

Cláudia Menegaz Zaccaron

BLENDAS DE HIDROXIPROPILMETILCELULOSE/POLI(1-
VINILPIRROLIDONA-CO-ACETATO DE VINILA) OU
ALGINATO DE SÓDIO: MISCIBILIDADE, PROPRIEDADES
MECÂNICAS E ESTABILIDADE TÉRMICA.

Florianópolis

2005

Cláudia Menegaz Zaccaron

BLENDAS DE HIDROXIPROPILMETILCELULOSE/POLI(1-
VINILPIRROLIDONA-CO-ACETATO DE VINILA) OU
ALGINATO DE SÓDIO: MISCIBILIDADE, PROPRIEDADES
MECÂNICAS E ESTABILIDADE TÉRMICA.

Dissertação submetida à Universidade
Federal de Santa Catarina como parte
dos requisitos para a obtenção do grau
de Mestre em Química.

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Prof. Dr. Valdir Soldi

Florianópolis

2005

“BLENDAS DE HIDROXIPROPILMETILCELULOSE/POLI(1-VINILPIRROLIDONA-CO-ACETATO DE VINILA) OU ALGINATO DE SÓDIO: MISCIBILIDADE, PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTABILIDADE TÉRMICA”

Cláudia Menegaz Zaccaron

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.

Prof. Dr. Valdir Soldi
Orientador

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Maria Marta de Souza Sierra - UFSC

Prof. Dr. José Roberto Bertolino – UFSC

Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira - UCS

Florianópolis, 17 de fevereiro de 2005.

Agradecimentos

Ao professor Valdir Soldi pela paciência, confiança, amizade e apoio em todos os momentos,

À Marly pelo auxílio nas medidas de propriedades térmicas e mecânicas,

Ao professor Eduardo Pinheiro pelo auxílio nas medidas de massa molar,

Ao pessoal do laboratório que sempre me auxiliou quando precisei,

Aos professores da banca por aceitarem o convite,

Aos meus amigos,

À Deus,

À toda minha família,

Ao CNPq e UFSC pelo apoio financeiro,

E em especial ao meu marido Rodrigo, por todo amor, atenção e compreensão.

SUMÁRIO

Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	v
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas.....	ix
Resumo	x
Abstract.....	xi

CAPÍTULO 1

1	Introdução.....	1
1.1	Histórico dos polímeros.....	1
1.2	Conceito de polímeros.....	3
1.3	Classificação.....	3
1.3.1	Quanto a ocorrência.....	3
1.3.2	Quanto a forma estrutural.....	3
1.3.3	Quanto ao tipo e distribuição da unidade monomérica.....	4
1.3.4	Quanto a cristalinidade.....	5
1.4	Blendas poliméricas.....	7
1.5	Copolímeros.....	8
1.5.1	Poli(1-vinilpirrolidona-co-acetato de vinila).....	9
1.6	Polissacarídeos.....	10
1.6.1	Hidroxipropilmetilcelulose.....	11
1.6.2	Alginato de sódio.....	15
1.7	Degradação de polímeros.....	17
1.7.1	Polímeros que despolimerizam.....	19
1.7.2	Polímeros que não despolimerizam.....	20
1.7.3	Polímeros que sofrem reações intra- e intermoleculares.....	21
1.7.4	Cinética de reação de degradação.....	22
1.7.4.1	Método integral (Ozawa).....	25

CAPÍTULO 2

2	Objetivos e justificativa do trabalho.....	27
---	--	----

2.1	Objetivos gerais	27
2.2	Objetivos específicos	27
2.3	Justificativa do trabalho	28

CAPÍTULO 3

3	Parte experimental	29
3.1	Materiais	29
3.2	Métodos	29
3.2.1	Determinação da massa molar	29
3.2.2	Determinação do grau de substituição do HPMC	30
3.2.3	Determinação da razão entre ácidos manurônicos e gulurônicos do SA.....	30
3.3	Preparação dos filmes	31
3.4	Espectroscopia no infravermelho	31
3.5	Calorimetria diferencial de varredura.....	32
3.6	Análise termomecânica.....	33
3.7	Microscopia eletrônica de varredura	33
3.8	Ensaio mecânicos	33
3.9	Análises termogravimétricas	34

CAPÍTULO 4

4	Resultados e discussão	35
4.1	Sistema HPMC/P(VP-co-VAc)	35
4.1.1	Determinação da massa molar do HPMC.....	35
4.1.2	Determinação do grau de substituição do HPMC	36
4.1.3	Espectroscopia no infravermelho de filmes de HPMC/P(VP-co-VAc)	36
4.1.4	Temperatura de transição vítrea (T_g): calorimetria diferencial de varredura e análise termomecânica.....	38
4.1.5	Microscopia eletrônica de varredura	41
4.1.6	Ensaio mecânicos.....	41
4.1.7	Degradação térmica de filmes HPMC/P(VP-co-VAc).....	46
4.1.7.1	Análise termogravimétrica	46
4.1.7.2	Parâmetros cinéticos	49

4.1.7.3	Análise dos produtos de degradação através de espectroscopia de infravermelho	52
4.2	Sistema HPMC/SA	57
4.2.1	Determinação da massa molar do SA.....	57
4.2.2	Determinação da razão entre ácidos manurônicos e gulurônicos do SA.....	58
4.2.3	Espectroscopia no infravermelho de filmes de HPMC/SA	59
4.2.4	Temperatura de transição vítrea (T_g): calorimetria diferencial de varredura e análise termomecânica.....	60
4.2.5	Microscopia eletrônica de varredura	62
4.2.6	Ensaio mecânicos.....	63
4.2.7	Degradação térmica de filmes HPMC/SA.....	67
4.2.7.1	Análise termogravimétrica	67
4.2.7.2	Parâmetros cinéticos.....	69
4.2.7.3	Análise dos produtos de degradação através da espectroscopia de infravermelho	70

CAPÍTULO 5

5	Conclusões.....	73
---	-----------------	----

CAPÍTULO 6

6	Referências bibliográficas	75
---	----------------------------------	----

Lista de Símbolos e Abreviaturas

A	fator pré-exponencial
c	concentração da solução polimérica
CMC	carboximetilcelulose de sódio
DMAc	N,N-dimetilacetamida
DSC	calorimetria diferencial de varredura
DTG	derivada da curva termogravimétrica
E_a	energia de ativação
f	função que descreve a variação de determinada propriedade
FTIR	espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
G	gulurônico
GS	grau de substituição
HEC	hidroxietilcelulose
HPC	hidroxipropilcelulose
HPMC	hidroxipropilmetilcelulose
K	constante específica para cada polímero
k	coeficiente de velocidade
k_H	constante de Huggins
M	manurônico
m	massa após tempo t
MC	metilcelulose
MEV	microscopia eletrônica de varredura
M_i	perda de massa no i estágio de degradação
m_i	massa inicial
m_f	massa final
M_m	massa molar média
MTDSC	calorimetria diferencial de varredura com temperatura modulada
n	ordem da reação
PAAm	poliacrilamida
PEAD	polietileno de alta densidade

PEBD	polietileno de baixa densidade
PEG	poli(etileno glicol)
PMMA	poli(metacrilato de metila)
PS	poliestireno
PVA	poli(álcool vinílico)
PVAc	poli(acetato de vinila)
PVC	poli(cloreto de vinila)
PVP	polivinilpirrolidona
P(VP-co-VAc)	poli(1-vinilpirrolidona-co-acetato de vinila)
R	constante dos gases
SA	alginato de sódio
SBR	copolímero de butadieno-estireno
T_c	temperatura de cristalização
T_g	temperatura de transição vítrea
T_m	temperatura de fusão
TMA	análise termomecânica
$T_{MÁX}$	temperatura de máxima degradação
[X]	concentração do reagente
w	fração mássica
a	constante específica para cada polímero
α	fração de perda de massa
η	viscosidade dinâmica
$[\eta]$	viscosidade intrínseca
η_{red}	viscosidade reduzida
η_{rel}	viscosidades relativa
η_s	viscosidade do solvente
η_{sp}	viscosidade específica
ρ	densidade
v	viscosidade cinemática
Ψ	função que descreve a temperatura em função do tempo
Φ	taxa de aquecimento

Lista de Figuras

CAPÍTULO 1

1	Curva típica de uma análise termomecânica de um polímero amorfo	7
2	Estrutura do poli(1-vinilpirrolidona-co-acetato de vinila).....	9
3	Formas cíclicas do hemiacetal da D-(+)-glicose e sua relação com a cadeia aberta....	11
4	Estrutura da hidroxipropilmetilcelulose (R = -CH ₂ CH(OH)CH ₃ , CH ₃ ou H).....	13
5	Estrutura do alginato de sódio.....	16
6	Degradação do poli(metacrilato de metila): (a) cisão aleatória da cadeia; (b) despolimerização dos radicais livres.....	19
7	Processo de decomposição do grupo éster do poli(metacrilato de tert-butila), envolvendo um anel de seis membros	22

CAPÍTULO 4

8	Viscosidade reduzida (η_{red}) versus concentração (c) de soluções aquosas de HPMC.....	35
9	Espectro Raman do HPMC.	36
10	Espectros de infravermelho dos filmes HPMC/P(VP-co-VAc).	37
11	Curvas de DSC referentes aos filmes de HPMC/P(VP-co-VAc) em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	38
12	Curvas de TMA, obtidas no modo expansão, dos filmes de HPMC/P(VP-co-PAc), em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	39
13	Valores de T _g determinados via DSC (■), TMA (●) e Equação de Fox (▲).	40
14	Microscopia eletrônica de varredura da fratura dos filmes (a) HPMC, (b) HPMC/ P(VP-co-VAc) 50/50 e (c) P(VP-co-VAc) (aumento 800x).....	41
15	Curva tensão/deformação, sob tração, dos filmes de HPMC/ P(VP-co-VAc), respectivamente: (a) 100/0, (b) 70/30, (c) 50/50 e (d) 30/70	43
16	Propriedades mecânicas dos filmes HPMC/P(VP-co-VAc): a) tensão de ruptura e b) alongação máxima. A barra de erros representa o desvio padrão.....	45
17	Variação do módulo de Young dos filmes de HPMC/ P(VP-co-VAc). A barra de erros representa o desvio padrão.....	46
18	(a) Curvas termogravimétricas e (b) DTG dos sistemas HPMC/P(VP-co-VAc), taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.....	48

19	Curvas termogravimétricas obtidas para o P(VP-co-VAc), nas taxas de aquecimento: (.....) 5°C min ⁻¹ , (----)10°C min ⁻¹ e (—) 20°C min ⁻¹ , sob N ₂	50
20	Gráfico da energia de ativação versus fração de perda de massa (α) para os filmes de HPMC/P(VP-co-VAc), respectivamente: (■) 100/0, (▲) 70/30, (◆) 50/50, (►) 30/70 e (★) 0/100.....	51
21	Espectros de infravermelho dos filmes, nas temperaturas indicadas: (a) HPMC; (b) HPMC/P(VP-co-VAc) 50/50 e (c) P(VP-co-VAc).....	55
22	Espectros de infravermelho dos voláteis dos filmes de HPMC à 393°C; HPMC/P(VP-co-VAc) 50/50 à 405°C e P(VP-co-VAc) à 483°C.	56
23	Viscosidade reduzida (η_{red}) versus concentração (c) das soluções aquosas de SA.	57
24	(a) Espectro de infravermelho do SA e (b) ampliação e deconvolução da área selecionada em a.....	59
25	Espectros de infravermelho dos filmes HPMC/SA.....	60
26	Curva de DSC referente aos filmes de SA e HPMC em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	61
27	Curvas de TMA, obtidas no modo expansão, dos filmes de HPMC/SA, em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 5°C min ⁻¹	62
28	Microscopia eletrônica de varredura da fratura dos filmes (a) SA, (b) HPMC/SA 70/30, (c) HPMC/SA 50/50 e (d) HPMC/SA 30/70 (aumento 800x).....	63
29	Curva tensão/deformação, sob tração, dos filmes de HPMC/SA, respectivamente: (a) 0/100 e (b) 50/50.....	64
30	Propriedades mecânicas dos filmes de HPMC/SA (a) tensão de ruptura e (b) alongação máxima. A barra de erros representa o desvio padrão.....	65
31	Variação do módulo de Young dos filmes de HPMC/SA. A barra de erros representa o desvio padrão.	66
32	(a) Curvas termogravimétricas e (b) DTG dos sistemas HPMC/SA, taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio..	68
33	Gráfico da energia de ativação versus fração de perda de massa (α) para os filmes HPMC/SA, respectivamente: (■) 100/0, (▲) 70/30, (◆) 50/50 e (★) 0/100....	70
34	Espectros de infravermelho dos filmes, nas temperaturas indicadas: (a) SA e (b) HPMC/SA 50/50	71
35	Espectros de infravermelho dos voláteis dos filmes de HPMC à 393°C; HPMC/SA 50/50 à 326°C e SA à 236°C.....	72

Lista de Tabelas

CAPÍTULO 1

1	Copolímeros formados por dois tipos de homopolímero	4
---	---	---

CAPÍTULO 4

2	Parâmetros termogravimétricos referentes aos filmes formados por HPMC e P(VP-co-VAc)	47
3	Parâmetros termogravimétricos referentes aos filmes formados por HPMC e SA	68

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a miscibilidade, as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica de filmes formados por hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e poli(1-vinilpirrolidona-co-acetato de vinila) - P(VP-co-VAc) ou alginato de sódio (SA). Em relação ao sistema HPMC/P(VP-co-VAc), análises de infravermelho sugeriram interação entre os polímeros, concordando com a morfologia observada por microscopia eletrônica e com a presença de apenas uma T_g nas blendas, analisadas via calorimetria diferencial de varredura e análise termomecânica. Análises mecânicas revelaram o comportamento dúctil do filme de HPMC puro e da blenda HPMC/P(VP-co-VAc) (70/30). Por outro lado, os filmes com menores quantidades de HPMC apresentaram comportamento frágil. O valor da tensão de ruptura das blendas foi praticamente constante (3-4 MPa), mostrando a característica frágil do copolímero e a influência deste no filme de HPMC, concordando com as porcentagens de alongamento e com o Módulo de Young. O HPMC apresentou somente uma perda de massa acima de 250°C. Os demais sistemas apresentaram dois estágios acima desta temperatura, com exceção da blenda com 30% de HPMC, que apresentou quatro estágios de perda de massa. As análises de termogravimetria indicaram que a blenda com 70% de HPMC (considerando o estágio 2) foi a mais estável termicamente. Os valores de energia de ativação, obtidas pelo método de Ozawa, sugeriram que a degradação do HPMC ocorreu por cisão das ligações fracas da cadeia. Os valores de energia de ativação foram maiores nos sistemas com 30% de HPMC e para o P(VP-co-VAc) puro, sugerindo um mecanismo de degradação associada à cisão de ligações fortes. Os espectros de infravermelho dos resíduos sólidos gerados pela degradação térmica sugeriram a formação de hidrocarbonetos insaturados e, nos filmes que contém HPMC, estruturas alcoólicas como produtos da reação. Para o HPMC, CO₂, CO, aldeídos, álcoois e éteres foram detectados como produtos voláteis. Produtos voláteis como ácido acético, amidas e NH₃ foram detectados para o P(VP-co-VAc). Em relação ao sistema HPMC/SA, os espectros de infravermelho das blendas sugeriram pouca interação entre os polímeros, concordando com a porosidade observada nas micrografias. Os filmes de SA e suas blendas apresentaram comportamento dúctil. Os valores de tensão de ruptura e alongamento são menores nas blendas que nos polímeros puros. Por outro lado, o valor do Módulo de Young aumentou com a redução de HPMC na blenda. Os sistemas SA puro e blendas apresentaram dois estágios de degradação. A adição de alginato diminuiu a estabilidade térmica em relação ao HPMC puro. Os valores de energia de ativação foram maiores nas blendas, sugerindo um mecanismo de degradação associada à cisão de ligações fortes. A degradação térmica do SA sugeriu a formação hidrocarbonetos insaturados como produtos da reação. Independente do sistema, foram detectados CO₂, CO e álcoois como produtos voláteis.

ABSTRACT

In this work were studied the miscibility, mechanical properties and thermal stability of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) and its blends with poly(1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate) P(VP-co-VAC) and sodium alginate (SA). For HPMC/P(VP-co-VAC) system, IR analyses suggested hydrogen bond interactions between the polymers. This behaviour agrees with the film morphology observed by scanning electron microscopy and also with T_g values detected by differential scanning calorimetry and thermomechanical analyses. Mechanical analyses of pure HPMC and its blend HPMC/P(VP-co-VAC) (70/30) have shown a ductile behaviour. Tensile strength values for all blends were constant (3-4 MPa). However, according to elongation at break and to Young's modulus, the films with 70 and 50 % of copolymer presented a fragile behaviour. HPMC film presented only one stage of weight-loss above 250 °C. However, blends have showed two stages above 250 °C, except for 30 % of HPMC film, which presented four stages of weight-loss. The thermogravimetric analysis indicated that those films with 70 % of HPMC (considering stage 2) was the most thermally stable. Activation energy values (E) obtained by Ozawa method suggested that HPMC degradation occurs by weak link scissions at the chain. Activation energy values were higher for films with 30 % of HPMC and pure P(VP-co-VAC), this behaviour suggests strong link scissions during thermal degradation reaction. The FTIR spectra for solid residues during thermal degradation reaction for pure polymers and its blend (50/50) suggested formation of alcohol and unsaturated hydrocarbons as reaction products. CO₂, CO, aldehydes alcohols and ethers were detected as volatile products for HPMC film. Volatile products such as: acetic acid, amides and NH₃ were detected for P(VPco-VAc) film. For HPMC/SA film, the IR analyses suggested little interaction between the compounds. This is in accordance with the porosity observed by micrographs. The SA systems and its blend have shown a ductile behaviour. Tensile strength and elongation at break values were smaller than those values observed for pure polymers. Nevertheless, the Young's modulus increased as HPMC decreased in the blend. The pure SA and its blend showed two degradation steps. The alginate addition decreases the thermal stability when compared to pure HPMC. Activation energy values were higher for blends, suggesting a degradation mechanism of strong link scissions. The thermal degradation of SA suggested formation of unsaturated hydrocarbons as reaction products. For all systems were detected CO₂, CO and alcohols as volatile products.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 HISTÓRICO DOS POLÍMEROS

O primeiro contato do homem com materiais resinosos e graxas extraídas e/ou refinadas foi na Antiguidade, com os egípcios e os romanos que os usaram para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames. No século XVI, espanhóis e portugueses tiveram o primeiro contato com o produto extraído de uma árvore natural das Américas. Esse extrato apresentava características de alta elasticidade e flexibilidade desconhecidas até então. Levado para a Europa adquiriu o nome de borracha. Sua utilização foi bastante restrita até a descoberta da vulcanização pelo americano Charles Goodyear, em 1839 [1].

Em 1846, o alemão Christian Schönbien, tratou o algodão com ácido nítrico, dando origem a nitrocelulose, primeiro polímero semi-sintético. Alguns anos mais tarde (1862) Alexander Parker dominou completamente esta técnica, patenteando-a. O plástico sintético mais antigo foi fabricado por Leo Bakeland em 1912, obtido pela reação entre fenol e formaldeído. Essa reação produziu um produto conhecido por baquelite [1].

Até o final da I Guerra Mundial, todas as descobertas nessa área aconteceram por acaso. Somente em 1920, Staundinger, cientista alemão, propôs a teoria da macromolécula. Essa nova classe de materiais foi apresentada como compostos formados por moléculas de grande tamanho. Essa idéia foi fortemente combatida na época, levando algumas décadas para que fosse definitivamente aceita. Em reconhecimento, Staundinger recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1953 [1].

Na década de 30 surgiu o poliestireno (PS), o poli(metacrilato de metila) (PMMA), mais conhecido como acrílico, o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o nylon. Apareceu também para comercialização a borracha de neoprene [2, 3]. Com o advento da II Guerra Mundial,

houve uma enorme aceleração do desenvolvimento dos polímeros sintéticos. Como exemplo, pode-se citar o desenvolvimento da borracha sintética SBR (copolímero de butadieno-estireno) pela Alemanha, em razão do fechamento de suas fronteiras com os países fornecedores de borracha natural [1]. Surgiram também estruturas químicas como poliuretano, passando pelos polímeros fluorados, epoxídicos, siloxânicos, poliamídicos, poliésteres e alguns elastômeros [2].

O polipropileno foi descoberto em torno de 1950. Também no início desta década, Karl Ziegler desenvolveu catalisadores organometálicos, que foram utilizados por Giulio Natta, na Itália, para produção de polímeros estereorregulares (ditos também estereoespecíficos), produzindo primeiramente o polipropileno isotático. Até então, esse polímero só tinha sido obtido na forma atática, um produto com poucas aplicações comerciais [1].

Em contraste com as décadas de 40 e 50, que foram o período áureo na síntese de polímero, a década seguinte se caracterizou pelo limitado número de novos materiais poliméricos industriais. Daí em diante, o interesse tecnológico no campo de polímeros passou a focalizar a mistura, em detrimento da síntese de novos produtos. Progressivamente, foi também se desenvolvendo a pesquisa sobre a compatibilização dos materiais poliméricos entre si e com outros produtos de naturezas diversas [2]. Nesta década, porém, soube-se que moléculas orgânicas que apresentam duplas ligações conjugadas poderiam exibir propriedades semicondutoras como, por exemplo, polipirrol, politiofeno, polianilina e seus derivados. Apesar desses materiais serem conhecidos há muito tempo, uma “redescoberta” se deu no final da década de 70, após o trabalho pioneiro do grupo de Shirakawa, MacDiarmid e Heeger, relatando a condutividade metálica do poliacetileno dopado com iodo [4].

1.2 CONCEITO DE POLÍMEROS

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por até milhares de unidades de repetição, ligadas covalentemente. A unidade básica de um polímero é denominada monômero, que na estrutura representa a unidade de repetição [1].

1.3 CLASSIFICAÇÃO

1.3.1 QUANTO A OCORRÊNCIA

Os polímeros podem ser classificados quanto à ocorrência em naturais, semi-sintéticos ou sintéticos. Os polímeros naturais são encontrados na natureza e geralmente apresentam estruturas mais complexas que os polímeros sintéticos. O polímero natural modificado pelo homem através de reações químicas é denominado polímero semi-sintético. Os polímeros sintéticos são obtidos industrialmente, em geral, a partir de moléculas de baixa massa molar [1, 5].

1.3.2 QUANTO A FORMA ESTRUTURAL

Quanto à estrutura, os polímeros podem ser classificados como lineares, ramificados e reticulados. Um polímero é linear quando a cadeia polimérica é constituída de apenas uma cadeia principal, por exemplo, o polietileno de alta densidade. Já os ramificados possuem prolongamentos partindo da cadeia principal, como no polietileno de baixa densidade. Em relação ao polímero reticulado, as cadeias poliméricas estão ligadas

entre si através de forças primárias fortes. Essas ligações cruzadas amarram uma cadeia às outras impedindo seu livre deslizamento. O número de ligações cruzadas pode ser controlado de modo a obter polímeros com baixa (ex: borracha vulcanizada) ou alta densidade de ligações cruzadas (ex: termorrígido) [5].

1.3.3 QUANTO AO TIPO E DISTRIBUIÇÃO DA UNIDADE MONOMÉRICA

Polímeros que possuem cadeias poliméricas com somente um tipo de monômero são denominados de homopolímeros. Quando dois ou mais tipos diferentes de monômeros formam a cadeia, configura-se um copolímero. A Tabela 1 apresenta os diversos tipos de copolímeros que podem ser formados quando dois homopolímeros A e B são incorporados à mesma cadeia macromolecular.

Tabela 1. Copolímeros formados por dois tipos de homopolímero.

Denominação do copolímero	Estrutura genérica	Definição
Aleatório	~A-A-A-B-A-B-B-A-A-B~	A distribuição das unidades monoméricas é aleatória.
Alternado	~A-B-A-B-A-B-A-B-A-B~	As unidades monoméricas diferentes estão dispostas de modo alternado, regular.
Bloco	~A-A-A-A-A-B-B-B-B-B~	Seqüências de um tipo de unidade monomérica são seguidas por seqüências de outro tipo de unidade, formando blocos.
Enxertado	$ \begin{array}{c} B \\ \\ (B)_n \\ \\ \sim A-A-A-A-A-A-A-A-A-A \sim \\ \qquad \qquad \qquad \\ (B)_n \qquad \qquad (B)_n \\ \qquad \qquad \qquad \\ B \qquad \qquad \qquad B \end{array} $	Blocos de um tipo de monômero diferente daquele da cadeia principal formam ramificações.

Na nomenclatura dos copolímeros são citados os nomes de todos os monômeros que deram origem ao copolímero, por exemplo poli(estireno-co-metacrilato de metila) [5].

1.3.4 QUANTO A CRISTALINIDADE

Uma outra classificação para polímeros está baseada na estrutura do estado sólido, na qual é analisado o modo como as cadeias moleculares estão empacotadas. Estes podem apresentar uma forma desordenada, em polímeros amorfos, ou ordenada, regular e repetitiva, em polímeros cristalinos. Uma forma intermediária de empacotamento com propriedades de ambas as formas, caracteriza um polímero semicristalino. A fase amorfa caracteriza-se por apresentar temperatura de transição vítrea. Diferentemente das formas amorfa e cristalina, um polímero semicristalino apresenta geralmente as temperaturas de transição vítrea, de fusão e de cristalização.

Polímeros são cristalinos se há uma estrutura química regular e se as cadeias possuem um arranjo altamente ordenado de seus segmentos. A cristalinidade é favorecida em cadeias poliméricas simétricas, embora dificilmente alcance 100%. Ramificações tendem a gerar volumes livres nas pontas das cadeias, dificultando o empacotamento na região próxima da ligação da ramificação com a cadeia principal. A presença de grupos laterais à cadeia principal pode impedir completamente um empacotamento regular das cadeias, reduzindo a capacidade de cristalização. O copolímero, por possuir duas unidades monoméricas diferentes na cadeia principal, apresenta dificuldades de empacotamento e, portanto, de gerar cristalinidade.

A temperatura de fusão (T_m) é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Neste ponto a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças

intermoleculares secundárias (forças de Van der Waals ou ligações de hidrogênio) entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular do empacotamento. Esta transição só ocorre na fase cristalina, portanto só tem sentido ser aplicada em polímeros cristalinos ou semicristalinos. Trata-se de uma mudança termodinâmica de primeira ordem, afetando variáveis tais como volume específico e entalpia.

Durante o resfriamento de um polímero cristalino ou semicristalino a partir de seu estado fundido, este atingirá uma temperatura baixa o suficiente para que em uma dada região dentro da massa polimérica fundida, um número grande de cadeias poliméricas se organize de forma regular. Essa ordenação espacial permite a formação de uma estrutura cristalina naquele ponto, determinada pela temperatura de cristalização (T_c).

