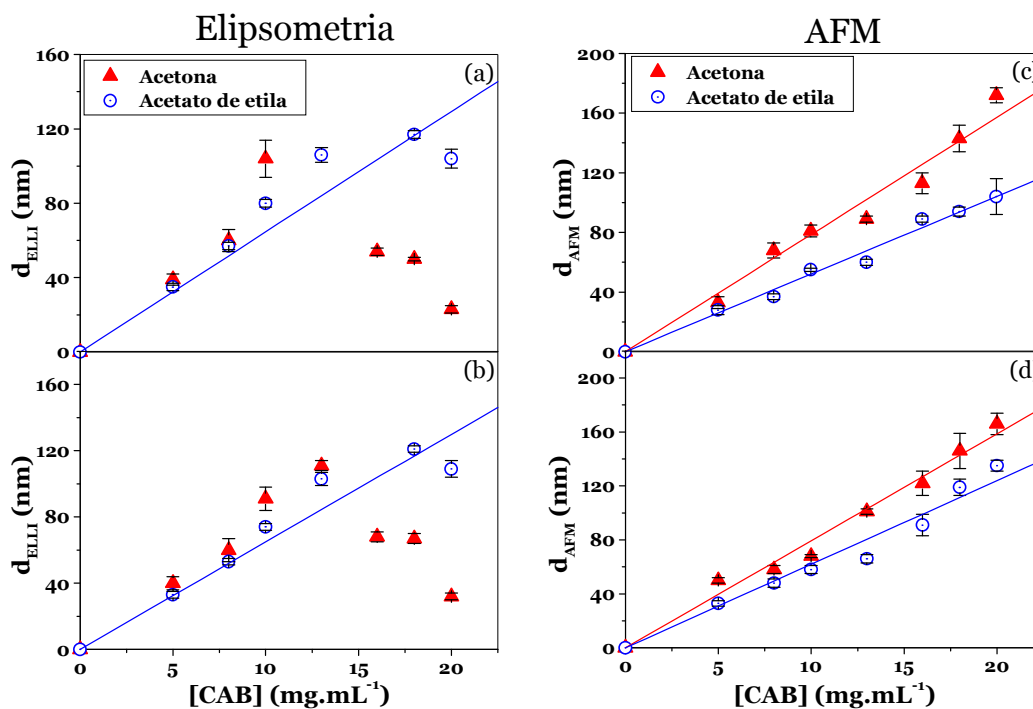


Figura 12 - Espessura dos filmes finos de CAB-1.8 medidos por elipsometria (d_{ELI}) ou AFM (d_{AFM}) em função da concentração de CAB nas soluções em acetona (triângulo vermelho) ou acetato de etila (círculo azul), as linhas vermelha e azul são os ajustes lineares para amostras preparadas a partir de soluções de acetona ou acetato de etila, respectivamente. (a) d_{ELI} sem tratamento térmico, (b) d_{ELI} após tratamento térmico (c) d_{AFM} sem tratamento térmico e (d) d_{AFM} após tratamento térmico.

A dependência da taxa de crescimento de espessura de filmes com a concentração do polímero a partir de soluções preparadas em acetona e acetato de etila mostrou que acetona induziu à formação de filmes mais espessos e menos uniformes do que acetato de etila. Walsh e Franses [WALSH; FRANSES, 2003] relacionaram a qualidade e homogeneidade de filmes de PMMA obtidos por spin coating à volatilidade do solvente utilizado na preparação das soluções. Filmes preparados a partir de tolueno eram mais homogêneos e uniformes do que aqueles preparados a partir de clorofórmio. Filmes de trimetilsilil celulose preparados a partir de tolueno também ficaram mais homogêneos e uniformes do que filmes preparados em clorofórmio [KONTTURI; THÜNE; NIEMANTSVERDIET, 2003a; KONTTURI; THÜNE; NIEMANTSVERDIET, 2003b]. A explicação para estas observações experimentais foi baseada na menor volatilidade do tolueno, que permite um maior tempo de permanência do filme líquido sobre o substrato, produzindo filmes mais uniformes. Os filmes de ésteres de celulose estudados neste trabalho foram preparados a partir de soluções em acetato de etila ou acetona. Os filmes de melhor qualidade e maior homogeneidade foram aqueles preparados a partir de acetato de etila. Uma vez que acetato de etila é menos volátil que a acetona [WEAST, 1985], podemos concluir que a permanência mais longa da solução polimérica sobre o substrato leva a filmes mais uniformes, como sugerido por Walsh e Franses no estudo de filmes de PMMA.

As interações ácido-base têm um papel muito importante na adesão de revestimentos poliméricos, produzidos a partir de soluções de solventes orgânicos, em óxidos metálicos [BOLGER, 1983; CHAUDHURY, 1996; FOWKES, 1987; LIU; ZHANG; LASKOWSKI, 2000] e o efeito da competição entre solvente e polímero pelo substrato (ver equação 1 e referência [PHAM; GREEN, 2002]) não pode ser desprezada. Com relação aos sistemas estudados aqui, sabe-se que as interações do tipo ácido-base entre acetona e SiO_2 (+18 kT) são mais favorecidas do que as interações do tipo ácido-base entre acetato de etila e SiO_2 (+24

kT) [CHAUDHURY, 1996]. Neste caso, as cadeias poliméricas secam na forma de agregados para minimizar a energia superficial. Embora a acetona seja mais volátil que o acetato de etila, as interações favoráveis com a superfície podem causar um atraso na evaporação da acetona e o polímero se retrai, resultando em filmes mais espessos. O uso de acetato de etila minimiza a interação competitiva entre polímero e solvente pela superfície do substrato, gerando filmes mais uniformes e homogêneos. Podemos notar também que as taxas de crescimento de espessura de filmes com a concentração do polímero em acetona e em acetato de etila foram de aproximadamente $(8,0 \pm 0,2)$ nm mL/ mg e de $(6,0 \pm 0,3)$ nm mL/ mg, respectivamente, independentemente do tipo de éster de celulose. Este resultado indica que embora a massa molar média do CA-2.8 seja aproximadamente 5 vezes maior que as massas molares médias do CAP-2.3 e CAB-1.8, os comportamentos são semelhantes.

No início do revestimento rotacional o solvente começa a evaporar, aumentando a concentração da solução. Como consequência, a viscosidade da solução aumenta e a mobilidade da cadeia polimérica diminui. Se as interações entre o substrato e o polímero não são favoráveis, as cadeias se agregam para minimizar o contato com a superfície. Ao contrário, se as interações entre o substrato e o polímero são atrativas, a cadeia polimérica tende a se espalhar no substrato. Após a completa evaporação do solvente o filme adota a estrutura com a energia livre mais baixa. É importante lembrar que a estrutura resultante neste caso pode não ser a de equilíbrio. Os ésteres de celulose são ricos em grupos polares e grupos carbonila que podem formar ligações de hidrogênio com os grupos silanol das placas de Si. As Figuras 9a a 9c mostram imagens topográficas de AFM obtidas para os filmes revestidos rotacionalmente sobre as placas de Si a partir de soluções de ésteres de celulose preparadas em acetona logo após a obtenção do filme. Os filmes de CA-2.8, CAP-2.3 e CAB-1.8 são muito rugosos. Os filmes de CA-2.8 preparados em acetato de etila também são muito rugosos, mas os filmes de CAP-2.3 e CAB-1.7 apresentaram superfícies lisas (Figuras 10a –

10c). Este comportamento concorda com uma tendência geral de que soluções poliméricas preparadas com solventes mais voláteis produzem filmes mais rugosos [CUI ET AL., 2006; LIN; MULLER; BINDER, 2004; MÜLLER-BUSCHBAUM et al., 2001; PETRI, 2002; STRAWHECKER et al., 2001; WALSH; FRANSES, 2003].

Após o tratamento térmico, a rugosidade dos filmes produzidos a partir de soluções de acetona diminuiu dramaticamente, como mostrado na Figura 9d-9f. O mesmo comportamento foi observado para os filmes preparados a partir de soluções de acetato de etila (Figuras 10d-10f). O tratamento térmico permite que as cadeias do polímero relaxem, dessa forma elas podem alcançar a disposição molecular mais estável, talvez em uma forma mais compacta, reduzindo os valores de rms. Além disso, mesmo com o recozimento, os filmes podem apresentar alguma anisotropia, que pode causar discrepâncias entre os modelos teóricos de camadas usados para os cálculos de elipsometria e o sistema real de camadas.

Medidas de ângulo de contato feitas com gotas de água destilada sobre as superfícies dos filmes de CAB-1.8 recozidos (Figuras 9d e 10d), resultaram em valores semelhantes de $\theta_A = (73,0 \pm 0,5)^\circ$ e $\theta_A = (71 \pm 1)^\circ$, independentemente do solvente de preparação, indicando hidrofobicidade e homogeneidade nas superfícies. Estes resultados são esperados, pois em condições de equilíbrio grupos butila das cadeias de do butirato acetato de celulose (CAB) podem se orientar para o ar, que também é um meio hidrofóbico, diminuindo a energia livre do sistema e deixando-os mais homogêneos. Portanto, independentemente do solvente, a superfície dos filmes de CAB após o recozimento deve ser rica em grupos butila. Numa escala de hidrofobicidade temos $CAB > CAP > CA$.

A partir dos valores dos coeficientes angulares apresentados na Tabela 2 obtidos a partir do ajuste da dependência da espessura (d) dos filmes de CA-2.8, CAP-2.3 ou CAB-1.8 com a concentração do polímero com regressões lineares, é possível prever a espessura dos filmes de ésteres de celulose preparados por revestimento rotacional. Independente do tipo de

éster de celulose usado na preparação dos filmes finos, algumas tendências gerais foram observadas. Uma análise cuidados indicou que os filmes poliméricos preparados a partir de soluções de acetona são mais espessos do que os obtidos a partir de soluções de acetato de etila. Outra observação importante é que o recozimento não teve nenhum efeito na espessura do filme. As tendências encontradas por elipsometria e AFM se correlacionam bem, concordando com dados relatados para filmes enzimáticos [PANCERA et al., 2006a; PANCERA et al., 2006b] e poliméricos [MYKHAYLYK et al., 2007]. Os valores médios de espessura observados para os filmes finos de ésteres de celulose preparados a partir de soluções de acetona (d_{acetona}) foram, em média, 25% maiores do que os valores encontrados para os filmes preparados a partir de soluções de acetato de etila (d_{AE}), ou $d_{\text{acetona}}/d_{\text{AE}} \sim 1,25$.

A partir da equação 2 apresentada na página 52 e considerando que neste estudo a ω foi mantida constante em 3000 rpm, a relação $d_{\text{acetona}}/d_{\text{AE}}$ pode ser calculada com:

$$\frac{d_{\text{acetona}}}{d_{\text{AE}}} = \sqrt[3]{\left[\left(\frac{\eta_{\text{acetona}}}{\eta_{\text{AE}}} \right) \left(\frac{\rho_{\text{AE}}^2}{\rho_{\text{acetona}}^2} \right) \left(\frac{P_{\text{acetona}}^v}{P_{\text{AE}}^v} \right) \right]} \quad (18)$$

Os valores de densidade para a acetona e o acetato de etila a 25°C são 0,7899 g/cm³ e 0,9003 g/cm³, respectivamente [WEAST, 1985]. A taxa de evaporação do solvente puro, ϕ , foi correlacionada com o valor de pressão de vapor (P^v) a 25°C, que correspondem a 30,8 kPa e 12,1 kPa para a acetona e o acetato de etila, respectivamente [MÜLLER-BUSCHBAUM et al., 2001; ZHAO et al., 2004]. As viscosidades das soluções foram determinadas com soluções com concentração variando de 5 g/L a 20 g/L, (25,0 ± 0,1)° C por viscosidade capilar (Figura 13). A razão entre as viscosidades cinemáticas ($\eta_{\text{acetona}}/\eta_{\text{AE}}$) encontradas para o CA-2.8, CAB-2.3 e CAB-1.8 em acetona e acetato de etila foram (1,20 ± 0,02), (1,24 ± 0,09), (1,26 ± 0,06), respectivamente. Portanto, substituindo estes valores na equação 19, obtém-se $d_{\text{acetona}}/d_{\text{AE}} = (1,18 \pm 0,01)$, (1,16 ± 0,02), (1,17 ± 0,03) para o CA-2.8, CAB-2.3 e CAB-1.8, respectivamente, estes valores corroboram com o valor experimental. Estes dados indicam

que os filmes feitos por revestimento rotacional e preparados a partir de soluções com solventes mais voláteis tendem ser mais espessos. Comportamento similar foi observado para filmes de polimetilmetacrilato (PMMA) [WALSH; FRANCES, 2003] e trimetilsilil-celulose [KONTTURI; THÜNE; NIEMANTSVERDIET, 2003c] preparados a partir de soluções de tolueno e clorofórmio. Os filmes poliméricos preparados a partir de soluções de clorofórmio, o solvente mais volátil, eram mais espessos e rugosos. Quando o solvente evapora devagar, a solução polimérica permanece por mais tempo no substrato sólido, permitindo uma formação mais uniforme do filme líquido antes da evaporação.

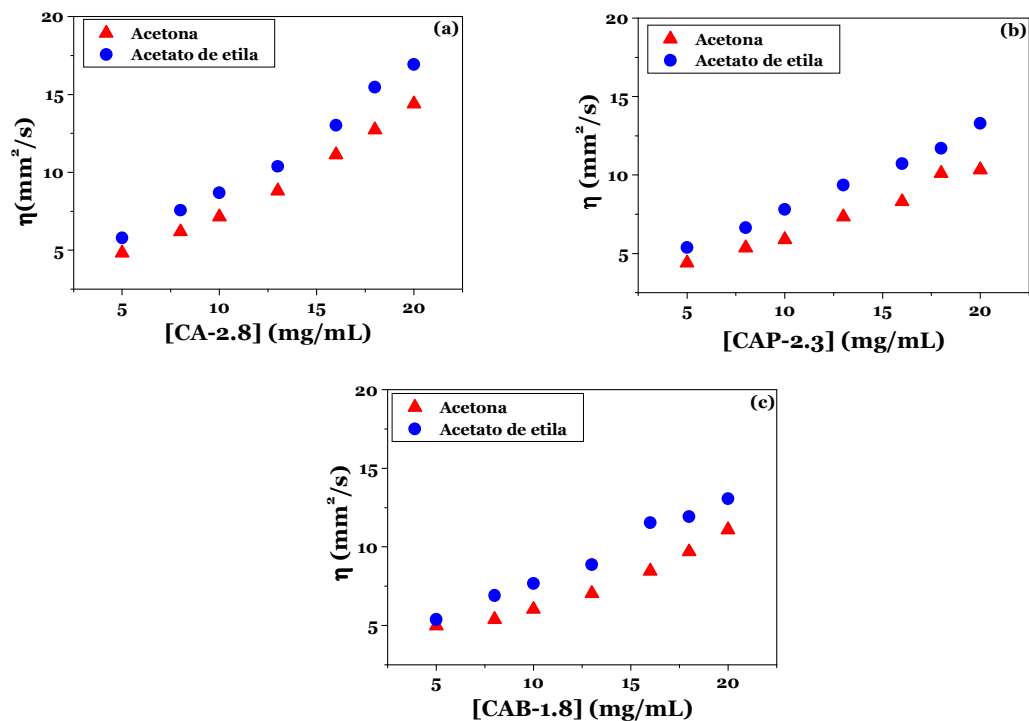


Figura 13 – Viscosidades cinemáticas determinadas para as soluções (5-20 g/L) de (a) CA-2.8, (b) CAP-2.3 e (c) CAB-1.8.

5.2 – Influência do Solvente nos Filmes Ultrafinos ($d < 6,0$ nm) de Ésteres de Celulose

Nas Figuras 14 e 16 estão apresentadas imagens topográficas de AFM dos filmes ultrafinos de ésteres de celulose adsorvidos sobre placas de silício a partir de soluções de acetona ou acetato de etila (5 mg/mL), respectivamente. As imagens foram obtidas após períodos diferentes de tratamento térmico a 170°C. Os valores de rugosidade (rms) dos filmes obtidos a partir de soluções de acetona estão apresentados na Figura 15 e dos filmes obtidos a partir de soluções de acetato de etila na Figura 16.

