



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química
Curso: Mestrado
Área de Concentração: Físico-Química



ESTUDO DA TENSÃO INTERFACIAL DINÂMICA POR DESPOLARIZAÇÃO FLUORESCENTE EM FLUXO LÍQUIDO (PLF-FI) EM SUPERFÍCIES DE PEBD OXIDADAS POR PERMANGANATO DE POTÁSSIO, POR ANIDRIDO MALEICO E PELA SUA HIDRÓLISE.

Mestrando: Eduardo Benes da Silva

Orientadora: Prof^a Dr^a Cristina M. Quintella.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^a Dr^a Cristina M. A. L.T.M H. Quintella
(Orientadora-IQ/UFBA)

Prof. Dr. Adley Forty Rubira
(IQ/UEM)

Dr^a. Cristiane Carla Gonçalves
(FORD-Ba)

Homologada pelo Colegiado de Pós-Graduação em Química

AGRADECIMENTOS

Agradecer é algo de extrema responsabilidade, pois mencionar nomes de alguns em detrimento de outros, é tarefa não muito fácil. Mas vai aqui, meu agradecimento a todos do Lablaser. Em especial à: Cristiane, onde tudo começou. Ângelo, que me deu as primeiras letras. Ana Paula, o amadurecimento das idéias. Alexandre pela companhia e força. E a todos os outros colegas. Quero agradecer a todos que direta e indiretamente me deram força, como os colegas da escola pública Colégio Estadual Cidade de Curitiba. Também aos mais humildes da minha comunidade, a gente simples do povo, o homem “comum”, que me chama de “doutor” pelo simples fato de ser universitário, mas compreendo essas distâncias... . A todos os meus familiares, em especial meu pai Ederaldo da Silva e minha mãe Cleuza Benes da Silva que estão nessa luta desde sempre.

Que a minha ciência, ainda nova, num futuro breve, favoreça a eles.

FRASES

" Mesmo nessa globalização perversa, onde há a violência do dinheiro e da informação oprimem o cidadão. Os homens juntos produzem outra coisa, pois a comunicação entre os pobres se dá na proximidade. E como no caso do Brasil, onde a redução da pobreza não é estrutural há um aprendizado diário que se dá pela escassez."

Trecho do livro "POR UMA OUTRA GLOBALIZAÇÃO " - autor: Milton Santos

"Nós, brasileiros, somos um povo em ser, impedido de sê-lo. Um povo mestiço na carne e no espírito, já que aqui a mestiçagem jamais foi crime ou pecado. Nela fomos feitos e ainda continuamos nos fazendo. Essa massa de nativos viveu por séculos sem consciência de si... Assim foi até se definir como uma nova identidade étnico-nacional, a de brasileiros..."

Trecho do livro "O POVO BRASILEIRO" - AUTOR Darcy Ribeiro

LISTA DE ABREVIATURAS

AM- Anidrido maleico

C₃₆H₇₄- Hexatriacontano

DSC- Calorimetria diferencial de varredura

EPM- Borracha eteno-propeno

FTIR- Infravermelho com transformada de Fourier

LDPE- Polietileno de baixa densidade

LLDPE- Polietileno linear de baixa densidade

MEG-Rodamina B-solução de rodamina-B em monoetileno glicol

OLIGO/AM- Uma das estruturas formada no processo de grafitação do PEAD.

PEAD- Polietileno de alta densidade

PEBD- Polietileno de baixa densidade

PELBD- Polietileno linear de baixa densidade

PE- Polietileno

PE-CO₂- Polietileno com grupamento carboxílico

PEUAPM- Polietileno de ultra alto peso molecular

PEUBD- Polietileno de ultra baixa densidade

PLF-FI- Polarização da fluorescência induzida por laser em fluxos líquidos induzidos

Pm- Polarização média

PP- Polipropileno

PVA- Acetato de polivinila

PVC- Poliacetato de vinila

RB- Rodamina B

SN₁- Substituição nucleofílica 1

SN₂- Substituição nucleofílica 2

TIAC- Temperatura inicial de aparecimento de cristais

T_{sl}- Tensão interfacial sólido-líquido

θ_c- Ângulo de contato

1- INTRODUÇÃO	Pág.
1.1 Polímeros	12-13
2-TRATAMENTOS SUPERFICIAIS DE POLÍMEROS	14-26
2.1 Estrutura polimérica	14-20
2.2 Oxidação por permanganato	20-22
2.3 Maleinização	22-24
2.4 Hidrólise	24-26
3- TENSÃO INTERFACIAL EM SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS	27-37
3.1 Tensão interfacial estática e dinâmica	27-33
3.2 PLF-FI em polímeros	33-35
3.3 Ductos poliméricos e fluxos de petróleo	35-37
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	38-49
4.1 Materiais	38-39
4.2 Tensão interfacial estática	39-40
4.3- Tensão interfacial dinâmica	40-43
4.4- Amostras oxidadas com permanganato de potássio	43-45
4.5-Amostras tratadas com anidrido maleico e sua hidrólise	45-49
5- CONCLUSÃO	50
6- PERSPECTIVAS FUTURAS	51
6- BIBLIOGRAFIA	52-54

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

2.1- Presença de ramificações no PEAD e PEBD	Pág.15
2.2- Estrutura do PEBD oxidado com $\text{KmnO}_4/\text{HNO}_3$	20
2.3- Estrutura do PEBD maleinizado	23
2.4 Estrutura do PEBD hidrolisado	25

CAPÍTULO 3

3.1- Gota formada para medidas de ângulo de contato e as tensões envolvidas	28
3.2- Fotosseleção da sonda fluorescente rodamina-B e a equação de intensidade de absorção da radiação	30

CAPÍTULO 4

4.1- Reações de maleinização e hidrólise	39
4.2- Regiões varridas de cada placa polimérica no sistema PLF-FI	39
4.3- Sistema PLF-FI	42
4.4- Perfil de polarização em superfície polimérica	43
4.5- Mapas de polarização das placas de PEBD tratadas com $\text{KmnO}_4/\text{HNO}_3$	45
4.6- Polarização média e variação da polarização em função do tempo de exposição à solução oxidante	47
4.7- Mapas de polarização do PEBD maleinizado e hidrolisado	48

INDICE DE EQUAÇÕES

CAPÍTULO 2

Equação 2.1	Oxidação do PEBD por KMnO_4 em diferentes meios e os respectivos produtos formados.	Pág 21
-------------	--	-----------

CAPÍTULO 3

Equação 3.1	Equação de Young	28
Equação 3.2	Histerese do ângulo de contato	28
Equação 3.3	Polarização	31

CAPÍTULO 4

Equação 4.1	Número de Reynolds	41
Equação 4.2	Espessura da camada limite	41
Equação 4.3	Polarização média	43

INDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1	Propriedades físicas do PEBD	Pág 17
Tabela 2.2	Propriedades físicas do PEAD	19

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1	Ângulos de contato sobre PEBD tratado com $\text{KMnO}_4 / \text{HNO}_3$	44
Tabela 4.2	Ângulos de contato sobre PEBD maleinizado e hidrolisado	47
Tabela 4.3	Polarização média do fluxo sobre PEBD maleinizado e hidrólisado	48

RESUMO

Neste trabalho, a técnica de despolarização fluorescente induzida por laser em fluxos líquido (PLF-FI) foi utilizada para o estudo da tensão interfacial dinâmica entre um fluxo líquido de monoetileno glicol (MEG) e superfícies poliméricas de PEBD. As superfícies de PEBD foram tratadas quimicamente pelos agentes oxidantes: permanganato de potássio, anidrido maleico e pela sua hidrólise. Para a oxidação por permanganato de potássio foram considerados os tempos de 0h, 2h, 4h e 8 horas. Foram analisadas 9 regiões em cada placa.

Medidas de tensão interfacial estática por ângulo de contato não foram capazes de produzir resultados que demonstrassem alguma modificação significativa em relação às regiões das placas, mas foram sensíveis ao tipo de tratamento.

Os valores médios de polarização indicaram que um aumento no tempo de tratamento com permanganato de potássio causa aumento da interação interfacial dinâmica, e conseqüentemente uma diminuição da polarização. Os dados relativos ao tratamento feito com anidrido maleico e sua hidrólise revelam também uma diminuição nos valores de polarização. Os grupos químicos gerados na superfície do polímero oxidado, indicando com isso que o tratamento a partir da hidrólise do anidrido causou o maior aumento na interação interfacial dinâmica em relação às outras substâncias oxidantes. Este efeito está associado aos grupos químicos da função anidrido e sua posterior hidrólise que gerou grupos carboxílicos.

As regiões extremas das placas (bordas) apresentaram valores de polarização menores que as das regiões centrais, indicando um aumento de interação interfacial dinâmica no sentido do centro para as bordas das placas.

1- INTRODUÇÃO

Polímeros são macromoléculas, que possuem unidades químicas ligadas por covalência, repetidas ao longo da cadeia caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares [Mano 1999].

A composição superficial e a estrutura de um polímero orgânico em fase sólida influenciam muitas das suas diversas propriedades e, conseqüentemente, sua aplicabilidade.

O uso de superfícies poliméricas submetidas a reagentes que modificam a estrutura superficial (funcionalizantes) em diversos tempos, é uma das possíveis formas de alterar as propriedades químicas superficiais em polímeros.

Grupos funcionais preliminares, ou seja, que caracterizam a superfície polimérica antes da sua funcionalização, são capazes de proporcionar uma enorme variedade de transformações químicas, permitindo a criação de funcionalidades secundárias (grupos pós-funcionalização) na superfície do polímero [Sivaram 1997].

Modificações químicas na superfície do polietileno têm atraído considerável atenção [Sivaram1997]. Características como seletividade química e a topologia da funcionalização da superfície não foram ainda de todo esclarecidos. Por exemplo, a oxidação química em superfícies de polietileno conduz à carboxilação da superfície do polietileno (PE-CO₂H), entre outros grupos funcionais, sendo considerada como uma reação de natureza complexa e mal definida, produzindo superfícies não homogêneas quando observadas microscopicamente pelo método de microscopia eletrônica de varredura [Sivaram 1997].

Três aspectos importantes [Ramussem 1977] estão associados a problemas de funcionalização superficial em polímeros orgânicos. Primeiro, para serem úteis, as reações empregadas para criar ou modificar grupos em uma superfície devem possibilitar rendimentos elevados, pois é impossível separar e purificar os produtos dessas reações. Segundo, a

caracterização da funcionalização em superfícies é dificultada tanto pelo número absoluto de grupos na superfície ser baixo, quanto pela homogeneização da superfície do polímero. Terceiro, a distribuição espacial dos grupos funcionais na região superficial é um problema que não tem uma contraparte na química em solução.

Propriedades como molhabilidade, hidrofobicidade, fricção, etc, determinam a aplicabilidade do polímero para diferentes usos [Rasmussem 1977]. Assim, a constituição superficial é uma característica crucial na determinação dessas propriedades. Além disto, fatores como a biocompatibilidade são fortemente influenciados pela funcionalização das superfícies poliméricas. A afinidade química dos grupos presentes numa superfície está diretamente associada com a sua aplicabilidade, sendo que essa superfície quimicamente modificada tem o seu uso, associado ao desenvolvimento de novas tecnologias .

A molhabilidade está associada diretamente à natureza da interação química estabelecida na interface sólido-fluxo líquido. A tensão interfacial dinâmica pode ser avaliada indiretamente por meio dos valores obtidos de despolarização fluorescente, quando da aplicação da técnica PLF-FI. Nesta técnica, o fenômeno de despolarização está associado à anisotropia do ambiente químico durante o tempo de vida do estado excitado da sonda fluorescente.

2.0 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS EM POLÍMEROS

2.1 ESTRUTURA POLIMÉRICA

Em reações de polimerização, o encadeamento das unidades monoméricas pode ser feito de forma regular; cabeça-cauda, ou na forma cabeça-cabeça, cauda-cauda, ou mista. Geralmente ocorre o primeiro caso.

Reações de polimerização com monômeros insaturados são geralmente reações em cadeia, isto é, as moléculas de um monômero, por meio de um agente iniciador, adquirem um centro ativo que pode ser um radical livre ou íon. O centro ativo vai adicionar, rápido e sucessivamente, outras moléculas de monômeros, fazendo surgir uma cadeia em crescimento, com um centro ativo localizado em uma de suas extremidades [Mano 1999].

