



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDES
ELASTOMÉRICAS TOTALMENTE VERDES**

Cláudio Henrique Chadu Santos

Uberlândia – MG

2014

Cláudio Henrique Chadu Santos

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDAS ELASTOMÉRICAS
TOTALMENTE VERDES**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
graduação em Química da Universidade Federal de
Uberlândia, como parte dos requisitos para obtenção
do título de MESTRE EM QUÍMICA.**

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

Uberlândia, Agosto de 2014



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 204/PPQUI.

DATA: 29/8/2014

DISCENTE: Cláudio Henrique Chadu Santos

MATRÍCULA: 11212QMI004

TÍTULO DO TRABALHO: Preparação e caracterização de blendas elastoméricas totalmente verdes.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Físico-Química de Macromoléculas e Coloides.

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Preparação e caracterização de compósitos elastoméricos totalmente verdes.

Às quatorze horas do dia vinte e nove de agosto do ano dois mil e quatorze, no Auditório do Bloco 3C do Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Rodrigo Lassarote Lavall, da Universidade Federal de Minas Gerais, Rosana Maria Nascimento de Assunção e Daniel Pasquini, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será O mesmo

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 16 horas e 55 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall
UFMG

Prof. Dr. Daniel Pasquini – IQUFU

Prof. Dr. Rosana Maria N. de Assunção
IQUFU

Orientador(a): Prof. Dr. Daniel Pasquini – IQUFU

DEUS me dê a serenidade para aceitar as coisas que não posso modificar, a coragem para modificar as que posso, e a sabedoria para distinguir a diferença.

(Oração da Serenidade)

Dedicatória

Aos meus pais **Luiz** (*in memorian*) e **Rosa** pelo exemplo de honestidade, caráter e pelo esforço depositado em mim.

À minha esposa **Erika** e aos meus filhos pelo carinho e compreensão nos vários momentos de ausência.

Aos meus tios Antônio, Benedito, João Bosco (*in memorian*), Domingos e José Maria pelo apoio e exemplo paterno.

Aos meus amigos que não me abandonam nos momentos de copo e estão sempre ouvindo minhas “besteiras”...

AGRADECIMENTOS

Em especial à Deus, pelo dom da vida, da coragem e da vontade de aprender e querer ensinar ...

Ao meu orientador Prof. Dr. Daniel Pasquini pela orientação valiosa, compartilhando seus conhecimentos, pela amizade, paciência e competente orientação me conduzindo a caminhos menos árduos.

A minha esposa Erika pelo apoio e incentivo nos momentos de fraqueza.

À Guta e o Zezinho Contato que considero como Pais, obrigado pelo apoio e convívio.

Aos demais docentes do IQUFU, em especial ao Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero que abriu mão de uma vaga em seu grupo cedendo-a ao Prof. Dr. Daniel Pasquini.

Ao Instituto de Química pelo uso de sua estrutura.

Aos membros do Colegiado da Pós-Graduação em especial à Profª Dr. Nívia Maria Melo Coelho.

Aos Professores Dr. Guimes Rodrigues Filho e Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, pela disponibilização da infra-estrutura e apoio dado.

Em especial aos amigos Wilson e Hudson que conduziram todas as análises de DMA de minhas amostras e pelo compartilhamento de seus conhecimentos.

Aos técnicos Roni Marcos pelas análises feitas e Mayta Peixoto, pela boa vontade e paciência.

Aos amigos do Laboratório de Reciclagem de Polímeros que de uma forma ou outra me auxiliaram no desenvolvimento dos meus experimentos.

Ao Laboratório Multusuário de Microscopia da Faculdade de Engenharia Química na pessoa da Técnica e Doutoranda Francielle Batista pela realização das análises de MEV.

À Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba na pessoa do Prof. Dr. Luis Carlos de Moraes pela utilização do Laboratório de Química para a realização das análises de FTIR.

Ao meu irmão Fernando que me ajudou na melhoria das imagens e formatação deste trabalho.

Ao colega Leandro por disponibilizar nitrogênio líquido para a fratura dos filmes.

Aos Professores Dr. Rodrigo Lassarote Lavall e Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, pela participação na banca examinadora.

Muito obrigado!!!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA E REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. Polímeros Elastoméricos	3
2.1.1. Características da borracha natural	4
2.2. Celulose	7
2.2.1. Derivados da celulose	9
2.2.2. Carboximetilcelulose	13
2.2.3. Hidroxipropilmetylcelulose	15
2.3. Amido	16
2.4. Blendas Poliméricos e Compósitos	19
3. OBJETIVOS	26
3.1. Objetivo Geral	26
3.2. Objetivos Específicos	26
4. PARTE EXPERIMENTAL	27
4.1. Coleta do látex	27
4.2. Preparação dos filmes	28
4.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	29
4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29

4.5. Análise Termogravimétrica (TGA).....	29
4.6. Análise Dinâmico-Mecânico (DMA).....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	31
5.1.1. Espectroscopia para o filme de Látex puro.....	32
5.1.2. Espectroscopia para o filme de amido puro.....	34
5.1.3. Espectroscopia para as blendas de Látex/Amido.....	35
5.1.4. Espectroscopia para o filme de CMC puro.....	38
5.1.5. Espectroscopia para as blendas de Látex/CMC.....	39
5.1.6. Espectroscopia para o filme de HPMC puro.....	42
5.1.7. Espectroscopia para as blendas de Látex/HPMC.....	43
5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
5.2.1. Microscopia dos filmes puros e das blendas de Látex/Amido.....	46
5.2.2. Microscopia dos filmes puros e das blendas de Látex/CMC.....	48
5.2.3. Microscopia dos filmes puros e das blendas de Látex/HPMC.....	50
5.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	52
5.3.1. Análise Termogravimétrica dos filmes puros e das blendas de Látex/Amido.....	53
5.3.2. Análise Termogravimétrica dos filmes puros e das blendas de Látex/CMC.....	54
5.3.3. Análise Termogravimétrica dos filmes puros e das blendas de Látex/HPMC.....	56
5.4. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	58
5.4.1. Análise Dinâmico-Mecânica dos filmes puros e das blendas de Látex/Amido.....	61
5.4.2. Análise Dinâmico-Mecânica dos filmes puros e das blendas de Látex/CMC.....	63
5.4.3. Análise Dinâmico-Mecânica dos filmes puros e das blendas de Látex/HPMC.....	65
6. CONCLUSÕES	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção e consumo mundial de borracha natural / 2011	4
Figura 2. Representação da estrutura química do cis-poliisopreno	5
Figura 3. Estrutura da <i>D</i> -Glucose	7
Figura 4. Estrutura molecular da celulose e da sua unidade monomérica celobiose	8
Figura 5. Conformação da cadeia de celulose	8
Figura 6. Fibrilas de celulose	8
Figura 7. Representação das interações na estrutura cristalina da celulose	9
Figura 8. Principais éteres e ésteres derivados da celulose	10
Figura 9. Esquema de reações para obtenção dos principais ésteres comerciais. R = CH ₃ , CH ₂ -CH ₃ e (CH ₂) ₂ CH ₃	12
Figura 10. Esquema de reações para obtenção dos principais éteres comerciais. R = H (hidroximetil), CH ₃ (hidroxipropil) e m = 1, 2, 3....	12
Figura 11. Reação entre o hidróxido de sódio e as unidades glicosídicas da celulose	13
Figura 12. Representação da equação química da produção da carboximetilcelulose	14
Figura 13. Estrutura química da carboximetilcelulose	14
Figura 14. Estrutura química da hidroxipropilmetilcelulose	15
Figura 15. Estrutura molecular da amilose, componente do amido	16

