



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

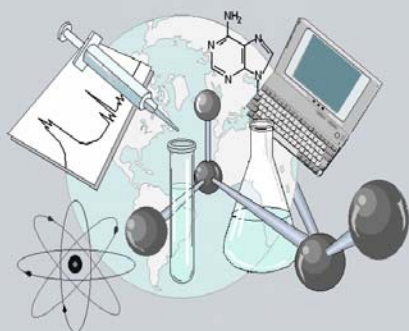
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

*“Desenvolvimento de Substratos de Polipropileno
Isotático com Superfície Quimicamente Modificada
para Aplicações Biotecnológicas”*

Dissertação apresentada por
THELMA SLEY PACHECO CELLET
ao Programa de Pós-Graduação em
Química do Departamento de
Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Estadual de
Maringá como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre
em Química

CE



Centro de
Ciências Exatas

MARINGÁ, ABRIL/2011



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

*Desenvolvimento de Substratos de
Polipropileno Isotático com Superfície
Quimicamente Modificada para Aplicações
Biotecnológicas*

Mestranda: Thelma Sley Pacheco Cellet
Orientador: Prof. Dr. Adley Forti Rubira

Maringá, Abril de 2011

Dedico este trabalho especialmente a minha mãe Eliana, à minha irmã Tânia, ao meu irmão Thiago, a minha avó Isabel e ao meu namorado Guilherme, pelo apoio e amor incondicional a mim ofertado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida que me concedeu e por ter iluminado meu caminho e me dado força durante esses anos.

Ao Prof. Dr. Adley Forti Rubira pela orientação, ensinamentos, confiança, paciência, e liberdade.

Ao Prof. Dr. Gentil José Vidotti (in memoriam), pela oportunidade e por todo apoio, amizade e ensinamentos durante os anos que me orientou.

A Prof.^a Dr.^a. Gizilene M. de Carvalho pelo incentivo, discussões, ensinamentos, amizade e pelos longos e apertados abraços.

Aos demais professores do GMPC pelas contribuições diretas ao trabalho.

Aos Professores do Departamento de Química pelas contribuições a minha formação acadêmica.

A minha mãe, Eliana, por ser meu exemplo de vida, o meu estímulo a buscar uma nova conquista a cada dia, que sempre esteve ao meu lado, acreditando no meu potencial, me concedendo a oportunidade de mais uma vitória.

Aos meus irmãos e avó pelo amor e apoio oferecidos, que de muitas formas me incentivaram e ajudaram para que fosse possível a concretização deste trabalho.

Ao meu namorado Guilherme, pelos ensinamentos, pela ajuda na parte experimental e nas discussões e principalmente por estar ao meu lado, todo este tempo, sempre muito atencioso, me ofertando todo o amor, me incentivando e me apoiando nas horas de tensão.

Aos Meus Amigos, Marcos J. Leite, Jacqueline Ferreira, Thaise Leciolle e Anna Paula Ferrari, que mesmo distantes sempre me apóiam e influenciam minha conduta pessoal e profissional.

Aos amigos e companheiros de laboratório: Vanessa H. Fragal, Elizângela H Fragal, Vivian Tomaz, Cristiane Spagnol, Katieli de Souza, Fabiana Maistrovick, Marcos Kunita, Marcos Roberto, Marcos Guilherme e Ernandes Tenorio, os quais proporcionam um ambiente de trabalho agradável e descontraído.

Aos colegas de outros laboratórios: Gedalias Custódio, Tiago Matias, Kalil Toledo, Karina Ferreira e Raissa Pedroso, que sempre alegraram meus dias.

Ao Rafael Silva e Franciele Guillen, pela ajuda valiosa no desenvolvimento do trabalho, pelos ensinamentos e pela valiosa amizade.

Aos demais colegas do departamento de Química.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Claudemir e à Cristina, da secretaria de pós-graduação, pela prestatividade.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

“A experiência nunca falha, apenas as nossas opiniões falham, ao esperar da experiência aquilo que ela não é capaz de oferecer.”

Leonardo da Vinci

Resumo

A modificação química de filmes de polipropileno (PP) pode ser explorada para a preparação de materiais com características inovadoras. O polipropileno é um dos polímeros mais consumido no mundo, este fato se deve ao seu baixo custo e a suas características de volume bem definidas, entretanto, o PP possui uma superfície hidrofóbica e de baixa reatividade.

A preparação de materiais que conciliam as propriedades de volume com as desejadas propriedades de superfície tem por finalidade agregar valores ao PP, possibilitando seu emprego em áreas tecnológicas e biomédicas. Visando a aplicação destes materiais, foram desenvolvidas estratégias para a modificação de polipropileno por meio do ancoramento de grupos funcionais na superfície de PP, via funcionalização química.

Foram sintetizados grupos maleimida na superfície de filmes de polipropileno funcionalizada com anidrido maleico. Os grupos maleimida ligados covalentemente à superfície do PP foram utilizados como iniciadores de fotopolimerização de acrilamida, *N*-isopropilacrilamida e metacrilato de glicidila. A partir da superfície contendo poli(metacrilato de glicidila), foram sintetizados sais de aminas quaternárias com possível potencial bactericida e superfícies contendo enzimas do tipo álcool desidrogenase. As etapas de modificações e sínteses realizadas na superfície dos filmes de PP foram caracterizadas por infravermelho com transformada de Fourier utilizando a técnica de refletância total atenuada (FTIR-ATR), por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), por medidas de Ângulo de Contato e pelas morfologias verificadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e por Microscopia de Força Atômica (AFM).

Palavras-chave: polipropileno; modificação de superfície; aplicações biotecnológicas.

Abstract

The chemical modification of polypropylene (PP) films can be explored for the preparation of materials with innovative properties. Polypropylene is one of the most consumed polymer in the world, this fact is due to the low cost and the good bulk properties of the PP, however, polypropylene has a hydrophobic surface and low reactivity.

The preparation of materials with suitable bulk and surface properties had been wanted for join values to PP, making possible its use in technologic and biomedical areas. Seeking the application of these materials, it was developed some strategies for the modification of polypropylene films through of functional groups attaching onto the surface of PP by chemical modification.

Onto polypropylene surface functionalized with maleic anhydride was synthesized with maleimides groups. The maleimide groups covalently attached on PP surface were used as photopolymerization initiator for acrylamide, *N*-isopropylacrylamide and glycidyl methacrylate. From poly(glycidyl methacrylate) functionalized surface, quaternary amine salt were synthesized with a potentially bactericidal surface containing immobilized enzymes like alcohol dehydrogenase. The steps of surface modification of PP were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance technique (FTIR-ATR), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), contact angle measurements of water drops and the morphological characterization was made by both scanning electronic microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM).

Keywords: polypropylene, surface modification, biotechnological applications

Sumário

Capítulo 1	1
INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1. Considerações Gerais	2
1.2. Superfície e interfaces	3
1.3. Modificação de superfície de polímeros	4
1.4. Reconstrução superficial	5
1.5. Imobilização de macromoléculas	5
1.6. Polipropileno	7
1.7 Técnicas de caracterização	09
1.7.1. FTIR-ATR	09
1.7.1.1. Espectro infravermelho e vibrações moleculares	09
1.7.1.2. Espectroscopia no infravermelho baseada na transformada de Fourier (FTIR)	10
1.7.1.3. Refletância total atenuada (ATR)	12
1.7.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	14
1.7.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)	15
1.7.4. Ângulo de Contato	16
1.7.5. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	17
1.8. Objetivos	19
Capítulo 2	20
SÍNTESE DE GRUPOS MALEIMIDAS SOBRE A SUPERFÍCIE DE PP FUNCIONALIZADO COM ANIDRIDO MALEICO	20
2.1. Introdução	21
2.1.1. Enxertia de anidrido maleico	21
2.1.2. Grupos Maleimida	22
2.2. Parte Experimental	23
2.2.1. Obtenção dos filmes de PP virgens	23
2.2.2.. Enxertia de anidrido maleico	23
2.2.3. Aminoação da superfície de PP funcionalizada com anidrido maleico	23
2.2.4. Reação de anidrido maleico com as superfícies amino funcionalizadas	24
2.2.5. Formação de maleimida através da reação de ciclização	24
2.3. Resultados e discussão	25

2.3.1. Análises de FTIR-ATR	25
2.3.1.1. Obtenção dos filmes de PP virgens	25
2.3.1.2. Enxertia de anidrido maleico	26
2.3.1.3. Aaminação da superfície de PP funcionalizado com anidrido	27
2.3.1.4. Reação de anidrido maleico com as superfícies amino funcionalizadas	29
2.3.1.5. Formação de maleimida através da reação de ciclização	30
2.3.2. Morfologia dos filmes modificados	31
2.3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	31
2.3.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM) e Rugosidade Média Quadrática (RMQ)	32
2.3.3. Medidas de Ângulo de Contato	33
2.4 Conclusão	35
Capítulo 3	36
FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE ACRILAMIDA, N-ISOPROPILACRILAMIDA E METACRILATO DE GLICIDILA INICIADA POR GRUPOS MALEIMIDAS SINTETIZADOS SOBRE A SUPERFÍCIE DO POLIPROPILENO	36
3.1. Introdução	37
3.1.1. Camadas poliméricas hidrofílicas	37
3.1.2. Acrilamida e N-isopropilacrilamida	38
3.1.3. Metacrilato de Glicidila	39
3.2. Parte Experimental	40
3.2.1. Fotopolimerização de acrilamida, N-isopropilacrilamida e metacrilato de glicidila	40
3.3. Resultado e Discussão	42
3.3.1. FTIR-ATR	42
3.3.1.1. Fotopolimerização de Acrilamida, iniciada por grupos maleimida suportados sobre o PP	42
3.3.1.2. Fotopolimerização de N-isopropilacrilamida, iniciada por grupos maleimida suportados sobre o PP	43
3.3.1.3. Fotopolimerização de Metacrilato de Glicidila, iniciada por grupos maleimida suportados sobre o PP	44
3.3.2. Morfologia dos filmes modificados	45

3.3.2.1. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i>	45
3.3.2.2. <i>Microscopia de Força Atômica (AFM) e Rugosidade Média Quadrática (RMQ)</i>	51
3.3.3. Medidas de Ângulo de Contato	54
3.4. Conclusão	58
Capítulo 4	59
SÍNTESE DE SAIS DE AMINAS QUATERNÁRIAS A PARTIR DOS FILMES DE PP CONTENDO PGMA SOBRE A SUPERFÍCIE	59
4.1. Introdução	60
4.1.1 <i>Sais de amina quaternária</i>	60
4.2. Parte Experimental	61
4.2.1. <i>Formação de aminas terciárias</i>	61
4.2.2. <i>Síntese de sais de aminas quaternárias</i>	61
4.3. Resultado e Discussão	62
4.3.1. FTIR-ATR	62
4.3.1.1. <i>Formação de aminas terciárias</i>	62
4.3.1.2. <i>Formação de sais de aminas quaternárias</i>	63
4.3.2. Morfologia dos filmes contendo sal de amina quaternária	64
4.3.2.1. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i>	64
4.3.2.2. <i>Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	65
4.3.3. Caracterização dos sais de aminas quaternárias por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	66
4.4. Conclusão	67
Capítulo 5	68
IMOBILIZAÇÃO COVALENTE DE ENZIMAS ALCOOL DESIDROGENASE SOBRE A SUPERFÍCIE DE POLIPROPILENO CONTENDO PGMA	68
5.1. Introdução	69
5.1.1. <i>Enzimas</i>	69
5.1.2. <i>Classificação</i>	69
5.1.3. <i>Oxidoredutases - Álcool desidrogenase</i>	70
5.2. Parte Experimental	73
5.2.1. <i>Imobilização covalente de enzimas Álcool Desidrogenase</i>	73
5.3. Resultado e Discussão	74
5.3.1. FTIR-ATR	74

<i>5.3.1.1. Imobilização de enzimas</i>	74
5.3.2. Morfologia dos filmes contendo enzimas ADH	75
5.3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	75
5.3.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)	76
5.4. Conclusão	78
Capítulo 6	79
CONCLUSÕES, CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	79
REFERÊNCIAS	82
<i>Anexo I</i>	I

Índice de Figuras

Figura 1. Ilustração esquemática da enxertia de polímeros utilizando os métodos (a) “grafting to” e (b) “grafting from”	7
Figura 1.1. Mero representativo da taticidade do polipropileno (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático	8
Figura 1.2. Esquema básico de um espectrofotômetro de FTIR	11
Figura 1.3. Representação esquemática da medida de ângulo de contato	17
Figura 1.4. Diagrama esquemático da emissão de raios-X e algumas das possíveis transições	18
Figura 2. Mecanismo da enxertia radicalar do anidrido maleico na cadeia de PP	21
Esquema 2.1. Mecanismo de conversão de grupos maleimida em radicais livres	22
Figura 2.2. Espectro de FTIR-ATR do PP	25
Figura 2.3. Espectros de ATR-FTIR do (a) PP, (b) PPAM e (c) PP enxertado com anidrido maleico tratado com solução de KOH 1 mol/L	27
Figura 2.4. Reação entre um anidrido cíclico e uma amina primária	28
Figura 2.5. Espectros de FTIR-ATR do (a) PP, (b) PPAM e (c) PPED	28
Figura 2.6. Espectros de FTIR-ATR do (a) PP, (b) PPED e (c) PPEDAM	29
Figura 2.7. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PP (a), (b) PPEDAM e (c) PPMAL	30
Figura 2.8. Micrografias de SEM das superfícies dos filmes de PP (a), PPAM (b) e PPMAL(c)	31
Figura 2.9. Imagens de AFM do (a) PP, (b) PPAM e (c) PPMAL	32
Figura 2.10. Rugosidade Média Quadrática dos filmes de PP durante os procedimentos experimentais	33
Figura 2.11. Variação do anglo de contato para os diferentes processos de modificação da superfície do PP	34

Figura 3. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PPMAL (a), após a fotopolimerização de AAm por 30(b), 45(c), 60(d) e 90(e) minutos de irradiação _____ 42

Figura3.1. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PPMAL (a), após a fotopolimerização de NIPAAm por 30(b), 45(c), 60(d) e 90(e) minutos de irradiação _____ 44

Figura 3.2. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PP (a), PPMAL (b), após a fotopolimerização de GMA por 30(c), 45(d), 60(e) e 90(f) minutos de irradiação _____ 45

Figura 3.3. Micrografias de SEM para os filmes de PP contendo PAAm para os tempos de fotopolimerização de 30 (a), 45 (b), 60 (c) e 90 (e) minutos, seguido das imagens de PP contendo PNIPAAm para os tempos de fotopolimerização de 30 (e), 45 (f), 60 (g) e 90 (h) minutos de irradiação UV _____ 46

Figura 3.3. 1. Micrografias de SEM para os filmes de PP contendo PGMA após os tempos de 30 (a), 45(b), 60(c) e 90 (d) minutos de fotopolimerização com irradiação UV _____ 47

Figura 3.4. Micrografias de SEM da fratura dos filmes de PP, após a fotopolimerização do GMA com tempo de irradiação de 30(a), 45(b), 60(c) e 90(d) minutos _____ 48

Figura 3.4.1 Micrografias de SEM da fratura dos filmes de PP, após a fotopolimerização de NIPAAm para os tempos de 45(a), 60 (b) e 90(c) minutos de irradiação UV _____ 49

Figura 3.5. Imagens de AFM do PP após a fotopolimerização de AAm por 30(a), 45(b), 60(c) e 90(d) minutos _____ 52

Figura 3.5.1. Imagens de AFM do PP após a fotopolimerização de NIPAAm por 30(a), 45(b), 60(c) e 90(d) minutos e após a fotopolimerização de GMA por 30(e), 45(f), 60(g) e 90(h) minutos de irradiação UV _____ 53

Figura 3.6. Rugosidade Média Quadrática dos filmes de PP durante os procedimentos experimentais e após a fotopolimerização de (a) AAm, (b) NIPAAm e (c) PGMA em diferentes tempos de irradiação UV _____ 54

Figura 3.7. Medidas de ângulo de contato com água para os filmes de PP, PP-PAAm, PP-PNIPAAm e PP-PGMA, medidos a temperatura de 25°C _____ 56

Figura 3.8. Variação do ângulo de contato do PP- PNIPAAm em função da temperatura para os diferentes tempos de fotopolimerização 30(a), 45(b), 60(c), 90(d) minutos de irradiação UV e para o filme PPMAL(e)_____57

Figura 4. Reação entre um anel epóxido e uma amina secundária, formando um composto com grupos funcionais amina terciária e álcool_____62

Figura 4.1. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PP-PGMA (a) e PPAMT (b)_____63

Figura 4.2. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de (a) PPAMT e (b) PPAMQ_____64

Figura 4.3. Micrografias de SEM das superfícies dos filmes de PPAMT (a) e PPAMQ (b), (c) em diferentes ampliações_____65

Figura 4.4. Imagens de AFM da superfície de PPAMT (a) e PPAMQ (b)_____65

Figura 4.5. Espectro de EDS do filme de PPAMQ_____66

Figura 5. Representação de uma enzima do tipo álcool desidrogenase (ADH)_____70

Figura 5.1. Interconversão do etanol em acetaldeído realizada por ADH, com redução do NAD^+ a NADH_____71

Figura 5.2. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de (a) PP-PGMA e (b) PP-Enzima_____75

Figura 5.3. Micrografias de SEM das superfícies dos filmes de PP-Enzima (a) e PP-Enzima região escura (b) e PP-Enzima regiões claras (c) e (d)_____76

Figura 5.4. Imagens de AFM da superfície de PP-PGMA fotopolimerizado por 90 minutos (a) e PP-Enzima (b)_____77

Índice de Tabela

Tabela 01. Valores das espessuras das camadas de PGMA, PNIPAAm e PAAm sobre a superfície de PP obtidas por gravimetria e por microscopia eletrônica de varredura _____ 51

Índice de Esquemas

Esquema 1. Representação esquemática das reações químicas envolvidas na síntese de maleimidas suportadas na superfície do PP _____ II

Esquema 02. Representação esquemática das reações de fotopolimerização dos monômeros AAm, NIPAAm e GMA sobre a superfície do PP _____ II

Esquema 03. Representação esquemática das reações químicas envolvidas na síntese de sais de aminas quaternárias sobre a superfície do PP _____ III

Esquema 04. Representação esquemática das reações químicas envolvidas na imobilização de ADH sobre a superfície do PP _____ IV

Índice de Abreviaturas

AAm – Monômero de acrilamida

ADH – Álcool desidrogenase

AFM - Microscopia de Força Atômica

AM – Anidrido maleico

ATR - Refletância total atenuada

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

FTIR-ATR - Infravermelho com transformada de Fourier utilizando a técnica de refletância total atenuada

GMA – Monômero metacrilato de glicidila

IR - Espectroscopia no infravermelho

LCST – Temperatura consoluta inferior

MI – Maleimida

MPa – Unidade de medida de força em Mega Pascal

NAD - Coenzima nicotinamida adenina dinucleotídeo

NIPAAm – Monômero de *N*-isopropilacrilamida

PAAm - Poli(acrilamida)

PGMA - Poli(metacrilato de glicidila)

PNIPAAm - Poli(*N*-isopropilacrilamida)

PP – Polipropileno isotático

PPAM – Polipropileno enxertado com anidrido maleico

PPAMT – Polipropileno contendo sal de amina terciária

PPAMQ – Polipropileno contendo sal de amina quaternária

PPED – Polipropileno enxertado com anidrido maleico após a reação com etilenodiamina.

PPEDAM – Polipropileno grafítizado com outro anidrido maleico posteriormente a reação com etilenodiamina

PP-Enzima – Enzimas imobilizadas na superfície do polipropileno

PPMAL – Polipropileno contendo grupos maleimida na superfície

PP-PAAm – Polipropileno contendo sobre a superfície poli(acrilamida)

PP-PNIPAAm – Polipropileno contendo sobre a superfície poli(*N*-isopropilacrilamida)

PP-PGMA – Polipropileno contendo sobre a superfície poli(metacrilato de glicidila)

PPPURO – Polipropileno virgem

PP-30 – Polipropileno fotopolimerizado por 30 minutos de irradiação UV

PP-60 – Polipropileno fotopolimerizado por 60 minutos de irradiação UV

PP-45 – Polipropileno fotopolimerizado por 45 minutos de irradiação UV

PP-90 – Polipropileno fotopolimerizado por 90 minutos de irradiação UV

RMQ – Rugosidade Média Quadrática

SEM - Microscopia Eletrônica de Varredura

THF – Tetraidrofurano

UV – Radiação ultra-violeta

Capítulo 1

INTRODUÇÃO GERAL

1.1. Considerações Gerais

Os polímeros existem desde os tempos mais remotos, atuando através de todos os estágios da civilização, como componentes fundamentais dos meios de transporte, meios de comunicação, vestuário e habitação. São caracterizados pela repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos, ou grupos de átomos, conhecidos como unidades constitucionais ou monômeros [1].

A repetição pode atingir grandes valores e, estas macromoléculas adquirem características próprias, gerais, muito mais dominantes que as características que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupos funcionais presentes. Estas propriedades decorrem de interações envolvendo segmentos da mesma macromolécula ou de outras [1,2].

A utilização dos materiais poliméricos está ligada as suas propriedades mecânicas que, por sua vez, dependem da constituição química, massa molar, grau de ligações intermoleculares e cristalinidade. No entanto, a utilização dos polímeros pode ser limitada, por exemplo, em situações de aplicações nas quais as características de superfície têm papel preponderante, tais como adesão, resistência elétrica, molhabilidade, adsorção, entre outras [3,4].

Dependendo da composição química e conseqüente estrutura física, os polímeros podem ser classificados em elastômeros, plásticos, fibras, adesivos, etc. Polímeros de baixa massa molar podem ser utilizados como plastificantes, lubrificantes, antioxidantes, entre outros.

A classificação dos polímeros sintéticos pode ser feita sob alguns aspectos, como por exemplo: 1) em relação aos grupos funcionais presentes; 2) quanto ao estado físico e 3) quanto ao grau de cristalinidade (cristalinos, semi-cristalinos e amorfos) que varia muito para cada material e têm influência nas propriedades mecânicas do polímero; 4) quanto ao comportamento frente à temperatura, denominados de termoplásticos e termofixos. Os polímeros termoplásticos são suscetíveis à fusão ou amolecimento quando sujeitos à uma dada temperatura e com isso, podem ser moldados. Conceitualmente, este processo poderia ser repetido indefinidamente entretanto na prática, o polímero está sujeito à degradação em altas temperaturas, limitando desta forma, o número de vezes que este pode ser processado e ainda preservar suas propriedades. Os termoplásticos também podem ser dissolvidos em um

solvente apropriado. Em ambos os casos, após a fusão e resfriamento e após dissolução e precipitação, o material termoplástico não apresenta modificações em sua constituição química.

Os termofixos ou termorrígidos são polímeros reticulados. Após a reticulação, estes formam uma rede tridimensional, e desta forma não podem mais ser fundidos ou dissolvidos, mas apenas intumescidos em um solvente apropriado formando assim, um gel. Os termofixos podem ser destruídos termicamente, quimicamente ou mecanicamente. Os termoplásticos podem ser convertidos em termorrígidos, mas não é possível reverter esta conversão [5,6].

1.2. Superfície e interfaces

O termo superfície é aplicado para a região entre uma fase condensada, líquida ou sólida, e uma fase gasosa ou o vácuo. As características químicas e físicas das espécies químicas localizadas na superfície são diferentes das espécies no interior das fases. Estas diferenças são devido às forças assimétricas que atuam sobre os átomos ou moléculas na região superficial, dessa forma átomos ou moléculas na superfície possuem energia livre, estados eletrônicos, reatividade, mobilidade e estrutura diferentes dos átomos ou moléculas no interior da fase [7-9].

As propriedades exibidas por um material macroscópico podem ser divididas em duas classes distintas: propriedades de volume e propriedades de superfície. As propriedades de volume são determinadas pelas características físicas e químicas das espécies residente no interior do material, como a ductibilidade, a maleabilidade, a resistência térmica e mecânica. Já as propriedades de superfície dependem exclusivamente das características das espécies residentes na região superficial. Exemplos de propriedades de superfície são molhabilidade, adesão, adsorção, lubrificação, biocompatibilidade e a permeabilidade.

A independência das propriedades de superfície com as características das espécies no interior da fase torna a modificação da superfície uma estratégia útil para a obtenção de propriedades superficiais específicas, sem causar alterações das propriedades de volume, podendo agregar valores e ampliar as possibilidades de aplicação de materiais que possuem propriedades e estruturas de volume bem estabelecidas [9-11].

1.3. Modificação de superfície de polímeros

O desempenho de materiais poliméricos em aplicações tradicionais e modernas depende não apenas das propriedades determinadas pelo volume, mas também das propriedades da sua superfície e de seu comportamento interfacial. [12-14]

Várias metodologias têm sido desenvolvidas ao longo das últimas décadas para se obter polímeros com propriedades de superfície desejadas. Métodos físicos tais como modificação por plasma, radiação ultravioleta e descarga corona, podem ser empregados para alterar as características da superfície de polímeros [15]. Estes métodos produzem superfícies funcionalizadas, no entanto envolve o emprego de equipamento nos quais são necessárias condições específicas, ou seja, alta descarga de energia, ambientes com atmosferas controladas e ou baixa pressão entre outros requisitos.

A modificação química da superfície do substrato pode ser também obtida através da funcionalização da superfície do polímero, como por exemplo, na utilização de agentes oxidantes em solução ou fase gasosa ou ainda pela enxertia de moléculas com reatividade específica [15-17]. Muitas vezes a funcionalização já produz a superfície com as propriedades desejadas; outras vezes a funcionalização é apenas a etapa inicial que, seguida da enxertia, produz a superfície com as propriedades necessárias.

Para se obter superfícies modificadas estáveis alguns fatores têm de ser levados em consideração, tais como:

- i) A intensidade da interação entre a camada modificadora e o substrato. Os melhores resultados são obtidos nos casos onde a camada modificada está covalentemente ligada ao substrato.
- ii) A estabilidade química das espécies produzidas na superfície. Em alguns processos são geradas espécies muito reativas tais como peróxidos, que podem decompor em contato com o ambiente.
- iii) A temperatura de cristalização e/ou temperatura de transição vítrea que influenciam na velocidade de reconstrução superficial.
- iv) O tamanho e a estrutura das moléculas constituintes da camada modificada, fatores que também influenciam na velocidade de reconstrução superficial.

Outra característica importante na modificação de superfície de polímeros é a espessura da camada modificada. Este fator depende principalmente da capacidade de

penetração do solvente e/ou do agente modificador no polímero, haja vista, que as reações de modificação superficiais são reações heterogêneas.

1.4. Reconstrução superficial

Um problema associado com a pequena espessura da camada modificada é a reconstrução da superfície de polímeros hidrofóbicos, como por exemplo, o polipropileno (PP) [18]. A reconstrução da superfície polimérica ocorre por dois mecanismos diferentes: um dos processos é a “diluição” dos grupamentos gerados na superfície no volume do polímero. A diluição dos grupos funcionais é um processo entropicamente favorável e irreversível, este processo pode ocorrer lentamente em temperaturas inferiores a temperatura de transição vítrea do polímero e é acelerado em temperaturas superiores.

O segundo processo de reconstrução superficial ocorre quando a superfície é exposta à atmosfera ambiente ou outro meio hidrofóbico. A força motriz deste processo é a diminuição da tensão superficial em virtude da reconstrução da superfície hidrofóbica do polímero. Nestes casos, o deslocamento dos grupos funcionais para a região sub-superficial (logo abaixo da região superficial) é energeticamente favorável, enquanto que o deslocamento dos grupos funcionais no sentido oposto é desfavorecido. Ao contrário do primeiro processo, este é reversível, a superfície do polímero funcionalizado pode voltar a ser hidrofílica alterando o meio que o contém para um com características hidrofílicas.

Outro fator que influencia a velocidade de reconstrução superficial é o volume do grupo funcional, quanto mais volumoso é o grupo funcional mais lento será seu deslocamento, e, portanto, mais lenta é a reconstrução superficial.

