

UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES
FABIANA MARTINEZ DE OLIVEIRA

ESTUDO DE POLÍMEROS HIDROSSOLÚVEIS COM
APLICAÇÕES BIOTECNOLÓGICAS

Mogi das Cruzes, SP
2008

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES
FABIANA MARTINEZ DE OLIVEIRA

ESTUDO DE POLÍMEROS HIDROSSOLÚVEIS COM
APLICAÇÕES BIOTECNOLÓGICAS

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação da Universidade de Mogi das Cruzes como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em biotecnologia.

Área de Concentração: Bioquímica

Orientador: Prof. Dr. Flávio Aparecido Rodrigues
Co-Orientador: Prof. Dr. Tiago Rodrigues

Mogi das Cruzes, SP
2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Universidade de Mogi das Cruzes - Biblioteca Central

Oliveira, Fabiana Martinez de

Estudo de polímeros hidrossolúveis com aplicações biotecnológicas / Fabiana Martinez de Oliveira. – 2009.

64 f.

Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) -
Universidade de Mogi das Cruzes, 2008

Área de concentração: Bioquímica

Orientador: Prof. Dr. Flavio Aparecido Rodrigues

1. Polímeros 2. Polivinílico (PVA) 3. Polietilenoglicol (PEG) I. Rodrigues, Flavio Aparecido

CDD 547.7

ATAS

ATA DA SESSÃO PÚBLICA DE APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM BIOTECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES

Às catorze horas do dia nove de outubro de dois mil e oito, na Universidade de Mogi das Cruzes, realizou-se a defesa de dissertação "Estudo de polímeros hidrossolúveis com aplicações biotecnológicas" para obtenção do grau de Mestre pelo(a) candidato(a) **Fabiana Martinez de Oliveira**. Tendo sido o número de créditos alcançados pelo(a) mesmo(a) no total de 50 (cinquenta), a saber: 26 unidades de crédito em disciplinas de pós-graduação e 24 unidades de crédito no preparo da dissertação, o(a) aluno(a) perfaz assim os requisitos para obtenção do grau de Mestre. A Comissão Examinadora estava constituída dos Senhores Professores Doutores Flávio Aparecido Rodrigues, Cláudio Saburo Shida e Jean Jacques Bonvent da Universidade de Mogi das Cruzes, sob a presidência do primeiro, como orientador da dissertação. A Sessão Pública da defesa de dissertação foi aberta pelo Senhor Presidente da Comissão que apresentou o(a) candidato(a). Em seguida o(a) candidato(a) realizou uma apresentação oral da dissertação. Ao final da apresentação da dissertação, seguiram-se as arguições pelos Membros da Comissão Examinadora. A seguir a Comissão, em Sessão Secreta, conforme julgamento discriminado por cada membro, considerou o(a) candidato(a)

aprovado por unanimidade
(aprovado(a)/reprovado(a)) (unanimidade/maioria)

Mogi das Cruzes, 09 de outubro de 2008.

Comissão Examinadora

Julgamento

Flávio Rodrigues
Prof. Dr. Flávio Aparecido Rodrigues

aprovada
(aprovado(a)/reprovado(a))

Cláudio Shida
Prof. Dr. Cláudio Saburo Shida

aprovada
(aprovado(a)/reprovado(a))

Jean Jacques Bonvent
Prof. Dr. Jean Jacques Bonvent

aprovada
(aprovado(a)/reprovado(a))

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, que nos deu a vida e permite que façamos dela nossas grandes obras.

Dedico também a minha família e aos meus amigos pelo apoio e incentivo para conclusão desta obra.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Flávio Aparecido Rodrigues que me orientou da melhor forma possível.

Aos amigos Sergio Leite Silva e Oscar de Almeida Prado Jr. pela paciência e pelas sugestões durante a realização deste trabalho.

Ao Anderson Rodrigues da Silva - Reichhold do Brasil, pela realização dos testes de resistência mecânica.

À amiga Mariane Miranda pelo apoio, bem como pela retirada das amostras da estufa.

Ao Sidney Alves Sant'Anna Filho pela paciência, carinho e apoio constantemente dedicado.

Ao amigo Jairo Reginato pelo carinho, amizade, apoio e estímulos constantemente dedicados.

Ao meu pai – Dimas Aparecido Rodrigues de Oliveira pelas sugestões durante a realização deste trabalho.

À DEVEMADA ENGENHARIA.

À UMC e FAPESP.

A todas as pessoas que participaram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, bem como as valiosas amizades conquistadas durante esta etapa evolutiva.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a obtenção de filmes formados por álcool polivinílico (PVA) e polietilenoglicol (PEG), a partir das respectivas dispersões aquosas. Este método, quando comparado aos métodos mais sofisticados apresenta algumas vantagens, tais como: simplicidade, possibilidade de trabalhar à temperatura ambiente, facilidade da adição de aditivo e baixo custo. Particularmente, o objetivo deste estudo é fundamental para caracterizar a formação de filmes para utilização como veículos para a área farmacêutica. Filmes formados por PVA e/ou PEG não apresentam toxicidade e podem ser utilizados, por exemplo, para recobrimento de pele. O nosso interesse por esses dois polímeros foi baseado pelo fato do PVA ser um excelente formador de filme e o PEG ser um ótimo bactericida.

Foram utilizados álcool polivinílico (PVA) 100% hidrolisado com massas moleculares de 18.000 a 20.000 e polietilenoglicol (PEG) com massas moleculares de 5.000 e 35.000. As dispersões aquosas dos polímeros foram caracterizadas utilizando-se as seguintes técnicas (ou processos de medição): viscosidade através do viscosímetro de Ostwald, densidade através de picnometria e estabilidade das dispersões poliméricas. A estabilidade das dispersões pode ser avaliada visualmente. As dispersões contendo variadas concentrações de PVA e PEG foram preparadas e deixadas em estufa a 50° C. Foram consideradas estáveis as dispersões nas quais não se observou a formação de agregados poliméricos por um período mínimo de 30 dias. Filmes obtidos a partir de dispersões aquosas de PVA apresentam grande qualidade com relação à facilidade de formação, transparência e reprodutibilidade. Filmes obtidos a partir de dispersões aquosas de PEG, por sua vez, são quebradiços, translúcidos e tendem a formarem aglomerados. Foi possível a obtenção de filmes mistos, compostos por PVA e PEG, utilizando-se misturas água: etanol, nas proporções de 30:70, 60:40 e 65:35%. Nestes casos, o processo de dissolução precisa ser bem controlado para a obtenção de filmes de boa qualidade. A microscopia de força atômica é uma ferramenta útil para controlar as características microestruturais dos filmes. É necessária a utilização de softwares para o estudo estatístico dos filmes como o controle de porosidade.

Considerando a possível utilização destes filmes como veículo para a inserção de drogas, por exemplo, a melhor composição em termos de estabilidade e qualidade dos filmes formados foi a dispersão formada por 1% de polímeros (50% de PVA e 50% de PEG), e 65% de etanol e 35% de água (v/v). Outras composições podem ser utilizadas de acordo com o material a ser carregado.

Palavra-chave: Filmes poliméricos; PVA; PEG.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the collection of films made of polyvinyl alcohol (PVA) and polyethylene glycol (PEG), from their aqueous dispersions. This method, compared to more sophisticated methods has some advantages, such as simplicity, possibility of work at room temperature, ease of adding additive and low cost. Particularly, it is essential to characterize the formation of films for use as vehicles for the pharmaceutical area. Films formed by PVA and / or PEG do not have toxicity and can be used, for example covering the skin. Our interest in these two polymers was based because the PVA be an excellent teacher of film and the PEG is a great bactericide. In this case, the inclusion of additives such as healing, bactericidal among others, will be considered. Polyvinyl alcohol (PVA) 100% hydrolyzed with molecular weights of 107 and 1000 and polyethylene glycol (PEG) with molecular weight of 5.000 and 35.000, were used. The aqueous dispersion of the polymers were characterized using the following techniques: viscosity using viscometer of Ostwald, density (pycnometry) and stability of polymer dispersions. The stability of dispersions can be evaluated visually. The dispersions containing various concentrations of PVA and PEG were prepared and left in the oven at 50 ° C. We considered as stable dispersions those which there was the formation of polymeric aggregate for a minimum period of 30 days. Films made from aqueous dispersion of PVA have high quality with regard to ease of training, transparency and reproducibility. Films made from aqueous dispersion of PEG, in turn, are brittle, translucent and tend to form clusters. It was possible to obtain a mixed films, consisting of PVA and PEG, using water mixtures: ethanol, in proportions of 30:70, 60:40 and 65:35%. In these cases, the process of dissolution must be well controlled to obtain films of good quality. The atomic force microscopy to be a useful tool to control the microstructural characteristics of the films. It required the use of software for statistical analysis of films such as control of porosity. Considering the possible use of such movies as a vehicle for the integration of drug, for example, the best composition in terms of stability and quality of the films formed was formed by the dispersion of polymer 1% (0,5% to 0,5% of PVA and PEG), and 65% ethanol and 35% water (v / v). Other compositions can be used in accordance with the material being loaded.

Keyword: polymeric films; PVA; PEG.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dispersões aquosas.	28
Tabela 2 - Dispersões em etanol (70%) e água (30%), v/v. Concentração total de polímeros igual a 1% (m/v).....	28
Tabela 3 - Dispersões em etanol (65%) e água (35%), v/v. Concentração total de polímeros igual a 1% (m/v).....	29
Tabela 4 - Dispersões em etanol (60%) e água (40%), v/v. Concentração total de polímeros igual a 1% (m/v).....	29
Tabela 5 - Dispersões preparadas para análise de tração.	31
Tabela 6 - Designação das dispersões formadas por 70% etanol e 30% de água, com teores variados de polietilenoglicol e álcool polivinílico.	37
Tabela 7 - Rugosidade média obtida para filmes de composição variada, obtidos a partir das dispersões contendo 65% etanol e 35% água (v/v).....	56

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura linear de monômeros bifuncionais (representação esquemática do polietileno).....	15
Figura 2 - Estrutura tridimensional de unidades polifuncionais.....	15
Figura 3 - Fórmula molecular do Polietileno.....	16
Figura 4 - Fórmula estrutural da Cadeia de Cloreto de polivinila.....	16
Figura 5 - Fórmula estrutural da Cadeia de Poliestireno.....	16
Figura 6 - Estrutura do álcool polivinílico 100% hidrolisado.....	18
Figura 7 - Estrutura do polietilenoglicol.....	19
Figura 8 - Processo de secagem de um filme a partir de uma dispersão. (a) partículas dispersas no meio, e (b) deposição do filme pela evaporação do solvente.....	21
Figura 9 - Diagrama esquemático do processo de evaporação de uma solução sobre um substrato sólido.....	22
Figura 10 - Curvas típicas tensão <i>versus</i> deformação.....	23
Figura 11 - Efeito da temperatura e da velocidade do ensaio mecânico sobre a curva de tensão-deformação.....	25
Figura 12 - Filme moldado na forma de gravata.....	30
Figura 13 - Filme moldado na forma de gravata em execução dos ensaios de resistência mecânica sob tração.....	30
Figura 14 - Exemplo do método empregado para avaliar a rugosidade dos filmes obtidos.....	32
Figura 15 - Densidade das dispersões aquosas de PEG e PVA para concentrações de 1, 2, 3, 4 e 5% (m/V).....	33
Figura 16 - Viscosidade das dispersões aquosas de PEG e PVA para concentrações de 1, 2, 3, 4, e 5 % (m/V).....	34
Figura 17 - Variação da densidade das dispersões de PEG e PVA em função da concentração: dispersões compostas por 70% de etanol e 30% de água (v/v).....	35
Figura 18 - Variação da viscosidade das dispersões de PEG e PVA em função da concentração: dispersões compostas por 70% de etanol e 30% de água (v/v).....	36
Figura 19 - Densidade das dispersões com misturas de PVA e PEG em etanol 70% e água 30% (v/v). Amostra 1: (0,5% de PVA e 0,5% de PEG); Amostra 2: (0,7% de	

PVA e 0,3% de PEG); Amostra 3: (0,8% de PVA e 0,2% de PEG); Amostra 4: (0,2% de PVA com 0,8% de PEG).....	38
Figura 20 - Viscosidade das dispersões com misturas de PVA com PEG em etanol 70% e água 30%. Amostra 1: (0,5% de PVA e 0,5% de PEG); Amostra 3: (0,8% de PVA e 0,2% de PEG); Amostra 4: (0,2% de PVA e 0,8% de PEG).....	38
Figura 21 - Dispersão com misturas de PVA com PEG para concentrações de 0,3%PEG e 0,7% (m/v) de PVA.	40
Figura 22 - Dispersões contendo 65% de etanol e 35% água (v/v) e teores variados de PEG e PVA: (esquerda) 0,7% PVA/ 0,3% PEG; (centro) 0,2% PVA/ 0,8% PEG e (direita) 0,5% PVA/ 0,5% PEG. Em todos os casos, a concentração total dos polímeros foi de 1% (m/v).....	41
Figura 23 - Dispersões com misturas de PVA com PEG para concentrações de 0,8%PEG com 0,2% de PVA; 0,2%PEG com 0,8% de PVA; 0,5%PEG com 0,5% de PVA (m/v).	41
Figura 24 - Filme de PVA obtido a partir de dispersão formada por 70% (v/v) de etanol e 30% (v/v) de água. Concentração de PVA = 0,7% m/v.	43
Figura 25 - Filme de PVA obtido a partir de dispersão formada por 60% de etanol e 40% de água. Concentração de PVA = 0,8% m/v.	43
Figura 26 - Material obtido a partir de dispersões aquosas de polietilenoglicol (PEG) de concentração igual a 2% (m/v).	44
Figura 27 - Filmes obtidos a partir de dispersões aquosas de polietilenoglicol (PEG) de concentração igual a 5% (m/v).	45
Figura 28 - Filme obtido a partir da dispersão aquosa de PEG (1,5%, m/v) e PVA (0,5%, m/v), após secagem em estufa a 50°C.	45
Figura 29 - Filme obtido a partir da dispersão formada por etanol 70% (v/v) e água 30%, (v/v), contendo PEG (1,5%, m/v) e PVA (0,5%, m/v), após secagem em estufa a 50°C.	46
Figura 30 - Filme obtido a partir da dispersão formada por etanol 70% (v/v) e água 30%, (v/v), contendo PEG (0,3%, m/v) e PVA (0,7%, m/v), após secagem em estufa a 50°C.	47
Figura 31 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica para filmes obtidos a partir das dispersões aquosas, contendo 1 % de PEG, secas a 50°C.	48

Figura 32 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica para filmes obtidos a partir das dispersões aquosas, contendo 1 % de PVA, secas a 50°C.	49
Figura 33 - Filmes de PVA/ PEG obtidos a partir das dispersões formadas por 60% de etanol e 40% de água. Teor de polímeros: 0,8% de PVA e 0,2% de PEG.....	50
Figura 34 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica: cálculo da rugosidade média para filmes formados por 0,5% de PEG e 0,5% de PVA, obtidos a partir de dispersões contendo 65% de etanol e 35% de água (v/v).	55
Figura 35 - Tensão vs. Deformação das amostras formadas por: (0,8% de PVA) e (0,99% de PVA e 0,01% PEG).	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PVA	Álcool polivinílico
PEG	Polietilenoglicol
MM	Massa Molecular
m/v	Massa / volume
g/ml	Gramma / mililitro
v/v	Volume / volume
cP	Centipoise
N	Newton
mm	Milímetros
CVD	Chemical Vapor Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
AFM	Microscopia de Força Atômica

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO	13
2	INTRODUÇÃO	14
2.1	Polímeros.....	14
2.2	Polímeros hidrossolúveis: álcool polivinílico e polietileno glicol	17
2.2.1	Álcool Polivinílico - PVA	17
2.2.2	Polietilenoglicol - PEG.....	18
2.2.3	Formação de filme	19
3	Propriedades Mecânicas de Polímeros	23
4	OBJETIVO.....	26
5	MÉTODO.....	27
	Equipamentos Utilizados	27
	Reagentes	27
	Estudos das dispersões aquosas de PVA e PEG	27
	Estudo de filmes obtidos a partir das dispersões poliméricas	29
	Ensaio de Resistência Mecânica	29
	Caracterização por Microscopia de Força Atômica	31
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
	Estabilidade das dispersões	39
	Avaliação da qualidade dos filmes obtidos	42
	Microscopia de Força Atômica	47
	Ensaio de Resistência Mecânica	56
7	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	58
8	REFERÊNCIAS	58

1 APRESENTAÇÃO

Nosso interesse é a obtenção de filmes formados por PVA e PEG, a partir das respectivas dispersões aquosas.

O objetivo deste estudo é fundamental para caracterizar a formação de filmes para utilização como veículos para a área farmacêutica.

O álcool polivinílico (PVA) e o polietilenoglicol (PEG) são polímeros hidrossolúveis, apresentam baixa toxicidade e variada massa molecular. Além do mais, dispersões de polímeros hidrossolúveis tendem a apresentar relativamente grande estabilidade.