Figura 16. Estrutura molecular da amilopectina, componente do amido	17
Figura 17. Regiões amorfa e cristalina no grânulo do amido	17
Figura 18. Métodos de obtenção de blendas poliméricas	20
Figura 19. Gráfico da variação da energia livre e composição dos polímeros	22
Figura 20. Diagrama de fases para uma blenda polimérica	22
Figura 21. Amostras da emulsão de látex estabilizadas com hidróxido de amônio	27
Figura 22. Exemplo de vibração de estiramento em dois átomos unidos covalentemente	31
Figura 23. Exemplos de diferentes vibrações de estiramento e de deformação em três átomos unidos covalentemente	32
Figura 24. Espectro na região do infravermelho para o Látex puro	33
Figura 25. Foto filme de látex puro	34
Figura 26. Espectro na região do infravermelho para o amido puro	35
Figura 27. Espectro na região do infravermelho para o látex e amido puros e várias proporções das blendas	36
Figura 28. Foto filme de amido e das blendas amido/látex	38
Figura 29. Espectro na região do infravermelho para a CMC pura	39
Figura 30. Espectro na região do infravermelho para o látex e a CMC puros e várias proporções das blendas	40

Figura 31. Fotos do filme de CMC e das blendas CMC/látex	41
Figura 32. Espectro na região do infravermelho para a HPMC pura	42
Figura 33. Espectro na região do infravermelho para o látex e a HPMC puros e várias proporções das blendas	44
Figura 34. Fotos do filme de HPMC e das blendas HPMC/látex	45
Figura 35. Imagens de MEV do látex puro (L1 e L2), das blendas de látex/amido (A1 e A2 – 75%/25%; A3 e A4 – 50%/50%; A5 e A6 – 25%/75%) e do amido puro (A1 e A2), (esquerda – 1,5k) e (direita – 5,0k)	47
Figura 36. Imagens de MEV do látex puro (L1 e L2), das blendas de látex/CMC (C1 e C2 – 75%/25%; C3 e C4 – 50%/50%; C5 e C6 – 25%/75%) e da CMC pura (C7 e C8), (esquerda – 1,5k) e (direita – 5,0k)	49
Figura 37. Imagens de MEV do látex puro (L1 e L2), das blendas de látex/HPMC (H1 e H2 – 75%/25%; H3 e H4 – 50%/50%; H5 e H6 – 25%/75%) e da HPMC pura (H7 e H8), (esquerda – 1,5k) e (direita – 5,0k)	51
Figura 38. Curvas (TGA) para filmes de látex, amido e amido/látex	54
Figura 39. Curvas (TGA) para filmes de látex, CMC e CMC/látex	56
Figura 40. Curvas (TGA) para filmes de látex, HPMC e HPMC/látex	58
Figura 41. Curvas DMA mostrando E' , E'' e $\tan\delta$ para um termoplástico	59
Figura 42. Dependência dos módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') em materiais poliméricos com o aumento da temperatura	60

Figura 43. Curvas DMA, módulo de armazenamento (E') obtidas para os filmes de látex, amido e as blendas amido/látex 61

Figura 44. Curvas DMA, relaxações ($\tan \delta$) obtidas para os filmes de látex, amido e as blendas amido/látex 62

Figura 45. Curvas DMA, módulo de armazenamento (E') obtidas para os filmes de látex, CMC e as blendas CMC/látex 63

Figura 46. Curvas DMA, relaxações ($\tan \delta$) obtidas para os filmes de látex, CMC e as blendas CMC/látex 64

Figura 47. Curvas DMA, módulo de armazenamento (E') obtidas para os filmes de látex, HPMC e as blendas HPMC/látex 65

Figura 48. Curvas DMA, relaxações ($\tan \delta$) obtidas para os filmes de látex, HPMC e as blendas HPMC/látex 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais fontes de produção de borracha natural	5
Tabela 2. Borrachas industriais mais importantes	6
Tabela 3. Principais dados da borracha natural	6
Tabela 4. Produção anual de éteres de celulose e solubilidade de acordo com o grau de substituição	11
Tabela 5. Composição química de alguns polissacarídeos comuns	16
Tabela 6. Porcentagem e massa de BN nos filmes, volume de látex a ser pipetado e massa do polímero	28
Tabela 7. Principais linhas de absorção na região do infravermelho do filme de BN puro	32
Tabela 8. Principais linhas de absorção na região do infravermelho do filme de amido puro	34
Tabela 9. Principais linhas de absorção na região do infravermelho do filme de CMC puro	38
Tabela 10. Principais linhas de absorção na região do infravermelho do filme de HPMC puro	42
Tabela 11. Temperaturas das etapas de degradação para os filmes de látex, amido e as blendas látex/amido	53
Tabela 12. Temperaturas das etapas de degradação para os filmes de látex, CMC e as blendas látex/CMC	55

Tabela 13. Temperaturas das etapas de degradação para os filmes de látex, HPMC e as blendas látex/HPMC	57
Tabela 14. Tan δ e E' para os filmes de amido e látex puros e as blendas de amido/látex	63
Tabela 15. Tan δ e E' para os filmes de CMC e látex puros e as blendas de CMC/látex	65
Tabela 16. Tan δ e E' para os filmes de HPMC e látex puros e as blendas de HPMC/látex	66

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

BN – borracha natural

BR – polibutadieno

CMC – carboximetilcelulose

CR – policloropreno

DMA – análise dinâmico-mecânica

EC – etilcelulose

EOT – polissulfeto

EPDM – copolímero de etileno, propileno e dieno

FPM – copolímero de fluoreto de vinilideno e hexaflúor-propileno

FTIR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

GS – grau de substituição

HEC – hidroxietilcelulose

HIPS – poliestireno de alto impacto

HPMC – hidroxipropilmetylcelulose

IIR – copolímero de isobutileno e isopreno

IR – poli-isopreno

LCST – temperatura crítica de solução inferior

MC – metilcelulose

MEV – microscopia eletrônica de varredura

NBR – copolímero de butadieno e acrilonitrila

PDMS – poli(dimetil-siloxano)

PPO – poli(óxido de fenileno)