Os polímeros podem ter cadeias sem ramificações, admitindo conformação em zigue-zague, e sendo denominados polímeros lineares. Podem também apresentar ramificações, sendo denominados polímeros ramificados, com maior ou menor complexidade. Outra característica importante em polímeros é o fato de exibirem cadeias mais complexas com ligações cruzadas, formando polímeros reticulados. Como consequência, as diferentes propriedades dos polímeros estão associadas a cada tipo específico de cadeia. A formação de retículos, devido às ligações cruzadas entre moléculas, une as cadeias, impedindo o deslizamento de umas sobre as outras, aumentando a resistência mecânica [Mano 1999]. A variação estrutural do mesmo polímero influi decisivamente nas propriedades do material.

Ramos laterais dificultam a aproximação das cadeias poliméricas, diminuindo as interações intermoleculares e enfraquecendo as propriedades mecânicas. Assim, a energia total envolvida nessas interações é reduzida e a energia necessária para desfazê-las também. Desse modo, as ramificações amaciam e flexibilizam o produto formado [Mano 1999]. A presença de

ramificações (Figura 2.1) tem um papel importante nas propriedades física e química do polietileno.

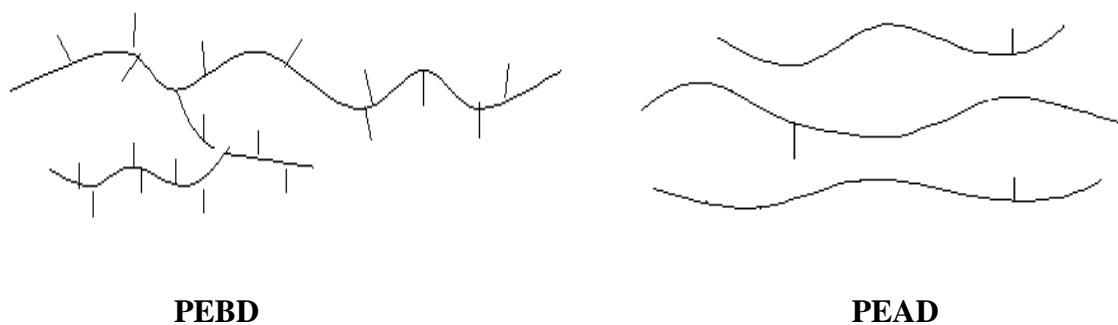


Figura 2.1- Presença de ramificações no PEAD e PEBD

As propriedades físicas dos polímeros estão relacionadas à resistência das ligações covalentes, à rigidez dos segmentos na cadeia polimérica e à resistência das forças intermoleculares entre as moléculas do polímero [Mano 1999].

A natureza química do polímero tem implicações na estrutura formada, tanto em relação à constituição quanto à conformação e à configuração.

Quando se considera um monômero, na formação de um polímero, são evidentemente necessárias condições adequadas. Entretanto, no caso do eteno, conforme o processo de preparação adotado, podem-se obter polietilenos de características físicas e químicas diferentes. Isso se deve ao mecanismo das reações envolvidas na polimerização. O eteno pode produzir uma cadeia polimérica com ramificações e algumas insaturações, de espaço a espaço, através do mecanismo de radical livre. Pode também, formar um polímero com encadeamento de átomos de carbono metilênico, formando uma cadeia linear com grande regularidade, quase sem ramificações, via mecanismo de coordenação. No primeiro caso, a formação de radicais livres permite a geração de ramificações, a espaços irregulares, ao longo da cadeia principal. No segundo caso, a polimerização é provocada por catalisadores, e quase não há ramificação.

Variando as condições reacionais e o sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos de polietileno podem hoje ser produzidos:

- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)
- Polietileno de Alta densidade (PEAD)
- Polietileno Linear de baixa Densidade (PELBD)
- Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)
- Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD)

O PEBD é um polímero parcialmente cristalino (50-60%). Estudos espectroscópicos [Coutinho 2003] na região do infravermelho revelaram que o PEBD contém cadeias ramificadas, de tipos distintos. Com efeito, as ramificações podem ser estabelecidas por dois tipos: transferência de cadeia intermolecular e transferência de cadeia intramolecular. O primeiro mecanismo produz ramificações tão longas quanto a cadeia principal. Esse tipo de ramificação tem um efeito acentuado da redução da viscosidade do polímero já que o deslizamento entre as camadas sobrepostas é reduzido. Esse mecanismo de formação de cadeia, ou seja, de transferência intermolecular, determina também o grau de cristalização, temperatura de transição e influencia nos parâmetros cristalográficos. O segundo mecanismo que estabelece a formação de ramificações curtas no polietileno, gerando o PEBD por via radicais livres, é a transferência de cadeia intramolecular. Essas ramificações curtas são principalmente n-butílica, porém grupos etílica e n-hexílica também se encontram em menores proporções.

O PEBD, quando comparado ao polietileno de cadeia linear, apresenta cristalitos menores, menor cristalinidade e maior desordem cristalina, já que as ramificações longas não podem ser bem acomodadas na rede cristalina. As propriedades físicas do PEBD podem ser consultadas na Tabela 2.1. O PEBD é atacado lentamente por agentes oxidantes. Além disso, solventes alifáticos, aromáticos e clorados causam o seu inchamento à temperatura ambiente.

Sua permeabilidade é baixa à água quando comparada à de outros polímeros. Em relação a compostos orgânicos polares como álcool ou éster, sua permeabilidade é muito mais baixa do que à de compostos orgânicos apolares como heptano ou éter dietílico [Coutinho 2003].

Tabela 2.1-Propriedades físicas do PEBD [Coutinho 2003]

PROPRIEDADES	MÉTODO “ASTM”	PEBD
Densidade (g cm ⁻³)	D 792	0,912-0,925
Temperatura de Fusão Cristalina (°C)	-	102-112
Índice de refração (n _d)	D 542	1,51-1,52
Tração no escoamento (MPa)	D 638	6,2-11,5
Alongamento no Escoamento (%)	D 638	100-800
Resistência a Tração (MPa)	D 638	6,9-16
Alongamento máximo (%)	D 638	100-800
Módulo Elástico (MPa)	D 638	102-240
Dureza, Shore (D)	D 676	40-50

Uma diferença fundamental entre o processo de polimerização de etileno sob baixa pressão e sob alta pressão está no sistema iniciador usado (catalisador). Os catalisadores utilizados para polimerizar sob pressões próximas à atmosférica são do tipo Ziegler-Natta.

Sabe-se que os catalisadores metallocênicos catalisam polímeros em condições não tão brandas quanto os Ziegler-Natta. [Coutinho 2003]

O PEAD em geral, é altamente cristalino (acima 90%) dependendo em quais condições o polímero foi elaborado e extrusado, o que permite ao polímero ter um baixo teor de ramificações e um aumento de sua cristalinidade. Em média o polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal, sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132°C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97g/cm³. O peso molecular médio fica na faixa de 50.000 até 250.000 [Coutinho2003].

Estudos [Coutinho2003] demonstram que as cadeias do polietileno de alta densidade (PEAD) são dobradas e os segmentos entre as dobras contêm 100 átomos de carbono, enquanto no PEBD, as cadeias são estendidas, com segmentos de cerca de 73 átomos de carbono na zona cristalina, ligados a zonas amorfas, as quais contêm dobras longas e terminais.

A linearidade das cadeias e, conseqüentemente, a maior densidade do PEAD faz com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes do que as de um polímero mais ramificado, como é o caso do PEBD. As forças intermoleculares de van der Waals podem agir mais intensamente, e, como conseqüência, a cristalinidade é maior em relação ao PEBD, elevando a sua temperatura de fusão.

As propriedades mecânicas do PEAD sofrem uma forte influência do peso molecular, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação como indica a Tabela 2.2 [Coutinho 2003]. A diferença nas estruturas do PEAD e PEBD se deve à presença de grande número de ramificações no segundo. As propriedades mecânicas presentes nas tabelas de ambos os polímeros revelam as diferenças de comportamento quando se compara uma mesma propriedade.

O polietileno linear de baixa (PELBD) é um copolímero de etileno com uma α -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). Apresenta estrutura molecular de cadeias lineares

com ramificações curtas e distribuição de peso molecular estreita quando comparada com a do PEBD.

Tabela 2.2-Propriedades físicas do PEAD [Coutinho 2003].

PROPRIEDADES	ALTAMENTE LINEAR	BAIXO GRAU DE RAMIFICAÇÃO
Densidade, g cm ⁻³	0,962 - 0,968	0,950 - 0,960
Índice de refração	1,54	1,53
Temperatura de Fusão (°C)	128 - 135	125 - 132
Temperatura de	-140 - -70	-140 - -70
Condutividade Térmica	0,46 - 0,52	0,42 - 0,44
Calor de combustão	46,0	46,0
Constante Dielétrica	2,3 - 2,4	2,2 - 2,4
Resistência superficial	10 ¹⁵	10 ¹⁵
Resistividade volumétrica	1017 - 1018	1017 - 1018
Resistência dielétrica	45 - 55	45 - 55
Ponto de escoamento, Mpa	28 - 40	25 - 35
Módulo de tração, MPa	900 - 1200	800 - 900
Resistência a tração, MPa	25 - 45	20 - 40
Alongamento, % :		
Ponto de escoamento	5 - 8	10 - 12
Ponto de ruptura	50 - 900	50 - 1200
Dureza:		
Brinell, MPa	60 - 70	59 - 60
Rockwell	R55, D60 - D70	
R.Cisalhamento,MPa	20 - 38	20 - 36

O PEUAPM é um polietileno de alta densidade (0,93-0,94 g/cm³), branco e opaco, com uma temperatura de transição vítrea (T_g) que varia entre -100°C e -125°C e uma temperatura de fusão (T_m) de 135°C, com cristalinidade em torno de 45%. Já o PEUBD é um polietileno com densidade aproximadamente igual a 0,867 g/cm³ que oferece maior resistência, mais flexibilidade e melhores propriedade ópticas em relação ao PELBD. A distribuição do peso molecular do PEUBD é mais estreita quando comparada à do PEAD [Coutinho 2003].

A maioria dos procedimentos para a modificação química do polietileno envolve espécies reativas capaz de possibilitar algumas lacunas no polietileno (regiões de inserção desses grupos) e, conseqüentemente, introduzir grupos funcionais na superfície e no interior polímero [Coutinho 2003].

2.2 OXIDAÇÃO POR PERMANGANATO

A reação de oxidação é um processo convencional para modificação superficial do polietileno (PE). Diferentes métodos são referidos na literatura para processos de oxidação em PE [Mallakpour 2000], a saber: presença de catalisadores, calor, energia de irradiação, etc.

A modificação superficial do PEBD [Rubira 1989] pode se dar por meio da formação de uma camada protetora de dióxido de manganês, originada pela reação do polietileno com uma solução nítrica de permanganato de potássio.

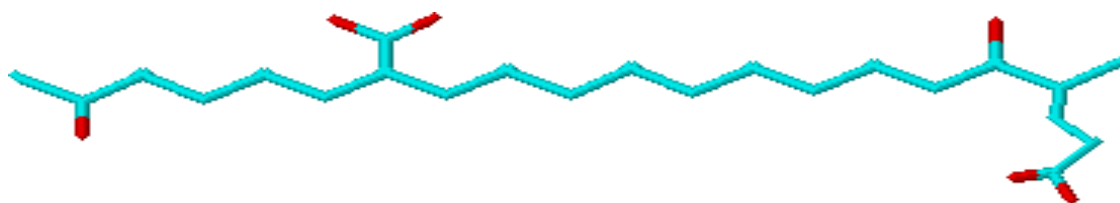
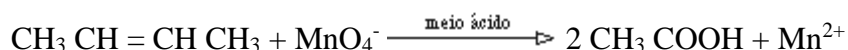
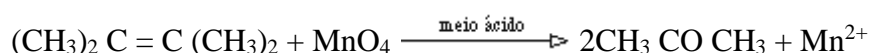
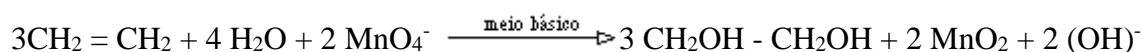


Figura 2.2 - Representação da estrutura do PEBD oxidado com $\text{KmnO}_4/\text{HNO}_3$

A espectroscopia de FTIR foi capaz de fornecer elementos de análise para o provável mecanismo para a formação dos grupos funcionais presentes na superfície do polietileno [Mallakpour 2000]. O mecanismo envolve um processo a formação de um átomo de oxigênio simples gerado por meio do permanganato de potássio (KMnO_4) que reage com o polietileno para gerar respectivamente, um radical livre secundário no polietileno (PE) e um grupo hidroxila (OH). Estes dois radicais participam de uma reação de acoplamento para dar o grupo funcional do OH ou de uma reação de eliminação para dar um grupo $\text{C}=\text{C}$. O radical livre do

PE reagirá também com o O₂ e a extremidade com a formação de peróxido, gerando deste modo grupos funcionais hidroxila na superfície do polietileno [Mallakpour 2000].