Polímeros amorfos não possuem cadeias ordenadas, conseqüentemente não possuem T_m . A transição vítrea (T_g) é um importante efeito térmico que pode ser utilizado para a caracterização de polímeros e outros materiais amorfos ou semicristalinos. A T_g é a propriedade do material onde pode-se obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado “amolecido”, sem ocorrência de uma mudança estrutural (Figura 1). A mobilidade de uma cadeia polimérica determina as características físicas do produto, seja este duro e frágil, borrachoso e tenaz, ou um fluido viscoso. A mobilidade é função da agitação dos átomos nas moléculas, sendo esta diretamente proporcional à temperatura. Abaixo da T_g , o material não tem energia interna suficiente para permitir deslocamento de uma cadeia com relação à outra. Próximo à T_g , os segmentos moleculares tendem a uma maior mobilidade. Acima da T_g , a mobilidade é suficiente (se não há partes cristalinas) para o polímero fluir como um líquido altamente viscoso. Em um polímero semicristalino, o fluxo molecular é inibido pelas porções cristalinas até que a temperatura esteja acima da T_m . Portanto, quanto mais cristalino for o material, menor será a representatividade da

transição vítrea. A T_g é uma transição termodinâmica de segunda ordem, isto é, afeta variáveis termodinâmicas secundárias [1]

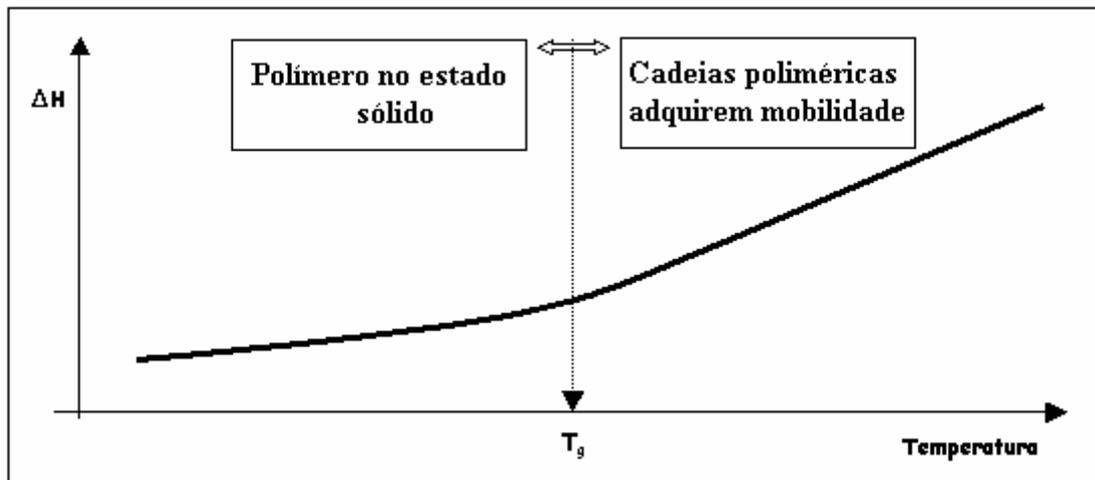


Figura 1. Curva típica de uma análise termomecânica de um polímero amorfo.

1.4 BLENDA POLIMÉRICAS

A mistura física de dois ou mais polímeros sem que haja reação química entre os componentes é denominada blenda polimérica [1]. Vários estudos de blendas são realizados com o objetivo de melhorar as propriedades físicas dos materiais poliméricos [6]. A síntese ou a modificação da estrutura química de um polímero já existente também são alternativas para a obtenção de novos materiais. Entretanto, a mistura de dois ou mais polímeros representa uma alternativa mais econômica e rápida de se obter um novo material com propriedades intermediárias àquelas apresentadas pelos polímeros puros [7].

As blendas poliméricas são imiscíveis na maioria dos casos, por isso tendem a separar fases formando misturas heterogêneas [7]. Grandes esforços têm sido empregados com o objetivo de encontrar novas combinações miscíveis. Geralmente as blendas poliméricas imiscíveis são compatibilizadas, para atingir um desempenho satisfatório [8]. Blendas miscíveis são homogêneas, portanto apresentam uma única fase [9]. Nestas

blendas existem interações específicas entre os segmentos dos polímeros, impedindo a separação de fases [10]. A interação molecular entre as cadeias poliméricas em uma blenda miscível é predominantemente do tipo secundária (intermolecular) como Van der Waals, dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio [1]. Um dos critérios amplamente utilizados para avaliar a miscibilidade entre polímeros é a existência de uma única T_g , intermediária àquelas observadas nos polímeros puros. Medidas de DSC (calorimetria diferencial de varredura) são amplamente utilizadas para este fim [11].

A Equação de Fox (Equação 1.1) pode ser utilizada para estimar os valores teóricos para as T_g 's de blendas poliméricas.

$$\frac{1}{T_b} = \frac{w_1}{T_1} + \frac{w_2}{T_2} \quad (1.1)$$

Na Equação acima, T_b , T_1 e T_2 denotam a T_g (em Kelvin) da blenda e dos polímeros 1 e 2, respectivamente enquanto w_1 e w_2 representam as frações mássicas dos correspondentes polímeros [5].

O processamento de blendas poliméricas consiste basicamente em duas etapas principais: a de mistura ou preparação e a de moldagem. Estas etapas influenciam nas propriedades finais da blenda polimérica. Na etapa de mistura ou de preparação da blenda polimérica ocorre a incorporação dos componentes poliméricos, na qual se procura atingir o estado de mistura desejado. Por outro lado, em quase todos os processos de moldagem utiliza-se a blenda polimérica no estado fundido [8]. Blendas, na forma de filmes, apresentam espessura inferior a 0,254 mm (um centésimo de polegada) [1].

1.5 COPOLÍMEROS

Polímeros formados por mais de dois tipos de unidades monoméricas diferentes são designados terpolímeros. O termo copolímero é a denominação genérica utilizada para

qualquer estrutura constituída por dois ou mais tipos de monômeros. Monômeros que reagem para formar um copolímero são denominados comonômeros e a reação é designada copolimerização [5].

1.5.1 POLI(1-VINILPIRROLIDONA-co-ACETATO DE VINILA)

O poli(1-vinilpirrolidona-co-acetato de vinila) (P(VP-co-VAc)), Figura 2, é utilizado em produtos convencionais para cabelos como shampoos, hidratantes, condicionadores, restauradores, controladores de volume e reparadores de pontas.

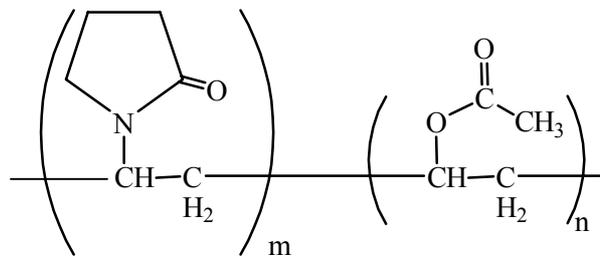


Figura 2. Estrutura do poli(1-vinilpirrolidona-co-acetato de vinila).

De acordo com a literatura, nenhum estudo térmico foi realizado para o P(VP-co-VAc). Já a degradação térmica de seus homopolímeros tem sido extensivamente estudada. Polivinilpirrolidona (PVP) e seus copolímeros são amplamente utilizados na indústria farmacêutica, de cosméticos e na medicina [12, 13]. Estudos revelam que o PVP degrada termicamente em apenas um estágio (início em cerca de 400°C), levando à formação de éster em consequência da cisão da ligação N-C-O em 480°C, confirmado pela liberação de NH₃ [13]. Poli(acetato de vinila) (PVAc) é normalmente utilizado em adesivos e revestimento de papel. Estudos revelam que o PVAc degrada termicamente em dois estágios. A desacetilação ocorre no primeiro estágio (cerca de 325°C), levando à formação de seqüências de polienos. Estas seqüências são rearranjadas e, no segundo estágio, se decompõem à benzeno, tolueno e naftaleno à 460°C [14,15].

Sabe-se que blendas de P(VP-co-VAc) com acetato de celulose são utilizados como membranas na pervaporação de misturas de etanol e etil tert-butil éter [16]. Kwok e colaboradores [17] investigaram a influência deste copolímero (60/40 de vinilpirrolidona/acetato de vinila) na modificação das propriedades de filmes de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC). Os resultados foram comparados com filmes formados por polietilenoglicol (PEG) e poli(álcool vinílico) (PVA). A T_g do filme de HPMC/PVA não foi detectada devido a presença de fase cristalina na blenda. O PEG ($T_g = 161,0^\circ\text{C}$) e o copolímero ($T_g = 163,2^\circ\text{C}$) reduziram a T_g dos filmes de HPMC, comportando-se como plastificante. A tensão de ruptura e o módulo elástico diminuíram com a adição de PEG, PVA e copolímero no filme de HPMC.

1.6 POLISSACARÍDEOS

O grande crescimento na utilização de polímeros biodegradáveis e sistemas poliméricos aquosos observado nas últimas duas décadas está diretamente relacionado a redução do impacto ambiental [18, 19].

Polissacarídeos compreendem uma distinta classe de biopolímeros, produzidos por organismos vivos. Exibem uma ampla variedade de estruturas químicas complexas com diferentes funções fisiológicas e uma ampla faixa de aplicações. Formam os principais componentes da estrutura das paredes celulares de crustáceos marinhos, plantas, algas e microorganismos [20]. Em termos químicos, existem como hemiacetais ou acetais. O hemiacetal possui grupos $-\text{OH}$ e $-\text{OR}$ no mesmo átomo de carbono. Já o acetal possui dois grupos $-\text{OR}$ no mesmo átomo de carbono. São definidos como polihidroxi aldeídos e polihidroxi cetonas ou substâncias que hidrolizam para produzir mais de dez moléculas de monossacarídeos.

Amido e celulose são polímeros nos quais as unidades de glicose podem estar na forma aberta em equilíbrio com as duas formas cíclicas. As formas cíclicas da glicose são hemiacetais formados pela reação intramolecular do grupo $-OH$ do C_5 com grupo aldeído (Figura 3). A ciclização cria um novo estereocentro em C_1 , gerando duas novas formas cíclicas (que diferem na configuração C_1). Estes diastereoisômeros são chamados anômeros e o átomo de carbono hemiacetal é chamado átomo de carbono anomérico [21].

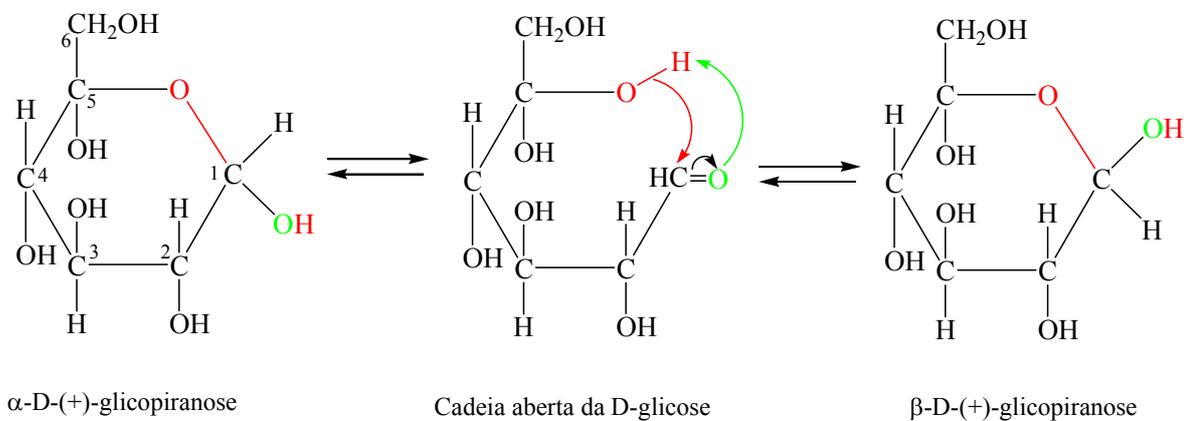


Figura 3. Formas cíclicas do hemiacetal da D-(+)-glicose e sua relação com a cadeia aberta.

Polissacarídeos, tais como derivados de celulose, quitina/quitosana, alginato e carragenina são extensivamente usados em alimentos, cosméticos e na medicina, devido às suas diferentes propriedades e biodegradabilidade [22].

1.6.1 HIDROXIPROPILMETILCELULOSE

A celulose é formada por unidades D-glicopiranosídeos unidas por ligações $1 \rightarrow 4$ numa cadeia longa e não ramificada. As ligações na celulose são do tipo β -glicosídicas, as quais levam a formação de uma cadeia linear [21]. Os três grupos hidroxilas da celulose formam fortes ligações secundárias entre as cadeias, impedindo sua fusão [1]. Devido à sua

infusibilidade e insolubilidade, a celulose é geralmente convertida em derivados para torná-se mais processável. O número médio de hidroxilas que são substituídas em um determinado produto é conhecido como grau de substituição (GS). Todos os importantes derivados da celulose são produtos da reação de um ou mais dos três grupos hidroxilas que estão presentes em cada unidade glicopiranosídeo [23].

Derivados de celulose solúveis em água são principalmente utilizados em embalagens, devido à sua biodegradabilidade. Uma limitação destes materiais é sua sensibilidade à água, produzindo uma perda de propriedades quando o grau de hidratação aumenta [24]. Geralmente, modificações por reticulação e enxerto em polímeros naturais aumentam suas aplicações. Por outro lado, combinações efetivas de polímeros naturais e sintéticos ainda são limitadas [20, 25].

O hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), Figura 4, é um éter de celulose onde os hidrogênios e grupos hidroxilas da celulose foram parcialmente substituídos por alquil ou por grupos alquil substituídos para modificar as características da celulose nativa [26]. Seu uso como matriz para liberação controlada de fármacos foi desenvolvida por Baumgartner e colaboradores [27] e tem atraído considerável atenção devido a possibilidade em formar gel em meio aquoso, por não ser tóxico e pela capacidade em acomodar elevadas quantidades de fármacos [28]. A diferença na massa molar (viscosidade), substituição química (proporção dos substituintes $-OCH_3$ (metóxi) e $-OCH_2CH(OH)CH_3$ (hidroxipropil)) e tamanho da partícula, permitem a seleção do HPMC para muitas propriedades desejadas numa matriz de liberação de fármacos [29]. Gustafsson e colaboradores [29] avaliaram o efeito do tipo de substituição química, entre outros, na liberação de diferentes princípios ativos.

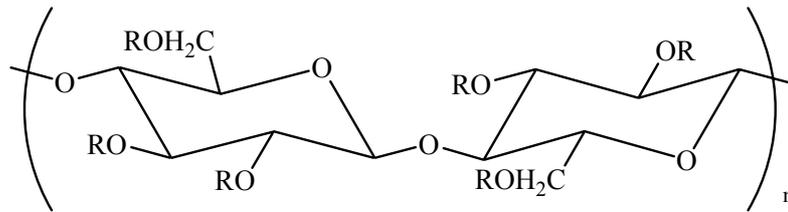


Figura 4. Estrutura da hidroxipropilmetilcelulose ($R = -\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_3$ ou $-\text{H}$).

O HPMC tem sido também utilizado em materiais de construção, removedores de tintas, adesivos, colas, cosméticos, revestimentos, na agricultura e em produtos têxteis [26]. É estável na presença de calor, luz, ar e umidade. Filmes deste polímero são flexíveis, toleram aditivos e são resistentes à abrasão. Diferentes aditivos (plastificantes) têm sido adicionados a HPMC para modificar ou melhorar suas propriedades [30].

Hiremath e colaboradores [31] estudaram a miscibilidade entre PVP e HPMC. Os resultados mostraram que os polímeros formam blendas miscíveis em toda faixa de composição. Através de infravermelho, os autores demonstraram que ocorre forte ligação de hidrogênio intermolecular entre o grupo carbonila do PVP e grupos hidroxila do HPMC.

Sakellariou e colaboradores [19] discutiram a miscibilidade de blendas de HPMC e PVA formadas em meio aquoso. Análises dinâmico-mecânica e DSC evidenciaram a presença de duas fases. Não foram observadas interações entre os polímeros, apesar da presença de grupos capazes de formar ligações de hidrogênio. A incompatibilidade foi atribuída às diferenças nas contribuições das ligações de hidrogênio e ligações polares.

A interação entre os polímeros HPMC e poli(óxido de etileno) em blendas formadas em meio aquoso e em *N,N*-dimetilacetamida (DMAc) foi estudada por Fuller e colaboradores [32]. Espectroscopia Raman e de infravermelho revelaram a formação de ligação de hidrogênio entre os polímeros apenas em DMAc, provavelmente devido à interação da água nos sítios de ligação. O parâmetro de interação de Flory-Huggins indicou miscibilidade da blenda, principalmente em meio orgânico.

Nyamweya e Hoag [33] avaliaram a miscibilidade de blendas de HPMC com HPC (hidroxipropilcelulose), MC (metilcelulose) e PVP através de MTDSC (calorimetria diferencial de varredura com temperatura modulada). As blendas de HPMC/HPC foram imiscíveis em toda faixa de composição, devido a ausência de ligações favoráveis entre os polímeros. Por outro lado, as blendas HPMC/PVP e HPMC/MC foram miscíveis em toda faixa de composição. A maior miscibilidade do HPMC com MC que com HPC sugeriu que o menor grau de substituição das hidroxilas é um fator importante na habilidade desses polímeros interagirem.

Carracedo e colaboradores [34] determinaram a T_g de éteres de celulose de diferentes massas molares e grau de substituição. Para os HPMCs, os valores de T_g aumentaram quando a razão metoxil/hidroxipropil diminuiu. Geralmente, aumentando o grau de substituição das hidroxilas da celulose, a rede de ligações de hidrogênio diminui (especialmente quando os substituintes não podem formar ligações de hidrogênio) e, por consequência, a T_g diminui.

Li e colaboradores estudaram a termoestabilidade e cinéticas de degradação térmica de éteres de celulose [35]. Neste trabalho foi determinado, através de termogravimetria, que a temperatura máxima de degradação ($T_{MÁX}$) do HPMC foi de 368°C, enquanto a carboximetilcelulose de sódio (CMC) e hidroxietilcelulose (HEC) possuíram $T_{MÁX}$ para a principal perda de massa abaixo deste valor.

Nada e Hassan [36] também trataram termicamente derivados da celulose. Os polímeros estudados e a principal temperatura de decomposição foram: celulose (315°C), celulose enxertada (260°C), celulose cianoetilada (215°C) e celulose enxertada e cianoetilada (340°C). Todos estes polímeros possuíram picos endotérmicos acima de 250°C.

O método de preparação da amostra e a taxa de aquecimento são alguns dos fatores que influem na determinação da T_g . Isso pode ser conferido no trabalho desenvolvido por McPhillips e colaboradores [37], onde os valores de T_g encontrados para o HPMC, através de MTDSC, variaram de 161,9°C à 167,2°C, conforme as normas utilizadas.

Chatlapalli e colaboradores [38] caracterizaram o HPMC obtido de duas fontes, sendo 184,7°C e 187,1°C os valores das T_g determinados através de DSC. Esta diferença pode ser devido à diferente estrutura, orientação e hidrofiliçidade das moléculas do polímero.

Os efeitos dos plastificantes triacetina e PEG 400 nas propriedades dos filmes de HPMC foram estudadas por Johnson e colaboradores [39]. Análises termomecânicas (TMA) e mecânicas dos filmes mostraram que ambos os aditivos se comportaram como plastificantes, diminuindo o valor da T_g e da tensão de ruptura do HPMC.

1.6.2 ALGINATO DE SÓDIO

Polímeros naturais obtidos de fontes marinhas têm atraído muita atenção devido à abundância, por não prejudicarem o meio ambiente e por serem potenciais substitutos para polímeros sintéticos.

O alginato de sódio (SA), Figura 5, é encontrado em algumas bactérias [40] e nas paredes celulares e intracelulares de algas marrons, sendo delas extraído com álcalis diluídos [41, 42]. É um copolímero formado por ligações do tipo 1→4 entre os ácidos β -D-manurônico (M) e α -L-gulurônico (G) arranjados em bloco ao longo de uma cadeia linear ou randômica. A estrutura em bloco do alginato determina as propriedades físicas do polissacarídeo e o tipo de gel formado na presença de cátions divalentes. Alginatos ricos em blocos G formam géis quebradiços na presença de Ca^{2+} enquanto a predominância de

M (em bloco) ou MG resultam em géis elásticos [41]. A quantidade e distribuição de cada monômero depende da espécie, seção e da idade da alga a partir da qual o alginato é isolado [40]. As ligações glicosídicas resultantes nas posições 1 e 4 são equatoriais no β -D-manuronato e axiais no α -L-guluronato [43].

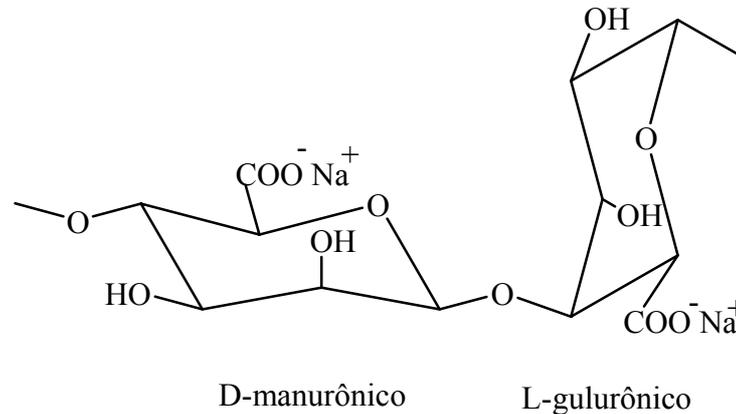


Figura 5. Estrutura do alginato de sódio.

Os filmes de alginato não são resistentes à água devido à sua natureza hidrofílica [44] e sua insolubilização através de reticulação tem sido estudada. A principal propriedade do alginato é a habilidade para formar géis quando os íons sódio do monômero G são substituídos por cátions di- e trivalentes, tais como Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Ca^{2+} [40, 42, 45]. Alginato de sódio é um dos polieletrólitos amplamente utilizados em vários campos da indústria alimentícia e têxtil [44]. É empregado na produção de alimentos tais como molhos e cremes, como agente espessante e estabilizante durante a estocagem [46]. É utilizado também como matriz de liberação controlada na medicina e na agricultura [47] e como filmes comestíveis [42].

O trabalho desenvolvido por Zohuriaan e Shokrolahi [48] enfocou a degradação térmica de alguns polissacarídeos. Os autores observaram que a decomposição iniciou acima de 200°C . Devido às diferentes estruturas e grupos funcionais dos polissacarídeos, diferentes rotas de degradação são encontradas. Geralmente, desidratação, depolimerização

e decomposição pirolítica ocorrem em temperaturas elevadas (350°C), resultando na formação de H₂O, CO, CH₄ e, no caso da quitosana, NH₃, como produtos de degradação. Polissacarídeos como goma xantana e alginato de sódio possuem grupos carboxílicos que produzem CO₂ quando degradados termicamente.

O efeito da técnica de secagem de amostras de proteína e polissacarídeo foram estudadas por Coughlan e colaboradores [49]. As blendas formadas por pós secos em *spray-dryer* tiveram maiores tensão de ruptura, módulo de elasticidade e alongação que os filmes equivalentes. Estes valores sugeriram um grau de reticulação maior nas matrizes formadas pelos pós previamente secos. Entre os polissacarídeos estudados, os filmes de alginato possuíam valores mais elevados, efeito este que pode ser atribuído à natureza da interação proteína-alginato e às diferentes cargas elétricas dos polissacarídeos.

Xiao e colaboradores [50] estudaram as propriedades físicas de blendas formadas por SA e poliácridamida (PAAm) em solução aquosa. As blendas (principalmente a formada por 80% de SA) exibiram uma maior estabilidade térmica e melhores propriedades mecânicas em relação aos filmes dos polímeros puros. Estas propriedades foram atribuídas a formação de ligações de hidrogênio entre grupos -COO⁻ e -OH do SA e -CONH₂ do PAAm nas blendas, detectadas por infravermelho. A alongação aumentou com o aumento de PAAm, provavelmente devido ao efeito plasticizante da água.

1.7 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Degradação é o conjunto de reações que envolvem quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero e formação de outras, com conseqüente mudança da estrutura química e redução da massa molecular. É uma alteração química e normalmente implica em mudanças das propriedades físico-químicas [1].

Polímeros naturais e sintéticos podem apresentar certa instabilidade química sob a ação de determinados agentes: radiações eletromagnéticas (raios gama, infravermelho, ultravioleta, etc) e cisalhamento. Porém, o efeito do calor sobre a instabilidade de materiais poliméricos é o processo de maior interesse e o mais estudado.

A resistência térmica dos materiais poliméricos é influenciada por diversos fatores, que podem ser classificados como químicos e físicos. Os fatores químicos estão relacionados a forças de ligação primária, secundária ou de van der Waals e ligações de hidrogênio, mecanismo de clivagem de ligação, rigidez da estrutura intramolecular e grau de ligações cruzadas e ramificações. Os fatores físicos compreendem a massa molar, empacotamento molecular (cristalinidade), interações moleculares e pureza [5].

Dependendo da natureza do agente causador da quebra da ligação na cadeia polimérica, a degradação pode ser física ou química. A degradação física pode ser térmica, mecânica, fotoquímica ou por radiação ionizante. A degradação química ocorre devido à ação de agentes como O_2 , H^+ , H_2O , $-OH$, $-NH_2$, sendo os processos denominados respectivamente por oxidação, acidólise, hidrólise, alcoólise e aminólise. Durante um processo de degradação é comum ocorrer reações de degradação simultâneas, por exemplo, um polímero é oxidado e degradado termicamente (degradação termo-oxidativa) [51].

De acordo com o tipo de ligação na cadeia polimérica, diferentes produtos voláteis são gerados. Assim, são possíveis três tipos de degradação: radicalar, iônica e iônica-radicalar. Se a ligação entre os átomos da cadeia principal for covalente, a ruptura da macromolécula envolverá a formação de macroradicais livres.

De acordo com os produtos voláteis gerados, os materiais poliméricos podem ser classificados em polímeros que despolimerizam, não despolimerizam e os que sofrem reações intra- e intermoleculares [5].

1.7.1 POLÍMEROS QUE DESPOLIMERIZAM

O processo de degradação para os polímeros que despolimerizam ocorre através de clivagem aleatória da cadeia, seguida de despolimerização. Este processo é caracterizado por rendimentos elevados de monômeros nos produtos de degradação e decréscimo lento na massa molar do polímero [5]. A despolimerização é o caminho inverso da polimerização, onde partindo do polímero recupera-se o monômero. Poucos são os polímeros que permitem a regeneração do monômero desta forma. Um exemplo é o PMMA. Para este polímero, o processo de degradação, via radical livre, é mostrado na Figura 6.