Entre as principais características do PVA pode-se citar sua não toxicidade e excelente capacidade de formação de filmes, por deposição à temperatura ambiente. O PVA também é encontrado como hidrogel por exibir um alto nível de absorção de água. Por causa destas propriedades, o PVA é capaz de simular o tecido natural e encontrou numerosas aplicações na engenharia de tecidos.

O polietilenoglicol (PEG), produto da polimerização do etilenoglicol, é um composto químico que pode assumir diversas características, que vão desde o estado líquido a sistemas de consistência similar à da cera. De qualquer forma este polímero pode ser usado em aplicações antisépticas, devido a sua não toxicidade.

Foram utilizados álcool polivinílico (PVA) 100% hidrolisado com massas moleculares de 18.000 - 20.000 e polietilenoglicol (PEG) com massas moleculares de 5.000 e 35.000.

A estabilidade das dispersões pode ser avaliada visualmente. As inspeções visuais realizadas sobre os filmes permitiram avaliar sua homogeneidade e transparência.

As propriedades mecânicas de filmes poliméricos representam um excelente parâmetro para avaliar as características de sua homogeneidade.

A microscopia de força atômica tem sido utilizada largamente no estudo de polímeros, devido à sua capacidade de fornecer informações que não eram possíveis de se obter com o uso da microscopia eletrônica de varredura.

Foram também examinada a qualidade e homogeneidade dos filmes obtidos através das dispersões de PVA e PEG.

2 INTRODUÇÃO

Conforme TOPOGLIDS, et al., (2001, P. 7899-7906);CHEN, et al., (2003, P. 382-9386), este trabalho foi motivado pela contínua expansão do uso de filmes poliméricos hidrossolúveis em aplicações diversas, como veículos para a área farmacêutica, embalagens, materiais biodegradáveis, entre outros. O principal interesse é a obtenção e caracterização de filmes formados por PVA e PEG, a partir das respectivas dispersões aquosas. A seguir serão descritos alguns aspectos associados ao desenvolvimento deste trabalho.

2.1 Polímeros

Segundo ALLINGER, (1976), um polímero é uma macromolécula formada pela repetição de pequenas unidades químicas (monômeros) ligadas covalentemente. Quando apenas uma espécie de monômero está presente em sua estrutura, este é chamado de homopolímero. Se espécies diferentes de monômeros são empregadas, o polímero recebe a denominação de copolímero.

De acordo BILLMEYER, Fred W. Jr., (1971), o mecanismo químico de formação dos polímeros recebe o nome de polimerização e consiste na construção de grandes cadeias, geralmente a base de carbono, podendo conter ramificações ao longo da molécula. Estas podem formar-se por reação em cadeia ou por meio de reações de condensação ou adição. Os polímeros de condensação são obtidos mediante a síntese de um conjunto de unidades moleculares. Segundo SHAW, Ducan J., (1975), o mecanismo de adição forma macromoléculas pela união sucessiva de unidades químicas.

A estrutura do polímero afeta seu comportamento de diversas formas. Os monômeros bifuncionais produzem polímeros lineares (Figura 1).

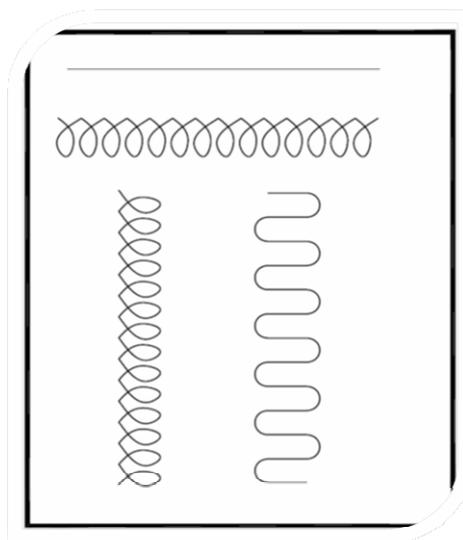


Figura 1- Estrutura linear de monômeros bifuncionais (representação esquemática do polietileno).

As únicas forças que ligam moléculas adjacentes são as forças de van der Waals assim sendo, nestes casos pode ocorrer o “deslizamento” entre moléculas do polímero. Monômeros mais complexos formam estruturas tridimensionais, como apresentado na Figura 2.

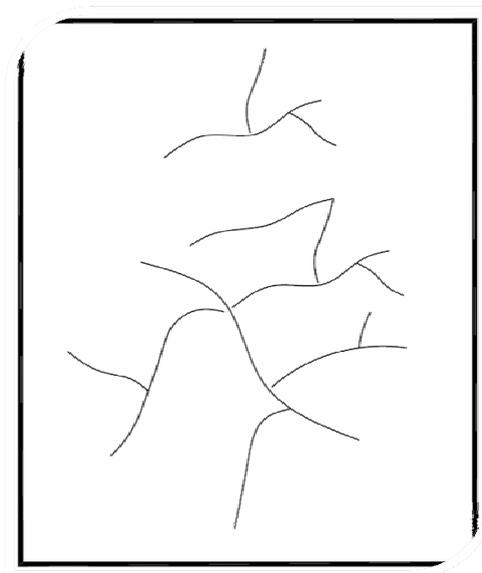


Figura 2 - Estrutura tridimensional de unidades polifuncionais.

De acordo WANG, S., et al.,(1996, P. 557-569), as moléculas de polietileno são relativamente simples e uniformes, como apresentado na Figura 3. Por outro lado, uma molécula de cloreto de polivinila apresenta grandes “aglomerados,” periodicamente espalhados ao longo de sua cadeia (Figura 4); como conseqüências têm que o movimento de uma molécula em relação às demais é mais restrito em virtude da polimerização na molécula.

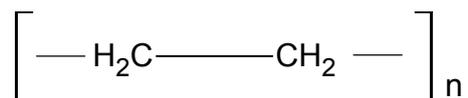


Figura 3 - Fórmula molecular do Polietileno.

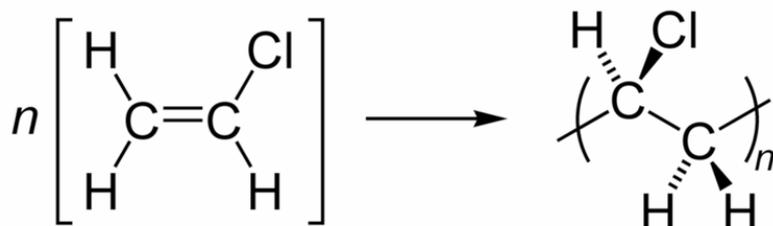


Figura 4 - Fórmula estrutural da Cadeia de Cloreto de polivinila.

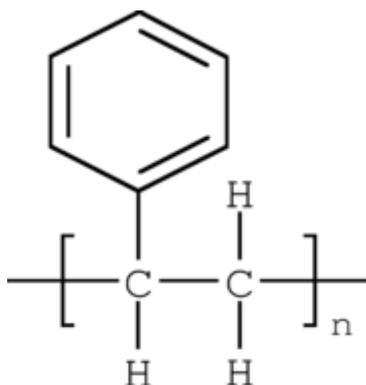


Figura 5 - Fórmula estrutural da Cadeia de Poliestireno.

Conseqüentemente, o cloreto de polivinila é mais tenaz e resistente que o polietileno e se não fossem possíveis outros aspectos, seria impossível usá-lo em

aplicações que necessitassem de filmes flexíveis. O efeito da estrutura torna-se ainda mais significativo no poliestireno (figura 5).

Conforme MANO, (1985), em solução, as interações entre moléculas de alta massa molecular acarretam um pronunciado aumento da viscosidade, que não se observa em moléculas de baixa massa molecular. Da mesma maneira, sob determinadas condições, a evaporação do solvente de soluções de alta viscosidade pode resultar na formação de filmes, enquanto que para soluções de substâncias de baixa massa molecular, geralmente ocorre à formação de cristais ou pós. De fato, um dos meios mais simples e imediatos para o reconhecimento das macromoléculas reside na sua capacidade de formação de filmes ou películas.

Segundo GUOHUA, et al., (2006, P. 703 – 711); ALEXY, et al., (2003, P. 801-809), os plásticos sintéticos, tais como o poliestireno, polipropileno e polietileno, são usados extensamente no dia-a-dia, na indústria alimentar, no campo biomédico e na agricultura. Os biopolímeros naturais que incluem o amido e celulose foram testados ou combinados com polímeros sintéticos, para formação de filmes inteira ou parcialmente biodegradável. Destes materiais, o amido é o candidato mais atrativo por causa de seu baixo custo e disponibilidade. Entretanto, a baixa resistência à água e a fragilidade elevada do filme, limita sua aplicação extensiva. Muitas tentativas foram feitas para superar estes problemas, misturando o amido com polímeros sintéticos. Conseqüentemente, muito interesse encontra-se no amido e mistura com os polímeros sintéticos biodegradáveis.

2.2 Polímeros hidrossolúveis: álcool polivinílico e polietileno glicol

2.2.1 Álcool Polivinílico - PVA

De acordo KUMAR, et. al., (2004, P. 5407-5415), o PVA é conhecido por sua ampla escala de aplicações nos campos industriais, farmacêuticos e médicos entre outros. Entre as principais características do PVA pode-se citar sua não toxicidade e excelente capacidade de formação de filmes por deposição à temperatura ambiente.

Conforme LI, et. al.,(2004, P. 8779-8789), o PVA também é encontrado como hidrogel por exibir um alto nível de absorção de água ou líquidos biológicos. Por causa destas propriedades, o PVA é capaz de simular o tecido natural e encontra numerosas aplicações na engenharia. O gel de PVA foi usado para lentes de contato, válvulas de coração artificial, pele artificial, pâncreas artificial e membranas da hemodiálise.

Conforme ZUO, et. al.,(2008 , P. 198–203); WANG, et. al.,(2008, P. 866-873); CHIellini, et. al.,(2008, P. 1007-1013); ALEXy, et. al., (2003, P. 811-818), outras aplicações deste polímero podem ser citadas, tais como agente de dispersão em materiais cerâmicos, suporte para sensores, e atuação para facilitar a biodegradabilidade de embalagens, emulsão, estabilizador de colóide, agente adesivo, revestimento na indústria têxtil e na indústria da construção civil, entre outros. A estrutura do álcool polivinílico é apresentada na Figura 6.

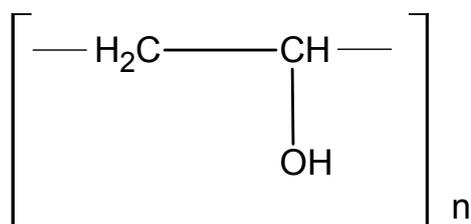


Figura 6 - Estrutura do álcool polivinílico 100% hidrolisado.

2.2.2 Polietilenoglicol - PEG

Conforme SHAH, et. al., (2008, P. 2455–2460); KONO, et. al., (2008, P. 1664-1675); PASCHE, et. al., (2005, P. 6508-6520); ZHOU, et. al., (2005, P. 5988-5996), o PEG é um polímero formado a partir do etileno glicol. O polietilenoglicol (PEG) é um composto químico que pode assumir diversas características, que vão desde o estado líquido a sistemas de consistência similar à da cera. Uma característica importante do PEG é a sua capacidade de reduzir ou mesmo evitar a adsorção de proteínas e bactérias sobre diversos tipos de superfícies.

Segundo MICHEL, et. al.,(2005, P. 12327-12332); SUH, et. al.,(2004, P. 557-563); ISRAELACHVILI, et. al., (1995); ANTONIETTI, et. al., (1997, P. 910-928); BROWN, et. al., (1968, P. 5706-5712), este polímero tem sido largamente utilizado em implantes, aplicações biomédicas, válvulas artificiais, biosensores, e na engenharia de tecidos, entre outras. O mecanismo através do qual o PEG minimiza os processos de adsorção não está claro, podendo estar associado à desnaturação e mudanças conformacionais das proteínas. Processos de adesão são governados por diversos fatores, como a natureza química e física dos materiais em contato. De qualquer forma este polímero pode ser usado em aplicações antisépticas, devido a sua não toxicidade. Assim sendo, o PEG pode evitar a formação de biofilmes sobre superfícies e sob este aspecto foi estudada a inserção de PEG em filmes poliméricos. A estrutura do polietilenoglicol (PEG) é apresentada na Figura 7.

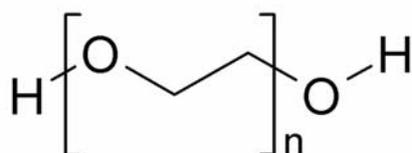


Figura 7 - Estrutura do polietilenoglicol.

2.2.3 Formação de filme

De acordo KLEIJN, et. al., (2007, P. 362–380); MAYRHOFER, et. al., (2007, P. 362–380); YANG, et. al., (2007, P. 251–255); REISFELD, et. al., (2006, P. 64–70); LUO, et. al., (2008, P. 5552-5561); STEFANIUK, et. al., (2007, P. 4922–4924), há diversas técnicas disponíveis para a formação de filmes, tais como CVD⁽²⁾ (chemical vapor deposition), PVD (physical vapor deposition), técnicas de Langmuir-Blodgett, sol-gel, evaporação de solventes, entre outras.

Segundo PANG, et. al.,(2008, P. 4685–4689); KIM, et al., (2007, P. 895–899); HAM, et. al., (2007, P. 733–737); UEDA, et. al., (2007, P. 710–713); KUMAR, et. al., (2006, P. 244–253); WEST, et. al., (2004, P. 70–74); DATTA, et. al.,(2008, P.

4307–4311); ZOTOV, et. al., (2007, P. 470–1474); RISSE, et. al., (2008, P. 5994–6001), estudos envolvendo a obtenção, caracterização e propriedades de filmes apresentam grande interesse do ponto de vista científico e tecnológico. Devido à abrangência e complexidade do tema, é conveniente definir filme, neste contexto, como um revestimento superficial, artificialmente desenvolvido, com o objetivo de modificar a natureza de um substrato que apresenta natureza química diversa do recobrimento. Desta forma, ficam excluídos desta discussão, os filmes obtidos por processos puramente físicos, como tratamento térmico de superfícies metálicas e cerâmicas, modificações devidas à abrasão e corrosão, além dos processos envolvendo interdifusão entre duas substâncias, entre outras. Essa limitação conceitual referente a filmes é necessária porque diversas áreas utilizam o termo filme de modo diverso. Por exemplo, para materiais cerâmicos é comum a utilização do termo filme como o acabamento superficial de azulejos e outros revestimentos, enquanto o setor de embalagens refere-se à maioria dos plásticos.

Conforme YIMIT, et. al.,(2005, P. 1102–1109); algumas técnicas como CVD e PVD e suas variações necessitam de condições e aparelhagem específicas, tais como alto vácuo e reatores sofisticados para a deposição. Entre as principais limitações pode-se citar a dificuldade para recobrimento de áreas relativamente grandes (em geral, o recobrimento é inferior a 10 cm^2), espessura limitada a poucos micrômetros, reprodutibilidade e alto custo. Estas técnicas são geralmente utilizadas para materiais eletrônicos, revestimento de ferramentas de corte, materiais com aplicações óticas etc.

As técnicas do tipo sol-gel, Langmuir-Blodgett e evaporação de solvente são realizados em condições mais simples e requer menor consumo de energia. Neste trabalho foi utilizado o método de evaporação de solvente para a obtenção de filmes de polímeros a partir de dispersões aquosas.

De acordo PREVO, et. al.,(2007, P. 2–10), o processo de evaporação de uma dispersão pode ser modelado a partir de considerações relativamente simples. Para tanto, pode-se considerar uma dispersão contendo partículas homogeneamente dispersas em seu interior, como apresentado na figura 8a. Após evaporação do solvente, em condições adequadas, um filme é obtido, recobrendo de forma homogênea a superfície do substrato. Desta forma, durante o processo de secagem,

na medida em que o solvente é evaporado, as partículas, cuja concentração é dada por ϕ , migram do interior da dispersão para o sítio de secagem (Figura 8b).