O permanganato (KMnO₄) pode oxidar compostos orgânicos por diferentes caminhos de reação, incluindo a abstração de elétrons, abstração de átomos de hidrogênio, abstração de íon hidreto e doação de oxigênio. O caminho preferencial da reação depende da estrutura do substrato e da acidez da solução. Outras características como temperatura de reação e concentração de permanganato influenciam a eficiência de oxidação. Entre o pH 3,5 e 12, o permanganato submete-se a uma troca dos três elétrons. O permanganato em meio neutro ou levemente alcalino é oxidante brando, não chegando a romper a dupla ligação presente na estruturas das olefinas, mas reage introduzindo oxigênios na cadeia. O resultado da oxidação branda de um alceno é um diálcool vicinal. Já em meio ácido, o permanganato é oxidantes bastante energéticos, levando a ruptura da dupla ligação, quebrando o alceno em moléculas menores. Os produtos formados na reação dependem do tipo de carbono da dupla ligação: carbonos primários originam CO₂ e H₂O; carbonos secundários, ácidos carboxílicos e carbonos terciários originam cetonas [Xiao 2005].



Equação 2. 1 – Processos genéricos de oxidação do PEBD por KMnO₄ em diferentes meios e os respectivos produtos formados [Solomon 2001].

Diversos estudos [Huang 2001] sugerem que a oxidação dos alcenos com permanganato segue um caminho de doação de oxigênio ao longo da cadeia. Esta conclusão é baseada no fato de que, em soluções fortemente alcalinas, alcenos são oxidados por permanganato e convertidos predominantemente em cis-diol, onde dois átomos de oxigênio são provenientes do permanganato. As reações subsequentes depois de iniciado o processo,

envolvem uma competição entre o permanganato e os íons hidroxila para reagirem com o intermediário inicial. As reações podem gerar compostos com grupos carbonila, glicóis, cetonas e ácidos carboxílicos, dependendo fortemente das condições de reação [Huang 2001]. Por exemplo, quando, sob condições alcalinas, os alcenos são essencialmente convertidos em cis-diols, em soluções neutras e ligeiramente básica, α -hidroxi cetonas são os produtos predominantes. Sob condições ácidas, as reações prosseguem completamente até gerar grupos carbonila [Huang 2001].

2.3 MALEINIZAÇÃO

O mecanismo químico envolvido no processo de funcionalização do anidrido maleico não é ainda compreendido inteiramente. Diversos estudos [Grigoryeva 2000] revelam que o caminho da reação depende da estrutura da poliolefina. Quando um peróxido é usado como iniciador, o cruzamento de cadeia ou a quebra de cadeia podem ocorrer simultaneamente com a reação de grafitação. O tipo de reação dominante no caso do polietileno é o cruzamento de cadeia, enquanto que para o polipropileno é a quebra da cadeia e que no caso da borracha eteno/propeno (EPM) existe competição entre cruzamento e quebra de cadeia.

A taticidade que é entendida como a distribuição espacial dos grupos químicos do polímero na cadeia [Mano 1999] é um importante parâmetro para se determinar o nível de grafitação. No polipropileno atático a grafitação é significativamente maior que no polipropileno isotático. Estudos recentes demonstram que a estrutura de poliolefinas grafitizadas por anidrido maleico consiste em simples unidades saturadas de anidrido maleico [Covas 2001].

Quando há uma seqüência longa de grupos metileno, a grafitação ocorre preferencialmente no segundo carbono às unidades de anidrido maleico (AM) e podem se unidas no fim da cadeia uma próxima a outra. Atualmente, muitos estudos de grafitação

foram realizados utilizando diferentes formas de grafitação levando em consideração o tipo e a quantidade de peróxido e o índice de anidrido maleico em diferentes condições de processamento [Covas 2001].

A modificação superficial do polietileno de baixa densidade pode ser realizada pela inserção do AM sendo acompanhada pelas reações subseqüentes, gerando grupos funcionais do tipo OC-O-CO reativos na superfície do PEBD [Rubira 2004].

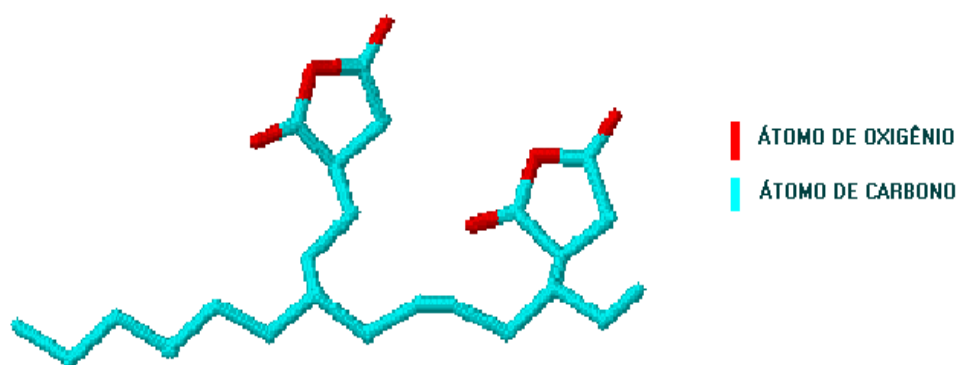


Figura 2.3 - Estrutura do PEBD Maleinizado

Estruturas de poliolefinas modificadas por anidrido maleico são apresentadas na literatura [Campos 2004] de maneira especulativa, baseadas num mecanismo proposto a partir da análise da reação ou dos produtos da reação. Usualmente, a caracterização dos produtos da reação são geralmente determinados pelos níveis de tritação ou espectroscopia FTIR [Sivaram 1997]. Os poucos estudos detalhados [Moad 1998] desse material, sugerem que, a estrutura depende fortemente do substrato particular da poliolefina e das condições de síntese.

Ao menos três aspectos da estrutura formada da funcionalização da poliolefina por anidrido maleico devem ser considerados:

a) A natureza da funcionalização do anidrido. Em recentes estudos [Moad 1998] assume-se que o anidrido maleico é inserido em poliolefinas como unidades únicas. Alguns trabalhos [Moad 1998] sugerem que as frações de unidades possam estar agrupadas e estejam

presentes em qualquer uma das estruturas de inserção do oligo-AM (anidrido maleico) ou em inserções adjacentes a ele.

b) A distribuição da funcionalidade do anidrido ao longo e entre as cadeias poliméricas. Tipicamente, os níveis de AM estão em torno de 0,5 até 2% p/p, que corresponde a uma ou duas unidades por cadeia.

c) A relação entre a natureza, distribuição e nível de inserção da funcionalidade, dentre outros aspectos da estrutura da poliolefina como, por exemplo, peso molecular, densidade e grau de ramificação.

A inserção de AM em polietileno (PE) e copolímeros do etileno parece estar acompanhada por uma quebra de cadeia indicada por uma insolubilidade parcial do produto [Moad 1998]. Em princípio, o AM pode atacar os grupos metileno. No PEBD há um indicativo de que o AM inserido aparece predominantemente nos blocos oligo-AM. No LLDPE e PE encontram-se evidências de que a inserção do AM se dá por blocos do tipo oligo-AM grafitizado.

2.4 HIDRÓLISE

A reação de hidrólise [Wojciechowsky 1996] do anidrido maleico tem como produto à formação do ácido carboxílico correspondente. O mecanismo envolvido na reação de hidrólise do anidrido prossegue por meio de uma substituição onde, por ataque nucleófilo, é substituído um grupo do substituinte do átomo do carbono central, não sendo esta uma reação clássica de substituição SN_1 ou SN_2 . O mecanismo total da reação prossegue através de três etapas irreversíveis. Adição, eliminação e transferência de próton ao solvente.

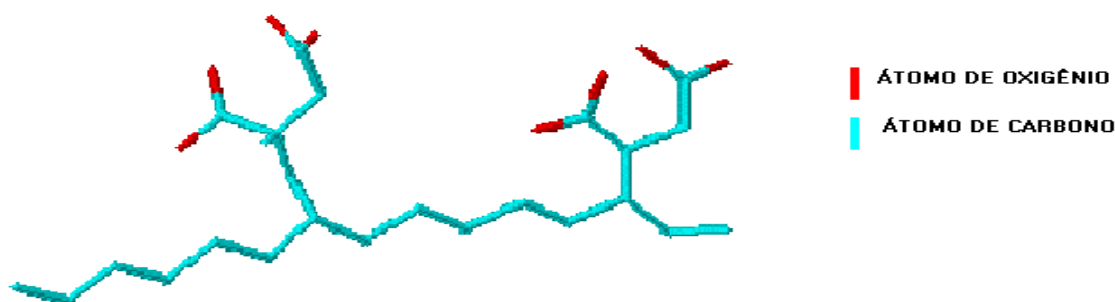


Figura 2.4 - Representação do PEBD hidrolisado pós-maleinização.

A cinética da reação [Wojciechocoswy 1996] pode ser descrita como:

$$-d[\text{AM.O}]/dt = k [\text{AM.O}].[\text{H}_2\text{O}]$$

sendo que, $[\text{AM.O}]$ = oligo-anidrido maleico, onde a sua formação é controlada pela taxa de reação da hidrólise, desde que a reação se realize em uma etapa. Entretanto, sob circunstâncias onde há excesso de água, a reação se torna de pseudo-primeira ordem. A expressão simplificada fica:

$$-d[\text{AM.O}]/dt = k_1[\text{AM.O}];$$

onde k_1 é a constante da taxa observada, da reação de pseudo-primeira-ordem. A taxa k_1 da pseudo primeira-ordem é composta conseqüentemente por uma taxa de segunda ordem verdadeira (constante K_2), multiplicada pela concentração de água na mistura reagente:

$$k_2 = k_1[\text{H}_2\text{O}].$$

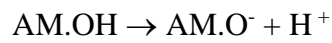
Toda diluição de água por concentrações aumentadas do anidrido ou pela adição de agente inativo, mostrará na constante da taxa da pseudo primeira ordem, a mesma ordem, com uma mudança no fator da frequência, ou seja:

$$k = A.e^{-E/RT} = A'[\text{H}_2\text{O}] e^{-E/RT}; \text{ sendo que } A = A'[\text{H}_2\text{O}],$$

Onde A é o fator de frequência que está associado à diluição aumentada por adição de agente inativo. Por meio da integração da equação, obtemos:

$$[A.M] = [A.M]_0 \exp(-kt).$$

A dissociação do ácido maleico pode ser representada por :



Com isso a constante de equilíbrio pode ser escrita por [Wojciechocoswy 1996].

$$K_{eq} = [AM.O^-].[H^+] / [AM.OH] = [H^+] / [AM.OH]$$

3.0 TENSÃO INTERFACIAL EM SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS

3.1 TENSÃO INTERFACIAL ESTÁTICA E DINÂMICA

As determinações da tensão interfacial em sistemas sólido-líquido (T_{sl}) têm grande importância no estudo da interação química existente entre um sistema em fase líquida e uma fase sólida. O tipo e quantidades de grupos químicos específicos em cada fase determinam, quando da formação da interface, magnitudes variadas de tensão interfacial.

A tensão interfacial gera uma malha de forças proveniente da interação química que se estabelece entre os grupos funcionais de cada fase envolvida, no caso em questão, o líquido MEG e a superfície polimérica

Diversas aproximações indiretas têm sido utilizadas para avaliar tensões interfaciais [Newman 1999], incluindo medidas do tipo: ângulo de contato, sedimentação de partículas, solidificação por interação de partículas, etc... .

As medidas da tensão interfacial, realizadas neste estudo, foram à estática, por ângulo de contato (θ) e a dinâmica, por despolarização da fluorescência induzida por laser em fluxos líquidos (PLF-FI).

Medidas de ângulo de contato consistem basicamente na formação de uma gota líquida sobre uma superfície sólida, sendo a deformação da gota relacionada com a interação química na interface sólido-líquido. A molhabilidade, ou seja, a capacidade de dispersão do líquido no sólido, determina o ângulo formado. Este é medido a partir de uma reta tangente sobre a curvatura lateral da gota.