Com o tratamento térmico as cadeias poliméricas ganham mobilidade para alcançar a situação mais estável. De acordo com a equação 3 na página 55, se as interações polímero/polímero ($A_{\text{poli/poli}}$) são mais fracas que as interações polímero/substrato ($A_{\text{poli/substrato}}$) o filme é estável e contínuo. Por outro lado, se $A_{\text{poli/poli}}$ for mais forte que $A_{\text{poli/substrato}}$ a situação mais estável será um filme polimérico retraído (dewetting). As espessuras médias dos filmes ultrafinos de ésteres de celulose obtidos a partir de soluções de acetona ou acetato de etila, 5 mg/mL, estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Espessura dos filmes ultrafinos obtidos a partir de soluções de acetona ou acetato de etila (5mg/mL) com os respectivos desvios padrão.

Solvente	Amostra	d (nm)
Acetona	CA-2.8	1,2 ± 0,3
	CAP-2.3	0,9 ± 0,2
	CAB-1.8	0,5 ± 0,1
	CAB-2.5	0,5 ± 0,1
Acetato de Etila	CA-2.8	5,7 ± 0,9
	CAP-2.3	1,3 ± 0,3
	CAB-1.8	1,1 ± 0,3
	CAB-2.5	0,9 ± 0,1

Considerando que a espessura média de uma monocamada homogênea de celulose é ~ 0,5nm [HOLMBERG et al., 1997] os filmes de CAB-1.8 e CAB-2.5 obtidos a partir de soluções em acetona formam monocamadas. Após o tratamento térmico as espessuras médias dos filmes não variaram.

As imagens topográficas de filmes de CA-2.8, CAP-2.3, CAB-1.8 e CAB-2.5 recém-preparados por adsorção a partir de solução de acetona estão apresentadas nas Figuras 14a, 14e, 14i e 14m, respectivamente. Os filmes foram recozidos a 170° C por 4, 15, 60 e 168 horas em estufa a vácuo. Após o período de recozimento os filmes foram retirados, deixados resfriar, analisados em temperatura ambiente por AFM. Após o recozimento espessura medi dos filmes ultrafinos de ésteres de celulose não variou e nenhuma mudança morfológica foi observada. Os filmes de CA-2.8 apresentaram rugosidade média de ~ 0,5 nm até 60 horas de recozimento; após 168 horas de recozimento a rugosidade dos filmes aumentou para ~ 1,3 nm (ver Figura 15), devido a uma possível flutuação térmica. As rugosidades médias dos filmes de CAP-2.3, CAB-1.8 e CAB-2.5 não tiveram variação significativa após 4, 15, 60 e 168 horas de recozimento, como mostrado na Figura 15.

Em todos os filmes ultrafinos dos ésteres de celulose estão presentes esferas que podem ser devido à agregação dos grupos hidrofóbicos presentes na cadeia do polissacarídeo que se orientam para o ar. Após o tratamento térmico por 168 horas as condições de equilíbrio já foram alcançadas. Os filmes ultrafinos de CA-2.8, CAP-2.3, CAB-1.8 e CAB-2.5 preparados em soluções de acetona são estáveis, contínuos e homogêneos.

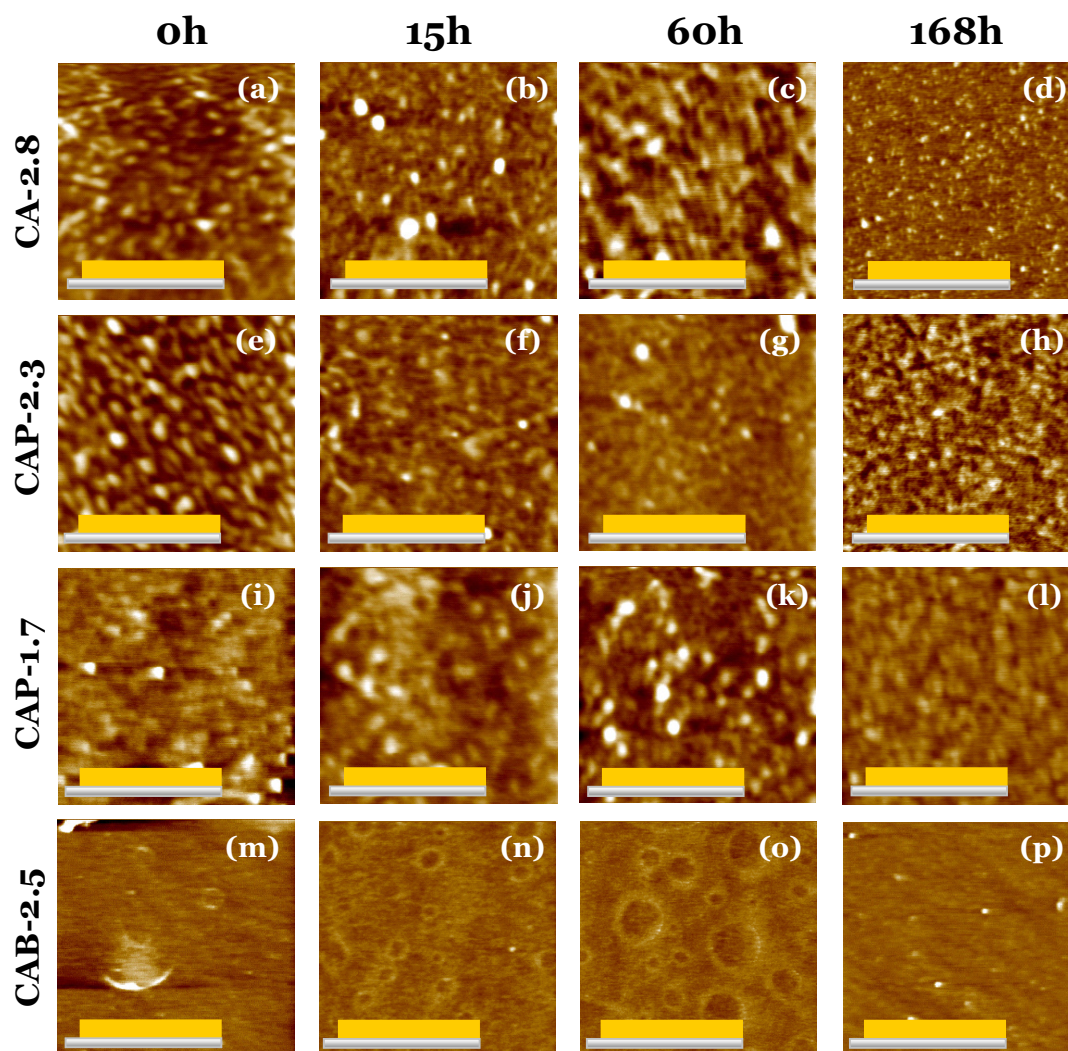


Figura 14 - Imagens de AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) dos filmes ultrafinos de ésteres de celulose preparados por adsorção em soluções de acetona (5 mg/mL): (a) CA-2.8, (b) CA-2.8 após 15 horas de recozimento, (c) CA-2.8 após 60 horas de recozimento, (d) CA-2.8 após 168 horas de recozimento, (e) CAP-2.3, (f) CAP-2.3 após 15 horas de recozimento, (g) CAP-2.3 após 60 horas de recozimento, (h) CAP-2.3 após 168 horas de recozimento (i) CAB-1.8, (j) CAB-1.8 após 15 horas de recozimento, (k) CAB-1.8 após 60 horas de recozimento, (l) CAB-1.8 após 168 horas de recozimento e imagens de AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) dos filmes ultrafinos de (m) CAB-2.5, (n) CAB-2.5 após 15 horas de recozimento, (o) CAB-2.5 após 60 horas de recozimento e (p) CAB-2.5 após 168 horas de recozimento.

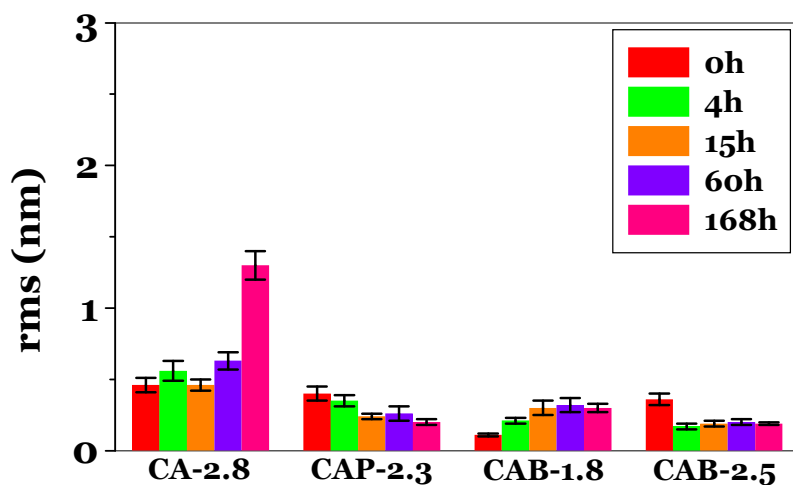


Figura 15 – Rugosidades (rms) dos filmes ultrafinos de ésteres de celulose obtidos por adsorção em soluções de acetona (5mg/mL) em função do tempo de recozimento a 170°C na estufa a vácuo. Os valores das rugosidades (rms) dos filmes de CA-2.8, CAP-2.3 e CAB-1.8 foram obtidos a partir de imagens (1x1) μm^2 e os valores de rms dos filmes de CAB-2.5 foram obtidos a partir de imagens (2x2) μm^2 .

Sem o tratamento térmico, os filmes ultrafinos de CA-2.8 (Figura 16a) obtidos a partir de soluções em acetato de etila são lisos com rms de $(0,5 \pm 0,1)$ nm. Após 15 horas de tratamento térmico (Figura 16b), os filmes de CA-2.8 apresentaram estruturas que lembram flores e instabilidades fingering, causando um aumento na rugosidade de $0,5 \pm 0,1$ para $2,4 \pm 0,2$ nm. Estas estruturas já foram observadas para filmes espessos (40 nm de espessura) de poliestireno (PS) sobre placas de Si e foram atribuídos como o estágio inicial do dewetting [Reiter, 1993]. Após 60h de tratamento térmico (Figura 16c), os filmes ultrafinos de CA-2.8 estavam com buracos distribuídos por toda a superfície. O diâmetro dos buracos aumentou após 168h de tratamento térmico (Figura 16d), mas a rugosidade média ($\text{rms} = 1,3 \pm 0,2$ nm) não variou.

Os filmes ultrafinos de CAP-2.3 obtidos a partir de soluções de acetato de etila são muito lisos (Figura 16e). Entretanto, após tratamento térmico por 15 horas, observou-se a formação de bordas nos filmes, indicando o início do dewetting. As bordas continuaram sendo observadas após 60 e 168 horas de tratamento térmico. O dewetting também foi

evidenciado pelo aumento dos valores de rms em função do tempo de recozimento (Figura 17).

A estabilidade dos filmes ultrafinos de butirato acetato de celulose (CAB), preparados em soluções de acetato de etila, foi investigada para as amostras de CAB com DSbu de 1,8 e 2,5, as amostras foram codificadas como CAB-1.8 e CAB-2.5, respectivamente. Os filmes de CAB-1.8 apresentaram superfície lisa com pequenos agregados dispersos logo após o preparo e após 15 horas de tratamento térmico (Figuras 16 i e 16j). Entretanto, após 60 e 168 horas de tratamento térmico observou-se o surgimento de bordas no filme ultrafino (Figuras 16k e 16l). A instabilidade do filme foi evidenciada pelo aumento dos valores de rms em função do tempo de recozimento (Figura 17). Com o aumento da quantidade de butiril (DSBut) de 1,8 para 2,5, observou-se um comportamento diferente. O filme ultrafino de CAB-2.5 apresentou pequenas unidades esféricas dispersas na superfície (Figura 16m), levando a um valor de rms de $(0,8 \pm 0,1)$ nm. Após 15 horas de tratamento térmico (Figura 16n) não foi observada nenhuma mudança morfológica. Após longos períodos de tratamento térmico (Figuras 16o e 16p) os filmes ultrafinos de CAB-2.5 tornaram-se mais lisos e os valores de rms caíram para $(0,21 \pm 0,02)$ nm e $(0,16 \pm 0,02)$ nm (Figura 17), respectivamente. As pequenas esferas observadas nos filmes ultrafinos de CAB podem ser atribuídas à agregação dos grupos hidrofóbicos butiril, que se orientaram para o ar, um meio hidrofóbico. Estes agregados são mais frequentes nos filmes ultrafinos de CAB-2.5, que possuem uma maior quantidade de grupos butiril. Com o tratamento térmico, os grupos butiril provavelmente relaxam, levando a uma superfície mais plana.

Após tratamento térmico por uma semana (168 horas) as condições de equilíbrio foram alcançadas. No caso dos filmes de CA-2.8, CAP-2.3 e CAB-1.8 preparados a partir de soluções em acetato de etila a situação de equilíbrio tende ao dewetting. Por outro lado, os filmes de CAB-2.5, obtidos a partir de soluções de acetato de etila, no estado de equilíbrio

foram considerados como superfícies estáveis, planas e homogêneas. Portanto, a estabilidade dos filmes dos filmes ultrafinos de ésteres de celulose depende fortemente do comprimento da cadeia do éster e do grau de substituição.

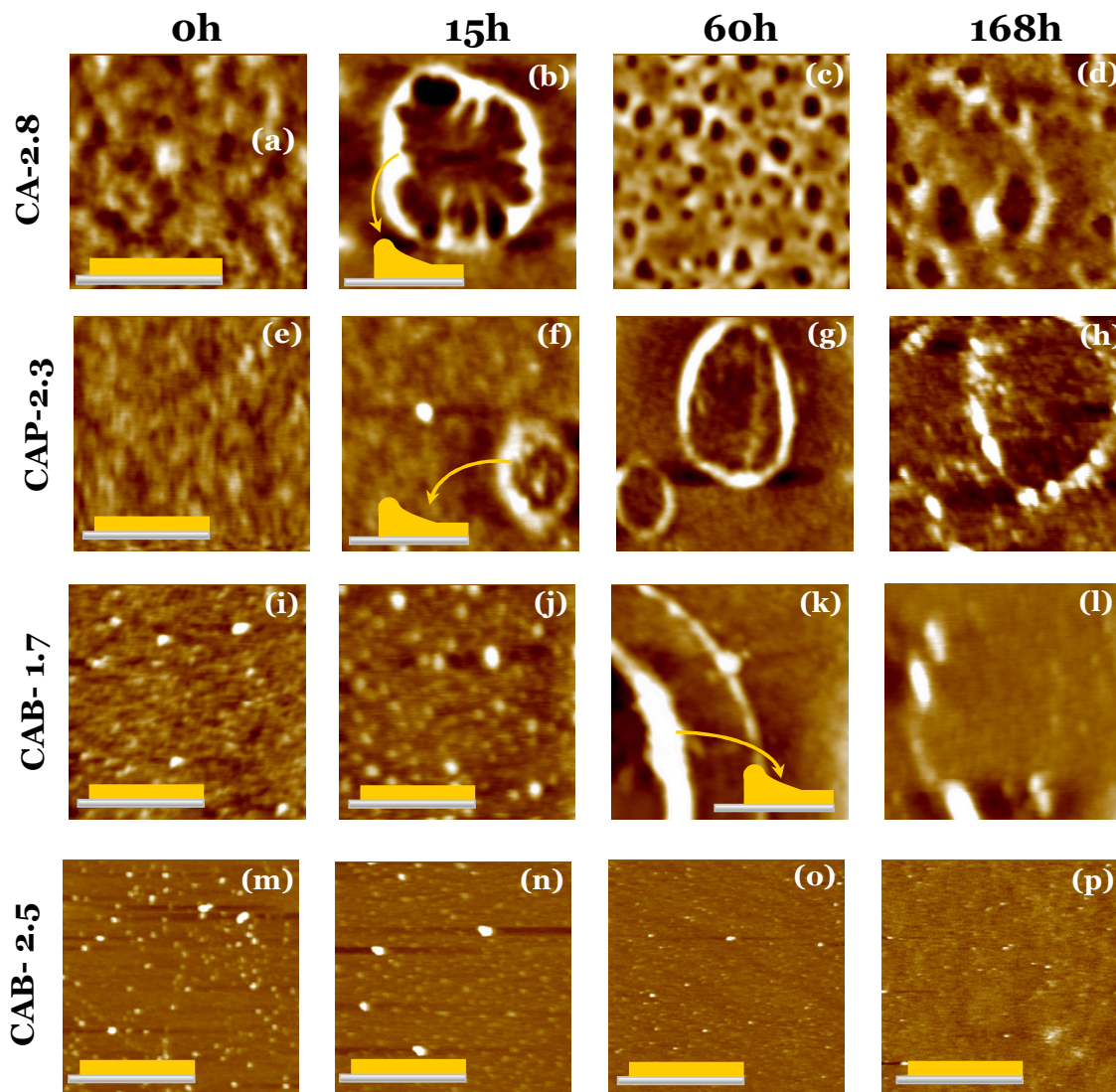


Figura 16 – Imagens de AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) dos filmes ultrafinos de ésteres de celulose preparados por adsorção em lâminas de silício a partir de soluções em acetato de etila (5 mg/mL): (a) CA-2.8, (b) CA após 15h de tratamento térmico, (c) CA-2.8 após 60h de tratamento térmico, (d) CA-2.8 após 168h de tratamento térmico, (e) CAP-2.3, (f) CAP-2.3 após 15h de tratamento térmico, (g) CAP-2.3 após 60h de tratamento térmico, (h) CAP-2.3 após 168h de tratamento térmico, (i) CAB-1.8, (j) CAB-1.8 após 15h de tratamento térmico, (k) CAB-1.8 após 60h de tratamento térmico, (l) CAB-1.8 após 168h de tratamento térmico e imagens de AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) dos filmes ultrafinos de CAB-2.5 (m) CAB-2.5, (n) CAB-2.5 após 15h de tratamento térmico, (o) CAB-2.5 após 60h de tratamento térmico e (p) CAB-2.5 após 168h de tratamento térmico.