1.5. Imobilização de macromoléculas

A enxertia de moléculas polifuncionalizadas volumosas é uma alternativa para resolver as desvantagens relacionadas com a reconstrução superficial e a baixa densidade de grupos funcionais na camada modificada. A estabilidade da superfície modificada é aumentada, inibindo a migração dos grupos funcionais para o interior do filme polimérico devido ao elevado volume molecular dos polímeros. Dessa forma pode-se aumentar a densidade de grupamentos funcionalizados por unidade de área de

superfície através da enxertia de polímeros polifuncionais. Os polímeros polifuncionais são polímeros que contêm pelo menos uma função química de interesse estratégico em cada unidade repetitiva da macromolécula.

A modificação baseada na produção ou imobilização de macromoléculas na superfície dos substratos é muito útil por produzir modificações estáveis. Estes métodos podem ser divididos em duas classes; “grafting-to” e “grafting-from. Cada técnica possui vantagens e limitações distintas que as tornam mais adequadas para determinadas aplicações enquanto não adequadas para outras.

As técnicas de imobilização de macromoléculas que exploram a reação direta de um grupo funcional presente na cadeia polimérica com grupos funcionais da superfície do substrato são conhecidas como “grafting-to”, Figura 1(a). Inicialmente os substratos são colocados em contato físico com uma solução contendo as macromoléculas a serem imobilizados. As macromoléculas devem necessariamente conter pelo menos um grupo funcional capaz de reagir com a superfície, gerando uma imobilização covalente. Os grupos funcionais que causam a imobilização das macromoléculas não devem estar necessariamente nas extremidades das cadeias poliméricas. Uma mesma cadeia pode conter mais de um grupo reativo em relação à superfície. A imobilização de uma macromolécula por meio de mais de uma ligação covalente por cadeia polimérica aumenta a estabilidade da camada polimérica formada sobre o substrato. [19-23]

Outra maneira de imobilizar macromoléculas sobre a superfície de um substrato sólido é iniciando a polimerização a partir de um iniciador imobilizado na superfície. Este método é denominado de “grafting-from”, Figura 1(b) e diferentes tipos de polimerização podem ser empregados. O processo se inicia pela imobilização de um iniciador de polimerização na superfície do substrato, então o polímero é formado diretamente na superfície do substrato. A grande vantagem desta técnica é que a polimerização é apenas limitada pela difusão, assim as pequenas moléculas dos monômeros devem somente atingir a extremidade da cadeia em formação. [24,25].

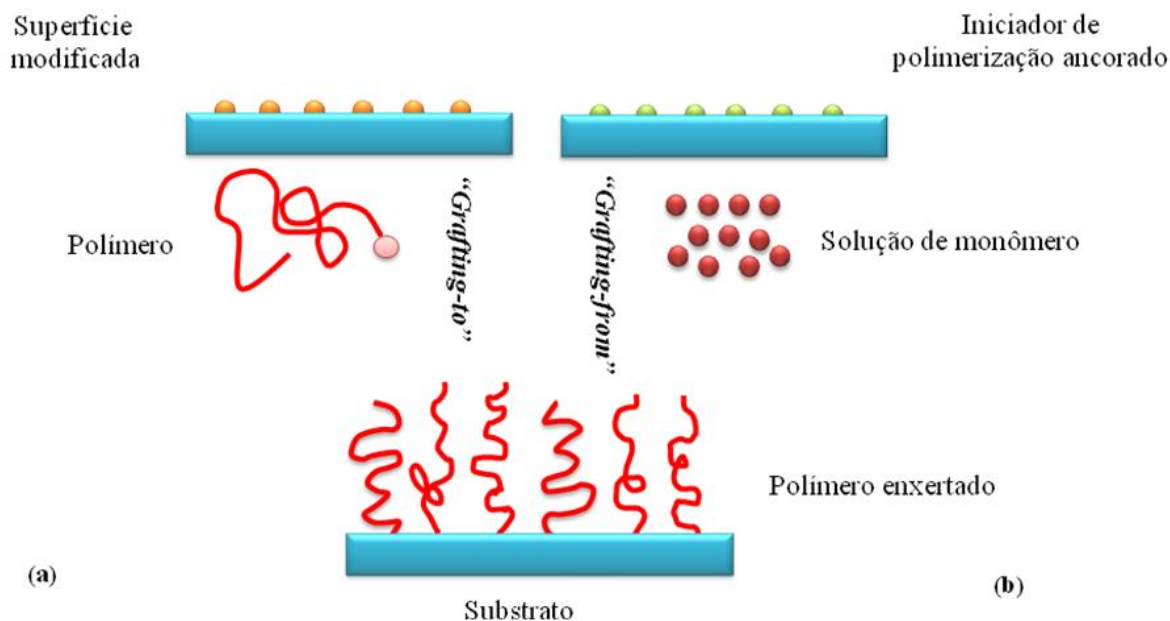


Figura 1. Ilustração esquemática da enxertia de polímeros utilizando os métodos (a) “*grafting to*” e (b) “*grafting from*”.

1.6. Polipropileno

O Polipropileno (PP) é um polímero termoplástico, sintetizado a partir da polimerização do propileno. Este polímero possui superfície hidrofóbica e consideravelmente inerte, sendo insolúvel em solventes orgânicos na temperatura ambiente e solúvel em alguns solventes orgânicos em temperaturas elevadas, como xileno, decalina e tetralina.

Uma característica importante do PP está relacionada às suas propriedades de taticidade, em que a orientação de cada grupo metílico (CH_3) relativo aos grupos metílicos em monômeros vizinhos tem um efeito preponderante no polímero acabado, podendo formar um material cristalino ou amorfo, dependendo da orientação destes grupos metílicos.

Para que os grupos metílicos do PP tenham uma orientação desejada, a reação de polimerização não pode ser do tipo radicalar, devido à reatividade mais elevada do hidrogênio alílico (que conduz a dimerização) durante a polimerização, o que resultaria em um material com grupos metílicos arranjados aleatoriamente, produzindo os chamados de PP atáticos, Figura 1.1(c). A falta da ordem dos grupos metílicos impede que o polímero tenha alta cristalinidade, tendo desta forma um material mais amorfo [26].

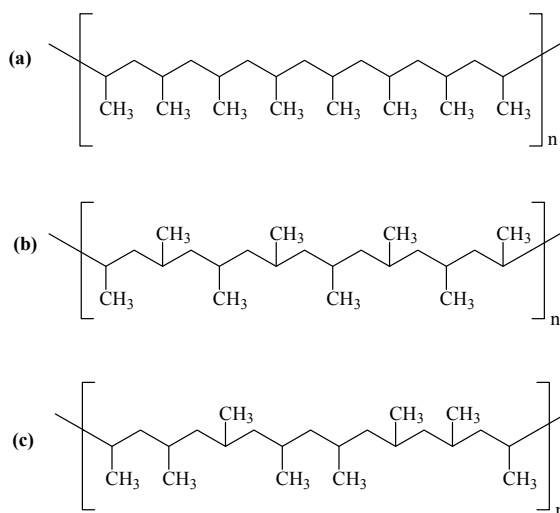


Figura 1.1. Mero representativo da taticidade do polipropileno (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático.

Uma maneira de ordenar os grupos metílicos é utilizando um catalisador do tipo Ziegler-Natta [27], que limita monômeros entrantes a uma orientação específica, adicionando-os somente na orientação desejada. A polimerização Ziegler-Natta envolve um catalisador metálico e um co-catalisador, que geralmente é um ácido de Lewis. Na grande maioria dos casos, o par catalisador/co-catalisador em polimerizações Ziegler-Natta são o cloreto de titânio III (TiCl_3) com cloreto de dietil-alumínio ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$), ou cloreto de titânio I (TiCl) com trietil-alumínio ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) [1]. A maior porção de polipropileno disponível no mercado atualmente é feito com tais catalisadores, que produzem principalmente o polipropileno isotático, Figura 1.1(a), ou seja, aquele que possui os grupos metílicos consistentemente em um único lado.

O PP é normalmente resistente e flexível, possui resistência ao impacto e a dureza, é altamente resistente à fratura por flexão ou fadiga. Geralmente possui boa transparência, mas também pode ser encontrado na forma translúcida, opaca e/ou colorido quando utilizados pigmentos. Possui fórmula molecular igual a $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$, ponto de fusão entre 160 e 165 °C e densidade de 0.855 g/cm^3 para os amorfos e 0.946 g/cm^3 para os cristalinos [28-31].

Por ser um polímero *commodity*, ou seja, de baixo custo agregado, diversos fabricantes de PP estão investindo na conversão desta resina em produtos com características específicas. Diversos materiais com propriedades diferenciadas das do PP

puro estão sendo comercializadas ou estão em pesquisa por grandes empresas. [31]A estes materiais são incorporados alguns aditivos ao polímero, como compatibilizantes, pigmentos, estabilizantes e nanocargas. Desta maneira, a existência de grupos reativos, tal como anidridos na superfície de PP, como os apresentados neste trabalho, geram inúmeras possibilidades de reações e construção de sistemas químicos complexos suportados em um polímero flexível e moldável.

1.7 Técnicas de caracterização

Utilizando diversas técnicas de caracterização de superfície foram obtidas informações qualitativas e quantitativas sobre a composição química e a morfologia dos materiais investigados. Em geral, o termo superfície não é bem definido, e esta definição depende da profundidade de amostragem e da técnica de análise de superfície empregada [32].

1.7.1. FTIR-ATR

1.7.1.1. Espectro infravermelho e vibrações moleculares

Espectroscopia no infravermelho (IR) é uma técnica amplamente utilizada e que por muitos anos tem sido uma importante ferramenta para a investigação de processos químicos e estruturas [33-35].

A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho se estende de comprimentos de onda de aproximadamente 0,75 μm até quase 1 mm. A região do infravermelho médio está situada entre 2,5-25 μm ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). A região de mais baixa frequência ($600\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) é conhecida como infravermelho longínquo e a região de mais alta frequência (4000 cm^{-1} até a região do visível) como infravermelho próximo.

O espectro infravermelho é originado das vibrações dos átomos de uma molécula. As frequências das vibrações observadas no espectro podem ser relacionadas com os grupos funcionais presentes na molécula (principalmente na região do infravermelho médio, onde as atribuições das bandas são mais simples) tornando a técnica bastante útil na identificação de substâncias [33-35]. Além disso, em grande

parte dos casos a absorção de radiação obedece à lei de Lambert-Beer, tornando a técnica também útil em análise quantitativa.

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo da molécula como consequência do seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferenciação de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nestas circunstâncias, o campo eletromagnético alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros de absorção. Expresso de outra maneira, isto significa que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com energia correspondente a transição entre dois níveis vibracionais [36-38].

1.7.1.2. Espectroscopia no infravermelho baseada na transformada de Fourier (FTIR)

Os equipamentos atuais de FTIR são constituídos de fonte, interferômetro e detector, como ilustrado na Figura 1.1 [39].

A fonte é formada basicamente por uma cerâmica condutora ou por um metal revestido por um material cerâmico. Quando a cerâmica é aquecida, a emissão ocorre em todos os comprimentos de onda e a mesma aumenta com a temperatura (por isso o controle rigoroso da temperatura é essencial para a obtenção de espectros reprodutíveis). A temperatura típica de aquecimento varia entre 1000 - 1800 °C [33-35, 39].

O interferômetro clássico de Michelson envolve um divisor de feixe (beam splitter) que é um componente que reflete metade da radiação incidente e transmite a restante [33-35, 39]. A parte da radiação que é transmitida encontra um espelho móvel, Figura 1.2, e é novamente refletida de forma a ser reconhecida com a radiação anterior (inicialmente pelo divisor de feixe).

Conforme o espelho móvel se desloca, o feixe de radiação refletido no mesmo interage com a radiação que foi refletida pelo feixe, gerando interferências construtivas destrutivas, descritas pela função *co-seno*. Se a radiação for composta por diversos comprimentos de onda, teremos como resultado a soma de várias funções *co-seno*, típicas de todos os comprimentos de onda incidentes. O resultado final é chamado de interferograma.

A conversão da função cosseno versus diferença de caminho óptico em espectro (transmitância versus número de onda) é efetuada por um algoritmo denominado transformada de Fourier [33-35, 39]. Matematicamente, a transformada de Fourier requer uma integração de mais infinito a menos infinito. Como o deslocamento do espelho móvel é finito, é necessário um tratamento matemático adicional denominado apodização [39]. Espectros de gases (bandas estreitas) são mais sensíveis à apodização.

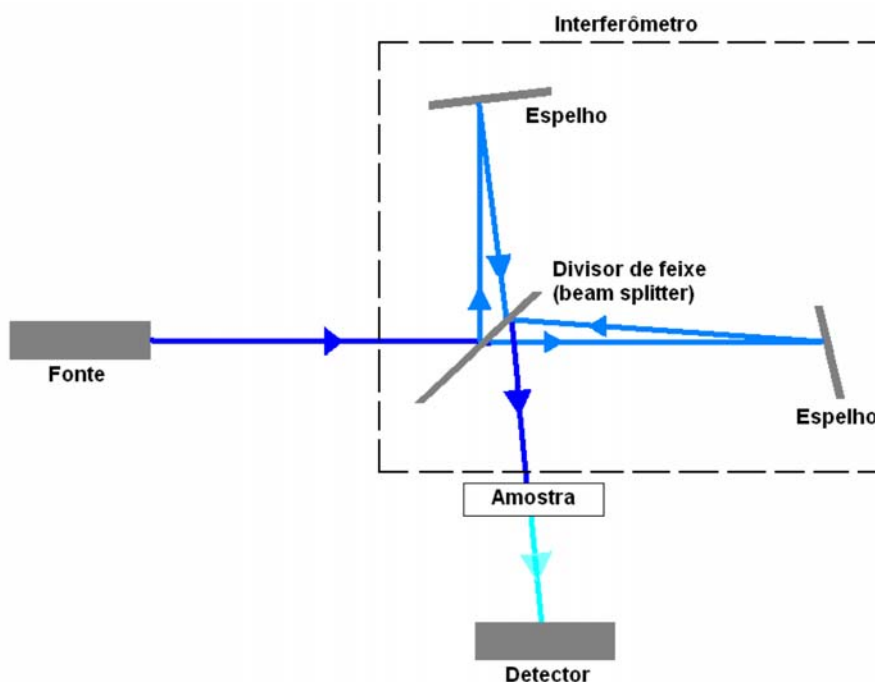


Figura 1.2. Esquema básico de um espectrofotômetro de FTIR

Existem diversos tipos de detectores para FTIR sendo que os mais comuns são foto-resistores, isto é, os mesmos possuem uma alta resistência no escuro, que decai proporcionalmente com a incidência de radiação. Entre os detectores mais comuns estão o sulfato de triglicina deuterado e o telureto de mercúrio e cádmio (criogenicamente utilizado).

O sinal de saída do detector é amplificado e convertido em um sinal de tensão que varia com o tempo e depois convertido de analógico para digital. Um laser de He/Ne de 316,4 nm é normalmente utilizado para controlar a frequência de conversão do sinal, medir a diferença de caminho óptico entre o divisor de feixe e o espelho móvel e ainda ajudar a corrigir variações de temperatura na fonte.

Uma das características dos equipamentos FTIR é que a medida é extremamente rápida, já que ocorre em todos os comprimentos de ondas simultaneamente e o cálculo

da transformada é realizado por microprocessadores. Esta agilidade permite a obtenção de diversos espectros de uma mesma amostra (scan) em questão de segundos e a média os scans possibilita a melhora da relação sinal-ruído (a melhora na relação sinal-ruído é proporcional a raiz quadrada do número de scans).

Antes de se iniciar a análise das amostras é necessário fazer um “espectro de fundo” ou “background”, ou seja, adquirir um espectro sem nenhuma amostra no compartimento. Este background terá absorções características de gases e vapores que estejam no caminho óptico, bem como qualquer outro tipo de perda em virtude das respostas características do equipamento (fonte/ divisor de feixe/ detector). Quando se adquire um espectro, o background é subtraído de forma que o resultado final é somente o espectro da amostra, sem as interferências citadas anteriormente.

Outro parâmetro importante é a resolução utilizada para adquirir os espectros. Considera-se a metade da resolução como a densidade de pontos (ou seja, se a resolução configurada for 2 cm^{-1} , teremos um ponto espectral para 4000, 3999,... 401, 400 cm^{-1} , etc.). Resoluções maiores requerem que o espelho móvel percorra distâncias maiores (o tempo de aquisição do espectro aumenta).

1.7.1.3. Refletância total atenuada (ATR)

A combinação da espectroscopia no infravermelho com as teorias de reflexão tem promovido avanços nas análises de superfície. Técnicas específicas de refletância no IR podem ser divididas em áreas distintas de refletância especular: refletância difusa e refletância interna. Refletância interna normalmente é designada como refletância total atenuada (ATR, do inglês *Attenuated Total Reflectance*).

Os fundamentos da refletância total atenuada provêm dos trabalhos iniciais de Jacques Fahrenfort e N.J. Harrick, os quais em trabalhos independentes formularam teorias e sugeriram diversas aplicações para a técnica de ATR [40-48].

A espectroscopia de refletância total atenuada é uma técnica que permite a obtenção direta de espectros de pastas, adesivos e de sólidos, sem a necessidade de dissolução ou preparo de pastilhas.

O conceito da espectroscopia de reflexão interna origina do fato que a propagação da radiação em um meio opticamente denso com índice de refração n_1 sofre reflexão interna total na interface com um meio adjacente de menor densidade óptica

(índice de refração $n_2 < n_1$). Quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (crystal da janela do dispositivo de ATR) para um meio menos denso (amostra), ocorre refração e/ou reflexão. A fração do feixe de luz incidente que é refletida aumenta conforme o ângulo de incidência, e quando excede um determinado ângulo crítico a reflexão é completa. O ângulo crítico θ_c é determinado segundo a equação 01:

$$\text{sen } \theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (01)$$

No ponto de reflexão, o feixe atua como se penetrasse a uma pequena distância dentro da amostra, de forma que esta componente da radiação, designada de onda evanescente, pode ser absorvida pela amostra em contato com a superfície da janela (neste caso, se refere à radiação como “atenuada”). A intensidade de campo no meio de menor índice de refração não é zero, e existe um componente normal instantâneo do fluxo de energia neste meio, cuja média no tempo é zero. Desta forma, não existe perda de energia e a propagação da radiação no material mais denso é internamente totalmente refletida.

A onda evanescente é uma onda não transversa, a qual por definição possui componentes vetoriais em todas as direções espaciais, esta característica única tem muitas implicações. Dentre elas o fato da intensidade do campo diminuir com o aumento da distância no meio menos denso em relação à superfície na direção normal. Logo, o campo somente existe na vizinhança próxima da superfície.

O decaimento exponencial da amplitude do campo elétrico (E) no interior de meio menos denso pode ser descrito pela equação 02:

$$E = E_0 \exp \frac{-2\pi}{\lambda_1} \left(\text{sen}^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)^{1/2} z \quad (02)$$

Onde E_0 é a amplitude inicial do campo elétrico, λ_1 é o comprimento de onda da radiação no meio mais denso (λ/n_1), λ é o comprimento da radiação no vácuo, θ é o ângulo de incidência, n_1 é o índice de refração do cristal ATR, n_2 é o índice de refração da amostra e z é a distância da superfície.

Um parâmetro conhecido como profundidade de penetração (dp), foi definido como a profundidade na qual a intensidade de campo, E, decai para $E_0 \exp^{(-1)}$. Em outras palavras, esta é a profundidade no meio menos denso, onde a amplitude da onda

evanescente é somente 37% do seu valor inicial. A profundidade de penetração (d_p) é dada pela equação 03:

$$d_p = \frac{\lambda}{\{2\pi n_1 [\text{sen}^2(\theta) - (\frac{n_2}{n_1})^2]^{1/2}\}} \quad (03)$$

As caracterizações químicas das superfícies das amostras estudadas nos capítulos posteriores por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (FTIR-ATR) foram realizadas em um equipamento Bomem modelo MB-100 com um acessório de ATR Pike MIRacle com ângulo de incidência de 45°, usando um cristal de ZnSe, purga de nitrogênio, 4 cm⁻¹ de resolução e 16 varreduras por amostra.

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro da marca Bomem, modelo MB-100, através da análise de pelo menos quatro pontos por amostra. Os espectros de FTIR deste trabalho estão apresentados com número de onda entre 4000 a 630 cm⁻¹, para melhor visualização das bandas.

1.7.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) é um tipo de microscopia eletrônica capaz de produzir imagens de alta qualidade da superfície da amostra [48-50]. Devido à forma na qual a imagem é gerada, imagens de SEM têm características tridimensionais e são utilizadas para avaliar as estruturas existentes na superfície de uma amostra [51]. Um feixe focado de elétrons varre a superfície da amostra, o mapa da varredura é sincronizado com o Tubo de Raios Catódicos (TRC). O brilho do TRC é modulado pela corrente de elétrons secundários a partir da amostra, de tal forma que o TRC determina uma imagem pela variação de intensidade de elétrons secundários em função da posição sobre a amostra. Esta variação é dependente do ângulo de incidência do feixe focado na amostra, dessa forma produzindo uma imagem topográfica da amostra. Detectores diferentes podem ser usados para fornecer informações adicionais, como por exemplo, um detector de elétrons retro espalhados, que é capaz de diferir entre regiões da superfície com composição química diferente, pois elementos mais pesados são mais eficientes na emissão de sinal de elétrons retro espalhados em relação a elementos de menor massa atômica [52,53].

Para a análise da morfologia dos filmes modificados foi utilizado um equipamento Shimadzu, modelo SSC550. Antes de cada análise, foi depositada uma fina camada de ouro sobre a superfície da amostra para torná-la condutora. As imagens foram obtidas aplicando uma tensão de aceleração de elétrons entre 10 e 15 kV e foram feitas em vários pontos diferentes, a fim de se obter imagens reais da amostra como um todo.

1.7.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A primeira descrição da microscopia de força atômica foi publicada em 1986 por Binnig, Quate e Gerber [53,54]. A microscopia de força atômica produz imagens tridimensionais da superfície de sólidos com alta resolução e diferentemente da microscopia de varredura por tunelamento (STM), ela pode ser aplicada a amostras não condutoras tais como polímeros e cerâmicas [55-60]. Quando o microscópio de força atômica é operado no modo de contato, a superfície da amostra é varrida por uma fina ponta, a qual é montada sobre um suporte flexível, conhecido como “cantilever” [61]. A amostra é posicionada sobre um material piezelétrico, o qual controla a movimentação durante a varredura. Aspectos superficiais da amostra podem causar uma deflexão do cantilever. Esta deflexão é mais comumente medida por técnicas de feixe ótico: um laser é focado sobre o cantilever e refletido sobre um conjunto de fotodiodos. A avaliação do sinal pelos fotodiodos é usada para controlar a altura do cristal piezelétrico enquanto a amostra é varrida. O correspondente ajuste na altura do sinal é diretamente relacionado com a topografia da amostra. Interações entre a superfície da amostra e a ponta da AFM são determinadas pela interação de moléculas ou átomos na superfície da amostra com a ponta. As forças relevantes na microscopia de força atômica (forças eletrostáticas, forças dipolar, forças de Van der Waals, ligação de hidrogênio) têm sido estudadas como, por exemplo, no trabalho de Schönherr [61,62].

Schönherr no seu trabalho descreve uma análise das mais importantes teorias e modelos que são usados na atualidade para avaliação quantitativa de medida de força. Quando a AFM é usada para obter informações topográficas de amostra macias, tais como biocamadas adsorvidas, a força lateral exercida pela ponta pode conduzir a formação de artefatos devido à penetração na amostra [63-65]. Este problema tem sido resolvido atualmente pelo desenvolvimento de uma técnica de AFM, conhecida como

modo intermitente. No modo intermitente, o cantilever oscila com uma maior amplitude. A vibração é ajustada de forma que a ponta toque a superfície da amostra uma vez a cada período de vibração [63]. Desde que a ponta somente toque a amostra intermitentemente, a interação ponta– amostra (especialmente forças de cisalhamento) é reduzida, o que assegura distúrbios mínimos em camadas adsorvidas [66]. O uso desta técnica tem possibilitado pesquisadores obterem imagens, por exemplo, de agregação de proteínas nas superfícies tais como silício [63], silício metilado [64], monocamadas automontadas [65], filmes poliméricos [66] e mica [67].

Para a caracterização morfológica por AFM foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu, modelo SPM-9500J3.

1.7.4. Ângulo de Contato

O caráter heterogêneo de uma superfície sólida é de fundamental importância nas propriedades de sólidos como, por exemplo, molhabilidade. A medida da tensão superficial de um sólido contra ar ou líquido não pode ser feita experimentalmente porém, o trabalho de adesão de um sólido-líquido, W_{SL} , pode ser medido facilmente. Define-se como trabalho de adesão o trabalho necessário para separar um líquido de um sólido, utilizando-se uma força contrária às forças adesivas entre sólido e líquido. É expresso pela equação 04, conhecida como equação de Dupré [68]:

$$W_{SL} = \gamma_{SA} + \gamma_{LA} - \gamma_{SL} \quad (04)$$

onde, γ_{SA} e γ_{SL} , são tensão superficial do sólido contra o ar e o líquido, respectivamente, e γ_{LA} , é a tensão superficial do líquido. Por outro lado, se existe equilíbrio mecânico em um sistema constituído por uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida, o ângulo que o líquido forma com a superfície sólida é definido como *ângulo de contato*.

Existem diversas técnicas para se medir o ângulo de contato de um líquido sobre uma superfície, uma das mais simples é a obtenção indireta da medida de uma gota presa pela base (gota séssil), Figura 1.3.

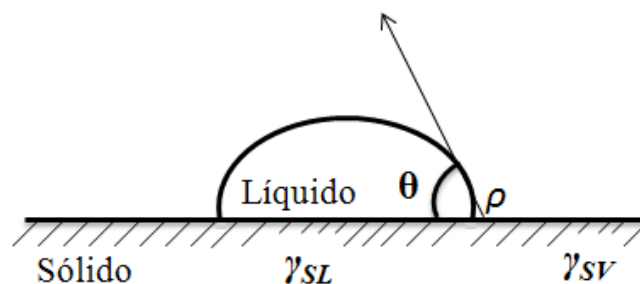


Figura 1.3. Representação esquemática da medida de ângulo de contato [69].

Na Figura 1.2, θ representa o ângulo de contato entre o líquido e a superfície sólida. Nas condições de equilíbrio, obtém-se a equação 05 [70]:

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cos \theta \quad (05)$$

substituindo (05) em (04),

$$W_{SL} = \gamma_{LA} (1 + \cos \theta) \quad (06)$$

Esta equação foi primeiramente deduzida por Young [70]. Ela relaciona o ângulo de contato com a força de adesão líquido-sólido. A molhabilidade de uma superfície sólida é, portanto, caracterizada em termos de ângulos de contato e, conseqüentemente, em adesões relativas entre sólido-líquido e do líquido para com ele mesmo. Mais especificamente, a medida de ângulo de contato com água é um método quantitativo de medição da polaridade de uma superfície sólida. Admite-se que uma superfície sólida está completamente molhada quando $\theta = 0^\circ$ e, que um líquido não molha esta superfície quando $\theta > 90^\circ$ [71,72].

Os ângulos de contato foram medidos em quatro pontos diferentes para cada filme, sendo os filmes em triplicata, totalizando 12 medidas para cada etapa de reação, utilizando o equipamento Contact Angle Meter, Model CAM-MICRO, da marca Tantec.

1.7.5. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

Para determinar a composição química, de materiais, foi utilizada a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). No EDS, os raios-X emitidos pela amostra são captados por um detector de estado sólido (cristais de silício dopados com lítio e boro) e a sensibilidade de detecção dos raios-X depende da mobilidade do dopante Li no

detector. Portanto, o detector é mantido em nitrogênio líquido, para melhorar a mobilidade do Li. [73,74]

Para se obter informações dos elementos químicos contidos na amostra, são utilizados os raios-X característicos emitidos de cada elemento, resultante da interação entre os elétrons primários e os elétrons dos átomos dos elementos da amostra.