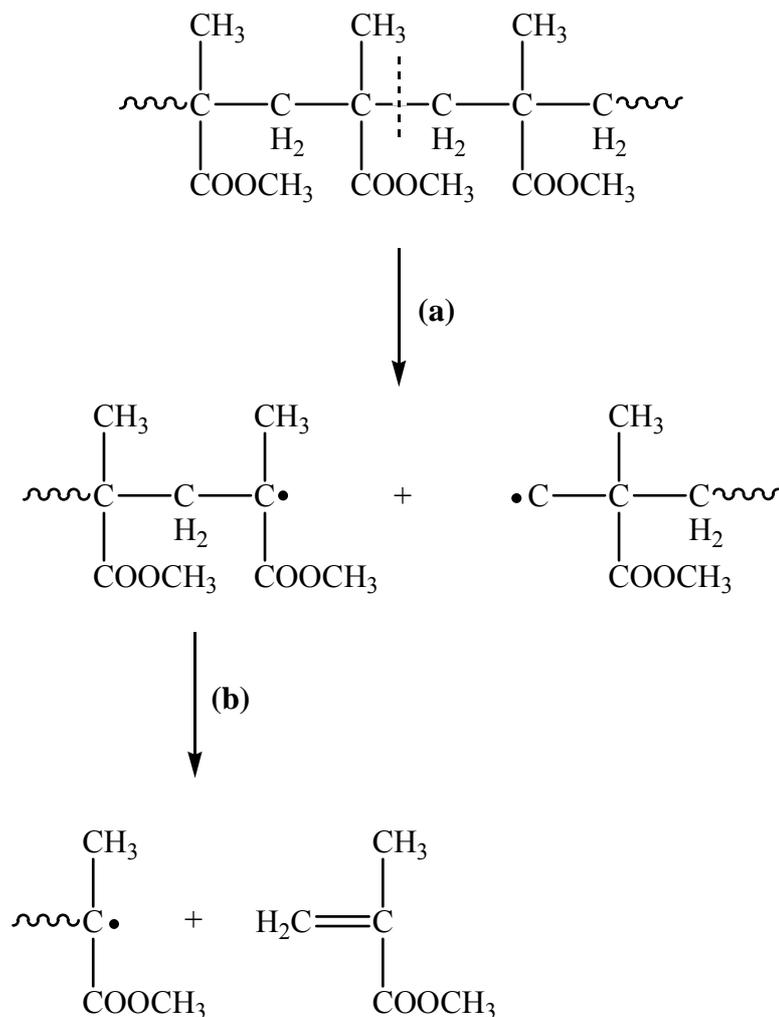


Figura 6. Degradação do poli(metacrilato de metila): (a) cisão aleatória da cadeia; (b) despolimerização dos radicais livres.

A degradação ocorre por meio da cisão aleatória da cadeia e não é acompanhada por transferência de hidrogênio no sítio da cisão, devido ao impedimento espacial dos grupamentos CH_3 e COOCH_3 . Deste modo, a cisão resulta na formação de dois radicais livres que ocasionam a despolimerização [1]. Um átomo de hidrogênio terciário pode ser o suficiente para fornecer um sítio para o início do processo de degradação [3]. Polímeros com grupos laterais fracamente ligados (com energia de ligação abaixo a da ligação simples C-C) podem permitir a sua retirada com conseqüente mudança da estrutura química do polímero [1]. Por exemplo, a despolimerização de um polissacarídeo ocorre via clivagem das ligações glicosídicas [52].

1.7.2 POLÍMEROS QUE NÃO DESPOLIMERIZAM

Para os polímeros que não despolimerizam, a degradação ocorre por meio da clivagem aleatória (randômica) da cadeia, seguida por outras clivagens ao acaso, que levam a produção baixa de monômeros e a um rápido decréscimo na massa molar [5].

Na degradação randômica, se a cadeia principal de um heteropolímero apresentar alguma ligação química com energia de ligação menor do que a da ligação simples C-C (83 kcal/mol), esta pode ser instabilizada termicamente e atacada por uma molécula de baixa massa molar (oxigênio, água, etc), gerando normalmente a quebra (cisão) da cadeia principal neste ponto. Esses ataques podem ser distribuídos de maneira aleatória na cadeia principal, gerando uma degradação térmica com cisão aleatória da cadeia [1].

Como exemplo desta classe de polímeros podem ser citadas as poliolefinas, dentre as quais a produção de polietileno de alta e o de baixa densidade (PEAD e PEBD, respectivamente). O PEAD praticamente não possui ramificações e é mais estável termicamente que o PEBD. O mecanismo principal da degradação é a cisão homolítica da

cadeia e as reações de transferência ocorrem mais rapidamente nos átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono terciários. A cisão inicial envolve ligações C-C, pontos de ramificação ou outras ligações fracas que podem ter sido formadas durante o processo de polimerização. O polietileno produz uma grande quantidade de mono-olefinas, sendo o propeno e o 1-hexeno os mais abundantes [5].

Estes dois tipos de degradação (randômica e despolimerização) podem ocorrer separadamente ou combinadas, podendo ser iniciadas por luz ultravioleta, oxigênio, ozônio, termicamente ou por outro agente, preferencialmente nos finais das cadeias ou nas ligações fracas da mesma. É possível diferenciar os dois processos, em alguns casos, pela massa molar dos resíduos formados. O exame dos produtos de degradação também diferencia os dois processos: o produto final da degradação randômica é como uma mistura dispersa de fragmentos de massa molar acima de várias centenas de g mol^{-1} , enquanto a despolimerização da cadeia produz grande quantidade de monômeros [3].

1.7.3 POLÍMEROS QUE SOFREM REAÇÕES INTRA- E INTERMOLECULARES

No caso de polímeros que sofrem reações intra- e intermoleculares ocorre uma reação química intramolecular, seguida por uma reação de reticulação e clivagem aleatória da cadeia com geração de uma grande quantidade de produtos voláteis.

Contrariamente ao PMMA, nos demais polimetacrilatos pode ocorrer a decomposição do grupo éster. Para o poli(metacrilato de tert-butila), por exemplo, a reação ocorre por um mecanismo que envolve a interação entre o grupo carbonila e os átomos de hidrogênio de carbono beta do grupo éster (Figura 7). O principal fator que determina a predominância da despolimerização ou da decomposição do éster é a relativa facilidade

para tal interação, isto é, a decomposição do grupo éster torna-se importante somente quando a unidade monomérica apresenta pelo menos 5 átomos de hidrogênio no átomo de carbono beta [5].

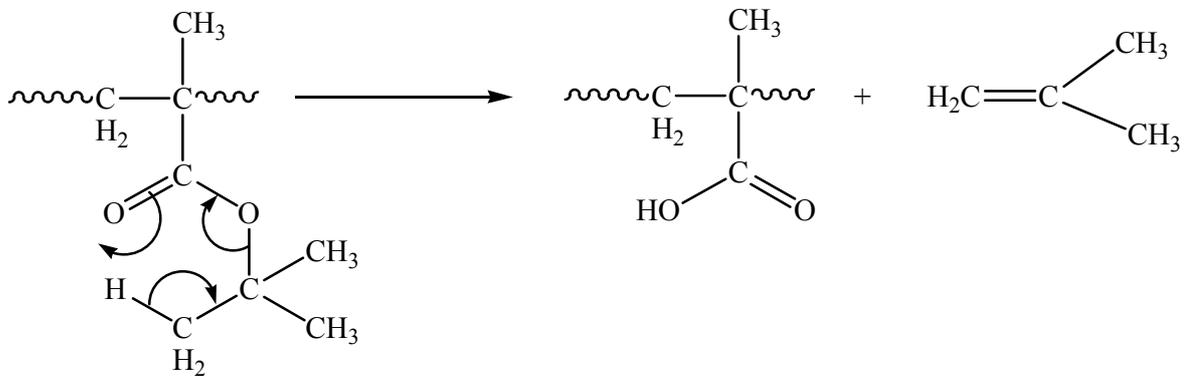


Figura 7. Processo de decomposição do grupo éster do poli(metacrilato de tert-butila), envolvendo um anel de seis membros.

1.7.4 CINÉTICA DE REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO

Instrumentos termoanalíticos podem ser usados para investigar a cinética da reação de degradação de uma ampla variedade de materiais como os polímeros. Os dois caminhos básicos para determinar os parâmetros cinéticos são os métodos isotérmicos e os não-isotérmicos. Em um experimento isotérmico a amostra é rapidamente levada à temperatura predeterminada onde o instrumento termoanalítico monitora o comportamento do sistema em função do tempo. Métodos não-isotérmicos registram o comportamento da amostra, normalmente quando ela é aquecida a uma taxa de aquecimento constante.

As análises não-isotérmicas são geralmente preferidas pelo fato dos experimentos dinâmicos serem mais rápidos, os processos reacionais poderem ser acompanhados em uma ampla faixa de temperatura, vários estágios de reação podem ser observados em um único experimento e existem vários métodos de interpretação dos dados.

Nos sistemas homogêneos, a velocidade da reação é determinada pela medida isotérmica da diminuição da concentração do reagente ou do aumento da concentração do produto. A reação é usualmente considerada ativada quando o reagente atinge energia suficiente para vencer a barreira de energia potencial necessária na reação. A velocidade da reação é dada por:

$$\frac{d[X]}{dt} = -kf([X]) \quad (1.2)$$

onde $[X]$ é a concentração do reagente e k o coeficiente de velocidade, dado pela equação de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.3)$$

onde A é o fator pré-exponencial (fração de colisões que tem energia cinética suficiente para reagir [53]), E_a a energia de ativação, T a temperatura da amostra e R a constante dos gases.

Um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ é geralmente linear. De acordo com esta equação, o coeficiente linear corresponde ao fator pré-exponencial e o angular, à energia de ativação.

Quase todos os sistemas reacionais no estado sólido são heterogêneos. A heterogeneidade pode ser composicional e/ou estrutural. Esta característica é particularmente verdadeira para sistemas poliméricos onde uma dada distribuição em massa molar, taticidade, densidade de ligações cruzadas, grau de orientação, concentração de grupo funcional e presença de plastificante, monômeros não polimerizados, resíduos de catalisadores e estabilizantes, definem um sistema química e fisicamente heterogêneo. A heterogeneidade aumenta no caso de copolímeros ou blendas poliméricas com a adição de um componente extra ao sistema. A termoanálise de polímeros é geralmente realizada utilizando métodos não-isotérmicos e sobre estas condições é difícil medir a concentração de determinada espécie reagindo fora do sistema, alterando a cinética da reação. Através de

termogravimetria, o progresso da reação é seguido pelo monitoramento da fração de perda de massa (α) em função da temperatura:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (1.4)$$

onde m_i , m e m_f são a massa inicial, após tempo t e final da amostra, respectivamente.

A expressão para a velocidade da reação de um sistema heterogêneo é dada pela forma geral:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = k(T)f[\alpha(t)] \quad (1.5)$$

Devido à natureza heterogênea do sistema e a inerente suposição da equação de Arrhenius, o coeficiente de velocidade (k) é geralmente expresso como na equação 1.3.

A forma funcional para $f[\alpha(t)]$ é comumente assumida para reação no estado sólido (equação 1.6), sendo n a ordem da reação, assumida permanecer constante durante a reação:

$$f[\alpha(t)] = (1 - \alpha)^n \quad (1.6)$$

A equação 1.5 é geralmente escrita como:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = Ae^{(-E_a/RT)} (1 - \alpha)^n \quad (1.7)$$

Sob condições dinâmicas a temperatura da amostra é assumida como sendo uma função somente do tempo e igual à temperatura do forno [$dt = \Psi(T)dT$]. Substituindo-se na equação 1.7 têm-se;

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \Psi(T)Ae^{(-E_a/RT)} dT \quad (1.8)$$

onde Ψ é uma função que descreve a temperatura em função do tempo.

A integração da equação 1.8 reproduz uma curva termogravimétrica de uma dada amostra. A integração pode ser obtida se o programa de aquecimento da forma $T = T_{\text{inicial}} + \Phi \cdot t$ for usado, onde T_{inicial} e Φ (taxa de aquecimento) são constantes.

A equação 1.8 pode ser reescrita como:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\Phi} e^{(-E_a/RT)} dT \quad (1.9)$$

Como o lado direito da equação 1.9 não pode ser integrado, vários métodos para estimar os parâmetros cinéticos não isotérmicos foram desenvolvidos. Nestes métodos, A , E_a e n podem ser calculados à partir de apenas uma curva (Freeman Carroll [54]) ou de uma série de curvas termogravimétricas à diferentes taxas de aquecimento (Ozawa [55]). Esses métodos são baseados na hipótese que A , E_a e n caracterizam unicamente uma dada reação independente das condições experimentais.

1.7.4.1 MÉTODO INTEGRAL (OZAWA)

Doyle desenvolveu um método para derivar os dados cinéticos de curvas termogravimétricas baseadas na suposição que uma simples curva termogravimétrica não isotérmica é equivalente à um grande número de curvas isotérmicas. A equação 1.5 é reescrita na forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1.10)$$

Na taxa de aquecimento Φ , substituindo a equação de Arrhenius em k e integrando a equação anterior, obtém-se:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = -\frac{A}{\Phi} \int_{T_0}^T e^{(-E_a/RT)} dT \quad (1.11)$$

A função

$$p\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{R}{E_a} \int_{T_0}^T e^{(-E_a/RT)} dT \quad (1.12)$$

é introduzida e os valores de $p\left(\frac{E_a}{RT}\right)$ são calculados para uma faixa de valores experimentais $10 \leq E_a / RT \leq 30$. Quando $E_a / RT \geq 20$, uma aproximação linear é assumida:

$$\log p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \approx -2,315 - 0,4567\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.13)$$

Este método foi simplificado por Ozawa [55] e aplicado à degradação randômica de polímeros onde a proporção de amostra remanescente é definida em termos da fração de ligações quebradas. Para uma dada fração de massa, o lado esquerdo da equação 1.11 é constante:

$$\left(\frac{AE_a}{\Phi_1 R}\right) p\left(\frac{E_a}{RT_1}\right) = \left(\frac{AE_a}{\Phi_2 R}\right) p\left(\frac{E_a}{RT_2}\right) = \dots \quad (1.14)$$

Substituindo a aproximação de Doyle, é definido que:

$$-\log \Phi_1 - 0,4567\left(\frac{E_a}{RT_1}\right) = -\log \Phi_2 - 0,4567\left(\frac{E_a}{RT_2}\right) = \dots \quad (1.15)$$

Portanto, um gráfico de $\log \Phi$ versus $1/T$, à uma dada fração de massa, deve ser linear e o coeficiente angular, E_a , pode ser determinado [56].

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Obter informações sobre a estabilidade térmica e mecânica, do mecanismo e dos valores de energia de ativação relacionados à degradação térmica de blendas formadas por HPMC/P(VP-co-VAc) e HPMC/SA.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar a existência de interações entre os polímeros que compõem a blenda, através de infravermelho, DSC e TMA;
- Observar a fratura dos filmes, através de microscopia eletrônica de varredura;
- Analisar a estabilidade mecânica dos filmes.
- Avaliar a estabilidade térmica dos filmes através de termogravimetria;
- Verificar os principais compostos obtidos a partir da degradação térmica dos filmes, através de infravermelho;
- Obter informações sobre os mecanismos de degradação térmica;
- Com o auxílio do método de Ozawa, obter os valores de energia cinética da reação de degradação térmica.

2.3 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Os sistemas foram selecionados com o objetivo de comparar as propriedades térmicas e mecânicas de blendas de HPMC com um polímero sintético (P(VP-co-VAc)) e outro de origem natural (SA).

O polímero P(VP-co-VAc) foi selecionado devido a ausência de estudos baseados na caracterização térmica e análises mecânicas.

A seleção do sistema HPMC/SA foi baseada na possibilidade do HPMC melhorar as propriedades térmicas do SA. A característica estrutural dos polímeros poderia facilitar a interação entre os mesmos, melhorando, em consequência, as propriedades mecânicas por efeito sinérgico.

No âmbito mais geral, este trabalho busca mostrar alternativas à substituição de polímeros sintéticos por biopolímeros diminuindo o impacto ambiental provocado pelos polímeros não biodegradáveis.

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

O HPMC e o SA utilizados neste trabalho foram obtidos da Sigma e o P(VP-co-VAc) da Aldrich (razão molar de vinilpirrolidona:acetato de vinila 1,3:1, massa molar $\sim 50000 \text{ g mol}^{-1}$ determinado por cromatografia de exclusão de tamanho com padrão de poli(óxido de etileno) e T_g 64°C , segundo informações obtidas do fabricante). Os polímeros não foram previamente purificados. O gás de arraste utilizado nas análises térmicas foi obtido da White Martins (N_2 , 99,9% de pureza).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR

As massas molares do HPMC e do SA foram determinadas através de medidas de viscosidade intrínseca $[\eta]$. Foram preparadas soluções dos polímeros em diferentes concentrações (4×10^{-4} , 8×10^{-4} , 2×10^{-3} e $4 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ em água destilada para o HPMC e $1,6 \times 10^{-4}$, 2×10^{-4} , 4×10^{-4} e $8 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ em água deionizada para o SA). Estas soluções foram filtradas e a viscosidade cinemática (ν), realizada em triplicata, foi medida em um viscosímetro Cannon-Fenske acoplado a um leitor óptico SCHOTT (à 20°C para o HPMC e 25°C para o SA). A viscosidade dinâmica η foi calculada à partir da equação

$$\eta = \rho \nu \quad (3.1)$$

onde ρ é a densidade da solução polimérica diluída, que foi assumida ser igual a do solvente puro. Para obtenção de $[\eta]$, a viscosidade reduzida (η_{red}) foi calculada através das viscosidades relativa (η_{rel}) e específica (η_{sp}), através das seguintes equações:

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_s} \quad \eta_{\text{sp}} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad \eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} \quad (3.2)$$

onde η_s é a viscosidade do solvente e c a concentração da solução polimérica (g cm^{-3}). A viscosidade intrínseca é definida pelo coeficiente linear de um gráfico de η_{red} versus c , de acordo com a equação de Huggins, que descreve a viscosidade reduzida como função da concentração:

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + k_H[\eta]^2 c \quad (3.3)$$

onde k_H é a constante de Huggins, que representa as interações poliméricas e a qualidade do solvente.

O valor da massa molar média (M_m) foi estimado através da equação de Staundinger-Mark-Houwink (Equação 3.4). Os valores das constantes específicas K e a para cada polímero a uma determinada temperatura foram obtidos da literatura [57, 58]:

$$[\eta] = K M_m^a \quad (3.4)$$

3.2.2 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DO HPMC

O grau de substituição do HPMC foi determinado de acordo com o método desenvolvido por Alvarez-Lorenzo e colaboradores [59], através da razão das absorbâncias em 1260 (estiramento C-C) e 1367 cm^{-1} (estiramento C-H). Os espectros raman foram obtidos em um equipamento Renishaw Raman System 3000, com radiação excitante de 632,8 nm e potência de 15 mW na saída do laser.

3.2.3 DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ENTRE ÁCIDOS MANURÔNICOS E GULURÔNICOS DO SA

A proporção entre ácidos manurônicos e gulurônicos (M/G) do SA foi determinado pelo método desenvolvido por Filippov e Kohn [60], através da razão entre a absorbância em 1299 cm^{-1} (estiramento C-O do grupo manurônico) e a absorbância em 1340 cm^{-1} (ombro referente ao estiramento C-O do grupo gulurônico). Os espectros de infravermelho foram obtidos em um equipamento ABB Bomem Inc., modelo FTLA 2000, com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

3.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES

Os polímeros HPMC e P(VP-co-VAc) foram solubilizados em água destilada, (2%, m/v). Blendas destes polímeros foram preparadas nas proporções de HPMC/P(VP-co-VAc) 70/30, 50/50 e 30/70.

No outro sistema, os polímeros HPMC e SA foram solubilizados em água deionizada (2%, m/v). Para estes polímeros foram preparadas blendas nas proporções de HPMC/SA 70/30 e 50/50. A blenda com 30% de HPMC apresentou separação de fases.

Em ambos os sistemas, os polímeros foram solubilizados sob agitação magnética à temperatura ambiente. O solvente foi evaporado em placa de teflon para o HPMC/P(VP-co-VAc) e poliestireno para o HPMC/SA, em uma capela de exaustão. Após a formação, os filmes foram secos em estufa à vácuo e mantidos em dessecador para as análises.

3.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho dos filmes, resíduos e produtos gasosos foram obtidos em um aparelho de FTIR (espectroscopia no infravermelho com transformada de

Fourier) marca ABB Bomem Inc., modelo FTLA 2000, com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Neste estudo, filmes 0,25% (m/v) dos polímeros puros e blendas foram analisados à temperatura ambiente, com o objetivo de identificar interações entre os polímeros das blendas. Para análise dos resíduos sólidos e produtos gasosos provenientes da degradação, amostras dos filmes (2%, m/v) foram acomodadas em uma porta-amostra de cerâmica e submetidas ao aquecimento em um forno tubular Lindberg/Blue mod. TF55035A, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a partir da temperatura ambiente até temperaturas estabelecidas conforme as curvas termograviméricas de cada sistema. Os resíduos sólidos gerados foram analisados em pastilha de KBr.

O sistema para estudo da degradação térmica dos polímeros consiste de um forno tubular conectado por uma linha de gás a uma cela cilíndrica de 10 cm de comprimento, 3,2 cm de diâmetro e janelas de KBr. Essa cela é aquecida (100°C) com uma cinta térmica e acomodada num espectrofotômetro conectado a um computador. O fluxo de gás de arraste (N_2) que passa pelo sistema é $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, controlado por um regulador de fluxo Shimadzu mod. TC-40, conectado à linha de gás entre o cilindro e o forno. A temperatura foi mantida constante por 10 minutos quando o sistema atingiu o valor requerido.

3.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em um equipamento DSC-50, da Shimadzu, sob atmosfera inerte (N_2 , fluxo $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$). Aproximadamente 4 – 10 mg das amostras foram colocadas em recipientes adequados de alumínio e aquecidas até 150°C a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Em seguida as amostras foram submetidas a um choque térmico (com N_2 líquido) com o objetivo de eliminar a história térmica do

polímero. Uma segunda corrida foi realizada, partindo-se da temperatura ambiente até cerca de 300°C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ para o HPMC/P(VP-co-VAc) e 5°C min⁻¹ para o HPMC/SA.

3.6 ANÁLISE TERMOMECAÂNICA

Na análise termomecânica, o parâmetro medido foi a deformação, detectada em função da temperatura. As análises termomecânicas foram realizadas em um TMA 50 Shimadzu, na faixa de temperatura de 25 a 200°C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ para o HPMC/P(VP-co-VAc) e 5°C min⁻¹ para o HPMC/SA, em atmosfera inerte (N₂, fluxo 50 cm³ min⁻¹) e ausência de carga. O tamanho das amostras dos filmes foi de cerca de 10 × 4,9 mm e espessura de aproximadamente 0,10 mm. A temperatura de transição vítrea foi determinada através da intersecção das tangentes traçadas antes e após o evento térmico ter ocorrido.

3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os filmes foram observados em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL30. As superfícies superiores e as fraturas (em N₂ líquido) foram fixadas em suporte metálico e metalizadas com uma fina camada de ouro.

3.8 ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios de tensão-deformação foram conduzidos em um equipamento Emic DL 2000, com célula de carga TR21 com base na norma ASTM D882 para filmes finos,

operando à velocidade de 10 mm min^{-1} à temperatura ambiente. As dimensões de cada amostra foram de $2,3 \times 9 \text{ cm}$. A espessura do filme foi medida com um micrômetro (MITUTOYO 102-217), pela média de quatro determinações tomadas aleatoriamente em cada corpo de prova. A separação inicial das garras foi de 5 cm . Um computador foi utilizado para gravar as curvas de tensão-deformação, de 8-10 corpos de prova. As amostras foram previamente mantidas em um dessecador a umidade relativa de 43,1%.

3.9 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

A análise termogravimétrica envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo (à temperatura constante) [7]. A degradação térmica das amostras foi realizada em um analisador termogravimétrico Shimadzu (TGA 50), com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

Experimentos não-isotérmicos foram realizados na faixa de temperatura de 25-600°C, a diferentes taxas de aquecimento ($5, 10$ e $20^\circ\text{C min}^{-1}$) para cada amostra. Para a obtenção da energia de ativação referente à degradação dos filmes, os dados termogravimétricos foram analisados pelo método de Ozawa [55] com auxílio do software TGA-50.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SISTEMA HPMC/P(VP-co-VAc)

4.1.1 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DO HPMC.

A Figura 8 mostra a variação da viscosidade reduzida em função da concentração das soluções de HPMC.

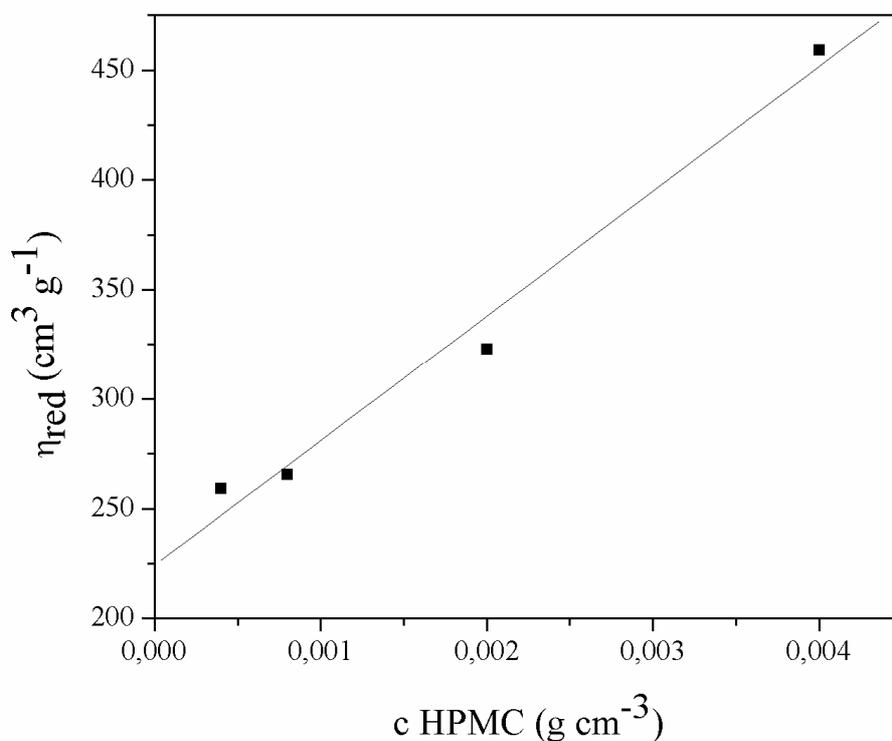


Figura 8. Viscosidade reduzida (η_{red}) versus concentração (c) de soluções aquosas de HPMC.

Quando a concentração da solução polimérica tende à zero, obtém-se o valor da viscosidade intrínseca. Para o HPMC, este valor correspondeu a $224,218 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$. A massa molar média (M_m) foi estimada de acordo com a equação de Staundinger-Mark-Houwing (seção 3.2.1) sendo os valores de K e a para o HPMC iguais a $3,39 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ e 0,88,

respectivamente [57]. Assim, o valor da M_m referente ao HPMC foi da ordem de $4,1 \times 10^6$ g mol⁻¹.