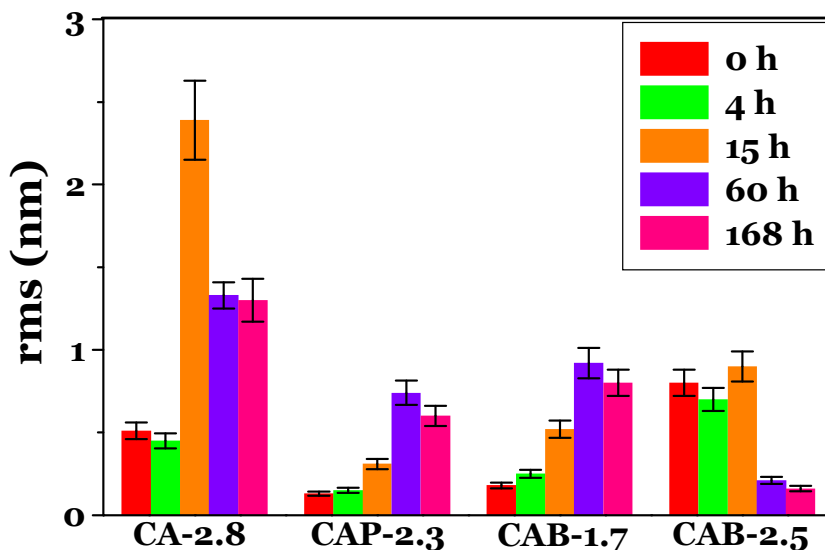


Figura 17 - Rugosidade (rms) dos filmes ultrafinos de éster de celulose obtidos a partir de soluções de acetato de etila (5 mg/mL) em função do tempo de tratamento térmico a 170°C em uma estufa a vácuo. Os valores das rugosidades (rms) dos filmes de CA-2.8, CAP-2.3 e CAB-1.7 foram obtidos a partir de imagens (1x1) μm^2 e os valores de rms dos filmes de CAB-2.5 foram obtidos a partir de imagens (2x2) μm^2 .

O efeito da competição entre solvente e polímero pelo substrato (ver equação 1 e referência [PHAM; GREEN, 2002]) não pode ser desprezada. Como dito anteriormente, com relação aos sistemas estudados aqui, sabe-se que as interações do tipo ácido-base entre acetona e SiO_2 (+18 kT) são mais fortes do que as interações do tipo ácido-base entre acetato de etila e SiO_2 (+24 kT) [CHAUDHURY, 1996]. Em sistemas envolvendo o uso de acetato de etila a interação competitiva entre polímero e solvente pela superfície do substrato é mais fraca, por isso os filmes obtidos por adsorção a partir de soluções de acetato de etila são mais espessos do que os obtidos a partir de soluções de acetona. Além disso, o fato de não ter sido observado o fenômeno de dewetting para filmes adsorvidos a partir de acetona mostra que, além da constante de Hamaker efetiva (A_{eff}), o solvente tem um papel relevante na estabilidade dos filmes. Uma possível explicação para os filmes adsorvidos a partir de acetona não apresentarem dewetting (repelência) mesmo após 168 horas de tratamento seria a existência de um filme molecular de acetona que orienta e prende fortemente as cadeias dos

polissacarídeos ao substrato. Se as forças de interação entre acetona e substrato forem muito fortes, a pressão reduzida de 60 mmHg utilizada durante o recozimento talvez não seja capaz de remover a camada de acetona adsorvida.

Diferentemente dos filmes produzidos por revestimento rotacional, onde a taxa de evaporação do solvente e interações solvente-substrato tem grande influência na espessura e morfologia, no caso dos filmes ultrafinos feitos por adsorção somente interações solvente-substrato exercem influência.

5.3 – Determinação da energia superficial dos filmes de ésteres de celulose

Com o intuito de determinar a energia superficial do CA-2.8, CAP-2.3, CAB-1.8 e CAB-2.5, filmes planos e homogêneos com e sem tratamento térmico, obtidos por adsorção (5mg/mL) ou revestimento rotacional (spin coating) (20 mg/mL) a partir de soluções de acetona (Figura 18) ou acetato de etila (Figura 19), foram escolhidos. A rugosidade média desses filmes variou de $(0,3 \pm 0,1)$ a $(0,6 \pm 0,1)$ nm. As espessuras médias dos filmes e rugosidades dos filmes obtidos a partir de soluções de acetona ou acetato de etila estão apresentadas nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. A espessura dos filmes após o tratamento térmico não variou.

Tabela 4 – Espessura média (d) e rugosidade (rms) dos filmes preparados a partir de soluções de acetona utilizados para determinar a energia superficial dos ésteres de celulose.

Amostra	Método de preparação	Tratamento térmico	d (nm)	rms (nm) (5x5) μm^2
CA-2.8	Adsorção (5mg/mL)	Não	1,2 \pm 0,3	0,3
CA-2.8		4 h/ 170°C	1,2 \pm 0,3	0,4
CAP-2.3		Não	0,9 \pm 0,2	0,3
CAP-2.3		4 h/ 170°C	0,9 \pm 0,2	0,3
CAB-1.8		Não	0,5 \pm 0,1	0,2
CAB-1.8		4 h/ 170°C	0,5 \pm 0,1	0,2
CAB-2.5		Não	0,5 \pm 0,1	0,2
CAB-2.5		4 h/ 170°C	0,5 \pm 0,1	0,3
CAP-2.3	Spin Coating (20mg/mL)	15 h/ 170°C	164 \pm 3	0,6
CAB-1.8		15 h/ 170°C	158 \pm 3	0,4
CAB-2.5		15 h/ 170°C	160 \pm 2	0,3

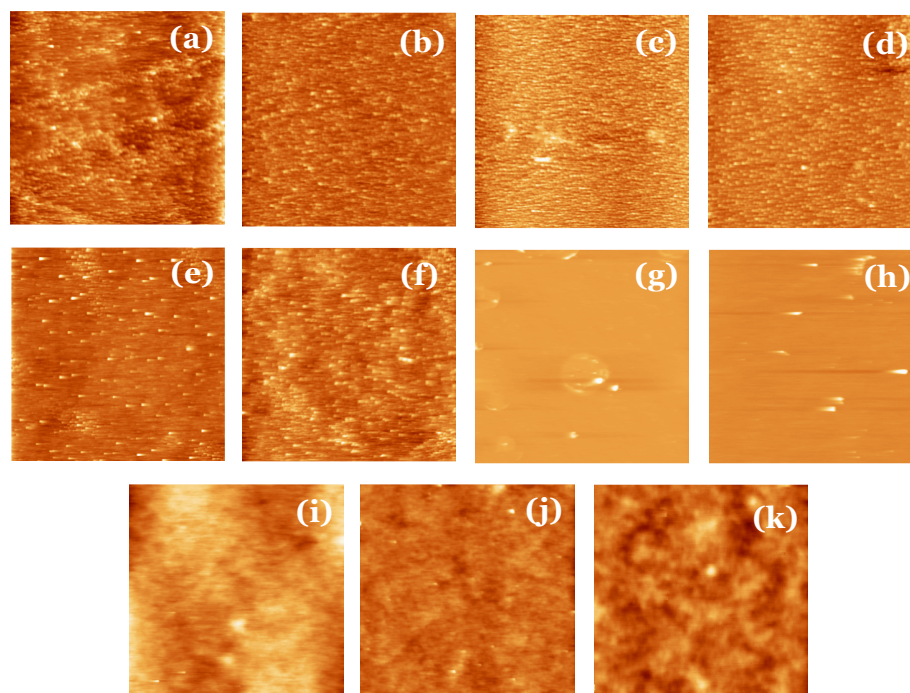


Figura 18 – Filmes usados nas medidas de ângulo de contato para determinar a energia superficial dos ésteres de celulose. Imagens topográficas de AFM dos filmes ultrafinos preparados por adsorção em soluções de acetona (a) CA-2.8, (b) CA-2.8 após 4 horas de tratamento térmico, (c) CAP-2.3, (d) CAP-2.3 após 4 horas de tratamento térmico, (e) CAB-1.8, (f) CAB-1.8 após 4 horas de tratamento térmico, (g) CAB-2.5, (h) CAB-2.5 após 4 horas de tratamento térmico e imagens de AFM dos filmes finos preparados por revestimento rotacional em soluções de acetona (i) CAP-2.3 após 15 horas de tratamento térmico, (j) CAB-1.8 após 15 horas de tratamento térmico e (k) CAB-2.5 após 15 horas de tratamento térmico.

Tabela 5 – Espessura média (d) e rugosidade (rms) dos filmes preparados a partir de soluções de acetato de etila utilizados para determinar a energia superficial dos ésteres de celulose.

Amostra	Método de preparação	Tratamento térmico	d (nm)	rms (nm) (5x5) μm^2
CA-2.8	Adsorção (5 mg/mL)	Não	5,7 \pm 0,9	0,4
CA-2.8		4 h/ 170°C	5,7 \pm 0,9	0,5
CAP-2.3		Não	1,3 \pm 0,3	0,2
CAP-2.3		4 h/ 170°C	1,3 \pm 0,3	0,3
CAB-1.8		Não	1,1 \pm 0,3	0,3
CAB-1.8		4 h/ 170°C	1,1 \pm 0,3	0,2
CAB-2.5		Não	0,9 \pm 0,	0,4
CAB-2.5		4 h/ 170°C	0,9 \pm 0,1	0,5
CAP-2.3	Spin Coating (20mg/mL)	15 h/ 170°C	120 \pm 4	0,4
CAB-1.8		15 h/ 170°C	124 \pm 2	0,4
CAB-2.5		15 h/ 170°C	124 \pm 3	0,3

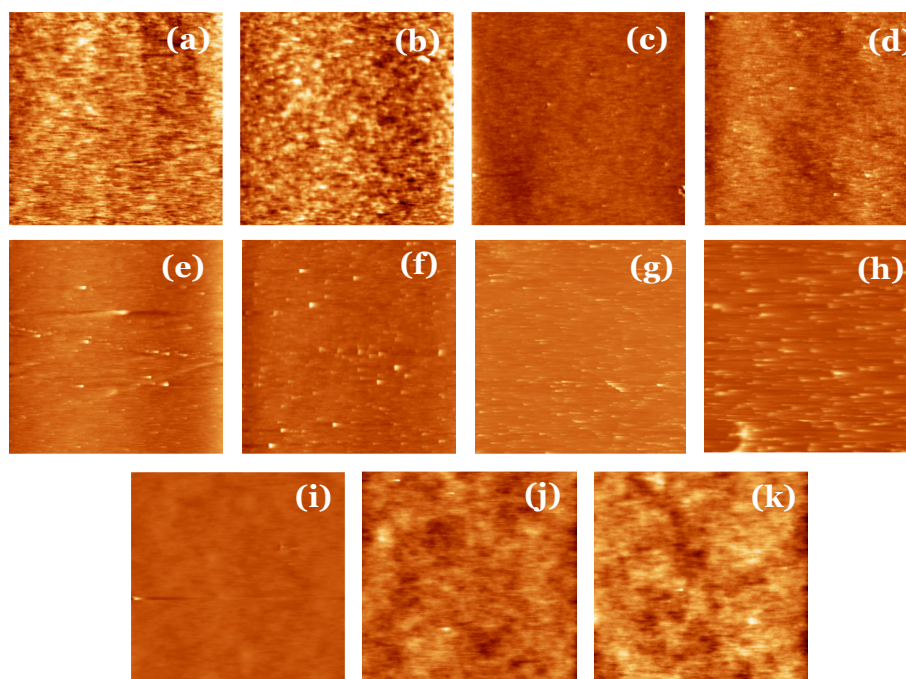


Figura 19 – Filmes usados nas medidas de ângulo de contato para determinar a energia superficial dos ésteres de celulose. Imagens topográficas de AFM dos filmes ultrafinos preparados por adsorção em soluções de acetato de etila (a) CA-2.8, (b) CA-2.8 após 4 horas de tratamento térmico, (c) CAP-2.3, (d) CAP-2.3 após 4 horas de tratamento térmico, (e) CAB-1.8, (f) CAB-1.8 após 4 horas de tratamento térmico, (g) CAB-2.5, (h) CAB-2.5 após 4 horas de tratamento térmico e imagens de AFM dos filmes finos preparados por revestimento rotacional em soluções de acetato de etila (i) CAP-2.3 após 15 horas de tratamento térmico, (j) CAB-1.8 após 15 horas de tratamento térmico e (k) CAB-2.5 após 15 horas de tratamento térmico.

Ângulos de contato de avanço (θ) foram medidos com gotas de 8 μ L de água, formamida e diiodometano sobre filmes de CA-2.8, CAP-2.3, CAB-1.8 e CAB-2.5 obtidos a partir de soluções de acetona ou acetato de etila. As contribuições polares e dispersivas das tensões superficiais estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de tensão superficial (γ_{LV}) com as correspondentes contribuições dispersivas (γ_{LV}^d) e polares (γ_{LV}^p) reportados na literatura [Xie et al., 1995] para água, formamida e diiodometano, os quais foram usados para a determinação da energia superficial dos ésteres de celulose.

Líquidos teste	γ_{LV} (mJ/m ²)	γ_{LV}^d (mJ/m ²)	γ_{LV}^p (mJ/m ²)
Água	72,8	21,8	51,0
Formamida	58,0	39,0	19,0
Diiodometano	50,8	50,8	0

Os valores experimentais de θ medidos para gotas sésseis dos líquidos sobre cada filme de éster de celulose obtidos a partir de soluções de acetona estão apresentados na Tabelas 7. A partir do modelo Harmônico (equação 15, página 58), deduziu-se primeiro a componente dispersiva γ^d da energia superficial a partir dos valores das medidas de ângulo de contato com líquidos apolares ($\theta_{\text{Diiodometano}}$), e então, a componente polar γ^p da energia superficial dada por cada líquido polar, $\gamma_{\text{Formamida}}^p$ e $\gamma_{\text{Água}}^p$. Somando γ^p e γ^d , temos a energia superficial total γ^{total} .

Os filmes de ésteres de celulose obtidos a partir de soluções de acetona apresentaram γ^{total} antes ou depois do tratamento térmico na seguinte ordem CA-2.8 > CAP-2.3 > CAB-1.7 > CAB-2.5, como mostrado na Tabela 7. Analisando os dados apresentados na Tabela 7, tiramos várias informações. (i) A contribuição de γ^d foi maior do que γ^p . (ii) γ^{total} diminui com o aumento da cadeia do grupo éster. (iii) Os filmes de CAP-2.3, CAB-1.8 e CAB-2.5

Tabela 7 – Medidas de ângulo de contato de avanço para os filmes ultrafinos de CA-2.8, CAP-2.3, CAB-1.8 e CAB-2.5, preparados por adsorção (5mg/mL) ou revestimento rotacional (20 mg/mL) e obtidos a partir de soluções de acetona, com gotas de diiodometano ($\theta_{\text{Diiodometano}}$), formamida ($\theta_{\text{Formamida}}$) e água ($\theta_{\text{Água}}$) como líquidos teste. Valores dos componentes dispersivo (γ^d) e polar (γ^p) da energia superficial determinada pelo modelo harmônico (equação 15, página 58) e a constante de Hamaker ($A_{\text{poli/poli}}$) calculada pela equação 6, página 55.