O ângulo de contato (Figura 3.1) entre a gota líquida e a superfície sólida, está associado a um equilíbrio mecânico da gota sobre a ação de três tensões interfaciais: sólido-vapor (γ_{sv}), sólido-líquido (γ_{sl}), líquido-vapor (γ_{lv}). Essa relação de equilíbrio é dada pela equação de Young [Newman 1999]:

$$\Gamma_{LV} \cos\theta_y = \Gamma_{SV} - \Gamma_{SL} \quad [\text{Equação 3.1}]$$

Sendo θ_y o ângulo de contato de Young. Medidas de ângulo de contato são preferencialmente executadas em superfícies rígidas, lisas e homogêneas, de modo que a condição de equilíbrio seja apropriada à equação de Young. Outro fator relevante é a presença de uma superfície sólida inerte, tanto quanto possível, para que se evitem fenômenos de inchamento e reações químicas [Decker 1998].

Observa-se que valores de ângulo de contato pequenos estão associados a interações fortes na interface formada, quando comparadas com as interações intermoleculares líquido-líquido. Ângulos maiores indicam maior magnitude na interação intermolecular líquido-líquido em relação à da interface sólido-líquido [Blake 2002].

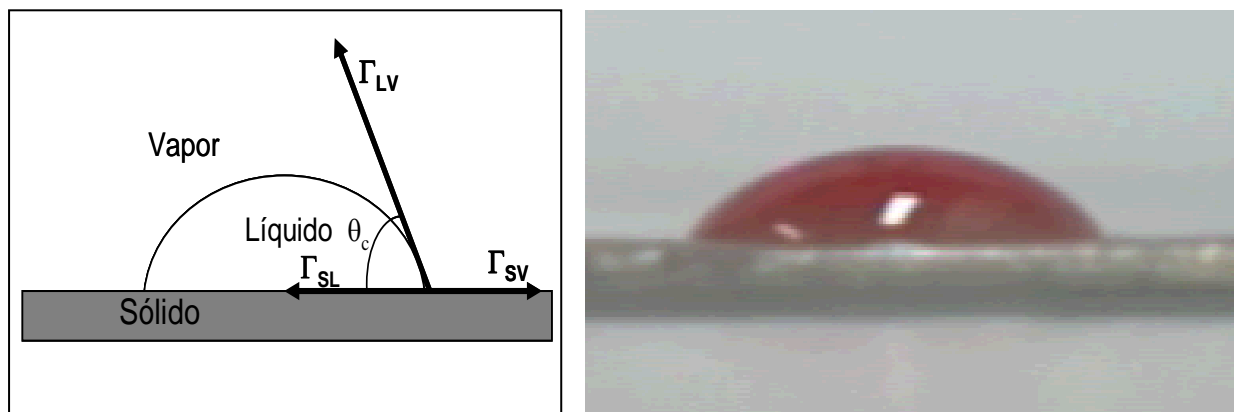


Figura 3.1- Ângulo de contato e as tensões envolvidas na sua formação. Fonte: Figura adaptada de [NEUMAN 1999]

A histerese do ângulo de contato é uma medida do limite superior e inferior da molhabilidade de um líquido numa superfície, já que seu resultado (Equação 3.3) se dá por uma relação de diferença entre o ângulo de avanço e o de recuo. As causas da existência da histerese não são completamente conhecidas [Neumann 2002].

$$\theta_{his} = \theta_a - \theta_r \quad [\text{Equação 3.2}]$$

sendo que θ_{his} é o ângulo de histerese, θ_a é o ângulo de avanço e θ_r o ângulo de recuo.

Medidas de natureza dinâmica da tensão interfacial têm sido, nos últimos 10 anos, observadas por meio da orientação intermolecular em fluxos líquidos, utilizando sondas moleculares fluorescentes por PLF-FI. A resposta fluorescente das sondas orgânicas, cromóforos no petróleo e rodamina B nas soluções de MEG, está associada ao ambiente químico, estrutura da molécula e fonte de excitação [Gonçalves 2002].

PLF-FI é uma técnica capaz de estabelecer parâmetros capazes de dimensionar a tensão interfacial dinâmica, diferentemente da técnica estática por ângulo de contato. Para isso, diversas variáveis envolvidas na aplicação da técnica foram otimizadas e padronizadas [Quintella 2003]. Um desses parâmetros se refere ao estudo do fluxo líquido, ou seja, a determinação de um regime laminar, onde o número de Reynolds é capaz de classificar o comportamento do escoamento. Esse fator quando inferior a cerca de 2000 Reynolds define um escoamento não turbulento onde a presença do fator intermolecular é bem superior à contribuição dos fatores hidrodinâmicos.

A dissolução da rodamina B em MEG com concentração igual a $0,9 \text{ g L}^{-1}$ evita a formação de dímeros e trímeros entre as moléculas do corante [Decker 1998] .

A técnica PLF-FI consiste basicamente na excitação de sonda fluorescente por uma fonte de radiação laser (colimada, coerente e polarizada), capaz de fotoselecionar sondas orgânicas, cujo momento de dipolo esteja orientado preferencialmente em relação ao campo elétrico do laser, visto que a absorção de energia (I_{abs}) é proporcional ao cosseno ao quadrado do ângulo entre a direção do momento de dipolo molecular e a direção do campo elétrico do laser (Figura 3.2).

A tensão interfacial gera uma malha de forças no MEG e conseqüentemente na rodamina B definindo uma orientação preferencial das espécies fluorescentes, que é favorecida pela forma pela qual o fluxo líquido é introduzido, ou seja, verticalmente orientado. Isso tem

relação direta com a interação química entre os grupos disponíveis na superfície sólida e os grupos presentes na solução líquida.

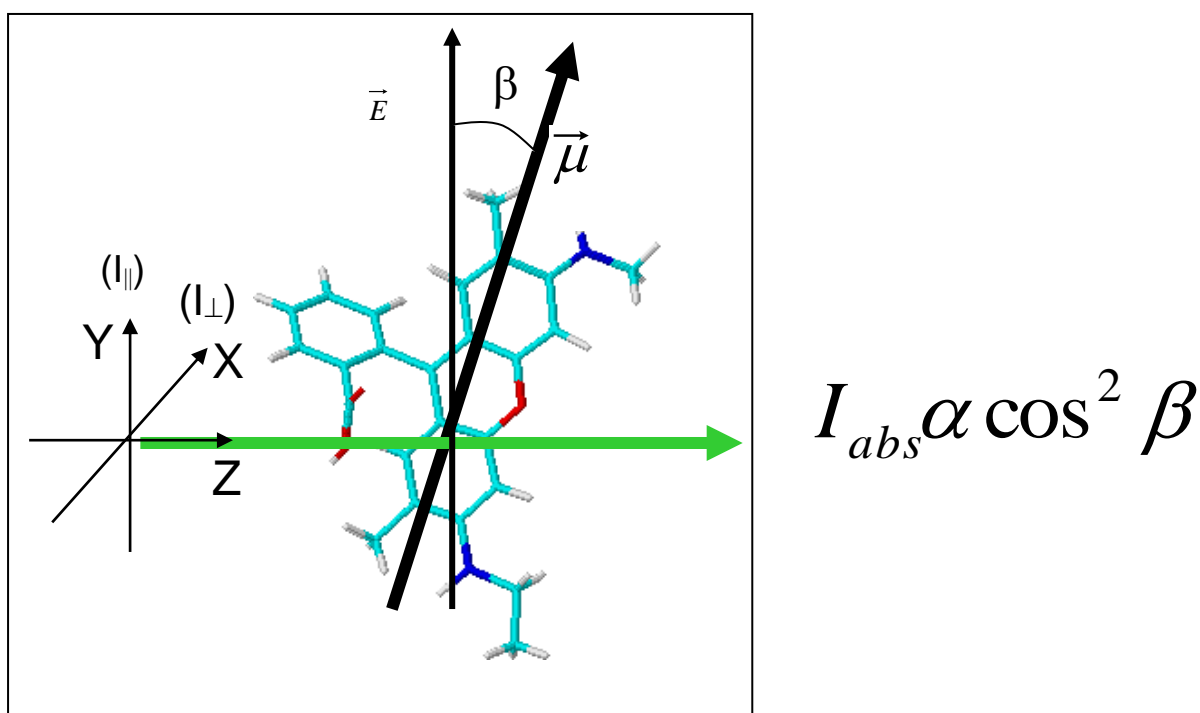


Figura 3.2- Fotoseleção da sonda Rodamina-B e a equação da intensidade de absorção da radiação [Gonçalves 2002].

Um aumento da tensão interfacial promove o efeito de desalinhamento intermolecular dos fluoróforos em relação ao vetor campo elétrico do laser, o que diminui a resposta fluorescente com polarização paralela. Assim, os valores de polarização obtidos diminuem.

Dados de polarização, obtidos por PLF-FI, permitem avaliar a interação química interfacial formada quando um fluxo líquido se estabelece sobre uma superfície sólida. Mapas bidimensionais de polarização e/ou seus valores médios, demonstram qualitativamente a tensão interfacial que se estabelece quando da interação entre os grupos químicos da superfície sólida e os do fluxo líquido [Quintella 2001].

A presença de dois polarizadores na montagem da técnica é indispensável. Um polarizador (P_1) tem a função de garantir 100% da polarização vertical da radiação laser. O

segundo polarizador (P_2) é colocado posteriormente à lente coletora da fluorescência da amostra e possibilita que a radiação emitida pela (s) espécie (s) fluorescente (s) seja captada em função das suas componentes de polarização, ou seja, vertical e horizontal.

A polarização da radiação fluorescente (P), em porcentagem, é definida pela Equação 3.3.

$$P = \left(\frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}} \right) \cdot 100 \cdot Fc \quad [\text{Equação 3.3}]$$

onde $I_{//}$ é a intensidade de fluorescência vertical, enquanto I_{\perp} é a intensidade horizontal e Fc é o fator de correção da anisotropia da linha ótica.

As sondas presentes num fluxo líquido que podem ser moléculas orgânicas que geram respostas fluorescentes, quando devidamente excitadas e em ambiente químico apropriado. Este deve ser um meio no qual a constante cinética relativa ao processo fluorescente tenha magnitude superior às constantes cinéticas relativas a outros processos competitivos de decaimento, radiativos ou não. Quando consideramos o sistema PLF-FI, essa orientação preferencial do fluxo líquido é induzida pelo fluxo a alta velocidade, gerado mecanicamente por bombas capazes de gerar fluxos com velocidades de escoamento da ordem de $130 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ a $250 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ [Quintella 2003]. O fluxo a alta velocidades orienta as moléculas da sonda em orientação preferencial, sendo que após esta pré-orientação, se pode observar melhor o desalinhamento devido a tensão interfacial dinâmica sólido-líquido. Deste modo às interações intermoleculares são mais pronunciadas.

Durante o tempo no qual os cromóforos estão excitados, eles podem rotacionar mais lentamente ou mais rapidamente, a depender do ambiente químico, ou seja, da intensidade das interações com outra moléculas do líquido. A interação intermolecular estabelecida na interface altera a orientação das moléculas mais internas do líquido, que não participam da interação química com a superfície, uma desorientação. Esta queda de orientação

intermolecular, que parte da monocamada limite formadora da interface, é transmitida para outras camadas sobrepostas do líquido [Quintella 2001].

Até hoje, em PLF-FI, foram utilizadas as sondas fluorescentes rodamina B [Scully 91], rodamina 6G [Borjaski 1999, Bain 2000] e cromóforos naturais do petróleo [Quintella 2006a].

A utilização de rodaminas como sensores de alinhamento intermolecular de jatos líquidos já está amplamente discutida na literatura [Kenyon 1991a, 1991b]. As rodaminas são corantes orgânicos do grupo dos xâtenos, que apresentam boa estabilidade química e alto rendimento quântico fluorescente, geralmente 95% em soluções alcoólicas. Quando dissolvidas em monoetilenoglicol (MEG) e excitadas entre 470nm e 560nm possuem espectro de emissão na faixa de 570 a 610 nm. Geralmente se encontram na forma de cloretos, sendo que em solução se ionizam, originando uma carga positiva em um de seus átomos de nitrogênio. Quando da sua excitação, a carga se deslocaliza dando origem a um dipolo de transição orientado ao longo de sua estrutura planar. O retorno ao estado fundamental se faz principalmente por emissão fluorescente. O rendimento quântico fluorescente está associado a uma série de fatores presentes na própria molécula, tais como: três anéis benzênicos de alto grau de condensação, estrutura rígida e a monoetilação dos grupos amínicos. O sistema π é responsável pela emissão fluorescente. A estrutura rígida torna a resposta fluorescente independente da temperatura, apesar do grupo carboxifenílico ligado ao grupo xantênico que possui pouca mobilidade rotacional, resultante do impedimento estérico [Bojaski 1999]. Apesar da pouca mobilidade estrutural, a presença da ligação C=N, contribui para um aumento da densidade de elétrons π . Grupos etílicos dificultam estericamente os movimentos vibracionais e rotacionais intramoleculares, reduzindo assim o seu decaimento não-radiativos (quenching), como por exemplo emissão de energia na forma de calor. Essas características do

corante resultam no tempo de vida do estado excitado de cerca de $4,4 \times 10^{-9}$ s quando dissolvido em MEG [Bojaski 1999].