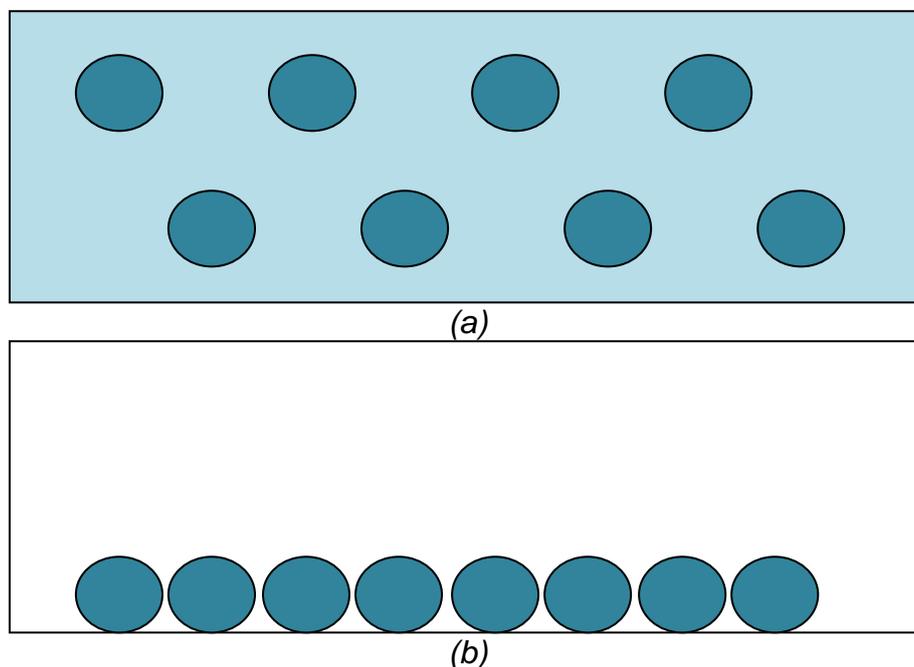


Figura 8 - Processo de secagem de um filme a partir de uma dispersão. (a) partículas dispersas no meio, e (b) deposição do filme pela evaporação do solvente.

Segundo KRALCHEVSKY, et. al.,(2001, P. 383-401); DIMITROV, et. al., (1995, P. 462-468); PREVO, et. al., (2004, P. 2099-2107), o filme formado apresenta altura h , e fração de empacotamento ε . Neste processo forças capilares e a redução do volume livre atuam no sentido de condensação das partículas num arranjo específico, na medida em que as partículas são transportadas para o sítio de secagem. Os parâmetros do processo e as propriedades estruturais podem ser incorporados a um balanço de fluxo estacionário.

$$v_c = \frac{K\phi}{h(1-\varepsilon)(1-\phi)}$$

Onde K é uma constante experimental, que depende da umidade relativa. Para uma dada concentração de partículas e umidade relativa fixa, pode-se considerar uma velocidade de “retirada” v_w , correspondente à saída das moléculas do solvente. O processo pode resultar no recobrimento de estrutura específica

caracterizada por um único valor de $h(1-\varepsilon)$. Quando esta condição é satisfeita $v_w = v_c$, onde v_c é a velocidade de condensação. A figura 9 apresenta de modo simplificado o processo de deposição de um filme. Conforme expressão onde:

K = constante experimental

v_w = velocidade de retirada

v_c = velocidade de condensação

h = altura

ε = fração de empacotamento

ϕ = concentração

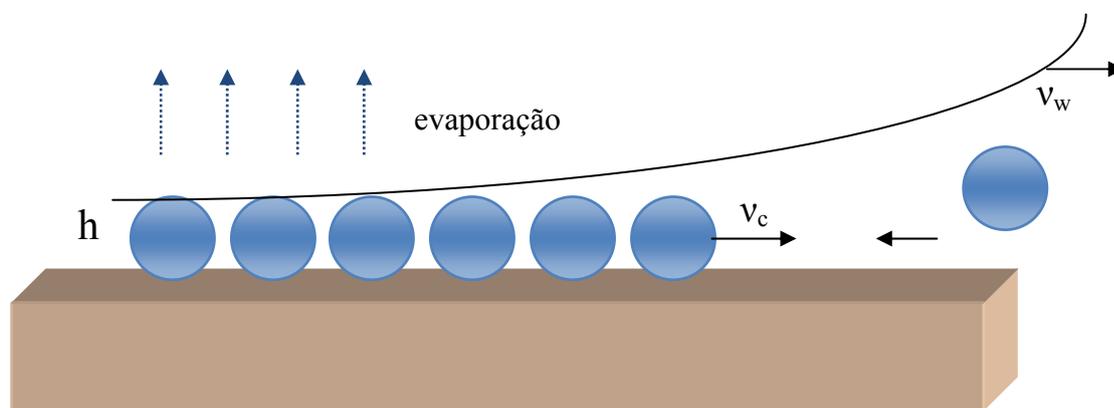


Figura 9 - Diagrama esquemático do processo de evaporação de uma solução sobre um substrato sólido.

Há uma variedade de revestimento com diferentes espessuras e estruturas que podem ser reunidas e nos fornecer velocidade de deposição. A espessura do filme depende de como é a sua evaporação, a organização das “esferas” que estão na dispersão e como são secas.

3 Propriedades Mecânicas de Polímeros

Conforme CANEVAROLO, (2004), as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são de grande importância e interesse científico e tecnológico, devido aos requisitos e / ou exigência que os diversos polímeros existentes devem atender. Valores de propriedades mecânicas tais como resistência à tensão, módulo de elasticidade, alongação, entre outros, podem servir como base de comparação do desempenho mecânico dos diferentes polímeros, assim como para avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (reforços, cargas, aditivos, plastificantes). Em termos práticos, a análise das propriedades mecânicas destes materiais é uma das considerações essenciais a serem feitas no processo de seleção dos materiais poliméricos, para o projeto de uma peça ou de um produto. Estes valores de propriedades mecânicas são obtidos através de ensaios mecânicos padronizados, dentre os quais se destacam os ensaios de sollicitação mecânica sob tração, flexão e compressão.

De acordo com este comportamento, os materiais poliméricos podem ser classificados em termos de rigidez, fragilidade e tenacidade. O aspecto de um diagrama tensão *versus* deformação serve como base para tal classificação. Na figura 10, é ilustrado, através de curvas de tensão *versus* deformação sob tração, comportamento típico de alguns materiais poliméricos, de acordo com a classificação a seguir:

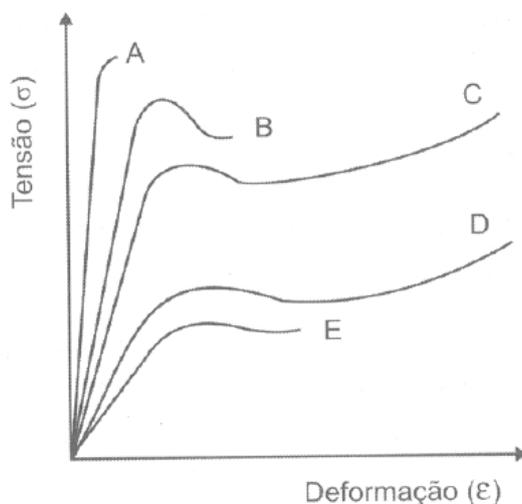


Figura 10 - Curvas típicas tensão *versus* deformação.

- A. Polímeros com elevado módulo de elasticidade e baixa alongação na ruptura. Este tipo de material pode ou não escoar antes da sua ruptura. Como exemplo de polímeros desta classe pode-se citar a resina fenólica;
- B. Polímeros com elevados módulos de elasticidade, tensão de escoamento e tensão na ruptura, e moderada alongação na ruptura. Poliacetais são bons exemplos desta classe de polímeros;
- C. Polímeros com elevado módulos elástico, tensão no escoamento, alongação na ruptura e resistência máxima a tração. O policarbonato é considerado um polímero duro e tenaz e exemplo desta classe;
- D. Polímeros com baixo módulo de elasticidade, baixa tensão de escoamento, porém elevadas alongação e tensão no ponto de ruptura. O polietileno é considerado um polímero desta classe;
- E. Polímeros com baixos módulos de elasticidade e tensão no escoamento, e uma alongação no ponto de ruptura de moderada a elevada. O politetrafluoretileno (PTFE), conhecido pelo nome comercial Teflon, é um bom exemplo de tal classe de polímero.

Uma maneira simples e prática de classificar os polímeros a partir da curva tensão *versus* deformação é distinguir comportamento como frágil ou dúctil. Polímeros com comportamento frágil não apresentam ponto de escoamento e, portanto, não se deformam plasticamente. Polímeros com comportamento dúctil apresentam ponto de escoamento nítido e deformam-se plasticamente. A tenacidade é uma medida da área sob a tensão *versus* deformação do polímero.

É importante ressaltar que todos esses tipos de comportamento citados dependem da escala de tempo e da temperatura do ensaio, da incorporação de reforços ou de um segundo polímero na matriz estudada (blenda polimérica), e da geometria e história de preparação dos corpos de prova. Os efeitos da temperatura e velocidade do ensaio sobre o comportamento mecânico de um plástico dúctil são mostrados na figura 11, através de curvas de tensão *versus* deformação.

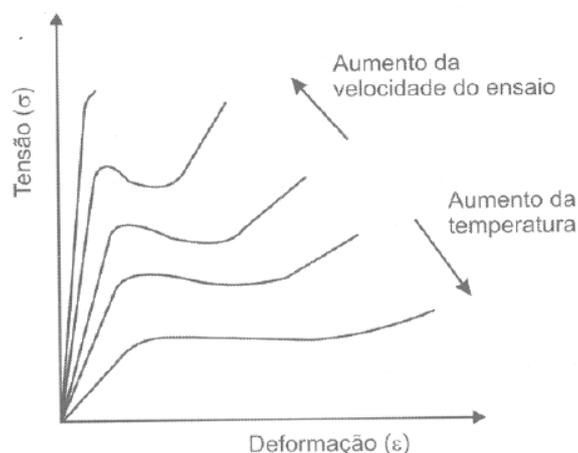


Figura 11 - Efeito da temperatura e da velocidade do ensaio mecânico sobre a curva de tensão-deformação.

O comportamento deformacional dos polímeros é regido pela sua estrutura molecular. Este comportamento de polímeros é bastante complexo, por exemplo, por envolver diversos fenômenos relacionados a diferentes mecanismos moleculares. Os principais fenômenos e os mecanismos associados que podem ocorrer em polímeros estão descritos:

- A. Fluxo viscoso: onde a deformação do polímero é irreversível e está associada a movimentos de deslizamento das cadeias poliméricas;
- B. Elasticidade da borracha: onde a liberdade local do movimento associado com movimentos de segmentos de cadeias poliméricas em pequena escala é restringida. Movimentos de escala maior, como fluxo viscoso, são impedidos por uma estrutura de rede difusa. Neste fenômeno existe baixíssima deformação permanente;
- C. Viscoelasticidade: onde a deformação do polímero é parcialmente reversível, porém dependente do tempo. Está associada com a distorção das cadeias poliméricas em relação à suas conformações de equilíbrio, através de movimentos de segmentos da cadeia molecular do polímero envolvendo as ligações primárias da cadeia;
- D. Elasticidade Hookeana: onde os movimentos dos segmentos de cadeia são restritos e envolvem somente estiramentos e deformações angulares das ligações primárias das cadeias do polímero.

4 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o estudo das condições de preparo de filmes poliméricos obtidos a partir de dispersões aquosas de álcool polivinílico (PVA) e polietileno glicol (PEG). Foram investigadas as propriedades das dispersões aquosas desses polímeros, as condições para a formação e estabilidade de filmes e as características finais dos mesmos.

5 MÉTODO

Equipamentos Utilizados

- Balança Analítica – Shimadzu AY 220 (Máx. 220 g / d = 0,1 mg)
- Agitador – Fisatom Modelo 752 A;
- Estufa – Quimis Modelo Q 316 M2;
- Micrômetro - Mitutoyo Modelo 0-25 mm;
- Paquímetro - King Tools Modelo 12" 300 m/m;
- Máquina de ensaios - Kratos Máquinas Universais de ensaios Modelo K 2000 MP;

Reagentes

Foram utilizado álcool polivinílico (PVA) 100% hidrolisado com massa molecular de 18.000-20.000 (Airvol 107) e polietilenoglicol (PEG) com massa molecular de 10.000 (Sigma Aldrich). Para o caso de PVA foram escolhidos polímeros com massa molecular relativamente baixa. Embora o PVA seja solúvel em água, para massas moleculares muito altas (acima de 50.000) a cinética de solubilização pode ser consideravelmente lenta. Por outro lado, a cinética de solubilização do PEG é bastante elevada, mesmo para massas moleculares relativamente altas.

Estudos das dispersões aquosas de PVA e PEG

As dispersões aquosas de PVA e PEG foram preparadas pela dissolução dos polímeros; no caso do PVA a dissolução foi realizada por aquecimento a 50-60°C e sob agitação constante. No caso do PEG a dissolução ocorreu rapidamente à temperatura ambiente.

Foram preparadas dispersões contendo água e etanol. Em todos os casos, o PVA foi dissolvido em água sob aquecimento entre 50 a 60° C e sob agitação constante. Após atingir a temperatura ambiente, os volumes das dispersões foram ajustados adicionando etanol lentamente. No caso do PEG o processo foi realizado à temperatura ambiente, devido à sua alta solubilidade.

A utilização de etanol foi estudada devido à maior facilidade de evaporação para a formação do filme, em relação à água pura. Além do mais, o etanol possui atividade anti-séptica, sugerindo que tais dispersões possam ser utilizadas como veículos na indústria farmacêutica ou veterinária.

As dispersões aquosas dos polímeros foram caracterizadas utilizando-se medidas de viscosidade (viscosímetro de Oswald), densidade (picnometria) e estabilidade das dispersões poliméricas. Medidas de densidade e viscosidade são importantes para avaliar as propriedades de fluxo de dispersões.

A estabilidade das dispersões foi avaliada visualmente. As dispersões contendo variadas concentrações de PVA e PEG foram preparadas e deixadas em estufa a 50° C. Foram consideradas estáveis as dispersões nas quais não se observou a formação de agregados poliméricos por um período mínimo de 30 dias.

À medida que o trabalho foi sendo desenvolvido, foram estudadas diversas composições das dispersões contendo PVA, PEG e misturas de PEG e PVA. As tabelas 1- 4 apresentam os sistemas estudados durante este trabalho.

Tabela 1 - Dispersões aquosas.

		Concentração (m/v)		
PEG 10.000	2%	3%	4%	5%
PVA 18.000	2%	3%	4%	5%

Tabela 2 - Dispersões em etanol (70%) e água (30%), v/v. Concentração total de polímeros igual a 1% (m/v).

		Concentração (m/v)		
PEG 10.000	0,3%	0,5%	0,2%	0,8%
PVA 18.000	0,7%	0,5%	0,8%	0,2%

Tabela 3 - Dispersões em etanol (65%) e água (35%), v/v. Concentração total de polímeros igual a 1% (m/v).

		Concentração (m/v)		
PEG 10.000	0,3%	0,5%	0,2%	0,8%
PVA 18.000	0,7%	0,5%	0,8%	0,2%

Tabela 4 - Dispersões em etanol (60%) e água (40%), v/v. Concentração total de polímeros igual a 1% (m/v).

		Concentração (m/v)		
PEG 10.000	0,3%	0,5%	0,2%	0,8%
PVA 18.000	0,7%	0,5%	0,8%	0,2%

Estudo de filmes obtidos a partir das dispersões poliméricas

Na primeira etapa deste trabalho foi estudada a qualidade dos filmes formados, de acordo com a composição das dispersões. Foram realizadas inspeções visuais dos filmes que permitem avaliar sua homogeneidade e transparência, características desejáveis para a maioria das aplicações. Esta primeira etapa permitiu selecionar as composições mais promissoras para preparação de filmes de boa qualidade e posterior estudo sistemático.

Após o preparo das dispersões, as mesmas foram transferidas para placas de Petri e secas em estufa a 50° C por 24 horas. Os filmes foram avaliados de acordo com as características apresentadas acima.

Ensaio de Resistência Mecânica

As propriedades mecânicas de filmes poliméricos representam um excelente parâmetro para avaliar as características de sua homogeneidade. Foram selecionadas algumas composições para a preparação de corpos de prova e posterior avaliação de suas propriedades de tensão vs. deformação. Foram moldados corpos de prova como apresentados na figura 12. Os corpos de prova

foram preparados usando-se moldes plásticos, sobre os quais foram secas as dispersões a 50° C, por pelo menos 24 horas. Foram preparados corpos de prova retangulares que foram posteriormente cortados nas dimensões desejadas. Para cada análise foram preparados pelo menos 20 corpos de prova. Após a preparação dos corpos de prova as dimensões foram medidas utilizando-se micrômetro (Mitutoyo Modelo 0-25 mm) e paquímetro (King Tools Modelo 12" 300 m/m). Os resultados foram obtidos utilizando-se máquina de ensaios universal (Kratos Máquinas Universais de ensaios Modelo K 2000 MP), apresentado na figura 13.

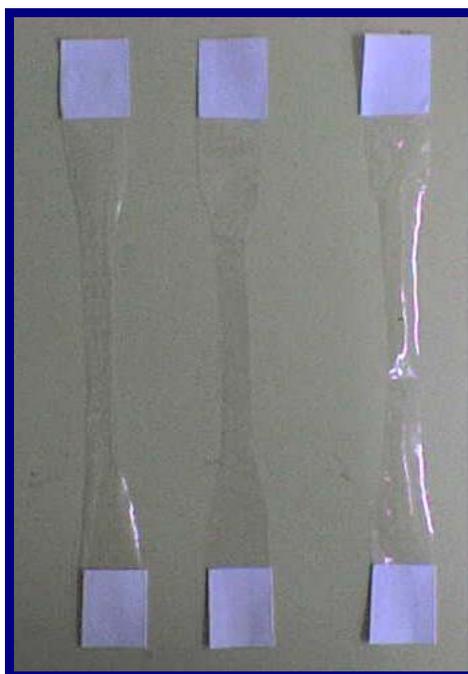


Figura 12 - Filme moldado na forma de gravata.