4.1.2 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DO HPMC

A Figura 9 mostra o espectro raman do filme de HPMC (2%). O grau de substituição (GS) do HPMC foi determinado pelo método desenvolvido Alvarez-Lorenzo e colaboradores [59], através da razão das absorvâncias em 1260 (estiramento C-C) e 1367 cm⁻¹ (estiramento C-H). Assim, cerca de 3,8% das hidroxilas da celulose foram substituídas por grupos hidroxipropila.

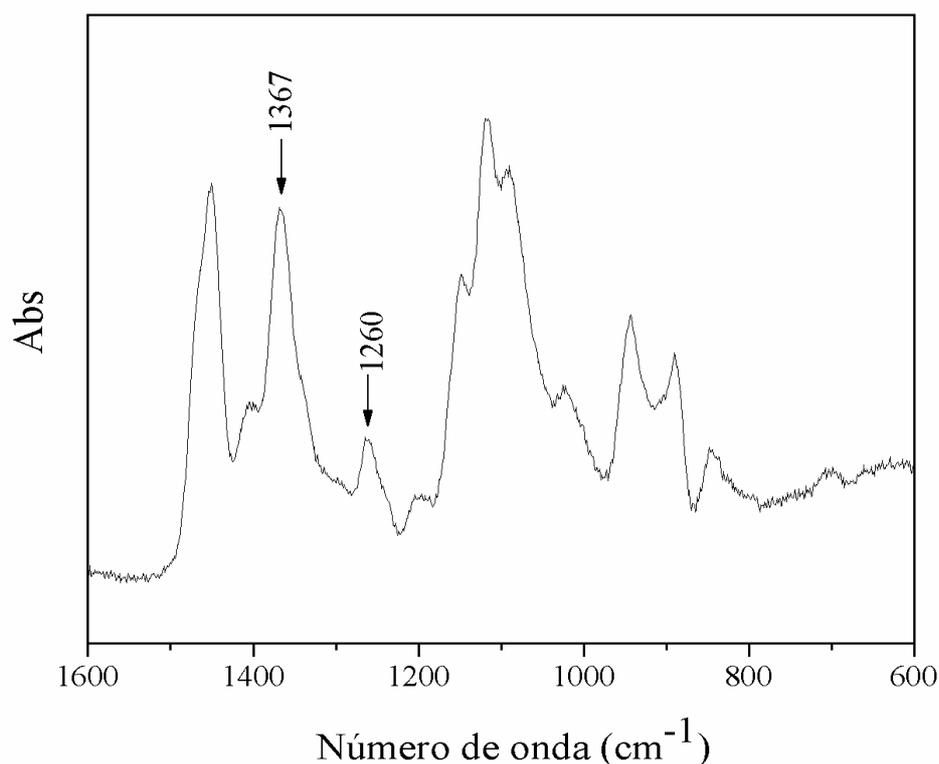


Figura 9. Espectro Raman do HPMC

4.1.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE FILMES DE HPMC/P(VP-co-VAc)

Os espectros de infravermelho dos filmes formados por HPMC e P(VP-co-VAc) estão mostrados na Figura 10. As principais bandas referentes ao HPMC estão associadas com os estiramentos O-H em 3430 cm^{-1} , C-H em $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, carbonila da glicose da celulose em 1645 cm^{-1} [61] e C-O-C na região de $1300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$. Em relação ao filme de P(VP-co-VAc), as principais bandas são o estiramento C-H em $3000\text{-}2800$ e 1370 cm^{-1} , carbonilas do PVAc em 1732 e do PVP em 1662 cm^{-1} e C-O-C em $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ [62].

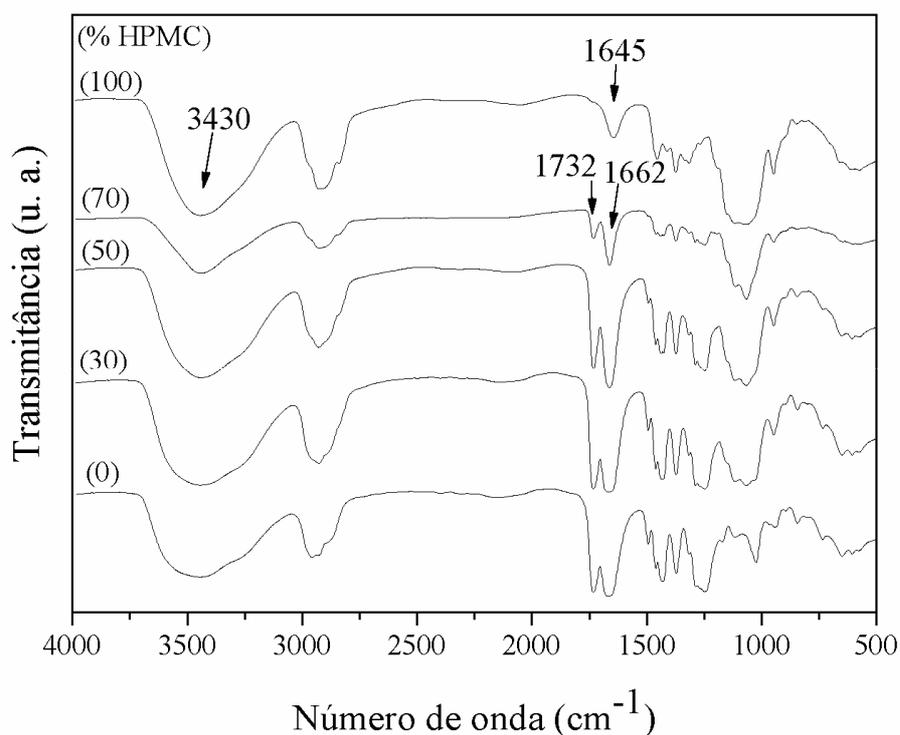


Figura 10. Espectros de infravermelho dos filmes HPMC/P(VP-co-VAc).

À medida que a quantidade de HPMC vai diminuindo na blenda ocorre o deslocamento das bandas na região de 3430 cm^{-1} e o desaparecimento da banda em 1645 cm^{-1} , ambos do HPMC. Nota-se também um leve deslocamento dos estiramentos das carbonilas do P(VP-co-VAc) das blendas em relação ao copolímero puro. Estes deslocamentos sugeriram a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares, de maneira similar ao reportado para a blenda HPMC/PVP (50/50) [31]. O pequeno deslocamento das bandas pode estar relacionado com a ligação de moléculas de água nos

sítios de interação, “dificultando” a formação de ligações de hidrogênio entre os polímeros. Este comportamento pode ser observado no espectro referente ao P(VP-co-VAc), que apresentou uma banda larga em $3750\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, associada a presença de água.

4.1.4 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g): CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA E ANÁLISE TERMOMECÂNICA

Um dos métodos utilizados para estimar a miscibilidade polímero-polímero é a determinação da T_g da blenda, comparada as dos polímeros puros [11]. Para que ocorra a completa interação entre os polímeros, as cadeias devem se interpenetrar como se tivessem a mesma estrutura, formando um sistema homogêneo que vai adquirir mobilidade instantânea, a uma temperatura intermediária às T_g 's dos polímeros puros [5]. A Figura 11 mostra as curvas de DSC referente aos filmes formados por HPMC/P(VP-co-VAc).

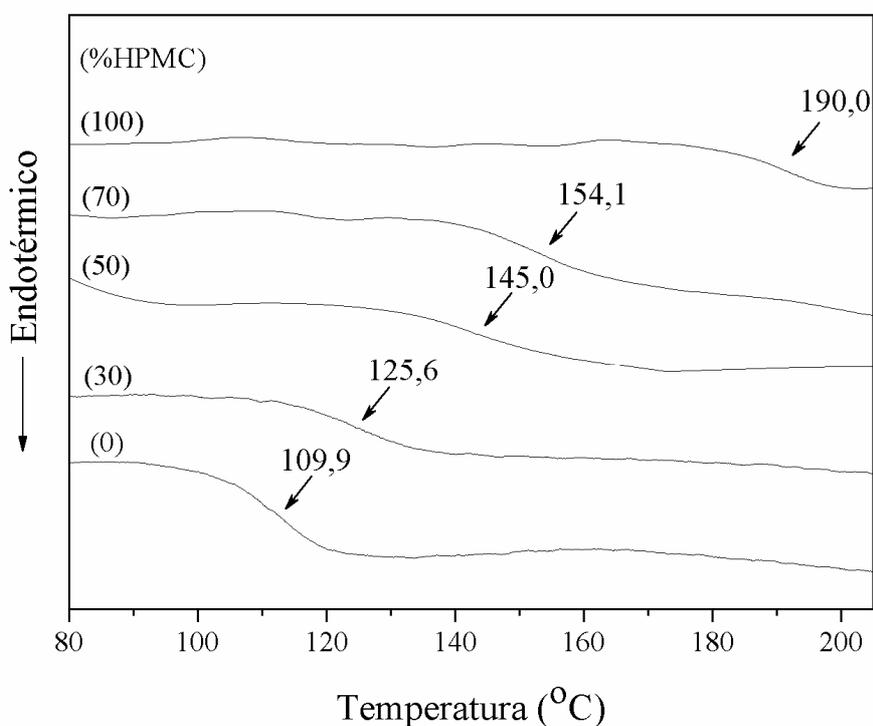


Figura 11. Curvas de DSC referentes aos filmes de HPMC/P(VP-co-VAc) em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Como estas amostras são de característica amorfa, não foram observados picos relacionados à T_m . Com um aumento da temperatura, pode ser observado o evento endotérmico (T_g) do HPMC através do desvio da linha base em $190,0^\circ\text{C}$, semelhante ao determinado por Chatlapalli e colaboradores [38]. Já o valor de T_g encontrado para o P(VP-co-VAc) foi de $109,9^\circ\text{C}$.

Cada blenda apresentou apenas uma T_g , intermediária aos valores dos polímeros puros, em ordem crescente à medida que se aumenta a quantidade de HPMC na blenda: $125,6$; $145,0$ e $154,1^\circ\text{C}$. Estes dados concordaram com as medidas de infravermelho, sugerindo a miscibilidade entre os polímeros.

A análise termomecânica é a técnica na qual as deformações de uma amostra, sob a ação ou não de uma carga não oscilatória, são medidas em função da temperatura ou do tempo (a temperatura constante), quando o material é submetido a um programa controlado de temperatura. A Figura 12 apresenta as curvas obtidas para o sistema HPMC/P(VP-co-VAc).

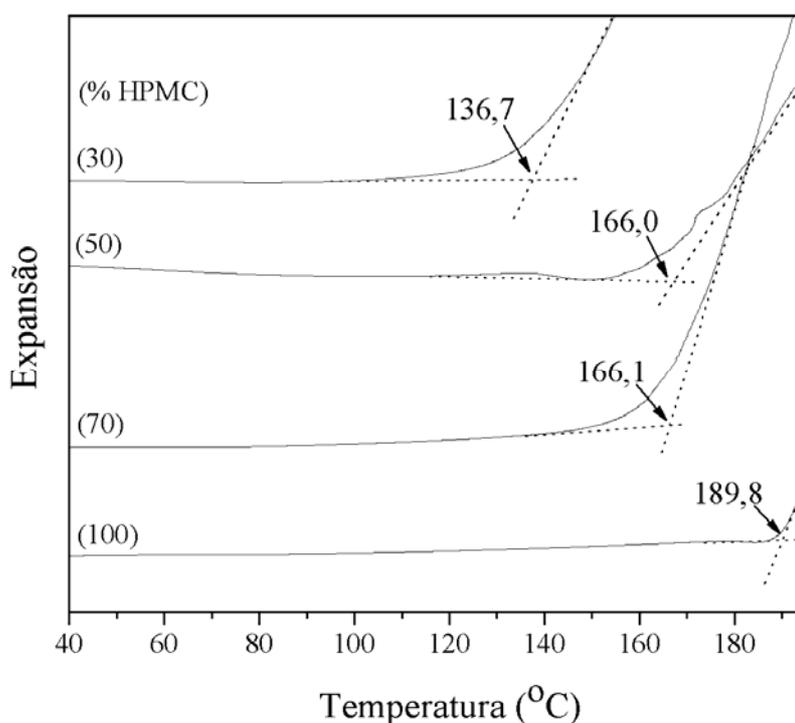


Figura 12. Curvas de TMA, obtidas no modo expansão, dos filmes de HPMC/P(VP-co-PAc), em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

A T_g foi determinada pelo ponto onde ocorre uma mudança no coeficiente de expansão. Este ponto é obtido pela intersecção dos prolongamentos de duas retas [5]. O valor da T_g encontrada para o HPMC foi de 189,8°C. O filme de P(VP-co-VAc) é muito quebradiço, razão pela qual não foi possível determinar sua T_g por esta técnica.

Cada blenda apresentou apenas uma T_g , intermediária aos valores dos polímeros puros, em ordem crescente à medida que se aumenta a quantidade de HPMC: 136,7; 166,0 e 166,1°C. Estes dados concordaram com as medidas de FTIR e de DSC, sugerindo a miscibilidade entre os polímeros. Os diferentes valores de T_g encontrados em comparação ao DSC são devidos às características de cada técnica.

Os valores das T_g 's das blends foram estimados à partir da T_g dos polímeros puros determinados por DSC e pela Equação de Fox (Equação 1.1). Os resultados estão mostrados na Figura 13 e estão de acordo com os determinados via DSC e TMA.

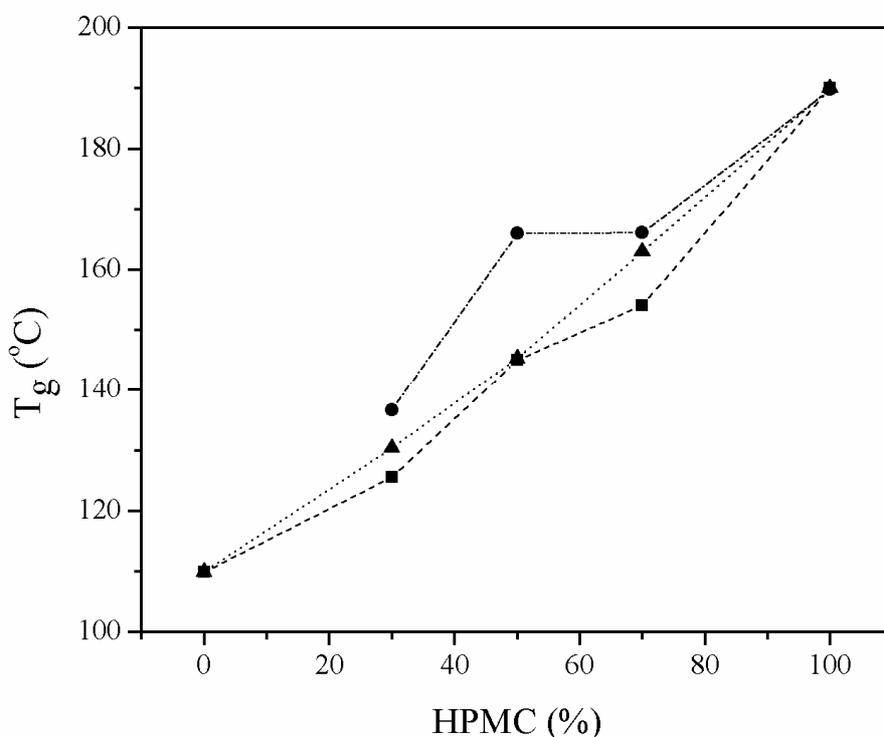


Figura 13. Valores de T_g determinados via DSC (■), TMA (●) e Equação de Fox (▲).

4.1.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias das fraturas dos filmes dos componentes puros e blendas HPMC/P(VP-co-VAc) (50/50) são mostradas na Figura 14.

Todos os filmes de HPMC/P(VP-co-VAc) são transparentes e, visualmente, apresentam homogeneidade, que pode ser conferido nas micrografias pela ausência de porosidade.

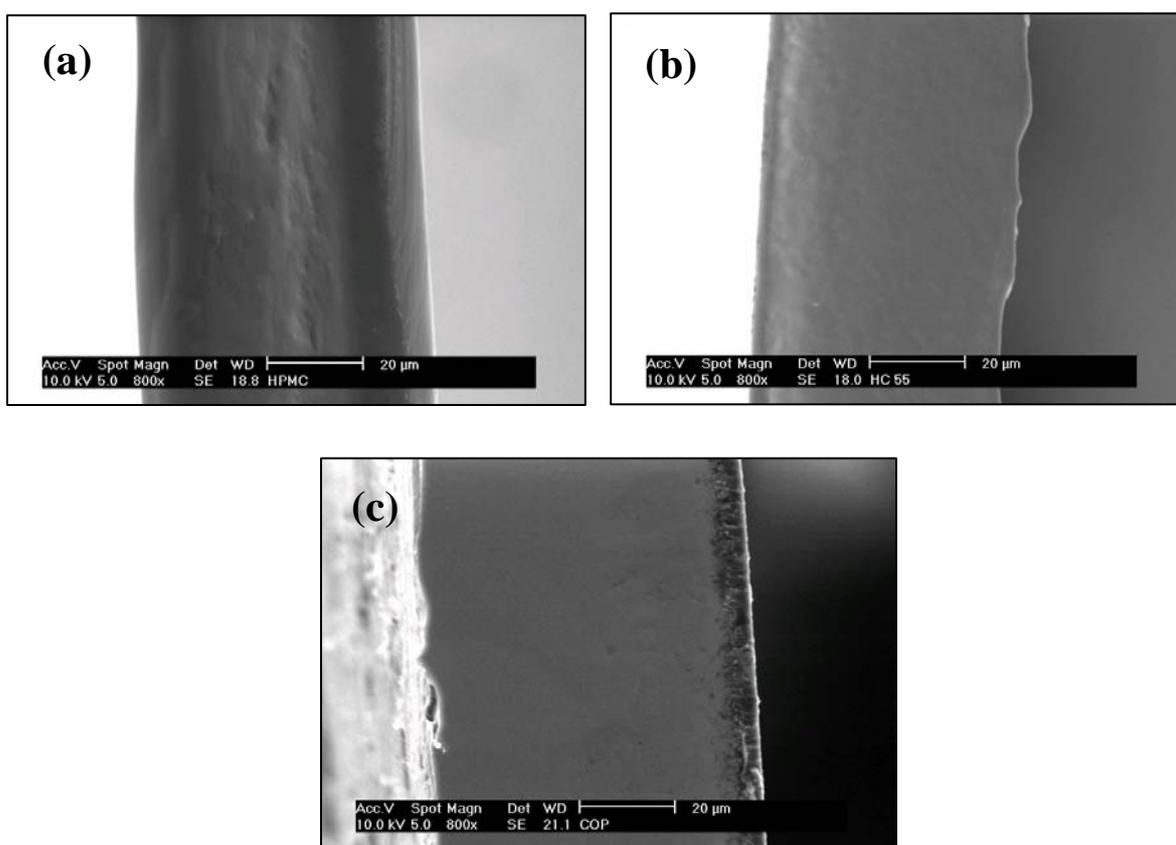
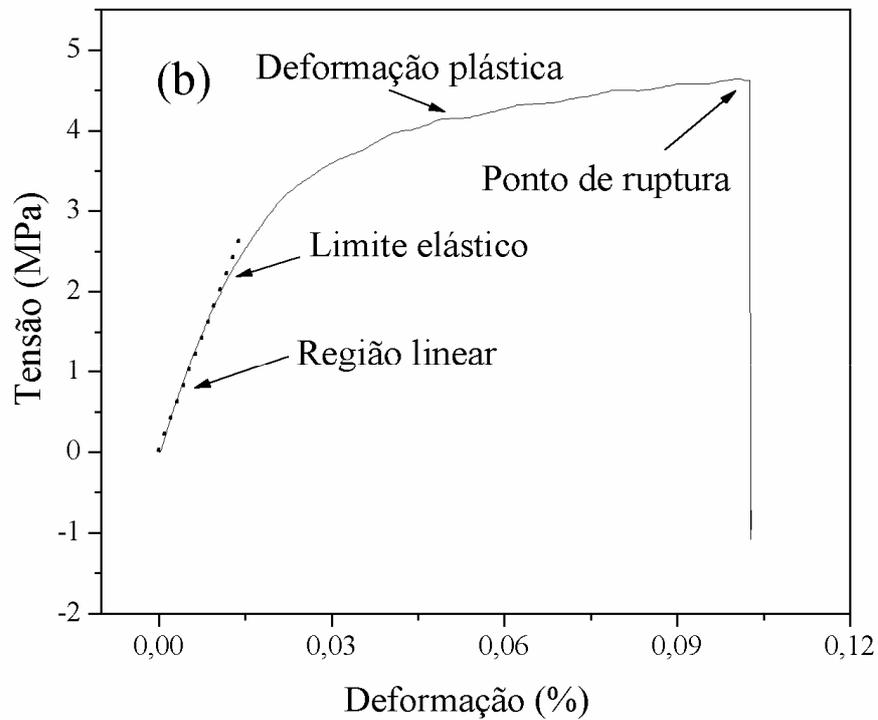
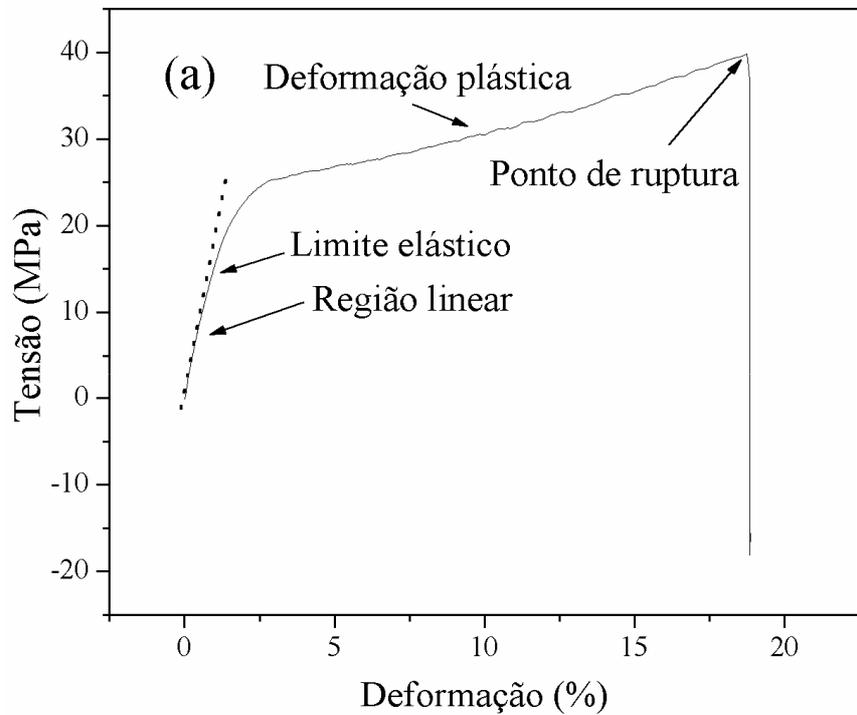


Figura 14. Microscopia eletrônica de varredura da fratura dos filmes (a) HPMC, (b) HPMC/ P(VP-co-VAc) 50/50 e (c) P(VP-co-VAc) (aumento 800x).

4.1.6 ENSAIOS MECÂNICOS

Quando uma tensão é exercida sobre um corpo sólido, este tenderá a sofrer deformação. A razão entre a tensão aplicada e a deformação ocorrida define o módulo do

material. Se o tipo de deformação à que o material está sujeito é a tração, o módulo determinado é o de elasticidade ou de Young, que é obtido através da inclinação da curva de tensão *versus* deformação a baixas deformações (Figura 15) [1, 5].



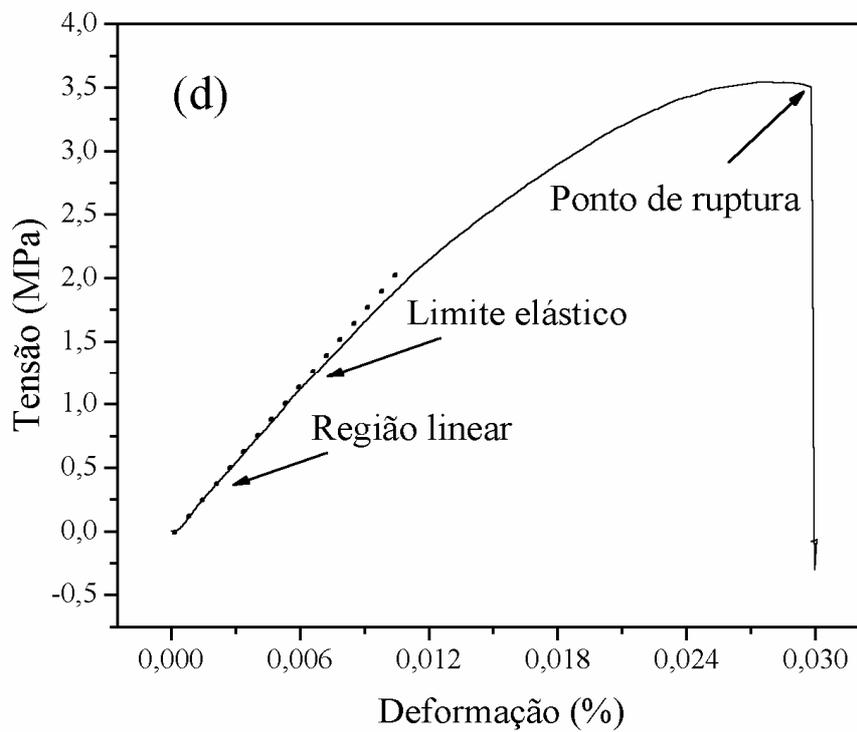
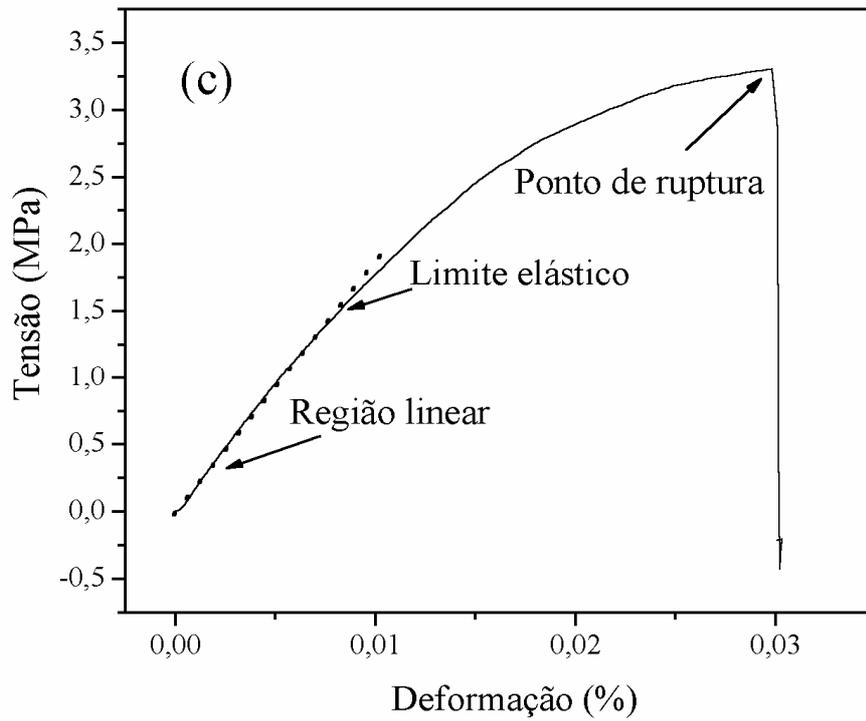


Figura 15. Curva tensão/deformação, sob tração, dos filmes de HPMC/P(VP-co-VAc), respectivamente: (a) 100/0, (b) 70/30, (c) 50/50 e (d) 30/70.