SBR – copolímero de butadieno e estireno

TGA – análise termogravimétrica

T_g – temperatura de transição vítreia

UCST – temperatura crítica de solução superior

u.a. – unidade arbitrária

RESUMO

No presente trabalho blendas de amido, carboximetilcelulose e hidroxipropilmelcelulose com látex foram produzidas e caracterizadas quanto às suas propriedades físico-químicas. As blendas foram preparadas nas proporções em porcentagem de 12,5%/87,5%; 25%/75%; 37,5%/62,5%; 50%/50%; 62,5%/37,5%; 75%/25%; 87,5%/12,5%. As técnicas de caracterização empregadas foram a Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA). O látex foi coletado em uma fazenda situada na zona rural da cidade do Prata – MG, sendo logo em seguida tratada com hidróxido de amônio (NH₄OH) para evitar coagulação. Os polímeros Hidroxipropilmelcelulose, Carboximetilcelulose e Amido foram solubilizados em água deionizada, sendo que para o procedimento com o amido foi necessário um aquecimento de aproximadamente 50 °C e agitação para sua total dissolução. As análises de FTIR revelaram alterações no deslocamento de bandas nas blendas amido25%/látex75%, CMC50%/látex50% e nas demais, mudanças na intensidade dos picos nos espectros de acordo com as variações das proporções dos polímeros nas blendas. As imagens de MEV em geral, mostraram formação de fases nas misturas de amido/látex e CMC/látex, sendo que para a HPMC/látex, mostrou estruturas mais homogêneas indicando boa compatibilidade. Os resultados observados a partir das curvas de TGA mostram que a adição do látex no amido e na hidroxipropilmelcelulose leva a uma alteração na estabilidade térmica das blendas resultantes, enquanto que para as blendas com carboximetilcelulose não foi observado alterações na estabilidade térmica. As análises Dinâmico-Mecânico mostraram um aumento da resistência das blendas, consequentemente alterando as propriedades dos filmes, sendo evidenciada nos valores de E' e Tanδ. Os resultados apresentados mostraram que as blendas de HPMC/látex apresentam maior compatibilização e miscibilidade em relação às outras misturas investigadas, discutindo as limitações dos filmes puros e o melhoramento das propriedades das blendas obtidas.

Palavras-chave: Biopolímeros, blendas poliméricas, borracha natural, amido, carboximetilcelulose, hidroxipropilmelcelulose.

ABSTRACT

In this work, blends of starch, carboxymethyl cellulose and hydroxypropyl methylcellulose with latex were produced and characterized according to their physicochemical properties. The blends were prepared in the proportions in percentage of 12.5%/87.5%; 25%/75%; 37.5%/62.5%; 50%/50%; 62.5%/37.5%; 75%/25%; 87.5%/12.5%. The characterization techniques used were Spectroscopy in the Infrared region Fourier transform (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Dynamic-Mechanical Analysis (DMA). The latex was collected in a farm located in the rural town of Silver - MG, and then immediately treated with ammonium hydroxide (NH₄OH) to prevent clotting. The Hidroxipropilmelcelulose, Carboximetcelulose and starch polymers were solubilized in deionized water, and for the procedure with the starch was necessary warming of about 50 °C and shaking to its total dissolution. The FTIR analyzes revealed changes in band shift in the blends starch25%/latex75%, CMC50%/latex50% and in the other, changes in the intensity of the peaks in the spectra according to the variations in the proportions of the polymers in the blends. The SEM images generally show stages in the formation of mixtures of starch/latex and CMC/latex, and for HPMC/latex was more homogeneous structures indicating good compatibility. The results observed from TGA curves show that the addition of latex and hydroxypropyl starch in leads to a change in thermal stability of the resulting blends, while for the blends with carboxymethylcellulose no significant differences in the thermal stability. Dynamic-mechanical analysis showed an increased resistance of the blends, thus changing the properties of the films being shown in the values of E' and Tanδ. The results showed that the blends of HPMC/latex have greater compatibility and miscibility in comparison with other mixtures investigated, discussing the limitations of pure film and the improvement of the properties of the blends obtained.

Keywords: Biopolymers, polymer blends, natural rubber, starch, carboxymethyl cellulose, hydroxypropyl methylcellulose.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade por materiais e processos compatíveis com o meio ambiente tem motivado o estudo cada vez mais intenso de materiais obtidos de fontes renováveis, (biomassa) e o desenvolvimento de produtos recicláveis ou biodegradáveis (Rouilly et al, 2004; Gandini e Belgacem, 2002).

Nos anos 90, o tratamento de resíduos químicos gerados principalmente por indústrias despertou preocupação pelo aumento na degradação dos recursos naturais. Uma nova tendência na maneira como a questão dos resíduos químicos deve ser tratada começou a tomar forma. Esta nova visão do problema, com a proposição de novas e desafiadoras soluções, considera que, fundamentalmente, é preciso buscar uma alternativa que evite ou minimize a produção de resíduos, em detrimento da preocupação exclusiva com o tratamento do resíduo no fim da linha de produção (“end of pipe”). Este novo direcionamento na questão da redução do impacto da atividade química ao ambiente vem sendo chamado de “green chemistry”, ou química verde, química limpa, química ambientalmente benigna, ou ainda, química auto-sustentável (Tundo et al 2000 e Lenardão et al 2003).

O termo “verde” é empregado para descrever o desenvolvimento de métodos químicos e produtos que levem a um ambiente mais limpo, saudável e sustentável. O conceito do que torna um produto ecológico ainda está evoluindo, não existindo uma definição exata do termo “verde”. Pelo contrário, existe alguma consideração do benefício que o produto traz para o meio ambiente. Se um produto contribui para a preservação do meio ambiente, pode ser considerado um produto com graduação verde.

Mais especificamente, um produto é verde se o impacto sobre o ambiente é direto, mensurável e intrínseco ao produto. Pode-se listar alguns dos 12 critérios comuns para a classificação de produtos como verde, critérios estes chamados de os 12 princípios da Química verde.

1. Produtos que não têm emissões tóxicas;
2. Produtos que economizam energia;
3. Produtos feitos de materiais reciclados;
4. Produtos feitos a partir de resíduos industriais e agro-florestais;
5. Os produtos que são biodegradáveis;
6. Produtos feitos de recursos renováveis.

Apesar do fato de muitos produtos que não possuem emissões tóxicas não são adequadamente verde, estes mesmos podem geralmente ser considerados como produtos verdes porque substituem um material perigoso (Pasquini, 2012).

Desta forma, eletrodomésticos que economizam energia são considerados “verdes”. Embora eles não sejam intimamente verdes, exercem indiretamente um impacto positivo sobre o meio ambiente.

Atualmente fala-se muito sobre materiais e produtos reciclados e o benefício que produzem ao meio ambiente minimizando as emissões de resíduos e reduzindo a demanda de recursos. Em consequência destas vantagens, podemos então classificar como materiais verdes aqueles provenientes de resíduos industriais, agropecuários e da construção civil, dentre outros. Entre estes resíduos podemos incluir o bagaço de cana, cavacos de madeira, serragem, cascas de cereais, palha de milho, casca de arroz, restos de concreto, ferragens e materiais similares (Pasquini, 2012).

Percebe-se então, que o emprego dos materiais verdes está em exponencial crescimento, tanto como recurso para diminuir custos quanto pela questão ambiental. Se há um compromisso da sociedade para a preservação do meio ambiente, com ênfase no uso racional dos recursos renováveis, o desenvolvimento de novos materiais, particularmente elastômeros, tem seu lugar na nossa indústria (Pasquini, 2012).

2. FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA E REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Polímeros Elastoméricos

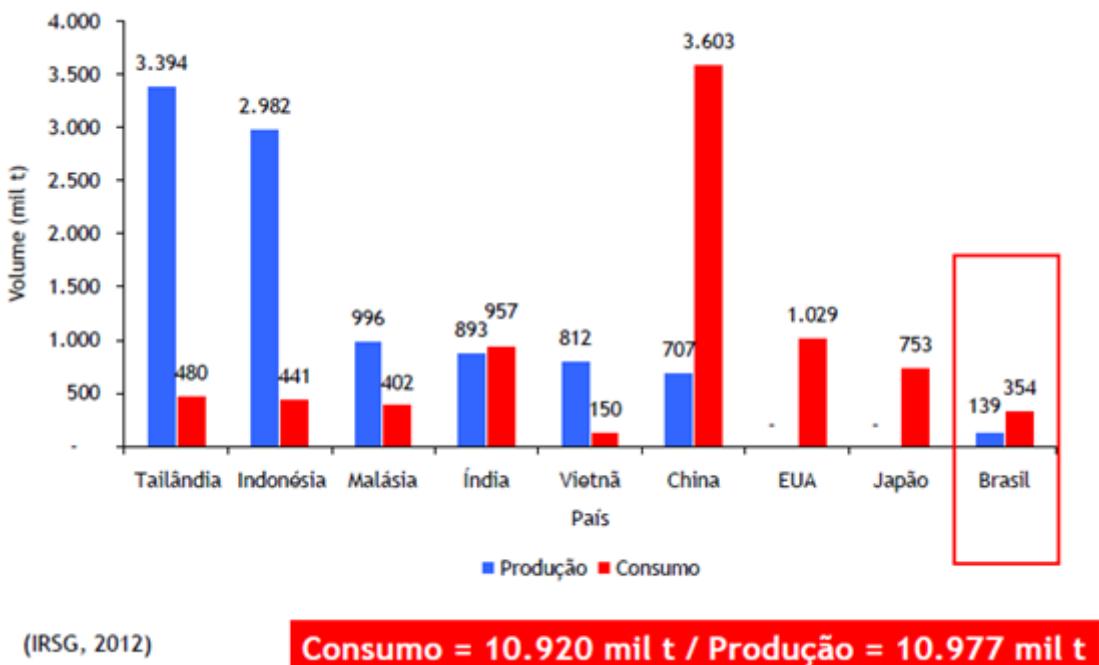
Dentre vários tipos de materiais poliméricos existentes, as borrachas, ou elastômeros se diferenciam por sua característica singular de permitirem grandes alongamentos em sua estrutura, seguido instantaneamente de quase total retração, especialmente quando se encontram na condição vulcanizada. Este fenômeno foi observado inicialmente na borraçha natural e passou a ser chamado de elasticidade. (Mano e Mendes, 1999). A vulcanização é o efeito que a BN sofre quando é reagida com enxofre a altas temperaturas, ocorrendo a formação de ligações cruzadas nas cadeias. Este processo provoca a transformação das propriedades plásticas da BN, passando-as a um estado altamente elástico (Moreno et al, 2008).

A borracha tem características próprias, únicas, que exibe elasticidade, que é a capacidade que possuem certas estruturas químicas de permitir grande deformação sob baixa tensão e, removida a força, retornar quase instantaneamente à condição inicial, sem perda significativa de forma e dimensões (Mano e Mendes, 1999).

A borracha foi conhecida pelos Europeus durante a segunda viagem de Cristóvão Colombo à América, àquela época (1493-1497) ainda conhecida como “Índias Ocidentais”. Os nativos usavam a borracha sob a forma de bolas, em jogos. A palavra borracha provém do Português; era o nome dado ao odre de couro usado na época para o transporte de vinho e água, o qual tempos depois passou a ser feito com látex de borracha. Por extensão, esse termo passou a significar o material contido no látex, isto é, o polímero *cis*-poliisopreno; daí, progressivamente, aplicou-se a todos os polímeros que eram sintetizados e tinham propriedades semelhantes à borracha sendo assim chamada de elastômero (“elastomer”) (Mano e Mendes, 1999).

Somente nos primórdios da Química por volta de 1826 é que a borracha natural foi reconhecida por Faraday como um hidrocarboneto. Willians em 1860 sugeriu que a borracha tinha como unidade básica C_5H_8 , isto é, o isopreno que era o principal componente volátil encontrado nos produtos de pirólise (Mano e Mendes, 1999). O Brasil, que era, até às primeiras décadas do século XX, o único produtor de borracha natural, passou a contribuir com apenas 1% do total da produção deste elastômero a nível mundial. Essa situação pouco se alterou ao longo dos anos como visto na **Figura 1**.

Figura 1. Produção e consumo mundial de borracha natural / 2011 (IRSG, 2012).



2.1.1. Características da borracha natural

O mais importante dos látices naturais é obtido da seringueira (*Hevea brasiliensis*, da família *Euphorbiaceae*); dela se extrai a borracha natural, um produto isoprenóide – *cis-poliisopreno* – conhecido de longa data, com múltiplas aplicações tecnológicas.

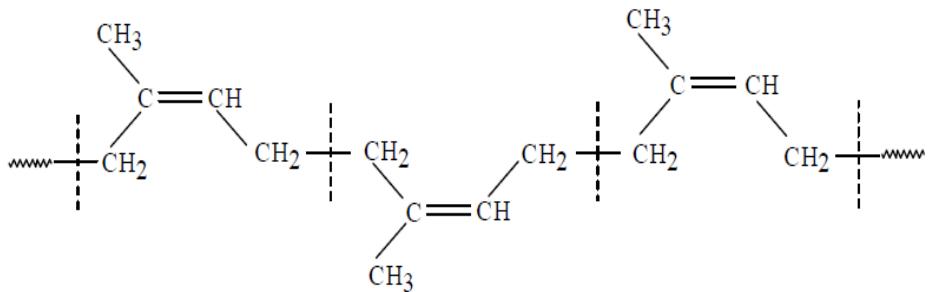
As borrachas apresentam padrões de comportamento único, não encontrando propriedades similares em outras classes de materiais. O estado elástico borrachoso é caracterizado por grande capacidade de deformação associada à completa recuperação. A BN pode ser estirada de cinco a dez vezes o seu comprimento original, sem se romper, atingindo o seu módulo de elasticidade máximo em grandes alongamentos. O comportamento elástico ideal requer deformação instantânea sob tensão sem dissipação de energia como calor; recuperação instantânea com a retirada da tensão e completo retorno às dimensões originais. Esta propriedade é característica somente de materiais poliméricos, e para tal, é necessário que suas cadeias devem ser muito longas e altamente flexíveis e estarem ligadas entre si formando retículos tidimensionais. (Akcelrud, 2007)

O Polímero da borracha natural possui configuração química regular; como mencionado anteriormente, é uma cadeia *cis-poliisoprénica* de massa molecular da ordem de 1310 KDa, como mostrado na **Tabela 1**.

Tabela 1. Principais fontes de produção de borracha natural (Rippel e Bragança, 2009).

Fonte	País de origem	Conteúdo de BN (massa molar média/KDa)	Produção (t/ano)	Produção (Kg ha ⁻¹ ano ⁻¹)
<i>Hevea brasiliensis</i> (seringueira)	Brasil	30-50 (1310)	9.789.000 (2007)	500-3000
<i>Parthenium argentatum</i> (guaiule)	México e sudoeste dos Estados Unidos	3-12 (1280)	2.600.000 (1988)	300-2000
<i>Manihot glaziovii</i> (maniçoba)	Brasil	3-12 (1000-1500)	----	----
<i>Ficus elástica</i> , <i>F. ovata</i> , <i>F. pumila</i> , <i>F. volgelii</i> (figueira-daborracha ou borracha Indiana)	Nigéria	15-28 (---)	----	----
<i>Taraxacum Kok-saghyz</i> (dente-de-leão russo)	Rússia	Até 30 (2180)	3000 (1943)	150-500
<i>Solidago altíssima</i> (goldenrod)	Estados Unidos	5-12 na raiz (160-240)	----	110-155

Já seu isômero, o *trans*-poliisopreno possui características inversas, sendo altamente cristalino e muito mais rígido. A representação da estrutura química do *cis*-poliisopreno é mostrada na **Figura 2**.