Figura 13 - Filme moldado na forma de gravata em execução dos ensaios de resistência mecânica sob tração.

Depois de moldados são medidas as espessuras e a largura dos filmes. Logo em seguida os corpos de prova são estabilizados por um período de 1 hora à temperatura de 25° C e umidade relativa de 75%.

Os resultados dos ensaios de resistência mecânica sob tração são obtidos como curva do tipo tensão *versus* deformação. Durante o experimento, a carga ou tensão suportada pelo material (resposta do material) e a deformação a ele imposta são registrados. Para realizar o ensaio mecânico foram preparados corpos de prova a partir dispersões apresentadas na tabela 5:

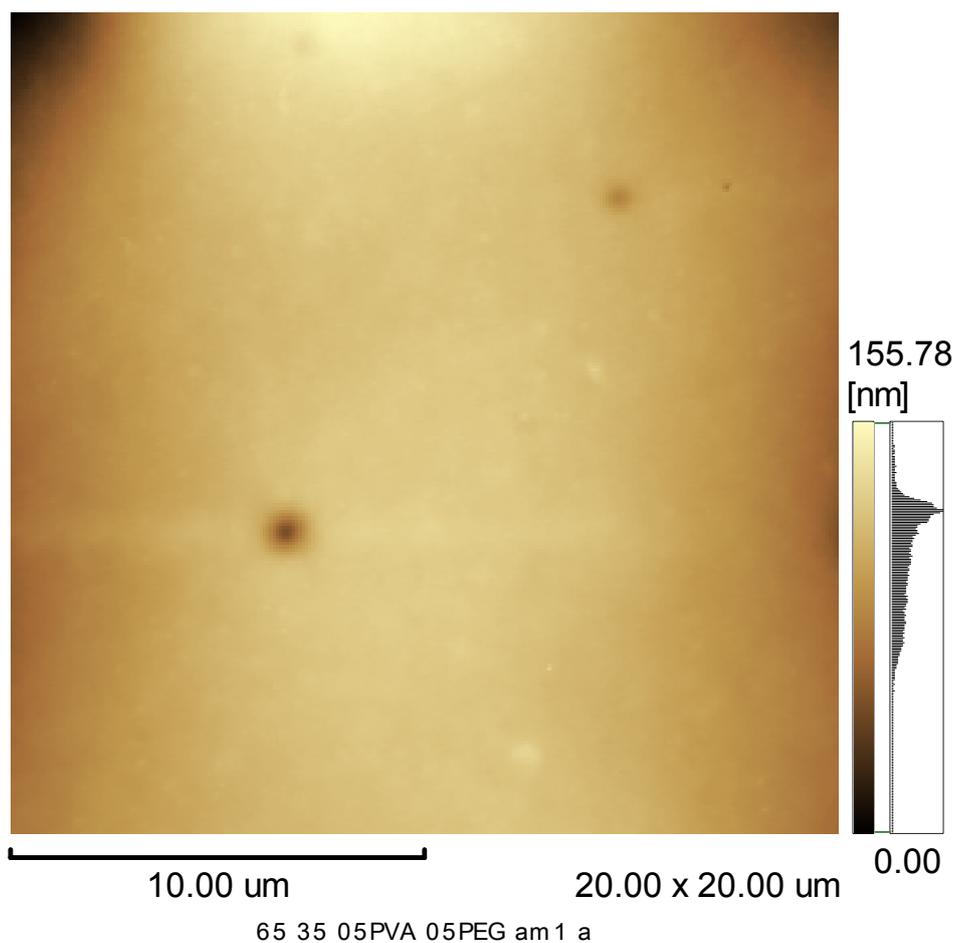
Tabela 5 - Dispersões preparadas para análise de tração.

Formulação 1	0,7 PVA (65% etanol / 35% água)
Formulação 2	0,8 de PVA (60% etanol / 40% água)
Formulação 3	0,99% PVA + 0,01 de PEG (60% etanol / 40% água)

Caracterização por Microscopia de Força Atômica

Neste trabalho foram obtidas imagens por AFM utilizando o modo dinâmico. Em todos os casos, foram obtidas imagens de filmes poliméricos. As dispersões poliméricas foram secas sobre superfícies de mica, recém clivadas, em estufa a 50°C, por 30 minutos. Cada amostra foi preparada a partir de pelo menos 3 dispersões diferentes. Para cada filme foram observadas diversas regiões distintas, de forma a garantir uma boa amostragem das análises.

Foi utilizado o programa fornecido pelo fabricante para estimar a rugosidade dos filmes estudados. Há diversas medidas possíveis para avaliar a rugosidade. Neste trabalho foi escolhido um parâmetro, determinado pelo programa, chamado rugosidade média. O cálculo da rugosidade média é feito a partir da imagem obtida. O programa seleciona 10 linhas ao longo da imagem e calcula a variação máxima e mínima para cada linha. O valor é dado em escala de comprimento. A figura 14 apresenta como é realizado o procedimento; a rugosidade média esta expressa como R_{zjis} .



All Area	<u>A</u>		B	
LengthX	20.000[um]	LengthX	LengthX	LengthX
LengthY	20.000[um]	LengthY	LengthY	LengthY
Area	400.000[(um)2]	Area	Area	Area
Ra	17.569[nm]	Ra	Ra	Ra
Rz	155.725[nm]	Rz	Rz	Rz
Rzjis	76.469[nm]	Rzjis	Rzjis	Rzjis
Rq	21.368[nm]	Rq	Rq	Rq
Rp	51.055[nm]	Rp	Rp	Rp
Rv	104.669[nm]	Rv	Rv	Rv

Figura 14 - Exemplo do método empregado para avaliar a rugosidade dos filmes obtidos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foi avaliada a variação da viscosidade e da densidade das dispersões de PVA e PEG, isoladamente em água. As figuras 15 e 16 apresentam a variação da densidade e viscosidade das dispersões aquosas de PEG (MM 10.000), e PVA (MM 18.000) em concentrações de 1 a 5% (m/v).

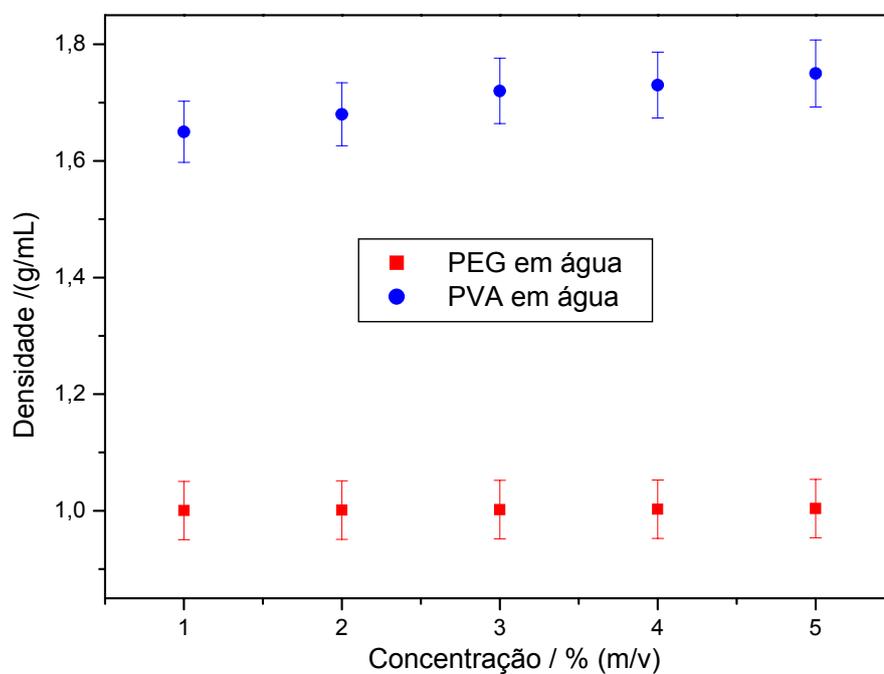


Figura 15 - Densidade das dispersões aquosas de PEG e PVA para concentrações de 1, 2, 3, 4 e 5% (m/v).

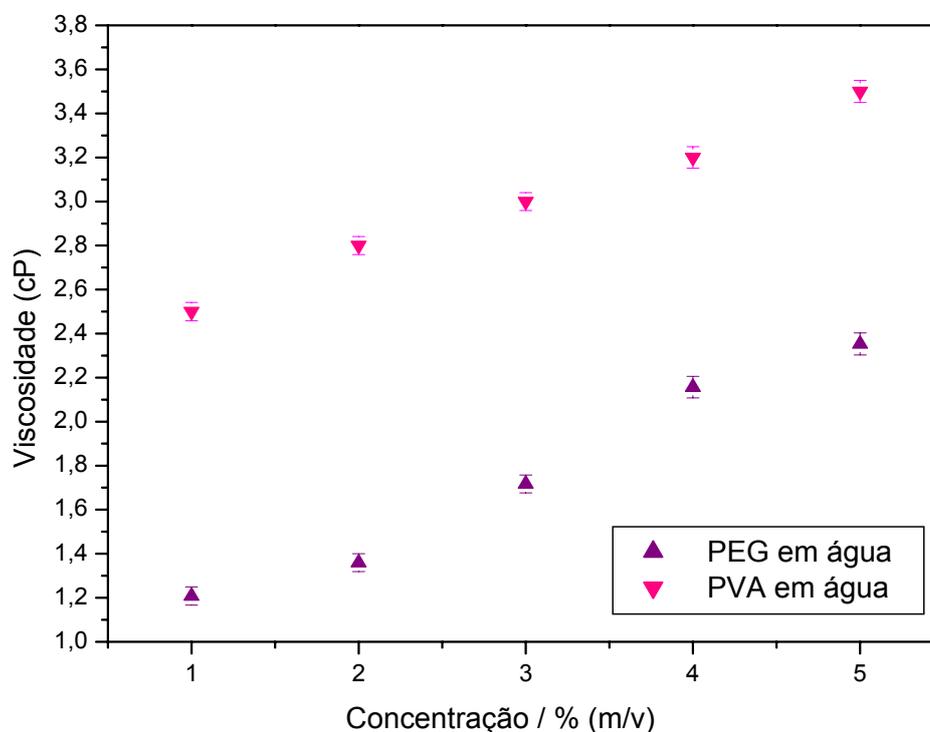


Figura 16 - Viscosidade das dispersões aquosas de PEG e PVA para concentrações de 1, 2, 3, 4, e 5 % (m/V).

Pode-se observar que o aumento da concentração do polímero ocasiona um aumento na viscosidade das dispersões aquosa de PEG como esperado. Para concentração de PEG (MM 10.000) igual a 5% (m/v), obtém-se uma viscosidade de aproximadamente 2,35 cP. De acordo ROMERO, et. al. (2007); UNSDALE (2004) ; GOTSCHE, et. al. (1998); Valores de viscosidade acima de 5cP, aparentemente, dificultam a formação de filmes para aplicações em diversos produtos.

Pode-se observar que o aumento da concentração do PVA ocasiona um aumento na viscosidade das dispersões aquosa de PVA. Para concentração de PVA igual a 5% (m/v), obtém-se uma viscosidade de aproximadamente 3,5 cP. Desta forma, para concentrações iguais, o PVA causa maior aumento da viscosidade em relação ao PEG.

Comportamento das Dispersões Compostas por 70% de Etanol e 30% de Água (v/v) para PEG e PVA Individualmente.

Considerando a possibilidade da utilização destes filmes como agente anti-séptico e bactericida foi estudado o comportamento de dispersões aquosas contendo 70% (v/v) de etanol. Soluções com esta composição são amplamente utilizadas para esterilização.

A figura 17 apresenta os resultados de densidade de dispersões de PEG e PVA, para concentrações de 1 a 5%, a 25°C.

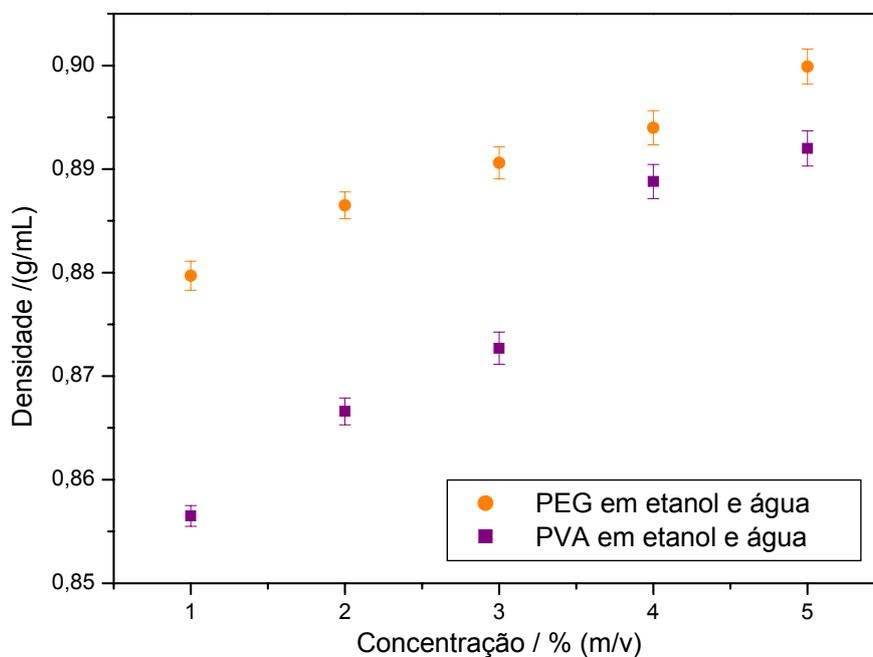


Figura 17 - Variação da densidade das dispersões de PEG e PVA em função da concentração: dispersões compostas por 70% de etanol e 30% de água (v/v).

A variação da viscosidade em função da concentração de PEG e PVA é apresentada na figura 18.

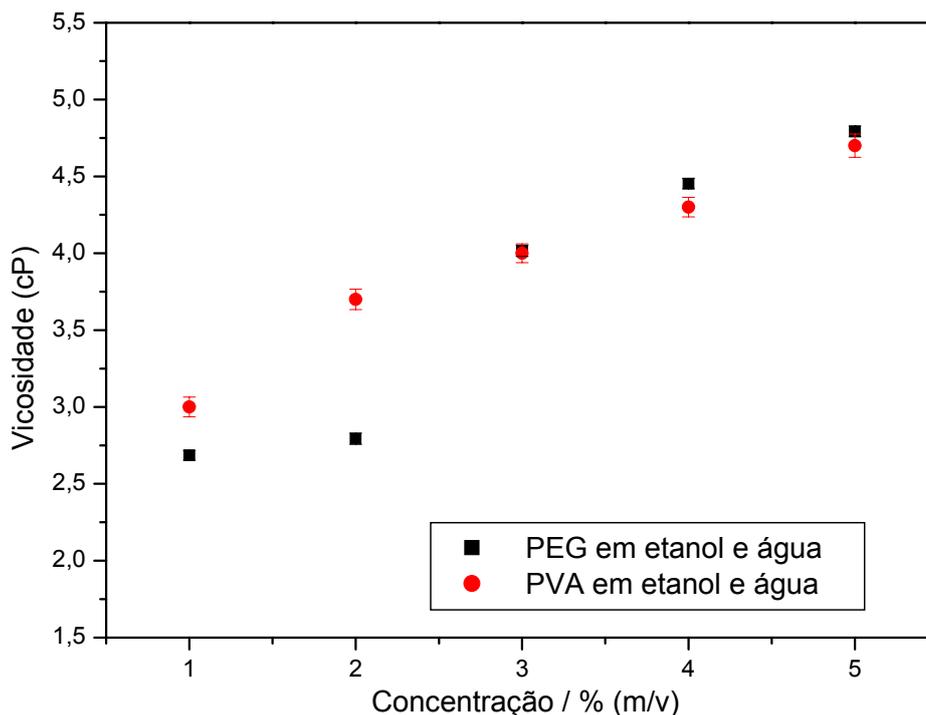


Figura 18 - Variação da viscosidade das dispersões de PEG e PVA em função da concentração: dispersões compostas por 70% de etanol e 30% de água (v/v).

De acordo com PRAPTOWIDODO,(2005, P. 207-212) por um lado, enquanto o PEG é solúvel em etanol, a solubilidade do PVA é praticamente nula neste solvente. Mesmo em soluções aquosas contendo baixa concentração de etanol, a solubilidade do PVA é muito limitada. Nestas condições ocorre apenas a hidratação parcial do polímero (inchamento ou “swelling”); desta forma, a dissolução torna-se muito difícil ou muito lenta, de acordo com as condições experimentais utilizadas. Por este motivo, a estabilidade destas dispersões representa um parâmetro fundamental para utilização destes sistemas.