O filme de HPMC puro e o de HPMC/P(VP-co-VAc) 70/30 apresentaram comportamento dúctil, que é a habilidade de um material permanecer deformado sem acontecer ruptura. Isso é observado nas Figuras 15a e 15b na região de deformação plástica (região de deformação irreversível) [1]. Por outro lado, os filmes com menores quantidades de HPMC apresentaram comportamento frágil, caracterizado pela ruptura do material antes deste atingir a deformação plástica.

A Figura 16 mostra a tensão de ruptura e alongação máxima sofrida pelos filmes de HPMC/P(VP-co-VAc). Esta análise não foi possível de ser realizada com o filme de P(VP-co-VAc) puro em função deste ser muito quebradiço. Provavelmente sua alongação máxima seria menor que 2,5% (como pode ser observado pela tendência da curva na Figura 16b).

O valor da tensão de ruptura para o filme de HPMC puro foi de 41,3 MPa, próximo ao valor (36,9 MPa) determinado por Honary e colaboradores [63]. É interessante observar que com a presença do copolímero na blenda, o valor da tensão de ruptura praticamente não sofreu alteração (3-4 MPa). Este comportamento mostra a característica frágil do copolímero e ao mesmo tempo a grande influência deste no filme de HPMC.

Em relação à Figura 16b, observa-se que quanto maior a quantidade de HPMC no filme, maior é seu alongamento até a ruptura. Os valores de % de alongamento, em ordem decrescente de copolímero na blenda, são: 14,5; 5,5; 3,5 e 2,6, concordando com o sistema estudado por Kwok e colaboradores [17]. Esta redução também é provocada pela fragilidade do copolímero. O valor referente ao HPMC está de acordo com os determinados por Okhamafe e colaboradores [64].

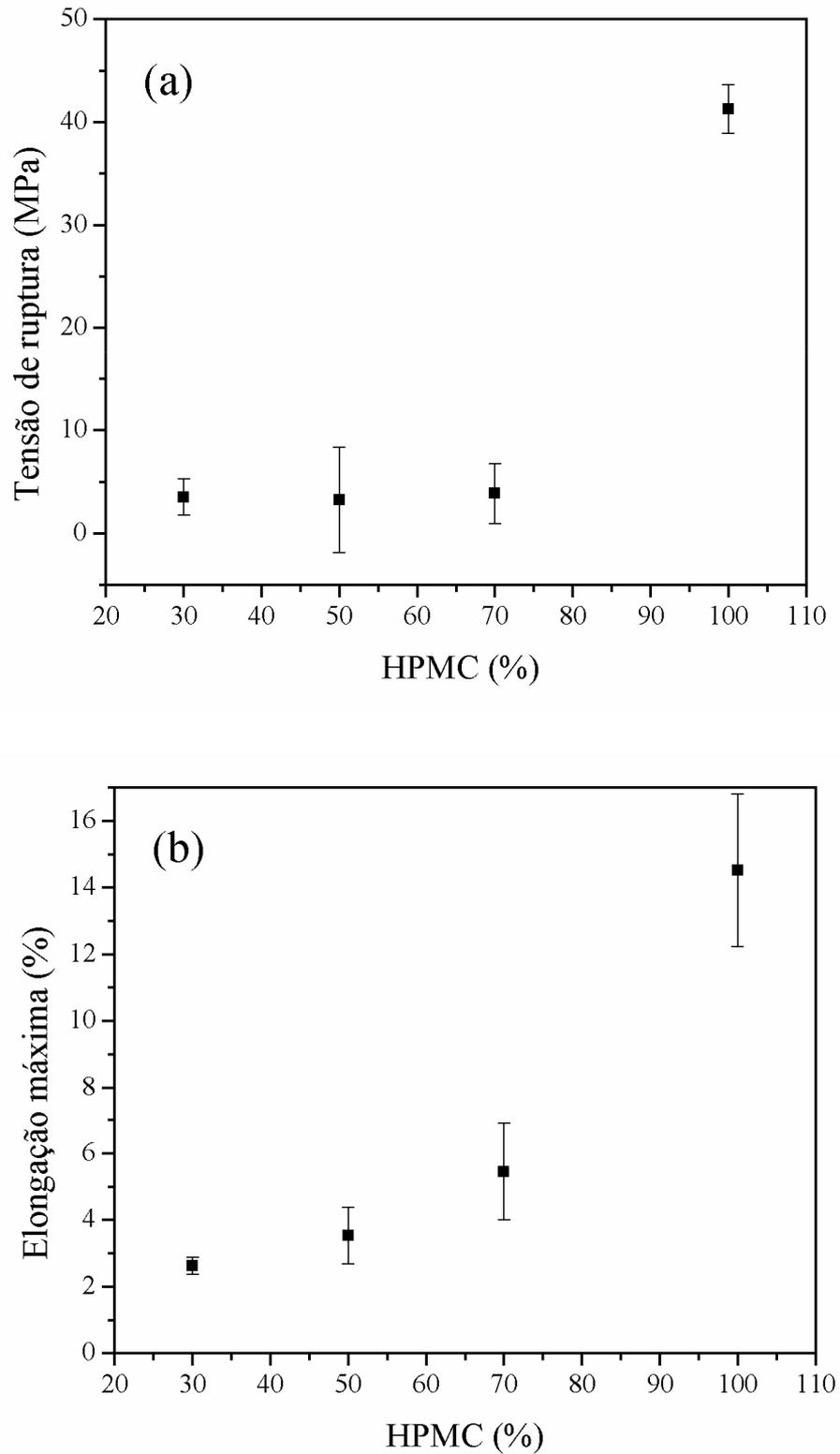


Figura 16. Propriedades mecânicas dos filmes HPMC/P(VP-co-VAc): a) tensão de ruptura e b) elongação máxima. A barra de erros representa o desvio padrão.

A Figura 17 mostra que os valores do Módulo de Young das blendas são superiores ao do HPMC puro, já que um valor mais elevado do módulo de elasticidade é característico de filmes menos flexíveis (mais rígidos) [1, 5].

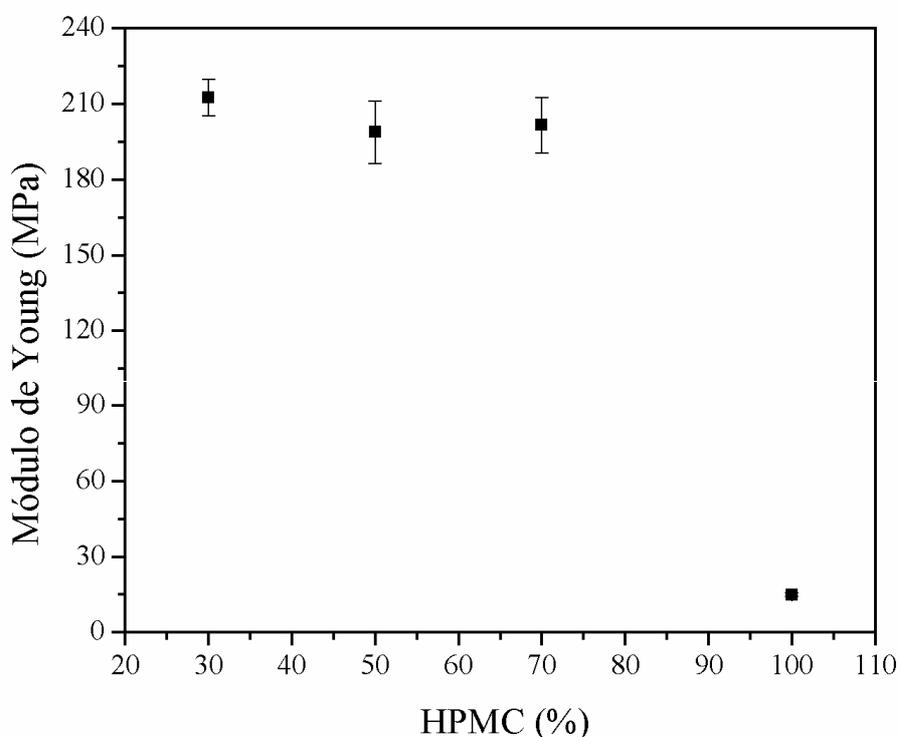


Figura 17. Variação do módulo de Young dos filmes de HPMC/P(VP-co-VAc). A barra de erros representa o desvio padrão.

A partir da Figura 17, observou-se que na presença de P(VP-co-VAc) na blenda (30-70%), o valor do Módulo de Young mantém-se praticamente constantes (faixa de 200-210 MPa). Para o HPMC, o valor determinado foi da ordem de 14,9 MPa, condizente com os valores de tensão de ruptura e alongação acima discutidos, porém menor que o determinado por Okhamafe e colaboradores [64].

4.1.7 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE FILMES HPMC/P(VP-co-VAc)

4.1.7.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As Figuras 18a e 18b mostram as curvas termogravimétricas e respectivas derivadas (DTG) para o HPMC, P(VP-co-VAc) e blendas HPMC/P(VP-co-VAc). O HPMC apresentou somente uma perda de massa acima de 250°C. Os demais sistemas apresentaram dois estágios acima desta temperatura, com exceção da blenda com 30% de HPMC, que apresentou quatro estágios de perda de massa. Uma pequena quantidade de água foi observada na faixa de 25-170°C (associada à absorção de umidade) e não está mostrada nas curvas termogravimétricas.

Parâmetros como a temperatura de máxima degradação (determinado a partir da derivada das curvas termogravimétricas), percentagem de perda de massa em cada estágio de degradação e percentagem de resíduo sólido gerado são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros termogravimétricos referentes aos filmes formados por HPMC e P(VP-co-VAc).

HPMC/P(VP-co-VAc)	Estágio 1		Estágio 2		Estágio 3		Estágio 4		Estágio 5		% Resíduo à 600°C
	T ₁ ^a	M ₁ ^b	T ₂ ^a	M ₂ ^b	T ₃ ^a	M ₃ ^b	T ₄ ^a	M ₄ ^b	T ₅ ^a	M ₅ ^b	
100/0	54,2	8,4	393,5	77,3	-	-	-	-	-	-	11,3
70/30	57,0	4,7	407,7	71,1	474,8	6,0	-	-	-	-	16,5
50/50	55,6	5,4	404,9	61,6	467,6	12,4	-	-	-	-	17,5
30/70	58,4	10,4	365,0	19,8	410,6	24,9	460,0	13,4	481,4	17,0	14,3
0/100	87,0	11,1	367,8	26,3	483,3	55,7	-	-	-	-	5,5

^a Temperaturas de máxima degradação (°C).

^b Perda de massa em cada estágio de degradação (%).

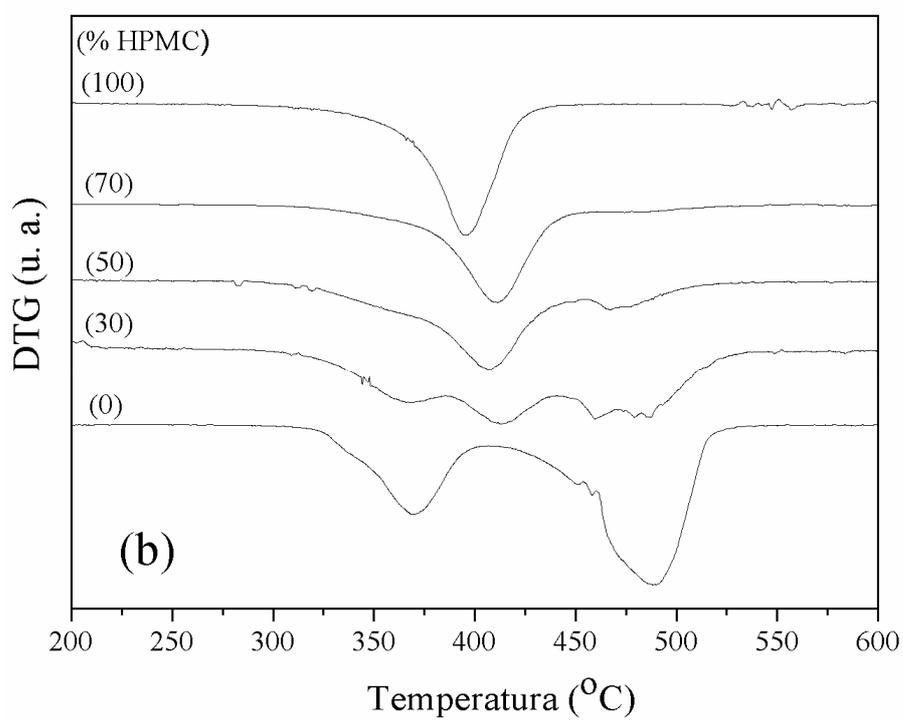
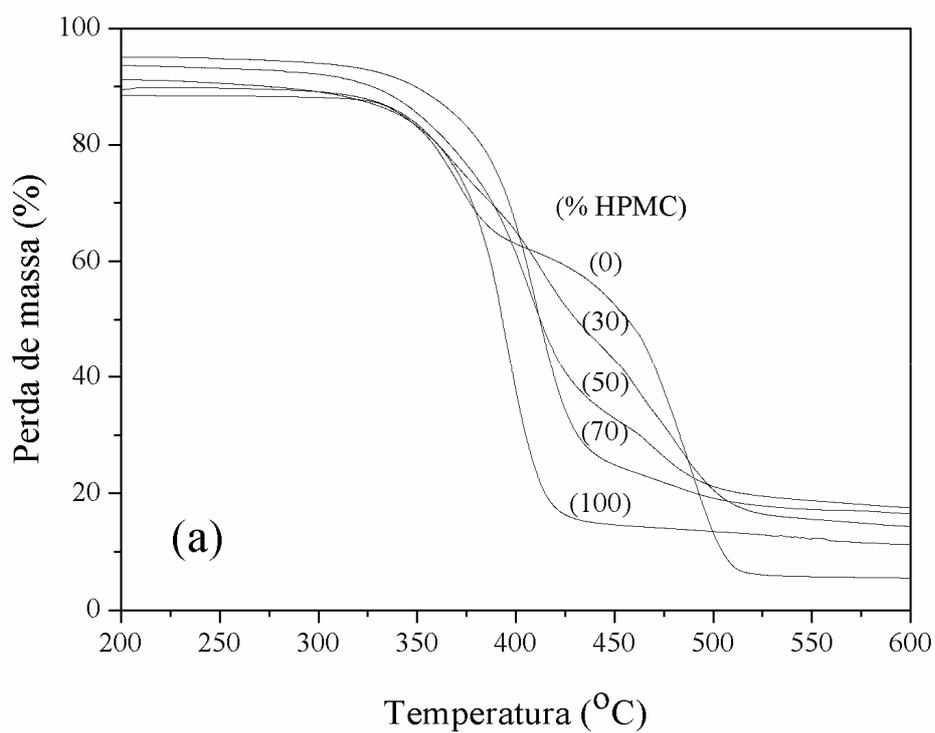


Figura 18. (a) Curvas termogravimétricas e (b) DTG dos sistemas HPMC/P(VP-co-VAc), taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.

O HPMC perdeu 77,3% de sua massa em 393,5°C, mostrando ser mais estável termicamente que derivados de celulose como CMC, HEC e MC, que possuem DTG máxima para a principal perda de massa em 303,4, 298,9 e 370,4°C, respectivamente [35]. Para as blendas com 70 e 50% de HPMC, a degradação foi maior no estágio 2, com 71,1 e 61,6% de perda de massa, respectivamente. Para a blenda que contém 30% de HPMC e para o filme de P(VP-co-VAc) puro, a maior perda de massa ocorre no estágio 3, com 24,9 e 55,7% de perda de massa, respectivamente. Para o sistema 30/70, houve ainda um quarto e quinto estágio de degradação, com 13,4 e 17,0% de perda de massa, respectivamente.

O primeiro estágio de degradação do P(VP-co-VAc) está associado à perda do acetato de vinila e o segundo, à da vinilpirrolidona. Conforme descrito na literatura, o PVAc degrada termicamente em dois estágios. A desacetilação ocorre no primeiro estágio (cerca de 325°C), levando à formação de seqüências de polienos. Estas seqüências são rearranjadas e, no segundo estágio, se decompõem à benzeno, tolueno e naftaleno à 460°C [14, 15]. A degradação do PVP acontece em apenas um estágio (início em cerca de 400°C), levando à formação de éster como consequência da cisão da ligação N-C-O em 480°C, confirmado pela liberação de NH₃ [13].

Considerando o segundo estágio de degradação, as análises de termogravimetria sugeriram que a blenda com 70% de HPMC é a mais estável termicamente.

4.1.7.2 PARÂMETROS CINÉTICOS

A energia de ativação (E_a) dos componentes puros e das blendas foi determinada pelo método de Ozawa [55]. Para o cálculo dos parâmetros cinéticos foram utilizados os dados de termogravimetria das curvas obtidas à 5, 10 e 20°C min⁻¹ e não foi considerado o primeiro estágio de degradação (associado com a absorção de água).

Para efeito de ilustração, a Figura 19 mostra os termogramas obtidos para o P(VP-co-VAc) nas três taxas de aquecimentos citadas.

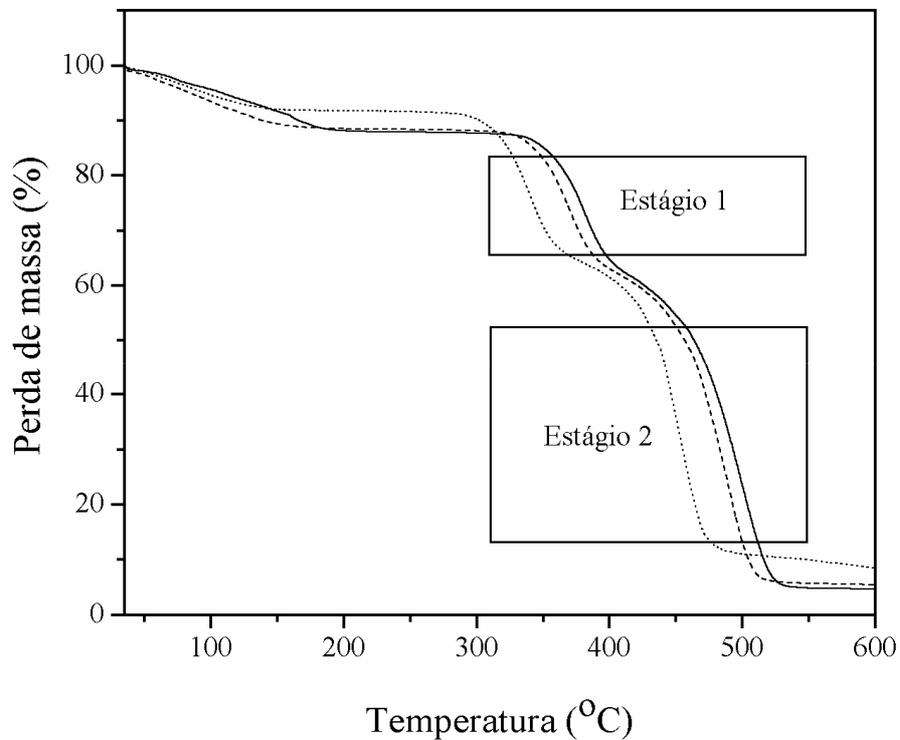


Figura 19. Curvas termogravimétricas obtidas para o P(VP-co-VAc), nas taxas de aquecimento: (.....) $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, (----) $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e (—) $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob N_2 .

O procedimento para determinar a E_a inclui a seleção de uma faixa de perda de massa conforme indicado na Figura 19 para cada estágio de degradação e a utilização de software associado ao TGA 50 que inclui as equações descritas na seção 1.7.4.1.

Os valores obtidos para os sistemas estudados são mostrados na Figura 20 em função da fração de perda de massa (α).

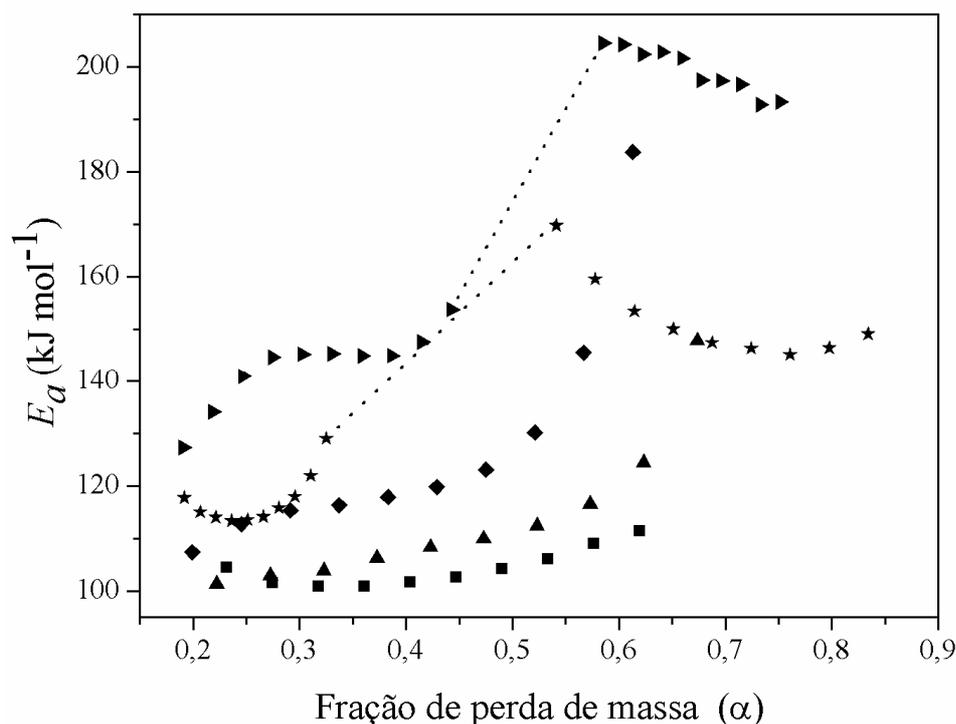


Figura 20. Gráfico da energia de ativação versus fração de perda de massa (α) para os filmes de HPMC/P(VP-co-VAc), respectivamente: (■) 100/0, (▲) 70/30, (◆) 50/50, (▼) 30/70 e (★) 0/100.

Em geral, valores elevados de E_a (> 100 kJ mol⁻¹) sugerem um mecanismo de degradação associado à cisão das ligações fortes (quebra randômica da cadeia) refletindo a existência de múltiplos passos competindo no processo de degradação [13, 65]. Entretanto, isso não foi observado para o HPMC (Figura 20), onde o valor de E_a permaneceu praticamente constante à 104 kJ mol⁻¹. Pelo fato do valor da E_a ser baixo, sugere-se que esta degradação ocorra por cisão das ligações fracas da cadeia. O valor de E_a determinado para o HPMC puro está de acordo com o determinado por Li e colaboradores (112 kJ mol⁻¹) através do método de Friedman [35]. É interessante observar que o valor do HPMC (que é um derivado de celulose) é consideravelmente menor que os valores de E_a 182 (método de Tang), 230 (método de Broido) e 232 kJ mol⁻¹ (método de Broido) descritos na literatura para a celulose, carboximetilcelulose e metilcelulose, respectivamente [36, 48], sugerindo que a E_a depende da estrutura do polímero.

Os demais sistemas mostraram uma grande variação na E_a . Os valores para a blenda com 70% de HPMC aumentaram de 100 para 150 kJ mol⁻¹, na faixa de $\alpha = 0,22 - 0,65$. Na blenda com 50% de HPMC, E_a foi praticamente constante (117 kJ mol⁻¹) até $\alpha = 0,5$. Acima desta fração de perda de massa, a variação de E_a foi significativamente maior, chegando a aproximadamente 185 kJ mol⁻¹ em $\alpha = 0,6$.

Para os sistemas contendo 30% de HPMC e somente o copolímero puro, foi possível determinar a E_a nos dois principais estágios de degradação. Em relação ao primeiro estágio de degradação de ambos os sistemas, a E_a variou de 125 para 155 kJ mol⁻¹ e 115 para 130 kJ mol⁻¹ para a blenda com 30% de HPMC e copolímero puro, respectivamente. No segundo estágio de degradação, a E_a diminuiu de 200 para 190 kJ mol⁻¹ e de 170 para 150 kJ mol⁻¹ para os mesmos sistemas, respectivamente. Na literatura encontram-se estudos de determinação de E_a apenas para os homopolímeros do P(VP-co-VAc). Por exemplo, os valores obtidos na desacetilação do PVAc através do método de Friedman foram na faixa de 215-228 kJ mol⁻¹ [15]. Já para a degradação da PVP, a energia de ativação encontrada variou de 170 à 200 kJ mol⁻¹ [13]. Os valores de E_a foram maiores nos sistemas com 30% de HPMC e para o P(VP-co-VAc) puro, sugerindo um mecanismo de degradação associada à cisão de ligações fortes. Por outro lado, os resultados indicam aumento na estabilidade do HPMC com a adição do copolímero.