Figura 2. Representação da estrutura química do *cis*-poliisopreno (Simões, 2005).

Na **Tabela 2** estão relacionados alguns dos principais elastômeros de importância industrial.

Tabela 2. Borrachas industriais mais importantes (Mano e Mendes, 1999).

SIGLA	NOME	PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO
NR	Borracha natural	Biogênese
BR	Polibutadieno	Poliadição
IR	Poliisopreno	Poliadição
CR	Policloropreno	Poliadição
EPDM	Copolímero de etileno, propileno e dieno	Poliadição
IIR	Copolímero de isobutileno e isopreno	Poliadição
SBR	Copolímero de butadieno e estireno	Poliadição
NBR	Copolímero de butadieno e acrilonitrila	Poliadição
FPM	Copolímero de fluoreto de vinilideno e hexaflúor-propileno	Poliadição
PDMS	Poli(dimetil-siloxano)	Policondensação
EOT	Polissulfeto	Policondensação

Como este estudo visa as misturas de emulsões de borracha natural com outros polímeros de fontes renováveis, na **Tabela 3** temos um quadro com informações importantes sobre este polímero natural.

Tabela 3. Principais dados da borracha natural (Mano e Mendes, 1999).

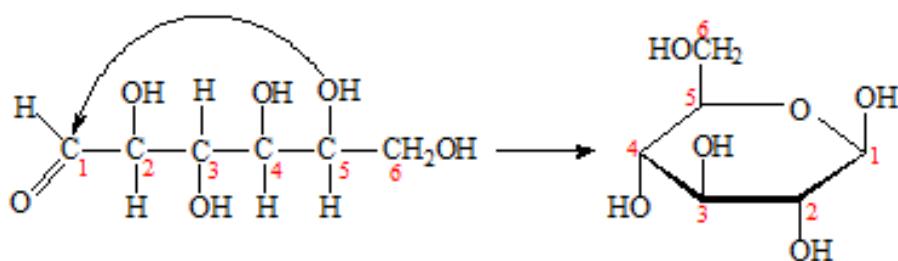
Precursor	Pirofosfato de geranila	
Polímero	cis-Poliisopreno	
Preparação	-Biogênese em seringueiras, planta da família das Euforbiáceas. Principal representante: <i>Hevea brasiliensis</i> .	
Propriedades	<p><i>Antes da vulcanização:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> -Peso molecular: $10^5 - 10^6$; d: 0,92 -Cristalinilidade: baixa; T_g: -72°C; T_m: 28°C -Material termoplástico. Forma soluções de grande pegajosidade. Propriedades mecânicas fracas. <p><i>Após a vulcanização:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> -Material termorrígido. Boa resistência mecânica. Grande elasticidade. 	

	Baixa deformação permanente. Baixa histerese.
Aplicações	<p><i>Após a vulcanização:</i></p> <p>-Gerais; pneus de grande porte, para aviões e tratores; peças com grande elasticidade, como elásticos e luvas cirúrgicas. Inadequado para contato com líquidos ou gases apolares.</p>
Nomes comerciais	-Borracha de seringueira (<i>Hevea brasiliensis</i>).
No Brasil	-Seringal nativo, na Amazônia. Plantações em SP e BA.
Observações	-A vulcanização é feita com enxofre. A borracha natural é auto-reforçadora. Negro-de-fumo é normalmente usado em pneumáticos, como agente reforçador. Para peças claras, ácido silícico pode ser empregado como reforço.

2.2. Celulose

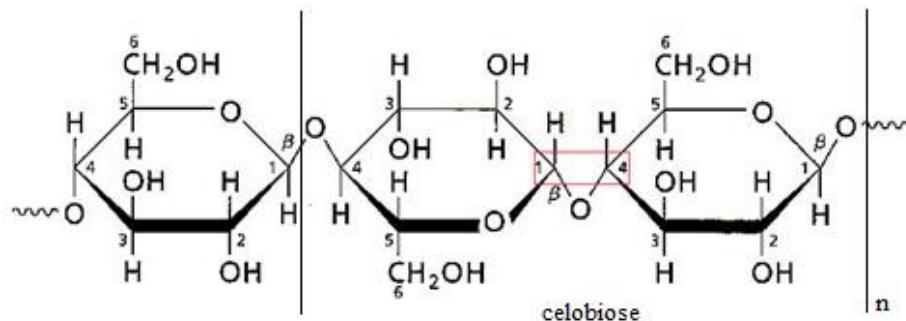
A celulose (polímero de glicose) é um dos principais constituintes dos chamados materiais lignocelulósicos juntamente com as hemiceluloses e a lignina. É um polissacarídeo estrutural sendo o principal componente das redes celulares rígidas que envolvem muitas células vegetais. Esse polissacarídeo simples responde por uma porcentagem significativa de toda matéria orgânica existente na Terra. A celulose é um polímero linear de unidades de glicose (β -D-glucose), unidas por ligações β -(1→4). A nomenclatura *D* vem do termo dextrógiro que significa que o composto possui a propriedade de desviar o plano da luz polarizada para a direita e faz menção ao posicionamento do grupo (-OH) à direita do átomo de carbono assimétrico C2, mostrado na **Figura 3**. (Moran et al, 2013).

Figura 3. Estrutura da *D*-Glucose (Moran et al, 2013).



Duas unidades de glicose formam uma unidade denominada celobiose, que também são conectadas por uma ligação β -(1→4), **Figura 4**.

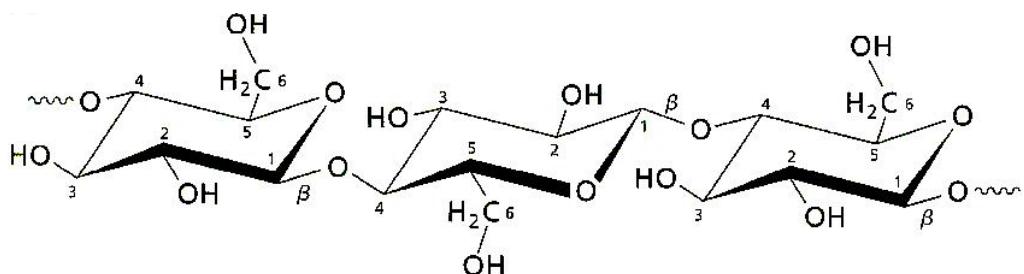
Figura 4. Estrutura molecular da celulose e da sua unidade monomérica cellobiose (Moran et al, 2013).



As moléculas de celulose variam muito de tamanho, contendo desde cerca de 300 até mais de 15.000 unidades de glicose, possuindo alto peso molecular.

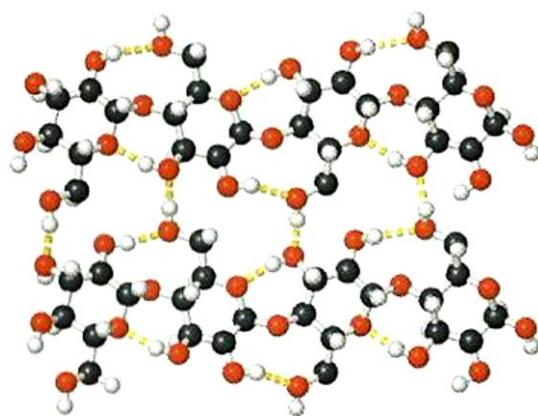
As ligações β da celulose resultam em uma conformação estendida rígida, na qual cada unidade de glicose é girada 180° em relação a seus vizinhos, **Figura 5**.