Também neste caso, como esperado, o aumento da concentração do polímero causa um aumento na viscosidade das dispersões. Por outro lado, a viscosidade das dispersões contendo 70% de etanol (v/v) é superior à viscosidade para o mesmo polímero dissolvido em água. Algumas observações devem ser efetuadas.

Em primeiro lugar quando se compara as curvas de variação de viscosidade de PEG ou PVA em ambos os sistemas (água e água/etanol), observaram-se nesta faixa de concentração, um aumento quase linear. Segundo ROMOURIBE, et. al,

(1997, P. 1117-1145) este comportamento ocorre em geral, para polímeros que apresentam flexibilidade das cadeias, como é o caso de PEG e PVA. Por outro lado, o aumento considerável da viscosidade devido à presença de etanol, sugere que possa estar havendo formação de aglomerados dos polímeros, resultando em volumes hidrodinâmicos maiores.

Comportamento das Dispersões Compostas por 70% de Etanol e 30% de Água (v/v) para Mistura dos Polímeros

Em seguida foram preparadas dispersões mistas, contendo ambos os polímeros, e utilizando-se 30% de água e 70% de etanol (v/v). Em todos os casos, a quantidade somada dos polímeros foi de 1% (m/v). Desta forma, optou-se por limitar a concentração dos polímeros, de forma a trabalhar com dispersões com relativamente baixa viscosidade. Resultados preliminares mostraram que os sistemas mais promissores poderiam ser obtidos utilizando-se misturas de polímeros nas seguintes faixas: 20, 30, 50% de cada polímero. Nos resultados apresentados a seguir, foram preparadas dispersões com as seguintes concentrações (Tabela 6).

Tabela 6 - Designação das dispersões formadas por 70% etanol e 30% de água, com teores variados de polietilenoglicol e álcool polivinílico.

	% PVA	% PEG
Amostra 1	0,5	0,5
Amostra 2	0,7	0,3
Amostra 3	0,8	0,2
Amostra 4	0,2	0,8

As figuras 19 e 20 apresentam respectivamente os valores de densidade e viscosidade obtidos para misturas de PEG e PVA.

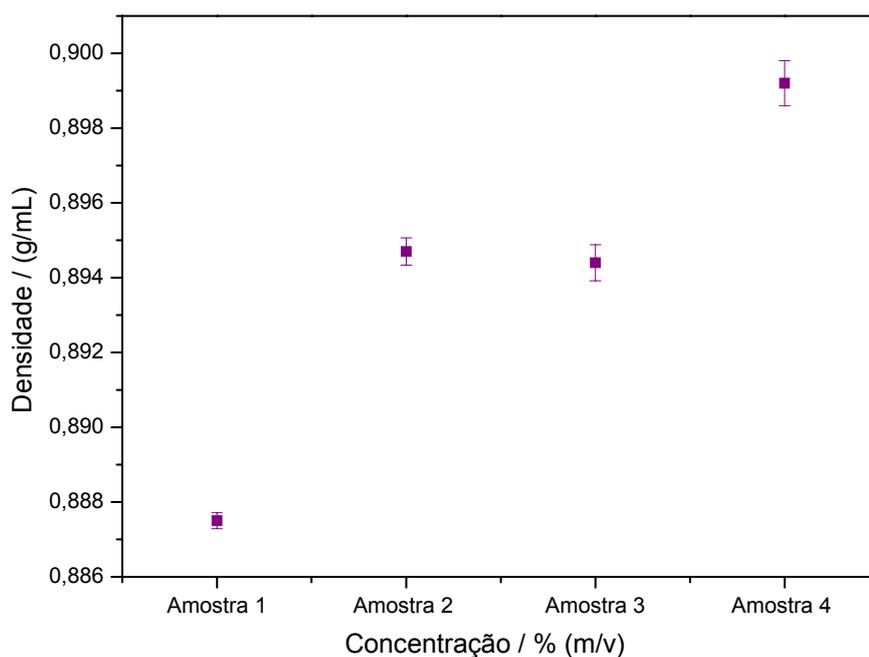


Figura 19 - Densidade das dispersões com misturas de PVA e PEG em etanol 70% e água 30%. Amostra 1: (0,5% de PVA e 0,5% de PEG); Amostra 2: (0,7% de PVA e 0,3% de PEG); Amostra 3: (0,8% de PVA e 0,2% de PEG); Amostra 4: (0,2% de PVA e 0,8% de PEG).

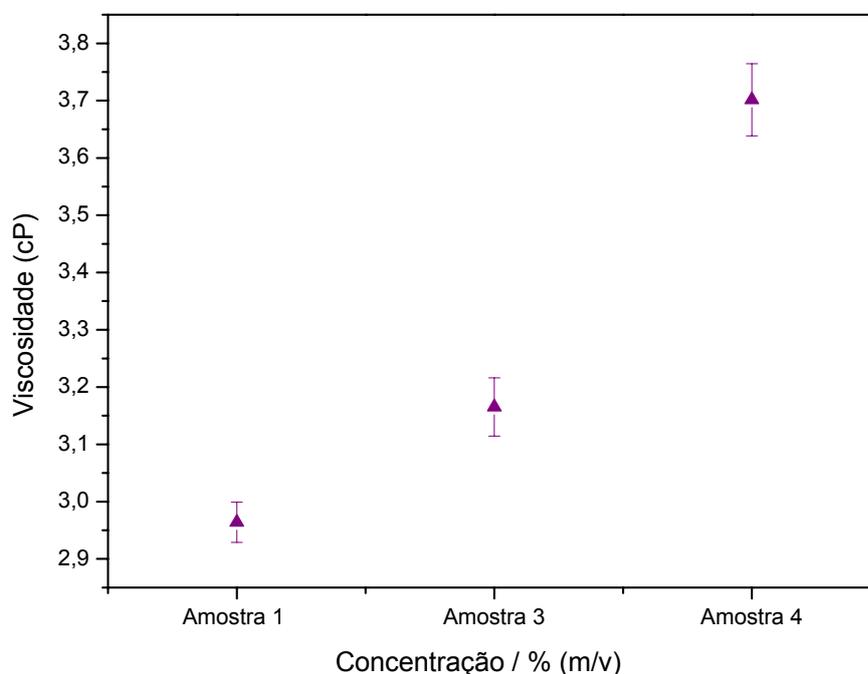


Figura 20 - Viscosidade das dispersões com misturas de PVA e PEG em etanol 70% e água 30%. Amostra 1: (0,5% de PVA e 0,5% de PEG); Amostra 3: (0,8% de PVA e 0,2% de PEG); Amostra 4: (0,2% de PVA e 0,8% de PEG).

Observou-se neste caso que a maior viscosidade foi obtida para a dispersão contendo 0,8% de PEG e 0,2% de PVA ($\eta \approx 3,7$ cP). Este comportamento pode ser atribuído à possível formação de agregados entre os polímeros.

Estabilidade das dispersões

Como apresentado anteriormente, devido à natureza das dispersões preparadas, foi necessário avaliar a estabilidade das dispersões, uma vez que se observou que ocorria, em muitos casos, a precipitação dos polímeros.

Segundo Hong, et. al., (2006, P. 1426-1434) A estabilização de dispersões poliméricas é uma questão complexa que envolve diversos aspectos, tais como a natureza das interações intermoleculares, a natureza química do polímero, massa molecular, ramificações na cadeia, entre outros. Conforme BIN, et. al., (2007, P. 1330–1339); Preparative Biochemistry and Biotechnology, (2006, P. 139-151) do ponto de vista de suas aplicações, a estabilidade de dispersões poliméricas está ligada à preparação de novos materiais, imobilização de espécies orgânicas e inorgânicas entre outras. Alguns exemplos observados serão apresentados a seguir.

Em primeiro lugar, pode-se citar que dispersões aquosas de PVA e PEG isoladamente são extremamente estáveis, para a maioria das condições. Esse comportamento é um dos responsáveis pela larga gama de aplicações destes polímeros. No entanto, com o objetivo de futuras aplicações de dispersões contendo PVA e PEG, neste trabalho foi avaliada a estabilidade destas dispersões em sistemas contendo altas concentrações de etanol (até 70%, v/v).

- **Dispersões contendo 70% de etanol**

Para dispersões formadas apenas por PEG, as dispersões são bastante estáveis. No entanto, como serão apresentados a seguir, os filmes obtidos utilizando-se apenas PEG, são frágeis e quebradiços.

Para dispersões contendo PEG e PVA, não é estável. As dispersões foram preparadas sob variadas condições, aumentando-se o tempo de solubilização e a

temperatura. Em geral para dispersões contendo 70% de etanol, observou-se precipitação dos polímeros, em tempos de aproximadamente 24 horas. A figura 21 apresenta uma dispersão contendo 30% de PEG e 70% de PVA (concentração total dos polímeros igual a 1%, m/v).

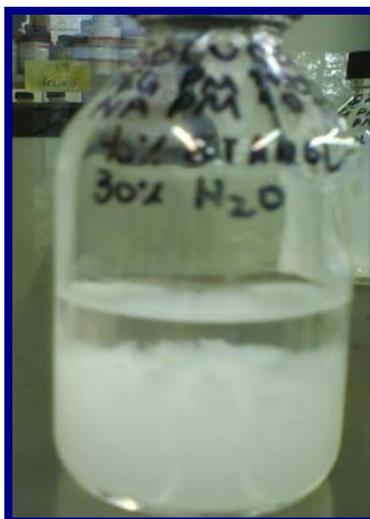


Figura 21: Dispersão com misturas de PVA com PEG para concentrações de 0,3%PEG e 0,7% (m/v) de PVA.

- **Dispersões contendo 65% de etanol**

Considerando que a utilização de 70% de etanol (v/v) foi responsável pela instabilização das dispersões, inicialmente reduziu-se a concentração do álcool para 65% (v/v) com o objetivo de avaliar a estabilidade das dispersões. Nestas condições observou-se que de fato a estabilidade foi maior. No entanto, devido à natureza do processo, a estabilização apresentou grande variabilidade. A figura 22 apresenta 3 dispersões contendo as seguintes proporções relativas de polímeros: (esquerda) 0,7% PVA/ 0,3% PEG; (centro) 0,2% PVA/ 0,8% PEG e (direita) 0,5% PVA/ 0,5% PEG. Em todos os casos, a concentração total dos polímeros foi de 1% (m/v).



Figura 22 - Dispersões contendo 65% de etanol e 35% água (v/v) e teores variados de PEG e PVA: (esquerda) 0,7% PVA/ 0,3% PEG; (centro) 0,2% PVA/ 0,8% PEG e (direita) 0,5% PVA/ 0,5% PEG. Em todos os casos, a concentração total dos polímeros foi de 1% (m/v).

- **Dispersões contendo 60% de etanol**

De modo geral, a preparação de dispersões contendo 60% de etanol e 40% de água, teve como efeito a estabilização das mesmas. Para todas as concentrações relativas de polímeros verificou-se grande aumento da estabilidade. Neste caso, mesmo após 60 dias não se observou a precipitação dos polímeros.

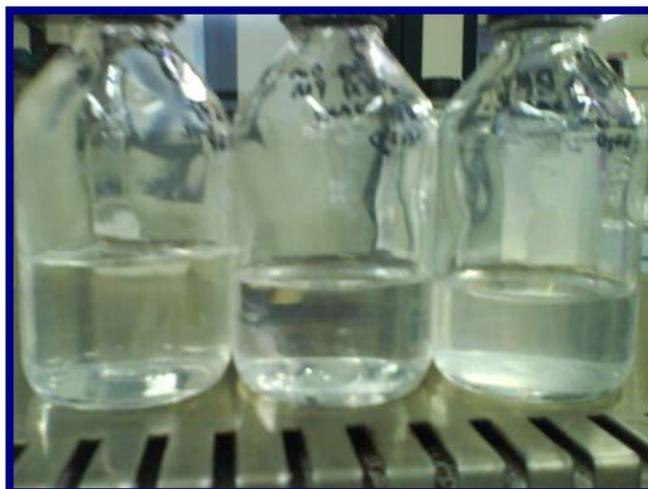


Figura 23 - Dispersões com misturas de PVA com PEG para concentrações de 0,8%PEG com 0,2% de PVA; 0,2%PEG com 0,8% de PVA; 0,5%PEG com 0,5% de PVA (m/v).

Como esperado, quanto maior a concentração de etanol, menor a estabilidade das dispersões. A concentração de 70% de etanol (v/v) seria ideal para preparo das dispersões, no que se refere à ação bactericida. No entanto, dispersões contendo 60% de etanol (v/v) mostraram-se mais estáveis.

Avaliação da qualidade dos filmes obtidos

As principais características para a formação de filmes de boa qualidade são a uniformidade e transparência. Neste sentido, foi realizada uma avaliação preliminar da capacidade de formação de filmes de PEG e PVA em diferentes concentrações.

A avaliação visual é uma forma usual de inferir a qualidade de formação do filme. Para a grande parte de aplicações, a inspeção visual do polímero é responsável pela sua aceitação. A seguir serão apresentadas algumas imagens que resumem as observações feitas durante este trabalho e que ilustram a capacidade de formação de filmes de PVA, PEG e misturas destes polímeros.

De acordo com TANG, et. al., (2008, P. 521-526); MARIA, et. al., (2008, 191-199) reconhecidamente, o PVA apresenta excelente capacidade para formação de filmes a partir de suas dispersões. A grande maioria destas aplicações, no entanto, refere-se a sistemas aquosos. Uma vantagem apresentada quando se utiliza misturas água e etanol, é a maior facilidade para evaporação parcial do solvente, o que torna sua formação mais rápida. As figuras 24 e 25 apresentam filmes de PVA obtidos para a mistura de solventes.



Figura 24 - Filme de PVA obtido a partir de dispersão formada por 70% (v/v) de etanol e 30% (v/v) de água. Concentração de PVA = 0,7% m/v.



Figura 25 - Filme de PVA obtido a partir de dispersão formada por 60% de etanol e 40% de água. Concentração de PVA = 0,8% m/v.

Pode-se observar que em ambos o caso obteve-se filmes de boa qualidade, com relação à transparência e homogeneidade. Apesar da dificuldade de solubilização do PVA na presença de etanol, os filmes apresentam as mesmas características dos filmes preparados em água. O PVA pode ser considerado um “filme modelo.” As formulações contendo PEG e PVA, tiveram por objetivo a obtenção de filmes com características similares.

Por outro lado, quando o PEG é utilizado como polímero para formação de filmes, observa-se um comportamento muito diferente. As figuras 26 e 27 apresentam os filmes de PEG obtidos utilizando-se água como solvente. Pode-se observar que ocorre a formação de domínios ao longo da estrutura. O material formado é opaco, irregular e quebradiço. Esse comportamento foi observado para diversas concentrações de PEG. Em muitas situações, quando concentrações mais altas são usadas (acima de 5%) pode ocorrer a formação de filmes, devido à sobreposição das cadeias poliméricas. Nestas condições os filmes tendem a ser opacos, embora mais homogêneos.



Figura 26 - Material obtido a partir de dispersões aquosas de polietilenoglicol (PEG) de concentração igual a 2% (m/v).

Comportamento similar foi observado para os filmes de PEG preparados em dispersões aquosas com teores variados de etanol. Os filmes se apresentaram opacos e quebradiços. De forma geral, filmes de PEG, independentemente de sua concentração e do teor água/ etanol, apresentam baixa qualidade e homogeneidade. Como apresentado anteriormente, foram preparados filmes contendo PVA e PEG, com o objetivo de se obter materiais com propriedades intermediárias, aliando-se a facilidade de dissolução do PEG à qualidade dos filmes de PVA.



Figura 27 - Filmes obtidos a partir de dispersões aquosas de polietilenoglicol (PEG) de concentração igual a 5% (m/v).

Inicialmente foram estudados alguns filmes cuja concentração de polímeros foi de 2% (m/v). A figura 28 apresenta um filme formado por PEG 1,5 % e PVA 0,5%, obtido a partir de uma dispersão aquosa.

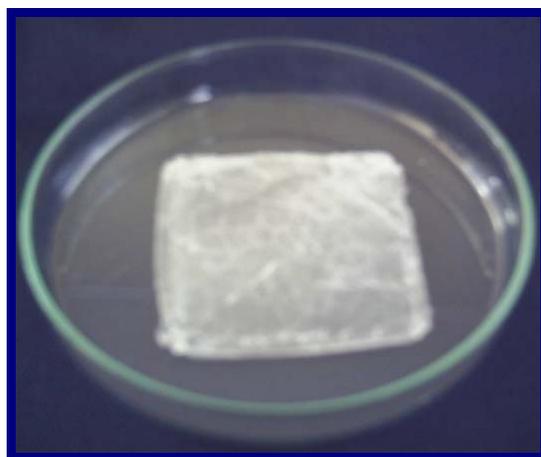


Figura 28 - Filme obtido a partir da dispersão aquosa de PEG (1,5%, m/v) e PVA (0,5%, m/v), após secagem em estufa a 50°C.