No petróleo parafínico da Bacia do Recôncavo Baiano [Quintella 2006, Quintella 2006a], a presença de fluoróforos naturais dispensa o uso de sondas fluorescentes, sendo o tempo de vida da emissão fluorescente $3,8 \times 10^{-9}$ s numa faixa de comprimento de onda de 550 a 600nm. A emissão fluorescente é oriunda de moléculas orgânicas com número de anéis aromáticos superior a três, como o fenantreno e coronanos, que usualmente possuem grupos alquilas laterais [Andreatta 2005].

3.2 PLF-FI EM SUPERFÍCIES POLIMERICAS

Nos últimos anos [Mallakpour 2001] foram realizados diversos trabalhos envolvendo a modificação de superfícies de polímeros, com a finalidade de melhorar sua adesão mecânica, molhabilidade, tingimento e outras propriedades. A molhabilidade é uma propriedade importante, pois está associada com a interação química entre os grupos químicos da superfície polimérica e os grupos químicos do líquido onde a sonda está contida. Por exemplo, a baixa polaridade do PEBD tem uma influência direta na sua molhabilidade em comparação com as superfícies com grupos polares como é o exemplo da sua funcionalização [Rubira 2002, Rubira 2004], onde há inserção de grupos químicos polares partindo de reações de oxidação. Esse comportamento no PEBD se deve a pouca reatividade do seu grupamento alquila que em comparação com grupos oxigenados tem polaridade bem menor, isso é percebido quando se considera a magnitude das interações químicas com um solvente polar, que é o caso do monoetilenoglicol, com grupos polares e apolares [Quintella 2005a].

Trabalhos realizados com PVA penteado [Quintella 2003a], que produz na superfície do polímero uma assimetria axial na distribuição das hidroxilas presentes em sua superfície, demonstraram que ligações intermoleculares mais intensas são formadas ao longo do sentido

em que se deu a orientação desses grupos. Esse ordenamento preferencial dos grupos químicos superficiais no PVA resultou em medidas de ângulo de contato altos e baixos quando se consideram as direções perpendicular e paralela da direção do ordenamento, fato que não se observa para o PVA não penteado. A polarização obtida por PLF-FI, mostrou que ligações intermoleculares são mais fortes ao longo da direção preferencial do ordenamento dos grupos. Isso demonstra que as interações de natureza química prevalecem em relação às contribuições de natureza física, já que o processo se dá sob condições do fluxo de micro fluido dinâmica. Isso se justifica pelo fato do processo depender das interações que se estabelecem na camada limite. Foi possível observar que o ordenamento não somente provocou um aumento no alinhamento intermolecular, como no tamanho de uma área mais homogênea de polarização. Isso está relacionado com o aumento da homogeneidade no mostrador de cristal líquido no qual o PVA foi penteado.

O aumento no número de átomos de hidrogênios em relação aos radicais alquila [Quintella 2005a], significa uma diminuição da presença de ramificações por área da superfície do polímero, isso implica numa superfície mais organizada. Logo, a presença de ramificações torna as forças de Van der Waals menos intensas do ponto de vista da coesão estrutural do polímero, teremos uma estrutura polimérica menos linear o que torna o polímero menos denso, o que é o caso do PEBD em relação ao PEAD. Essa diferença estrutural influencia a interação química dentro da camada limite na interface líquido-sólido. Assim, a interação na camada limite será maior no PEAD devido a sua maior organização estrutural, o que tem por consequência maior interação interfacial e menores valores de polarização, Como foi observado através dos valores de polarização associados ao PEAD e ao PEBD [Quintella 2005a]. A interação química estabelecida na interface entre grupos oxigenados presentes na superfície e os grupos hidroxilas do monoetilenoglicol (MEG) aumenta a interação interfacial dinâmica, visto que a polaridade da superfície aumenta, reduzindo a molhabilidade e

aumentando os valores de polarização. Quando, se considera o EVA 15 e EVA 28, há um aumento da polaridade da superfície em função da densidade dos grupos na estrutura, fazendo com que o EVA 15 tenha menores valores de polarização que o EVA 28, pois EVA 28 tem maior densidade de grupos acetatos por área. Isso se deve ao fato de que, um maior teor de acetato de vinila na estrutura polimérica [Quintella 2005a].

O aumento da tensão interfacial na direção preferencial onde há uma região de maior homogeneidade e direcionalidade dos grupos, há uma ancoragem mais homogênea. A presença de grupos químicos orientados na superfície polimérica é um fator que contribui no alinhamento efetivo das moléculas, influenciando os valores de polarização obtidos. Essa orientação dos grupos químicos permite uma maior interação sólido-líquido, com uma redução nos valores de polarização [Quintella 2003a].

3.3 DUTOS POLIMÉRICOS E FLUXOS DE PETRÓLEO.

Os petróleos do Recôncavo Baiano e de outros lugares do Brasil possuem composição elevada de parafinas de cadeias normais, sendo por isso diferentes em relação aos petróleos de outras bacias sedimentares. Essa característica lhes confere alto valor comercial, porém adquirem uma característica indesejada em termos de transporte, pois sua tendência a formar depósitos parafínicos aumenta o bloqueio dos ductos, aumentando a probabilidade de vazamentos e entupimentos, podendo ter alto impacto econômico e ambiental.

O fenômeno de cristalização das parafinas e da precipitação dos seus cristais é função do tipo e teor de parafinas originalmente dissolvidas no petróleo, de sua orientação intermolecular e das condições termodinâmicas. Um aumento da orientação intermolecular entre as moléculas de parafina leva à sua nucleação e posterior formação de cristais [Rocha 1998]. Este processo pode ou não ser favorecido pela proximidade das paredes do ducto [Quintella 2006, Quintella 2006a].

Quando se consideram as superfícies poliméricas de PP e PEAD tem-se que a diferença básica entre os mesmos, é o tipo de ramificações, isto é, grupamento metila no PP. A polarização do fluxo líquido em relação a superfície de PEAD [Quintella 2006] foi de 43% menor do que para o PP. Medidas de ângulo de contato mostram uma diferença entre as medidas em torno de 16% menor, o que confirma a maior sensibilidade aos fenômenos moleculares das medidas de polarização por PLF-FI, em fluxos com alta velocidade, em relação às medidas estáticas.

Recentemente [Quintella 2006a] foram estudadas as interações interfaciais entre paredes poliméricas de PP e PEAD sob fluxo de petróleo em temperaturas de 50, 60 e 70°C e tendo sua composição alterada por acréscimo de n-parafina hexatriacontano ($nC_{36}H_{74}$) cujo ponto de fusão é superior às temperaturas utilizadas nesse estudo. A superfície de PP mostrou maior interação do que a superfície de PEAD, o que foi atribuído à presença das parafinas no petróleo. Por isso, a interação com o PP foi mais pronunciada, desde de que, a presença de ramificações em maior quantidade no PP em relação ao PEAD, torna a similaridade das estruturas (ramificações na superfície PP e nas parafinas do petróleo que interagiram com essa superfície) um fator que contribui para essa interação interfacial.

Para o PEAD, o aumento na interação interfacial estática com temperatura, não obstante a constituição química da parede, pode ser devida à fusão de cristais parafínicos, diminuindo a interação líquido-líquido e aumentando a molhabilidade da superfície polimérica.

Para PP, a temperatura aumentou as interações estática e dinâmica, e assim o aumento da quantidade de parafinas dissolvidas com comprimento de cadeias abaixo de 36 carbonos, causou um aumento na interação com a superfície ramificada metila. O aumento na concentração da parafina $n-C_{36}H_{74}$ diminuiu a interação estática e dinâmica com o PP, mostrando uma tendência progressiva de $n-C_{36}H_{74}$ aumentar a interação do líquido-líquido à custa da interação interfacial.

Para o PEAD, a interação estática tem a sensibilidade muito baixa à concentração do n-parafina, mas aumenta com a temperatura. Entretanto, a interação dinâmica é claramente sensível à concentração do n-parafina. Em regra geral, a interação dinâmica diminui com a temperatura, mostrando um aumento na interação líquido-líquido para parafina do petróleo com menos de 32 carbonos. Como o aumento da concentração de parafina n-C₃₆H₇₄ a interação dinâmica aumenta. Isto pode ser devido ao alinhamento da cadeia alquílica da n-parafina com o fluxo e às geometrias moleculares similares da n-parafina e da superfície linear do polímero, que aumenta o número dos locais disponíveis para a interação. A polarização média mostrou que, independentemente da temperatura e da concentração da n-parafina, o PEAD é mais apropriado para o revestimento de dutos e encanamentos que bombeiam óleos crus com as cadeias parafínicas maiores que 32 carbonos, enquanto que PP é mais apropriado para bombeio de óleos crus com cadeias parafínicas com números de átomos de carbono menores que 32. O PEAD é mais organizado que o PP, devido à ausência das metilas laterais, interagindo mais intensamente com cadeias parafínicas com números de carbono inferior a 32 átomos.

Esses comportamentos das superfícies estudadas nos indicam que uma parafina de cadeia linear irá interagir mais eficientemente com uma superfície que tenha também um alto grau de organização, enquanto cadeias parafínicas com alto número de ramificações interagem mais eficientemente com superfícies poliméricas com algum grau de desorganização estrutural, o que é o caso do PP quando comparado com o PEAD. Esse aspecto pode estar associado com a formação mais eficiente da camada limite, onde a interação química vai se dar de forma mais eficiente quando houver uma semelhança em termos de organização estrutural entre a superfície e a parafina dissolvida.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MATERIAIS

Seis placas de PEBD de dimensões 2,50 cm x 3,80 cm por 0,2 cm de espessura foram tratadas quimicamente com o objetivo de produzir grupos químicos oxigenados na superfície. Quatro destas placas estiveram imersas por tempos variados em solução de permanganato de potássio em ácido nítrico, enquanto as outras duas foram submetidas a tratamento com anidrido maleico. Dentre estas duas, uma foi posteriormente submetida à hidrólise.

As quatro placas foram tratadas com a solução de permanganato de potássio, e expostas à solução funcionalizante por 0h, 2h, 4h e 8h a fim de que houvesse a produção de grupos químicos sobre a superfície do PEBD em função desses diferentes tempos. Em cada placa foram consideradas 9 regiões (Figura 4.2).

O processo de enxertia dos filmes de PEBD, consistiu inicialmente na imersão em solução de anidrido maleico (4,0g) em anidrido acético (80mL), utilizando peróxido de benzoíla (0,22g) como iniciador. A reação foi promovida à 100⁰C, sob agitação por um período de 6 horas.

Em seguida, os filmes foram submetidos à extração com acetona em aparelho soxhlet, por 18 horas, para a retirada de monômeros residuais e posteriormente hidrolisados à 100⁰C por 5 horas.

A etapa posterior foi a imersão em solução a 2% em volume de pentacloreto de antimônio em tetracloreto de carbono, por 24 horas à 35⁰C, sob agitação.

Seguiu-se imersões em i) trietanolamina e ii) ácido fosfórico, sob agitação, ambas por 24 horas à temperatura ambiente[Rubira 2004]

A representação de todo o processo é ilustrado na figura 4.1.