Quando os elétrons primários colidem com o elétron de uma camada mais interna do átomo, estes são retirados de sua órbita, produzindo desta maneira uma vacância na camada. Como consequência, outro elétron de uma camada mais externa pode ocupar a vacância, resultando na emissão dos raios-X característicos, conforme mostra a Figura 1.4

Para cada elemento existe um espectro de raios-X característico e há uma relação entre o comprimento de onda (λ) e seu número atômico (Z), que é dada pela lei de Moseley, expressa pela equação 07:

$$\lambda = A(Z-B)^2 \quad (07)$$

onde A e B são constantes e têm valores diferentes para cada λ .

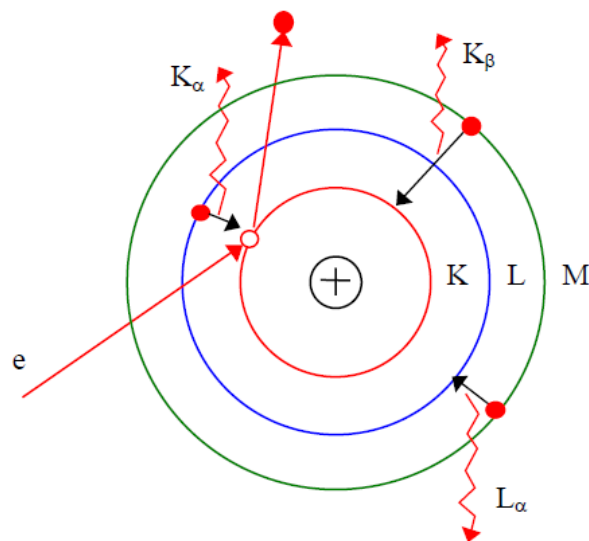


Figura 1.4. Diagrama esquemático da emissão de raios-X e algumas das possíveis transições [75]

1.8. Objetivos

- Objetivo Geral

Desenvolver superfícies quimicamente modificadas a partir de polipropileno funcionalizado.

- Objetivos Específicos

- i) Sintetizar grupos maleimida na superfície do polipropileno isotático funcionalizado;
- ii) Utilizar os grupos maleimidas enxertados na superfície de PP para fotopolimerização de acrilamida, *N*-isopropilacrilamida e metacrilato de glicidila;
- iii) Sintetizar sal de aminas quaternárias e imobilizar enzimas álcool desidrogenase na superfície do PP contendo poli(metacrilato de glicidila) para futuras aplicações biotecnológicas.

Capítulo 2

SÍNTESE DE GRUPOS MALEIMIDAS SOBRE A SUPERFÍCIE DE PP FUNCIONALIZADO COM ANIDRIDO MALEICO

2.1. Introdução

2.1.1. Enxertia de anidrido maleico

Reações de enxertia em superfícies são técnicas versáteis para a introdução de grupos funcionais sobre diferentes substratos poliméricos, inclusive para polímeros apolares e com superfícies de baixa reatividade. O processo de funcionalização por enxertia ocorre pela reação direta dos monômeros com a superfície ativada por radicais livres. A enxertia de anidrido maleico é uma técnica de funcionalização de polímeros bem estabelecida em trabalhos científicos nas últimas décadas [76-80]. Este processo foi esquematizado na Figura 2.

A reação inicia-se, com a formação de radicais, que reagem com o PP, principalmente nos carbonos terciários, pois radicais em carbonos terciários apresentam estabilidade superior aos radicais formados em carbonos secundários, como ilustrado na Figura 2 (a). A reação posterior, Figura 2 (b), ocorre entre a cadeia do polímero e um dos dois carbonos equivalentes do anidrido maleico. A próxima etapa, Figura 2 (c), é o rearranjo do sistema, nesta etapa ocorre à formação da dupla ligação entre a cadeia carbônica do PP e o anidrido maleico com a quebra da ramificação, este etapa não ocorre quando a formação do radical ocorre em carbonos não-ramificados. Entretanto, a formação de radicais em carbonos secundários também promove a imobilização de anidrido maleico, e deve ser considerada, através da formação de unidades de anidrido succinico ligadas à cadeia polimérica via ligação simples [81].

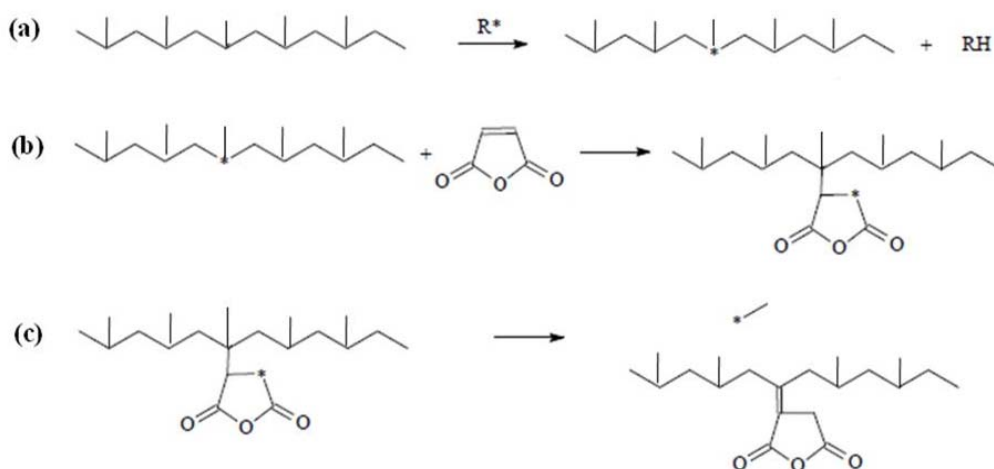
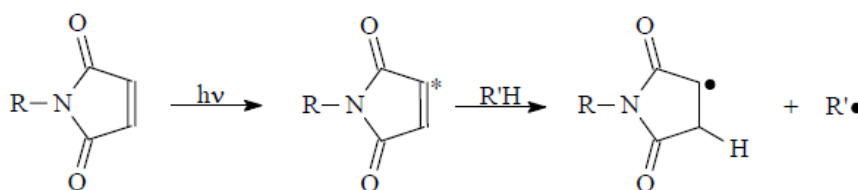


Figura 2. Mecanismo da enxertia radicalar do anidrido maleico na cadeia de PP (adaptação da referência 81e 82).

2.1.2. Grupos Maleimida

Os grupos maleimida (MI) são uma classe especial de monômeros vinílicos com forte característica elétron-aceptor devido as duas carbonilas ligadas diretamente ao sistema C=C. Os grupos maleimida têm características promissoras no desempenho de fotopolimerização sendo capaz de atuar como iniciador, Figura 2.1 [83-88]. Os grupos maleimida sofrem transição para o estado excitado quando expostas à radiação UV, e as espécies de maleimida excitadas iniciam a polimerização radicalar através de um processo de abstração de átomos de hidrogênio. A presença de doadores de átomos de hidrogênio é essencial para a iniciação da polimerização, e na presença destas espécies, radicais são produzidos por uma reação de transferência de elétrons/prótons. Ambos os processo de abstração direta e de transferência de elétrons/prótons resultam na formação de dois radicais capazes de iniciar a polimerização: um radical de succinimida sobre o resíduo da maleimida e um radical no doador de átomos de hidrogênio. Na ausência de uma espécie doadora de átomos de hidrogênio, o processo de abstração de hidrogênio pode ocorrer via intramolecular [89-93]



Esquema 2.1. Mecanismo de conversão de grupos maleimida em radicais livres [84]

A imobilização de grupos maleimida na superfície de um material sólido pode ser usada para iniciar a polimerização de monômeros acrílicos para obter uma camada polimérica ligada à superfície por meio de ligações covalentes. Os grupos maleimida, atuando como fotoiniciadores, são vantajosos para a preparação de camadas superficialmente imobilizadas devido ao processo de polimerização ser mediado por luz, permitindo a realização da polimerização em temperatura ambiente e também permite o controle espacial e temporal sobre o crescimento da camada polimérica. A síntese de grupos maleimidados sobre a superfície de polipropileno ainda não foi relatada na literatura, tratando-se de uma síntese inédita sobre este polímero.

2.2. Parte Experimental

2.2.1. Obtenção dos filmes de PP virgens

Os filmes de polipropileno isotático foram preparados utilizando PP na forma de *pellets* (Sigma-Aldrich) de massa molar média $50.000 \text{ g.mol}^{-1}$, cuja temperatura de fusão varia entre 160-165°C e a densidade é 0,9g/mL a 25°C. Os *pellets* foram colocados em um espaçador retangular de 3x4 cm e levados a uma prensa com aquecimento. Os pellets foram submetidos à pressão de 30,1 MPa na temperatura de 165°C por 3 minutos e em seguida resfriados em banho de gelo. O processo de limpeza da superfície dos filmes foi realizado em um extrator Soxhlet utilizando acetona durante 24h.

2.2.2. Enxertia de anidrido maleico (PPAM)

As amostras de PP foram imersas em uma solução de 80 mL de anidrido acético contendo 4 g de anidrido maleico, a temperatura constante de 100 °C com forte agitação. Em seguida, foi adicionado ao sistema 0,44 g de peróxido de benzoíla (iniciador) e a reação se procedeu por 6 h. Posteriormente, as amostras foram retiradas da solução e lavadas por três vezes com acetona para retirar o excesso de anidrido maleico presente no filme, seguido de lavagem em Soxhlet, com água por 24 h.

2.2.3. Aaminação da superfície de PP funcionalizada com anidrido maleico (PPED)

Os filmes enxertados com anidrido maleico foram imersos em 50 mL de etilenodiamina durante 5 h a temperatura constante de 100 °C. Ao término das 5 h os filmes foram removidos e lavados em Soxhlet, com acetona por 24 h.

2.2.4. Reação de anidrido maleico com as superfícies amino funcionalizadas (PPEDAM)

As amostras dos filmes amino funcionalizados, foram submersas em uma solução de 2 g de anidrido maleico em 30 mL de clorofórmio. O sistema foi mantido sob refluxo durante 24 h. Em seguida os filmes foram retirados e lavados em Soxhlet por 24 h em água.

2.2.5. Formação de maleimida através da reação de ciclização (PPMAL)

Ao término da reação do anidrido maleico com as superfícies amino funcionalizadas, as amostras foram imersas em 30 mL de anidrido acético contendo 0,1g de acetato de sódio a 60 °C durante o período de 24 h para efetuar a reação de ciclização. Após o término da reação os filmes foram lavados em água, por 48 h em extrator do tipo Soxhlet.

No esquema 1, do Anexo I, estão representadas esquematicamente as sínteses apresentadas neste capítulo.

2.3. Resultados e discussão

2.3.1. Análises de FTIR-ATR

2.3.1.1. Obtenção dos filmes de PP virgens

O polipropileno foi escolhido como substrato do presente trabalho, por ser um dos polímeros mais consumidos no mundo, de baixo custo, consideravelmente inerte, com características de volume definidas e por possuir uma superfície hidrofóbica e de baixa reatividade [26].

Os filmes de PP foram preparados em prensa sob aquecimento, no qual os *pellets* foram fundidos a 165°C e prensados a 30,1 MPa, seguido de resfriamento em banho de gelo. Os filmes formados possuem dimensão de 3x4 cm, espessura de aproximadamente 500 µm, com aspecto liso e transparente. Através do espectro de FTIR-ATR, Figura 2.2, é possível caracterizar os filmes virgens, através da análise dos picos de absorção característicos do substrato.

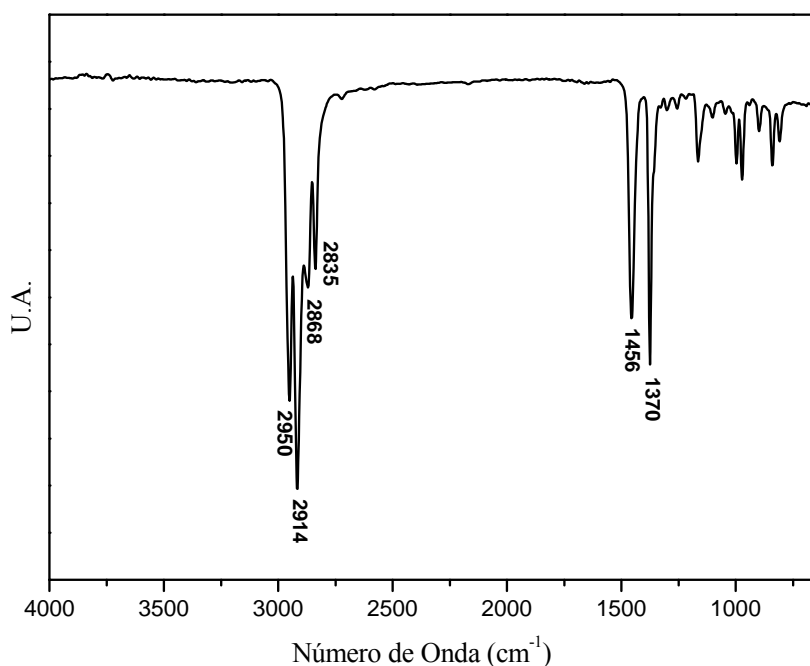


Figura 2.2. Espectro de FTIR-ATR do PP.

Os picos de absorção mais característicos do PP podem ser visualizados em 2950 e 2868 cm⁻¹, atribuídos aos estiramentos assimétrico e simétrico de ligação C-H no CH₃. Em 2914 e 2835cm⁻¹, atribuídos aos estiramentos assimétrico e simétrico de C-H

no CH₂ e em 1456 e 1370 cm⁻¹, referentes à mudança de ângulo assimétrica e simétrica do CH₃ [7].

2.3.1.2. *Enxertia de anidrido maleico*

O método utilizado foi a enxertia radicalar do anidrido maleico sobre o PP. Nesta reação o anidrido maleico se liga ao PP na forma de anidrido succinico, como demonstrado na Figura 2, assim como na forma de pequenos oligômeros de anidrido succinico [81,82]. A superfície funcionalizada com anidrido é caracterizada pela presença de bandas referentes à função química anidrido no espectro de FTIR-ATR, Figura 2.3(b) em 1772 e 1740 cm⁻¹, devido à modos de estiramento assimétrico e simétrico da carbonila de anidrido, e uma banda em 1230 cm⁻¹ referentes ao estiramento C-O. Há também um pequeno pico presente na região de 1715 cm⁻¹, que pode ser atribuído ao estiramento de carbonila de ácido carboxílico formado pela hidrólise dos grupos anidrido.

A reatividade da superfície funcionalizada com grupos anidrido foi testada tratando a amostra com uma solução 1,0 mol.L⁻¹ de KOH durante 2 h a 50 °C. O tratamento da superfície funcionalizada com grupos anidrido na solução de KOH promoveu à hidrólise completa dos grupos anidridos. Esta afirmação está em concordância com o espectro de FTIR-ATR do filme após o tratamento com a solução de KOH evidenciado na Figura 2.3(c). Verifica-se que as bandas em 1772 e 1740 cm⁻¹ atribuídas aos grupos anidrido não aparecem mais no espectro. No entanto, a intensidade do sinal em 1715 cm⁻¹ ainda é perceptível em menor intensidade, o que torna a justificativa acima, referente à formação de ácido carboxílico gerado pela hidrólise de grupos anidridos coerente. Em 1560 cm⁻¹ surge um sinal intenso atribuído ao estiramento C=O de carboxilato proveniente da neutralização de grupos ácidos carboxílicos formados na hidrólise.

A permanência da banda em 1715 cm⁻¹ também pode ser justificada, devido à possibilidade de existência de grupos anidridos em regiões não acessíveis a solução. A funcionalização dos filmes de PP por reações heterogêneas gera uma distribuição de grupos funcionais contidos em um espaço tridimensional na região superficial. A concentração dos grupos funcionais é máxima na superfície exposta e diminui no sentido da superfície para o volume do filme, onde a concentração se aproxima de zero. A penetração da solução aquosa em contato com o PP no filme polimérico é limitada a

uma região de pequena profundidade onde a concentração de grupos hidrofílicos é alta, conseqüentemente, grupos funcionais localizados em regiões mais profundas, onde a densidade de grupos funcionais é pequena, não é acessível à solução aquosa devido à hidrofobicidade da região. Fato decorrente dessa variação de concentração de grupos funcionais em função da espessura da camada modificada é que grupos localizados em regiões não acessíveis à solução aquosa são acessíveis ao monitoramento por FTIR-ATR. A radiação infravermelha penetra aproximadamente um quarto do comprimento de onda da luz observada (1200 nm a 1700 cm^{-1}).

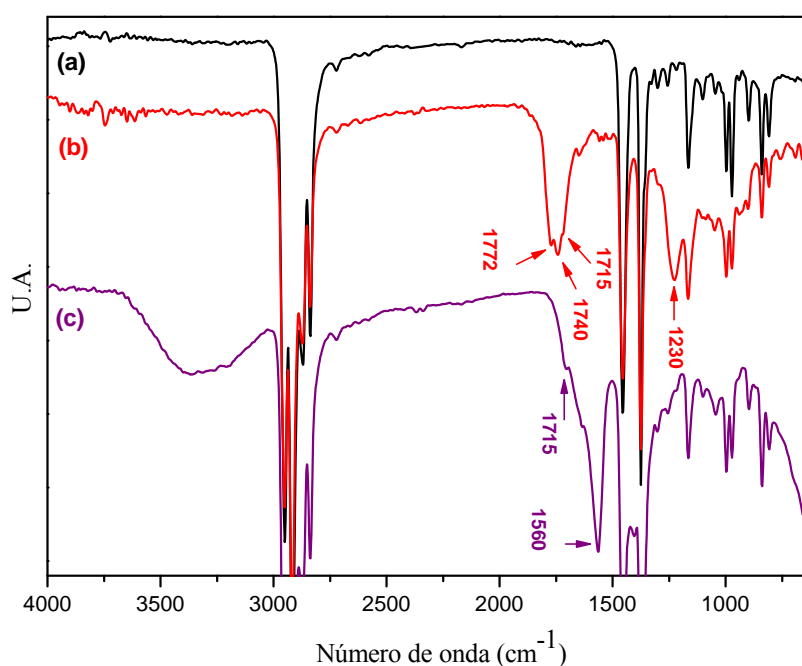


Figura 2.3. Espectros de ATR-FTIR do (a) PP, (b) PPAM e (c) PP enxertado com anidrido maleico tratado com solução de KOH 1 mol/L.

2.3.1.3. Aminoação da superfície de PP funcionalizado com anidrido

A superfície funcionalizada com anidrido foi utilizada, sem tratamento prévio, para o preparo da superfície amino funcionalizada pela reação direta dos grupos anidrido com etilenodiamina. A reação entre um anidrido cíclico e uma amina primária produz um composto que possui uma função amida e uma função sal de amina, como demonstrado na Figura 2.4

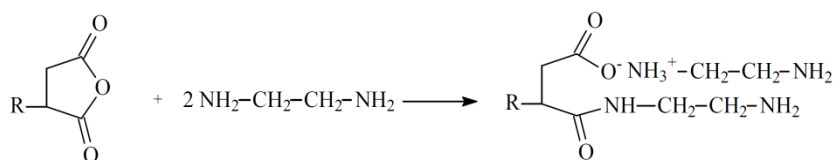


Figura 2.4. Reação entre um anidrido cíclico e uma amina primária.

No espectro de FTIR-ATR do filme funcionalizado com grupos anidrido após a reação com o etilenodiamina, Figura 2.5(c), é possível visualizar alterações em relação ao espectro do filme antes da reação, Figura 2.5(b). Pode ser verificado que o anidrido foi consumido na reação com o etilenodiamina, este fato é embasado na ausência de picos do sinal em 1772 e 1740 cm^{-1} atribuído ao estiramento assimétrico das carbonilas do grupo anidrido. A formação da superfície funcionalizada com grupos amina é caracterizada pela presença do sinal referente à deformação N-H de amina primária em 1545 cm^{-1} , a formação de amida pode ser comprovada através da presença do sinal em 1658 cm^{-1} atribuído a carbonilas pertencentes a grupos amida. Também é observado a diminuição da intensidade da banda em 1230 cm^{-1} , característica de ligação C-O. O carboxilato formado durante a reação pode ter sido convertido em ácido carboxílico e o sal de amina removido durante o processo de extração. Esta afirmativa pode ser justificada pela presença do sinal em 1704 cm^{-1} atribuído ao estiramento da carbonila do ácido carboxílico, Figura 2.5(c).

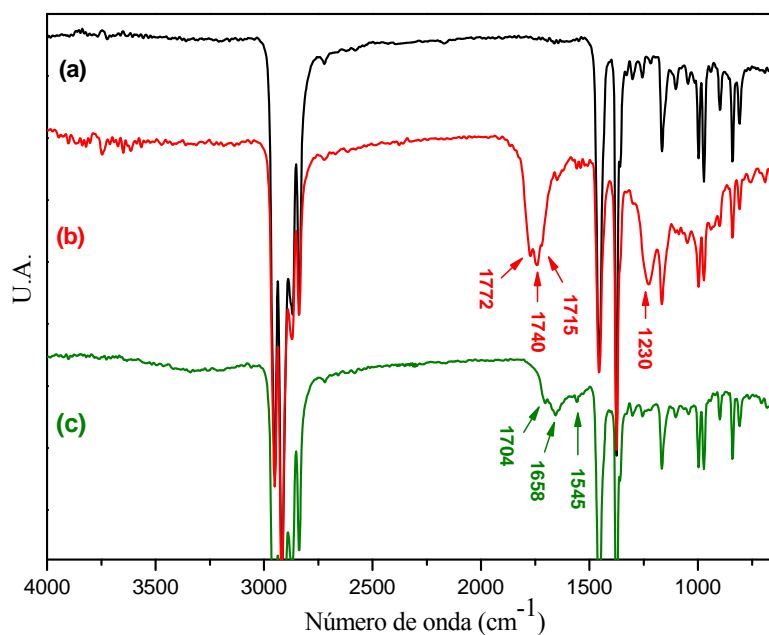


Figura 2.5. Espectros de FTIR-ATR do (a) PP, (b) PPAM e (c) PPEd

2.3.1.4. Reação de anidrido maleico com as superfícies amino funcionalizadas

O anidrido maleico pode reagir com a superfície amino funcionalizada pelo rompimento do grupo anidrido e a formação de uma função amida e uma função ácido carboxílico. Para tal, os filmes contendo a superfície amino funcionalizadas foram imersos em uma solução saturada de anidrido maleico em clorofórmio sob refluxo durante 24 h. Na sequência os filmes foram removidos da solução e lavados várias vezes em água para a remoção dos resíduos da reação. A ocorrência da reação pode ser verificada por meio das alterações nas intensidades dos sinais dos grupos amina, amida e de ácido carboxílico, nos espectros de FTIR-ATR dos filmes após a reação com o anidrido maleico que são apresentados nas Figuras 2.6(c). Comparando estes espectros com os espectros dos filmes funcionalizados com amina, Figura 2.6(b), é perceptível a diminuição do sinal em 1545 cm^{-1} atribuídos aos grupos amina. Este fato indica que grande parte dos grupos amina foram consumidos durante a reação. Duas novas bandas aparecem, ou tiveram sua intensidade aumentada, nos espectros de FTIR-ATR dos filmes após a reação, uma em 1715 cm^{-1} e um ombro em 1635 cm^{-1} referentes a carbonilas de grupos de ácido carboxílico e de amida, respectivamente, o que comprova que houve modificação, como desejado.

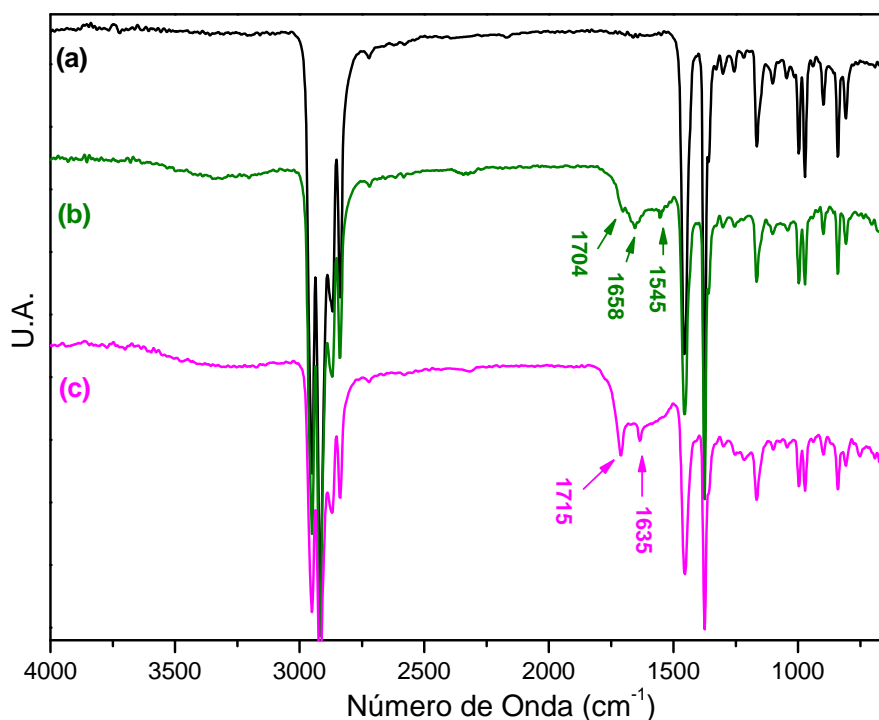


Figura 2.6. Espectros de FTIR-ATR do (a) PP (b) PPED e (c) PPEADM.

2.3.1.5. Formação de maleimida através da reação de ciclização

A reação de ciclização para formação de grupos maleimida é uma reação de desidratação e é favorecida em altas temperaturas. A reação de ciclização pode ocorrer em temperaturas inferiores somente com o auxílio de catalisadores. O anel do grupo maleimida é formado em anidrido acético utilizando acetato de sódio como catalisador [94]. As espécies residentes na superfície do filme durante esta reação geram pequenas alterações nos espectros de FTIR-ATR dos filmes após a ciclização, Figura 2.7(c), tais como o desaparecimento do sinal em 1635 cm^{-1} atribuído a amida e o aparecimento de um pequeno sinal em 1654 atribuído a carbonila de grupos amida. Era esperado uma diminuição do sinal em 1715 cm^{-1} , referente às carbonilas de grupos ácido carboxílico, entretanto, a diminuição do sinal em 1715 cm^{-1} não é nítida devido ao aparecimento do sinal referente às carbonilas dos grupos maleimida que aparecem na mesma região [95]

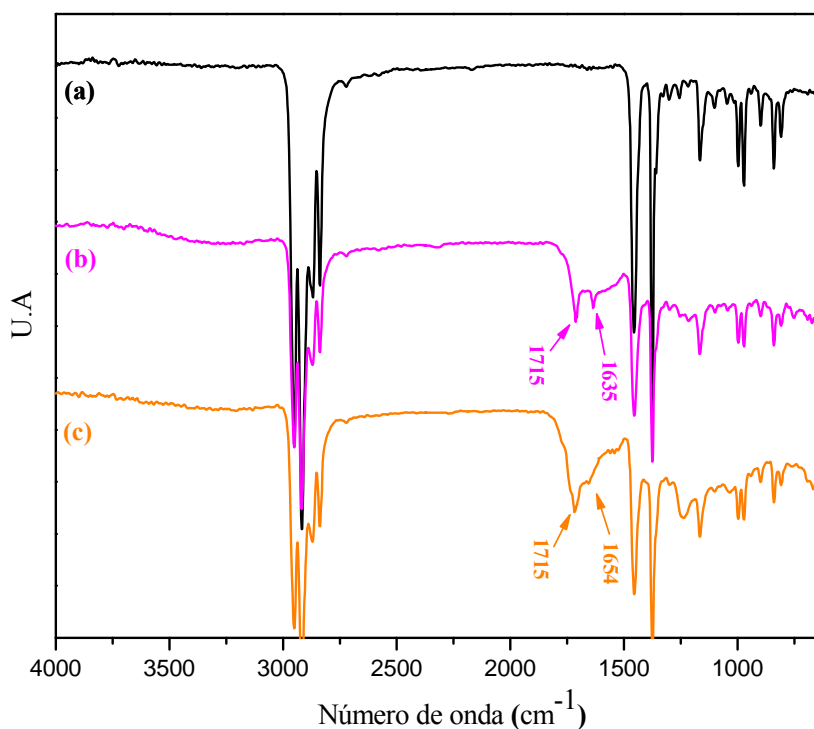


Figura 2.7. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de (a) PP, (b) PPEDAM e (c) PPMAL.