A figura 29 apresenta um filme com a mesma proporção de polímeros, obtido a partir da dispersão formada por 30% água e 70 % de etanol (v/v).



Figura 29 - Filme obtido a partir da dispersão formada por etanol 70% (v/v) e água 30%, (v/v), contendo PEG (1,5%, m/v) e PVA (0,5%, m/v), após secagem em estufa a 50°C.

A inspeção visual dos filmes não mostra uma diferença significativa em ambos os casos. Ademais, observa-se um resultado que é válido para a maioria dos sistemas estudados. A qualidade do filme em termos de transparência e uniformidade não é influenciada pela composição dos solventes utilizados (água ou água/ etanol). Por um lado, quando apenas água é utilizada como solvente, a dissolução dos polímeros é mais simples e rápida. Por outro lado, quando se utiliza soluções formadas por 70% de etanol, a secagem dos filmes é mais rápida. Levando-se em consideração os resultados de viscosidade, e com o objetivo de minimizar a dificuldade de solubilização dos polímeros, estudou-se dispersões cuja concentração total de polímeros foi igual a 1% (m/v). Desta forma, foi possível facilitar o processo de obtenção dos filmes.

A figura 30 apresenta um filme de PEG 0,3 % e PVA 0,7 % obtido a partir da dispersão contendo 70% de etanol e 30% de água, seco em estufa a 50°C.



Figura 30 - Filme obtido a partir da dispersão formada por etanol 70% (v/v) e água 30%, (v/v), contendo PEG (0,3%, m/v) e PVA (0,7%, m/v), após secagem em estufa a 50°C.

Como esperado, quanto maior a concentração de PVA no filme, visualmente, observa-se melhor qualidade do material.

Microscopia de Força Atômica

A qualidade e homogeneidade dos filmes obtidos através das dispersões de PVA e PEG foram examinadas também microscopia de força atômica. Foram obtidas aproximadamente 40 a 50 imagens de cada filme. Alguns exemplos das imagens obtidas para filmes de PEG / PVA são apresentados nas figuras a seguir.

Filmes de PEG obtidos a partir das dispersões aquosas

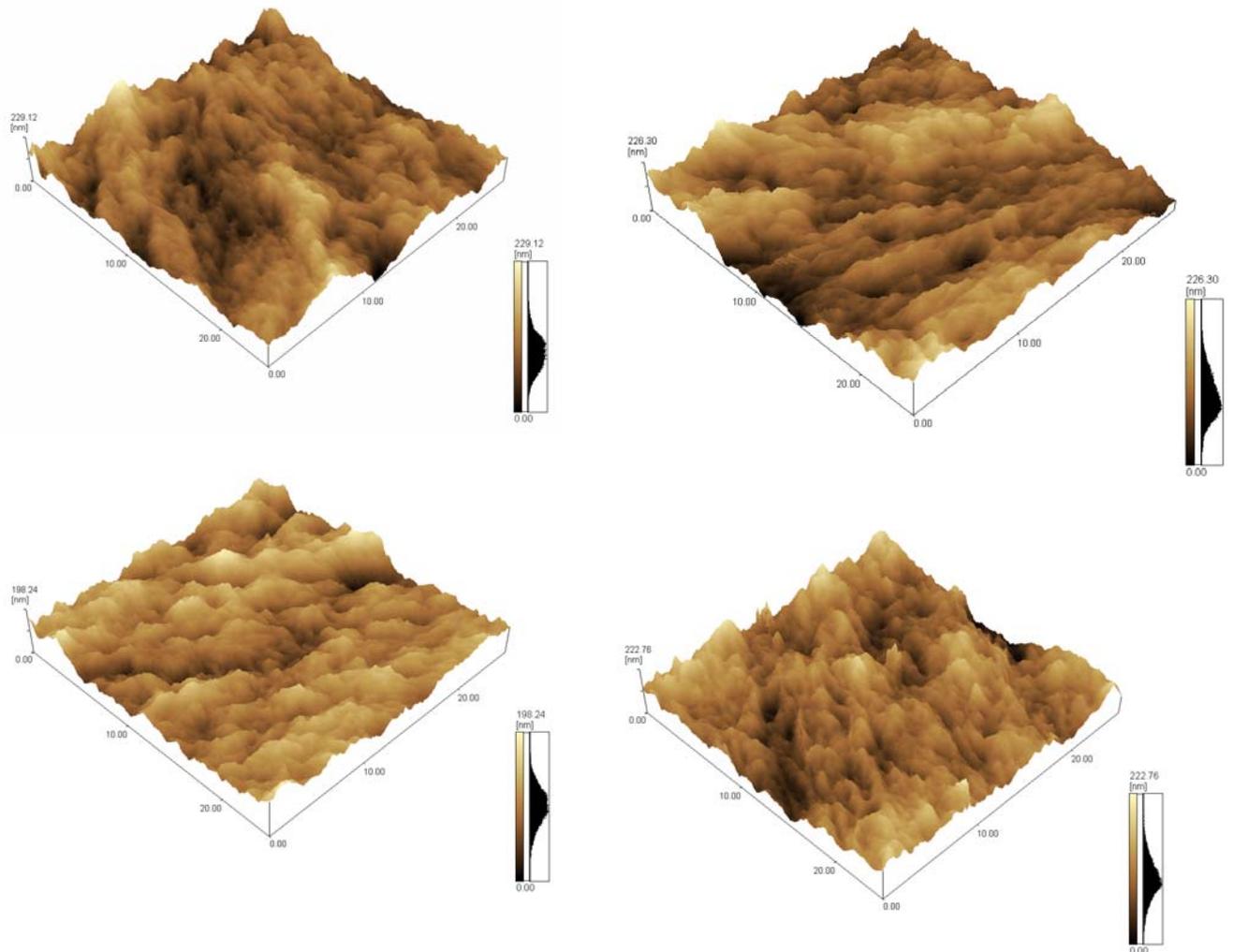


Figura 31 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica para filmes obtidos a partir das dispersões aquosas, contendo 1 % de PEG, secas a 50°C.

Filmes de PVA obtidos a partir das dispersões aquosas

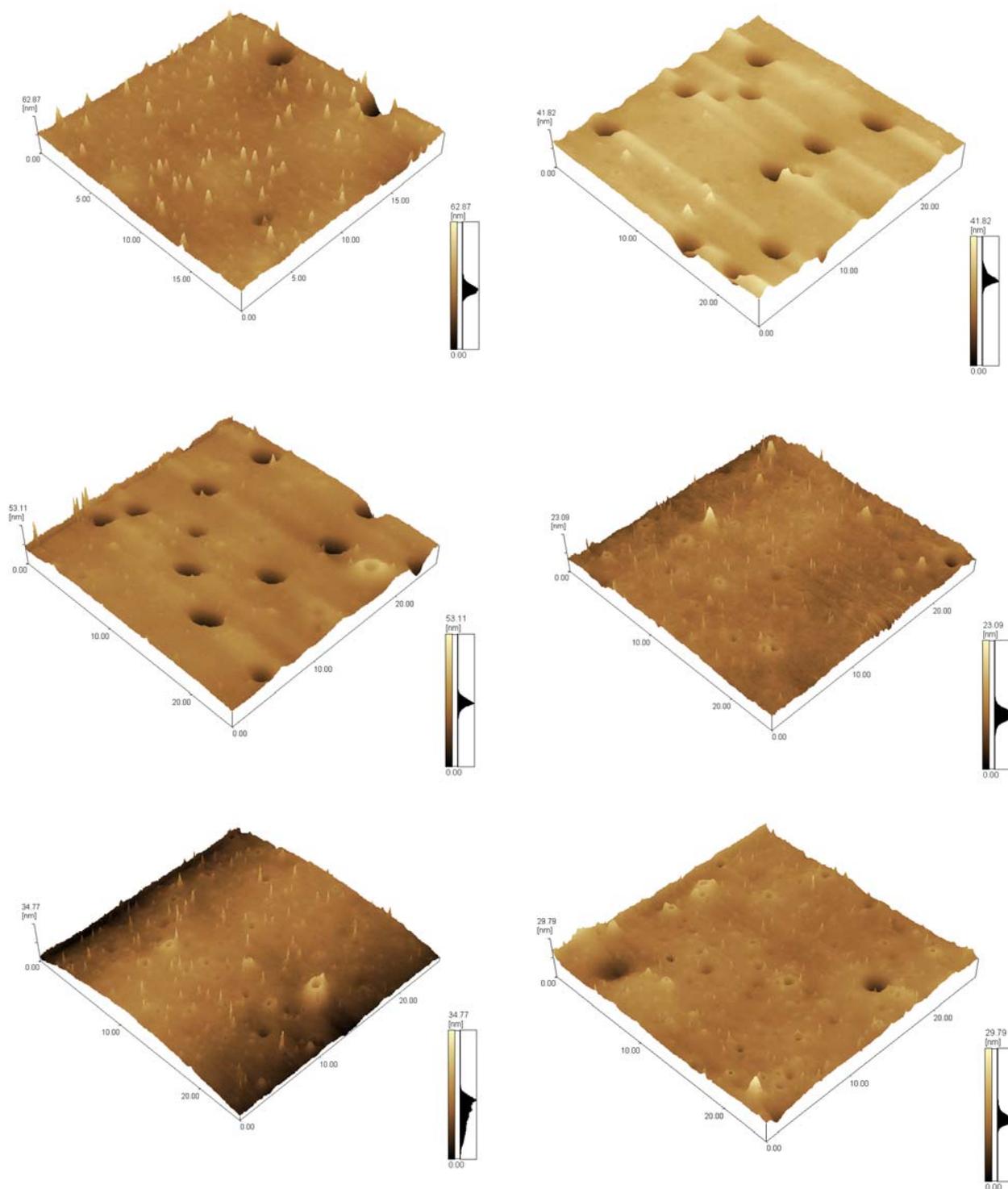


Figura 32 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica para filmes obtidos a partir das dispersões aquosas, contendo 1 % de PVA, secas a 50°C.

Filmes de PVA/ PEG obtidos a partir das dispersões formadas por 60% de etanol e 40% de água. Teor de polímeros: 0,8% de PVA e 0,2% de PEG.

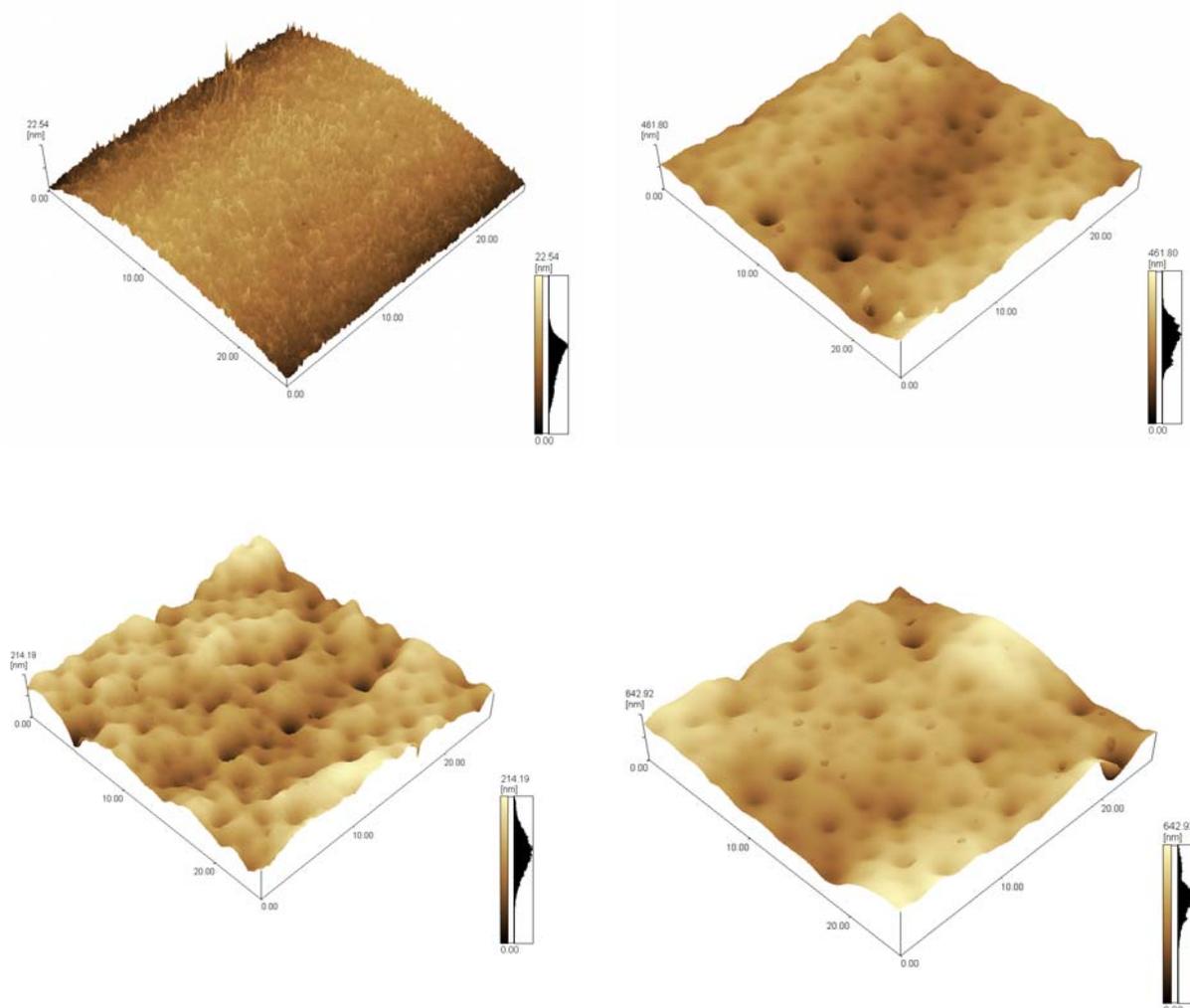
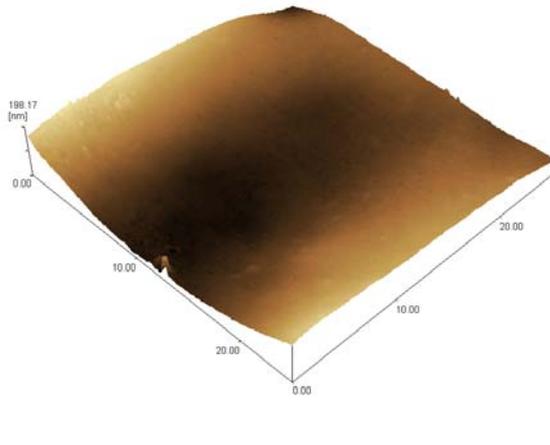
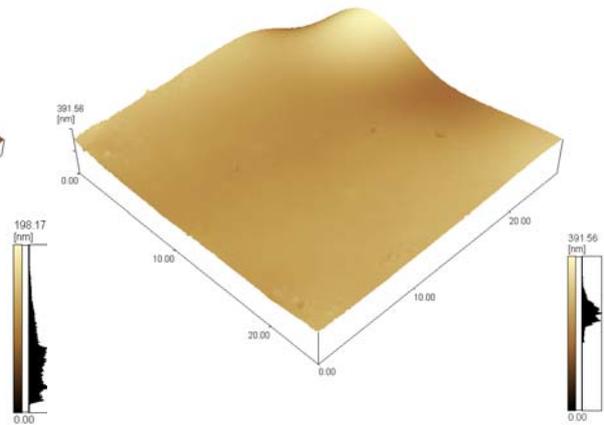


Figura 33 - Filmes de PVA/ PEG obtidos a partir das dispersões formadas por 60% de etanol e 40% de água. Teor de polímeros: 0,8% de PVA e 0,2% de PEG.

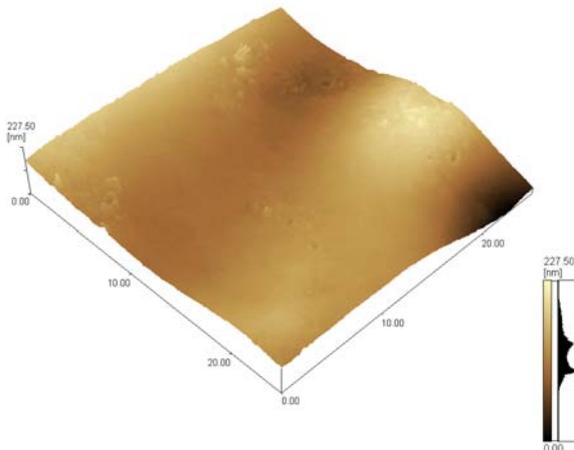
A seguir são apresentadas algumas imagens para filmes formados por 0,5% PVA e 0,5% PEG, obtidas a partir de dispersões contendo 65% etanol e 35% água. Os valores de rugosidade obtidos para todas as amostras foram realizados utilizando-se o mesmo procedimento e número de imagens.