Figura 5. Conformação da cadeia de celulose (Moran et al, 2013).



As várias ligações de hidrogênio inter e intramoleculares na celulose levam à formação de feixes ou fibrilas de celulose (**Figura 6**), formando uma estrutura bastante rígida e resistente.

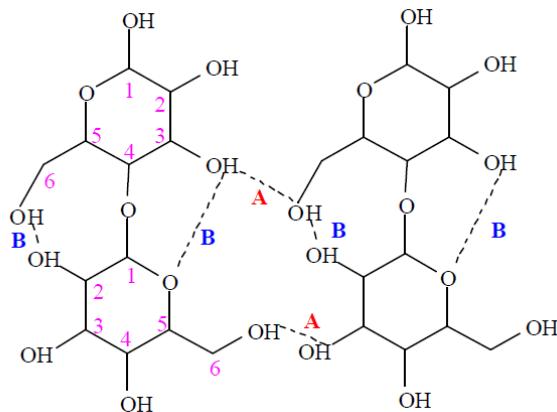
Figura 6. Fibrillas de celulose (Moran et al, 2013).



As ligações intramoleculares ocorrem entre os grupos (-OH) de uma mesma cadeia e são estas ligações que conferem rigidez e resistência à mesma. Já as ligações

intermoleculares ocorrem entre grupos (-OH) de cadeias adjacentes e são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular, **Figura 7**. (de Almeira, 2009; de Mesquita, 2012; D’almeida, 1988; Fengel e Wegener, 1989; Klem et al., 2005; Flauzino Neto et al, 2012).

Figura 7. Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) ligações de hidrogênio intramoleculares (Flauzino Neto, 2012).



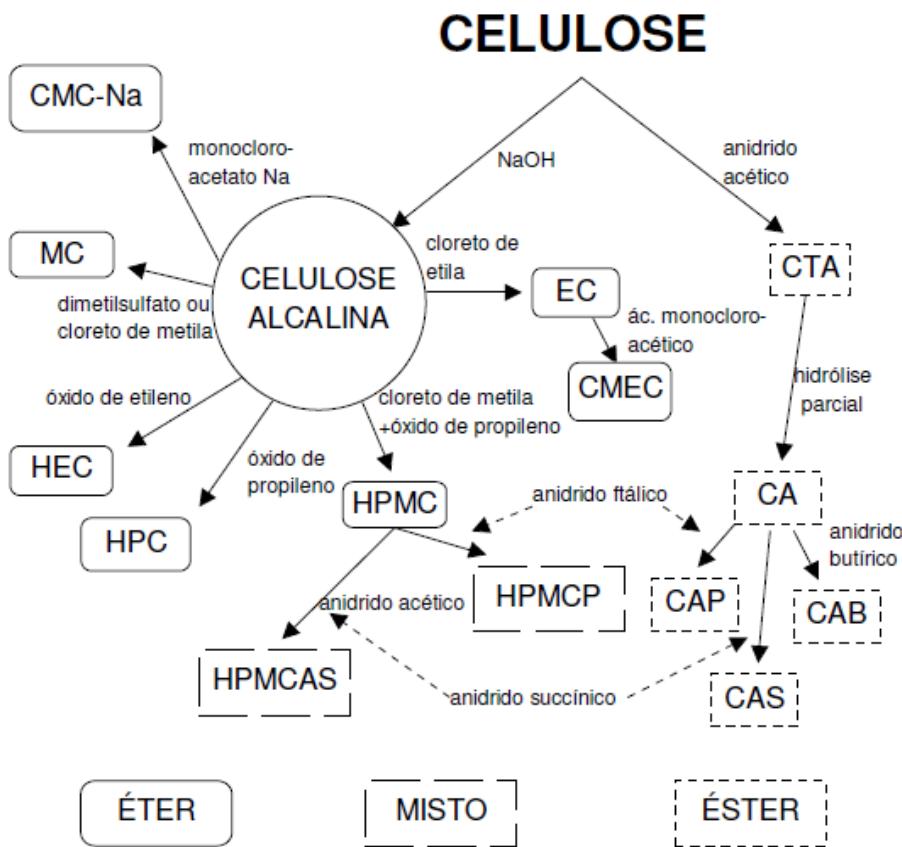
Devido à sua resistência, a celulose é utilizada para diversos fins, sendo componente de diversos materiais sintéticos, incluindo celofane e raion. Porém, também é muito utilizada como precursora de novos polímeros obtidos por derivatização da mesma.

2.2.1 Derivados da Celulose

Como visto anteriormente, a celulose é um polímero natural linear, composta por unidades glicosídicas. A fonte mais importante de obtenção deste polímero é a polpa da madeira, onde grande parte é destinada à produção de papel, sendo somente 2% destinada à produção de filmes e fibras, assim como na síntese de um grande número de ésteres e éteres (Fengel e Wegener, 1989).

Na **Figura 8** podemos observar exemplos de derivados de celulose obtidos em processos industriais e classificados quanto à sua função química.

Figura 8. Principais éteres e ésteres derivados da celulose (Lima Neto e Petrovick, 1997).



Dentre os dois grupos de derivados da celulose, destacaremos os éteres. Este conjunto de polímeros começou a ser sintetizado a partir de 1900, aparecendo em artigos somente no início de 1905. Os primeiros éteres de celulose produzidos eram solúveis somente em compostos orgânicos, e sua importância se tornou mais relevante quando começaram a produzir os compostos solúveis em água entre as décadas de 50 e 60. Os éteres de celulose com maior volume de produção são a carboximetilcelulose de sódio, hidroxietilcelulose, hidroxipropilmetylcelulose e a metilcelulose (da Cruz, 2011).

Os éteres de celulose são uma classe de compostos que competem com uma série de outros materiais, tais como borrachas, amidos, proteínas, polímeros sintéticos e até mesmo as argilas orgânicas. Por serem provenientes de recursos naturais e oferecerem um desempenho eficaz a um custo razoável, os éteres de celulose são mais vantajosos que os polímeros sintéticos (Majewicz e Just, 2004).

Esses éteres são obtidos a partir da alquilação da celulose e uma característica importante é sua solubilidade em água, tornando sua aplicação bastante relevante. A

Tabela 4 mostra alguns derivados de celulose sintetizados industrialmente, sua produção anual e a solubilidade em função do grau de substituição (GS) (da Cruz, 2011).

Tabela 4. Produção anual de éteres de celulose e solubilidade de acordo com o grau de substituição (de Melo, 2007; da Cruz, 2011).

Derivado de celulose	Produção anual (toneladas)	Grupo funcional	Grau de substituição (GS)	Solubilidade
Metilcelulose (MC)	150.000	-CH ₃	0,4 – 2,6	NaOH 4%
			1,3 – 2,6	Água fria
			2,5 – 2,9	Solventes orgânicos
Carboximetilcelulose (CMC)	300.000	-CH ₂ COONa	0,5 – 2,9	Água
Etilcelulose (EC)	4.000	-CH ₂ CH ₃	0,5 – 0,7	NaOH 4%
			0,8 – 1,7	Água fria
Hidroxietilcelulose (HEC)	50.000	-CH ₂ CH ₂ OH	0,1 – 0,5	NaOH 4%
			0,6 – 1,5	Água fria
Hidroxipropilmetylcelulose (HPMC)	60.000	-OCH ₂ CH(OH)CH ₃ -OCH ₃	0,21 1,4	Água

Em termos de produção anual, podemos notar que a carboximetilcelulose está bem a frente dos outros polímeros derivados da celulose. Esta diferença é explicada pela gama de aplicações da CMC como espessante, estabilizantes e na indústria farmacêutica.