2.3.2. Morfologia dos filmes modificados

2.3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As micrografias obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEMs) dos filmes modificados foram representadas na Figura 2.8. A micrografia do filme de PP enxertado com anidrido maleico é apresentada na Figura 2.8(b), na qual são visualizados arranjos irregulares e depressões na superfície do filme, atribuídos a deformação na superfície do PP durante o processo de enxertia. Estas alterações morfológicas não estão presentes na micrografia do PP virgem, Figura 2.8(a).

As micrografias dos filmes funcionalizados com os grupos maleimidas são apresentadas na Figura 2.8(c). É observada uma diferença entre o filme modificado com anidrido maleico e o filme contendo grupos maleimida. As superfícies dos filmes funcionalizados com os grupos maleimidas apresentam estruturas diferenciadas, no formato de pequenas placas, além dos filmes apresentarem depressões com menores profundidades, quando comparados com os filmes enxertados com anidrido maleico, Figura 2.8(b).

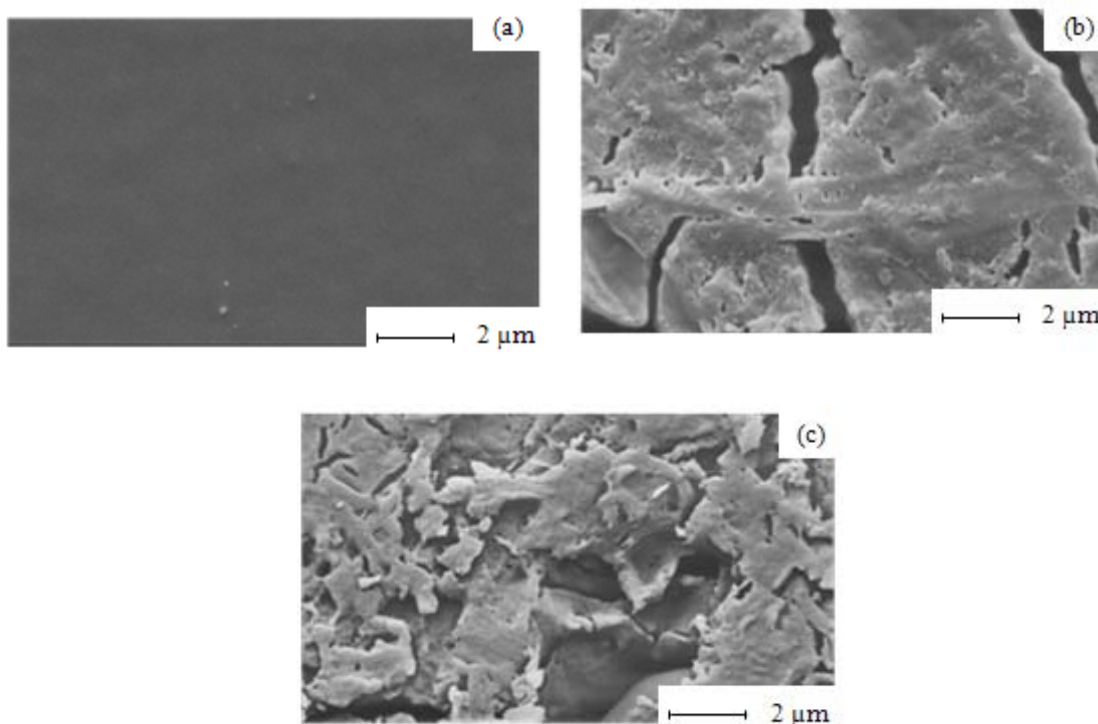


Figura 2.8. Micrografias de SEM das superfícies dos filmes de (a)PP, (b) PPAM e (c) PPMAL.

2.3.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM) e Rugosidade Média Quadrática (RMQ)

A alteração da morfologia dos filmes após as modificações na superfície também pode ser comprovada por meio das imagens de microscopia de força atômica (AFM). Nas Figuras 2.9(b) e (c), é visualizado estruturas bem definidas que se assemelham a morros uniformemente distribuídos no filme de PP enxertado com anidrido maleico e PP contendo maleimida, respectivamente. O surgimento destas estruturas pode ser resultado da deformação na superfície do PP durante os procedimentos. O processo de deformação provoca um aumento na área interfacial e é facilitado pelo tempo de reação prolongado e pela alta temperatura das reações.

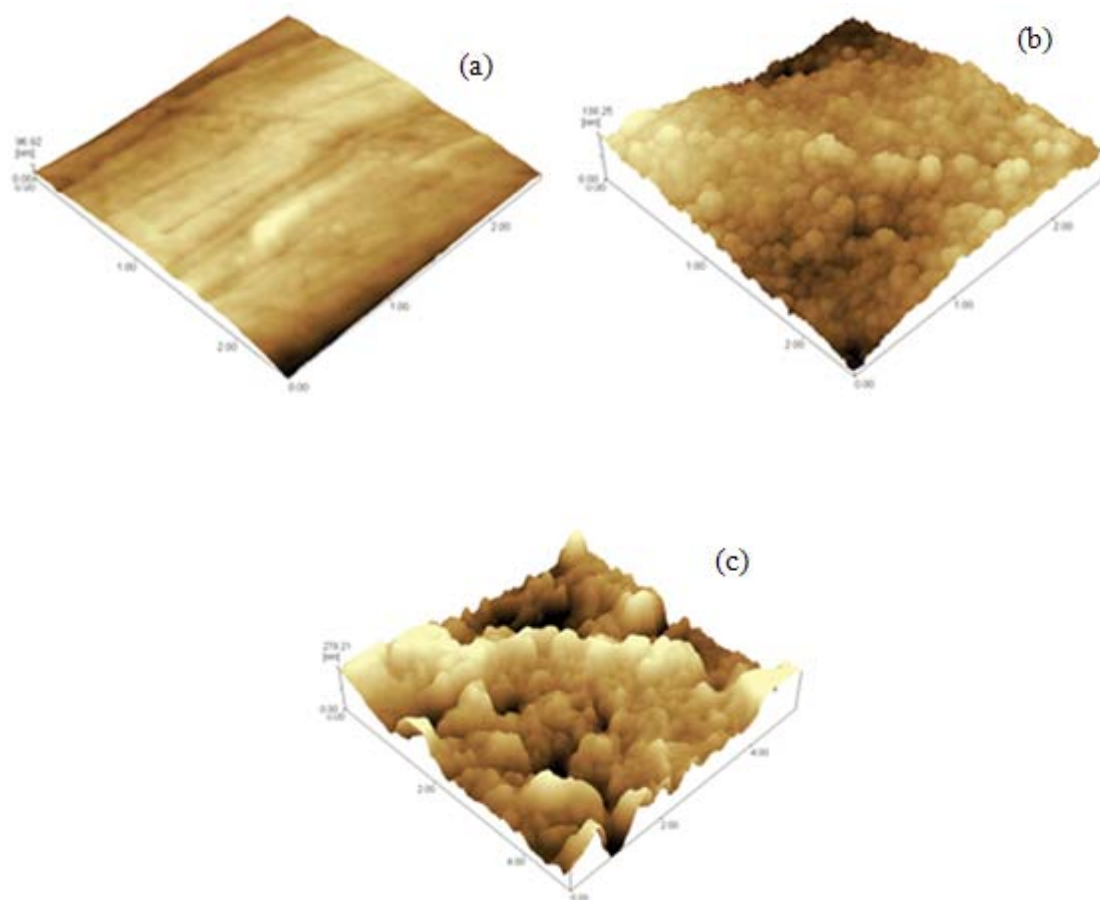


Figura 2.9. Imagens de AFM do (a), PP, (b) PPAM e (c) PPMAL.

A deformação do filme pode ser comprovada pelo aumento da rugosidade média quadrática (RMQ). Para o filme de PP virgem este parâmetro é 7 nm. Para os filmes modificados com anidrido maleico e com grupos maleimidas os valores de RMQ são 25 e 89 nm respectivamente, como mostrado na Figura 2.10.

O valor da RMQ é sempre dado por uma media de quatro valores obtidos por quatro imagens diferentes.

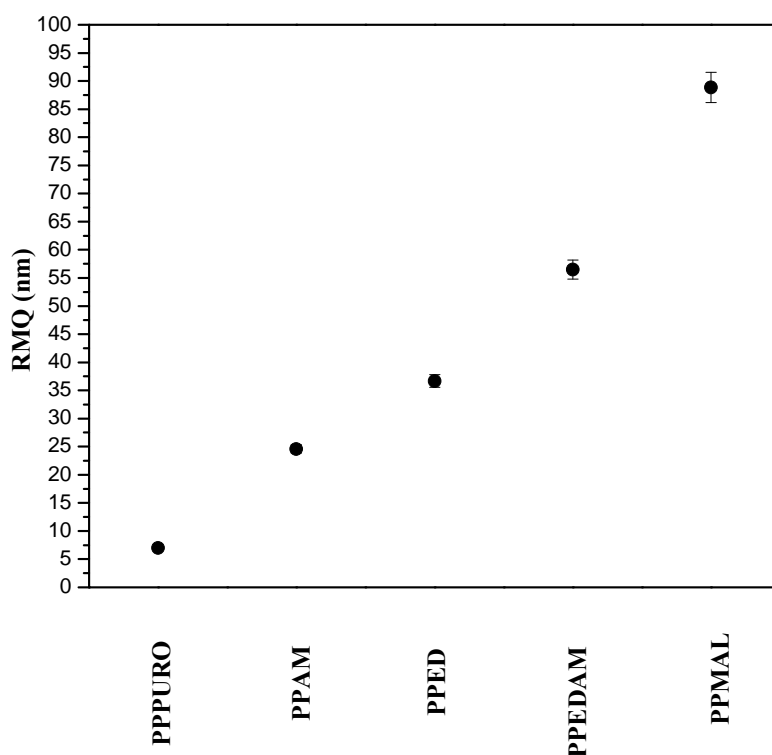


Figura 2.10. Rugosidade Média Quadrática dos filmes de PP durante os procedimentos experimentais.

2.3.3. Medidas de Ângulo de Contato

O ângulo de contato do filme de PP puro é de $92^{\circ} \pm 1^{\circ}$, o que corresponde a superfícies hidrofóbicas. O valor do ângulo de contato para os vários processos de modificação da superfície do filme de PP podem ser visualizados na Figura 2.11. Para o PP contendo moléculas de anidrido maleico o valor é de aproximadamente $78^{\circ} \pm 1^{\circ}$. Esta diminuição no valor do ângulo de contato mostra que o processo de enxertia aumenta a molhabilidade dos filmes, devido a presença de grupos carbonílicos na superfície do

polímero. Após a reação de moléculas de etilenodiamina com os grupos anidridos enxertados sobre o PP o valor do ângulo de contato diminui sendo aproximadamente $75^\circ \pm 1^\circ$. Esta diminuição do valor está associada a presença de nitrogênio na superfície, o que possibilita a ocorrência de mais interações de hidrogênio do que quando havia apenas grupos carbonílicos. Após a adição de outra molécula de anidrido maleico o ângulo de contato diminui ainda mais, atingindo o valor de $64^\circ \pm 1^\circ$, o que é atribuído a presença de mais grupos carbonílicos, carboxílicos e átomos de nitrogênio livre. No entanto na última etapa, quando são sintetizados grupos maleimida sobre a superfície do filme o valor do ângulo de contato volta a aumentar, devido a ausência de grupos carboxílicos e de grupos NH livre na superfície para que ocorresse as interações entre estes grupamentos e as moléculas de água.

Os valores aferidos de ângulo de contato são uma média de quatro valores obtidos em pontos diferentes de cada amostra.

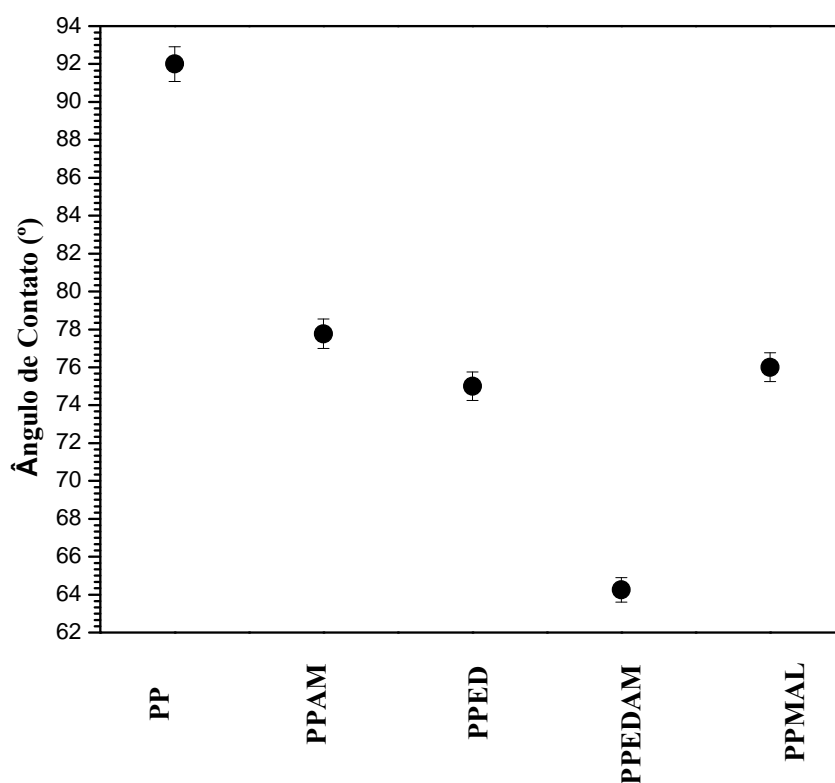


Figura 2.11. Variação do ângulo de contato para os diferentes processos de modificação da superfície do PP.

2.4 Conclusão

A enxertia radicalar com anidrido maleico é um método adequado de introdução de grupos reativos a superfície do PP, e estes grupos estão imobilizados na superfície através de ligações covalentes. No entanto, uma fração de grupos anidridos estão localizados em uma região inacessível em relação à reação com espécies químicas presente em uma solução aquosa. Estes grupos estão alguns nanômetros abaixo da superfície, em uma região sensível a técnica de FTIR-ATR, o que não interferiu nas próximas etapas de modificação.

Capítulo 3

FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE ACRILAMIDA, N-ISOPROPILACRILAMIDA E METACRILATO DE GLICIDILA INICIADA POR GRUPOS MALEIMIDAS SINTETIZADOS SOBRE A SUPERFÍCIE DO POLIPROPILENO

3.1. Introdução

3.1.1. Camadas poliméricas hidrofílicas

O desenvolvimento de camadas poliméricas finas ligadas covalentemente sobre a superfície de materiais sólidos possibilita a melhoria das características do substrato através da modificação do comportamento interfacial. A forte interação entre a camada polimérica modificadora e o substrato, promovida pelo caráter covalente da ligação, assegura a estabilidade do sistema em relação à exposição a bons solventes ou aquecimento a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea ou de fusão [96-99].

Métodos de polimerização iniciadas na superfície de substratos, conhecidos como “*Grafting-to*”, são promissores para a preparação de monocamadas imobilizadas covalentemente [100-102]. Polimerização aniônica, catiônica e via radical livre têm sido utilizadas para sintetizar camadas poliméricas em superfície de substratos sólidos. O grau de enxertia de macromoléculas é proporcional a densidade de iniciadores na superfície do substrato sólido, e estruturas do tipo “brushes” são obtidas se a distância média entre os iniciadores na superfície do substrato for menor que o raio de giração do polímero imobilizado. Nas camadas do tipo “brushes” ocorre a orientação das cadeias poliméricas perpendicularmente em relação à superfície do substrato devido ao efeito de exclusão de volume [103].

Polimerização via radical livre é uma técnica muito útil, e pode ser utilizada para uma grande variedade de grupos funcionais orgânicos. Iniciadores de radical livre, com estrutura similar ao do 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN), imobilizados sobre a superfície de materiais poliméricos tem sido utilizados para sintetizar camadas poliméricas enxertadas [104-106]. Os resultados de diversos trabalhos demonstram que o método “*grafting-from*” por meio de polimerização via radical livre pode ser utilizado para o preparo de camadas poliméricas com alta densidade de enxertia e com controle da espessura da camada formada sobre substratos poliméricos, como polietileno, poliestireno, e em vidro. No entanto não há relatos na literatura da utilização do método “*grafting-from*”, utilizando grupos maleimidas sobre superfície de PP.

3.1.2. Acrilamida e *N*-isopropilacrilamida

A acrilamida (AAM) é considerada o monômero mais simples e mais importante da série das amidas acrílicas e metacrílicas. Este monômero contém dois centros reativos, a dupla ligação e a carbonila, e possui fórmula química C_3H_5NO . O grupo amida pode sofrer reações características de uma amida alifática, exibindo fracas propriedades básicas e ácidas [107]. A dupla ligação da AAM é deficiente de elétrons e também podem sofrer vários tipos de reações, como hidrólise ácida ou básica, adições do tipo Michael, desidratação, entre outras.

A Poliacrilamida é um polímero sintético obtido através da polimerização de acrilamida, é versátil em água, pois é solúvel em várias concentrações, temperaturas e valores de pH, como também apresenta baixo custo e uma baixa toxicidade relativa [108].

Vários derivados de AAM podem ser obtidos pela substituição dos átomos de hidrogênio do grupo amida por outros radicais. O monômero substituído da AAM mais conhecido é o *N*-isopropilacrilamida (NIPAAm), que possui fórmula química $C_6H_{11}NO$, e é formado pela substituição de um dos átomos de hidrogênio do grupo amida por um grupo isopropil. A reatividade do NIPAAm é diminuída em relação ao AAM devido ao maior impedimento estérico dos centros ativos [109].

O monômero NIPAAm pode ser polimerizado, formando o polímero poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) que possui caráter hidrofílico, e baixa toxicidade, podendo ser utilizado na área de biomateriais [110]. O PNIPAAm possui uma característica muito interessante, pois apresenta diagrama de fase do tipo LCST (Lower Critical Solution Temperature), cuja a temperatura consoluta mínima em água é em torno de 30 a 35 °C [111].

O fenômeno de LCST no PNIPAAm promove uma reorientação dos grupos polares e apolares em função da temperatura, de forma que, abaixo da LCST o PNIPAAm possui características hidrofílicas, pois as cadeias do PNIPAAm estão expandidas devido às interações de hidrogênio entre os grupos polares desse polímero e as moléculas de água. Acima da LCST, ocorre a compactação das cadeias, devido ao enfraquecimento das interações de hidrogênio, tornando mais favorável as interações intra e intermoleculares entre os grupos amida do PNIPAAm, deixando os grupos isopropil mais expostos, conferindo a esse polímero características hidrofóbicas [112].

Dessa maneira, o PNIPAAm é um polímero de grande interesse para ser utilizado em diversas áreas, principalmente na área de biotecnologia.

3.1.3. Metacrilato de Glicidila

O monômero metacrilato de glicidila (GMA) é um composto que apresenta dois sítios de reação, contendo grupos epóxi em um dos lados da cadeia e grupos acrílicos do outro. Estas duas funções trazem benefícios na preparação de polímeros, devido este material oferecer propriedades como flexibilidade e molhabilidade, oriundas da função acrílico, juntamente com a resistência química proveniente do epóxi [113]. A alta reatividade do grupo epóxi frente a uma larga variedade de reagentes possibilita realizar novas rotas para preparar inúmeros polímeros multifuncionais através das modificações químicas.

Dados da literatura demonstram que vários trabalhos utilizam da reatividade dos grupos epóxidos para ancorar substâncias com propriedades específicas, como Bernard e colaboradores [114], por exemplo, que realizaram o ancoramento de ciclodextrinas em polipropileno enxertado com metacrilato de glicidila para tratamento e descontaminação de águas residuais e Huang e colaboradores [115] que desenvolveram um método de enxertia de GMA em polipropileno para melhorar a compatibilização na preparação de blendas poliméricas. Isto é possível devido ao anel epóxi do metacrilato de glicidila apresentar-se reativo frente a diversos compostos.

3.2. Parte Experimental

3.2.1. Fotopolimerização de acrilamida, N-isopropilacrilamida e metacrilato de glicidila

Os filmes funcionalizados com os grupos maleimida foram colocados no interior de cubetas de quartzo, com espessura interna de 1,0 mm. Cada cubeta contendo um filme funcionalizado com os grupos maleimida foi preenchida com uma respectiva solução de monômero. As soluções dos monômeros acrilamida e N-isopropilacrilamida, foram preparadas utilizando água como solvente, com concentração de 1,40 mol.L⁻¹. A solução do monômero metacrilato de glicidila foi preparada em tetraidrofurano, de concentração 1,14 mol.L⁻¹.

Cada cubeta contendo apenas um filme polimérico e uma respectiva solução de monômeros foi exposta a radiação UV proveniente de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão com potência de 250 watts. As cubetas foram dispostas a 35 cm de distância da lâmpada em quatro tempos diferentes de polimerização. Primeiramente foram expostas a luz UV três cubetas, cada uma delas contendo um filme e apenas uma única solução de monômero por cubeta, sem haver mistura dos monômeros, por 30 minutos de irradiação. Em seguida mais três cubetas, contendo filmes novos, com maleimida sobre a superfície, contendo cada uma delas uma respectiva solução de monômero foram expostas a luz UV por 45 minutos de irradiação UV. Esta mesma seqüência de experimentos foi realizada para os tempos de 60 e 90 minutos de irradiação UV. Após o processo de foto-polimerização os filmes contendo poliacrilamida e poli(N-isopropilacrilamida) foram lavados com água, e os filmes contendo poli(metacrilato de glicidila) foram lavados em acetona, ambos em banho ultrassônico e em extrator do tipo Soxhlet, para a remoção de monômeros e de qualquer outro material apenas fisicamente sorvido nos filmes.

A espessura da camada polimérica formada sobre o PP no processo de fotopolimerização, foi estimada pelo aumento na massa do substrato, através do método gravimétrico, dado pela equação 08:

$$\text{Espessura da camada} = \Delta w / A \cdot d \quad (08)$$

em que Δw é o aumento na massa do substrato durante o processo de fotopolimerização, em grama (g). O valor de Δw foi obtido pela pesagem das amostras em uma balança analítica AA 200 DS (sensibilidade 0,02 mg, Denver Instrument Co.). A área superficial

é denotada por A na equação. A área superficial foi determinada medindo as dimensões dos substratos (área de um retângulo, lado x altura) com o auxílio de um paquímetro (precisão de 0,05 mm) considerando o filme perfeitamente liso. A densidade dos polímeros formados no processo de fotopolimerização é representada por d . Os valores de densidade usados foram de $1,302 \text{ g/cm}^3$ para a poliacrilamida, $1,269 \text{ g/cm}^3$ para a poli(*N*-isopropilacrilamida) e de $1,080 \text{ g/cm}^3$ para o poli (metacrilato de glicidila).

No esquema 2, do Anexo I, estão representadas esquematicamente as fotopolimerizações apresentadas neste capítulo.

3.3. Resultado e Discussão

3.3.1. FTIR-ATR

3.3.1.1. Fotopolimerização de Acrilamida, iniciada por grupos maleimida suportados sobre o PP.

Na Figura 3 são apresentados os espectros de FTIR-ATR dos filmes modificados com os grupos maleimida após a irradiação destes imersos na solução de acrilamida. Os espectros são apresentados para quatro diferentes tempos de irradiação. É possível observar que para os tempos de irradiação de 30 e 45 minutos ainda é perceptível uma banda na região de 1715 cm^{-1} , referente às carbonilas de grupos maleimida ou as carbonilas das succinimidas, e uma banda em 1654 cm^{-1} , característico de amida, que pode ser atribuída aos grupos amida, presentes no filme contendo grupos maleimida, indicando que não houve reação de fotopolimerização, ou pode ser referente aos grupos amida da poliacrilamida, indicando parcial reação de fotopolimerização, o que pode ser afirmado pelo aumento relativo da banda na região de 3220 cm^{-1} característicos ao modo de estiramento N-H de amida, existente na poliacrilamida.

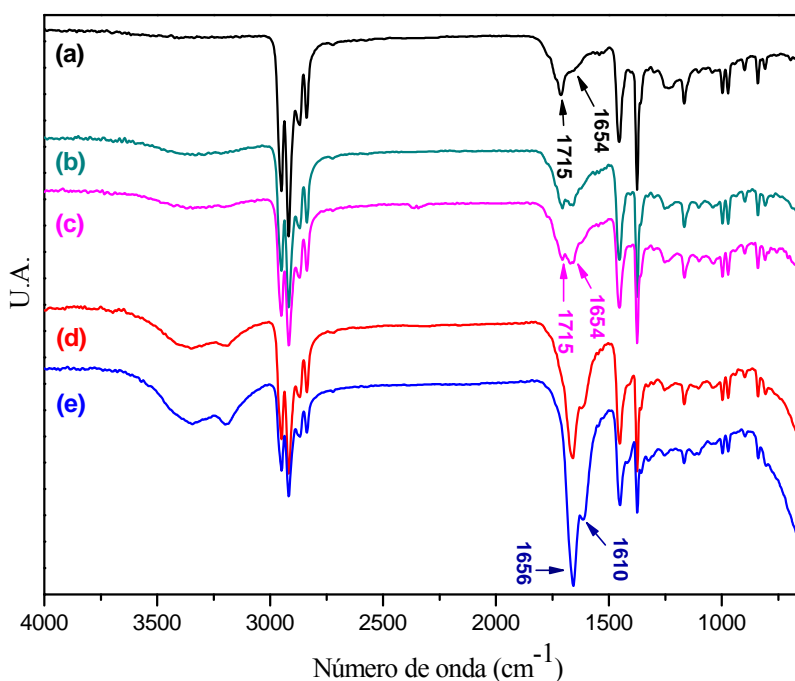


Figura 3. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PPMAL (a), após a fotopolimerização de AAm por 30(b), 45(c), 60(d) e 90(e) minutos de irradiação.

No entanto, para as fotopolimerizações posteriores, com tempos de radiação de 60 e 90 minutos, é possível observar o desaparecimento da banda na região de 1715 cm^{-1} , e a permanência da banda em 1656 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O característico de amida e o surgimento de uma nova banda em 1610 cm^{-1} referente a deformação N-H de amida, sinais que podem ser atribuídos à poliacrilamida. Também ocorreu um aumento significativo na banda na região de 3220 cm^{-1} , que agora se divide em duas novas bandas, uma em 3350 cm^{-1} e outra em 3190 cm^{-1} , característica ao estiramento assimétrico e simétrico de N-H de amidas primárias, como a poliacrilamida [116]. Deve ser ressaltado que a banda característica da vibração de estiramento da ligação C=C do monômero que aparece na região de 1620 cm^{-1} não está presente nos espectros indicando que não há monômeros impregnados no filme e que a reação ocorreu como se esperava [117].