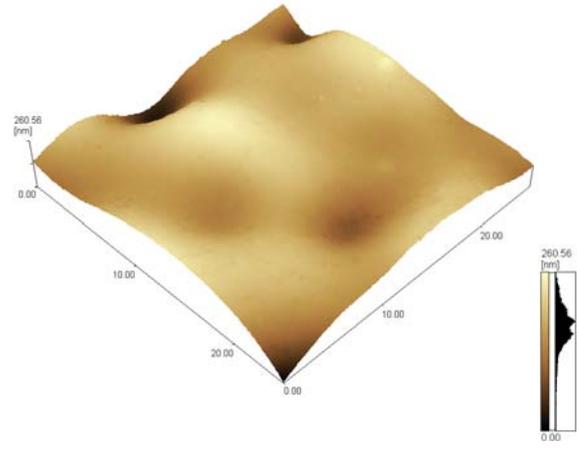
Rugosidade média: 93 nm.



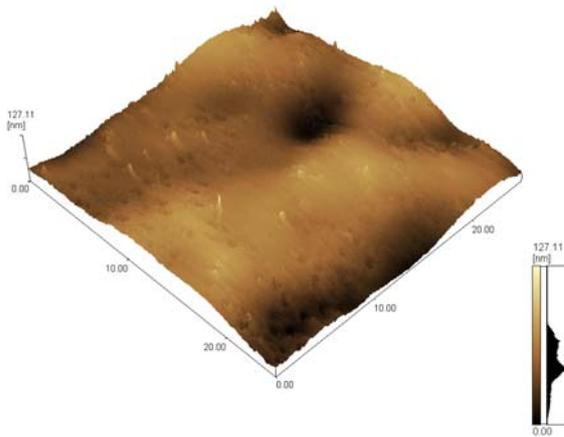
Rugosidade média: 193 nm.



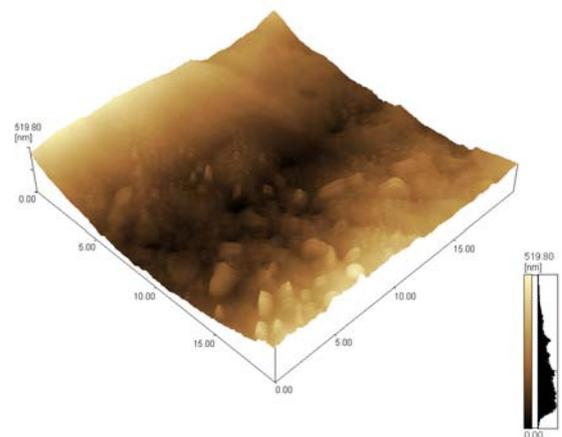
Rugosidade média: 110 nm.



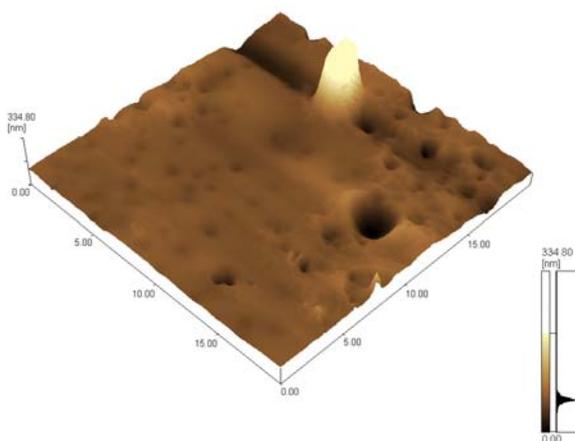
Rugosidade média: 125 nm.



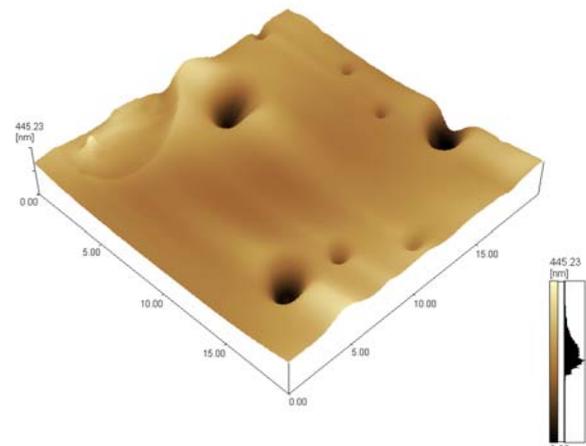
Rugosidade média: 53 nm.



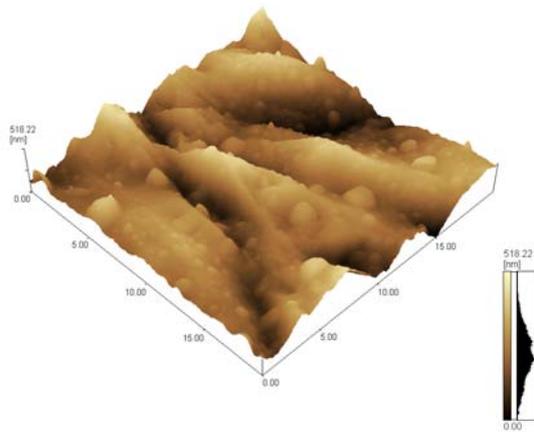
Rugosidade média: 254 nm.



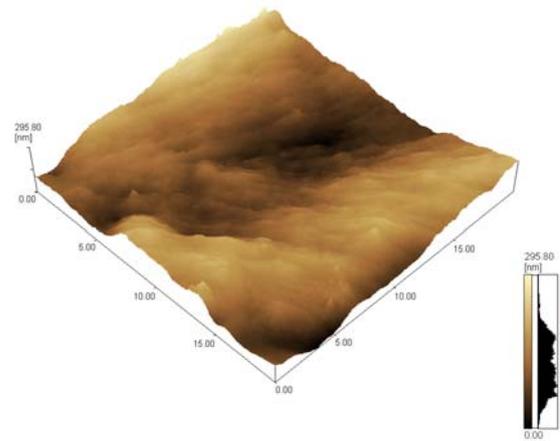
Rugosidade média: 267 nm.



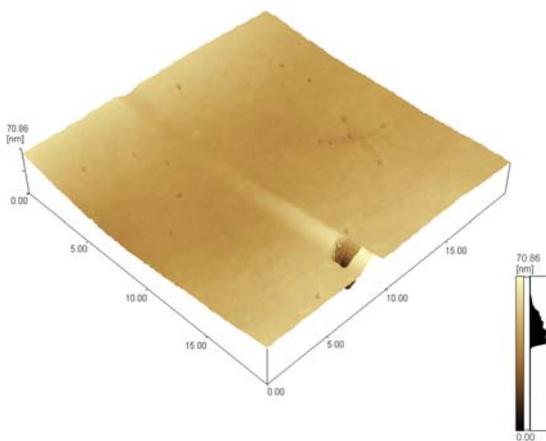
Rugosidade média: 215 nm.



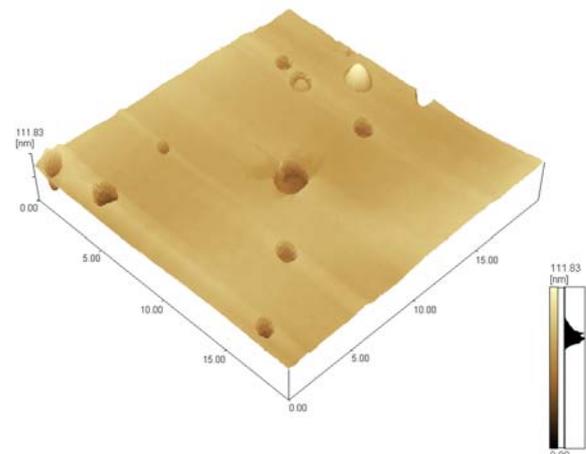
Rugosidade média: 248 nm.



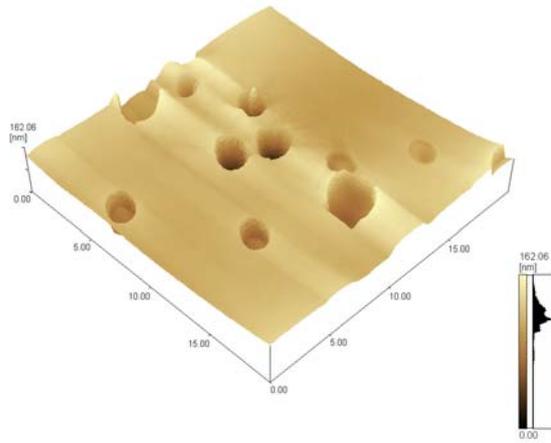
Rugosidade média: 146 nm.



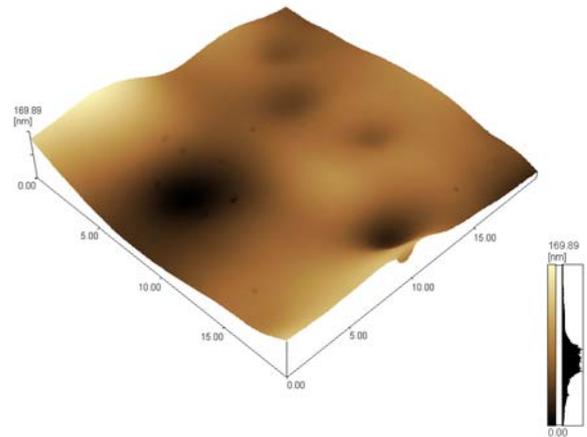
Rugosidade média: 35 nm.



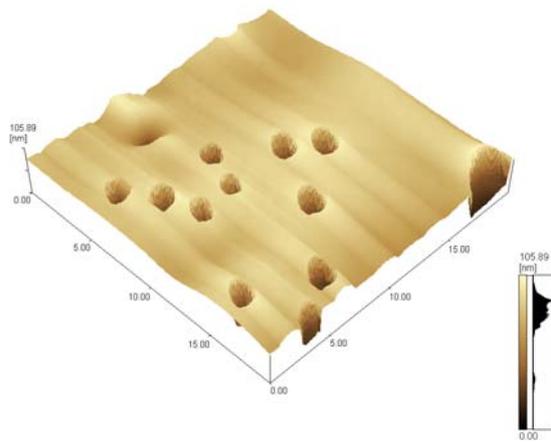
Rugosidade média: 53 nm.



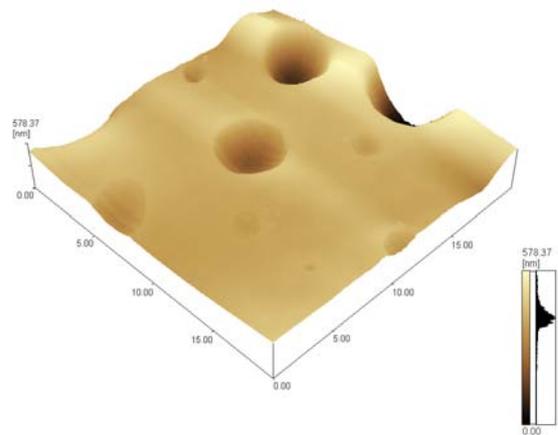
Rugosidade média: 79 nm.



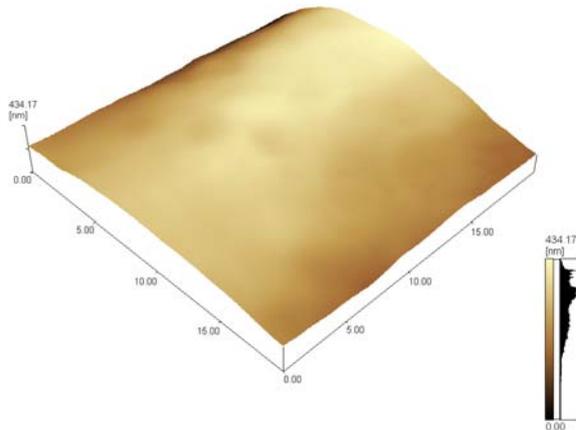
Rugosidade média: 85 nm.



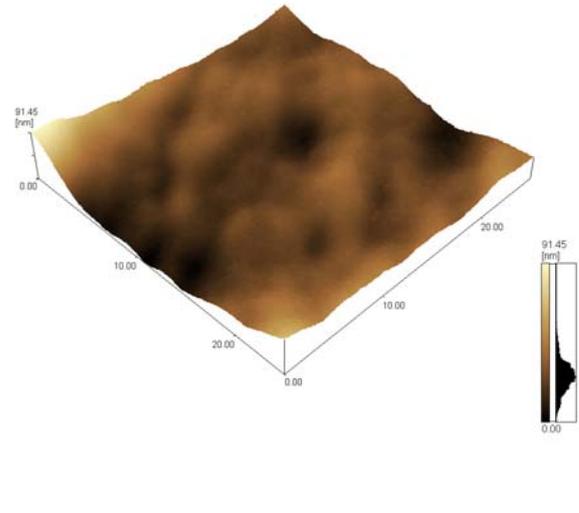
Rugosidade média: 51 nm.



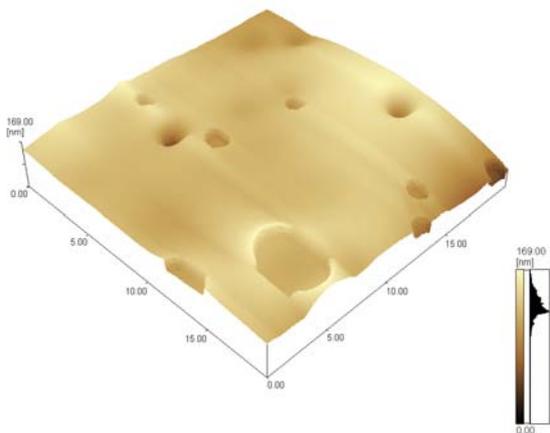
Rugosidade média: 285 nm.



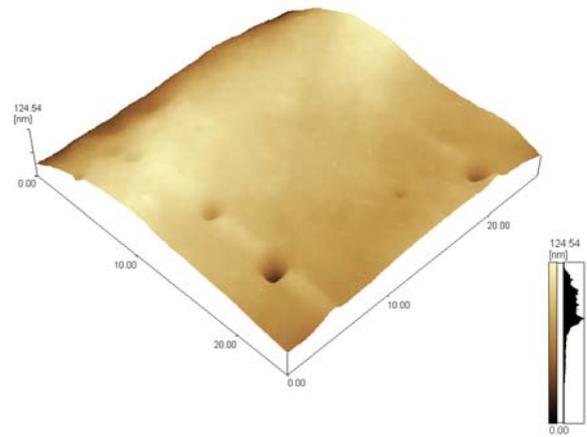
Rugosidade média: 215 nm.



Rugosidade média: 46 nm.



Rugosidade média: 79 nm.



Rugosidade média: 61 nm.

Figura 34 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica: cálculo da rugosidade média para filmes formados por 0,5% de PEG e 0,5% de PVA, obtidos a partir de dispersões contendo 65% de etanol e 35% de água (v/v).

Os valores de rugosidade média são apresentados na tabela 7.

Tabela 7 - Rugosidade média obtida para filmes de composição variada, obtidos a partir das dispersões contendo 65% etanol e 35% água (v/v).

Formulação dos filmes	Rugosidade Média
0,8% PVA / 0,2% PEG	686 ± 125
0,5% PVA / 0,5% PEG	134 ± 83
0,5% PVA / 0,2% PEG	515 ± 140

Observa-se que a menor rugosidade foi obtida para filmes contendo 0,5% de PVA e PEG. A rugosidade de filmes está associada à presença de aglomerados na superfície. Provavelmente a melhor capacidade de entrelaçamento entre as cadeias dos polímeros ocorre na faixa de 1:1 (0,5% de PVA/ 0,5% de PEG). É comum utilizar o termo “miscibilidade” entre 2 ou mais polímeros. Nas condições estudadas, filmes com esta condição apresentam melhores condições para uso externo como veículo para a indústria farmacêutica.

Ensaio de Resistência Mecânica

A maior dificuldade encontrada para a realização dos ensaios mecânicos foi a necessidade da obtenção de filmes com as dimensões necessárias. Foram realizadas diversas tentativas para obter filmes com alto teor de PEG. No entanto, na maioria dos casos, os filmes não apresentaram as características necessárias para o ensaio. Os filmes com altos teores de PEG apresentaram-se heterogêneos, com falhas ao longo do corpo de prova e muitas apresentaram falhas estruturais. Desta forma, além dos corpos de prova preparados com PVA, foi possível ensaiar mecanicamente, apenas amostras contendo 0,01% de PEG.

A figura 35 apresenta a curva de tensão *versus* deformação, de corpos de prova formados por PVA (0,8% m/v) e corpos de prova formados por (0,99% PVA e

0,01% PEG). Os corpos de prova foram preparados a partir de dispersões contendo 60% etanol e 40% água (v/v).