<i>Acetona</i>									
Polímero	Tratamento térmico	$\theta_{\text{Diiodometano}} (^{\circ})$	$\theta_{\text{Formamida}} (^{\circ})$	$\theta_{\text{Água}} (^{\circ})$	γ^d (mJ/m ²)	$\gamma^p_{\text{Formamida}}$ (mJ/m ²)	$\gamma^p_{\text{Água}}$ (mJ/m ²)	γ^{total} (mJ/m ²)	$A_{\text{poli/poli}} \times 10^{-20}$ (J)
CA-2.8 (adsorção)	Não	45 ± 1	32 ± 1	35 ± 1	37,8 ± 0,4	12,7 ± 0,1	31,0 ± 0,3	81,5 ± 0,8	7,3 ± 0,1
	4h, 170°	48 ± 3	49 ± 2	69 ± 3	36,4 ± 0,4	7,2 ± 0,1	14,2 ± 0,1	57,8 ± 0,6	7,1 ± 0,1
CAP-2.3 (adsorção)	Não	52 ± 1	34 ± 2	30 ± 1	34,9 ± 0,3	14,1 ± 0,1	34,3 ± 0,3	83,3 ± 0,8	6,7 ± 0,1
	4h, 170°	55,7 ± 0,6	54 ± 3	75 ± 1	32,6 ± 0,3	7,3 ± 0,1	12,2 ± 0,1	52,1 ± 0,5	6,3 ± 0,1
CAB-1.8 (adsorção)	Não	54 ± 2	37 ± 2	39 ± 4	33,5 ± 0,3	13,9 ± 0,1	30,7 ± 0,3	78,1 ± 0,8	6,5 ± 0,1
	4h, 170°	56 ± 3	54 ± 2	78 ± 4	32,4 ± 0,3	7,4 ± 0,1	10,9 ± 0,1	50,7 ± 0,5	6,3 ± 0,1
CAB-2.5 (adsorção)	Não	56 ± 2	38 ± 3	42 ± 2	32,4 ± 0,3	14,5 ± 0,1	29,5 ± 0,3	76,4 ± 0,8	6,3 ± 0,1
	4h, 170°	58 ± 1	56 ± 2	80 ± 2	31,4 ± 0,3	7,2 ± 0,1	10,2 ± 0,1	48,8 ± 0,5	6,1 ± 0,1
CAP-2.3 (spin coating)	15h, 170°	52 ± 3	49 ± 1	69,5 ± 0,7	34,4 ± 0,3	8,2 ± 0,1	14,4 ± 0,1	57,0 ± 0,5	6,6 ± 0,1
CAB-1.8 (spin coating)	15h, 170°	55 ± 2	50 ± 2	68 ± 2	32,9 ± 0,3	8,7 ± 0,1	15,6 ± 0,2	57,2 ± 0,6	6,3 ± 0,1
CAB-2.5 (spin coating)	15h, 170°	57 ± 3	51,5 ± 0,7	70 ± 2	32,0 ± 0,3	8,7 ± 0,1	14,8 ± 0,1	55,5 ± 0,6	6,2 ± 0,1

preparados por adsorção e após tratamento térmico a 170°C por 4 horas apresentaram $\gamma^{\text{total}} = 52,1 \pm 0,5 \text{ mJ/m}^2$, $50,7 \pm 0,5 \text{ mJ/m}^2$ e $48,8 \pm 0,5 \text{ mJ/m}^2$, respectivamente, enquanto que os valores de γ^{total} encontrados para os filmes de CAP-2.3, CAB-1.8 e CAB-2.5 preparados por revestimento rotacional (spin coating) e com tratamento térmico a 170°C por 15 horas foram $57,0 \pm 0,5 \text{ mJ/m}^2$, $57,2 \pm 0,6 \text{ mJ/m}^2$ e $55,5 \pm 0,6 \text{ mJ/m}^2$, respectivamente. Esta discrepância pode ser devido ao método de preparação do filme, mesmo considerando que as condições experimentais são de equilíbrio. (iv) O tratamento térmico exerceu grande influência nas propriedades superficiais dos filmes, este efeito foi mais significativo nos valores de energia superficial das componentes polares γ^p do que nos valores de γ^d . (v) O aumento do DSbu de 1,8 para 2,5 levou a uma queda nos valores de γ^{total} de $78,1 \pm 0,8 \text{ mJ/m}^2$ para $76,4 \pm 0,8 \text{ mJ/m}^2$ nos filmes sem tratamento térmico e de $50,7 \pm 0,5 \text{ mJ/m}^2$ para $48,8 \pm 0,3 \text{ mJ/m}^2$ nos filmes com recozimento. Apesar do aumento do DSbu de 0,7 para 2,5 ser relativamente grande, o efeito sobre γ^{total} foi pequeno.

Quando os filmes de ésteres de celulose foram preparados a partir de soluções de acetato de etila os valores de γ^{total} também apresentaram a seguinte ordem CA-2.8 > CAP-2.3 > CAB-1.8 > CAB-2.5, como mostrado na Tabela 8. Analisando os dados apresentados na Tabela 8, tiramos as seguintes informações. (i) A contribuição de γ^d foi maior do que γ^p . (ii) Nota-se a tendência geral de diminuição de γ^{total} com o aumento da cadeia do grupo éster. (iii) Os valores de γ^{total} dos filmes de CAP-2.3, CAB-1.8 e CAB-2.5 preparados por adsorção com recozimento por 4 horas a 170° chegam a ser sete unidades menores que aqueles observados para filmes depositados por revestimento rotacional com tratamento térmico por 15 horas a 170°C. Este efeito pode estar relacionado com o método de preparação do filme, que gera orientação molecular na interface sólido-ar diferente. (iv) Como já observado para os filmes obtidos a partir de soluções de acetona, os valores de γ^{total} encontrados para os filmes antes do

Tabela 8 – Medidas de ângulo de contato de avanço para os filmes ultrafinos de CA-2.8, CAP-2.3, CAB-1.8 e CAB-2.5, preparados por adsorção (5mg/mL) ou revestimento rotacional (20 mg/mL) e obtidos a partir de soluções de acetato de etila, com gotas de diiodometano ($\theta_{\text{Diiodometano}}$), formamida ($\theta_{\text{Formamida}}$) e água ($\theta_{\text{Água}}$) como líquidos teste. Valores dos componentes dispersivo (γ^d) e polar (γ^p) da energia superficial determinada pelo modelo harmônico (equação 15, página 58) e a constante de Hamaker ($A_{\text{poli}/\text{poli}}$) calculada pela equação 6, página 55.

<i>Acetato de Etila</i>									
Polímero	Tratamento térmico	$\theta_{\text{Diiodometano}} (^{\circ})$	$\theta_{\text{Formamida}} (^{\circ})$	$\theta_{\text{Água}} (^{\circ})$	γ^d (mJ/m ²)	$\gamma^p_{\text{Formamida}}$ (mJ/m ²)	$\gamma^p_{\text{Água}}$ (mJ/m ²)	γ^{total} (mJ/m ²)	$A_{\text{poli}/\text{poli}}$ x 10 ⁻²⁰ (J)
CA-2.8 (adsorção)	Não	31 ± 1	23 ± 3	49 ± 1	44,0 ± 0,3	11,5 ± 0,1	22,4 ± 0,2	77,9 ± 0,8	8,5 ± 0,1
	4h, 170°	38 ± 1	44 ± 3	60 ± 1	41,1 ± 0,4	6,7 ± 0,7	17,6 ± 0,1	65,4 ± 0,6	8,4 ± 0,1
CAP-2.3 (adsorção)	Não	45 ± 2	35,5 ± 0,7	48 ± 1	37,8 ± 0,4	11,3 ± 0,1	24,5 ± 0,2	73,6 ± 0,7	7,3 ± 0,1
	4h, 170°	47 ± 2	53 ± 3	71 ± 1	37,9 ± 0,4	5,1 ± 0,1	12,9 ± 0,1	55,9 ± 0,6	7,3 ± 0,1
CAB-1.8 (adsorção)	Não	49 ± 2	24 ± 1	49 ± 4	35,8 ± 0,4	17,4 ± 0,2	24,6 ± 0,2	77,8 ± 0,8	6,9 ± 0,1
	4h, 170°	51 ± 2	55 ± 2	68 ± 4	34,9 ± 0,3	5,7 ± 0,1	15,0 ± 0,2	55,6 ± 0,5	6,7 ± 0,1
CAB-2.5 (adsorção)	Não	51 ± 1	26 ± 2	50 ± 1	34,9 ± 0,3	17,6 ± 0,2	24,3 ± 0,2	76,8 ± 0,8	6,7 ± 0,1
	4h, 170°	53 ± 1	56 ± 2	70 ± 2	33,9 ± 0,3	5,9 ± 0,1	14,3 ± 0,1	54,1 ± 0,5	6,5 ± 0,1
CAP-2.3 (spin coating)	15h, 170°	47,0 ± 0,5	59 ± 1	66 ± 1	37,9 ± 0,5	3,3 ± 0,3	15,3 ± 0,1	56,5 ± 0,5	7,8 ± 0,1
CAB-1.8 (spin coating)	15h, 170°	52,0 ± 0,5	67,5 ± 0,7	71,5 ± 0,7	34,9 ± 0,3	2,6 ± 0,2	13,2 ± 0,1	50,7 ± 0,3	7,2 ± 0,1
CAB-2.5 (spin coating)	15h, 170°	54,3 ± 0,6	67 ± 1	77 ± 1	33,3 ± 0,3	2,2 ± 0,1	11,1 ± 0,1	46,6 ± 0,3	6,8 ± 0,1

tratamento térmico chegam a ser 22 unidades maiores do que os valores de γ^{total} encontrados depois do tratamento térmico. Este efeito foi mais significativo nos valores de energia superficial das contribuições polares, $\gamma_{\text{Formamida}}^p$ e $\gamma_{\text{Água}}^p$, do que nos valores de γ^d . (v) Comparando os valores de γ^{total} encontrados para CAB-1.8 com os valores encontrados para o CAB-2.5, nota-se que com o aumento do DSbu de 1,8 para 2,5, γ^{total} diminui de $77,8 \pm 0,8$ mJ/m² para $76,8 \pm 0,8$ mJ/m² nos filmes sem tratamento térmico e de $50,7 \pm 0,5$ mJ/m² para $44,5 \pm 0,3$ mJ/m² após o recozimento. Neste último, a redução de 6 unidades em γ^{total} indica orientação preferencial de grupos butila para o ar em filmes de CAB-2.5 recozidos.

Tanto para os filmes obtidos a partir de soluções de acetona quanto para os filmes preparados a partir de soluções de acetato de etila, ocorreu uma reorientação molecular na interface sólido/ar após o tratamento térmico. Com o recozimento acima da temperatura de fusão (T_m) ou temperatura de transição vítrea (T_g), as cadeias do polissacarídeo assumem a orientação de menor energia. Após o tratamento térmico, os grupos polares do éster provavelmente se orientam para o Si e as cadeias alquílicas se direcionaram para o ar.

A estabilidade do filme pode ser prevista se $A_{\text{poli}/\text{subst}}$ e $A_{\text{poli}/\text{poli}}$ são conhecidos, como mostrado na equação 3, página 54. $A_{\text{poli}/\text{poli}}$ está intimamente relacionado com o potencial de interação de van der Waals entre dois corpos macroscópicos em um dado meio. $A_{\text{poli}/\text{poli}}$ foi calculado para cada éster de celulose substituindo o valor de γ^d na equação 7, página 55. Uma vez que $A_{\text{poli}/\text{poli}}$ é proporcional a γ^d , os ésteres de celulose apresentaram $A_{\text{poli}/\text{poli}}$ na seguinte seqüência CA-2.8 > CAP-2.3 > CAB-1.8 > CAB-2.5 (ver Tabelas 7 e 8), tanto para os valores encontrados a partir dos filmes obtidos por soluções de acetona quanto para os obtidos a partir de soluções de acetato de etila. O valor de $A_{\text{poli}/\text{poli}}$ encontrado para o CA-2.8, quando o filme foi obtido a partir de soluções de acetato de etila, é similar ao encontrado para a celulose ($8,4 \times 10^{-20}$ J) [BERGSTRÖM et al., 1999]. Nos filmes preparados a partir de

soluções de acetona, o valor de $A_{\text{poli/poli}}$ para o CA-2.8 também foi o maior entre todos os ésteres de celulose aqui estudados. Estes resultados indicam que as cadeias do acetato de celulose (CA) estão ligadas mais fortemente do que as cadeias do propionato acetato de celulose (CAP) e butirato acetato de celulose (CAB), ou em outras palavras, CA apresenta a maior energia coesiva entre os ésteres de celulose aqui estudados. Consequentemente, outra importante conclusão é que aumentando a cadeia do grupo éster ou o grau de substituição, as interações de van der Waals tornam-se mais fracas.

A constante de Hamaker ($A_{\text{poli/substrato}}$) para interação entre SiO_2 (camada que recobre placas de Si) e o polissacarídeo através do ar foi calculada com a equação 7 (página 55), onde os índices 1, 2 e 3 correspondem ao SiO_2 [BUTT; GRAF; KAPPL, 2003], polissacarídeo [HOLMBERG et al., 1997] e ar [BUTT; GRAF; KAPPL, 2003], respectivamente. A Figura 20 representa esquematicamente camadas consideradas, com os respectivos valores de n e ϵ .

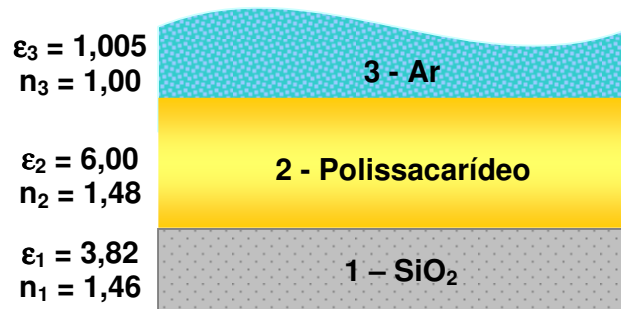


Figura 20 - Representação esquemática das camadas (1) SiO_2 , (2) Polissacarídeo e (3) Ar, com os respectivos valores de índice de refração (n) e constante dielétrica (ϵ).

O valor de $A_{\text{poli/substrato}}$ foi calculado como sendo $7,2 \times 10^{-20}$ J, ou seja, menor que os valores de ($A_{\text{poli/poli}}$) determinados para CA-2.8 e CAP-2.3 (Tabela 8), quando os filmes foram obtidos a partir de soluções de acetato de etila. Uma vez que $A_{\text{poli/substrato}} < A_{\text{poli/poli}}$, as interações polímero/polímero são mais fortes que as interações polímero/substrato e espera-se que ocorra o dewetting. O valor de $A_{\text{poli/poli}}$ encontrado para o CAB-1.8, quando o filme foi

obtido a partir de solução de acetato de etila, é similar aos calculado para $A_{\text{poli}/\text{substrato}}$. A partir das topografias mostradas na Figura 16, nota-se que o dewetting ocorreu nos filmes ultrafinos de CA-2.8, CAP-2.3 e CAB-1.8. Somente os filmes ultrafinos de CAB-2.5 não apresentaram dewetting, neste caso $A_{\text{poli}/\text{substrato}} > A_{\text{poli}/\text{poli}}$. Uma vez que as forças de van der Waals parecem relevantes para a estabilidade dos filmes de ésteres de celulose, o dewetting observado aqui foi provavelmente causado por decomposição spinodal causada por flutuações térmicas [REITER, 1992; SEEMAN; HERMINGHAUS; JACOBS, 2001].

Uma observação geral que pode ser feita é que os filmes de ésteres de celulose obtidos a partir de soluções de acetona são estáveis, uma vez que não ocorreu dewetting após o tratamento térmico. O valor de $A_{\text{poli}/\text{poli}}$ para o CA-2.8 (ver Tabela 7) é similar ao calculado para $A_{\text{poli}/\text{substrato}}$ ($7,2 \times 10^{-20}$ J), mas mesmo após longos períodos de tratamento térmico (168 horas) não foi observado o dewetting. Houve um aumento na rugosidade indicando uma possível instabilidade no filme devido a flutuações térmicas, mas o filme permaneceu contínuo e estável. Os valores de $A_{\text{poli}/\text{poli}}$ calculados para o CAP-2.3, CAB-1.8 e CAB-2.5 são menores do que o valor de $A_{\text{poli}/\text{substrato}}$ (Tabela 7). Uma vez que $A_{\text{poli}/\text{substrato}} > A_{\text{poli}/\text{poli}}$, as interações polímero/substrato são mais fortes que as interações polímero/polímero e espera-se que o filme seja estável. Como mostrado ns topografias apresentadas na Figura 14, os filmes ultrafinos de CA-2.8, CAP-2.3, CAB-1.7 e CAB-2.5 são estáveis. Estes resultados confirmam que o solvente tem uma grande influência nas propriedades dos filmes de ésteres de celulose e na orientação da cadeia molecular do polissacarídeo nos filmes de ésteres de celulose. Enquanto os filmes ultrafinos de ésteres de celulose obtidos a partir de soluções de acetato de etila apresentaram dewetting (repelência), os filmes ultrafinos de CA-2.8, CAP-2.3, CAB-1.8 e CAB-2.5, obtidos a partir de soluções de acetona, são estáveis. Estes resultados apoiam a hipótese de que um filme molecular de acetona é formado entre o substrato e o filme de polissacarídeo, prendendo as cadeias dos ésteres de celulose ao substrato.