Essas macromoléculas mudam as propriedades reológicas de soluções aquosas, mudando portanto sua viscosidade, aumentando a retenção de água e estabilizando suspensões. Uma das principais propriedades deste polímero é a de formar filmes finos e homogêneos comparativamente a outros polissacarídeos puros (da Cruz, 2011).

A esterificação da celulose tem como principal objetivo deixar estas macromoléculas mais solúveis em solventes convencionais. Na maioria das vezes o processo ocorre na presença de uma base forte, como o NaOH e um solvente inerte, como pode ser visto na **Figura 9** no caso dos ésteres, e na **Figura 10** no caso dos éteres.

Figura 9. Esquema de reações para obtenção dos principais esteres comerciais. $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{-CH}_3$ e $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$. (de Melo, 2007).

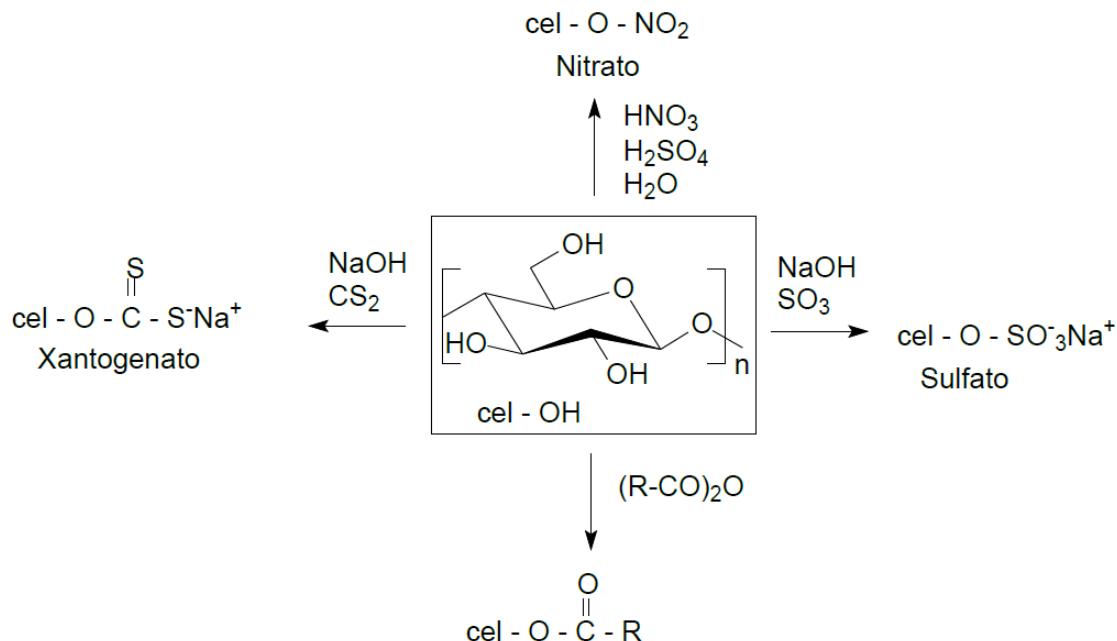
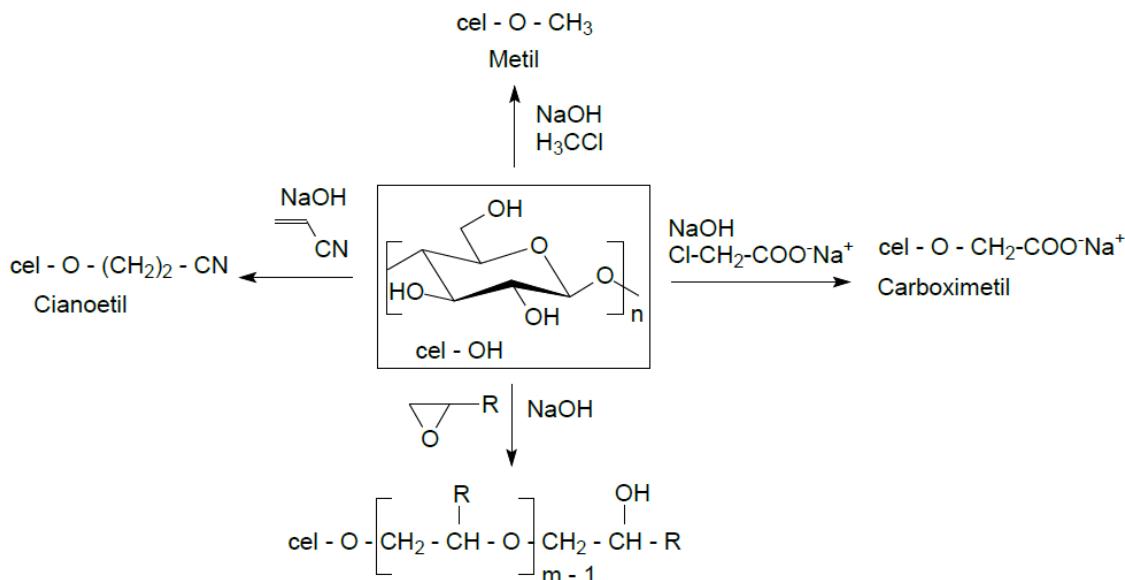


Figura 10. Esquema de reações para obtenção dos principais éteres comerciais. $R = \text{H}$ (hidroximetil), CH_3 (hidroxipropil) e $m = 1, 2, 3, \dots$ (de Melo, 2007).



Como mostrado anteriormente, os éteres de celulose são produzidos pela reação entre celulose purificada e um reagente alquilante em condições heterogêneas ou homogêneas (da Cruz, 2011).

A maior parte dos derivados é produzida por meio da celulose no estado sólido ou no estado expandido (reação heterogênea). A expansão das cadeias é necessária para

aumentar a acessibilidade na estrutura do polímero (Klemm et al, 1998).

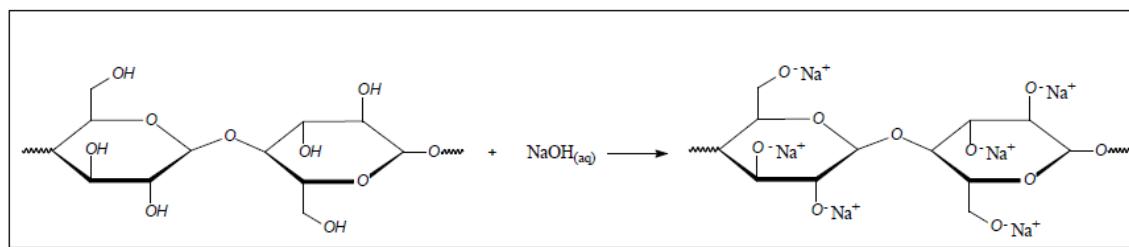
A acessibilidade e reatividade dos grupos hidroxila para as reações heterogêneas são determinadas pelas etapas de ativação que envolvem a quebra das ligações de hidrogênio por meio das fibras de celulose com o tratamento com soluções alcalinas. Esse processo de tratamento das fibras é chamado de mercerização (Klemm et al., 1998). A celulose mercerizada se torna mais acessível aos reagentes de síntese, podendo dar origem à produção de inúmeros derivados, tais como a carboximetilcelulose, hidroxietilcelulose e a hidroxipropilmetilcelulose (da Cruz, 2011).