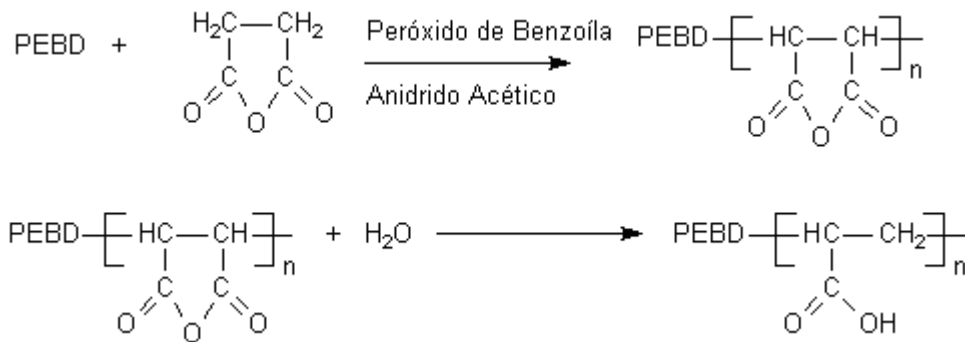


Fig 4.1- Reações de maleinização e hidrólise da PEBD

A literatura [Rubira 2004] relata o acompanhamento da reação de maleinização no PEBD por meio dos picos observados nos espectros de FTIR. Picos devido à presença dos grupos C=O são produzidos em 1.782, 1.741, e 1712 cm^{-1} enquanto o C-O do anidrido cíclico produz picos em 1.184 cm^{-1} . Esses picos não são observados para o PEBD sem tratamento.

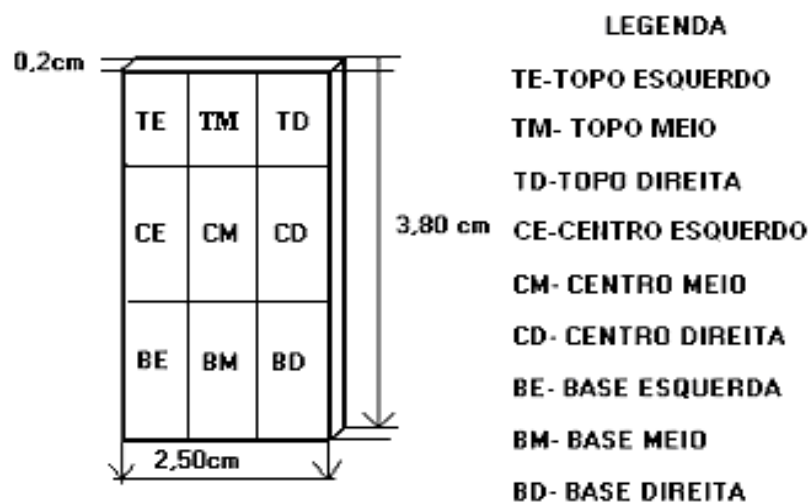


Figura 4.2- Regiões da placa poliméricas varridas pela técnica PLF-FI.

Na amostra hidrolisada se observa somente um pico atribuído ao estiramento do C=O em 1719 cm^{-1} , característico dos grupos carboxílicos, assim como o desaparecimento do pico em 1184 cm^{-1} do C-O do anidrido cíclico.

Todas as placas foram limpas com etanol PA, proveniência LPQ/IQ-UFBA (laboratório de pesquisas químicas) e secas com papel toalha, sendo em seguida colocadas em uma estufa a 22°C por 24 h. Esse procedimento foi realizado a fim de retirar possíveis impurezas depositadas durante o transporte, armazenamento e manipulação das mesmas. A escolha do etanol se deve ao fato de que não teria potencial para gerar modificações na superfície funcionalizada.

O fluido consistiu em monoetilenoglicol (MEG) PA, Merck, com 99% de pureza, lote 30072. A ele foi adicionada a sonda teste Rodamina B, Lambdaphysik, com 99,99 % de pureza (MEG-Rodamina B) numa concentração igual a $0,85\text{gL}^{-1}$.

4.2 TENSÃO INTERFACIAL ESTÁTICA

Para as medidas de ângulo de contato, cada placa de PEBD foi colocada uma posição horizontal estável com o auxílio de um nível de bolha, sendo então formada a gota líquida de $10\mu\text{L}$. Essa posição se faz necessária para não gerar um escoamento preferencial do líquido sobre o PEBD, o que pode produzir valores de ângulos não representativos, levando à introdução de erros. A temperatura foi mantida em $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$.

As imagens foram obtidas utilizando uma câmara de vídeo Sony Digital Handycam, com zoom superior a 20 vezes obtido digitalmente, sendo que esse zoom pode ser ajustado 40x ou 700x. Foi utilizada a função “NIGHSHOT” a fim de reduzir o brilho produzido pela luz do ambiente sobre a placa polimérica, que ofuscava a imagem obtida

Após a aquisição, as imagens foram tratadas por meio do programa IMAGE-PRO PLUS® versão 4.5 para windows. o qual possibilita determinar valores dos ângulos de contato.

4.3 TENSÃO INTERFACIAL DINÂMICA

O fluido incidiu sobre cada placa através de um jato líquido com velocidade média igual a 223 cm s^{-1} . Esse fluxo, gerado por uma bomba é emitido por um bico de injeção de $8 \times 10^{-4} \text{ m}$ diâmetro com ângulo em torno de 20° em relação à placa polimérica verticalmente posicionada.

Um fluxo líquido gerado teve as seguintes características: número de Reynolds igual a 9 (Equação 3) produziu uma camada limite de dimensões iguais a $0,55 \text{ mm}$ (Equação 5).

$$Re = v \cdot \gamma \cdot \rho \cdot \eta^{-1} \quad [\text{Equação 4.1}]$$

Onde v é velocidade do fluxo, γ o comprimento da lâmina líquida, ρ a densidade e η a viscosidade a 25°C . Já, para o cálculo da camada limite, tem-se que:

$$\delta = 4,91 \gamma (Re)^{1/2} \quad [\text{Equação 4.2}]$$

Sendo γ o comprimento da lâmina líquida e Re o número de Reynolds.

Valores de polarização fluorescente foram determinados por meio de técnica PLF-FI (Figura 4.2).

A lente (L_1), com distância focal igual a 400 mm em relação ao posicionador de amostras, tem a função de focar a emissão do laser sobre a lâmina líquida formada, tornando a incidência com diâmetro de $0,55 \text{ mm}^2$. O polarizador P1 tem a função de otimizar a orientação vertical do laser em torno de 100% . Uma segunda lente (L_2), com distância focal de 50 mm , colocada após a amostra, foca a fluorescência emitida pelos fluoróforos em um fotodiodo (PD) para ser coletada e conseqüentemente convertida de sinal luminoso em elétrico. Um filtro de corte (F) de 550 nm é colocado entre a lente (L_2) e o fotodiodo (PD) cuja função era converter o sinal luminoso em elétrico para posterior conversão na interface de analógico para digital. A seleção das componentes polarizadas da fluorescência, ou seja, intensidades vertical ou horizontal, foram obtidas ao girarmos o polarizador P2.

O fotodiodo possibilita a conversão do sinal luminoso em elétrico, enviando o sinal para uma interface (I) onde é feita a conversão do sinal analógico em digital [Quintella 2002], e posteriormente para um computador (PC).

Sistema PLF -FI

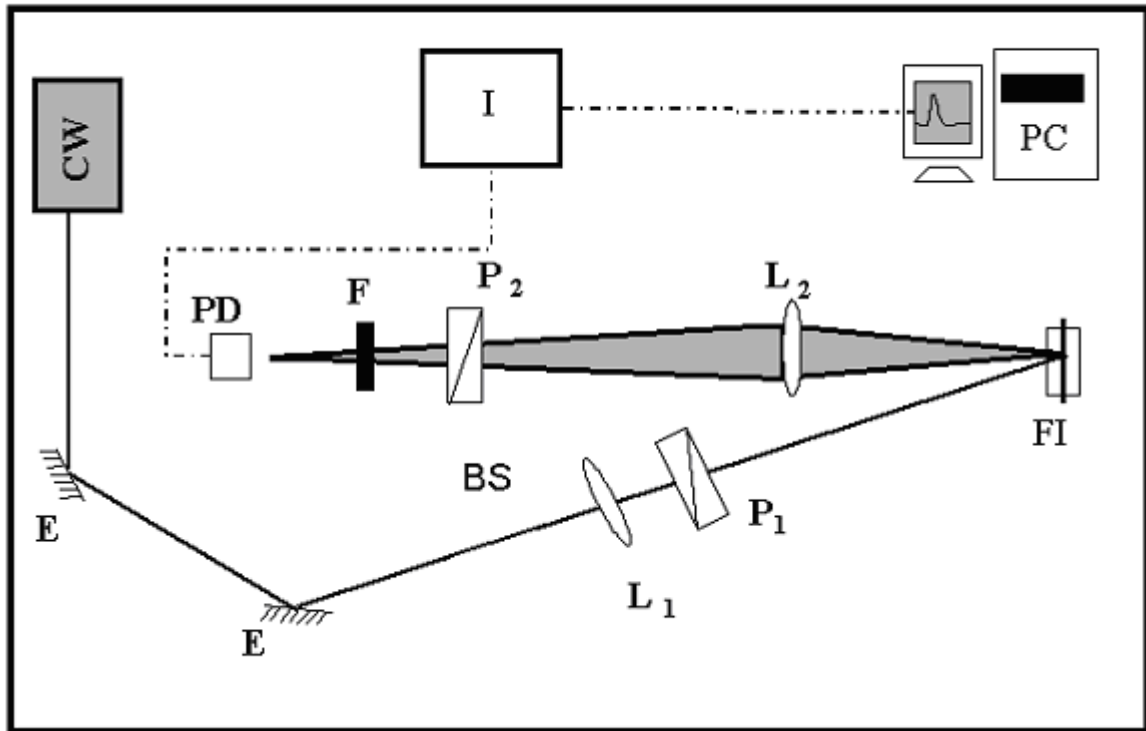


Figura 4.3- Sistema experimental PLF-FI: CW-fonte de laser contínuo, E-espelhos, PD- fotodiodo, L- lentes, P- polarizadores, FI-fluxo induzido, PC-computador, I-interface, F-filtro de corte.

Neste, é rodado por um programa em linguagem Q-BASIC para a aquisição de dados em experimentos por PLF-FI. Os dados obtidos de intensidade fluorescente são apresentados por meio de gráficos. Um perfil de polarização obtido é apresentado na figura abaixo (Figura 4.3). A varredura experimental é feita por meio de um sistema automático de controle no posicionamento da amostra, o qual através de um PC posicionam a amostra nas suas mais diversas regiões.

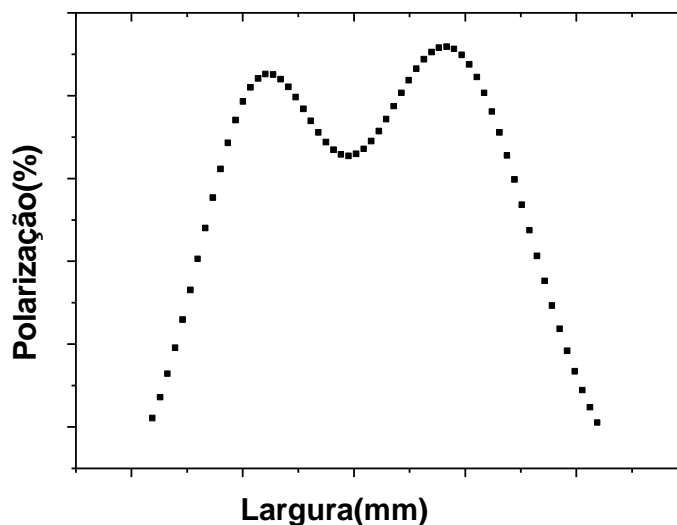


Figura 4.4- Perfil característico de polarização do PLF-FI em PEBD [Gonçalves 2002]

A varredura se dá por uso de dois motores de passo que funcionam pelo princípio do parafuso sem fim, sendo que cada um desses motores está responsável pelo deslocamento horizontal e vertical da amostra durante a aquisição de dados. Uma relação existente entre o número de passos de cada motor e a distância percorrida sobre a placa é de que 1 passo = 0,02 mm [Quintella 2002], com precisão 10 μm e 0,1% de repetibilidade.

As intensidades fluorescentes são relativas às componentes verticais e horizontais das diversas linhas que compõem uma varredura relativa à determinada região. Foram varridas 5 linhas sendo que 10 varreduras são necessárias para se ter os valores de polarização médios de uma determinada região superficial. Cada linha consistiu de 30 pontos espaçados segundo um eixo horizontal X e de 200 passos (4,0 mm) segundo outro eixo Y. Cada linha foi varrida duplamente, ora com seleção vertical do polarizador, ora com seleção horizontal. Tem-se, portanto que a média de polarização para uma determinada região da placa se da pela seguinte equação:

$$P_m = (P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n) n^{-1} \quad (\text{Equação 4.3})$$

sendo que $P_1, P_2, P_3 \dots P_n$ são as polarizações médias de cada linha varrida e o termo “n” é o número de linhas varridas na região considerada da placa. A polarização média é a média das médias, ou seja, esse valor representa neste trabalho a média de 5 varreduras realizadas em cada região da placa. Sendo que nessas 5 linhas para cada valor horizontal varrido está relacionado com seu respectivo valor vertical.