5.4 – Adsorção de Lipase sobre Filmes Ultrafinos ($d < 6,0$ nm) de Ésteres de Celulose

No capítulo anterior vimos que filmes ultrafinos de ésteres de celulose preparados a partir de acetona apresentam alta estabilidade mesmo após longo tratamento térmico. Por isso, eles foram escolhidos para servir como substratos para adsorção de lipase.

5.4.1 – Características dos substratos

As características dos filmes ultrafinos de ésteres de celulose obtidos por adsorção a partir de soluções de acetona (10 mg/mL) determinadas antes e depois do tratamento térmico estão resumidas na Tabela 9. Antes do tratamento térmico acima da T_g dos polissacarídeos (ver Tabela 1), os valores médios da espessura variaram de $(1,5 \pm 0,1)$ nm para $(2,1 \pm 0,9)$ nm, com exceção do filme ultrafino de CAB-2.5 que apresentou uma espessura média de $(0,5 \pm 0,2)$ nm. Como dito anteriormente, a espessura média de uma monocamada homogênea de celulose é $\sim 0,5$ nm [HOLMBERG et al., 1997], então, somente o CAB-2.5 produz uma monocamada. De fato, a superfície dos filmes ultrafinos de CAB-2.5 são os mais lisos entre todos os ésteres de celulose aqui estudados. CA-2.8, CAP-2.3, CAP-2.1 e CAB-1.8 adsorvem a partir de soluções de acetona nas lâminas de Si como multicamadas. Experimentos de dessorção indicam que a adsorção é irreversível. O processo de adsorção é controlado pela competição entre as interações entre polímero e substrato, substrato e solvente, polímero e solvente, como descrito por Silberberg [1968] e descrita pela Equação 1 na página 51. A adsorção dos polissacarídeos sobre as lâminas de Si é provavelmente dirigida por interações favoráveis entre os grupos carbonila e hidroxila dos polissacarídeos e os grupos silanol no substrato [CASTRO; PETRI, 2005].

Imagens topográficas de AFM obtidas para os filmes ultrafinos de ésteres de celulose antes e depois do tratamento térmico estão apresentadas nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

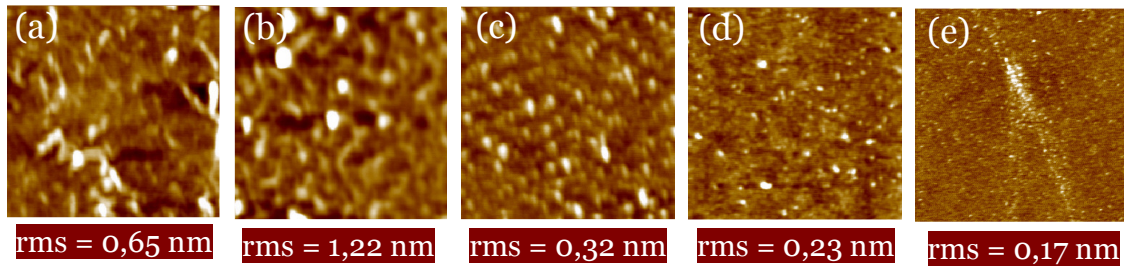


Figura 21 – Imagens de AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) dos filmes de ésteres de celulose sem tratamento térmico (a) CA-2.8, $Z = 5 \text{ nm}$, (b) CAP-2.3, $Z = 10 \text{ nm}$, (c) CAP-2.1, $Z = 2 \text{ nm}$, (d) CAB-1.8, $Z = 3 \text{ nm}$, e imagens de AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) de (e) filme de CAB-2.8, $Z = 3 \text{ nm}$.

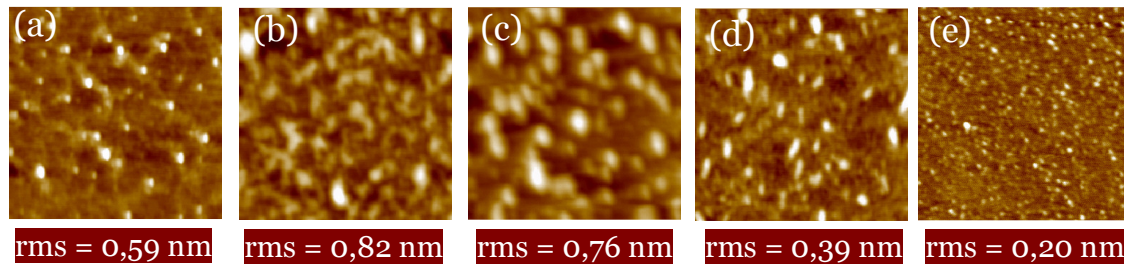


Figura 22 – Imagens de AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) dos filmes de ésteres de celulose após tratamento térmico (a) CA-2.8, $Z = 7 \text{ nm}$, (b) CAP-2.3, $Z = 8 \text{ nm}$, (c) CAP-2.1, $Z = 2 \text{ nm}$, (d) CAB-1.8, $Z = 4 \text{ nm}$, e imagens de AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) de (e) CAB-2.8 após tratamento térmico, $Z = 3 \text{ nm}$.

Uma observação geral que pode ser feita é que os filmes de ésteres de celulose recobrem completamente o substrato. Como visto anteriormente, os filmes ultrafinos de ésteres de celulose obtidos a partir de soluções de acetona são estáveis, uma vez que não ocorreu dewetting após o tratamento térmico, indicando que as interações entre o substrato e os polissacarídeos são fortes o bastante para formar filmes contínuos. A presença de pequenos glóbulos dispersos na superfície corresponde a agregados das cadeias dos polissacarídeos formados durante o processo de secagem. Os pequenos glóbulos dispersos na superfície do CA-2.8 (Figura 21a) sem tratamento térmico aparecem distribuídos mais homogênea na superfície do filme após o recozimento (Figura 22a), o que explica a pequena queda nos valores de rms de 0,65 nm para 0,59 nm. Os filmes de CAP-2.3 e CAP-2.1 (Figuras 21b e 21c, respectivamente) também se tornam mais lisos após o tratamento térmico (Figuras 22b e 22c, respectivamente). Nenhuma mudança substancial na morfologia e nos valores de rms foi observada após o tratamento térmico dos filmes de CAB-1.8 (Figuras 21d e 22d). Os valores

de rms calculados para os filmes de CAB-2.5 antes (Figura 21e) e depois (Figura 22e) do tratamento térmico indicam que estes filmes são bastante lisos. Para efeito de comparação, a rugosidade média (rms) da lâmina de Si é 0,12nm [PETRI et al., 1999]. A rugosidade da superfície também pode ser relacionada com a histerese no ângulo de contato [KREISKY, 1957]. A Tabela 9 mostra que todos os valores de $\Delta\theta$ diminuíram após o tratamento térmico dos filmes de ésteres de celulose, indicando que estas superfícies tornaram-se mais lisas e homogêneas.

Tabela 9 – Características dos filmes de ésteres de celulose antes e depois do tratamento térmico.

	Filme	d_{poli} (nm)	rms (nm)	θ_A (°)	θ_R (°)	$\Delta\theta$ (°)
Sem tratamento térmico	CA - 2.8	$1,5 \pm 0,1$	0,65	45 ± 1	33 ± 2	12 ± 2
	CAP - 2.3	$2,1 \pm 0,9$	1,22	29 ± 2	12 ± 1	17 ± 2
	CAP - 2.1	$1,5 \pm 0,7$	0,32	41 ± 1	27 ± 3	14 ± 3
	CAB - 1.8	$1,9 \pm 0,3$	0,35	37 ± 2	24 ± 3	13 ± 3
	CAB - 2.5	$0,4 \pm 0,3$	0,17	45 ± 1	34 ± 3	11 ± 2
Após tratamento térmico	CA - 2.8	$1,4 \pm 0,3$	0,59	77 ± 1	71 ± 4	6 ± 3
	CAP - 2.3	$1,9 \pm 0,3$	0,82	62 ± 2	48 ± 3	14 ± 1
	CAP - 2.1	$1,2 \pm 0,3$	0,26	68 ± 4	58 ± 1	10 ± 4
	CAB - 1.8	$1,5 \pm 0,4$	0,39	67 ± 2	53 ± 2	14 ± 2
	CAB - 2.5	$0,3 \pm 0,2$	0,20	80 ± 1	73 ± 2	8 ± 2

Os valores médios da espessura (d_{poli}) e da rugosidade (rms) foram determinados por elipsometria e AFM, respectivamente.

Antes do tratamento térmico as superfícies dos filmes de ésteres de celulose são hidrofílicas, com θ_A variando de $29 \pm 2^\circ$ a $45 \pm 1^\circ$, como mostrado na Tabela 9. Para comparação, filmes de celulose feitos por revestimento rotacional sobre lâminas de Si apresentaram valores de θ_A inferiores a 20° [FÄLT et al., 2004]. Após o tratamento térmico

observou-se um efeito interessante, as superfícies tornaram-se menos hidrofílicas com θ_A variando de $62 \pm 2^\circ$ a $80 \pm 1^\circ$ (Tabela 9), indicando que ocorreu uma reorientação molecular na interface sólido/ar. Com o recozimento acima da temperatura de fusão (T_m) ou temperatura de transição vítrea (T_g), as cadeias do polissacarídeo assumem a orientação de menor energia. Visto que lâminas de Si são superfícies muito hidrofílicas com θ_A de 5° e o ar é um meio hidrofóbico, os grupos polares do éster (hidroxila e carbonila) adsorvem no Si, enquanto que as cadeias alquílicas se direcionam para o ar. Estes resultados mostram que um simples tratamento térmico (recozimento) pode mudar o caráter da superfície dos filmes ultrafinos de CA, CAP e CAB de hidrofílicos para hidrofóbicos.

5.4.2 – Adsorção de Lipase sobre os Filmes Ultrafinos de Ésteres de Celulose

A adsorção de lipase sobre os filmes ultrafinos de ésteres de celulose antes e depois do tratamento térmico foi estimada por medidas de elipsometria.

Os valores médios da quantidade adsorvida de lipase, Γ_{Lipase} , sobre os filmes ultrafinos de ésteres de celulose com os correspondentes desvios padrão estão apresentados na Figura 23 e na Tabela 10. Comparando os valores obtidos de Γ_{Lipase} obtidos para a adsorção de lipase sobre os filmes de ésteres de celulose sem tratamento térmico, os valores mais altos de Γ_{Lipase} obtidos foram para os filmes de CAB-1.8 e CAB-2.5, $(3,1 \pm 0,2)$ e $(2,6 \pm 0,3)$ mg/m^2 , respectivamente. A imobilização de lipase sobre os filmes de ésteres de celulose não exerceu nenhuma influência nos valores médios de θ_A , que variou de $(40 \pm 2)^\circ$ para $(48 \pm 2)^\circ$, ver Tabela 10. Estes valores indicam que a adsorção enzimática ocorre sem nenhuma orientação molecular específica na interface sólido-ar.

Tabela 10 – Valores médios de Γ_{Lipase} e Γ_{BSA} com os respectivos desvios padrão e ângulo de contato de avanço (θ_A) obtidos para lipase e BSA adsorvidas sobre os filmes de ésteres de celulose com e sem tratamento térmico.

	Amostra	Γ_{Lipase} (mg/m ²)	θ_A^{Lipase} (graus)
Sem tratamento térmico	CA-2.8	1,1 ± 0,2	40 ± 2
	CAP-2.3	1,5 ± 0,1	47 ± 1
	CAP-2.1	2,2 ± 0,2	48 ± 3
	CAB-1.8	3,1 ± 0,2	43 ± 3
	CAB-2.5	2,6 ± 0,3	45 ± 1
Após tratamento térmico	CA-2.8	3,1 ± 0,3	47 ± 1
	CAP-2.3	4,5 ± 0,2	53 ± 2
	CAP-2.1	5,1 ± 0,2	43 ± 1
	CAB-1.8	2,7 ± 0,6	48 ± 2
	CAB-2.5	3,6 ± 0,2	56 ± 1

Em geral, a adsorção de lipase sobre os filmes de ésteres de celulose com tratamento térmico foi mais pronunciada do que nos filmes sem tratamento térmico, indicando uma maior afinidade da lipase por substratos hidrofóbicos. A quantidade de lipase adsorvida (Γ_{Lipase}) sobre os filmes de CA-2.8, CAP-2.3, CAP-2.1 e CAB-2.5 com tratamento térmico foi 280%, 300%, 230% e 140%, respectivamente, maiores do que os valores encontrados para Γ_{Lipase} sobre os mesmos filmes sem tratamento térmico. A Γ_{Lipase} nos filmes de CAB-1.8 com e sem tratamento térmico não variou significativamente. Independente do tipo de éster de celulose usado, a adsorção de lipase sobre os filmes com tratamento térmico levou a uma queda nos valores de θ_A , isto é, o filme tornou-se mais hidrofílico (ver Tabela 10). Com a adsorção da lipase sobre os filmes hidrofóbicos de éster de celulose, as moléculas de lipase provavelmente expõem seus resíduos hidrofóbicos para a superfície do polissacarídeo e os resíduos hidrofílicos para o ar, uma vez que os valores de θ_A^{Lipase} diminuíram. Esta orientação molecular, guiada pela molhabilidade do substrato, foi observada anteriormente para a

enolase, uma enzima do ciclo glicosídico, sobre lâminas de Si e superfícies hidrofóbicas de filmes de poliestireno [ALMEIDA; SALVADORI; PETRI, 2002].

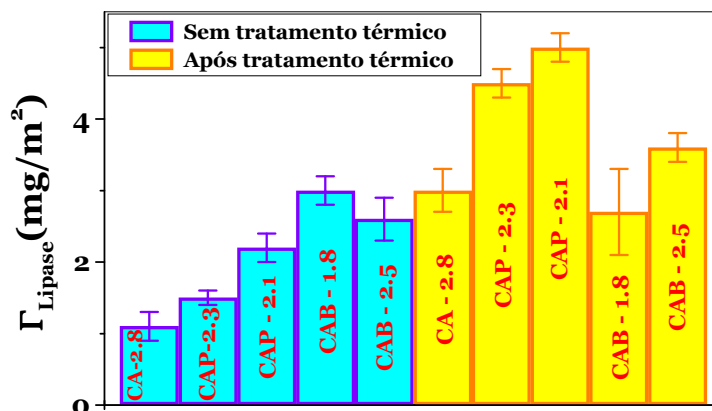


Figura 23 – Valores médios de Γ_{Lipase} com os correspondentes desvios padrão obtidos para lipase adsorvida sobre filmes de éster de celulose com e sem tratamento térmico.

5.5 – Atividade Catalítica da Lipase Adsorvida sobre os Filmes Ultrafinos de Ésteres de Celulose

Sabe-se que a atividade catalítica de enzimas imobilizadas depende das suas conformações no estado adsorvido [CHIBATA et al., 1978]. A partir desta afirmação, pergunta-se: Como a molhabilidade dos filmes de éster de celulose afetam a conformação da lipase adsorvida e, conseqüentemente, a sua atividade catalítica? Para esclarecer estas questões os seguintes sistemas foram escolhidos para os experimentos onde a atividade da lipase imobilizada foi medida: (i) o maior valor de Γ_{Lipase} ($3,1 \pm 0,2$ mg/m²) obtido para a adsorção da lipase sobre filmes de éster de celulose sem tratamento térmico, isto é, lipase adsorvida sobre CAB-1.8 ($\theta_A = 37 \pm 2^\circ$), (ii) o maior valor de Γ_{Lipase} ($5,1 \pm 0,2$ mg/m²) obtido na adsorção de lipase sobre filmes de ésteres de celulose com tratamento térmico, isto é, lipase adsorvida sobre filmes de CAP-2.1 com tratamento térmico ($\theta_A = 68 \pm 4^\circ$) e (iii) lipase imobilizada sobre os filmes de éster de celulose mais hidrofóbicos, isto é, CA-2.8 ($\theta_A = 77 \pm 1^\circ$) e CAB-2.5 ($\theta_A = 80 \pm 1^\circ$), que apresentaram Γ_{Lipase} $3,1 \pm 0,3$ mg/m² e $3,6 \pm 0,2$ mg/m², respectivamente.