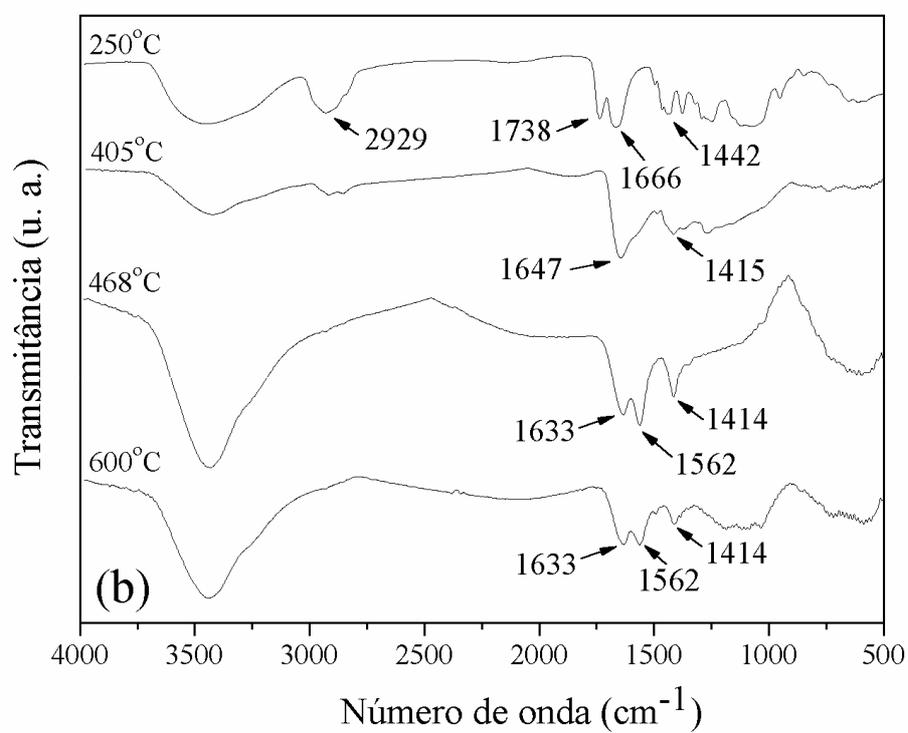
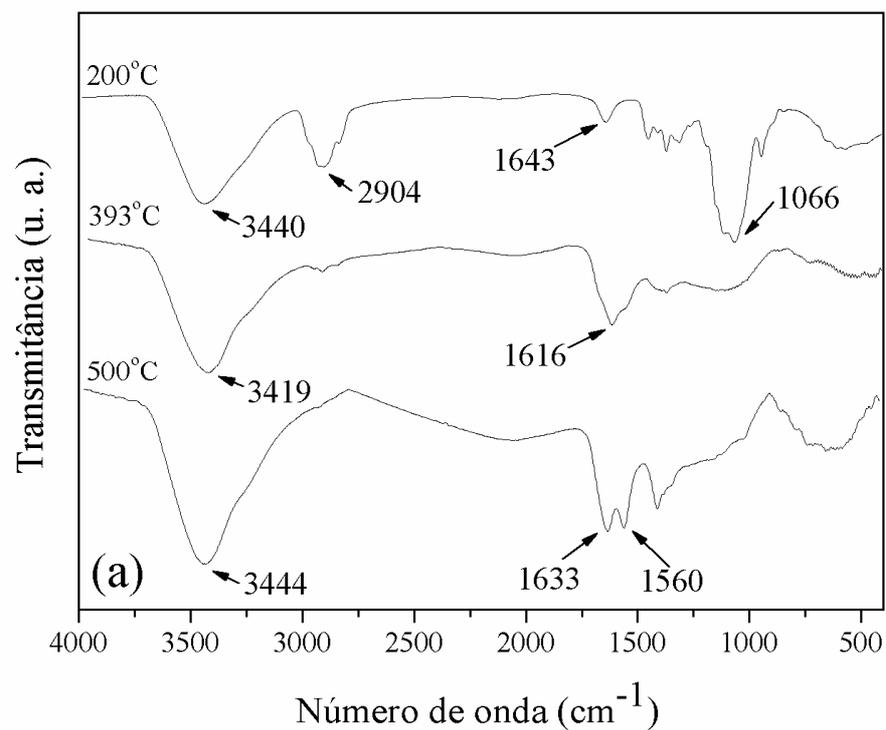
4.1.7.3 ANÁLISE DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Com o objetivo de analisar os produtos das reações de degradação, dois tipos de medidas de FTIR foram realizadas para os componentes puros e blends com 50% de

HPMC, considerando: i) resíduos sólidos antes e após a perda de massa e nas temperaturas de máxima degradação ($T_{MÁX}$), e ii) produtos gasosos coletados na $T_{MÁX}$.

Antes da degradação (cerca de 200°C), o HPMC puro mostrou resíduos associados com bandas de absorção em 3440 cm^{-1} (estiramento O-H), 2904 cm^{-1} (estiramento C-H), 1643 cm^{-1} (C=O) [60] e 1066 cm^{-1} (C-O-C) (Figura 21a). Após o aquecimento (393 e 500°C), desaparece a banda em 2904 cm^{-1} (cisão do anel da glicose) formando hidrocarbonetos insaturados associados com as bandas em 1633 e 1560 cm^{-1} [66]. A banda em 1066 cm^{-1} também desapareceu, sugerindo a formação de estruturas alcoólicas como confirmado pela banda em 3444 cm^{-1} .

Os resíduos sólidos do P(VP-co-VAc) (Figura 21c) foram analisados em quatro diferentes temperaturas. Em 250°C, bandas de absorção em cerca de 3500 cm^{-1} (estiramento O-H), 1750 e 1664 cm^{-1} (C=O do PVAc e PVP, respectivamente), 3000-2800 cm^{-1} e 1390 cm^{-1} (estiramento C-H) e 1446 cm^{-1} (estiramento C-N), foram identificados. Aumentando a temperatura (368°C) desaparecem inicialmente a banda em 1750 cm^{-1} associado com o grupo carbonila do PVAc. A banda relacionada ao grupo carbonila do PVP em 1664 cm^{-1} deslocou para 1657 cm^{-1} , provavelmente devido a degradação do PVAc que pode afetar a estrutura do copolímero. Em 483°C, que é a temperatura de degradação do PVP, é observada uma banda associada com o grupo carbonila em 1666 cm^{-1} , indicando que a cisão das ligações N-C=O ainda não ocorreu. A cisão da cadeia principal, incluindo a unidade monomérica PVP, produziu hidrocarbonetos insaturados caracterizadas pela banda em 1635 cm^{-1} que apareceu em 600°C [13].



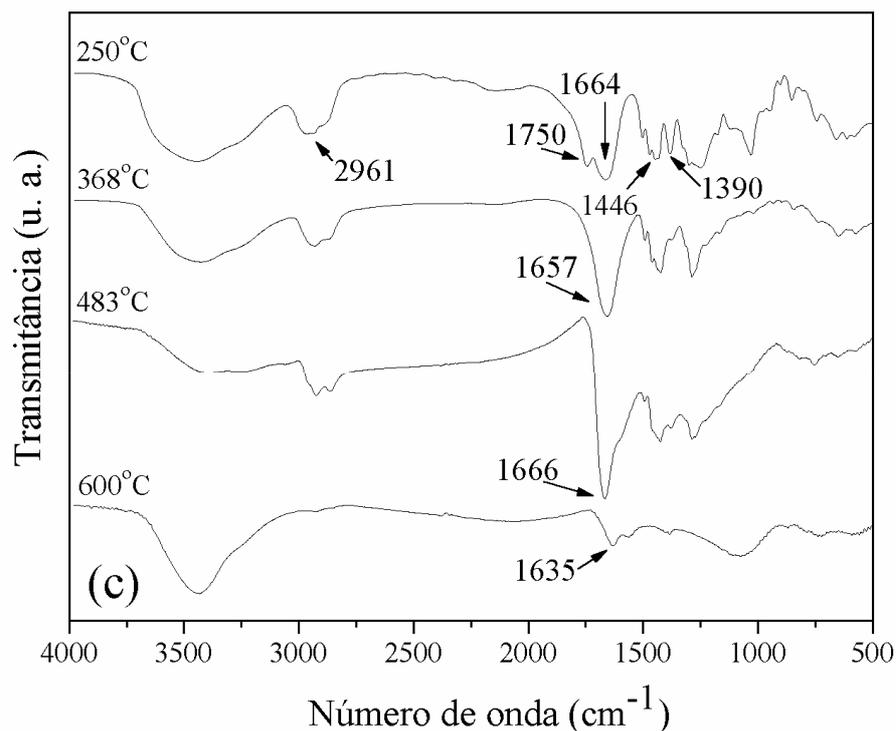


Figura 21. Espectros de infravermelho dos filmes, nas temperaturas indicadas: (a) HPMC; (b) HPMC/P(VP-co-VAc) 50/50 e (c) P(VP-co-VAc).

Para a blenda HPMC/P(VP-co-VAc) (50/50) praticamente as mesmas bandas de absorção (com pequeno deslocamento no número de onda) dos componentes puros são observados em 250°C. Entretanto, ao mesmo tempo que desaparecem as bandas em 1738 e 1666 cm^{-1} associada com o grupo carbonila do PVAc e PVP, a banda em 1442 cm^{-1} relacionada ao estiramento C-N e novas bandas em 1647, 1562 e 1414 cm^{-1} , foram observadas. A banda em 1647 cm^{-1} pode estar associada com a formação de éster como consequência da cisão das ligações de N-C=O, como descrito na literatura para o PVP puro [13]. As bandas em 1633, 1562 e 1414 cm^{-1} que estão presentes a 600°C, podem estar relacionada às duplas ligações carbono-carbono associado com estrutura insaturadas [67].

Os produtos gasosos obtidos para o HPMC na $T_{\text{MÁX}} = 393^\circ\text{C}$, como mostrado na Figura 22, estão associados com a formação de álcool (estiramento O-H em 3700 cm^{-1}), estiramento C-H (3000-2800 cm^{-1}), CO_2 (2370-2340 cm^{-1} , 670 cm^{-1}), CO (2175 cm^{-1}),

formação de aldeído (deformação C=O em 1750 cm^{-1}) e C-O-C ($1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$). Os produtos acima concordam com a redução da intensidade das bandas observadas na Figura 20a em 393°C .

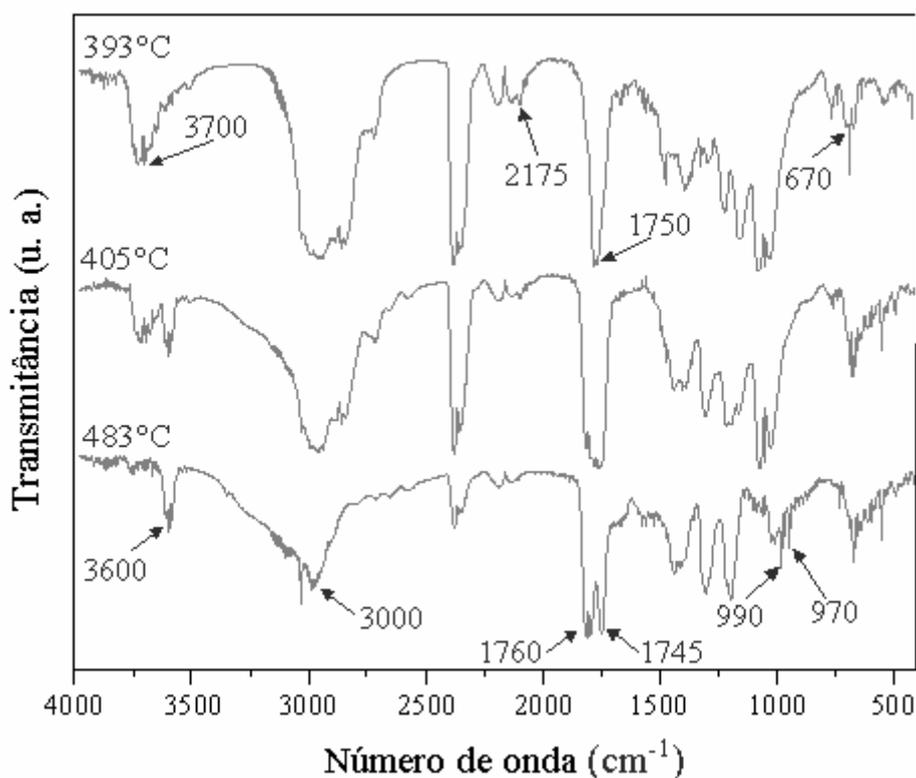


Figura 22. Espectros de infravermelho dos voláteis dos filmes de HPMC à 393°C ; HPMC/P(VP-co-VAc) 50/50 à 405°C e P(VP-co-VAc) à 483°C .

O P(VP-co-VAc) puro, analisado em 483°C , mostra alguns diferentes produtos liberados pela reação de degradação. Por exemplo, a formação de NH_3 é confirmada pela absorção das bandas em 970, 990 e cerca de 3600 cm^{-1} , que é esperado como um produto gasoso liberado pela degradação do PVP. A unidade VAc libera ácido acético confirmado pela característica da banda em cerca de 3000 cm^{-1} e deformação C=O em 1745 cm^{-1} . A baixa intensidade da banda associada com CO_2 sugere que a evolução do gás pode estar anulada neste sistema, concordando com outros sistemas descritos na literatura [68]. Finalmente, produtos liberados relacionados com amidas são confirmados pela deformação C=O em 1760 cm^{-1} .

A blenda HPMC/P(VP-co-VAc) (50/50), analisada em 405°C, mostra os mesmos produtos liberados pela degradação dos componentes puros, semelhante ao observado para os resíduos sólidos.

4.2 SISTEMA HPMC/SA

4.2.1 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DO SA

A Figura 23 mostra a variação da viscosidade reduzida em função da concentração das soluções de SA.

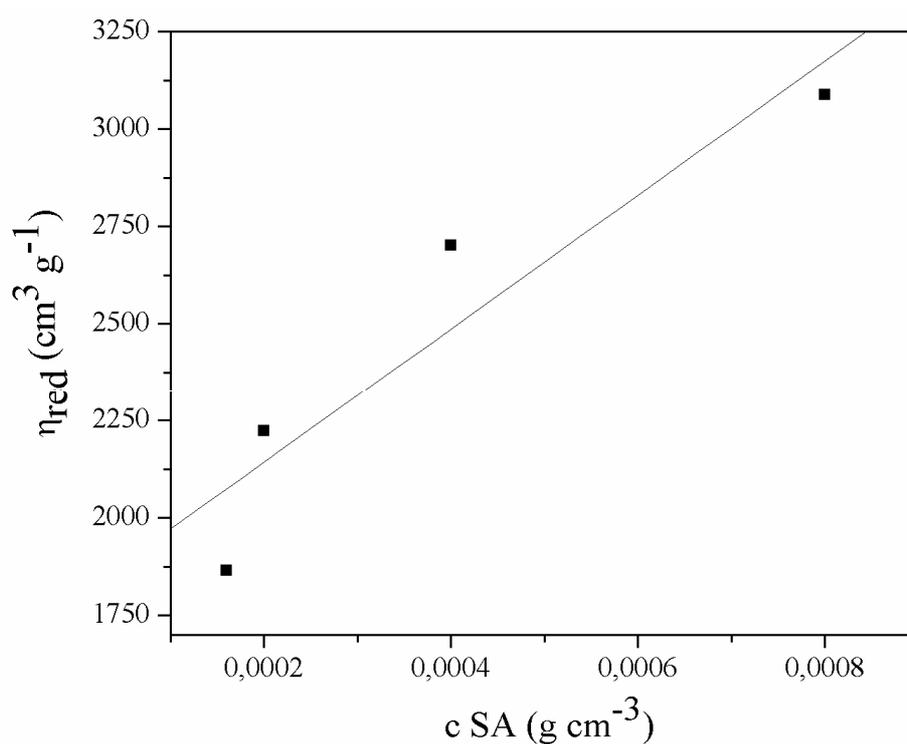


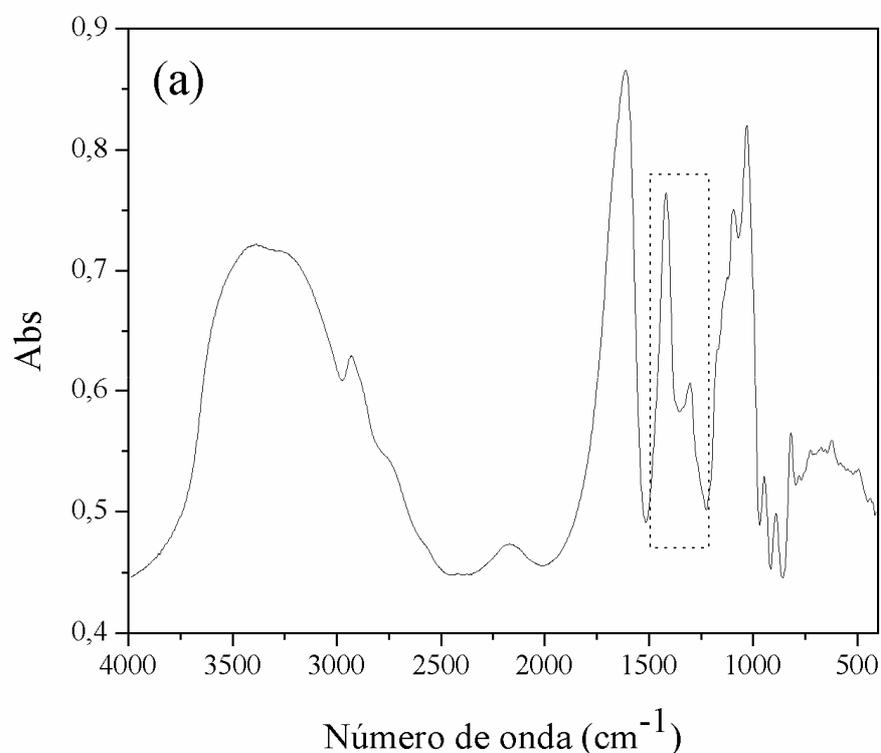
Figura 23. Viscosidade reduzida (η_{red}) versus concentração (c) das soluções aquosas de SA.

O valor da viscosidade intrínseca obtido para o SA foi de 1799,969 cm³ g⁻¹. Os parâmetros K e a para o SA são iguais a 7,30x10⁻³ cm³ g⁻¹ e 0,92, respectivamente [58].

Assim, a massa M_m , estimada de acordo com a equação de Staundinger-Mark-Houwing (seção 3.2.1), é da ordem de $7,2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$.

4.2.2 DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ENTRE ÁCIDOS MANURÔNICOS E GULURÔNICOS DO SA

A Figura 24 mostra o espectro de infravermelho do SA no estado sólido e a área de interesse ampliada. A razão entre os grupos manurônicos e gulurônicos (M/G) do SA foi determinada pelo método desenvolvido por Filippov e Kohn [60], através do quociente entre a absorvância em 1299 cm^{-1} (estiramento C-O do grupo manurônico) e a absorvância em 1340 cm^{-1} (ombro referente ao estiramento C-O do grupo gulurônico), sendo 0,576 o valor encontrado. Assim, o SA apresenta 36,5% de grupos manurônicos e 63,5% de grupos gulurônicos em sua estrutura.



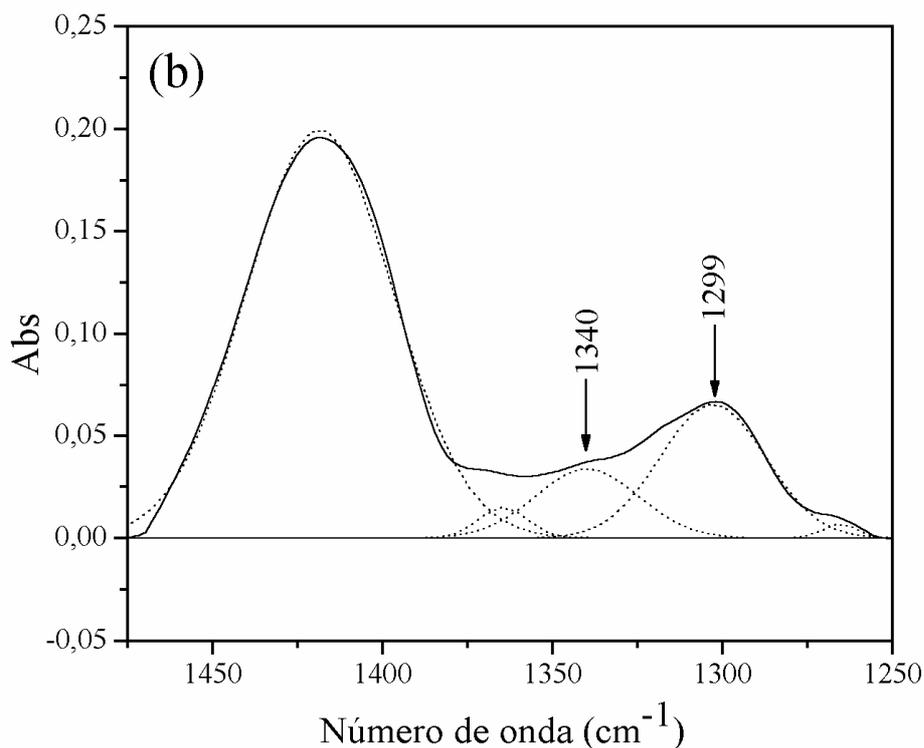


Figura 24. (a) Espectro de infravermelho do SA e (b) ampliação e deconvolução da área selecionada em a.

4.2.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE FILMES DE HPMC/SA

A Figura 25 mostra os espectros de infravermelho dos filmes de HPMC e SA puros e de suas blends. As bandas relacionadas ao HPMC foram descritas no item 4.1.3. Já as principais bandas de absorção no infravermelho relatadas para o SA estão associadas com os estiramentos O-H em $3700-3070\text{ cm}^{-1}$, C-H em 2930 cm^{-1} , C-H em 2750 cm^{-1} , COO^- assimétrico em 1604 cm^{-1} , COO^- assimétrico em 1413 cm^{-1} , C-O e C-O-C em 1087 cm^{-1} e C-O e C-C-H em 950 cm^{-1} [69].

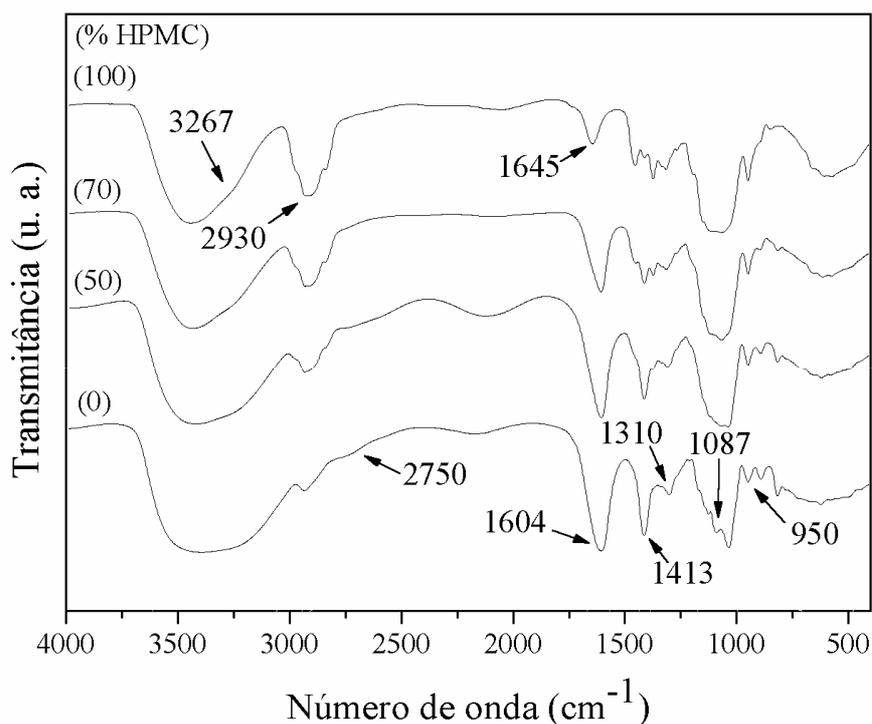


Figura 25. Espectros de infravermelho dos filmes HPMC/SA.

Nos espectros das blendas foi observado um crescimento do ombro em cerca de 3267 cm^{-1} (estiramento O-H) com o aumento da quantidade de alginato, não sendo possível a análise de prováveis interações entre os polímeros. Isso pode ser atribuído à coordenação de moléculas de água nos sítios de interação ou devido ao impedimento estérico dos grupos manurônicos presentes no SA. O oposto foi observado por Xiao e colaboradores [50], onde medidas de infravermelho detectaram formação de ligações de hidrogênio entre grupos COO e OH do SA e CONH_2 do PAAm nas blendas. Aparentemente estas ligações não foram observadas no sistema HPMC/SA.

4.2.4 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g): CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA E ANÁLISE TERMOMECÂNICA

A Figura 26 mostra a curva de DSC referente aos filmes puros de SA e de HPMC. O valor da T_g encontrada para o SA foi de $139,9^\circ\text{C}$, superior (119°C) ao determinado por

Miura e colaboradores [6]. Não foi observado T_g referentes às blendas HPMC/SA, pois estas não obtiveram energia suficiente para adquirir mobilidade provavelmente devido à mudança de propriedade.

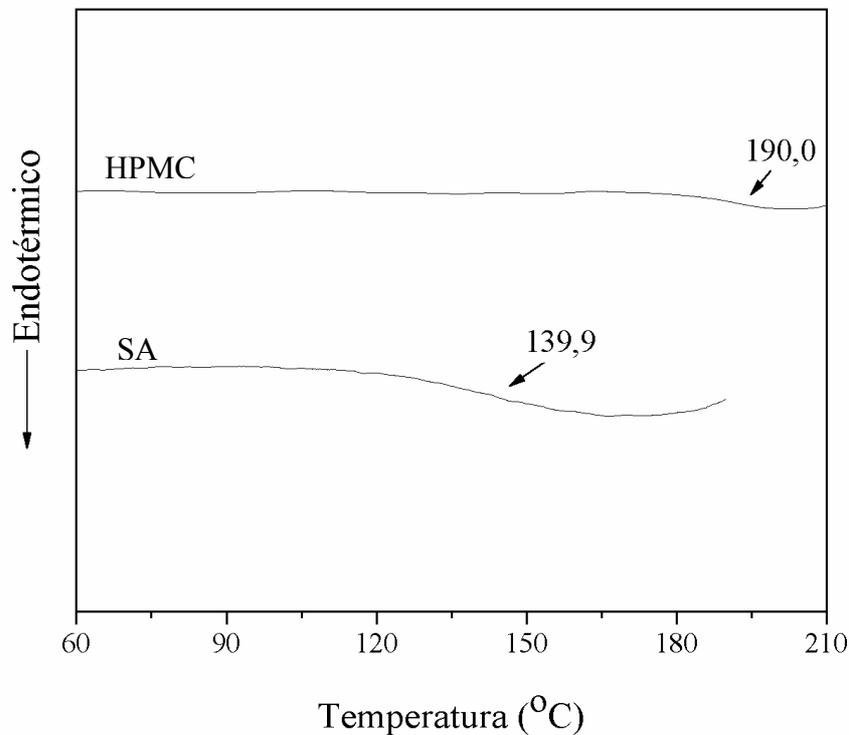


Figura 26. Curva de DSC referente aos filmes de SA e HPMC em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

As curvas de TMA, Figura 27, mostram que as blendas se contraem devido a perda de água, como pode ser observado na faixa de temperatura de 102-113°C. O mesmo ocorre para os filmes formados pelos polímeros puros (117,4°C para o HPMC e 102,8°C para o SA). Por outro lado, foi observado um valor de T_g para cada blanda (154-164°C) através da expansão destes filmes.