3.3.1.2. Fotopolimerização de N-isopropilacrilamida, iniciada por grupos maleimida suportados sobre o PP.

Na Figura 3.1 encontram-se os espectros de FTIR-ATR dos filmes modificados com os grupos maleimida após a irradiação destes imersos em solução de NIPAAm. Os espectros são apresentados para tempos de irradiação de 30, 45, 60 e 90 minutos. São observados os sinais em 1643 e 1541 cm^{-1} , que podem ser atribuídos aos estiramentos C=O e a deformação N-H, característico de amida, comprovando desta forma a polimerização do PNIPAAm. É também possível observar um aumento de intensidade dos sinais quando o tempo de irradiação dos filmes aumenta, o que sugere um possível aumento de espessura na camada polimérica, ou seja, quanto maior o tempo de polimerização, maior a camada polimérica formada sobre o filme de PP. Ainda deve ser ressaltado o não desaparecimento da banda na região de 1715 cm^{-1} , característica dos grupos maleimida, o que pode ser justificado devido ao comportamento do tipo LCST do PNIPAAm, uma vez que durante o processo de fotopolimerização há um aumento na temperatura com o aumento do tempo de irradiação, atingindo valores de até 37°C , desta forma o PNIPAAm adquire comportamento hidrofóbico, impedindo que os monômeros cheguem próximo a superfície do PP, sobrando assim grupos maleimida livres, sem reagir. Deve ser observado também que a banda característica da ligação C=C do monômero *N*-isopropilacrilamida, caracterizado pela banda na região em 1620

cm^{-1} , não está presente nos espectros, indicando ausência de monômeros impregnados no filme [118].

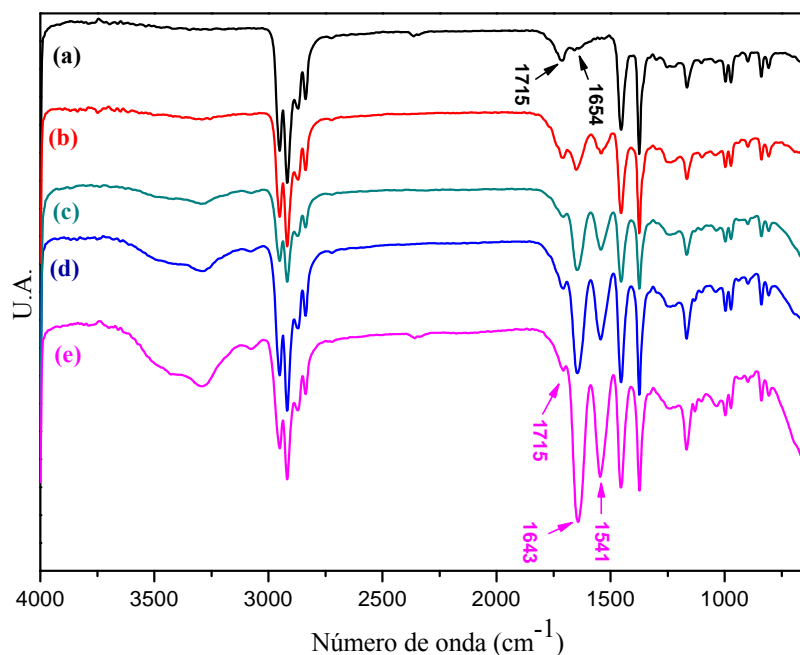


Figura3.1. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PP MAL (a), após a fotopolimerização de NIPAAm por 30(b), 45(c), 60(d) e 90(e) minutos de irradiação.

3.3.1.3. Fotopolimerização de Metacrilato de Glicidila, iniciada por grupos maleimida suportados sobre o PP.

Os espectros de FTIR-ATR dos filmes modificados contendo maleimida após a imersão dos mesmos na solução de GMA são apresentados na Figura 3.2. Os espectros (c,d,e,f) podem ser caracterizados pelos sinais em 1726 cm^{-1} , referente a carbonila de éster do PGMA, em 1141 cm^{-1} , referente a ligação C-O do anel epóxido e em 753 cm^{-1} , característico de deformação do anel epóxido. Novamente é possível observar um aumento da intensidade dos picos com o aumento do tempo de fotopolimerização, condizendo novamente com que há um aumento da espessura da camada polimérica formada sobre a superfície do filme. Também deve ser evidenciada a ausência da banda característica do monômero, em 1640 cm^{-1} , referente ao estiramento C=C, confirmando a polimerização do GMA [34,119].

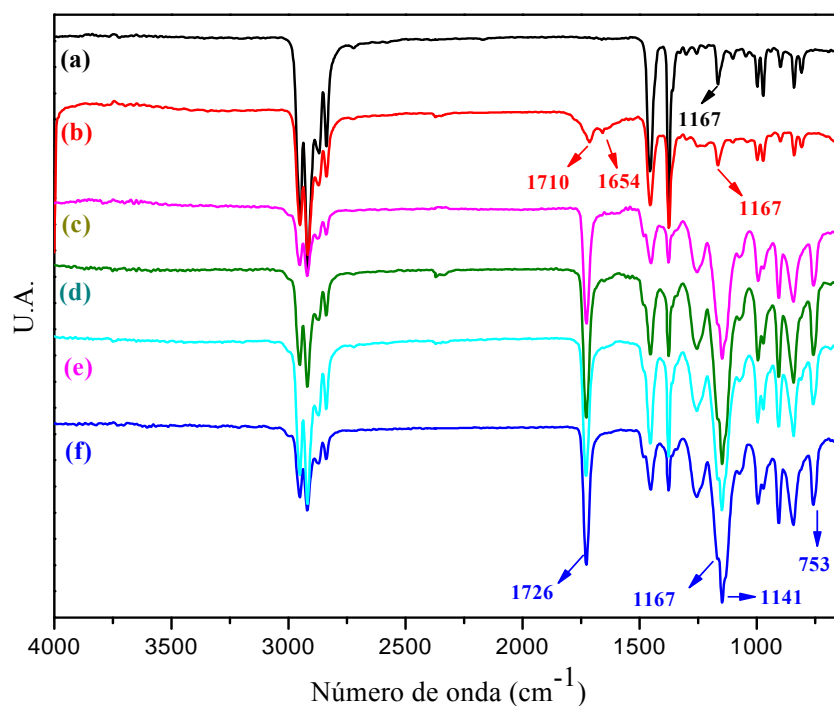


Figura 3.2. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PP (a), PPMAL (b), após a fotopolimerização de GMA por 30(c), 45(d), 60(e) e 90(f) minutos de irradiação.

3.3.2. Morfologia dos filmes modificados

3.3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As polimerizações de acrilamida, *N*-isopropilacrilamida e metacrilato de glicidila alteraram a morfologia dos filmes funcionalizados com os grupos maleimida. As micrografia podem ser visualizadas na figura 3.3 e figura 3.3.1. A morfologia é aparentemente igual para os três polímeros, no qual é observado a formação de estruturas uniformes que recobrem toda a superfície dos filmes, formando camadas poliméricas que se tornam mais homogêneas com o aumento do tempo de exposição à radiação UV. Estas camadas poliméricas recobrem uniformemente as depressões, que havia nos filmes contendo grupos maleimidados.

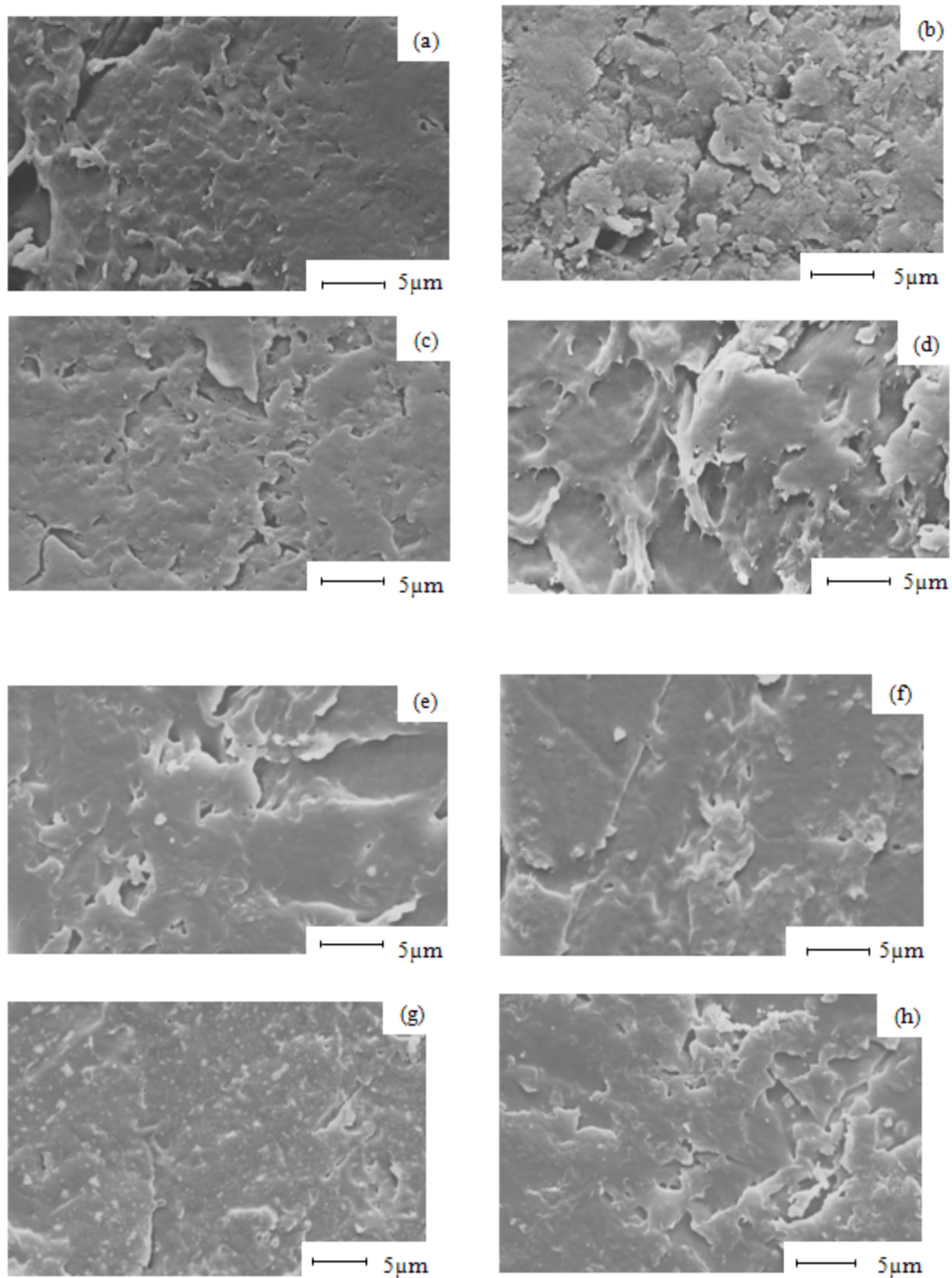


Figura 3.3. Micrografias de SEM para os filmes de PP contendo PAAm para os tempos de fotopolimerização de 30 (a), 45 (b), 60 (c) e (90) minutos, seguido das imagens de PP contendo PNIPAAm para os tempos de fotopolimerização de 30 (e), 45 (f), 60 (g) e 90 (h) minutos de irradiação UV.

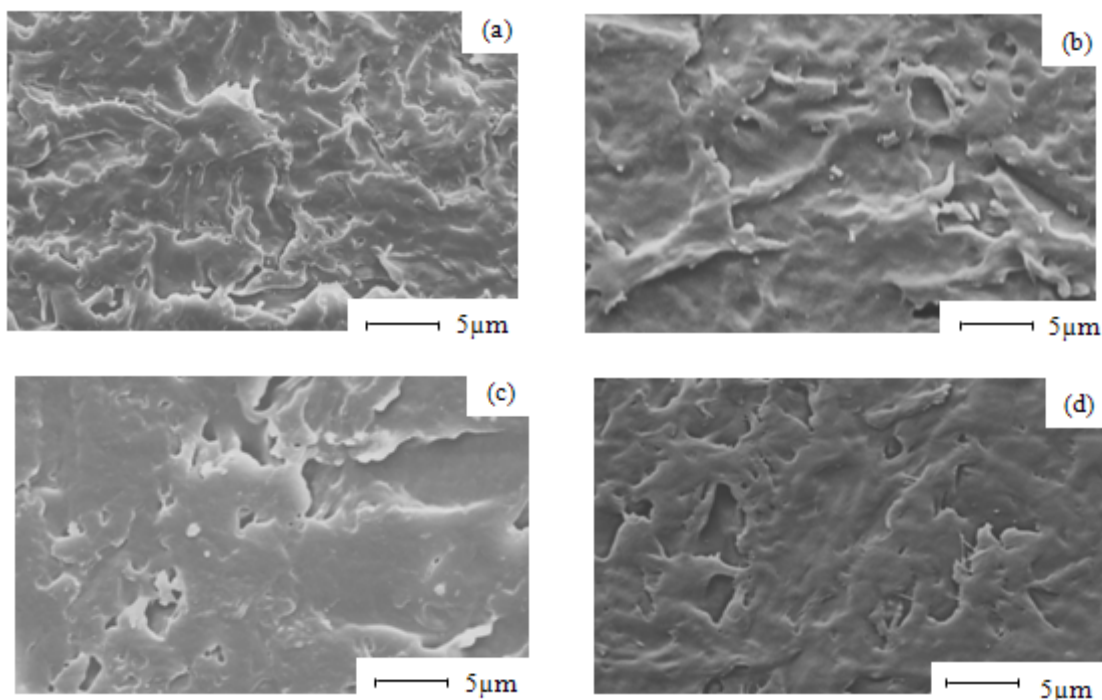


Figura 3.3. 1. Micrografias de SEM para os filmes de PP contendo PGMA após os tempos de 30 (a), 45(b), 60(c) e 90 (d) minutos de fotopolimerização com irradiação UV.

Na Figura 3.4 e na figura 3.4.1.são apresentadas as micrografias de SEM das fraturas dos filmes de PP contendo PNIPAAm e PGMA. Através das micrografias das fraturas foi possível visualizar as características das camadas destes dois polímeros sobre o filme de PP. Não é possível observar a presença de camadas nas fraturas dos filmes contendo PAAm e do filme contendo PNIPAAm para o tempo de irradiação de 30 minutos (figura não apresentada), o que pode ser atribuído a presença de camadas muito finas ou a falta de contraste entre a camada de PAAm e o polipropileno

A fotopolimerização do PGMA é mais eficiente do que a fotopolimerização da PNIPAAm e da PAAm. Os dados de gravimetria para o tempo de radiação mais elevado, ou seja, para 90 minutos, revelam que a espessura da camada de PGMA é maior do que 44 μm, já o valor máximo obtido para o PNIPAAm é de 3,7 μm e para a PAAm de 0,5 μm.

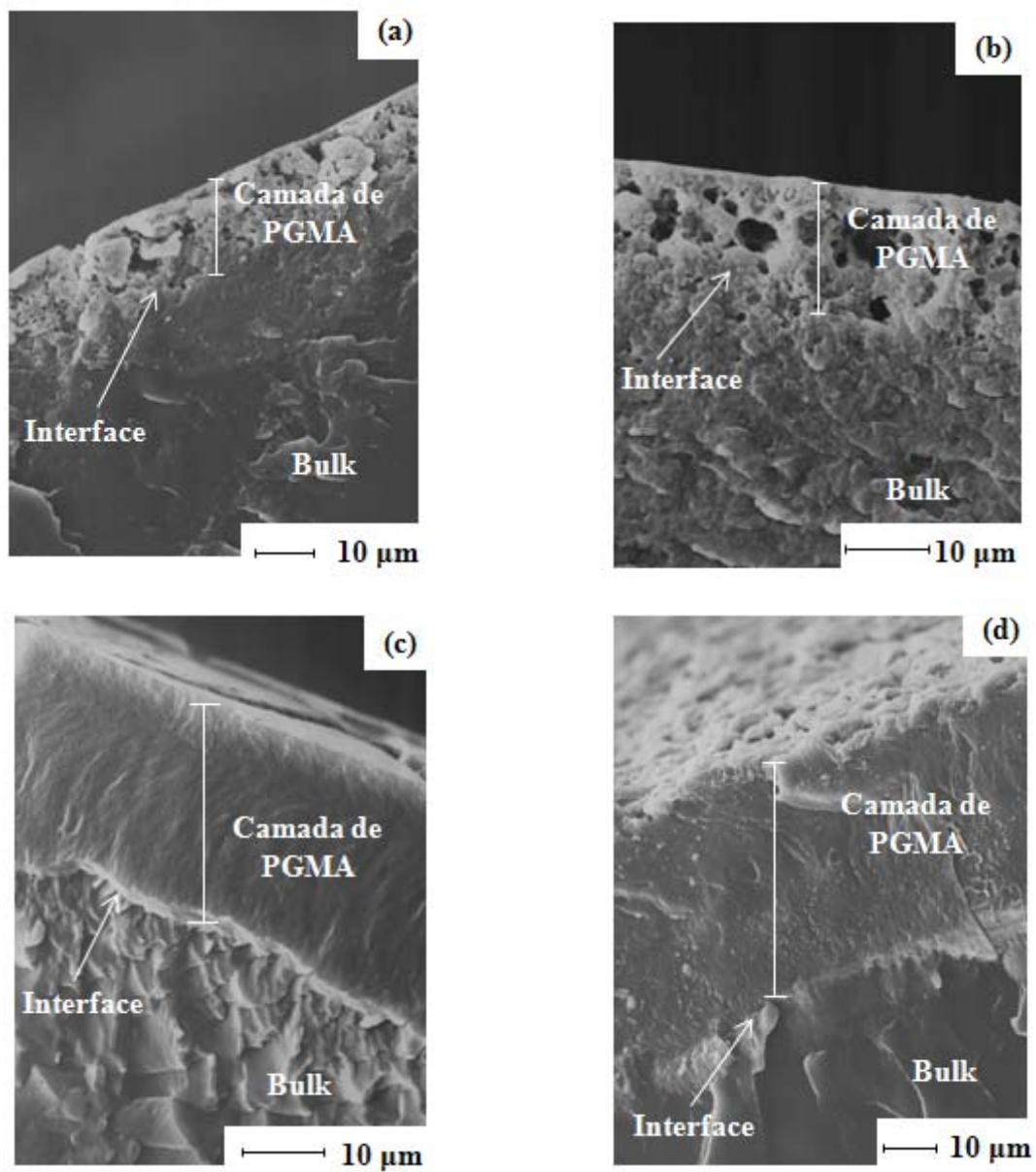


Figura 3.4. Micrografias de SEM da fratura dos filmes de PP, após a fotopolimerização de GMA com tempo de irradiação de 30(a), 45(b), 60(c) e 90(d) minutos.

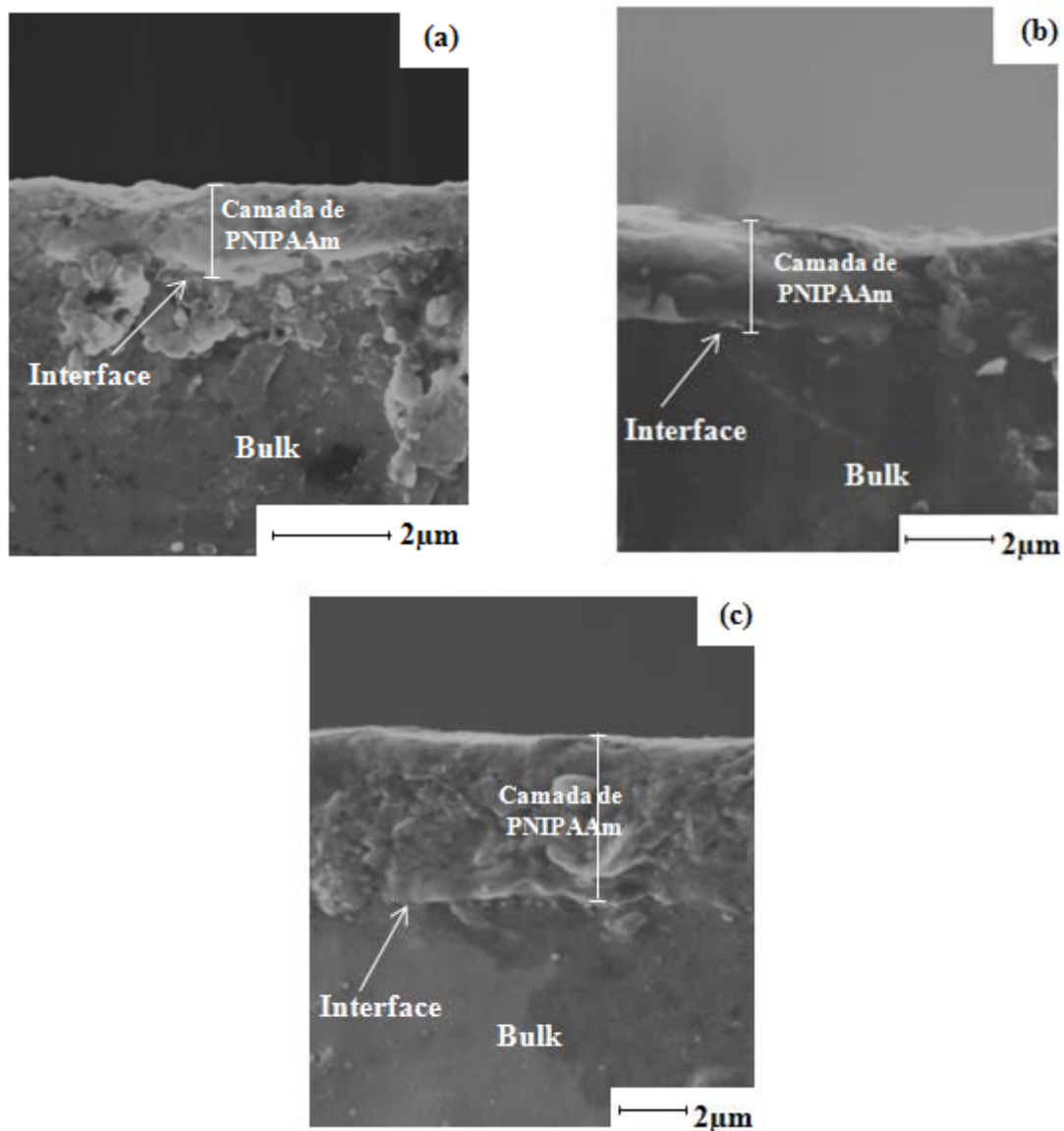


Figura 3.4.1 Micrografias de SEM da fratura dos filmes de PP, após a fotopolimerização de NIPAAm para os tempos de 45(a), 60 (b) e 90(c) minutos de irradiação UV.

Comparando a espessura observada na micrografia de SEM da fratura dos filmes com o valor de espessura determinado pelo método gravimétrico, verifica-se que os valores estão em concordância para os filmes contendo PNIPAAm e PGMA, como mostrado na Tabela 02.

Os resultados obtidos por gravimetria e por SEM confirmam os dados de FTIR-ATR, em que, com o aumento do tempo de fotopolimerização há um aumento na espessura da camada do polímero. A diferença nos resultados para o PGMA, PNIPAAm e PAAm pode ser atribuída a existência de fortes interações, ligações de hidrogênio, entre as próprias moléculas de poli(*N*-isopropilacrilamida) e entre as

moléculas de poliacrilamida. A possibilidade de interações de ligações de hidrogênio entre as moléculas de poliacrilamida é maior, devido a presença de átomos de nitrogênio e oxigênio, diminuindo desta forma a interação entre o monômero e o iniciador sintetizado na superfície do PP. Esta suposição corrobora com os dados obtidos por gravimetria uma vez que os valores das camadas obtidas foram pequenos, sendo imperceptíveis por SEM. O mesmo fenômeno pode ser atribuído ao PNIPAAm, mesmo este tendo um átomo hidrogênio a menos para realizar ligações de hidrogênio quando comparado com o PAAm, no entanto o PNIPAAm possui um comportamento do tipo LCST, que também pode influenciar na fotopolimerização, uma vez que a temperatura atingida neste processo chega a 37°C, o que torna o polímero hidrofóbico, impedindo desta forma que mais monômeros cheguem a superfície contendo grupos maleimidas. Já o PGMA apresentou valores altos na espessura da camada fotopolimerizada, pois os seus monômeros não possuem forte atração, não ocorrendo assim interações de hidrogênio, além de não possuírem comportamento do tipo LCST, desta forma todos os monômeros da solução se encontravam livres para participarem apenas da reação de fotopolimerização, tornando o processo mais efetivo, atingindo valores de até 44 µm de espessura. [120]

Tabela 01. Valores das espessuras das camadas de PGMA, PNIPAAm e PAAm sobre a superfície de PP obtidas por gravimetria e por microscopia eletrônica de varredura.

	Tempo de fotopolimerização (minutos)	Espessuras medidas por gravimetria (μm)	Espessuras obtidas por SEM (μm)
PGMA	30	14,0	14,4 \pm 0,2
	45	18,7	17,0 \pm 0,3
	60	25,9	23,9 \pm 0,6
	90	44,6	44,4 \pm 0,4
PNIPAAm	30	0,5	-----
	45	1,9	1,9 \pm 0,2
	60	2,8	2,5 \pm 0,3
	90	3,6	3,8 \pm 0,3
PAAm	30	----- (0,07)	-----
	45	----- (0,08)	-----
	60	0,5	-----
	90	0,6	-----

3.3.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM) e Rugosidade Média Quadrática (RMQ)

Através da análise de microscopia de força atômica é possível observar uma diminuição na rugosidade dos filmes com o aumento do tempo de fotopolimerização para os três polímeros, PAAm, PNIPAAm e PGMA, Figuras 3.5 e 3.5.1, o que também é confirmado pela rugosidade média quadrática, como observado na Figura 3.6, estes valores podem ser atribuídos à formação de camadas poliméricas mais densas, espessas e homogêneas com o aumento do tempo de fotopolimerização, já comprovadas por SEM. Para o filme após fotopolimerização de N-isopropilacrilamida, por exemplo, para

o tempo de 30 minutos, o valor da RMQ é 73 nm, após 45 minutos de fotopolimerização o valor é 52 nm, já para o filme após 60 minutos de fotopolimerização a rugosidade média é 32 nm seguido do valor de rugosidade de 22 nm para o filme após 90 minutos de exposição a radiação UV. A tendência é a mesma observada para os outros dois polimeros, PAAm e PGMA.

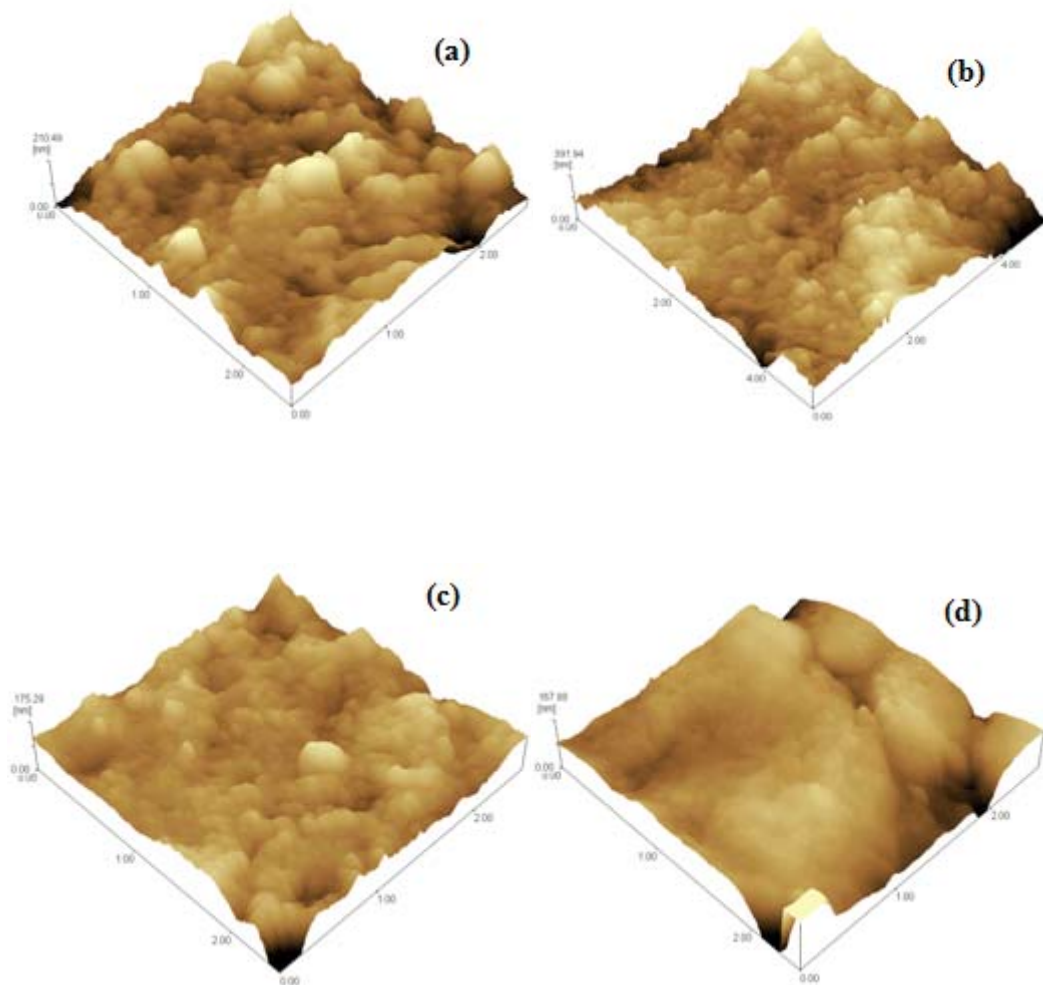


Figura 3.5. Imagens de AFM do PP após a fotopolimerização de AAm por 30(a), 45(b), 60(c) e 90(d) minutos de irradiação UV.