Testes da atividade enzimática foram realizados usando lipase livre e imobilizada. A massa da lipase adsorvida sobre os filmes de ésteres de celulose (área média, 1 cm^2) foi calculada dividindo a quantidade adsorvida por 10^4 . Cinco amostras dos filmes de CAP-2.1 com tratamento térmico cobertos com lipase foram imersas em um volume final do reagente de 1,0 mL, sendo a concentração final de lipase de $\sim 2,5 \mu\text{g/mL}$. Da mesma forma, oito e seis amostras de filmes de CA-2.8 e CAB-2.5 com tratamento térmico recobertos com lipase, respectivamente, foram usados para alcançar a concentração final de $\sim 2,5 \mu\text{g/mL}$. No caso do filme de CAB-1.8 sem tratamento térmico recoberto com lipase, oito amostras foram mergulhadas em 1,0 mL do reagente, tendo a concentração final de $\sim 2,5 \mu\text{g/mL}$. A mesma concentração foi usada para medir a atividade catalítica da lipase livre. A Figura 24 mostra a concentração de *p*-NF formado na hidrólise catalisada pela enzima da lipase livre em solução, lipase imobilizada sobre filmes sem tratamento térmico de CAB-1.8 e lipase imobilizada sobre filmes de CAP-2.1, CAB-2.5 e CA-2.8 com tratamento térmico.

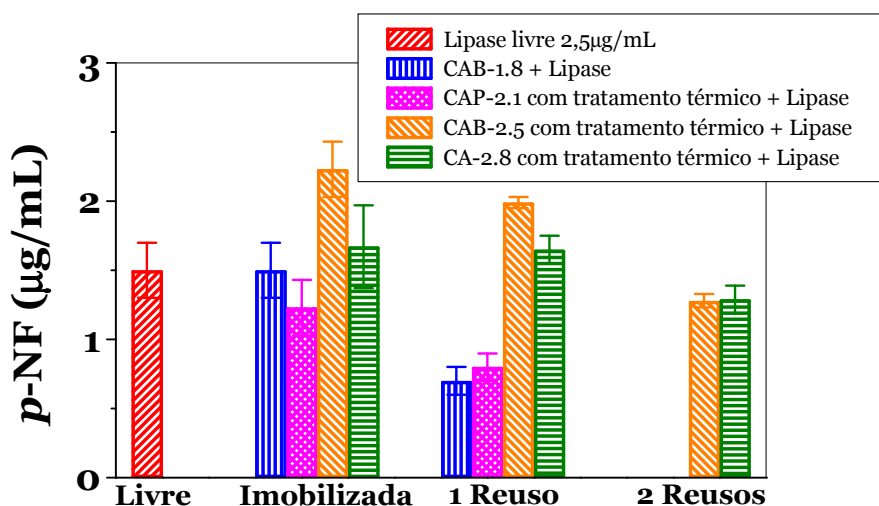


Figura 24 - Concentração de *p*-NF formado na reação de hidrólise catalisada pela lipase: lipase livre em solução (coluna vermelha), lipase imobilizada sobre filmes de CAB-1.8 sem tratamento térmico (coluna azul), lipase imobilizada sobre filmes de CAP-2.1 com tratamento térmico (coluna rosa), lipase imobilizada sobre filmes de CAB-2.5 com tratamento térmico (coluna laranja) e lipase imobilizada sobre filmes de CA-2.8 com tratamento térmico (coluna verde). O reuso da lipase imobilizada sobre filmes de CAB-1.8 sem tratamento térmico e lipase imobilizada sobre filmes de CAP-2.1, CAB-2.5 ou CA-2.8 com tratamento térmico como agentes catalíticos também foi determinada.

A lipase livre catalisou a formação de $1,5 \pm 0,2$ $\mu\text{g/mL}$ de *p*-NF. A atividade catalítica da lipase imobilizada sobre filmes de CAB-2.5 com tratamento térmico foi 50% ($2,2 \pm 0,2$ $\mu\text{g/mL}$ de *p*-NF) maior que a observada para a lipase livre. Lipase imobilizada sobre filme de CAB-1.8 sem tratamento térmico e filmes de CAP-2.1 e CA-2.8 com tratamento térmico catalisou a formação de $1,5 \pm 0,2$ $\mu\text{g/mL}$ *p*-NF, $1,2 \pm 0,2$ $\mu\text{g/mL}$ *p*-NF e $1,7 \pm 0,3$ $\mu\text{g/mL}$ *p*-NF, respectivamente. Estes resultados mostram que embora os filmes de CAB-1.8 sem tratamento térmico e os filmes de CA-2.8 e CAP-2.1 com tratamento térmico terem molhabilidades diferentes, a atividade catalítica é relativamente alta em todos os casos. Provavelmente as interações entre os resíduos polares da lipase e os resíduos glicopiranosil dos polissacarídeos preservam a conformação natural da lipase imobilizada e, conseqüentemente, mantém a sua eficiência catalítica. Para comparação, moléculas de lipase imobilizadas sobre géis hidrofílicos compostos por quitosana e xantana [MAGNIN et al., 2001] ou partículas esféricas de quitosana [BETIGERI; NEAU, 2002] também apresentaram performance catalítica satisfatória. Já é bem sabido que a conformação ativa da lipase requer uma forma aberta, que é causada por um movimento do flap, de modo a expor o sítio ativo. As interações intermoleculares da tampa no estado aberto são de natureza hidrofóbica [GROCHULSKI et al., 1994]. Os resíduos hidrofóbicos Leu 73, Ala 76, Leu 80, Val 86 e Val 90 estão envolvidos na ligação da lipase com o substrato hidrofóbico [GROCHULSKI et al., 1994]. Entretanto, dois resíduos glicosilados com N-acetilglicosamina, Asn 314 e Asn 351 estão ligados por ligações de hidrogênio a Glu 70 e Tyr 69, estabilizando a conformação aberta do flap [GROCHULSKI et al., 1994]. Estes fatos suportam a hipótese de que a imobilização de lipase sobre superfícies de polissacarídeos favorecem a estabilização da enzima. Alguns exemplos na literatura com lipase imobilizada suportes microporosos de poliestireno [GRIFFITHS; BOSLEY, 1993; MALCATA et al., 1990; PIERRE et al., 2006] também apresentaram atividade maior do que a lipase livre em solução.

A possibilidade de reuso da lipase imobilizada sobre o filme ultrafino de CAB-1.8 (Figura 24, coluna azul) sem tratamento térmico e lipase imobilizada sobre os filmes ultrafinos de CAP-2.1 (Figura 24, coluna rosa), CAB-2.5 (Figura 24, coluna laranja) e CA-2.8 (Figura 24, coluna verde) com tratamento térmico foi testada. Quando as amostras foram usadas pela segunda vez e introduzidas em uma solução fresca de *p*-NPD, a formação de *p*-NF caiu para $\sim 0,75 \pm 0,05 \mu\text{g/mL}$ no caso do filme hidrofílico de CAB-1.8 e do filme com tratamento térmico (menos hidrofílico) de CAP-2.1, indicando uma queda na atividade de aproximadamente 50%. Entretanto, a atividade enzimática foi mantida nos casos onde a lipase foi imobilizada sobre os filmes de CAB-2.5 e CA-2.8, os filmes de ésteres de celulose mais hidrofóbicos (ver Tabela 10). Quando usadas pela terceira vez, as mesmas amostras foram colocadas em uma solução fresca de *p*-NPD; a formação de *p*-NF não pode ser detectada para a lipase imobilizada sobre o filme de CAB-1.8 sem tratamento térmico e sobre o filme de CAP-2.1 com tratamento térmico. Entretanto, a lipase imobilizada sobre os filmes hidrofóbicos de CAB-2.5 e CA-2.8 catalisaram a formação de $1,28 \pm 0,01 \mu\text{g/mL}$ de *p*-NF e $1,29 \pm 0,05 \mu\text{g/mL}$ de *p*-NF, respectivamente, indicando que $\sim 70\%$ da atividade enzimática original foi mantida após o terceiro uso da amostra.

Imagens de AFM obtidas para lipase imobilizada sobre filmes de CAB-1.8 sem tratamento térmico foram obtidas logo após a imobilização da enzima e após o primeiro, segundo e terceiro uso estão apresentadas na Figura 25a-25d, respectivamente. As imagens correspondentes a lipase imobilizada sobre filmes de CAP-2.1 logo após a sua imobilização, após primeira medida da atividade da lipase e após o segundo e terceiro uso estão apresentadas na Figura 26a-26d, respectivamente. Independente do tipo de filme de éster de celulose usado para a imobilização da lipase, todas as imagens mostram a presença de entidades esféricas atribuídas às moléculas de lipase adsorvidas. Estas entidades esféricas permanecem na superfície do filme após o uso, indicando que não ocorre a dessorção da

enzima. Estes resultados foram confirmados por elipsometria que não indicou mudança na espessura da camada de lipase adsorvida após as amostras terem sido retiradas do meio reacional. Além disso, os valores médios de rms não apresentaram nenhuma tendência que pudesse ser relacionada com o número de vezes que o sistema foi usado. Um explicação possível para a perda de ~30% da atividade após o reuso da lipase imobilizada pode ser mudanças conformacionais induzidas pelo contato da lipase com o meio reacional. Efeitos similares foram observados para lipase adsorvida sobre superfícies hidrofóbicas de esferas de vidro recobertas com polipropileno [FORESTI; FERREIRA, 2007]. Lipase adsorvida sobre fibras de gel de acetato de celulose com titânio isopropóxido apresentou 90-80% da atividade catalítica observada para a lipase livre, mas apresentou um bom rendimento no reuso [IKEDA; KUROKAWA, 2002].

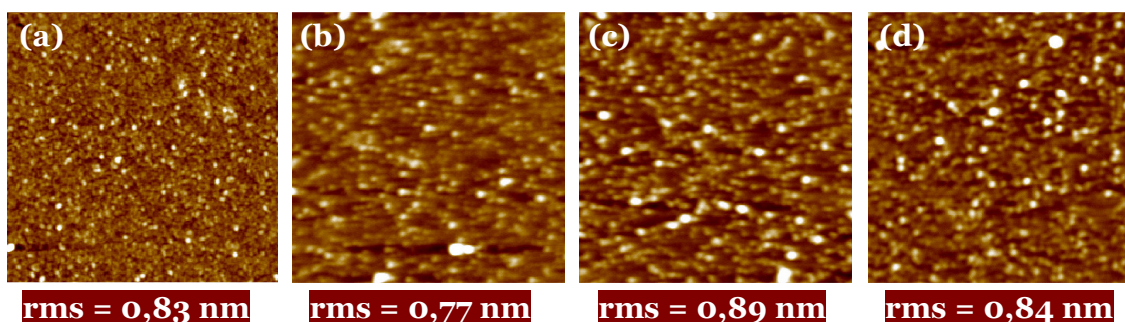


Figura 25 - Imagens de AFM (2×2) μm^2 obtidas para lipase imobilizada sobre filmes de CAB-1.8 sem tratamento térmico (a) logo após preparação ($Z = 8$ nm), (b) após primeiro uso ($Z = 8$ nm), (c) após segundo uso ($Z = 8$ nm) e (d) após terceiro uso ($Z = 8$ nm).

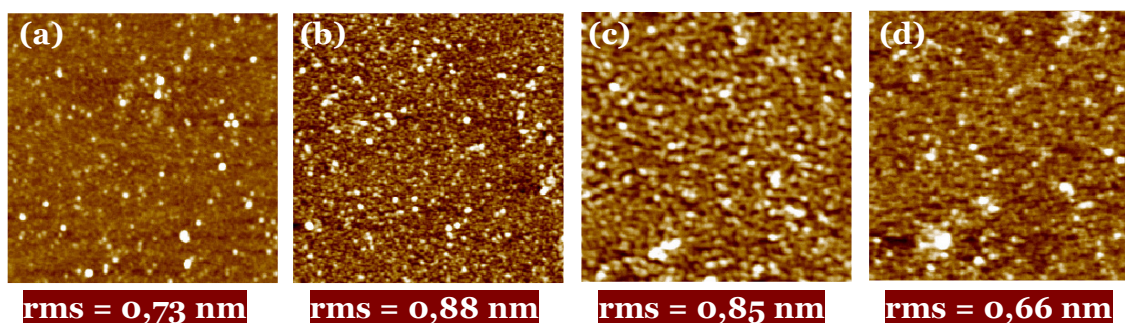


Figura 26 - Imagens de AFM (2×2) μm^2 obtidas para lipase imobilizada sobre filmes de CAP-2.1 com tratamento térmico (a) logo após preparação ($Z = 7$ nm), (b) após primeiro uso ($Z = 7$ nm), (c) após segundo uso ($Z = 7$ nm) e (d) após terceiro uso ($Z = 7$ nm).

O efeito da armazenagem na atividade da lipase imobilizada sobre o filme de CAB-1.8 sem tratamento térmico (coluna azul) e lipase imobilizada nos filmes com tratamento térmico CAP-2.1, CAB-2.5 e CA-2.8 foi monitorada por 30 dias (Figura 27). As amostras de lipase imobilizada foram estocadas no ambiente do laboratório a $(23 \pm 3)^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $(60 \pm 5)\%$, enquanto que soluções de lipase livre foram estocadas em geladeira ($\sim 8^{\circ}\text{C}$). A estocagem não teve nenhum efeito na atividade da lipase livre. As moléculas de lipase imobilizada sobre os filmes mais hidrofóbicos, CAB-2.5 e CA-2.8 com tratamento térmico, retiveram 70% da atividade após 1 mês de estocagem, alcançando neste período a atividade catalítica comparável a observada para as moléculas de lipase livre. As enzimas imobilizadas sobre o filme de CAP-2.1 com tratamento térmico mantiveram 100% da atividade por 20 dias, caindo para 60% após 1 mês de estocagem. Em relação às moléculas de lipase imobilizadas sobre os filmes de CAB-1.8 sem tratamento térmico, a estocagem por 20 e 30 dias levou uma queda na atividade de 50% e 70%, respectivamente. Esta redução de atividade enzimática pode ser devido à alta molhabilidade da superfície, porque as lipases imobilizadas sobre superfícies mais hidrofóbicas mantiveram a atividade por um período mais longo de estocagem. O ambiente onde as amostras foram estocadas também poderiam induzir mudanças conformacionais nas lipases adsorvidas, causando uma perda na atividade catalítica. Um comportamento semelhante foi reportado na literatura, moléculas de lipase quimicamente ligadas a superfície de partículas magnéticas de Fe_2O_3 mantiveram um atividade parcial por 30 dias [DYAL et al., 2003]. A imobilização de lipase sobre membranas de poli(2-hidroxietilmetacrilato-*co*-metacrilamidafenilalanina) preservaram 60% da atividade catalítica por 56 dias [ARICA et al., 2001].

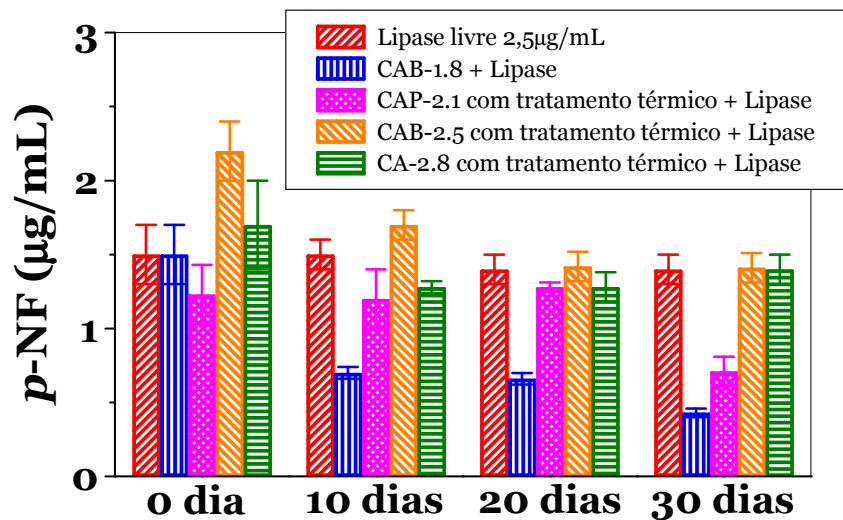


Figura 27 - Concentração de *p*-NF formado na reação de hidrólise catalisada pela lipase imobilizada sobre filmes de CAB-1.8 sem tratamento térmico (coluna azul), lipase imobilizada sobre filmes de CAP-2.1 com tratamento térmico (coluna rosa), lipase imobilizada sobre filmes de CAB-2.5 com tratamento térmico (coluna laranja) e lipase imobilizada sobre filmes de CA-2.8 com tratamento térmico (coluna verde) em função do tempo de estocagem.