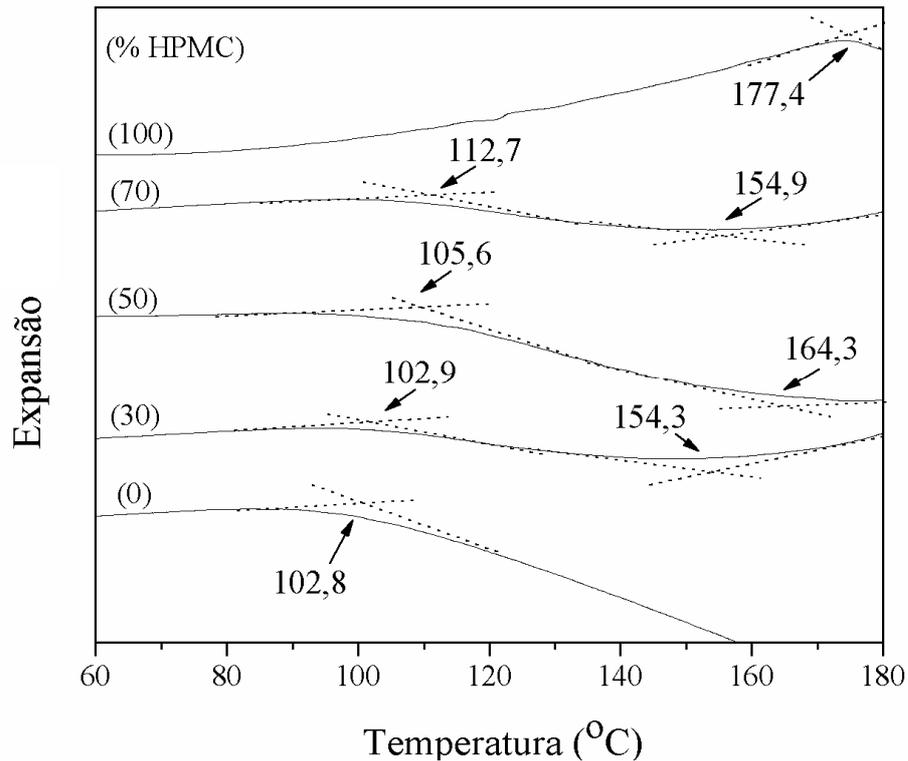


Figura 27. Curvas de TMA, obtidas no modo expansão, dos filmes de HPMC/SA, em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

4.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias das fraturas dos filmes estão mostradas na Figura 28. Como pode ser observado, a porosidade dos filmes aumenta com a redução da quantidade de HPMC na blenda. Visualmente, a blenda com 30% de HPMC apresentou separação de fases, que pode ser conferido na micrografia 28d pela presença de poros maiores. Para as demais blendas, sugere-se pouca interação entre os polímeros, provavelmente devido ao impedimento estérico dos grupos manurônicos.

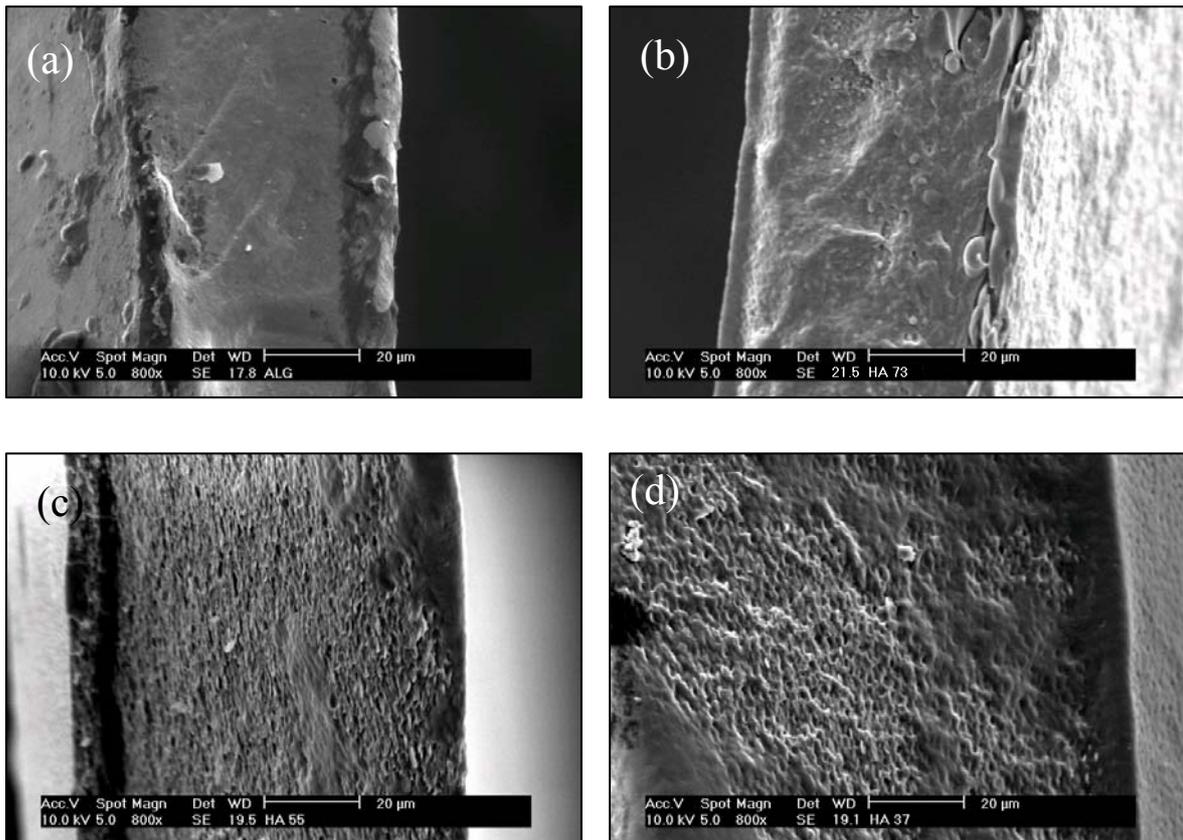


Figura 28. Microscopia eletrônica de varredura da fratura dos filmes (a) SA, (b) HPMC/SA 70/30, (c) HPMC/SA 50/50 e (d) HPMC/SA 30/70 (aumento 800x).

4.2.6 ENSAIOS MECÂNICOS

A Figura 29 mostra as curvas de tensão/deformação para os filmes de alginato puro e a blenda com 50% de HPMC. A curva para a blenda com 70% de HPMC foi similar, razão pela qual não está apresentada. Os filmes de SA e suas blendas, similarmente ao observado para o HPMC, apresentam comportamento dúctil.

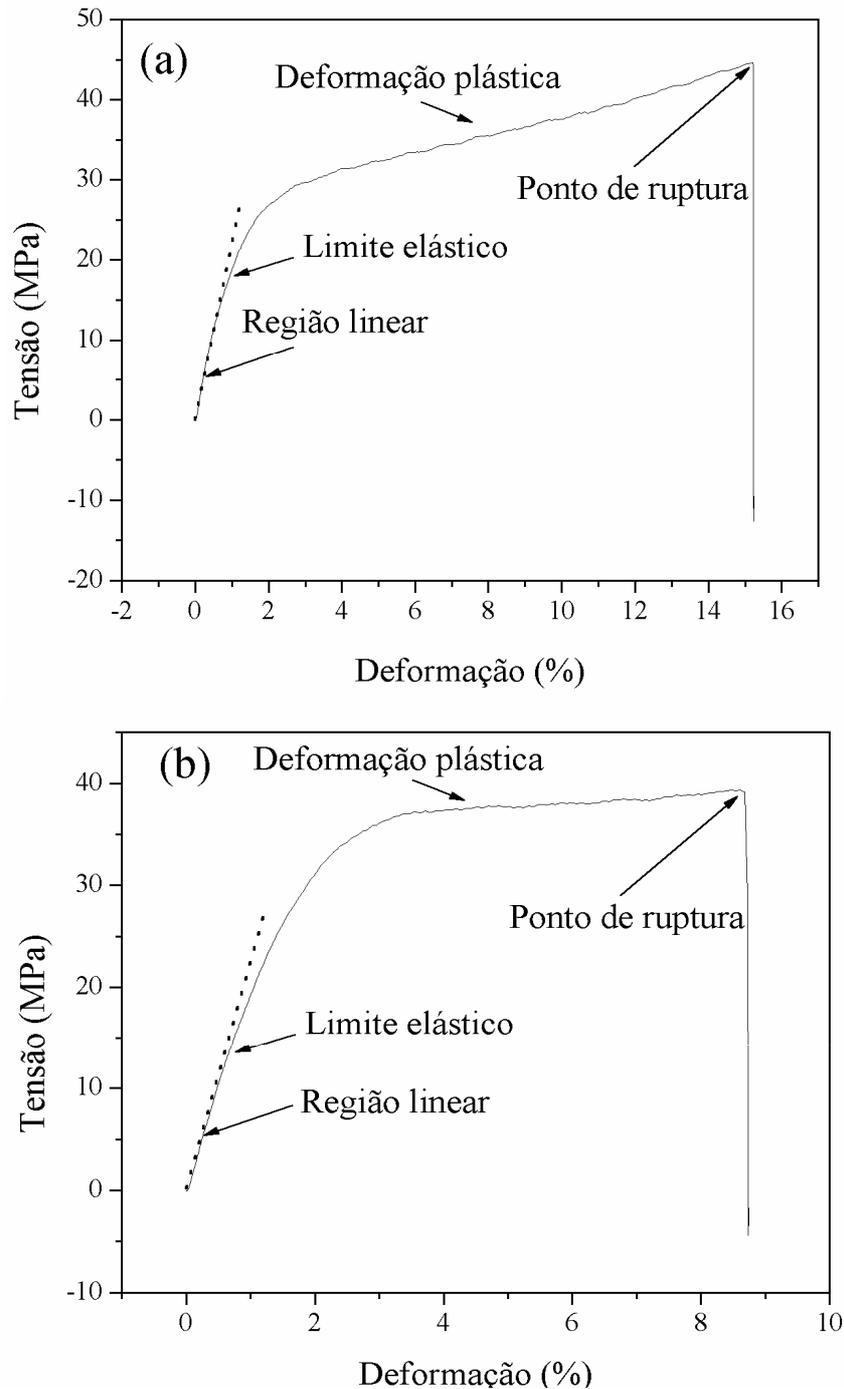


Figura 29. Curva tensão/deformação, sob tração, dos filmes de HPMC/SA, respectivamente: (a) 0/100 e (b) 50/50.

Através da Figura 30a, observa-se que os valores de tensão de ruptura são menores nas blendas que nos polímeros puros. A tensão de ruptura do HPMC puro é de 41,3 MPa, enquanto que para as blendas com 70 e 50% de HPMC, os valores são, respectivamente, 33,8 e 32,3 MPa. Já para o filme de SA puro, são necessários 40,0 MPa para a ruptura,

valor este próximo dos 42,0 MPa determinado por Xiao e colaboradores [50]. Aparentemente, a mistura entre os dois componentes (blendas com 70 e 50% de HPMC) diminui a resistência do filme formado.

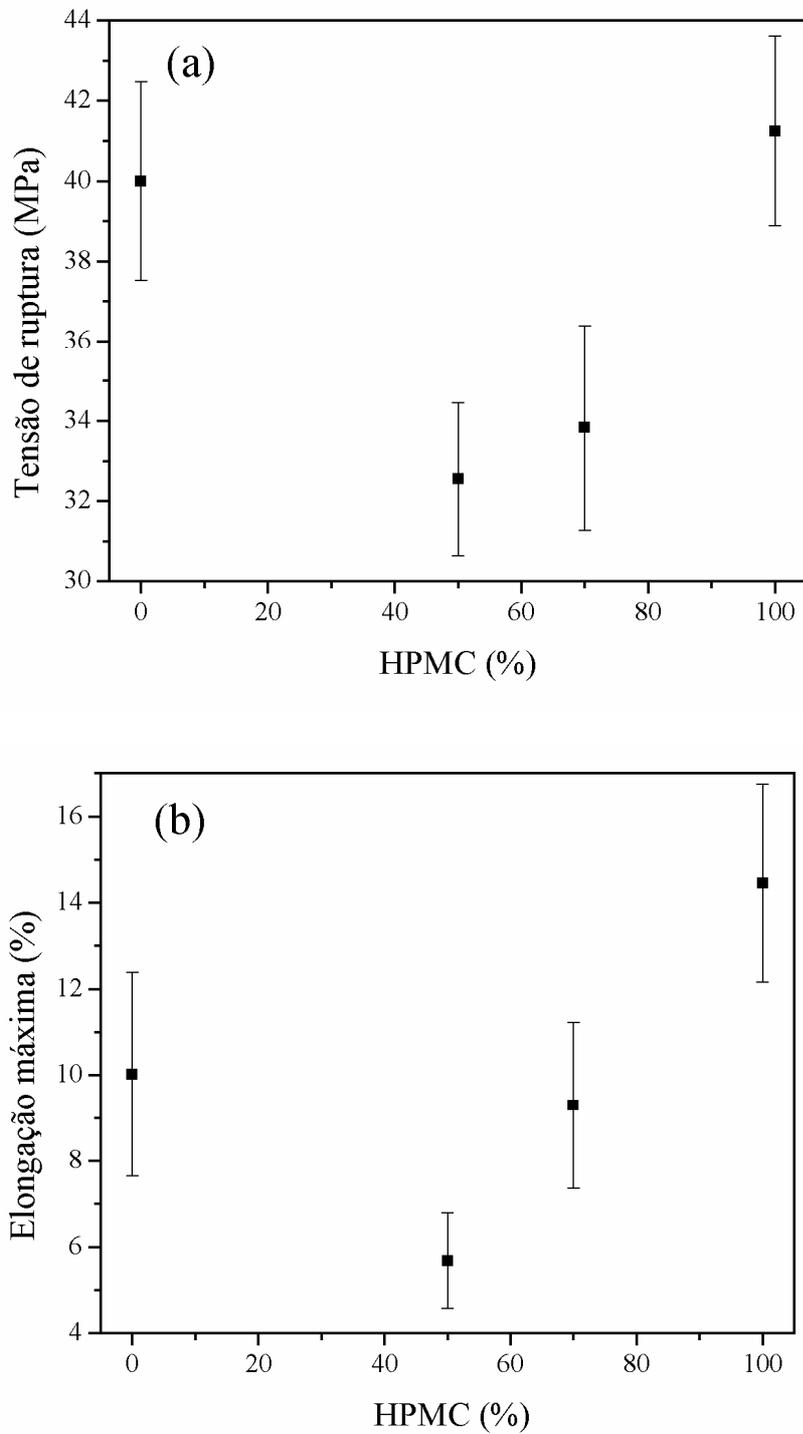


Figura 30. Propriedades mecânicas dos filmes de HPMC/SA (a) tensão de ruptura e (b) elongação máxima. A barra de erros representa o desvio padrão.

Já pela Figura 30b, percebe-se que os filmes dos polímeros puros apresentam maior alongamento até a ruptura, com valores iguais a 14,5% para o HPMC e 10,0% para o SA. Já nas misturas, influenciada pela presença de poros e o conseqüente aumento da fragilidade, os filmes apresentaram alongamentos menores e iguais a 9,3 e 5,7%, para as blendas com 70 e 50% de HPMC, respectivamente. O valor referente ao SA está próximo aos 14,0% determinado por Rhim e colaboradores [70].

A partir da Figura 31, observa-se que com o aumento da quantidade de SA na blenda, o valor do Módulo de Young aumenta, atingindo os valores de 14,9, 19,1 e 22,2 MPa para os filmes com 100, 70 e 50% de HPMC, respectivamente, mantendo-se praticamente constante, pois o SA puro possui módulo de elasticidade igual à 21,4 MPa, concordando com o valor (20,0 MPa) obtido por Coughlan e colaboradores [49].

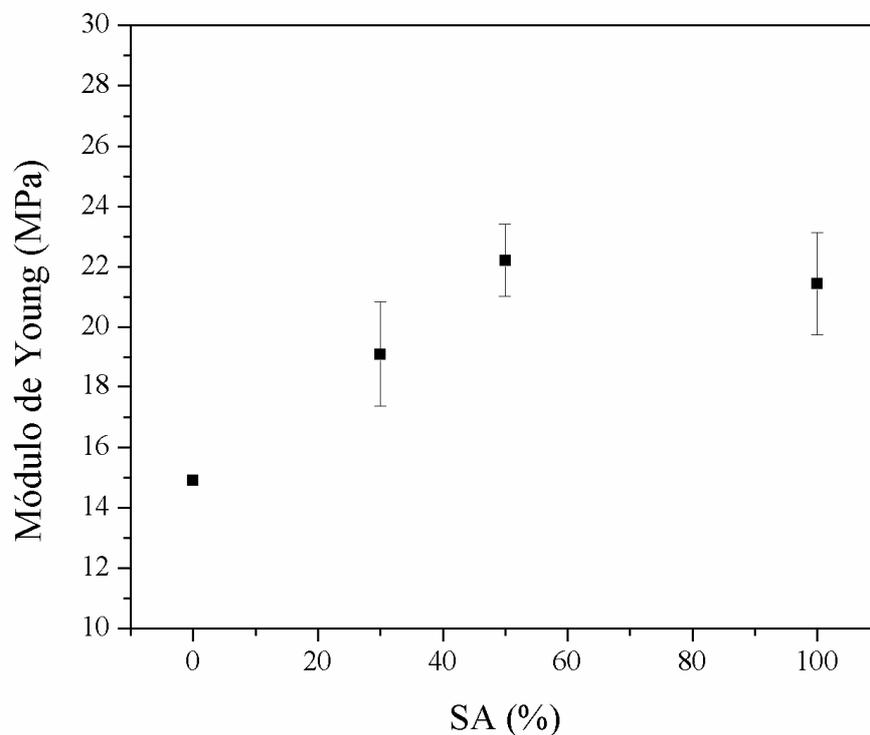


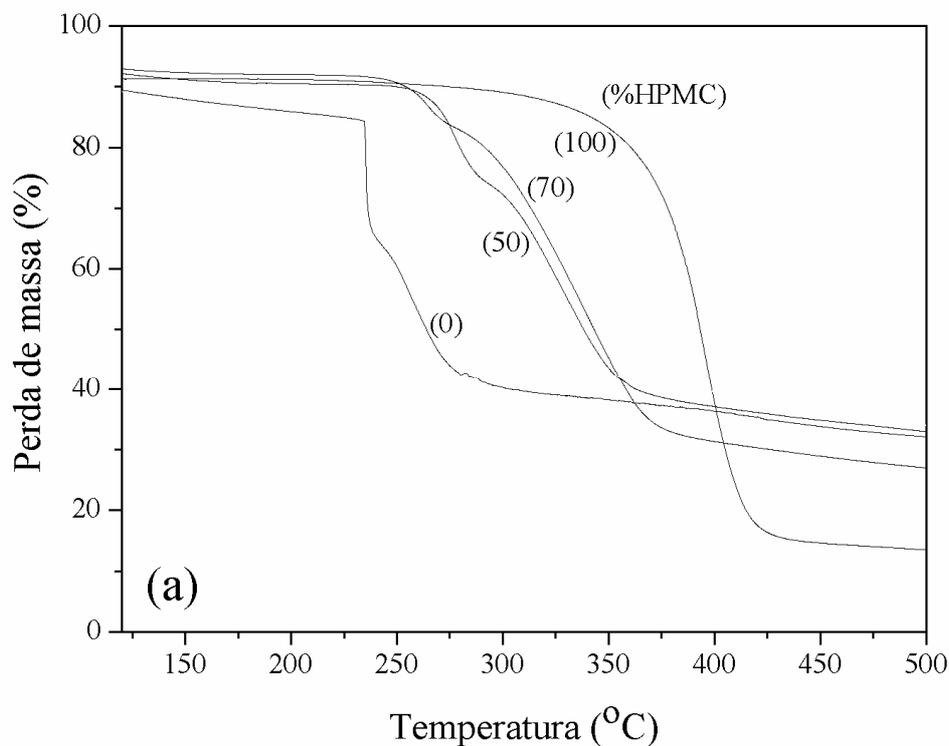
Figura 31. Variação do módulo de Young dos filmes de HPMC/SA. A barra de erros representa o desvio padrão.

4.2.7 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE FILMES HPMC/SA

4.2.7.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas termogravimétricas dos filmes são mostradas na Figura 32. O primeiro estágio de perda de massa (30-140°C) foi associado com a absorção de água, não sendo mostrado nos termogramas.

O HPMC puro possui apenas um estágio de degradação acima de 200°C (com $T_{MÁX} = 393,5^{\circ}\text{C}$). Os sistemas SA puro e blendas possuem dois estágios de degradação com $T_{MÁX}$ inferior a 300°C (estágio 2, Tabela 3), sugerindo uma menor estabilidade térmica em comparação ao HPMC puro e a presença de diferentes mecanismos de degradação.



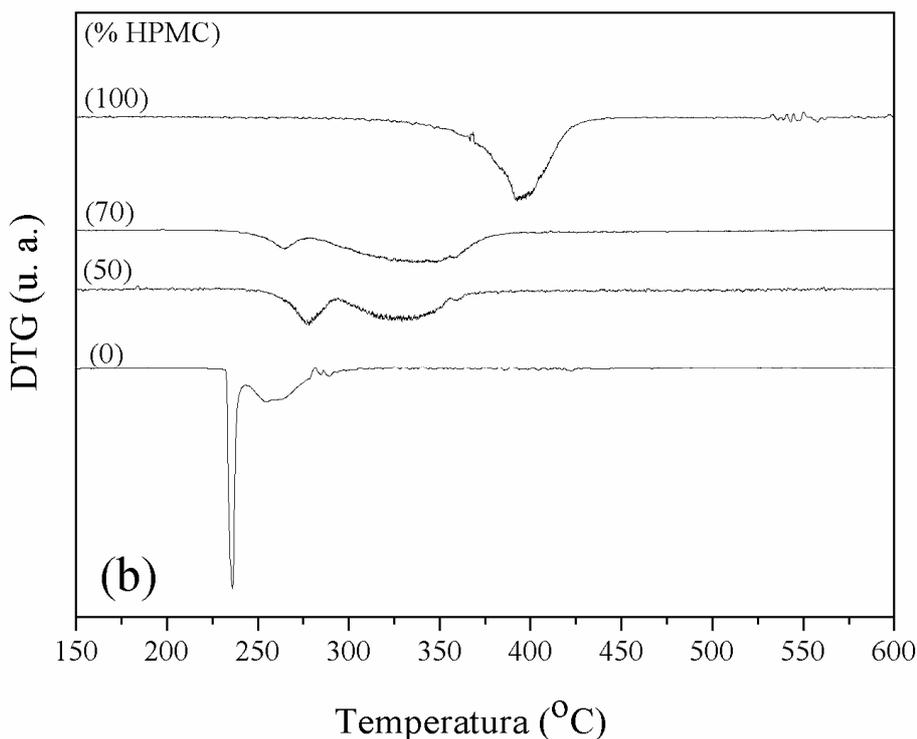


Figura 32. (a) Curvas termogravimétricas e (b) DTG dos sistemas HPMC/SA, taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.

Tabela 3. Parâmetros termogravimétricos referentes aos filmes formados por HPMC e SA.

HPMC/SA	Estágio 1		Estágio 2		Estágio 3		% Resíduo a 600°C
	T ₁ ^a	M ₁ ^b	T ₂ ^a	M ₂ ^b	T ₃ ^a	M ₃ ^b	
100/0	54,2	8,4	393,5	77,3	-	-	11,3
70/30	68,4	7,5	262,7	9,7	338,5	53,3	27,0
50/50	67,8	9,1	275,0	17,4	326,3	40,1	33,0
0/100	73,3	10,8	235,9	26,1	255,4	23,4	32,2

^a Temperaturas de máxima degradação (°C).

^b Perda de massa em cada estágio de degradação (%).

Para as blendas com 70 e 50% de HPMC, a degradação é maior no estágio 3, com 53,3 e 40,1% de perda de massa, respectivamente. No filme que contém somente SA, a maior perda de massa ocorre no estágio 2, com 26,1%, semelhante ao determinado por Zohuriaan e colaboradores [48].

A adição de alginato diminui a estabilidade térmica em relação ao HPMC puro. Por outro lado é observada uma maior massa residual a 600°C para os sistemas com SA. Estes resíduos (faixa de 27-33%) podem ser atribuídos à formação de espécies que contém sódio, tais com Na_2CO_3 e Na_2O , similar ao que ocorre com o carboximetilcelulose de sódio (CMC) [48].

4.2.7.2 PARÂMETROS CINÉTICOS

A energia de ativação dos filmes foi determinada através do método de Ozawa [55] e os resultados são mostrados na Figura 33.

A E_a do HPMC permanece praticamente constante em 104 kJ mol^{-1} como mencionado no item 4.1.7.2. Já o valor de E_a para o SA decresce de cerca de 120 kJ mol^{-1} para 70 kJ mol^{-1} , à medida em que a fração de perda de massa aumenta. Os valores baixos de E_a sugerem que a degradação dos filmes dos polímeros puros ocorre via cisão de ligações fracas da cadeia. O menor valor de E_a observado para o SA, e em consequência, a menor estabilidade quando comparado ao HPMC, está aparentemente associado a característica iônica do alginato, similarmente a outros sistemas descritos na literatura [71]. Por outro lado, dados da literatura mostram para o alginato rico em grupos gulurônicos e manurônicos, valores de E_a de 114 e 126 kJ mol^{-1} , respectivamente [52].

A E_a do sistema que contém 70% de HPMC diminui de aproximadamente 215 para 170 kJ mol^{-1} enquanto a fração de perda de massa (α) aumenta de 0,22 para 0,50. Em relação ao sistema que contém 50% de cada polímero, a E_a aumenta significativamente de 155 para 225 kJ mol^{-1} ($\alpha \approx 0,2$), decrescendo em seguida até $\alpha \approx 170 \text{ kJ mol}^{-1}$. Os valores de E_a foram maiores nas blendas, sugerindo um mecanismo de degradação associada à cisão de ligações fortes.

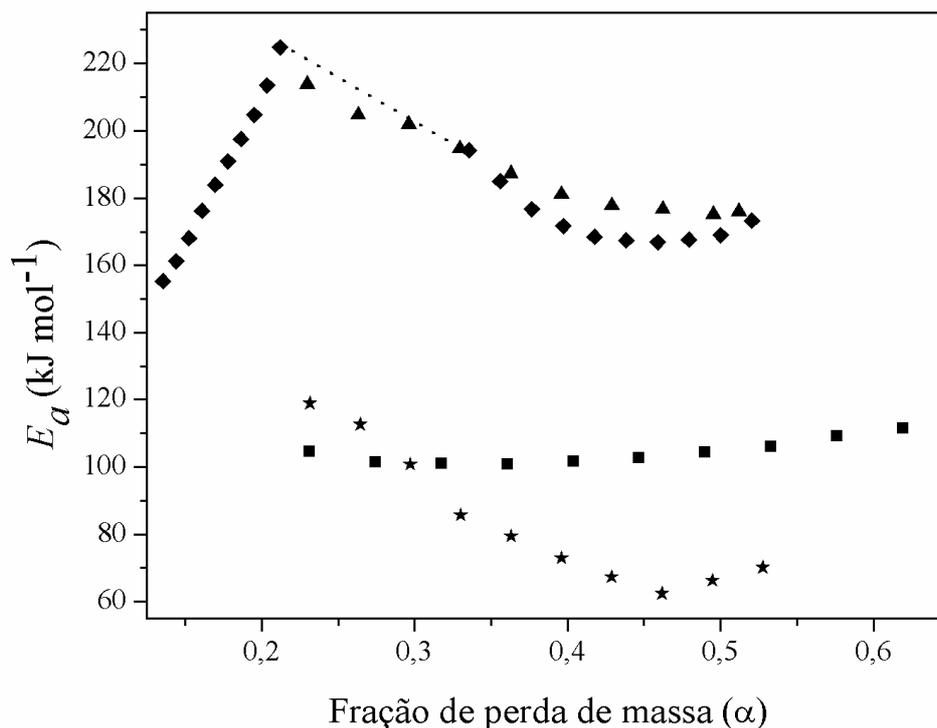


Figura 33. Gráfico da energia de ativação versus fração de perda de massa (α) para os filmes HPMC/SA, respectivamente: (■) 100/0, (▲) 70/30, (◆) 50/50 e (★) 0/100.