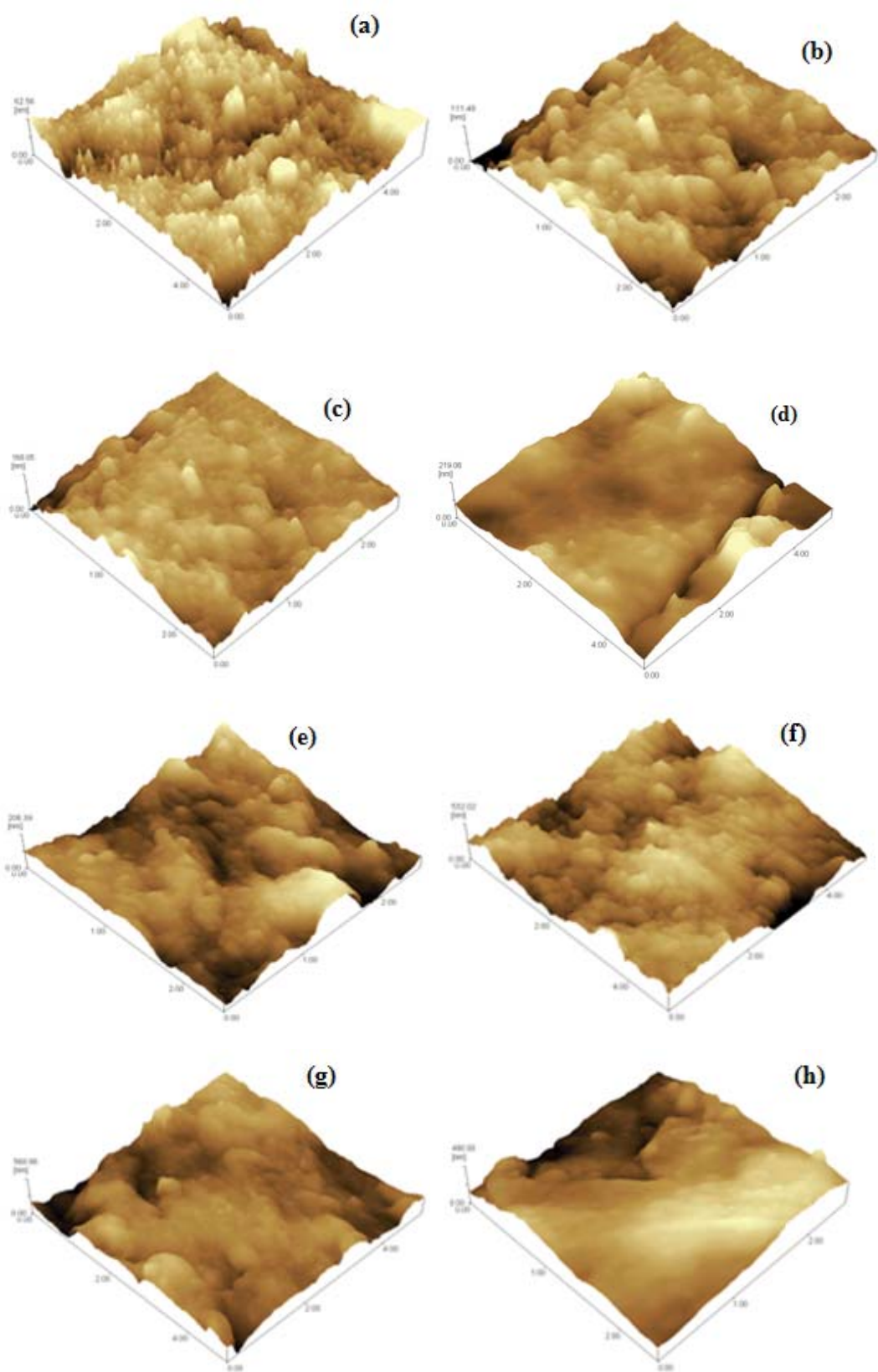


Figura 3.5.1. Imagens de AFM do PP após a fotopolimerização de NIPAAm por 30(a), 45(b), 60(c) e 90(d) minutos e após a fotopolimerização de GMA por 30(e), 45(f), 60(g) e 90(h) minutos de irradiação UV.

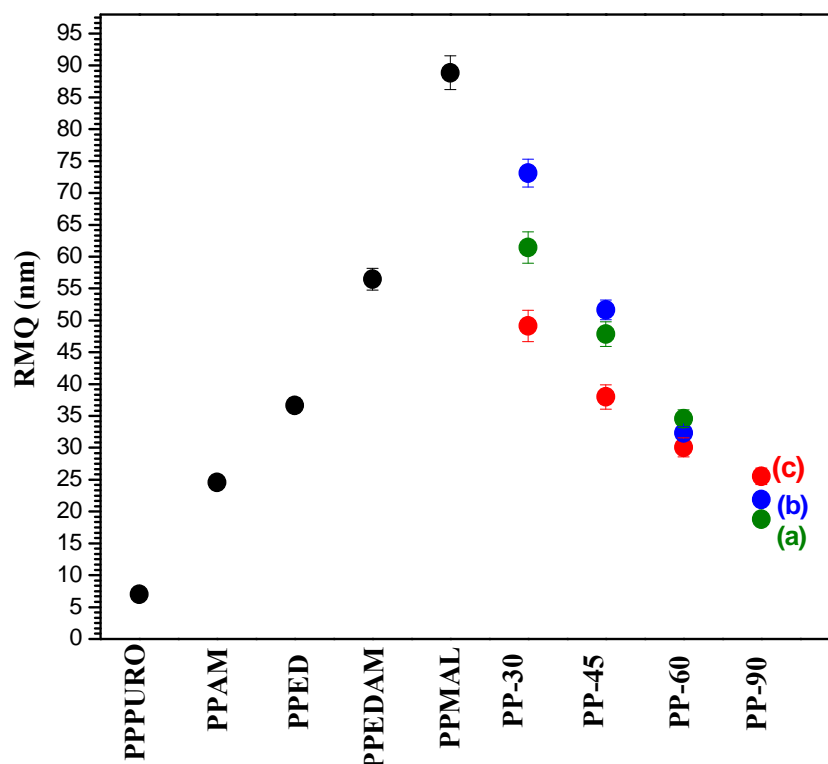


Figura 3.6. Rugosidade Média Quadrática dos filmes de PP durante os procedimentos experimentais e após a fotopolimerização de (a) AAm, (b) NIPAAm e (c) GMA, para os tempos de 30, 45, 60 e 90 em diferentes tempos de irradiação UV.

3.3.3. Medidas de Ângulo de Contato

As análises de variação do ângulo de contato também foram realizadas para as superfícies contendo PAAm, PNIPAAm e PGMA, para o tempo de fotopolimerização de 90 minutos, pois nesta condição as camadas são mais espessas e homogêneas, diminuindo desta forma qualquer erro na medida. As medidas foram realizadas após a lavagem e secagem dos filmes e sobre temperatura controlada por uma placa metálica, conectada ao um banho termostatizado. A temperatura utilizada foi de 25°C. É possível observar uma diminuição nos valores do ângulo de contato quando comparados com os valores para os filmes contendo grupos maleimidas, (última etapa realizada antes da fotopolimerização). O filme que apresentou maior caráter hidrofílico foi o filme contendo poliacrilamida, com valor de $66^\circ \pm 1^\circ$, Figura 3.7. Este dado já era esperado, uma vez que a poliacrilamida possui grupos suscetíveis a interações de hidrogênio com a água, podendo ocorrer interações com os pares de elétrons do nitrogênio e do oxigênio e com os átomos de hidrogênio, podendo ocorrer até cinco ligações de hidrogênio. No

entanto o PNIPAAm foi o polímero que apresentou menor hidrofiliçidade, mesmo podendo ocorrer interações de hidrogênio assim como ocorre na acrilamida, contudo, a interação pode ter sido desfavorecida pelo fato do PNIPAAm possuir um grupo isopropil, que é um grupamento volumoso, de forma que pode estar ocorrendo algum tipo de enovelamento no polímero, ficando a parte hidrofóbica preferencialmente voltada para a superfície, o que diminui em alguns graus a hidrofiliçidade do mesmo, mas mesmo assim o valor medido é ainda menor quando comparado com o filme de PP que continha apenas grupos maleimida. O valor do ângulo de contato também diminui pelo fato deste polímero poder fazer menor número de ligações de hidrogênio, podendo ocorrer até quatro tipos de interações com a água, enquanto que o PAAm pode fazer até cinco.

O filme contendo PGMA apresentou valor de $68^{\circ} \pm 1^{\circ}$, demonstrando ser uma superfície hidrofílica, este valor é menor do que o valor do PNIPAAm, pelo fato do PGMA ter mais pontos disponíveis para ocorrer interações de hidrogênio, desta maneira, é possível confirmar que há um aumento no caráter hidrofílico da superfície destes materiais, ou seja, a superfície do polipropileno passa a apresentar maior molhabilidade, o que torna o polímero de grande interesse, por possuir características de superfícies diferenciadas das características do interior do material, podendo ser utilizado em diferentes aplicações.

O PNIPAAm, apresenta em água diagrama de fases tipo LCST, como dito anteriormente, cuja temperatura mínima consoluta é em torno de 30 a 35°C, podendo ocorrer variações. Este comportamento lhe confere um balanço estrutural entre os grupos hidrofílicos/hidrofóbicos neste intervalo de temperatura. Esta característica é importante em aplicações na área de biomateriais. Desta forma foram realizadas medidas de ângulo de contato para este polímero em todos os tempos de fotopolimerização, variando a temperatura de 26 a 44°C, Figura 3.8.

De acordo com as curvas da Figura 3.8, é possível observar que o ângulo de contato varia com o aumento da temperatura. Os resultados mostram que todos os substratos apresentaram uma inversão de comportamento (hidrofílico/hidrofóbico) após a LCST. Os valores de LCST foram obtidos através da derivada da primeira, da curva de variação do ângulo de contato em função da temperatura. Os valores obtidos foram 35 °C para a fotopolimerização de 30 minutos a radiação UV, 32°C para os filmes fotopolimerizados por 45 minutos, 37°C para o PP após 60 minutos de irradiação e 35°C

para os filmes contendo PNIPAAm após 90 minutos de exposição a radiação UV. Observando os valores da LCST e das medidas de ângulo de contato é possível observar que em temperaturas próximas ou acima da LCST, grupos isopropilas do PNIPAAm são expostos, tornando a superfície dos filmes menos hidrofílicas [121].

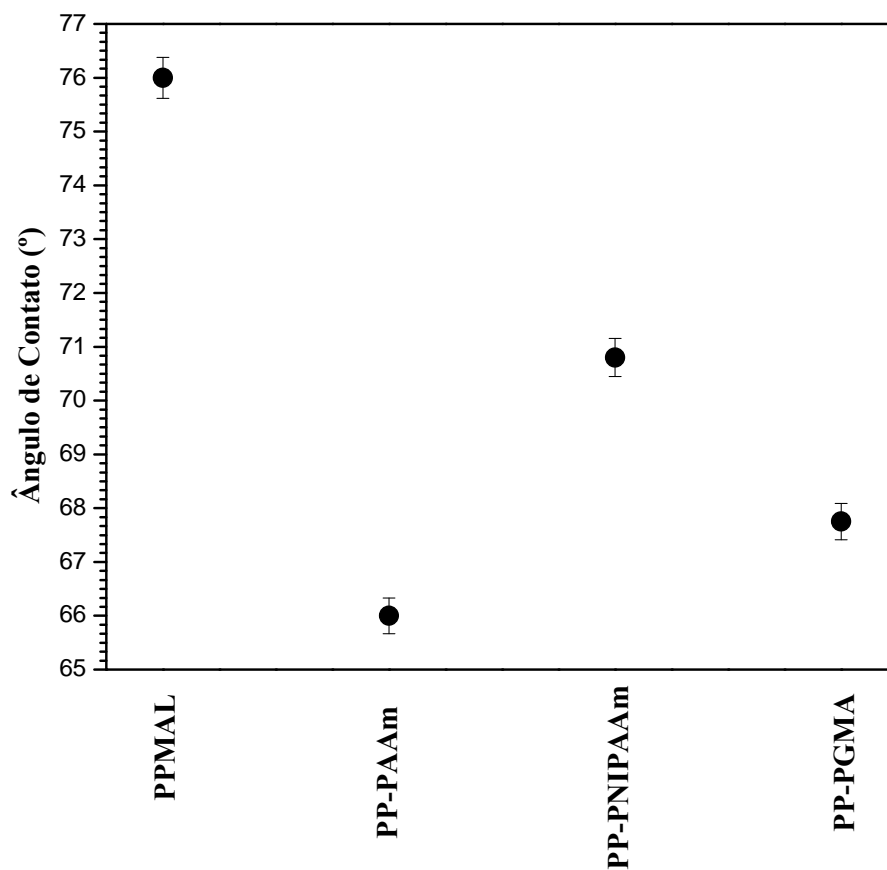


Figura 3.7. Medidas de ângulo de contato com água para os filmes de PP, PP-AAm, PP-PNIPAAm e PP-PGMA, medidos a temperatura de 25°C.

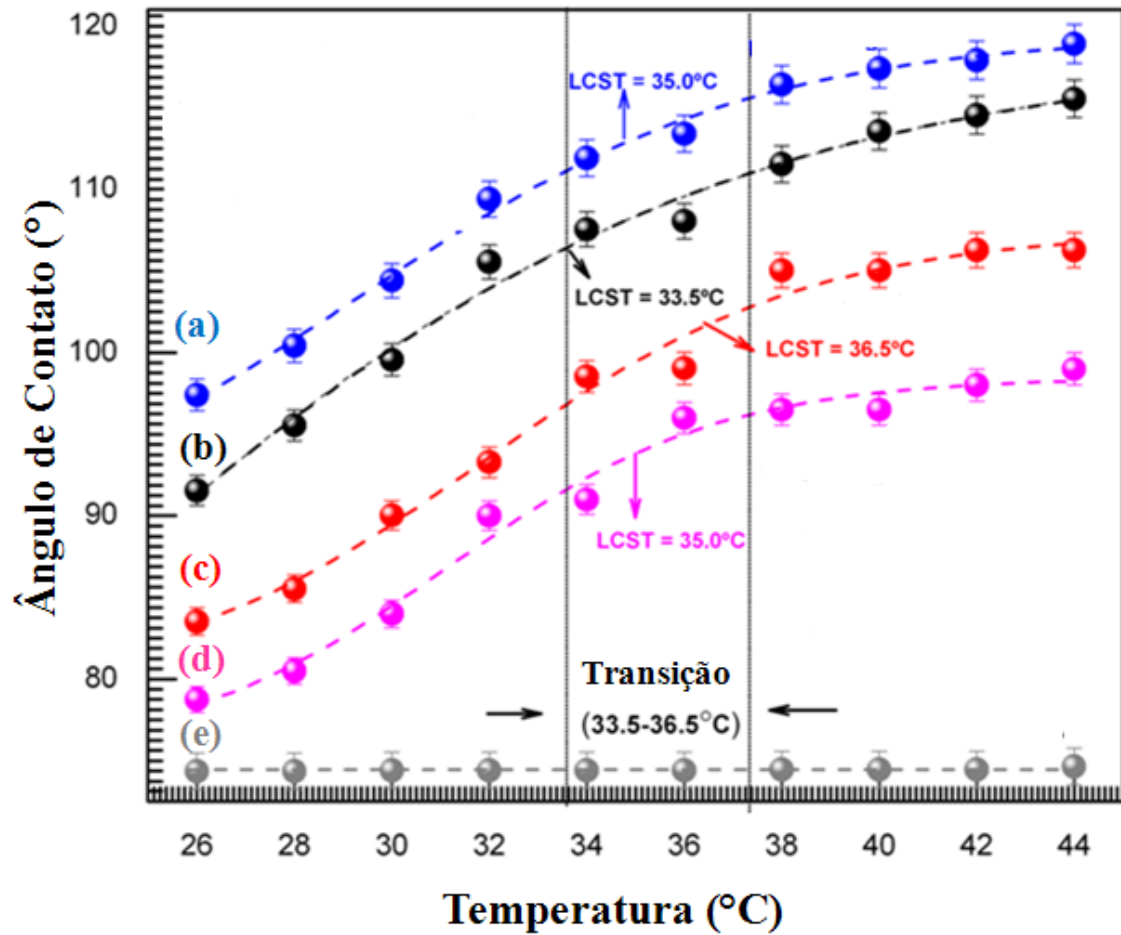


Figura 3.8. Variação do ângulo de contato do PP-PNIPAAm em função da temperatura para os diferentes tempos de fotopolimerização 30(a), 45(b), 60(c) e (d) 90 minutos de irradiação UV e para o filme PPMAL (e).

3.4. Conclusão

O sucesso da síntese dos grupos maleimidas sobre a superfície do PP foi confirmada pelos dados de FTIR-ATR. Outro fato para provar a síntese dos grupos maleimida foi à realização da fotopolimerização dos monômeros acrílicos na superfície do PP.

A quantidade de polímero preparada na fotopolimerização aumenta com o aumento do tempo de irradiação. Na fotopolimerização do PGMA ocorreu a formação de uma maior quantidade de polímero do que na fotopolimerização do PAAm e do PNIPAAm, como pode ser concluído pelas análises dos resultados de FTIR-ATR, gravimetria e SEM.

Capítulo 4

SÍNTESE DE SAIS DE AMINAS QUATERNÁRIAS A PARTIR DOS FILMES DE PP CONTENDO PGMA SOBRE A SUPERFÍCIE

4.1. Introdução

4.1.1 Sais de amina quaternária

Recentemente, infecções graves causadas por microorganismos e bactérias tornaram-se um problema social. Assim, o controle da proliferação destes microorganismos é muito importante para a saúde humana. Os reagentes mais comumente utilizados são os catiônicos, tais como sais de amina quaternária. Estes compostos atacam os microorganismos, podendo reagir com componentes celulares específicos ou perturbando o metabolismo dos mesmos. Seu modo de ação é seletivo e independente do pH [122].

Os sais de aminas quaternárias são constituídos de uma parte hidrofóbica e catiônica, composta de um átomo de nitrogênio ligado a quatro carbonos alifáticos ou grupos aromáticos e um ânion, geralmente inorgânicos de baixo peso molecular ou um ânion orgânico de alto peso molecular. Estes produtos são estáveis em meio ácido e meio básico e normalmente são solúveis em água e álcoois. Estes sais possuem atividade frente a bactérias e fungos. O campo de aplicação é vasto, sendo utilizado na desinfecção de águas e de superfícies, como anti-séptico de pele e mucosa, na desinfecção de hospitais e objetos médicos, na agricultura, na medicina veterinária, cosmetologia, na área alimentícia, têxtil entre outras [122].

Desta forma, a introdução de aminas quaternárias sobre a superfície de polímeros inertes produzem materiais com propriedades biológicas [123,124]. Polímeros contendo amina quaternária foram imobilizadas em diversas substratos, tais como, vidro [125], grânulos poliméricos [126,127] e fibras poliméricas [128,129]. No entanto dados da literatura mostram que a introdução de aminas quaternárias em cadeias poliméricas, em particular para a aplicação antimicrobiana, envolvem problemas como a pouca durabilidade do material, limitando o tempo de aplicabilidade [130].

Neste capítulo será apresentada a síntese de sais de aminas quaternárias sobre a superfície de polipropileno contendo PGMA após fotopolimerização por 90 minutos em radiação UV, com a finalidade de produzir filmes com atividade bactericida, que possuam maior tempo de aplicabilidade e durabilidade.

4.2. Parte Experimental

4.2.1. Formação de amins terciárias (PPAMT)

Para a formação de um sal de amina quaternária é necessário primeiramente ter sobre a superfície do filme uma amina terciária. Desta maneira foram utilizados os filmes contendo grupos epóxidos, provenientes da fotopolimerização dos monômeros de GMA, por 90 minutos de irradiação UV, para a síntese destas amins. Os filmes contendo PGMA foram imersos em uma solução de dietilamina, 85% (v/v) em etanol por 20 h a temperatura ambiente. Em seguida, os filmes foram lavados em etanol e água extensivamente.

4.2.2. Síntese de sais de amins quaternárias (PPAMQ)

Os filmes contendo amina terciária sobre a superfície foram imersos em uma solução contendo 0,016 mol de 1-bromohexadecano em 25 mL de etanol por 48 h, sob refluxo. Em seguida os filmes foram lavados em extrator do tipo Soxhlet com etanol por 48 h.

No esquema 3, do Anexo I, estão representadas esquematicamente as sínteses apresentadas neste capítulo.

4.3. Resultado e Discussão

4.3.1. FTIR-ATR

4.3.1.1. Formação de aminas terciárias

Os éteres cíclicos com anéis de três membros, ou também denominados grupamentos epóxidos, como os existentes no PGMA, podem ser facilmente torçionados, e, portanto são muito reativos em relação a reações de substituições nucleofílicas. A reação de substituição nucleofílica causa a abertura deste anel de três membros, a qual pode ser efetuada tanto com auxílio de catalisadores ácidos quanto alcalinos. A reação entre um éter cíclico e uma amina secundária, produz um composto que possui uma função amina terciária e uma função álcool, [131] como demonstrado na Figura 4.

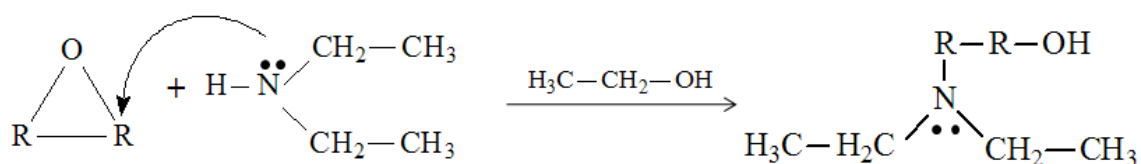


Figura 4. Reação entre um anel epóxido e uma amina secundária, formando um composto com grupos funcionais amina terciária e álcool.

No espectro de FTIR-ATR do filme contendo grupos epóxidos após a reação com o dietilamina, Figura 4.1(b), é possível visualizar algumas alterações em relação ao espectro do filme antes da reação, Figura 4.1(a).

A formação da superfície funcionalizada com grupos amina foi caracterizada pela presença do sinal referente ao modo de estiramento da ligação C-N de amina terciária em 1070 cm^{-1} , pela diminuição da intensidade do sinal na região de 753 cm^{-1} , característico de deformação do anel epóxido, e pelo surgimento de uma nova banda, em 3420 cm^{-1} característico de ligação O-H de grupos alcoóis, confirmando a formação de grupamentos amina e alcoóis na superfície [34].

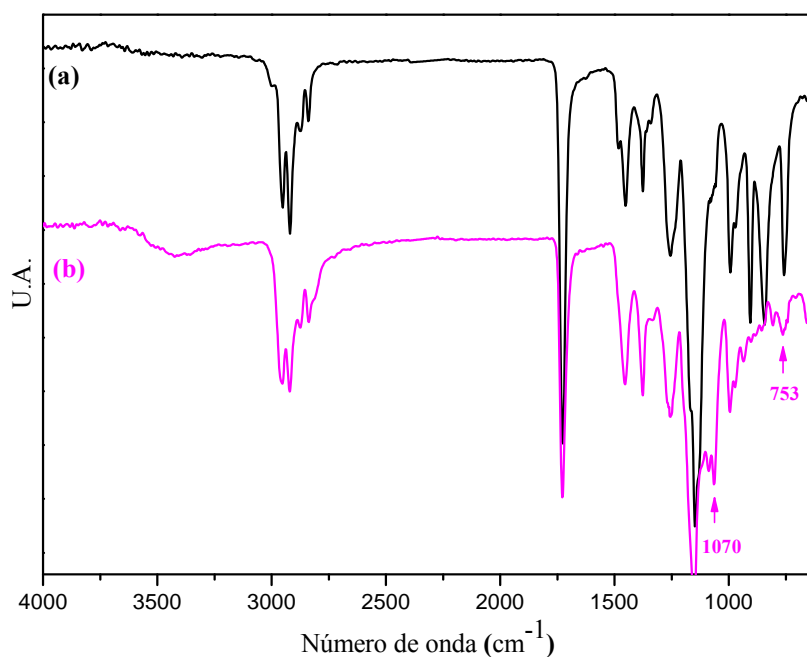


Figura 4.1. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PP-PGMA (a) e PPAMT (b).

4.3.2. Formação de sais de aminas quaternárias

Os sais de aminas quaternárias são preparados a partir de uma simples reação entre um haleto de alquila e uma amina terciária. O haleto de alquila utilizado foi o 1-bromohexadecano, uma vez que dados da literatura mostram que sais de aminas quaternárias contendo como um dos substituintes uma cadeia carbônica com 16 carbonos possuem atividade bacteriana.

As espécies residentes na superfície do filme durante esta reação geram pequenas alterações nos espectros de FTIR-ATR dos filmes, Figura 4.2(b), tais como o desaparecimento do sinal em 1070 cm^{-1} , atribuídos a ligação C-N de aminas terciárias e a intensificação do sinal em 2914 cm^{-1} , referente aos estiramentos assimétricos de C-H do CH_2 presentes na estrutura do 1-bromohexadecano.

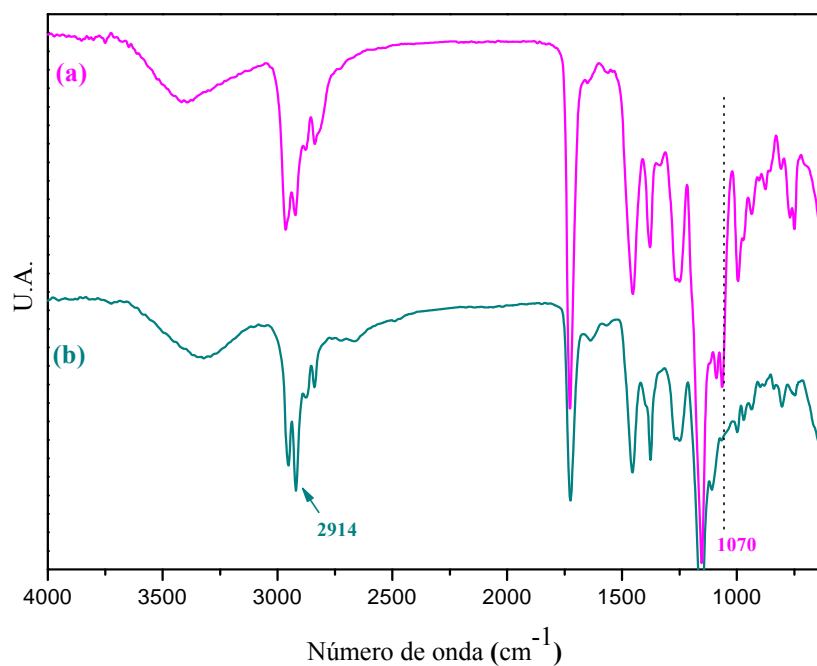


Figura 4.2. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de (a) PPAMT e (b) PPAMQ.