Os resultados mostrados na Figura 27 indicam que o estado conformacional da lipase imobilizada sobre superfícies mais hidrofóbicas é mais estável, ou seja, ela se mantém ativa por mais tempo, reforçando a idéia de que a estabilidade de lipase por longos períodos requer um ambiente hidrofóbico para manter o sítio exposto para o meio [GROCHULSKI et al., 1994 ; FERANDEZ-LAFUENTE et al., 1998].

6 – Conclusão

Os filmes finos e ultrafinos de ésteres de celulose foram obtidos de forma rápida e simples. A influência de dois bons solventes, acetona e acetato de etila, na obtenção dos filmes foi estudada. A espessura e a rugosidade dos filmes finos obtidos por revestimento rotacional são influenciadas pela energia de interação polímero/substrato e solvente /substrato e pela taxa de evaporação do solvente. A influência do solvente na estabilidade dos filmes ultrafinos de ésteres de celulose também foi estudada. Enquanto os filmes ultrafinos obtidos a partir de soluções de acetona são estáveis e contínuos, os filmes ultrafinos obtidos a partir de soluções de acetato de etila apresentaram o fenômeno conhecido como dewetting. A energia superficial dos ésteres de celulose foi calculada pela primeira vez para estes materiais. Esta informação é muito útil, uma vez que esses filmes podem ser aplicados onde a estabilidade é necessária.

Observou-se que a molhabilidade dos filmes ultrafinos de ésteres de celulose pode ser mudada com um simples tratamento térmico, ou seja, o caráter hidrofílico/hidrofóbico pode ser transformado de acordo com a necessidade do usuário. Os filmes estáveis e contínuos se apresentaram como bons substratos para a imobilização de lipase. A atividade catalítica sobre os filmes mais hidrofóbicos foi maior do que a observada para a lipase livre e puderam ser usadas por mais duas vezes mantendo a atividade alta. Estas amostras também puderam ser armazenadas no ambiente do laboratório por até 1 mês, mantendo a atividade catalítica alta. Portanto, a imobilização de moléculas de lipase sobre filmes de ésteres de celulose gera eficientes catalisadores, os quais podem ser facilmente recuperados do meio reacional e reutilizados.

7 – Referências Bibliográficas

- ALMEIDA, A.T.; SALVADORI, M.C.; PETRI, D.F.S. Enolase Adsorption onto Hydrophobic and Hydrophilic Solid Substrates. *Langmuir* v.18, n.18, 6914-6920, 2002.
- ALMEIDA, A. T.; Petri, D.F.S. Interação entre a enzima enolase e superfícies sólidas, 2004, 140f. Tese (Doutorado em Físico-Química), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- ADAMSON, W.A. *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th ed., Toronto: John Wiley & Sons, 1990.
- AZZAM, R.M. e BASHARA, N.M.; *Ellipsometry and Polarized Light*, Amsterdam: North Holland, 1979.
- BENJAMIN, S.; PANDEY, A. Candida rugosa lipases: molecular biology and versatility in biotechnology. *Yeast* v.14, n.12, 1069-1087, 1998.
- BERGSTRÖM, L.; STERMME, S.; DAHLFORS, T.; ARWIN, H.; ÖDBERG, L. Spectroscopic ellipsometry characterization and estimation of the Hamaker constant of cellulose. *Cellulose* v.6, n.1, 1-13, 1999.
- BOLGER, J.C. *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*, p.3, Ed: Mittal, K.L., New York: Plenum Press, New York, 1983.
- BOUALI, B.; GANACHAUD, F.; CHAPEL, J-P.; PICHOT, C.; LANTERI, P. Acid-base approach to latex particles containing specific groups based on wettability measurements. *J. Coll. Interf. Sci.* v.208, n.1, 81-89, 1998.
- BROCHARD-WYART, F.; REDON, C.; SYKES, C. Dewetting of ultrathin liquid films. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Serie II: Mecanique, Physique, Chimie, Sciences de la Terre et de l'Univers* v.314, n.1, 19-24, 1992.
- BUTT, H.-J.; GRAF, K.; KAPPL, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2003.
- CARTER, D.C.; HO, J. X. Structure of serum albumin. *Adv. Protein Chem.* v.45, 153-203, 1994.
- CHARREYRE, M-T.; TCHERKASSKAYA, O.; WINNIK, M.A.; HIVER, A.; DELAIR, T.; CROS, P.; PICHOT, C.; MANDRAND, B. Fluorescence energy transfer study of the conformation of oligonucleotides covalently bound to polystyrene latex particles. *Langmuir* v.13, n.12, 3103-3110, 1997.
- CHAUDHARY, A.K.; LOPEZ, J.; BECKMAN, E.J.; RUSSELL, A.J. Biocatalytic Solvent-Free Polymerization To Produce High Molecular Weight Polyesters. *Biotechnol. Prog.* v.13, n.3, 318-325, 1997.

-
- CHAUDHURY, M.K. Interfacial interaction between low energy surfaces. *Mat. Sci. Eng.* v.R16, n.3, 97-159, 1996.
 - CHEN, B.; MILLER, E.M.; MILLER, L.; MAIKNER, J.J.; GROSS, R.A. Effects of Macroporous Resin Size on *Candida antarctica* Lipase B Adsorption, Fraction of Active Molecules, and Catalytic Activity for Polyester Synthesis. *Langmuir* v.23, n.3, 1381-1387, 2007.
 - CUI, L.; DING, Y.; LI, X.; WANG, Z.; HAN, Y. Solvent and polymer concentration effects on the surface morphology evolution of immiscible polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends *Thin Solid Films*, v. 515, n.4,5, 2038-2048, 2006.
 - DALLA-VECCHIA, R.; NASCIMENTO, M.G.; SOLDI, V. Synthetic applications of lipases immobilized on polymers. *Quim. Nova* v.27, n.4, 623-630, 2004.
 - DAMMAN, P.; BAUDELET, N.; REITER, G. Dewetting near the Glass Transition: Transition from a Capillary Force Dominated to a Dissipation Dominated Regime. *Phys. Rev. Lett.* v.91, n.21, 216101/1-216101/4, 2003.
 - DELAIR, T.; MEUNIER, F.; ELAISSARI, A.; CHARLES, M-H.; PICHOT, C. Amino-containing cationic latex-oligodeoxyribonucleotide conjugates: application to diagnostic test sensitivity enhancement. *Coll. Surf. A* v.153, n.1-3, 341-353, 1999.
 - EDGAR, K.J.; BUCHANAN, C.M.; DEBENHAM, J.S.; RUNDQUIST, P.A.; SEILER, B.D.; SHELTON, M.C.; TINDALL, D. Advances in cellulose ester performance and application. *Prog. Polym. Sci.*, v.26, n. 9, 1605-1688, 2001.
 - EDGAR, K.J. Cellulose esters in drug delivery. *Cellulose* v.14, n.1, 49-64, 2007.
 - EDWARD, D.P.; *Handbook of Optical Constants of Solids*, London: Academic Press, 1985.
 - ERIKSSON, M.; NOTLEY, S.M.; WAGBERG, L. Cellulose thin films: degree of cellulose ordering and its influence on adhesion. *Biomacromolecules* v.8, n.3, 912-919, 2007.
 - Fazenda, J.M.R., *Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia*, 2ª ed., São Paulo: Abrafati, 1995.
 - FERNANDEZ-LAFUENTE, R.; ARMISEN, P.; SABUQUILLO, P.; FERNANDEZ-LORENTE, G.; GUISAN, J.M. Immobilization of lipases by selective adsorption on hydrophobic supports. *Chem. Phys. Lipids* v.93, n.1-2, 185-197, 1998.
 - FORESTI, M. L.; FERREIRA, M. L. Analysis of the interaction of lipases with polypropylene of different structure and polypropylene-modified glass surface. *Coll. Surf. A* v.294, n.1-3, 147-155, 2007.

-
- _ FOWKES, F.M. Attractive forces at interfaces. *Ind. Eng. Chem.* v.56, n. 12, 40-52, 1964.
 - _ FOWKES, F.M. Role of acid-base interfacial bonding in adhesion. *J. Adh. Sci. Technol.* v.1, n.1, 7-27, 1987.
 - _ GANDHI, N.N. Applications of lipase. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.74, n.6, 621-634, 1997.
 - _ GONÇALVES, D.; IRENE, E.A. Fundamentals and applications of spectroscopy ellipsometry. *Quim. Nova*, v.25, n.5, 794-800, 2002.
 - _ GREEN, P.F.; GANESAN, V. Dewetting of polymeric films: unresolved issues. *Eur. Phys. J. E: Soft matter* v.12, n.3, 449-454, 2003.
 - _ GRIFFITHS, M. S.; BOSLEY, J. A. Assessment of macroporous polystyrene-based polymers for the immobilization of *Citrobacter freundii*. *Enzyme Microbial Technol.* v.15, n.2, 109-113, 1993.
 - _ Grochulski, P.; Li, Y.; Schrag, J.D.; Cygler, M. Two conformational states of *Candida rugosa* lipase. *Protein Sci.* v.3, n.1, 82-91, 1994.
 - _ GU, J.; BULLWINKEL, M.D.; CAMPBELL, G.A. Measurement and modeling of solvent removal for spin coating. *Polym. Eng. Sci.*, v.36, n.7, 1019-1026, 1996.
 - _ GUPTA, N.; RATHI, P.; GUPTA, R. Simplified para-nitrophenyl palmitate assay for lipases and esterases. *Anal. Biochem.* v.11, n.1, 98-99, 2002.
 - _ HALL, D.B.; UNDERHILL, P.; TORKELSON, J.M. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polym. Eng. Sci.*, v.38, n.12, 2039-2045, 1998.
 - _ HASSAN, A.K.; NABOK, A.V.; RAY, A.K.; KIOUSIS, G. The interaction of ozone with polyphenylsulfide thin films studied by ellipsometry and SPR. *Mat. Sci. Eng.* v.22, n.2, 197-200, 2002.
 - _ HIROSHI, U.; SHIGERU, Y.; SHIRO, K. Enzymatic Synthesis of Aromatic Polyesters by Lipase-Catalyzed Polymerization of Dicarboxylic Acid Divinyl Esters and Glycols. *Polym. J.* v. 31, n.4, 380-383, 1999.
 - _ HU, J.; GAO, W.; KULSHRESTHA, A.; GROSS, R.A. "Sweet Polyesters": Lipase-Catalyzed Condensation-Polymerizations of Alditols. *Macromolecules* v.39, n.20, 6789-6792, 2006.
 - _ IACAZIO, G.; PERISSOL, C.; FAURE, B. A new tannase substrate for spectrophotometric assay. *J. Microbiol. Meth.* v.42, n.3, 209-214, 2000.
 - _ IKEDA, Y; KUROKAWA, Y. Enantioselective esterification of racemic ibuprofen in isooctane by immobilized lipase on cellulose acetate-titanium iso-propoxide gel fiber. *J. Biosci. Bioeng.* v. 93, n.1, 98-100, 2002.

-
- KERLE, T.; YERUSHALMI-ROZEN, R.; KLEIN, J.; FETTERS, L.J. van der Waals stable thin liquid films: Correlated undulations and ultimate dewetting. *Europhys. Lett.* v.44, n.4, 484-490, 1998.
 - KONTTURI, E.; THUENE, P.C.; NIEMANTSVERDRIET, J.W. Cellulose model surfaces - simplified preparation by spin coating and characterization by X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy, and atomic force microscopy. *Langmuir* v.19, n.14, 5735-5741, 2003a.
 - KONTTURI, E.; THUNE, P. C.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. Novel method for preparing cellulose model surfaces by spin coating. *Polymer* v.44, n.13, 3621-3625, 2003b.
 - KONTTURI, E.; THÜNE, P.C.; NIEMANTSVERDRIET, J.W. Cellulose Model Surfaces-Simplified Preparation by Spin Coating and Characterization by X-ray Photoelectron Spectroscopy, Infrared Spectroscopy, and Atomic Force Microscopy. *Langmuir* v. 19, n.14, 5735-5741, 2003c.
 - KULSHRESTHA, A.S.; GAO, W.; GROSS, R.A. Glycerol Copolyesters: Control of Branching and Molecular Weight Using a Lipase Catalyst. *Macromolecules* v.38, n.8, 3193-3204, 2005.
 - KUMAR, A.; GROSS, R. A. Candida antarctica lipase B catalyzed polycaprolactone synthesis: effects of organic media and temperature. *Biomacromolecules* v.1, n.1, 133-138, 2000.
 - LEE, L-T.; DA SILVA, M.C.V.; GALEMBECK, F. Dewetting Patterns of Thin Films of Charged Polymer Solutions. *Langmuir* v.19, n.17, 6717-6722, 2003.
 - LIN, Y-C.; MÜLER, M.; BINDER, K. Stability of thin polymer films: Influence of solvents. *J. Chem. Phys.* v.121, n.8, 3816-3828, 2004.
 - LIU, Q.; ZHANG, Y.; LASKOWSKI, J.S. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction. *Int. J. Mineral Proc.* v.60, n.3-4, 229-245, 2000.
 - MAHAPATRO, A.; KALRA, B.; KUMAR, A.; GROSS, R.A. Lipase-catalyzed polycondensations: effect of substrates and solvent on chain formation, dispersity, and end-group structure. *Biomacromolecules* v.4, n.3, 544-551, 2003.
 - MALCATA, F.X.; REYES, H.R.; GARCIA, H.S.; HILL, C.G.JR.; AMUNDSON, C.H. Immobilized lipase reactors for modification of fats and oils - a review. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.67, n.12, 890-910, 1990.

-
- MARMUR, A. Soft contact: measurement and interpretation of contact angles. *Soft Matter*. v.2, n.1, 12-17, 2006.
 - Meyer, E.; Braun, H-G. Controlled dewetting processes on microstructured surfaces - a new procedure for thin film microstructuring. *Macromol. Mat. Eng.* v.276-277, n.1, 44-50, 2000.
 - MEYERHOFER, D. Characteristics of resist films produced by spinning. *Appl. Phys.* v.49, n.7, 3993-3997, 1978.
 - MUELLER-BUSCHBAUM, P.; GUTMANN, J.S.; WOLKENHAUER, M.; KRAUS, J.; STAMM, M.; SMILGIES, D.; PETRY, W. Solvent-Induced Surface Morphology of Thin Polymer Films. *Macromolecules*, v.34, n.5, 1369-1375, 2001.
 - MÜLLER-BUSCHBAUM, P. Influence of surface cleaning on dewetting of thin polystyrene films. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter* v.12, n.3, 443-448, 2003.
 - MURATA, T.; TANIOKA, A. Interfacial state change of cellulose triacetate membrane by adsorption of polyelectrolyte. *J. Coll. Interf. Sci.* v.192, n.1, 26-36, 1997.
 - MURTINHO, D.; LAGOA, A. R.; GARCIA, F. A. P.; GIL, M. H. Cellulose derivatives membranes as supports for immobilization of enzymes. *Cellulose* v.5, n.4, 299-308, 1998.
 - MYKHAYLYK, T.A.; DMITRUK, N.L.; EVANS, S.D.; HAMLEY, I.W.; HENDERSON, J.R. Comparative characterisation by atomic force microscopy and ellipsometry of soft and solid thin films. *Surf. Interf. Anal.* v.39, n.7, 575-581, 2007.
 - NEWSHOLME, E.A.; LEECH, A.R. *Biochemistry for the Medical Sciences*, Chapter 6, John Wiley and Sons, Tiptree, Essex, 1991.
 - NORRMAN, K.; GHANBARI-SIAHKALI, A.; LARSEN, N.B. Studies of spin-coated polymer films. *Annu. Rep. Prog. Chem., C: Phys. Chem.*, v. 101, 174-201, 2005.
 - NORRMAN, K.; GHANBARI-SIAHKALI, A.; LARSEN, N.B. Studies of spin-coated polymer films. *Annu. Rep. Prog. Chem. C: Phys. Chem.* v.101, 174-201, 2005.
 - NOTLEY, S.M.; PETTERSSON, B.; WAGBERG, L. Direct measurement of attractive van der Waals' forces between regenerated cellulose surfaces in an aqueous environment. *J. Am. Chem. Soc.* v.126, n.43, 13930-13931, 2004.
 - NOTLEY, S.M.; ERIKSSON, M.; WAGBERG, L.; BECK, S.; GRAY, D.G. Surface forces measurements of spin-coated cellulose thin films with different crystallinity. *Langmuir* v.22, n.7, 3154-3160, 2006.
 - ORTEGA-VINUESA, J.L.; TENGVALL, P.; LUNDSTROM, I. Molecular packing of HSA, IgG, and fibrinogen adsorbed on silicon by AFM imaging. *Thin Solid Films* v.324, n.1,2, 257-273, 1998.