4.2.7.3 ANÁLISE DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Na Figura 21a foram mostrados os infravermelhos referentes aos resíduos sólidos gerados pela degradação térmica do HPMC. Na Figura 34 são mostrados os espectros de FTIR a diferentes temperaturas para o SA puro e blendas HPMC/SA (50/50).

Pela Figura 34a, o desaparecimento das bandas referentes aos estiramentos C-H (2927 cm^{-1}), C-O (1087 e 1310 cm^{-1}) e C-C-H (950 cm^{-1}) sugerem a cisão do anel, formando hidrocarbonetos insaturados associados com as bandas em 1641 e 1560 cm^{-1} . Ao mesmo tempo, a banda em 1411 cm^{-1} (estiramento simétrico COO^-) [69] deslocou para maior número de onda. Os produtos citados referentes à ambos os polímeros puros também são observados nos espectros de degradação térmica da blenda com 50% de cada componente (Figura 34b).

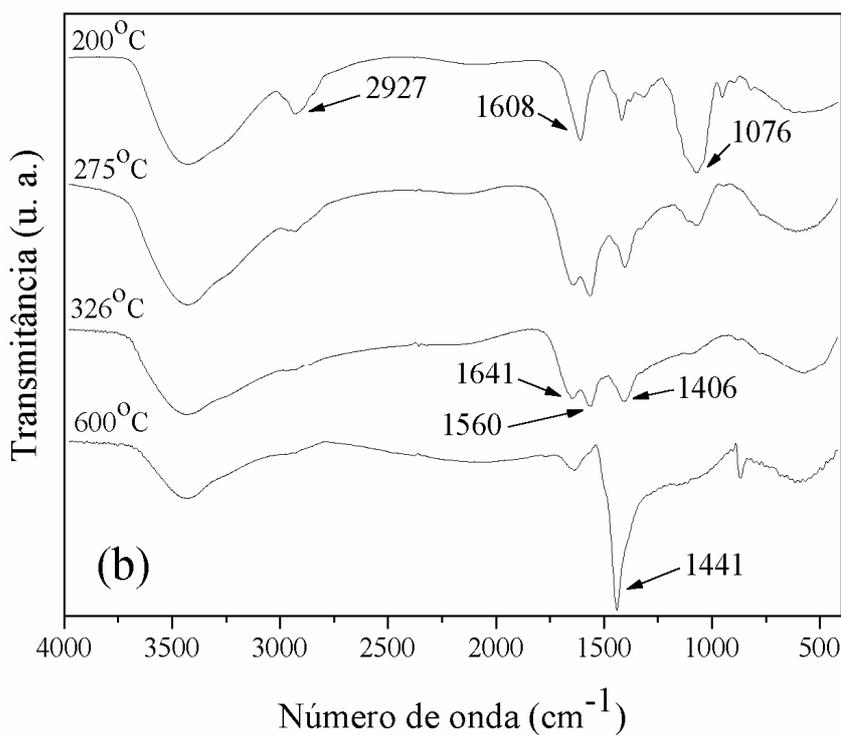
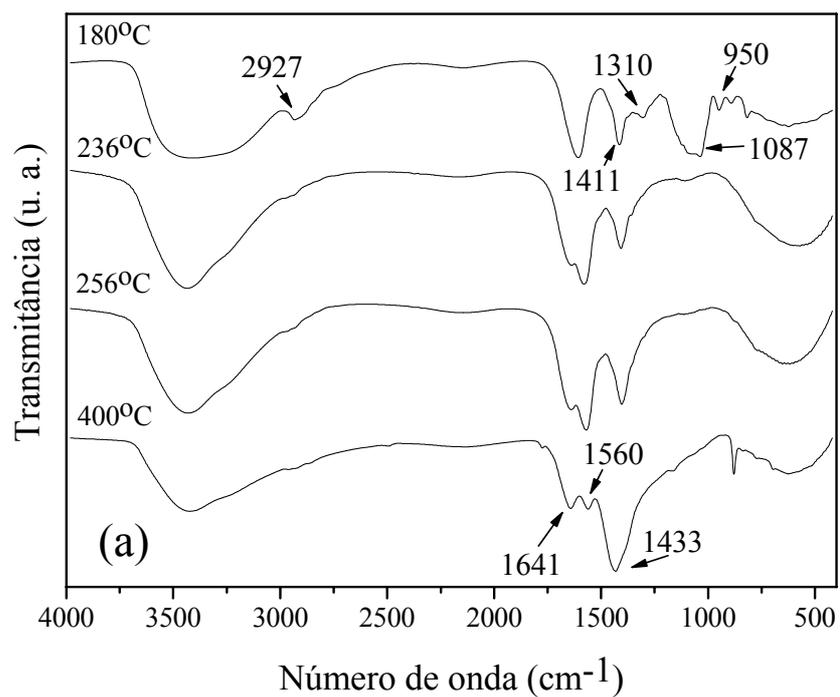


Figura 34. Espectros de infravermelho dos filmes, nas temperaturas indicadas: (a) SA e (b) HPMC/SA 50/50.

Os produtos voláteis gerados pela degradação dos sistemas HPMC/SA na principal temperatura de perda de massa estão representados na Figura 35.

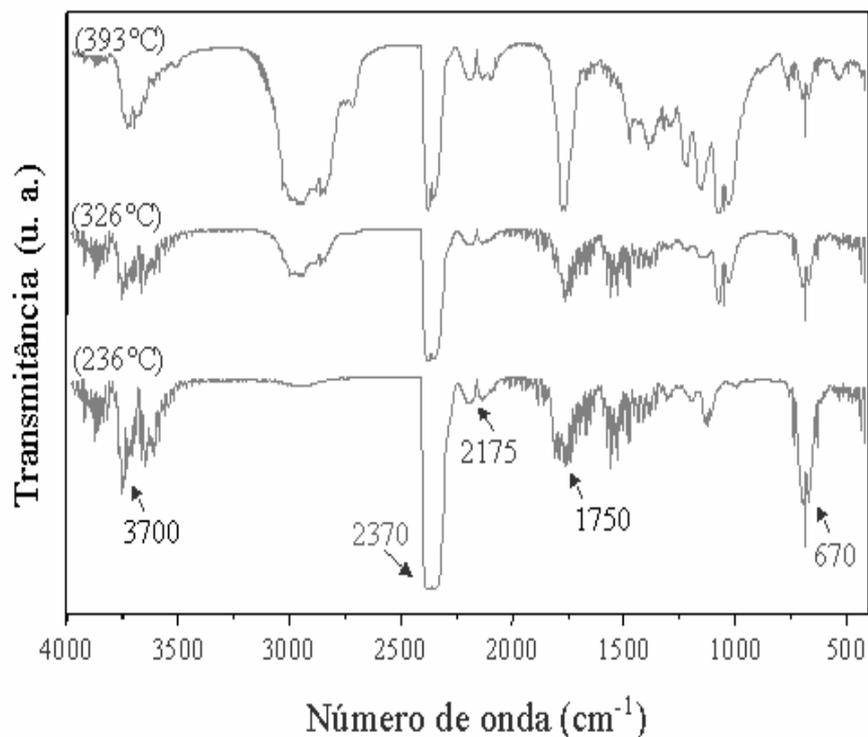


Figura 35. Espectros de infravermelho dos voláteis dos filmes de HPMC à 393°C; HPMC/SA 50/50 à 326°C e SA à 236°C.

Independente do sistema, a liberação de CO₂ e CO devido a decomposição da glicose (HPMC e SA) e descarboxilação do grupo COO⁻ do alginato, é evidenciado pelas bandas em 2370–2340 cm⁻¹ e 2175 cm⁻¹, respectivamente. Álcoois (estiramento O-H em 3700 cm⁻¹) estão entre os produtos gasosos liberados pelos sistemas e aldeídos e éter (deformação C=O em 1750 cm⁻¹ e C-O-C em 1000-1100 cm⁻¹, respectivamente) foram encontrados nos filmes que contém HPMC.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

Análises de espectroscopia no infravermelho sugeriram interação, por ligação de hidrogênio, entre os polímeros das blendas formadas por HPMC/P(VP-co-VAc), concordando com ausência de poros observada por microscopia eletrônica e com a presença de apenas uma T_g nas blendas, intermediária à dos polímeros puros. Por outro lado, análises termomecânicas e a porosidade observada nas micrografias das blendas HPMC/SA sugeriram pouca interação entre estes polímeros.

Análises mecânicas revelaram o comportamento dúctil do filme de HPMC puro, HPMC/P(VP-co-VAc) 70/30 e dos filmes de SA e suas blendas. Por outro lado, filmes com menores quantidades de HPMC apresentaram comportamento frágil. O valor da tensão de ruptura das blendas HPMC/P(VP-co-VAc) (3-4 MPa) mostrou a característica frágil do copolímero e ao mesmo tempo a grande influência deste no filme de HPMC, concordando com as medidas de alongamento dos filmes e com o Módulo de Young. Em relação ao sistema HPMC/SA, os valores de tensão de ruptura foram menores nas blendas (32-34 MPa) que nos polímeros puros (40,0 e 41,3 MPa). Aparentemente, a mistura entre os dois componentes diminuiu a resistência do filme formado. Os filmes dos polímeros puros apresentaram maior alongamento até a ruptura (10-15 %). Já nas misturas, influenciada pela presença de poros e o conseqüente aumento da fragilidade, os filmes apresentaram alongamentos menores (5-9 %). Com o aumento da quantidade de SA na blenda, o valor do Módulo de Young aumentou (de 14,9 para 21,4 MPa), mantendo-se praticamente constante.

O HPMC apresentou somente uma perda de massa acima de 250°C. Os demais sistemas apresentaram dois estágios acima desta temperatura, com exceção da blenda com 30% de HPMC, que apresentou quatro estágios de perda de massa. As análises de termogravimetria indicaram que a blenda com 70% de HPMC foi a mais estável

termicamente. Os valores de energia de ativação, obtidos pelo método de Ozawa, sugeriram que a degradação do HPMC ocorreu por cisão das ligações fracas da cadeia (E_a 104 kJ mol⁻¹). Os valores de energia de ativação foram maiores nos sistemas com 30% de HPMC e para o P(VP-co-VAc) puro, sugerindo um mecanismo de degradação associada à cisão de ligações fortes. Os sistemas SA puro e blendas possuíram dois estágios de degradação com $T_{MÁX}$ inferior a 300°C sugerindo uma menor estabilidade térmica em comparação ao HPMC puro. A adição de alginato diminuiu a estabilidade térmica das blendas em relação ao filme de HPMC puro. O menor valor de energia de ativação observado para o SA e, em consequência, a menor estabilidade comparada com HPMC podem ser atribuídos à formação de espécies que contém sódio, tais com Na₂CO₃ e Na₂O. Os valores de E_a foram maiores nas blendas, sugerindo um mecanismo de degradação associada à cisão de ligações fortes.

A degradação do HPMC gerou, como resíduos sólidos, hidrocarbonetos insaturados e estruturas alcoólicas. Em relação ao P(VP-coVAc), ocorreu a degradação do PVAc e conseqüente aparecimento de hidrocarbonetos insaturados. Para a blenda HPMC/P(VP-co-VAc) (50/50) praticamente as mesmas bandas de absorção dos componentes puros foram observados. O SA gerou, como resíduos sólidos, hidrocarbonetos insaturados. A blenda HPMC/SA (50/50) produziu os mesmos compostos que os polímeros puros.

Os produtos gasosos liberados pelo HPMC foram associados com a formação de álcool, CO₂, CO, aldeído e éter. No P(VP-co-VAc) puro, foram formados NH₃, ácido acético e amidas. A blenda HPMC/P(VP-co-VAc) (50/50) mostrou os mesmos produtos liberados pela degradação dos componentes puros. Independente do sistema formado por HPMC/SA, foram liberados álcoois e também CO₂ e CO, devido a cisão da glicose e descarboxilação do grupo COO⁻ do alginato.

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. São Carlos: Artliber, 2002, p. 15, 16, 19, 22, 23, 29, 30, 91,092, 115-117, 122, 152, 153.
2. MANO, E. B., MENDES, L. C. **Identificação de plásticos, borrachas e fibras**. São Paulo: Edgard Blucher, 2000, p. 4.
3. BILLMEYER JR, F. W. **Textbook of polymer science**. EUA: John Wiley & Sons, 1984, p. 11, 141, 142.
4. MAIA, D. J., DE PAOLI, M., A, ALVES, O., L., ZARBIN, A., J., G., NEVES, S. *Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras*. **Química Nova**, v. 23, p. 204-215, 2000.
5. LUCAS, E. F., SOARES, G. S., MONTEIRO, E. C. **Caracterização de polímeros**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001, p. 16, 17, 26, 27, 28, 30, 230-234, 268-270, 288, 297.
6. MIURA, K., KIMURA, N., SUZUKI, H., MIYASHITA, Y., NISHIO, Y. *Thermal and viscoelastic properties of alginate/poly(vinyl alcohol) blends cross-linked with calcium tetraborate*. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, p. 139-144, 1999.
7. ELIAS, H-G. **Macromolecules: synthesis, materials and technology**. USA: Plenum Publishing Corporation, v. 1 e 2, 1984.
8. ITO, E. N., PESSAN, L. A., HAGE JR, E., COVAS, J. A. *Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 14, p. 83-92, 2004.
9. CORRADINI, E., RUBIRA, A. F., MUNIZ, E. C. *Miscibility of PVC/EVA hydrolysed blends by viscosimetric, microscopic and thermal analysis*. **European Polymer Journal**, v. 33, p. 1651-1658, 1997.
10. NEIRO, S. M. S., DRAGUNSKI, D. C., RUBIRA, A. F., MUNIZ, E. C. *Miscibility of*

- PVC/PEO blends by viscosimetric, microscopic and thermal analyses.* **European Polymer Journal**, v. 36, p. 583-5899, 2000.
11. PAUL D. R., NEWMAN, S. **Polymer Blends.** USA: Academic Press.
 12. ROSIAK J, OLEJNICZAK J, PEKALA W. *Fast reaction of irradiated polymers-I. Crosslinking and degradation of polyvinylpyrrolidone.* **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry**, v. 36, p. 747-755, 1990.
 13. BIANCO, G., SOLDI, M. S., PINHEIRO, E. A, PIRES, A. T, N., GEHLEN, M. H., SOLDI, V. *Thermal stability of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmosphere.* **Polymer Degradation and Stability.** v. 80, p. 567-574, 2003.
 14. ZULFIQAR S, AHMAD S. *Thermal degradation of blends of PVAC with polysiloxane-II.* **Polymer Degradation and Stability**, v. 71, p. 299-304, 200.
 15. SIVALINGAM G, KARTHIK R, MADRAS G. *Blends of poly(ϵ -caprolactone) and poly(vinyl acetate): mechanical properties and thermal degradation.* **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 345-351, 2004.
 16. NGUYEN, Q., CLÉMENT, R., NOEZAR, I., LOCHON, P. *Performances of poly(vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate)-cellulose acetate blend membranes in the pervaporation of ethanol-ethyl tert-butyl ether mixtures. Simplified model for flux prediction.* **Separation and Purification Technology**, v. 13, p. 237-245, 1998.
 17. KWOK, T. S. H., SUNDERLAND, B. V., HENG, P. W. S. *An investigation on the influence of a vinyl pyrrolidone/vinyl acetate copolymer on the moisture permeation, mechanical and adhesive properties of aqueous-based hydroxypropyl methylcellulose film coatings.* **Chemical & Pharmaceutical Bulletin**, v. 52, p. 790-796, 2004.

18. QIU, Z., IKEHARA, T., NISHI T. *Miscibility and crystallization of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) blends.* **Polymer**, v. 24, p. 8111-8117, 2003.
19. SAKELLARIOU, P., HASSAN, A., ROWE, R. C. *Phase separation and polymer interactions in aqueous poly(vinyl alcohol)/hydroxypropyl methylcellulose blends.* **Polymer**, v. 34, p. 1240-1248, 1993.
20. VANDAMME, E. J., DE BAETS, S., STEINBUHEL, A. **Biopolymers.** Alemanha:Wiley-VCH, v. 5, 2002.
21. SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C B. **Organic Chemistry.** USA: John Wiley & Sons Inc, 7ª Edição, 2000, p. 1088-1128.
22. NAGASAWA, N., MITOMO, H., YOSHII, F., KUME, T. *Radiation-induced degradation of sodium alginate.* **Polymer Degradation and Stability**, v. 69, p. 279-285, 2000.
23. CHANDRA, R., RUSTGI, R. *Biodegradable polymers.* **Progress in polymer science**, v. 23, p. 1273-1335, 1998.
24. COMA, V., SEBTI, I., PARDON, P., PICHAVANT, F. H., DESCHAMPS, A. *Film properties from crosslinking of cellulosic derivatives with a polyfunctional carboxylic acid.* **Carbohydrate Polymers**, v.51, p. 265-271, 2003.
25. OKADA, M. *Chemical syntheses of biodegradable polymers.* **Progress in polymer science**, v. 27, p. 87-133, 2002.
26. PEKEL, N., YOSHII, F., KUME, T., GÜVEN, O. *Radiation crosslinking of biodegradable hydroxypropylmethylcellulose.* **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p.139-147, 2004.

27. BAUMGARTNER, S., KRISTL, J., VRECER, F., VODOPIVEC, P., ZORKO, B. *Optimisation of floating matrix tablets and evaluation of their gastric residence time. International Journal of Pharmaceutics*, v. 195, p. 125-135, 2000.
28. VUEBA, M. L., CARVALHO, L. A. E. B., VEIGA, F., SOUSA, J. J., PINA, M. E. *Influence of cellulose ether polymers on ketoprofen release from hydrophilic matrix tablets. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 58, p. 51-59, 2004.
29. GUSTAFSSON, C., BONFERONI, M. C., CAMELLA, C., LENNHOLM, H., NYSTROM, C. *Characterisation of particle properties and compaction behaviour of hydroxypropyl methylcellulose with different degrees of methoxy/hydroxypropyl substitution. European Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 9, p. 171-184, 1999.
30. HENG, P. W. S., WAN, L. S. C., TAN, Y. T. F. *Relationship between aggregation of HPMC coated spheroids and tackiness/viscosity/additives of the coating formulations. International Journal of Pharmaceutics*, v. 138, p. 57-66, 1996.
31. HIREMATH, A. C., SHERIGARA, B. S., PRASHANTHA, K., RAI, K. S., KUMAR, S. P. *Studies on the miscibility of hydroxy propyl methyl cellulose and polyvinyl pyrrolidone) blends. Indian Journal of Chemical Tecnology*, v. 9, p. 312-315, 2002.
32. FULLER, C. S., MACRAE, R. J., WALTHER, M., CAMERON, R. E. *Interactions in poly(ethylene oxide)-hydroxypropyl methylcellulose blends. Polymer*, v. 42, p. 9583-9592, 2001.
33. NYAMWEYA, N., HOAG, S. W. *Assessment of polymer-polymer interactions in blends of HPMC and film forming polymers by Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry. Pharmaceutical Research*, v. 17, p. 625-631, 2000.
34. GÓMEZ-CARRACEDO, A., ALVAREZ-LORENZO, C., GÓMEZ-AMOZA, J. L., CONCHEIRO, A. *Chemical structure and glass transition temperature of non-ionic*

- cellulose ethers. DSC, TMDSC Oscillatory rheometry study. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 73, p. 587-596, 2003.
35. LI, X., HUANG, M., BAI, H. *Thermal decomposition of cellulose ethers. Journal of Applied Polymer Science*, v. 73, p. 2927-2936, 1999.
36. NADA, A. M. A., HASAN, M. L. *Termal behavior of cellulose and some cellulose derivatives. Polymer Degradation and Stability*, v. 67, p. 111-115, 2000.
37. McPHILLIPS, H., CRAIG, D. Q. M., ROYALL, P. G., HILL, V. L. *Characterization of the glass transition of HPMC using modulated temperature differential scanning calorimetry. International Journal of Pharmaceutics*, v. 180, p. 83-90, 1999.
38. CHATLAPALLI, R., ROHERA, B. D. *Study of effect of excipient source variation on rheological behaviour of diltiazem HCl-HPMC wet masses using a mixer torque rheometer. International Journal of Pharmaceutics*, v. 238, p. 139-151, 2002.
39. JOHNSON, K., HATHAWAY, R., LEUNG, P., FRANZ, R. *Effect of triacetin and polyethylene glycol 400 on some physical properties of hydroxypropyl methylcellulose free films. International Journal of Pharmaceutics*, v. 73, p. 197-208, 1991.
40. DRURY, J. L., DENNIS, R. G., MOONEY, D. J. *The tensile properties of alginate hydrogels. Biomaterials*, v. 25, p. 3187-3199, 2004.
41. GACESA, P. *Enzymic degradation of alginates. International Journal of Biochemistry*, v. 24, p. 545-552, 1992.
42. JONG-WHAN, R. *Phisical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. Lebensm.-Wiss. U. -Technol*, v. 37, p. 323-330, 2004.
43. GACESA, P. *Alginates. Carbohydrate Polymers*, v. 8, p. 161-182, 1988.
44. NAKAMURA, K., NISHIMURA, Y., HATAKEYAMA, T., HATAKEYAMA, H. *Thermal properties of water insoluble alginate films coating di- and trivalent cations. Thermochimica Acta*, v. 267, p. 343-353, 1995.

-
45. PANIKKAR, R., BRASCH, D. J. *Biosynthetic implications of NMR analyses of alginate homo- and heteropolymers from New Zealand brown seaweeds. Carbohydrate Research*, v. 300, p. 229-238, 1997.
46. GÓMEZ-DIAS, D., NAVAZA, J. M. *Rheology of food stabilizers blends. Journal of Food Engineering*, v. 64, p. 143-149, 2004.
47. KULKARNI, A. R., SOPPIMATH, K. S., AMINABHAVI, T. M. *Controlled release of diclofenac sodium from sodium alginate beads crosslinked with glutaraldehyde. Pharmaceutica Acta Helvetiae*, v. 74, p. 29-36, 1999.
48. ZOHURIAAN, M. J., SHOKROLAHI, F. *Thermal studies on natural and modified gums. Polymer Testing*, v. 23, p.575–579, 2004.
49. COUGHLAN, K., SHAW, N. B., KERRY, J. F., KERRY, J. P. *Combined effects of proteins and polysaccharides on physical properties of whey protein concentrate-based edible films. Journal of Food Science*, v. 69, p. 271-275, 2004.
50. XIAO, C., LU, Y., LIU, H., ZHANG, L. *Preparation and physical properties of blend films from sodium alginate and polyacrylamide solutions. Journal of Macromolecular Science – Pure and Applied Chemistry*, v. 37, p. 1663-1675, 2000.
51. TAGER, A. **Physical Chemistry of polymers**. Rússia: MIR publishers, 1972.
52. HOLME, H. K., LINDMO, K., KRISTIANSEN, A., SMIDSROD. *Thermal depolymerization of alginate in the solid state. Carbohydrates Polymers*, v. 54, p. 431-438, 2003.
53. ATKINS, P. W. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
54. FREEMAN, E. S., CARROLL, B. *The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. Journal of Physical Chemistry*, v. 62, p. 394-397, 1958.

-
55. OZAWA, T. *A new method of analyzing thermogravimetric data*. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, p. 1881-1886, 1965.
56. HATAKEYAMA T., QUINN, F. X. **Thermal Analysis**. England: John Wiley & Sons, 3ª edição, 1994, p. 68-74.
57. WOLLENWEBER, C., MAKIEVSKI, A. V., MILLER, R., DANIELS, R. *Adsorption of hydroxypropyl methylcellulose at the liquid/liquid interface and the effect on emulsion stability*. **Colloids and Surfaces**, v. 172, p. 91-101, 2000.
58. GÓMEZ-DÍAS, D., NAVAZA, J. M. *Rheology of aqueous solutions of food additives. Effect of concentration, temperature and blending*. **Journal of Food Engineering**, v. 56, p. 387-392, 2003.
59. ALVAREZ-LORENZO, C., LORENZO-FERREIRA, R. A., GÓMEZ-AMOZA, J. L., MARTÍNEZ-PACHECO, R., SOUTO, C., CONCHEIRO, A. *A comparison of gas-liquid chromatography, NMR spectroscopy and Raman spectroscopy for determination of the substituent content of general non-ionic cellulose ethers*. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 20, p. 373-383, 1999.
60. FILIPPOV, M. P, KOHN, R. **Chem. Zvesti**, v. 28, p. 817, 1974.
61. YANG, G., ZHANG, L., PENG, T., ZHONG, W. *Effects of Ca^{2+} bridge cross-linking on structure and pervaporation of cellulose/alginate blend membranes*. **Journal of Membrane Science**, v. 175, p. 53-60, 2000.
62. SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 1994.
63. HONARY, S., ORAFAI, H. *The effect of different plasticizer molecular weights and concentrations on mechanical and thermomechanical properties of free films*. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 28, p. 711-715, 2002.

64. OKHAMAFE, A. O., YORK, P. *Effect of solids-polymer interactions on the properties of some aqueous-based tablet film coating formulations II. Mechanical characteristics. International Journal of Pharmaceutics*, v. 22, p. 273-281, 1984.
65. BARRETO, P. L. M., PIRES, A. T. N., SOLDI, V. *Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere. Polymer Degradation and Stability*, v.79, p.147-152, 2003.
66. BOON, J. P., PASTOROVA, I., BOTTO, R. E., ARISZ, P. W. *Structural studies on cellulose pyrolysis and cellulose chars by PYMS, PYGCMS, FTIR, NMR and by wet chemical techniques. Biomass and Bioenergy*, v. 7, p. 25-32, 1994.
67. SOARES, S., CAMINO, G., LEVCHIK, S. *Effect of metal carboxylates on the thermal decomposition of cellulose. Polymer Degradation and Stability*, v. 62, p. 25-31, 1998.
68. VIEIRA, I., SEVERGNINI, V. L. S., MAZERA, D. J., SOLDI, M. S., PINHEIRO, E. A., PIRES, A. T. N., SOLDI, V. *Effect of maleated propylene diene rubber (EPDM) on the thermal stability of pure polyamides and polyamide/EPDM and polyamide/poly(ethylene terephthalate) blends: kinetic parameters and reaction mechanism. Polymer Degradation and Stability*, v. 74, p. 151-157, 2001.
69. SARTORI, C., FINCH, D. S., RALPH, B. *Determination of the cation content of alginate thin films by FTIR spectroscopy. Polymer*, v. 38, p. 43-51, 1997.
70. RHIM, J-W. *Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. Lebensm.-Wiss.u.-Technology*, v. 37, p. 323-330, 2004.
71. VILLETTI, M. A., CRESPO, J. S., SOLDI, M. S., PIRES, A. T. N., BORSALI, R., SOLDI, V. *Thermal degradation of natural polymers. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 67, p. 295-303, 2002.