4.3.2. Morfologia dos filmes contendo sal de amina quaternária

4.3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A morfologia dos filmes contendo aminas terciárias, Figura 4.3(a) diferem dos filmes após a fotopolimerização de GMA por 90 minutos de irradiação UV, Figura 3.3 (d). É possível observar estruturas geométricas bem definidas e lisas, o que mostra modificação total na morfologia dos filmes. Para os filmes contendo sais de aminas quaternárias, Figuras 4.3(b) e 4.3(c) é evidente a alteração morfológica quando comparado com os filmes contendo amina terciária. É verificada a formação de estruturas uniformes, na forma de cristais, que recobrem toda a superfície dos filmes, o que indica formação de sais de aminas quaternárias.

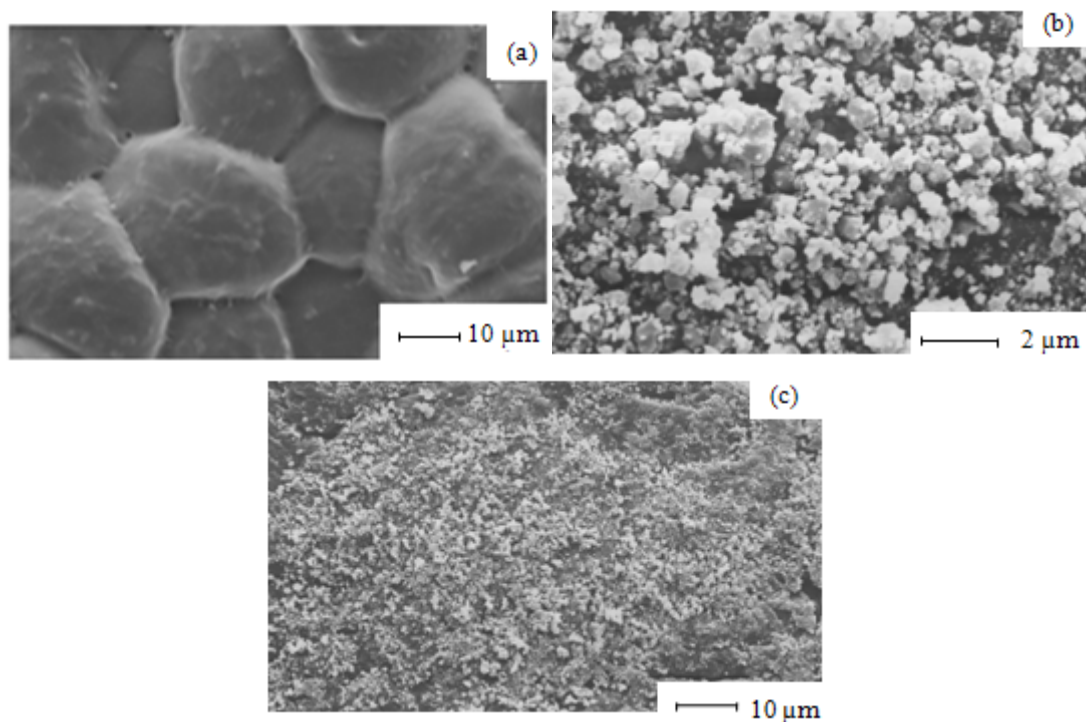


Figura 4.3. Micrografias de SEM da superfície dos filmes de PPAMT (a) e PPAMQ (b), (c) em diferentes ampliações.

4.3.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Após a síntese de aminas terciárias sobre a superfície dos filmes de PP é observado uma mudança de morfologia, também comprovada por AFM, em que há um aumento na rugosidade dos filmes, devido à presença de “morros”, Figura 4.4(a) Também é observado grande diferença morfológica quando sintetizados sais de aminas quaternárias, no qual há um aumento da rugosidade da superfície, Figura 4.4 (b), devido à presença dos cristais, observados por SEM.

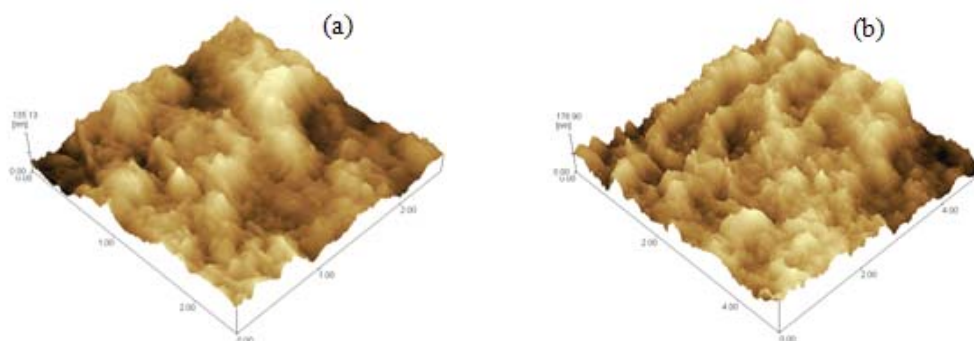


Figura 4.4. Imagens de AFM da superfície de PPAMT (a) e PPAMQ (b).

4.3.3. Caracterização dos sais de aminas quaternárias por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

A caracterização por energia dispersiva de raios-X foi realizada para determinar a composição química das partículas existentes sobre a superfície dos filmes de PP, após a síntese dos sais de aminas quaternárias. Na figura 4.5 é apresentado o espectro de EDS, no qual é possível observar picos referentes ao elemento bromo, o que confirma formação de sal de amina quaternário na superfície dos filmes, uma vez que o bromo é o contra íon do sal sintetizado.

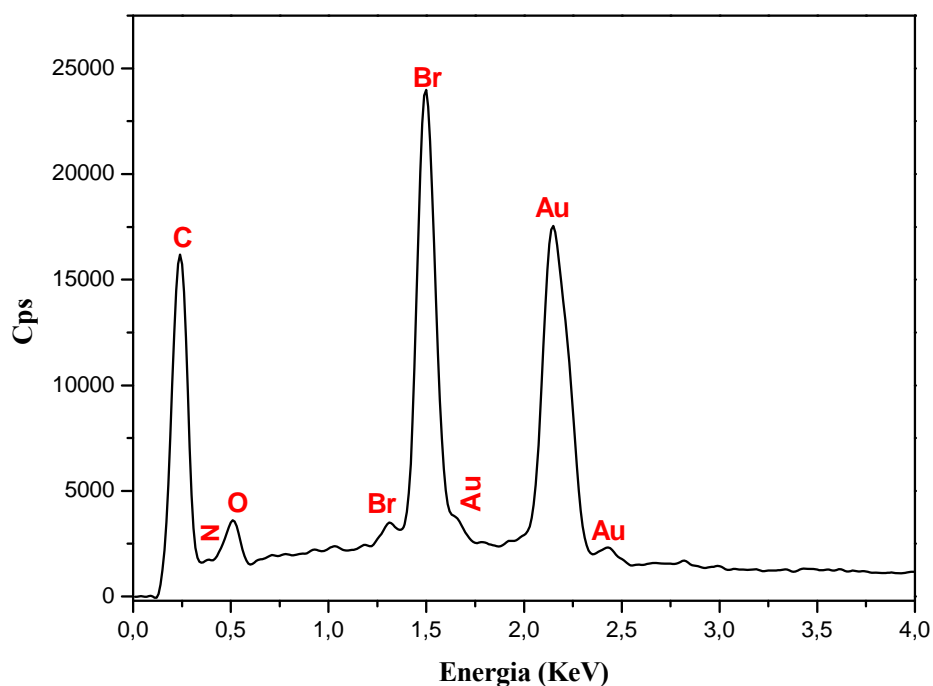


Figura 4.5. Espectro de EDS do filme de PPMAQ.

4.4. Conclusão

A partir dos filmes contendo Poli(metacrilato de glicidila) foi possível sintetizar sais de amina quaternária, utilizando rotas sintéticas fáceis e reprodutíveis. A síntese foi confirmada e caracterizada por FTIR-ATR, SEM, AFM e EDS

A partir dos filmes contendo sais de amina quaternária serão realizados testes bactericidas frente a bactérias gram-positivas e gram-negativas, a fim de utilizar este polímero em uma vasta gama de aplicações.

Capítulo 5

IMOBILIZAÇÃO COVALENTE DE ENZIMAS ALCÓOL DESIDROGENASE SOBRE A SUPERFÍCIE DE POLIPROPILENO CONTENDO PGMA

5.1. Introdução

5.1.1. Enzimas

As enzimas são proteínas responsáveis pela química da vida. A ação enzimática de uma proteína está sempre associada a um sítio ativo ou a um ponto para “prender” substratos através de forças intermoleculares, conferindo a esta proteína uma especificidade catalítica [132].

A aplicação de enzimas em síntese representa uma alternativa viável, chamada “química ecologicamente correta” (química verde), principalmente pelo controle ambiental. A versatilidade de reações catalisadas por enzimas é de particular interesse devido às várias vantagens apresentadas à biocatálise (A biocatálise envolve transformações químicas usando enzimas, tanto as isoladas como as que fazem parte de microrganismos vivos, e vem se mostrando como uma tecnologia competitiva e não agressiva ao meio ambiente, para produção de substâncias bioativas com alto grau de pureza). A grande diversidade de processos metabólitos, condições reacionais, natureza regioselectiva e enantioselectiva e número não limitado de microrganismos na natureza são alguns privilégios evidentes em sínteses [132].

5.1.2. Classificação

Em 1961 a Comissão para enzimas (Enzyme Commission – EC) da União Internacional de Bioquímica (IUB), estabeleceu uma classificação e dividiu em seis classes, de acordo com a reação catalisada [133]. Sendo elas:

1º Oxidorredutases: São enzimas que catalisam reações de transferência de elétrons, ou seja, reações de oxi-redução. As mais conhecidas são as desidrogenases e as oxidases.

2º Transferases: São enzimas que intervêm em reações de transferência de diversos grupos funcionais, como aldeído, cetona, acila, amina, carboxila, etc.

3º Hidrolases: São enzimas que catalisam reações de hidrólise. A extensão de grupos hidrolisáveis é muito grande, e incluem ésteres, amidas, peptídeos e outras funções que contem grupos C-N, anidridos e muitos outros.

4° Liases: Catalisam as reações de remoção ou fixação de grupos químicos, envolvendo ligações C=C, C=N e C=O de forma não hidrolítica. São bons exemplos as desidratases e as descarboxilases.

5° Isomerases: Catalisam diversos tipos de isomerização, incluindo a racemização.

6° Ligases: São enzimas que catalisam reações de formação e novas moléculas a partir de duas já existentes. Nesta classe são denominadas freqüentemente síntetases, que produzem a formação C-O, C-S e C-N.

5.1.3. Oxidorredutases - Álcool desidrogenase

Enzimas do tipo álcool desidrogenase (ADH), Figura 5, são enzimas oxidorredutases e formam um grupo de seis tipos de enzimas desidrogenases, que se encontram presentes no organismo humano, em animais e também em plantas. São utilizadas na desintoxicação geral dos álcoois presentes no organismo, através da interconversão dos álcoois em aldeídos com a redução da coenzima nicotinamida adenina dinucleotídeo (NAD⁺) a NADH, Figura 5.1.

Os aldeídos gerados na oxidação dos alcoóis são moléculas altamente tóxicas, desta forma estes são rapidamente convertidos em acetato e outras moléculas que podem ser facilmente utilizadas por nossas células. Estas enzimas (ADH) também auxiliam na diferenciação de álcoois que poderiam de alguma maneira ser tóxicos [129].

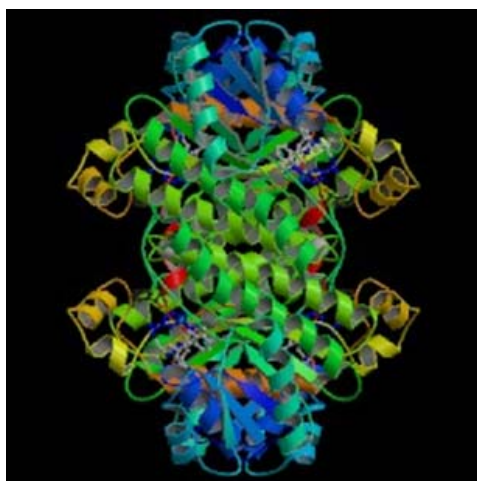


Figura 5. Representação de uma enzima do tipo álcool desidrogenase (ADH).

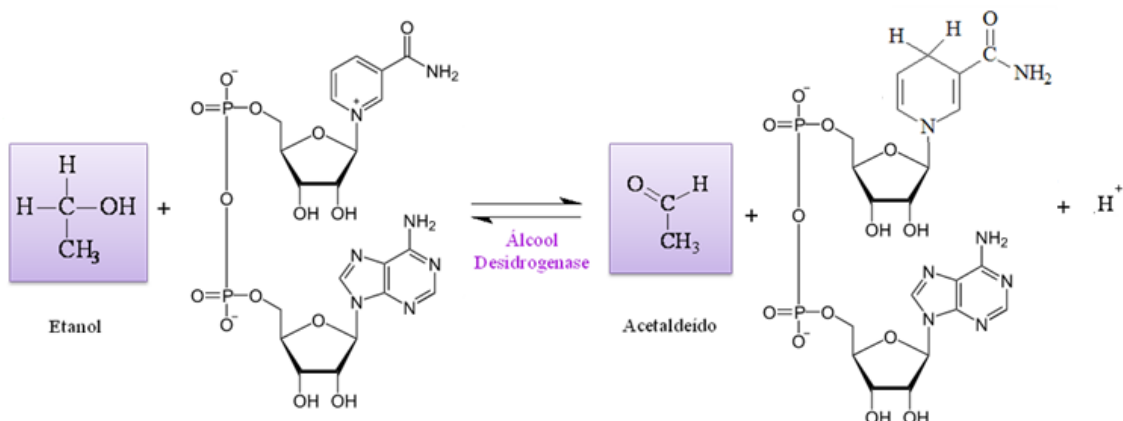


Figura 5.1. Interconversão do etanol em acetaldeído realizada por ADH, com redução do NAD⁺ a NADH.

As ADH são proteínas diméricas encontradas no citosol das células e são divididas em diversas classes com base em diferenças na especificidade, na sensibilidade aos inibidores, na localização, na migração eletroforética e nas propriedades imunológicas [134]. As identidades dos resíduos de aminoácidos classificam as enzimas em diferentes classes, de I a VI. Estas enzimas são também denominadas de isoenzimas por possuírem uma estrutura primária (sequência de aminoácidos) diferente, catalisando reações codificadas por genes diferentes.

Isoenzimas da classe I são dímeros compostos por subunidades α , β , e γ codificadas por ADH1A, de ADH1B e de ADH1C, que são encontrados nos cromossomos IV em seres humanos. O polimorfismo de ADH1B e de ADH1C podem igualmente modular níveis do acetaldeído[30]. ADH1 são principalmente encontradas no fígado (até 95% da atividade total neste órgão) e por este motivo foram denominadas de álcool desidrogenases clássicas. Estas isoenzimas também existem no aparelho gastrointestinal, nos rins e nos pulmões [136]. ADH da classe II são encontradas somente no fígado [137]. A isoenzima ADH da classe III são encontrada nos rins, fígado, pulmões, estômago e esôfago. A classe IV é encontrada preferivelmente no estômago e no esôfago, embora possa ser encontrada em baixas quantidades em outros tecidos e órgãos, tais como fígado, pele e córneas [138]. As isoenzimas da classe V são encontradas somente no epitélio gástrico, já as enzimas da classe VI são encontradas principalmente no fígado e em quantidades mínimas nos rins. Apresenta 67% de

assimilaridade com a ADH V e não há nenhum conhecimento sobre a sua atividade no papel do metabolismo do álcool etílico [139,140].

Dentre todas as classes de isoenzimas, a ADH da classe I são as isoenzimas de metabolismo principal no corpo humano. As isoenzima da classe II possuem uma afinidade elevada com o álcool etílico e participam ativamente na degradação da epinefrina (adrenalina) [141]. ADH da classe III atuam no metabolismo de álcoois e aldeídos endógenos de cadeia longa, como por exemplo, alguns intermediários do metabolismo de lipídios. As da classe IV representam uma barreira metabólica de encontro ao álcool etílico produzido por fermentação bacteriana e por administração via oral. O papel metabólico das isoenzimas ADH das classes V e VI são ainda um enigma.

Desta forma, as enzimas do tipo álcool desidrogenase têm um papel significativo no metabolismo, nas reações de catálises e nas reações de oxidação ou redução biológica de muitas substâncias. As melhores funções desempenhadas pelas ADHs são proteção contra o excesso de álcoois endógenos, contra produtos da peroxidação de lipídios e contra alguns xenobióticos exógenos [142].

5.2. Parte Experimental

5.2.1. Imobilização covalente de enzimas Álcool Desidrogenase

Os filmes contendo grupos epóxidos, provenientes da fotopolimerização dos monômeros de GMA, por 90 minutos de irradiação UV, foram imersos em uma solução tampão de fosfato, pH 8, contendo 20 mg de enzimas Álcool Desidrogenase de *Saccharomyces Cerevisiae*, Sigma Aldrich, por 12 horas a 10°C. Em seguida, os filmes foram lavados em água, a 10°C, para remoção de qualquer enzima ou sal proveniente do tampão apenas adsorvido sobre a superfície do filme.

No esquema 4, do Anexo I, está representada esquematicamente a imobilização de ADH sobre a superfície de PP apresentada neste capítulo.

5.3. Resultado e Discussão

5.3.1. FTIR-ATR

5.3.1.1. Imobilização de enzimas

Como já discutido anteriormente, os grupamentos epóxidos, como os existentes no PGMA, são muito reativos em relação a reações de substituições nucleofílicas. Desta maneira novamente estes filmes foram selecionados para a imobilização covalente das enzimas, uma vez que as ADHs possuem diversos grupamentos amina em sua estrutura, além de possuírem um grupo NH_2 em sua extremidade, que podem causar a abertura do anel epóxido, devido estes grupos serem bons nucleófilos.

A reação entre o grupo NH_2 presente na extremidade da enzima com o PGMA gera uma função álcool e uma amina secundária. No entanto muitas outras reações podem ocorrer entre os grupos presentes na estrutura da enzima com os grupos epóxidos, podendo gerar desta forma aminas secundarias ou aminas terciárias e ainda um conjunto destas sobre a superfície do PP.

A formação da superfície contendo enzimas do tipo ADH foi caracterizada por FTIR-ATR e comprovada pela presença da banda na região de 3420 cm^{-1} , característico de ligação O-H e N-H de grupos alcoóis e amina respectivamente, Figura 5.2(b) e pela presença da banda em 753 cm^{-1} , característica de ligação C-N de aminas terciarias. Também é observado o surgimento de duas bandas, uma em 1648 cm^{-1} , característica de grupamentos C=O de amidas, referentes às vibrações das ligações peptídicas existentes na enzima e uma banda em 1535 cm^{-1} , resultante da combinação da deformação de N-H no plano com os estiramentos das ligações C-N existentes nos grupos peptídicos, confirmando desta maneira a imobilização das enzimas sobre a superfície do PP [34, 143].

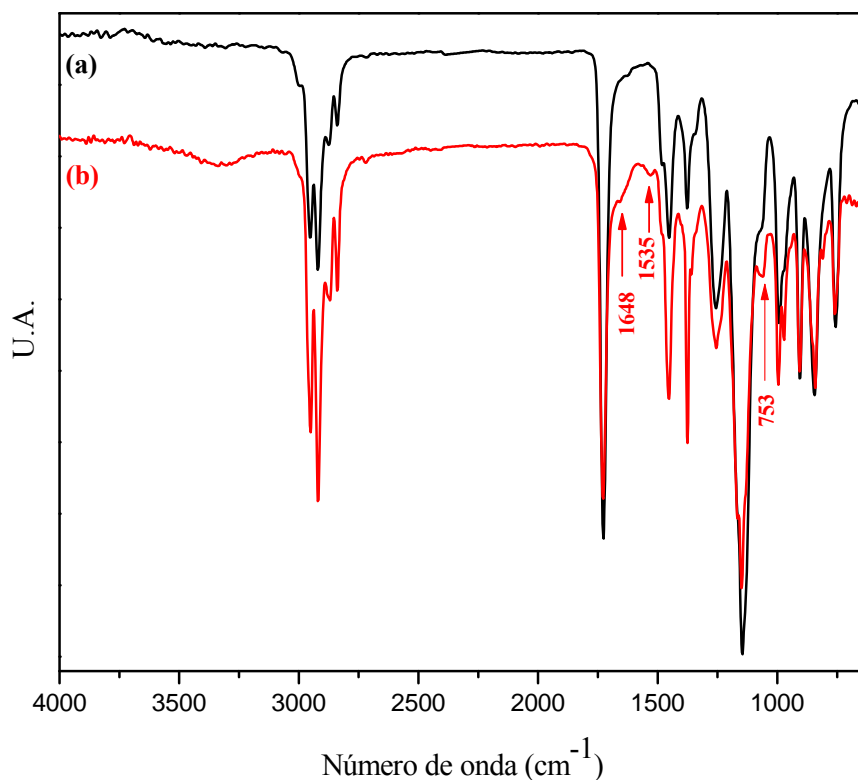


Figura 5.2. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PP (a) contendo PGMA e (b) PP-Enzima.

5.3.2. Morfologia dos filmes contendo enzimas ADH

5.3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A morfologia dos filmes contendo enzimas, Figura 5.3(b) diferem dos filmes após a fotopolimerização de GMA por 90 minutos de irradiação UV, Figura 3.3 (d). No próprio filme após a imobilização de enzimas é possível observar regiões com morfologias diferentes, característica de superfície heterogênea. A morfologia das regiões escuras, Figura 5.3(b) quase não difere da morfologia dos filmes contendo PGMA, no entanto as áreas claras apresentam morfologia totalmente diferente, Figura 5.3(c) e (d). É possível observar estruturas definidas, no formato de lamina, além da presença de esferas, que coalescem formando pequenas placas, desta maneira pode-se afirmar que após a imobilização de enzimas houve mudança morfológica significativa sobre a superfície, sugerindo que houve imobilização de enzimas ADH sobre a superfície do PP.

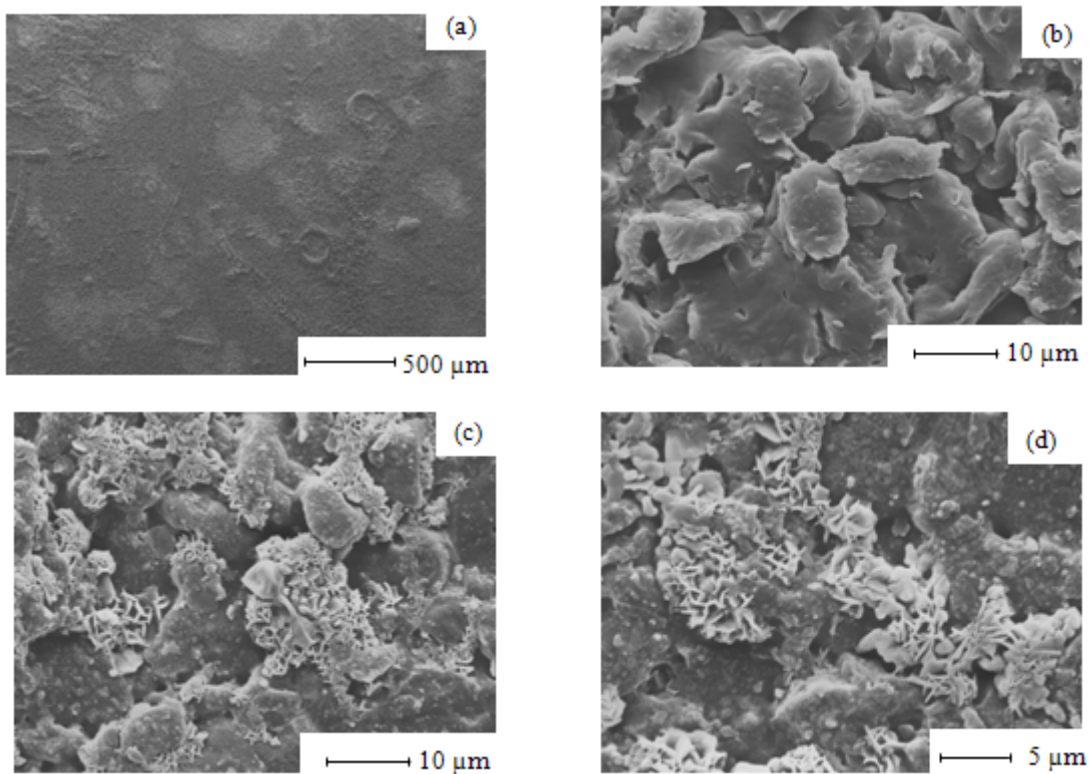


Figura 5.3. Micrografias de SEM das superfícies dos filmes de PP-Enzima (a) e PP-Enzima região escura (b) e PP-Enzima regiões claras (c) e (d).

5.3.2.2. *Microscopia de Força Atômica (AFM)*

Através da microscopia de força atômica foi observado que após a imobilização de enzimas sobre a superfície do filme de PP houve alteração na morfologia da superfície, Figura 5.4(b). São visualizados morros sobre a superfície, que não existiam nos filmes contendo PGMA, Figura 5.4(a), conseqüentemente a rugosidade da superfície aumentou. No entanto não foi possível observar nenhuma estrutura parecida com as observados por SEM nas regiões claras. Isto pode ter ocorrido devido às regiões claras aparecerem apenas em alguns pontos da superfície, não sendo detectadas facilmente por AFM.

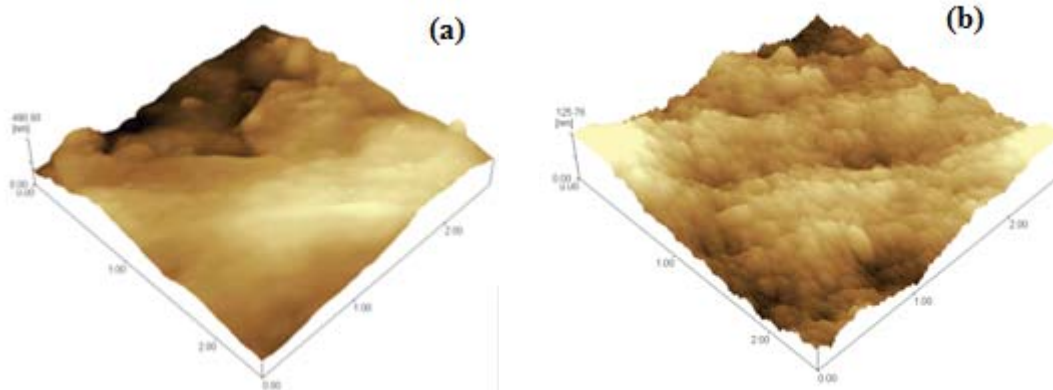


Figura 5.4. Imagens de AFM da superfície de PP-PGMA fotopolimerizado por 90 minutos (a) e PP-Enzima(b).

5.4. Conclusão

A partir dos filmes contendo PGMA foi possível imobilizar covalentemente enzimas álcool desidrogenase sobre a superfície de PP. A imobilização foi comprovada pela técnica de FTIR-ATR e morfologicamente por SEM e AFM.

Trata-se de uma superfície com possível atividade biotecnológica, principalmente para oxidação de alcoóis de cadeias pequenas, que são endógenos, uma vez que a enzima utilizada é seletiva para estes alcoóis.

Capítulo 6

CONCLUSÕES, CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

A modificação de superfícies poliméricas, tema extensivamente abordado nos últimos 30 anos, busca adequar às características de materiais poliméricos às aplicações específicas. Apesar do grande número de pesquisa na área, o tema merece destaque devido à possibilidade de aplicações industriais diretas ou em áreas de alta tecnologia, como na biomedicina.