-
- _ PALIK, E. D. Handbook of Optical Constants of Solids, London: Academic Press, 1985.
 - _ PANCERA, S.M.; GLIEMANN, H.; SCHIMMEL, T.; PETRI, D.F.S. Adsorption behavior and activity of hexokinase. *J. Coll. Interf. Sci.* v.302, n.2, 417-423, 2006a.
 - _ PANCERA, S.M.; GLIEMANN, H.; SCHIMMEL, T.; PETRI, D.F.S. Effect of pH on the Adsorption and Activity of Creatine Phosphokinase. *J. Phys. Chem. B.* v.110, 2674-2680, 2006b.
 - _ PEETERS, J.; PALMANS, A.R.A.; VELD, M.; SCHEIJEN, F.; HEISE, A.; MEIJER, E.W. Cascade Synthesis of Chiral Block Copolymers Combining Lipase Catalyzed Ring Opening Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization. *Biomacromolecules* v.5, n.5, 1862-1868, 2004.
 - _ PENG, J.; XUAN, Y.; WANG, H.; LI, B.; HAN, Y. Solvent vapor induced dewetting in diblock copolymer thin films. *Polymer* v.46, n.15, 5767-5772, 2005.
 - _ PETRI, D. F. S. Characterization of spin-coated polymer films. *J. Braz. Chem. Soc.* v.13, n.5, 695-699, 2002.
 - _ PETRI, D.F.S.; CHOI, S.W; BEYER, H.; SCHIMMEL, T.; BRUNS, M.; WENZ, G. Synthesis of a cellulose thiosulfate and its immobilization on gold surfaces. *Polymer* v.40, n.6, 1593-1601, 1999.
 - _ PETRI, D.F.S.; WENZ, G.; SCHUNK, P.; SCHIMMEL, T. An improved method for the assembly of amino-terminated monolayers on SiO₂ and the vapor deposition of gold layers. *Langmuir* v.15, n.13, 4520-4523, 1999.
 - _ PHAM, J.Q.; GREEN, P.F. The glass transition of thin film polymer/polymer blends: Interfacial interactions and confinement. *J. Chem. Phys.* v.116, n.13, 5801-5806, 2002.
 - _ PIERRE, S.J.; THIES, J.C.; DUREAULT, A.; CAMERON, N.R.; VAN HEST, J.C.M.; CARETTE, N.; MICHON, T.; WEBERSKIRCH, R. Covalent enzyme immobilization onto photopolymerized highly porous monoliths. *Adv. Mat.* v.18, n.14, 1822-1826, 2006.
 - _ REETZ, M.T. Entrapment of biocatalysts in hydrophobic sol-gel materials for use in organic chemistry. *Adv. Mat.* v.9, n.12, 943-954, 1997.
 - _ REITER, G.; SHARMA, A. Auto-Optimization of Dewetting Rates by Rim Instabilities in Slipping Polymer Films. *Phys. Rev. Lett.* v.87, n.16, 166103/1-166103/4, 2001.
 - _ REITER, G.; SFERRAZZA, M.; DAMMAN, P. Dewetting of thin polymer films at temperatures close to the glass transition. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter.* v.12, n.1, 133-138, 2003.

-
- REITER, G.; HAMIEH, M.; DAMMAN, P.; SCLAVONS, S.; GABRIELE, S.; VILMIN, T.; RAPHAEL, E. Residual stresses in thin polymer films cause rupture and dominate early stages of dewetting. *Nature Materials* v.4, n.10, 754-758, 2005.
 - REITER, G.; DE GENNES, P. G. Spin-cast, thin, glassy polymer films: highly metastable forms of matter. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter* v.6, n.1, 25-28, 2001.
 - REITER, G. Dewetting as a Probe of Polymer Mobility in Thin Films. *Macromolecules* v.27, n.11, 3046-3052, 1994.
 - REITER, G. Dewetting of thin polymer films. *Phys. Rev. Lett.* v.68, n.1, 75 – 78, 1992.
 - REITER, G. Unstable thin polymer films: rupture and dewetting processes. *Langmuir* v.9, n.5, 1344-1351, 1993.
 - RICHARDSON, H.; CARELLI, C.; KEDDIE, J. L.; SFERRAZZA, M. Structural relaxation of spin-cast glassy polymer thin films as a possible factor in dewetting. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter* v.12, n.3, 437-441, 2003.
 - RUIZ, C.; FALCOCCHIO, S.; XOXI, E.; PASTOR, F.I.J.; DIAZ, P.; SASO, L. Activation and inhibition of *Candida rugosa* and *Bacillus*-related lipases by saturated fatty acids, evaluated by a new colorimetric microassay. *Biochem. Biophys.* v.1672, n.3, 184-191, 2004.
 - SACKMANN, E. Supported membranes: scientific and practical applications. *Science* v.271, n.5245, 43-48, 1996.
 - SCHUBERT, D.W.; DUNKEL, T. Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. *Mat. Res, Innovat.* v.7, n.5, 314-321, 2003.
 - SCHUBERT, D.W. Spin coating as a method for polymer molecular weight determination. *Polym. Bull.* v.38, n.2, 177-184, 1997.
 - SEEMANN, R.; HERMINGHAUS, S.; JACOBS, K. Dewetting Patterns and Molecular Forces: A Reconciliation. *Phys. Rev. Lett.* v.86, n.24, 5534-5537, 2001.
 - SHARMA, A.; REITER, G. Instability of thin polymer films on coated substrates: rupture, dewetting, and drop formation. *J. Coll. Interf. Sci.* v.178, n.2, 383-399, 1996.
 - SHARMA, A.; KHANNA, R. Pattern Formation in Unstable Thin Liquid Films. *Phys. Rev. Lett.* v.81, n.16, 3463 – 3466, 1998.
 - SHARMA, A.; JAMEEL, A.T. Nonlinear Stability, Rupture, and Morphological Phase Separation of Thin Fluid Films on Apolar and Polar Substrates. *J. Col. Interf. Sci.* v.161, n.1, 190-208, 1993.

-
- SHARMA, A. Relationship of thin film stability and morphology to macroscopic parameters of wetting in the apolar and polar systems. *Langmuir* v.9, n.3, 861-869, 1993.
 - SHARMA, R.; CHISTI, Y.; BANERJEE, U.C. Production, purification, characterization, and applications of lipases. *Biotechnol. Adv.* v.19, n.8, 627-662, 2001.
 - SHIMIZU, R.N.; DEMARQUETTE, N.R. Evaluation of surface energy of solid polymers using different models. *J. Appl. Polym. Sci.* v.76, n.12, 1831-1845, 2000.
 - SILBERBERG, A. Adsorption of Flexible Macromolecules. IV. Effect of Solvent–Solute Interactions, Solute Concentration, and Molecular Weight. *J. Chem. Phys.* v.48, n.7, 2835-2851, 1968.
 - SPANGLER, L.L.; TORKELESON, J.M.; ROYAL, J.S. Influence of solvent and molecular weight on thickness and surface topography of spin-coated polymer films. *Polym. Eng. Sci.* v.30, n.11, 644-653, 1990.
 - STRAWHECKER, K.E.; KUMAR, S.K.; DOUGLAS, J.F.; KARIM, A. The Critical Role of Solvent Evaporation on the Roughness of Spin-Cast Polymer Films. *Macromolecules*, v.34, n. 14, 4669-4672, 2001.
 - STUART, M.A.C.; FLEER, G.J.; LYKLEMA, J.; NORDE, W.; SCHEUTJENS, J.M.H.M. Adsorption of ions, polyelectrolytes and proteins. *Adv. Coll. Interf. Sci.* v.34, 477-535, 1991.
 - TSUI, O.K.C.; WANG, Y.J.; ZHAO, H.; DU, B. Some views about the controversial dewetting morphology of polystyrene films. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter.* v.12, n.3, 417-425, 2003.
 - WALSH, C.B.; FRANSES, E.I. Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions. *Thin Solid Films*, v.429, n.1-2, 71-76, 2003.
 - WEAST, R.C.; *Handbook of Chemistry and Physics*, 5ª edição, Flórida: CRC Press, 1985.
 - WIEGAND, G.; JAWOREK, T.; WEGNER, G.; SACKMANN, E. Heterogeneous Surfaces of Structured Hairy-Rod Polymer Films: Preparation and Methods of Functionalization. *Langmuir* v.13, n.13, 3563-3569, 1997.
 - WINKLER, U.K.; STUCKMANN, M. Glycogen, hyaluronate, and some other polysaccharides greatly enhance the formation of exolipase by *Serratia marcescens*. *J. Bacteriol.* v.138, n.3, 663-670, 1979.
 - WOOLEY, P.; PETERSEN, S.B. *Lipases: their structure, biochemistry and applications*, Lavoisier Librairie, 1994.
 - WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. *J. Polym. Sci C – Polym. Symp.* v.34, 19-30, 1971.

- _ WU, S. *Polymer Interface and Adhesion*, New York: Dekker, 1982.
- _ ZHAO, J.; JIANG, S.; WANG, Q.; LIU, X.; JI, X.; JIANG, B. Effects of molecular weight, solvent and substrate on the dewetting morphology of polystyrene films. *Appl. Surf. Sci.* v.236, n.1-4, 131-140, 2004.

Súmula Curricular

Nome: Priscila Monteiro Kosaka

Local e data de nascimento: Brasília (DF) aos 27 de dezembro de 1979.

Educação

1987-1993: Ensino Fundamental – Colégio Sagrado Coração de Maria. Brasília, DF.

1994: Ensino Fundamental – Colégio Militar de Brasília. Brasília, DF.

1995-1997: Ensino Médio – Colégio Militar de Brasília, DF.

1998-2002: Bacharelado em Química – Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB), Brasília – DF.

Fevereiro 2001 – Julho 2002: Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Orientador: Prof. Dr. Elton Bauer

Título: Corrosão em Armaduras de Concreto Armado

2003-2007: Doutoranda em Química (Físico-Química), Universidade de São Paulo, USP, São Paulo – SP.

Título: Aplicações e Caracterização de Ésteres de Celulose

Orientadora: Prof. Dra. Denise Freitas Siqueira Petri

Co-orientador: Prof. Dr. Yoshio Kawano

Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Ocupação

Bolsista CNPq

Tema: Aplicações e Caracterização de Ésteres de Celulose

Artigos Completos Publicados em Periódicos

- 1) Kosaka, P. M.; Kawano, Y.; El Seoud, O. A.; Petri, D. F. S. *Catalytic Activity of Lipase Immobilized onto Ultrathin Films of Cellulose Esters*, *Langmuir*, v.23,p. 12167-12173, 2007.
- 2) Kosaka, P. M.; Kawano, Y.; Petri, D. F. S. *Dewetting and Surface Properties of Ultrathin Films of Celulose Esters*, *Journal of Colloids and Interface Science*, v.316, p. 671-677, 2007.
- 3) Maciel, J. S.; Kosaka, P. M.; de Paula, R. C. M.; Feitosa, J. P. A.; Petri, D. F. S. *Formation of Cashew Gum Thin Films onto Silicon Wafers or Amino-terminated surfaces and the Immobilizations of Concanavalin A on Them*, *Carbohydrate Polymers* v. 69, p. 522-529, 2007.
- 4) Kosaka, P.M.; Kawano, Y.; Petri, H. M.; Fantini, M.C.A.; Petri, D. F. S. *Structure and Properties of Composites of Polyethylene or Maleated Polyethylene and Cellulose or Cellulose Esters*, *Journal of Applied Polymer Science*, v.103, p. 402-411, 2007.
- 5) Kosaka, P. M.; Kawano, Y.; Fantini, M. C. A.; Petri, D. F. S. *Characterization of Maleated Polyethylene and Cellulose Acetate Butyrate Blends*, *Macromolecular Materials and Engineering* v.291, p. 531 – 539, 2006.
- 6) Kosaka, P. M.; Kawano, Y.; Salvadori, M. C.; Petri, D. F. S. *Characterization of Ultrathin Films of Cellulose Esters*, *Microscopy & Microanalysis*, v.11 (S03), p. 94-97, 2005.
- 7) Kosaka, P. M.; Kawano, Y.; Salvadori, M. C.; Petri, D. F. S. *Characterization of Ultrathin Films of Cellulose Esters*, *Cellulose*, v. 12(4), p. 351-359, 2005.
- 8) Naves, A. F.; Kosaka, P. M.; Matos, J. R.; Petri, D. F. S. *Thermal Behaviour of Polystyrene Synthesized in the Presence of Carboxymethyl Cellulose*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 79, p. 389-392, 2005.

Textos em Revistas Técnicas

- 1) Kosaka, P. M.; Petri, H. M.; Petri, D. F. S. *Uma Análise das Propriedades do PELDB Funcionalizado com Anidrido Maléico e Polissacarídeo*. Published on September, 2006, p. 80-92. ISSN 18083528.
- 2) Kosaka, P. M.; Petri, D. F. S. *Ésteres de Celulose Aumentam a Biodegradabilidade do PELBD*. *Plástico Industrial*. Published on December, 2006, p. 106-119. ISSN 18083528.

Patente

- 1) “Material Antimicrobiano, Processo de Preparação de Material Antimicrobiano, Filme Antimicrobiano e Uso” . Número do Protocolo INPI/SP: 018070072686, em 01/11/2007.

Resumos em Congressos

- 1) *Characterization and Stability of Cellulose Ester Thin Films*. American Chemical Society National Meeting, 2007, Chicago – IL, USA.
- 2) *Characterization and Stability of Cellulose Ester Thin Films*. Macro 2006 – 41st International Symposium on Macromolecules Proceedings, 2006, Rio de Janeiro – RJ, Brazil.
- 3) *Crystallinity of Maleated Polyethylene and Cellulose, Cellulose Acetate, Cellulose Acetate Propionate or Cellulose Acetate Butyrate Mixtures*. CBPOL - Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, Águas de Lindóia – SP, Brazil.
- 4) *Characterization of Ultrathin Films of Cellulose Esters*. Third Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, 2005, Ouro Preto – MG, Brazil.
- 5) *Formation and Characterization of Polyethylene and Cellulose Acetate Butyrate Blends*. X International Macromolecular Colloquium, 2005, Gramado – RS, Brazil.
- 6) *Formation and Characterization of Polyethylene and Cellulose Acetate, Cellulose Acetate Propionate and Cellulose Acetate Butyrate Mixtures*. X International Macromolecular5 Colloquium, 2005, Gramado – RS, Brazil.
- 7) *Formation and Characterization of Polyethylene and Cellulose or Cellulose Acetate Butyrate Composites*. 5th International Symposium on Natural Polymers and

-
- Composites and 8th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other wood components, 2004, São Pedro - SP, Brazil.
- 8) Rubim, J. C.; Jacintho, G. V. M.; Suarez, P. A. Z.; Kosaka, P. M.; Petri, D. F. S. *Synthesis and Characterization of Magnetic Composites base don Cis-polyisoprene and CoFe₂O₄ Nanoparticles*. American Chemical Society National Meeting. Boston, USA, 2007.
 - 9) Petri, D. F. S.; Kosaka, P. M. *Cellulose Ester Coatings for Biomedical Applications*. 2nd International Conference on Surfaces and Nanostructures Materials – NanoSmat 2007. Alvor, Algarve, Portugal, 2007.
 - 10) Durães; J. A.; Kosaka, P. M.; Ceschin, A. M.; Sales, M. J. A. *Evaluation of Buruti Oil: PS Devices Roughness by AFM and Contact Angle*. XI International Macromolecular Colloquium and The International Symposium on Natural Polymers and Composites. Gramado – RS, Brazil, 2007.
 - 11) Amim Jr., A.; Kosaka, P. M.; Petri, D. F. S. *Characterization of Thin Films of Carboxymethylcellulose Acetate Butyrate*. XI International Macromolecular Colloquium and The International Symposium on Natural Polymers and Composites. Gramado – RS, Brazil, 2007.
 - 12) Maciel, J. S.; Kosaka, P. M.; Paula, R. C. M.; Feitosa, J. P. A.; Petri, D. F. S. *Adsorption Behavior of Concanavalin A onto Cashew Gum Covered Substrates*. Macro 2006 – World Polymer Congress/41st International Symposium on Macromolecules. Rio de Janeiro – RJ, Brazil, 2006.

Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

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

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

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