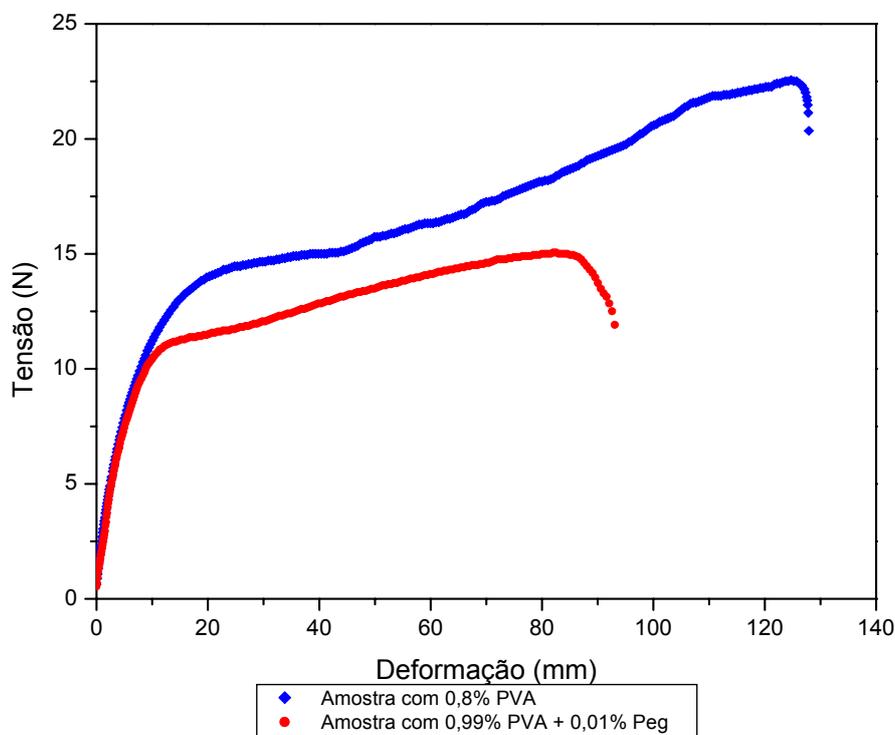


Figura 35 - Tensão vs. Deformação das amostras formadas por: (0,8% de PVA) e (0,99% de PVA e 0,01% PEG).

A amostra (0,8% de PVA) apresentou uma tensão máxima de 20,3 N com uma deformação de 127,91 mm de espessura média de 0,109 mm.

A amostra (0,99% de PVA /0,01% PEG) apresenta uma tensão máxima de 11,91 N com uma deformação de 94,97 mm de espessura média de 0,134 mm.

Os resultados mostram que a adição de PEG causa uma grande redução na capacidade de alongação do PVA.

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As principais observações podem ser resumidas nos seguintes aspectos:

Filmes obtidos a partir de dispersões aquosas de PVA apresentam grande qualidade com relação à facilidade de formação, transparência e reprodutibilidade.

Filmes obtidos a partir de dispersões aquosas de PEG, por sua vez, são quebradiços, translúcidos e tendem a formarem aglomerados.

Foi possível a obtenção de filmes mistos, compostos por PVA e PEG, utilizando-se misturas água: etanol, nas proporções de 30:70, 60:40 e 65:35%. Nestes casos, o processo de dissolução precisa ser bem controlado para a obtenção de filmes de boa qualidade.

A microscopia de força atômica é uma ferramenta útil para controlar as características microestruturais dos filmes. É necessária a utilização de softwares para o estudo estatístico dos filmes como o controle de porosidade.

Considerando a possível utilização destes filmes como veículo para a inserção de drogas, por exemplo, a melhor composição em termos de estabilidade e qualidade dos filmes formados foi a dispersão formada por 1% de polímeros (0,5% de PVA e 0,5% de PEG), e 65% de etanol e 35% de água (v/v). Outras composições podem ser utilizadas de acordo com o material a ser carregado.

REFERÊNCIAS

ALEXY, P., BAKOS, D., CRKONOVÁ, G., KRAMAROVA, Z., HOFFMANN, J., JULINOVÁ, M., CHIELLINI, E., CINELLI, P. Poly(vinyl alcohol) – collagen hydrolysate thermoplastic blends: II. Water penetration and biodegradability of melt extruded films, **Polymer Testing** 22, 811-818 (2003).

ALEXY, P., BAKOS, D., HANZELOVÁ, S., KUKOLIKOVÁ, L., KUPEC, J., CHARVÁTOVÁ, K., CHIELLINI, E., CINELLI, P. “Poly(vinyl alcohol) – collagen hydrolysate thermoplastic blends: I. Experimental design optimization and biodegradation behaviour”, **Polymer Testing** 22, 801-809 (2003).

ALLINGER, Norman L. **Química Orgânica**. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1976.

ANTONIETTI, M. and GOLTNER, C., “Superstructures of Functional Colloids: Chemistry on the Nanometer Scale”, **Angew. Chem. Int.**, 36, 910-928 (1997).

BILLMEYER, Fred W. Jr. – **Textbook of Polymer Science**. 2.ed. London: John Wiley & Sons, 1971.

BIN, Y., CHEN, Q., NAKAMURA, Y., TSUDA, K., MATSUO, M., “Preparation and characterization of carbon films prepared from poly(vinyl alcohol) containing metal oxide and nano fibers with iodine pretreatment”, **Carbon** 45, 1330–1339 (2007)

BROWN, D. G., DRAGO, R. S. and BOLLES, T. F., “The Linear $\Delta H - \Delta \bar{v}_{C=O}$ Relation for Ethyl Acetate Adducts and Its Significance for Donor-Acceptor Interactions”, **J. Am. Chem. Soc.**, 90, 5706-5712 (1968).

CANEVAROLO, Sebastião V. Jr., **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber , 2004.

CHEN, T., SMALL, D. A., WU, L. Q., RUBLOFF, G. W., GHODSSI, R., DUHALT, R. V., BENTLEY, W. E. and PAYNE, G. F., “Nature-Inspired Creation of Protein-Polysaccharide Conjugate and Its Subsequent Assembly onto a Patterned Surface”, **Langmuir**, 19, 382-9386 (2003).

CHIELLINI, E; CINELLI, P; ILIEVA, V. I and MARTERA, M., "Biodegradable thermoplastic composites based on polyvinyl alcohol and algae" **Biomacromolecules**, 9, 3, 1007-1013 (2008).

DATTA, A., CHENG, X., MILLER, M. A. and LI, X., "High temperature annealing effects on chromel (Ni90Cr10) thin films and interdiffusion study for sensing applications" **Thin Solid Films** 516 4307–4311 (2008).

DIMITROV, A. S. and NAGAYAMA, K., "Steady-state unidirectional convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays", **Chemical Physics Letters** 243 462-468 (1995).

GOTSCHKE, M., KOLTER, K., SANNER, A., ANGEL, M. and LEINENBACH, A. "Use of water-soluble and water-dispersible polyalkylene oxide and polyglycerol containing polymerizates as pharmaceutical coating agents, binders and film-formers", **Patent DE19844903-A1**.

GUOHUA, Z., YA, L., CUILAN, F., MIN, Z. CAIQIONG, Z., ZONGDAO, C., "Water resistance, mechanical properties and biodegradability of methylated –cornstarch / poly(vinyl alcohol) blend film" **Polymer Degradation and Stability** 91, 703 – 711 (2006).

HAM, H. C., MAGANYUK, A. P., HAN, J., YOON, J. P., NAM, S. W., LIM, T. H. and Hong, S. A., Preparation of Ni–Al alloys at reduced temperature for fuel cell applications **J. Alloys and Compounds**, 446–447, 733–737 (2007).

HONG,S., ALBU, R., LABBE, C., LASUYE, T., STASIK, B. and RIESS, G., "Preparation and characterization of colloidal dispersions of vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers: application as stabilizers for vinyl chloride suspension polymerization", **Polymer International**, 55, 12, 1426-1434 (2006).

Immobilization of pancreatic lipase on polyvinyl alcohol by cyanuric chloride Kartal, F; Kilinc, A., **Preparative Biochemistry and Biotechnology**, 36, 2, 139-151 (2006).

ISRAELACHVILI, J., **Intermolecular and Surface Forces**. 2.ed. London: Academic Press,1995.

KIM, Y., KIM, M. G., YOON, C. S., LEE, Y., CHO, J., "Surface and bulk structure investigation of fully delithiated bare and AlPO_4 -coated Li_xCoO_2 ($x = 0$) cathode materials annealed between 200 and 400 °C" **Journal of Power Sources**, 174 895–899 (2007).

KLEIJN, C. R., DORSMAN, R., KUIJLAARS, K. J., OKKERSE, M. and VAN SANTEN, H., "Multi-scale modeling of chemical vapor deposition processes for thin film technology", **Journal of Crystal Growth**, 303 362–380(2007).

KONO, K., KOJIMA, C., HAYASHI, N., NISHISAKA, E. KIURA, K., WATARAI, S. and HARADA, A., "Preparation and cytotoxic activity of poly(ethylene glycol)-modified poly(amidoamine) dendrimers bearing adriamycin", **Biomaterials**, 29, 11, 1664-1675 (2008).

KRALCHEVSKY, P. A. and DENKOV, N. D., "Capillary forces and structuring in layers of colloid particles", **Current Opinion in colloid and interface Science**, 6, 383-401 (2001).

KUMAR, A., STEPHENSON, L. D. and MURRAY, J. N. " Self-healing coatings for steel, **Progress in Organic Coatings** 55 244–253 (2006).

KUMAR, G.N.H., RAO, L., GOPAL, O.N., Narasimhulu,V.K., Chakradhar, R.P.S., Rajulu, A.V., "Spectroscopic investigations of Mn^{2+} ions doped polyvinylalcohol films", **Polymer** 45, 5407-5415 (2004).

LI, Y., NEOH, G. K., K.E.T., "Poly(vinyl alcohol) hydrogel fixation on poly (ethylene terephthalate) surface for biomedical application" **Polymer** 45, 8779-8789 (2004).

LUO, H., CARDINAL, C. M., SCRIVEN, L. E. and FRANCIS, L. F., "Ceramic Nanoparticle/Monodisperse Latex Coatings", **Langmuir**, 24, 5552-5561 (2008).

MANO, Eloísa Biasotto, **Introdução a Polímeros**. Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 1985.

MARIA, T. M. C., CARVALHO, R. A., SOBRAL, P. J. A., HABITANTE, A. M. B. Q., and SOLORZA-FERIA, J., "The effect of the degree of hydrolysis of the PVA and the plasticizer concentration on the color, opacity, and thermal and mechanical properties of films based on PVA and gelatin blends" **Journal of Food Engineering**, 87, 2, 191-199 (2008).

MAYRHOFER, P. H., MITTERER, C., HULTMAN, L. and CLEMENS, H., "Microstructural design of hard coatings", **Journal of Crystal Growth**, 303 362–380(2007).

MICHEL, R., PASCHE, S., TEXTOR, M and CASTNER, D. G., "Influence of PEG Architecture on Protein Adsorption and Conformation", **Langmuir**, 21, 12327-12332 (2005).

PANG, X., GAO, K., LUO, F., YANG, H and QIAO, L., WANG, Y. and VOLINSKY, A. A., "Annealing effects on microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings", **Thin Solid Films**, 516 4685–4689 (2008).

PASCHE, S., TEXTOR, M., MEAGHER L., SPENCER, N.D. and GRIESSER, H.J., "Relationship between Interfacial Forces Measured by Colloid-Probe Atomic Force Microscopy and Protein Resistance of Poly (ethylene glycol) – Grafted Poly(L-lysine) Adlayers on Niobia Surfaces", **Langmuir** 21, 6508-6520 (2005).

Praptowidodo, V. S. " Influence of swelling on water transport through PVA-based membrane", **Journal of Molecular Structure**, 739, 1-3, 207-212, (2005).

PREVO, B. G. and VELEV, O. D., "Controlled, Rapid Deposition of Structured Coatings from Micro- and Nanoparticle Suspensions" **Langmuir**, 2004, 20, 2099-2107.

PREVO, B. G., KUNCICKY, D. M. and VELEV, O. D., "Engineered deposition of coatings from nano- and micro-particles: A brief review of convective assembly at high volume fraction", **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 311 (2007) 2–10.

REISFELD, R. and SARAIDAROV, T., "Innovative materials based on sol–gel technology" **Optical Materials** 28 64–70 (2006).

Relation for Ethyl Acetate Adducts and Its Significance for Donor-Acceptor Interactions", **J. Am. Chem. Soc.**, 90, 5706-5712 (1968).

RISSE, G., MATYS, S. and BOTTCHER, H. B., "Investigation into the photo-induced change in wettability of hydrophobized TiO₂ films" **Applied Surface Science**, 254, 18 5994–6001 (2008).

ROMERO C L, ROMERO C, Low viscosity, unstable water-in-silicone emulsion cosmetic composition for reducing appearance of lines and wrinkles, has volatile solvent, water phase dispersed within the composition, silicone film-forming polymer(s), and emulsifier(s), **Patent US2007009446-A1**.

RomoUribe A, Lemmon TJ, Windle AH, "Structure and linear viscoelastic behavior of main-chain thermotropic liquid crystalline polymers" **Journal of Rheology**, 41, 5, 1117-1145 (1997).

SHAH, Md. S. A. S., NAG, M., KALAGARA, T., SINGH, S. and MANORAMA, S. V. Silver on PEG-PU-TiO₂ polymer nanocomposite films: An excellent system for antibacterial applications", **Chem. Mater.**, 20, 2455–2460 (2008).

SHAW, Ducan J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfície**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975.

STEFANIUK, T., WROBEL, P., DOMINIAK, R., GAWLIK, G., BAJDOR, K., ZIELECKA, M. and SZOPLIK, T., "Self-assembly of arrays of micro-rings by colloidal evaporative deposition Surface" **Science** 601 4922–4924 (2007).

SUH,K.Y., SEONG, J., KHADEMHOSEINI, A., LAIBINIS, P.E., LANGER, R., "A simple soft lithographic route to fabrication of poly(ethylene glycol) microstructures for protein and cell patterning", **Biomaterials** 25, 557-563 (2004).

TANG, S., ZOU, P., XIONG, H. and TANG, H., "Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films", **Carbohydrate Polymers**, 72, 3, 521-526 (2008).

TOPOGLIDS, E., CAMPBELL, C. J., CASS, A. E. G. and DURRANT, J. R., "Factors that Affect Protein Adsorption on Nanostructured Titania Films. A Novel Spectroelectrochemical Application to Sensing", **Langmuir**, 17, 7899-7906 (2001).

UEDA, M., MELLO, C. B., BELOTO, A. F., ROSSI, J. O. and REUTHER, H., "Enhancement of surface properties of SAE 1020 by chromium plasma immersion recoil implantation", **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 257 710–713 (2007).

WANG, S., SUE, H-J. and JANE, J. "Effects of Polyhydric Alcohols on the Mechanical Properties of Soy Protein Plastics", **J. Pure and Appl. Chem.**, A33 (5)

557-569 (1996).

WANG, X. D., ZHOU, T. Y., CHEN, X., WONG, K. Y., and WANG, X. R., An optical biosensor for the rapid determination of glucose in human serum, **Sensors and Actuators B**, 129, 2, 866-873 (2008)

WEST, G. T. and KELLY, P. J. "Substrate pretreatment for improvements in structural and mechanical properties of zinc oxide coatings on glass", **Thin Solid Films** 469–470 70–74 (2004).

YANG, Y., JIANG, Y., XU, J. and YU, J., "PEDOT multilayer LB films and their gas sensitivity based on quartz crystal microbalance", **Materials Science and Engineering B** 139 251–255 (2007).

YIMIT, A., ROSSBERG, A. G., AMEMIYA, T. and ITOH, K., "Thin film composite optical waveguides for sensor applications: a review", **Talanta** 65 1102–1109 (2005).

ZHANG, Y., PENG, H., HUANG, W. ZHOU, Y. and YAN, D. "Facile preparation and characterization of highly antimicrobial colloid Ag or Au nanoparticles" **J. Colloid Interface Sci.**, 325, 371-376 (2008).

ZHOU, C., KHLESTKIN, V.K., BRAEKEN, D., KEERSMAECKER, K.D., LAUREYN, W., ENGELBORGH, Y. and BORGHS, C., " Solvent-Controlled Organization of Self-Assembled Polymeric Monolayers on Gold: An Easy Approach for the Construction of Protein Resistant Surfaces", **Langmuir** , 21, 5988-5996 (2005).

ZOTOV, N and LUDWIG, A, "Atomic mechanisms of interdiffusion in metallic multilayers", **Materials Science and Engineering C** 27 1470–1474 (2007).

ZUO, K. H., ZENG, Y-P, and JIANG, D., "Properties of Microstructure-Controllable Porous Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics Fabricated by Freeze Casting, **Int. J. Appl. Ceram. Technol.**, 5, 2, 198–203 (2008).

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](#)