4.4 AMOSTRAS OXIDADAS POR PERMANGANATO

A medida que aumenta o tempo de exposição do PEBD oxidado por permanganato, não houve variação significativa nos valores dos ângulos de contato (Tabela 4.1). Com isso, a tensão interfacial estática se mantém em $54^\circ \pm 2^\circ$.

Tabela 4.1- Valores de ângulo de contato entre superfícies de PEBD oxidadas e MEG

	GOTA 1	GOTA 2	GOTA 3	GOTA 4	GOTA 5	MÉDIA	ERRO
0h	54	54	54	55	55	54	$\pm 1\%$
2h	54	56	54	55	54	54	$\pm 2\%$
4h	54	53	54	54	53	53	$\pm 1\%$
8h	54	55	54	54	54	54	$\pm 1\%$

Sendo assim, o ângulo de contato, dentro de nossa precisão experimental, não apresentou sensibilidade à alteração do PEBD por tempo de exposição em KMnO_4 .

Os dados de polarização média em função do tempo de exposição da superfície tratadas em $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$ (Tabela 3 e Figura 4.4), demonstram que o aumento no tempo de funcionalização promoveu uma redução da polarização média. Isto foi atribuído ao aumento da interação intermolecular dos grupos químicos oxigenados da superfície, cujo número aumenta com o tempo de funcionalização, e os grupos hidroxilas do mono-etilenoglicol presentes no fluído. As diversas regiões de uma mesma placa tiveram diferentes valores de polarização média. Supõe-se que, nessas regiões (T-topo, C-centro, B-base, M-meio, D-direita, E-esquerda)

a superfície do PEBD possui maior densidade de grupos terminais reativos devido a sua maior desorganização estrutural, o que acarreta uma estrutura polimérica superficial mais reativa. Ao observarmos os mapas da figura 4.4, podemos ver os valores de polarização associados ao tempo de tratamento e posição da placa.

Quando observamos os mapas de polarização podemos ver que as regiões mais escuras representam altos valores de polarização média, o que se entende por menor tensão interfacial dinâmica. Em termos químicos podemos afirmar que nessas regiões a interação interfacial entre os grupos químicos da solução e da superfície foi mais fraca do que nas bordas. Atente-se aqui que os valores de polarização estão associados a 9 médias relativas a 9 lâminas líquidas, já que essas médias foram obtidas a partir de 9 regiões varridas. As regiões mais intensas estão associadas a valores médios de polarização alta, portanto de maior interação química. As regiões menos intensas estão associadas a menor interação química na interface.

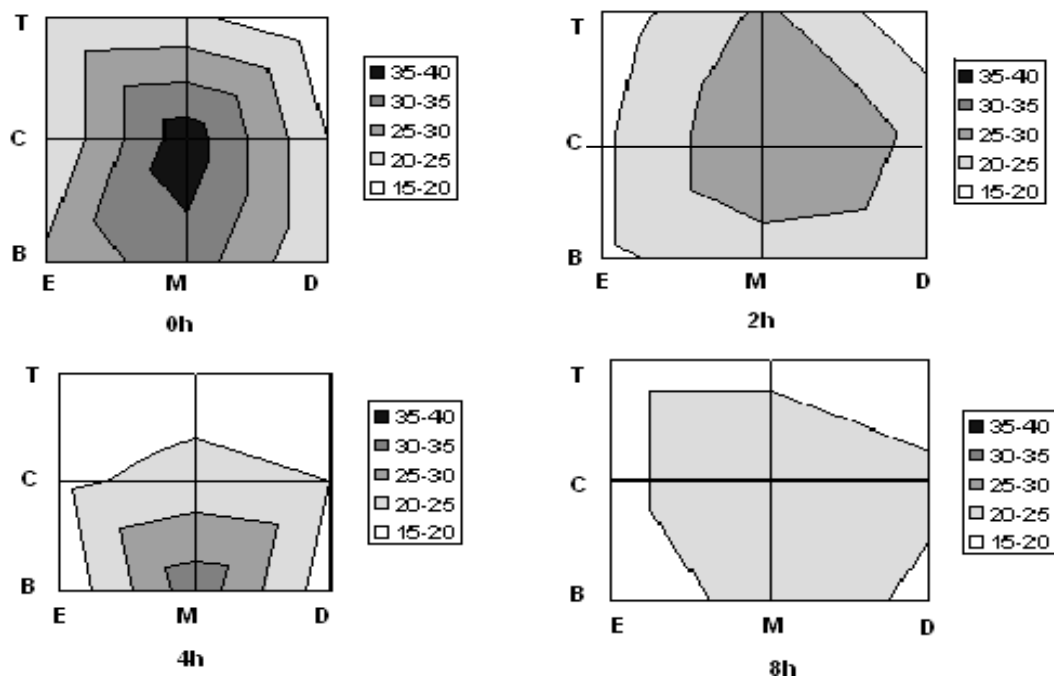


Figura 4.4- Mapas de polarização média percentual do fluxo sobre PEBD tratado com $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$.

Esse comportamento pode estar associado a uma maior desorganização na estrutura superficial do polímero nas bordas que no centro, já que a força de coesão da estrutura polimérica é reduzida quando da presença de ramificações, o que torna a estrutura do polímero menos coesa e mais propícia a ataques químicos. Esse raciocínio é pertinente devido ao fato de que, os valores de polarização para o PEAD são superiores aos de PEBD [Quintella 2005a]. Isso pode ser entendido devido à estrutura mais organizada do PEBD o qual, por possuir maior número de ramificações, tem uma cadeia polimérica mais desorganizada.

Tabela 3.3- Valores médios de polarização do fluxo sobre de PEBD em $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$ nas diversas regiões da placa: E-esquerda, M-meio, D-direita, T- topo, C-centro, B-base

Pm (0h) = 24 %

	E	M	D
T	26	33	20
C	20	28	20
B	20	21	16

Pm (2h) = 22%

	E	M	D
T	19	23	22
C	19	30	24
B	17	26	16

Pm (4h) = 19%

	E	M	D
T	16	33	17
C	19	22	20
B	13	17	12

Pm (8h) = 17%

	E	M	D
T	14	19	17
C	17	19	18
B	17	17	16

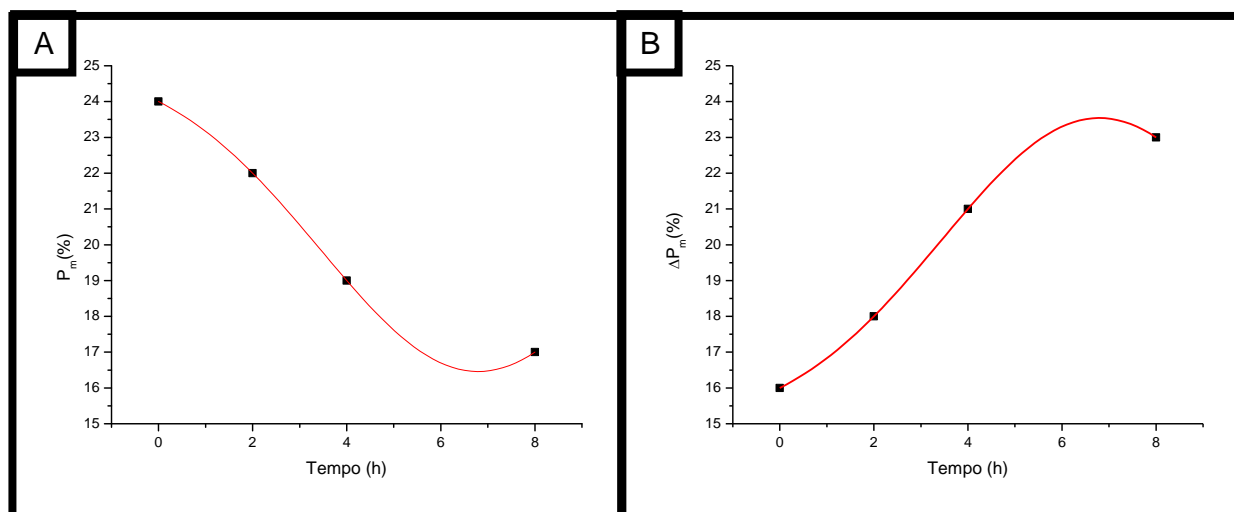


Figura 4.6- (A) Polarização do fluxo (P_m) em função do tempo de exposição (t) à solução oxidante; (B) Variação da polarização média(ΔP_m) em relação á obtida sobre superfície não oxidada.

A reação química associada ao processo de funcionalização do PEBD numa solução ácida de KMnO_4 indica que grupos oxigenados [Rubira 2004] do tipo hidroxilas, carboxilas e carbonilas podem estar associadas à superfície do polímero como resultado da funcionalização. A presença desses grupos oxigenados, está associada a diferentes vias mecánísticas. Se tratando de uma solução ácida devido à presença do HNO_3 , espera-se que nesse processo de funcionalização, a predominância em termos de grupamento químico pós-funcionalização seja de grupos carboxílicos, quando em comparação com os outros possíveis. Assim, a queda de polarização nas bordas das placas pode ser atribuída à presença de grupos carboxílicos.

4.5 ANIDRIDO MALEICO E HIDRÓLISE

Os ângulos de contato (Tabela 4.2) foram de $45 \pm 1^\circ\text{C}$ para a placa maleinizada e de $41 \pm 2^\circ\text{C}$ para a placa hidrolisada, mostrando que a tensão interfacial estática do polímero funcionalizado com anidrido maleico é menor do que a superfície hidrolisada. As

caracterizações por FTIR [Rubira 2004] indicam a presença de grupos cetonas devido a maleinização e grupos carboxílicos devido à hidrólise. Assim, os grupos carboxílicos permitem uma maior molhabilidade do que os grupos cetonas.

Tabela 4.2- Ângulos de contato em PEBD maleinizado e hidrolisado

PROCESSO	GOTA 1	GOTA 2	GOTA 3	GOTA 4	GOTA 5	MÉDIA	ERRO
MALEINIZAÇÃO	45	45	45	44	44	44	± 1%
HIDRÓLISE	41	42	40	40	40	41	± 2%

A polarização média (tabela 4.3 e Figura 4.5) foi de 4% para a placa de maleinizada e de 3% para a hidrolisada, mostrando aumento da molhabilidade da última. Em geral, as medidas relativas às bordas das placas resultaram em valores de polarização menores do que no centro da placa.

Tabela 4.3-Valores médios de polarização do fluxo sobre PEBD maleinizado (I) e hidrolisado (II), em função da região da placa.

	(I) Pm = 5%		Pm= 3%																																
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th></th> <th>E</th> <th>M</th> <th>D</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>T</td> <td style="text-align: center;">3</td> <td style="text-align: center;">4</td> <td style="text-align: center;">2</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td style="text-align: center;">4</td> <td style="text-align: center;">7</td> <td style="text-align: center;">4</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td style="text-align: center;">4</td> <td style="text-align: center;">4</td> <td style="text-align: center;">4</td> </tr> </tbody> </table>		E	M	D	T	3	4	2	C	4	7	4	B	4	4	4		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th></th> <th>E</th> <th>M</th> <th>D</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>T</td> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">3</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td style="text-align: center;">3</td> <td style="text-align: center;">4</td> <td style="text-align: center;">2</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td style="text-align: center;">2</td> <td style="text-align: center;">2</td> <td style="text-align: center;">2</td> </tr> </tbody> </table>		E	M	D	T	5	5	3	C	3	4	2	B	2	2	2
	E	M	D																																
T	3	4	2																																
C	4	7	4																																
B	4	4	4																																
	E	M	D																																
T	5	5	3																																
C	3	4	2																																
B	2	2	2																																
	Erro (%)= ±2		Erro (%)= ±2																																

Os grupos químicos oxigenados no processo de maleinização e hidrólise do PEBD permitiram diferentes magnitudes do alinhamento intermolecular no processo de formação da interface.