Nos procedimentos apresentados neste trabalho buscou-se a modificação da superfície do PP, de forma a produzir superfícies com características hidrofílicas, contendo grupos funcionais reativos, com alta densidade de grupos funcionais por área superficial e estáveis.

As modificações foram baseadas em reações químicas realizadas em interfaces, explorando grupos funcionais gerados na superfície do PP. O processo de funcionalização do PP pela enxertia de anidrido maleico produzem amostras funcionalizadas úteis.

A síntese de grupos maleimida na superfície do PP foi efetuada com sucesso, cujo ponto inicial da síntese foi à superfície de PP funcionalizada com anidrido maleico. O sucesso da síntese dos grupos maleimida foi confirmado pela realização da fotopolimerização dos monômeros acrilamida, *N*-isopropilacrilamida e metacrilato de glicidila na superfície do polímero. A partir dos filmes contendo PGMA foram sintetizados sais de amina quaternária com possível atividade bactericida, além da imobilização de enzimas álcool desidrogenase, que podem ser utilizadas para a oxidação seletiva de alcoóis.

Todas as etapas de síntese foram caracterizadas pela análise de FTIR-ATR, e morfologicamente por SEM e AFM. As superfícies de PP contendo sais de aminas quaternárias também foram caracterizadas por EDS.

Existem interessantes aplicações para os filmes modificados apresentados neste trabalho, como por exemplo, a cultura de células na superfície dos filmes contendo PNIPAAm, na produção de materiais poliméricos com atividade bactericida, a partir do PP contendo sal de amina quaternária e a partir dos filmes contendo ADH podem ser usados para obter filmes poliméricos capazes de oxidar alcoóis de cadeias pequenas.

Uma possibilidade de continuação do trabalho poderá ser baseada nos testes biológicos propostos para estas superfícies sintetizadas.

A continuidade da linha de pesquisa abordada no decorrer deste trabalho poderá ser a aplicação dos procedimentos desenvolvidos a outros polímeros, tais como

poli(tereftalato de etileno) (PET), a poliimida (Kapton®), o Politetrafluoretileno (PTFE),entre muito outros.

REFERÊNCIAS

- [1] Mano, E. B.. ”*Introdução a Polímeros*”. Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo – SP –Brasil, 4a Reimpressão, 1990.
- [2] Elias, H. G.. ”*An Introduction to Plastics*”. VCH 1st edition, 1993.
- [3] Rosen, S. L.. ”*Fundamental Principles of Polymeric Materials*”. Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1993.
- [4] Zisman W. A.. “*Influence of Constitution on Adhesion*”. Industrial and Engineering Chemistry, 55: 10-19, 1963
- [5] Elias, H. G.. “*Macromolecules: Structure and Properties*”. New York: Plenum Press. Inc., Second Edition, 1984
- [6] Chou, N. J.; Kowalczyk, S. P.; Saraf, R. F.; Tong, H. M.. “*Characterization of Polymers*”. Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA – USA, 1994 .
- [7] Fávoro, S. L.; Rubira, A.F.; Muniz, E.C.; Radovanovic, E. Polym Degrad Stab **2007**, 92, 1219.
- [8] Somani, P.R.; Radhakrishnan S. Chemical Physics Letters **2003**, 379, 401–405.
- [9] Curti, P. S.; De Moura, M. R.; Radovanovic, E.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C. J. Mater. Sci-Mater. **2002**, 13, 1175
- [10] Page, J. D.; Derango, R.; Huang A. E. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **1998**, 132, 193.
- [11] Agarwal, U.S.; Wit, G.; Lemstra, P.J. Polymer **2002**, 43, 5709.
- [12] Mougnot, P.; Koch, M.; DuPont, I.; Schneider, Y-J.; Marchand-Brynaert, J. J Colloid Interface Sci **1996**, 177, 162.
- [13] Gibson, W. H; Bailey, F. C. Polymer **1981**, 22, 1068.
- [14] Porto, M. F.; Rowe, R. V. A.; Santos, O.; Garcia, C. M.; Taylor, L. T.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F. Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications. New York Vol. 1 p. 265-279, 2001.
- [15] Page, J. D.; Derango, R.; Huang A. E. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **1998**, 132, 193.
- [16] Agarwal, U.S.; Wit, G.; Lemstra, P.J. Polymer **2002**, 43, 5709.
- [17] Tsukruk, V. V.; Luzinov, I.; and Julthongpiput, D. Langmuir **1999**, 15, 3029

- [18] Holmes-Farley, S. R.; Reamey, R. H.; Nuzzo, R.; McCarthy, T. J.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1987**, *3*, 799.
- [19] Walters, K. B.; Hirt, D. E. *Polymer* **2006**, *47*, 6567.
- [20] Heise, A.; Menzel, H.; Yim, H.; Foster, M. D.; Wieringa, H.; Schouten, A. J.; Erb, V.; Stamm, M. *Langmuir* **1997**, *13*, 723.
- [21] Stafford, C. M.; Fadeev, A. Y.; Russell, T. P.; McCarthy, T.J. *Langmuir* **2001**, *17*, 6547.
- [22] Zhou, F.; Liu, W.; Xu, T.; Liu, S.; Chen, M.; Liu, J. *J Appl Polym Sci* **2004**, *92*, 1695.
- [23] Chen, Z.; Cai, J.; Zhang, L.; Liu, Y.; Jiang, X.; Yang, C.; *J Polym Sci part B: Polym Phys* **2005**, *43*, 1332.
- [24] Prucker, O.; Ruhe, J. *Langmuir* **1998**, *14*, 6893.
- [25] Prucker, O.; Ruhe, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 602.
- [26] Maier, C.; Calafut, T., William, A. *“Polypropylene: the definitive user’s guide and databook”* 1998, ISBN 9781884207587
- [27] Hamielec, A. E.; Soares, J. B. P. *Prog Polym Sci* **1996**, *21*, 651.
- [28] Dennett, Robert - *“Polypropylene - The light at the end of the tunnel”*. Houston CMAI, 11 th. World Petrochemical Conference, 1996.
- [29] Lausanne, Resins Report -*“Polypropylene: Modern Plastics International”*, 46, January, 1996
- [30] Relatório de avaliação econômico-financeira das empresas Polibrasil S.A. Indústria e Comércio e Braspol Polímeros S.A., de acordo com o Plano Nacional de Desestatização. Consorcio Arthur D. Little/Trevisan Associados. 2005.
- [31] Modesti, M.; Lorenzatti, A.; Bon, D.; Besco, *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, *91*, 672–680.
- [32] Chan, C-M. *Polymer surface modification and characterization*, Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati, OH, 1994
- [33] Skoog, A. Douglas; Leary, James J.; *Principles of Instrumental analysis*; Saubders College Publishing; 4^o Ed. 1992.
- [34] Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificao Espectromtrica de Compostos Orgnicos*, 5^a ed., Rio de Janeiro: Brasil, 2000.

- [35] Paiva, D. L.; Lampman, G. M.; Kris, G. S.; *Introduction to Spectroscopy*, 2a ed., Saunders College: USA, 1996.
- [36] Atkins, P. W. *Físico-Química*, 6a ed., Vol. 2, LTC, BRASIL, 1999.
- [37] I.N.Levine. *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1991.
- [38] W. J. Moore, *Físico-Química*, Vol. 2, Ed. Edgar Blucher, São Paulo, 1976.
- [39] Internet Journal of Vibrational Spectroscopy: <http://www.ijvs.com> acessado em: 17/01/2011.
- [40] Harrick, N. J. J Phys Chem **1960**, *64*, 1110.
- [41] Harrick, N. J. Phys Rev Lett **1960**, *4*, 224.
- [42] Harrick, N. J. J Appl Phys **1962**, *33*, 2774.
- [43] Harrick, N. J. Phys Rev **1962**, *125*, 1165.
- [44] Harrick, N. J. Anal Chem **1965**, *37*, 1445.
- [45] Fahrenfort, J. Spectrochimica Acta **1961**, *17*, 698.
- [46] Fahrenfort, J.; Visser, W. M. Spectrochimica Acta **1962**, *18*, 1103.
- [47] Fahrenfort, J.; Visser, W. M. Spectrochimica Acta **1965**, *21*, 1433.
- [48] Holliday, J. E.; Sternglass, E. J. J Appl Phys **1959**, *30*, 1428.
- [49] Wells, O. C. Appl Phys Lett **1970**, *16*, 151.
- [50] Wells, O. C.; Broers, A. N.; Bremer, C. G. Appl Phys Lett **1973**, *23*, 353.
- [51] Robinson, V. N. E. J Phys E: Sci Instrum **1974**, *7*, 650.
- [52] Birks, L. S. J Appl Phys **1961**, *32*, 387.
- [53] Binnig, G.; Rohrer, H. Helvetica Physica Acta **1982**, *55*, 726.
- [54] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, Ch.; Weibel, E. Phys Rev Lett **1982**, *49*, 57.
- [55] Gengenbach, T. R.; Vasic, Z. R.; Chatelier, R. C.; Griesser, H. J. J Polym Sci Part A: Polym Chem **1994**, *32*, 1399.
- [56] Gengenbach, T. R.; Griesser, H. J. Surf Interface Anal **1998**, *26*, 498.
- [57] Gengenbach, T. R.; Chatelier, R. C.; Griesser, H. J. Surf Interface Anal **1996**, *24*, 271.

- [58] Gengenbach, T. R.; Chatelier, R. C.; Griesser, H. J. *Surf Interface Anal* **1996**, *24*, 611.
- [59] Gengenbach, T. R.; Griesser, H. J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **1999**, *37*, 2191.
- [60] Gengenbach, T. R.; Griesser, H. J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **1998**, *36*, 985.
- [61] Schönherr, H. *Ph.D. Thesis* University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1999, ISBN 90 365 1347 2.
- [62] <http://mtp.tnw.utwente.nl/holger/index.htm>. acessado em: 17/02/2011
- [63] Ortega-Vinuesa, J. L.; Tengvall, P.; Lundström, I. *Thin Solid Films* **1998**, *324*, 257.
- [64] Ortega-Vinuesa, J. L.; Tengvall, P.; Lundström, I. *J Colloid Interface Sci* **1998**, *207*, 228.
- [65] Lin, J. N.; Drake, B.; Lea, A. S.; Hansma, P. K. *Langmuir* **1990**, *6*, 509.
- [66] Baty, A. M.; Leavitt, P. K.; Siedlecki, C. A.; Tyler, B. J.; Suci, P. A.; Marchant, R. E.; Geesey, G. G. *Langmuir* **1997**, *13*, 5702
- [67] Shibata-Seki, T.; Masai, J.; Ogawa, Y.; Sato, K.; Yanagawa, H. *Appl Phys A* **1998**, *66*, 625.
- [68] Adamson, A. W.. “*Physical Chemistry of Surfaces*”. Fifth Edition, Chapter IV – Copyright by John Wiley & Sons, Inc. New York, 1990.
- [69] Shaw, D. J.. “*Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*”. Editora USP, São Paulo (1975).
- [70] Dionísio M.; Sotomayor, J. *Journal of Chemical Education*, **2000**, *77*, 59-62.
- [71] Gesser, H. D. *Journal of Chemical Education*, **2000**, *77*, 58-59.
- [72] Manual de Operação do Fabricante “*Contact Angle Meter Model CAM-MICRO*”
- [73] Lifshin, E. “*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*”, Plenum Press, New York and London, 1994, p. 785
- [74] Goldestein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig, Jr. A. D., Lyman, C. E., Fiori, C., Lifshin, E. “*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*”, Plenum Press, New York, Second Edition, 1992, p.805,
- [75] Jenkins, R., Vries, J. L. de, “*Practical X-ray spectrometry*”, Philips Technical Library, Springer –Verlag New York Inc. Second Edition, 1969, p,190.

- [76] Kato, K.; Uchida, E.; Kang, E-T.; uyama, Y.; Ikada, Y. *Prog Polym Sci* **2003**, *28*, 209.
- [77] Panas, Itai.; Svensson, J-E.; Asteman, H.; Johnson, T. J. R.; Johansson, L-G. *Chem Phys Lett* **2004**, *383*, 549.
- [78] Lee, S. H.; Park, J. K.; Han, J. H.; Suh, K. S. *IEEE T Dielect El In* **1995**, *2*, 1132.
- [79] Jois, Y. H. R.; Bronkt, J. M. *Polymer* **1996**, *37*, 4345.
- [80] Kunita, M.H.; Rinaldi, A.W.; Girotto, E.M.; Radovanovic, E.; Muniz, E.C.; Rubira, A.F. *Eur Polym J* **2005**, *41*, 2176.
- [81] Heinen, W.; Rosenmoller, C. H.; Wenzel, C. B.; deGroot, H. G. M.; Lugtenburg, J.; vanDuin, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1151.
- [82] Russell, K. E. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **1995**, *33*, 555.
- [83] Hoyle, C. E.; Viswanathan, K.; Clark, S. C.; Miller, C. W.; Nguyen, C.; Jönsson, S.; Shao, L.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 2793.
- [84] Nguyen, C. K.; Hoyle, C. E.; Lee, T. Y.; Jönsson, S. *Eur Polym J* **2007**, *43*, 172.
- [85] Senyurt, A. F.; Hoyle, C. E. *Eur Polym J* **2006**, *42*, 3133.
- [86] Andersson, H.; Gedde, U. W.; Hult A. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1649.
- [87] Oishi, T.; Kagawa, K.; Nagata, H.; *Polymer* **1997**, *38*, 1461.
- [88] Miller, C. W.; Jönsson, S.; Hoyle, C. E.; Viswanathan, K.; Valente, E. J.; *J Phys Chem B* **2001**, *105*, 2707.
- [89] Wang, Y.; Yang, W. *Langmuir* **2004**, *20*, 6225.
- [90] Rahane, S. B.; Metters, T.; Kilbey II, S. M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8987.
- [91] Kohli, P.; Scranton A. B.; Blanchard, G. J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5681.
- [92] Wang, H.; Wei, J.; Jiang, X.; Yin, J. *Polymer* **2006**, *47*, 4967.
- [93] Hoyle, C. E.; Clark, S. C.; Jönsson, S.; Shimose, M. *Polymer* **1997**, *38*, 5695.
- [94] Zhang, X.; Li, Z-C.; Li, K-B.; Lin, S.; Du, F-S.; Li, F-M.; *Prog Polym Sci* **2006**, *31*, 893.
- [95] Ishida, H.; Ohba, S. *Polymer* **2005**, *46*, 5588.
- [96] Kingshott, P.; Wei, J.; Ravn, D. B.; Gadegaard, N.; Gram, L. *Langmuir* **2003**, *19*, 6912.

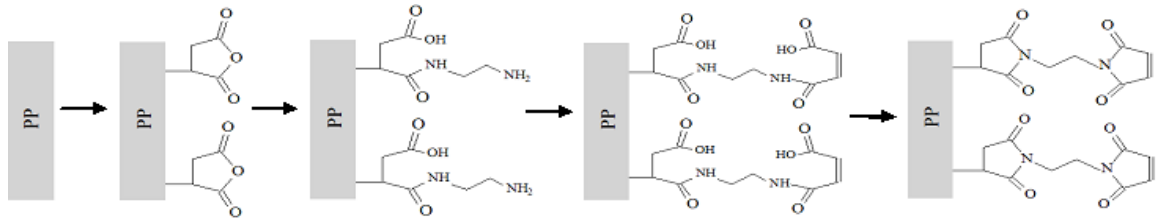
- [97] Iyer, K. S.; Luzinov, I. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9538.
- [98] Iyer, K. S.; Zdyrko, B.; Malz, H.; Pionteck, J.; Luzinov, I.; *Macromolecules* **2003**, *36*, 6519.
- [99] Walters, K. B.; Hirt, D. E. *Polymer* **2006**, *47*, 6567.
- [100] Kim, J.-B.; Huang, W.; Miller, M. D.; Baker, G. L.; Bruening, M. L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2003**, *41*, 386.
- [101] Roux, S.; Champagne, S. D. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2003**, *41*, 1347.
- [102] Bian, K.; Cunningham, M. F. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2005**, *43*, 2145.
- [103] Harris, B. P.; Metters, A. T. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2764.
- [104] Prucker, O.; R uhe, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 602.
- [105] Prucker, O.; R uhe, J. *Langmuir* **1998**, *14*, 6893.
- [106] Biesalski, M. R uhe, J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2309.
- [107] Mark, F.H., Gaylord, G.N. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 1, John Wiley & Sons, **1970**.
- [108] Chauveteau, G. and Lecourtier, J. “*Propagation of polymer slug through adsorbent porous media. In: Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery*”, Plenum Press, p. 53, **1988**
- [109] Schild, H.G. *Prog. Polym Sci.* **1992**, *17*, 163.
- [110] Gutowska, A.; Bae, Y.H.; Jacobs, H.; Feijen, J.; Kim, S.W. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4167.
- [111] Cho, E. C.; Kim J.-W.; Fern andez-Nieves, A.; Weitz, D. A. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 168-172.
- [112] Kwon, O. H.; Kikunch, A.; Yamato, M.; Sakurai, Y.; Okano, T. *J. Biomed. Mat. Res.* **2000**, *50*, 82
- [113] Glycidyl Methacrylate (GMA) – A High purity, dual functionality monomer for coatings and resins, <http://www.acrylicmonomers.com>, acessado em 14/10/2010.
- [114] Martel, B; Le Thuaut, P.; Crin, G.; Morcellet, M.; Naggi, A. M.; Maschke, U.; Bertini, S.; Vecchi, C.; Coqueret, X.; Torri, G. *J. of Applied Polymer Sci.* **2000**, *78*, 2166-2173.
- [115] Huang, H.; Liu, N. C. *J. of Appl. Polymer Sci.* **1998**, *67*, 1957-1963.

- [116] Sadicoff, B. L.; Brandão, E. M.; Lucas, E. F. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2001**, *11*, 41-50.
- [117] Murugan, R.; Mohan, S.; Bigotto, A. *J. of the Korean Physical Society* **1998**, *32*, 505-512.
- [118] Schilli, C. M.; Zhang, M.; Rizzardo E.; Thang, S. H.; Chong, Y. K.; Edwards, K.; Karlsson, G.; Muller A. H. E. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7861-7866.
- [119] Kunita, M. H.; Giroto, E. M.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F. *Braz. J. Cheml Eng*, **2006**, *23*. 267 – 271.
- [120] Heuts, J. P.A.; Russell, G. T. *Eur Polym J* **2006**, *42*, 3.
- [121] Guilherme, M.R.; Toledo, E.A.; Rubira, A.F.; Muniz, E.C. *Journal of Membrane Science*, **2002**, *210*, 129-136.
- [122] Mohammed, M.; Tahar, B.; Aicha, D.; Eddine, H. D.; *E-Journal of Chemistry* **2010**, *7*, 61-66.
- [123] Ruya, R.; Ozer, W.; Hill, C.; Rogers, E. M.; Evans, M. J. *of Appl. Polymer Sci.* **2010**, *118*, 2397–2407.
- [124] Shi, Z.L.; Neoh, K.G.; Kang, E.T.; Wang, W. *Biomaterials* **2006**, *27*, 2440–2449.
- [125] Nakagawa, Y.; Hayashi, H.; Tawaratai, T.; Kourai, H.; Horie, T.; Sibasaki, I. *Appl. Env. Microbiol.* **1984**, *47*, 513.
- [126] Cheng, Z.P.; Zhu, X.L.; Shi, Z.L.; Neoh, K.G.; Kang, E.T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 7098–7104.
- [127] Hu, F.X.; Neoh, K.G.; Cen, L.; Kang, E.T.; *Biotech. Bioeng.* **2005**, *4*, 474–484.
- [128] Buchenska J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61*, 567–576.
- [129] Buchenska, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *65*, 1955–1966.
- [130] Nakashima, T.; Enoki A. *J. Antibact. Antifung Agents* **1994**, *22*, 403.
- [131] Smith, M. B.; March, J., *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6^a ed., Wiley, Nova Iorque, **2007**.
- [132] Lehninger, A. L. “*Princípios da Bioquímica*” 2^a ed., Sarvier, SP, 2000
- [133] Cabral, J.M.S. AIRES-BARROS, M.R. GAMA, M. “*Engenharia Enzimática*” LIDEL –Edições Técnicas, Lisboa PT, p.121-140, 2003
- [134] Holmes RS. Alcohol dehydrogenases: a family of isozymes with differential functions. *Alcohol*, 1994;2:127–30.

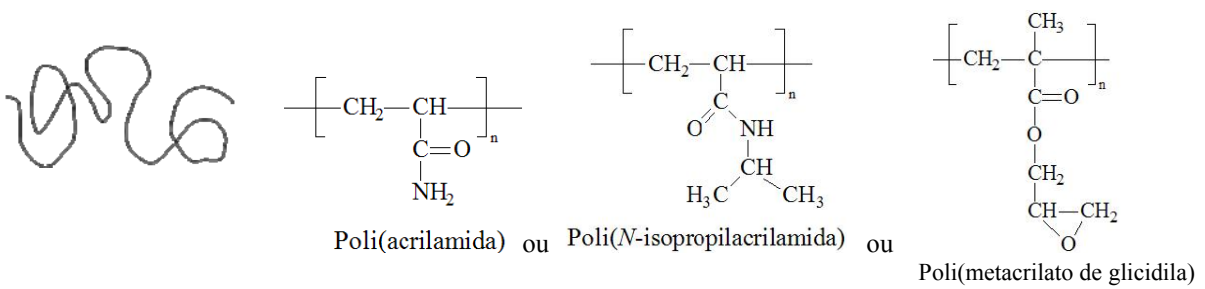
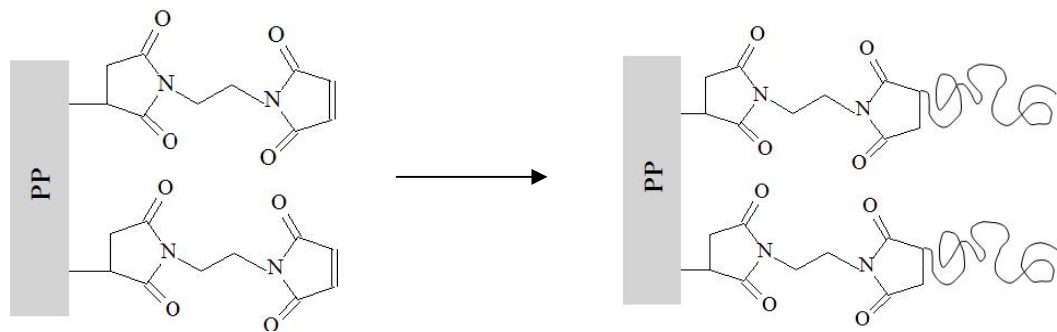
- [135] Pöschl G, Seitz HK. Alcohol and cancer. *Alcohol Alcohol* **2004**, *39*, 155–165.
- [136] Maly IP, Toranelli M, Sasse D. *Histochem Cell Biol* **1999**; *111*, 391–397.
- [137] Höög J.O, Svensson S. *Adv Exp Med Biol* **1997**, *414*, 303–311.
- [138] Yokoyama H, Baraona E, Lieber CS. *Biochem Biophys Res Comm* **1995**, *216*, 216–222
- [139] Strömberg P, Höög J.O. *Biochem Biophys Res Comm* **2000**, *278*, 544–549.
- [140] Höög JO, Brandt M, Hedberg JJ, Stromberg P. *Chem-Biolog Interact* **2001**, *130*, 395–405.
- [141] Riveros-Rosas H, Julian-Sanchez A, Pina E. *Arch Med Res* **1997**, *28*, 453–471.
- [142] Höög JO, Hedberg JJ, Stromberg P, Svensson S. *J Biomed Sci* **2001**, *8*, 71–6.
- [143] Shuna L.; Chenxin C. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2007**, *602*, 103–114

Anexo I

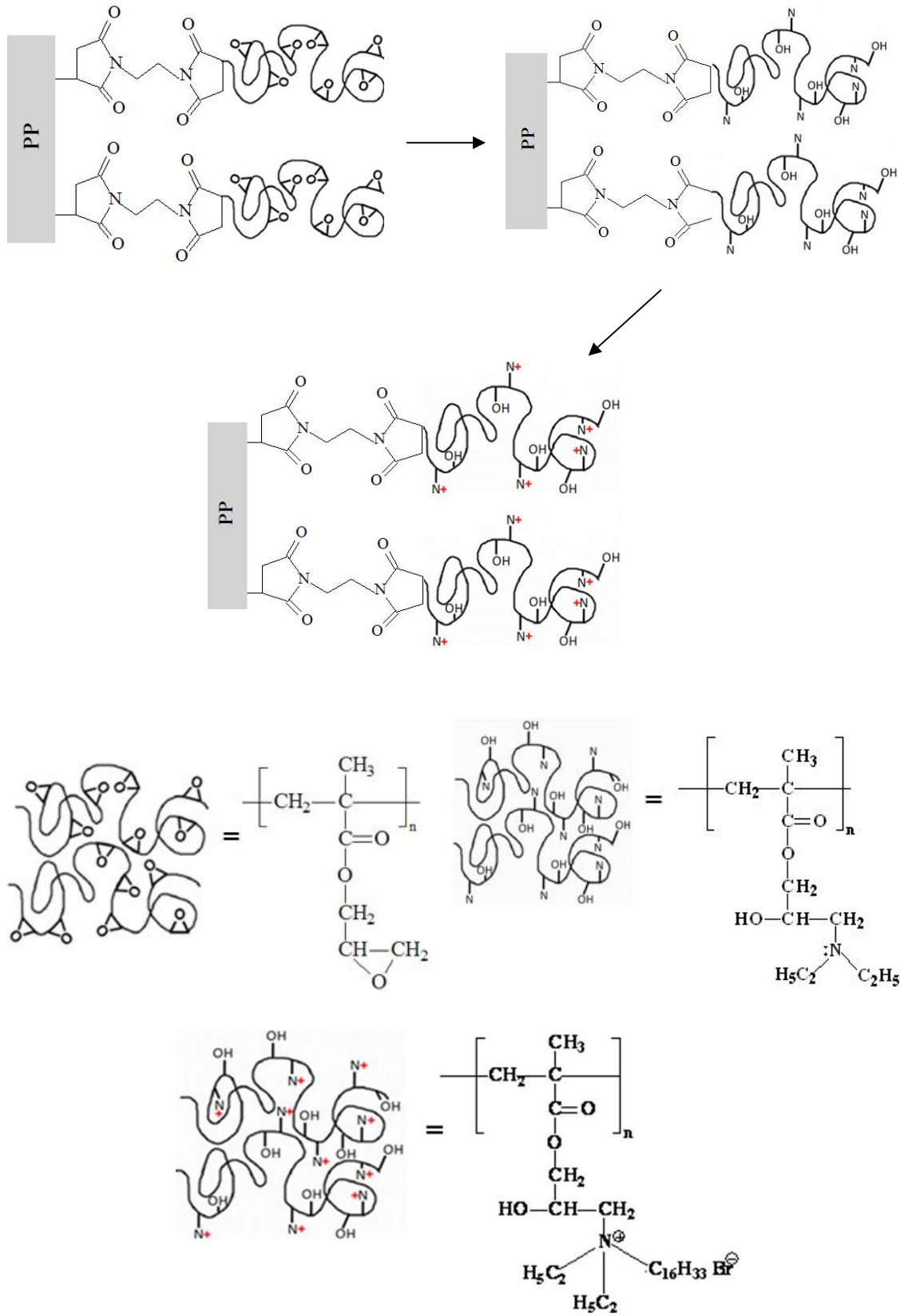
Esquema 1. Representação esquemática das reações químicas envolvidas na síntese de maleimidas suportadas na superfície do PP.



Esquema 02. Representação esquemática das reações de fotopolimerização dos monômeros AAm, NIPAAm e GMA sobre a superfície do PP.



Esquema 03. Representação esquemática das reações químicas envolvidas na síntese de sais de aminas quaternárias sobre a superfície do PP.



Esquema 04. Representação esquemática das reações químicas envolvidas na imobilização de ADH sobre a superfície do PP.