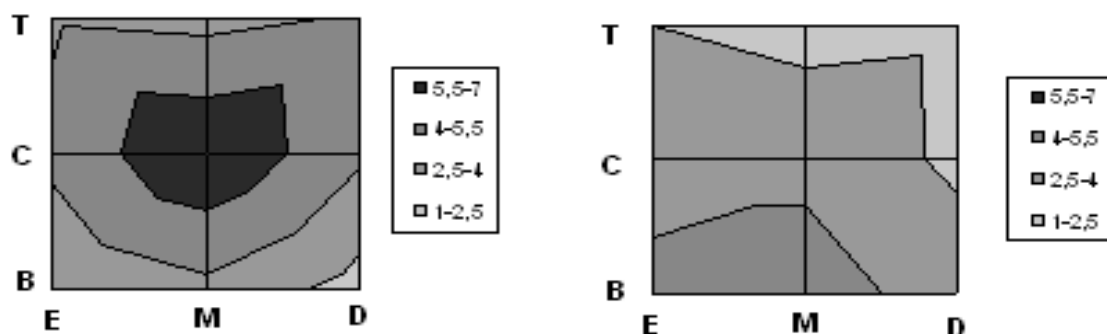


Figura 4.5-Mapas de polarização do PEBD maleinizado e hidrolisado

Isso nos permite inferir que os grupos químicos oriundos do processo de hidrólise estabelecem maior interação com a solução MEG/Rodamina B. Segundo Rubira e colaboradores [Rubira 2004], há formação de grupamentos carboxila COOH após a hidrólise da superfície maleinizada do PEBD. Com isso podemos estabelecer o raciocínio de que as interações dos grupamentos carbonila com as moléculas presentes na solução são mais efetivas do que os grupamentos C=O e COOOC da maleinização [Rubira 2004]. Observa-se também, que o efeito das bordas é mais pronunciado, quando da maleinização e hidrólise das mesmas, isso quando se compara ao tratamento com permanganato. Essa maior desorganização estrutural torna as ligações químicas, que dão coesão à estrutura do polímero, mais fracas nas bordas, reforçando o efeito oxidante da espécie química utilizada para a funcionalização do polímero. Isto torna a tensão interfacial dinâmica mais pronunciada nas bordas, reduzindo os valores de polarização. Portanto, os dados de ângulo de contato em associação aos dados de polarização média obtida por meio da técnica PLF-FI confirmam um aumento na interação

intermolecular que se estabelece na formação da interface sólido-líquido quando a superfície maleinizada do PEBD sofre hidrólise.

Os valores médios de polarização para o PEBD maleinizado demonstram que em geral há uma redução da polarização média nas bordas em relação ao centro e que na base da placa os valores de polarização não revela mudanças na tensão interfacial (Figura 4.3).

Os valores de polarização para o PEBD hidrolisado demonstram que o seu comportamento é similar ao do PEBD maleinizado tendo, contudo valores médios de polarização menores. A reação de hidrólise que formou grupos carboxílicos na superfície do PEBD, indicam que a redução nos valores de polarização se deve a presença desses grupos químicos que interagem mais fortemente com os grupos carboxílicos do MEG. A maleinização do PEBD causou uma redução nos valores de polarização, mas de forma menos acentuada quando comparado com a hidrólise do mesmo (PEBD). Aqui temos que os grupos anidrido presentes na estrutura interagem menos eficientemente com o monoetilenoglicol.

Observa-se que na região inferior a tensão interfacial dinâmica se manteve. Fenômenos como coloração e adesão em superfícies, podem ser favorecidas quando a superfície em questão for anteriormente maleinizada e hidrolisada.

6- CONCLUSÃO.

A técnica PLF-FI permite obter dados sobre propriedades como: adesões, eficiência de modificação superficial em polímeros (funcionalização) e coloração.

As medidas do ângulo de contato nas placas de PEBD tratadas em permanganato demonstram que a técnica não possui sensibilidade capaz de demonstrar alterações significativas para diferentes tempos de exposição. Entretanto, a técnica PLF-FI foi capaz de nos revelar por meio dos dados de polarização média, as mudanças ocorridas na superfície da PEBD. A variação nos dados de polarização estão associados a diferentes métodos e tempos de funcionalização para a formação da camada passivadora. No entanto, quando nos referimos ao processo químico de tratamento superficial do PEBD com diferentes espécies químicas (anidrido maleico, permanganato, etc..) ambas as técnicas foram capazes de diferenciar os processos de funcionalização.

PLF-FI por ter caráter dinâmico, condição em fluxo, quando em comparação com a técnica de ângulo de contato, permitindo uma avaliação do fenômeno de modificação superficial em polímeros em condições mais próximas da realidade, já que o líquido agora em fluxo permite introduzir aspectos hidrodinâmicos que não podem ser observados quando se efetua medida de ângulo de contato, esse aspecto é relevante e permite uma comparação do sistema numa situação estática (ângulo de contato) e dinâmica (PLF-FI).

Outro aspecto relevante na aplicação da técnica é a sua não dependência do número absoluto de grupos gerados na superfície, para gerar resultados expressivos, já que nas reações de funcionalização em polímeros se dá com um número reduzido de grupos.

7-PERSPECTIVAS FUTURAS

A análise de superfícies quimicamente modificadas é uma das diversas linhas de pesquisa, na qual a utilização da técnica PLF-FI pode ser empregada a fim de gerar resultados experimentais sobre o comportamento interfacial dinâmico entre diversas superfícies e o fluxo líquido. Modificações de natureza química podem ser associadas a valores de depolarização fluorescente de sondas orgânicas, e quando associadas às tensões interfaciais dinâmicas, revelam o grau da interação química e o seu alinhamento entre os grupos químicos superficiais e as moléculas presentes no fluxo líquido.

Trabalhos futuros podem estabelecer maior solidez na determinação das relações entre a interação com MEG e as alterações superficiais em polímeros. A técnica tem, portanto, vasta aplicação no estudo das propriedades de superfícies como grau de adesão, molhabilidade, biocompatibilidade que estão relacionadas com a interação interfacial dinâmica. A técnica poderá ser aplicada em estudos de superfícies nas quais os processos de funcionalização geram um número reduzido e distribuição espacial de grupos na superfície, tendo as técnicas tradicionais, dificuldade na caracterização dessas amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [ANDREATTA 2005] Andreatta,G.; Gonçalves,C.C.; Buffin, G.; Bostrom,N.;Quintella,C.M.; Arteagalarrios, F.; Pèrez,A.; Mullins,O.C. *Energy Fuels*,19(4),1282-1289, **2005**.
- [BAIN 2000] Bain, A. J.; Chandna, P.; Butcher, G.; Bryant, J.; *J.Chem.Phys*, 112, 23, **2000**.
- [BLAKE 2002] Blake, T. D.; Coninck, J. de; *Adv. Coll. Interf. Sci*, 96, 21, **2002**.
- [BOJARSKI 1999] Bojarski, P.; Jankowicz, A.; *J. Lumin*;81, 21, **1999**.
- [CAMPOS 2004] Campos, P. G.S.; Fantini, M. C. A.; Petri.F.S.; *J. Braz. Chem. Soc.* 15, 532-540, **2004**.
- [COUTINHO 2003] Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L.; Santa Maria, L.C.; *Polímeros: ciência e tecnologia.*, 13, 1-13, **2003**.
- [COVAS 2001] Covas, J.A.; Machado, A.V.; Van Dubin, M.; *Polym*, 42, 3649-3655, **2001**.
- [DECKER 1998] Decker, E. L.; Frank, B.; Suo, Y.; Garoff, S.; *Surf. Coll. Sci*, 156, 177-189, **1998**.
- [GONÇALVES 2002] Gonçalves, C. C.; Dissertação de Mestrado, Programa de pós-graduação em Química, Instituto de Química-UFBA, Salvador, Bahia, **2002**.
- [GRIGORYEVA 2000] Grigoryeva, O.P.; Kocsis-Karger, *Eur. Polym J.*; 36,1419-1429, **2000**.
- [HUANG 2001] Huang, C-K.; Hoag, G.E.; Cheda, P.; Woddy, B.A.; Dobbs, G.M.; *Chemosphere*, 46, 815-825, **2002**.
- [KENYON 1991a] Kenyon, A. J.; McCaffery, A. J.; Quintella, C. M.; *Mol. Phys.*, 74, 4, 871-884,**1991**.
- [KENYON 1991b] Kenyon, A. J.; McCaffery, A. J.; Quintella, C. M.; *Mol. Phys*, 72, 4, 965, **1991**.
- [MANO 1999] Mano, E. B.; Mendes, L.C.; *Introdução a Polímeros*, 2 edição, Edgard Blücher LTDA; São Paulo, **1999**.

- [MALLAKPOUR 2000] Mallakpour, E. S.; Hajipour, A-R.; Mahdavian, A-R.; Zadhoush, A.; Ali-Housseini, F.; *Eur. Polym J*; 6, 1119-1206, **2000**.
- [MOAD 1998] Moad, G. M.; *Prog. Polym.Sci*, 24, 81-142, **1999**.
- [NEUMANN 1999] Neumann, A.W.; Kwok, D.Y.; *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 81, 167, **1999**.
- [NEUMANN 2002] Neumann, A.W.; Hair, M.L.; Li, D.; Wu, R.; Lam, C.N.C.; Kwork, D.Y *Adv. Coll. Interf. Sci.*,169-191, **2002**.
- [QUINTELLA 2001] Quintella, C.M.; Gonçalves, C.C.; Pepe.I.; Lima, A.M.V.; Musse, A.V.M.; *J. Braz. Chem. Soc* 12 (6): 780-786, **2001**.
- [QUINTELLA 2002] Quintella, C. M.; Gonçalves, C. C.; Pepe, I.; Lima, A. M. V.; Musse, A. P. S.; *J. Autom. Methods Manage. Chem.* 24, 31, **2002**.
- [QUINTELLA 2003] Quintella, C.M.; Gonçalves,C.; Castro, M.T.P.O, Pepe, I.; Musse, A.P.M.; Lima, A.M.V.; *J.Phys. Chem. B.*, 107 (33): 8511-8516, 21, **2003**.
- [QUINTELLA 2003a] Quintella, C. M.; Lima, A.M.V.; Gonçalves, C. C.; Watanabe, Y.N.; Mammana, A. P.; Schereiner, M.A.; Pepe, I.; Pizzo, A. A.; *J. Coll. Interf. Sci*, 262, 221-223, **2003**.
- [QUINTELLA 2005a] Quintella, C. M.; Musse, A. P. S.; Castro, M. T. P. O.; Gonçalves, C. C.; Watanabe, Y. N.; *J. Coll. Interf. Sci*, 201-281, **2005**.
- [QUINTELLA 2006] Quintella, C.M.; Musse, A.P.; Martha T. P. O.Castro.; Yuji N.Watanabe; *Energy & Fuels*, 20,620-624, **2006**.
- [QUINTELLA 2006a] Quintella, C.M.; Vieira, A. M.; Silva, E.B.; *J. Phys. Chem. B*, 110, 7587-7591, **2006**.
- [RAMUSSEN 1977] Whitesides, G. M.; Stendronsky, E.R.; Ramussen, J.R., *J. Amer. Chem. Soc.* **1977**.
- [ROCHA 1998] Rocha, N. O., Gonzalez, G., Vaitsman, D.S.; *Química Nova*, 12(1), 11, **1998**.

[RUBIRA 1989] Rubira, A. F.; Costa, A. C.; Galembeck, F.; Escobar, N. F.L.; Silva, E. C., Vargas, H.; *Surf. Coll. Sci*, 15, 63, **1985**.

[RUBIRA 2002] Rubira, A.F.; Muniz, E.C; Ferreira, O.P.; Gonçalves, M.C.; Radovanovic, E.; Girroto, E. M.; Kunita, M.H.; *Appl. Surf. Sci.* 202, 223-231, **2002**.

[RUBIRA 2004] Rubira, A. F.; Radovanovic, E.; Muniz, C.E.; Gonçalves, M.C.; Kunita, M.H.; Giroto, E. M.; Porto, M. F.; *Progr Colloid Polym.Sci*, 128, **2004**.

[SCULLY 1991] Scully, A.D.; Matsumoto, A.; Hirayma, S.; *Chem.Phys*, 157; 253, **1991**.

[SIVARAM 1997] Sivaram, S.; Bhattacharjee, S.; Sarkar, N.; *Langmuir*, 13, 4142-4149, **1997**.

[SOLOMONS 2001] Solomons, T. W. G; Frule, C. B; *Química Orgânica*, 6ª edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A, Rio de Janeiro, p.348-34, **2001**.

[WOJCIECHOCOSWY 1996] Wojciechocoswy, B.W.; Asprey, S.P.; Rice, N. M.; Dorcas. A.; *Chem.Eng.Sci*, 51, 4681-4692, **1996**.

[XIAO 2005] Xiao, B.; Chen, X.; Liu, J.; Fang, T.; Xu, X.; *Toxicon*, 45, 911-917, **2005**.