2.2.2. Carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose é um polímero aniónico derivado da celulose sendo comercializada na sua forma sódica, ou seja, como carboximetilcelulose de sódio. Como já citado anteriormente, sua produção anual em escala industrial no Brasil corresponde a 300.000 toneladas, como visto na **Tabela 4** (de Melo, 2007). É amplamente usada em cosméticos como espessante em loções, xampus, em preparações dietéticas, em emulsões de tintas e em materiais de construção. A carboximetilcelulose pode ser sintetizada a partir da modificação química da celulose através de reação em meio básico, geralmente NaOH e monocloro-acético (monocloroacetato) (Mano, 2000).

Este processo consiste no prévio tratamento da celulose em meio básico na qual chamamos de mercerização. A interação entre os grupamentos (-OH) das unidades glicosídicas e o hidróxido de sódio é mostrado na **Figura 11**.

Figura 11. Reação entre o hidróxido de sódio e as unidades glicosídicas da celulose (de Melo, 2007).



A consequência da mercerização é o “alisamento” das fibras e a diminuição do índice de cristalinilidade, além de uma reorganização dos microporos presentes na estrutura da fibra.

Através de uma reação de substituição na celulose mercerizada (**Figura 12**), o monocloroacetato de sódio ($\text{ClCH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$) interage com o oxigênio aniónico dando origem à estrutura da carboximetilcelulose, mostrado na **Figura 13** (da Cruz, 2011).

Figura 12. Representação da reação química da produção da carboximetilcelulose (da Cruz, 2011).

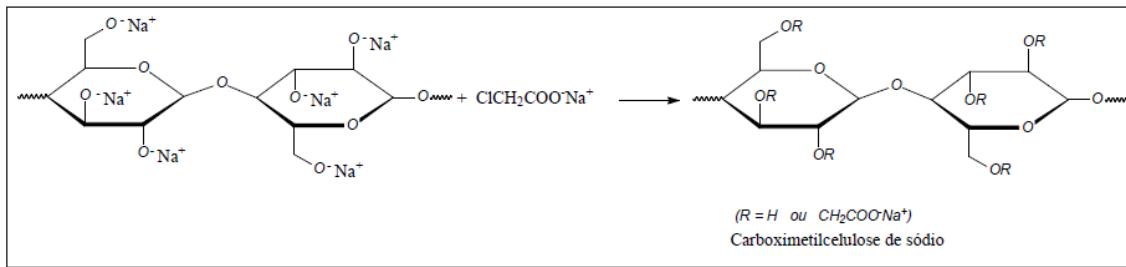
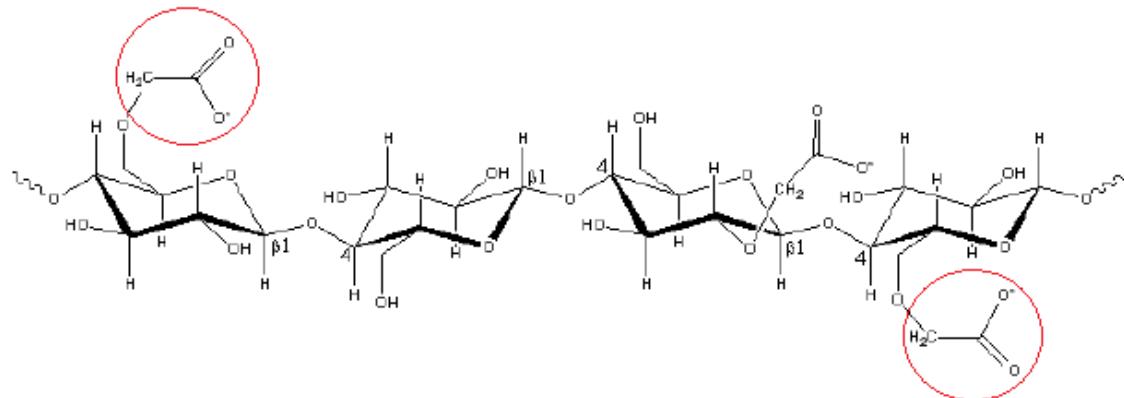


Figura 13. Estrutura química da carboximetilcelulose (Motta e Sold, 2012)



Além das aplicações já citadas sobre a carboximetilcelulose, pesquisas têm avaliado o uso deste biopolímero na formação de filmes comestíveis e em revestimentos a fim de manter a qualidade dos alimentos (Sayanjali et al, 2011).

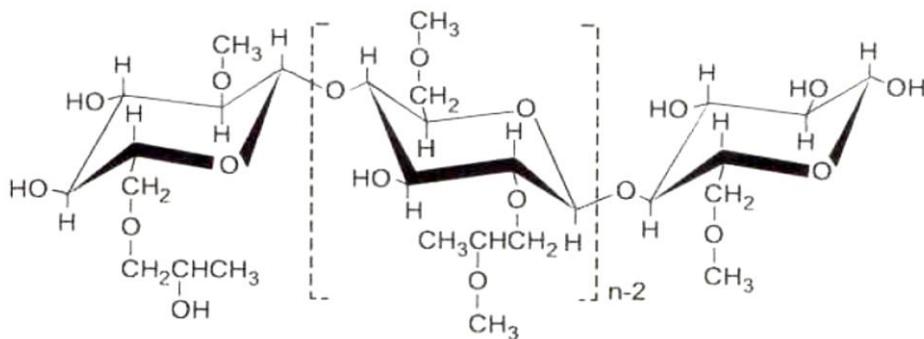
Filmes desenvolvidos a base de CMC têm baixa permeabilidade ao oxigênio, são transparentes, possuem uma boa estabilidade química e são facilmente atacados por microorganismos, portanto não são agressivos ao meio ambiente (Flauzino Neto et al, 2012).

Limitações dos filmes produzidos de CMC evidenciam o interesse pelo estudo das blendas formadas com outros polímeros que em geral apresentem melhoramento nas propriedades.

2.2.3. Hidroxipropilmetylcelulose

Assim como a CMC, a hidroxipropilmetylcelulose (HPMC) também pode ser obtida através do tratamento da celulose com solução de NaOH (mecerização) e posterior reação com cloreto de metila a fim de introduzir grupamentos metóxi ($-\text{OCH}_3$), sendo em seguida reagida com óxido de propileno para também introduzir grupos hydroxypropil ($-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) (Seitz et al, 2000). Na **Figura 14** pode-se observar a estrutura química representativa do HPMC (Solomons e Fhyhle, 2001).

Figura 14. Estrutura química do hidroxipropilmetylcelulose (HPMC) (Solomons e Fhyhle, 2001).



Este polímero é altamente higroscópico, sendo muito utilizado em formulações farmacêuticas em comprimidos para liberação controlada, como agente espessante em soluções oftálmicas e como fimes para revestimentos e embalagens já que é biodegradável.

A diferença na massa molar (viscosidade), substituição química (GS) e tamanho da macromolécula, permitem a seleção de filmes desta substância para diversas aplicações diferentes (Gustafsson et al, 1999). A utilização dos filmes de hidroxipropilmetylcelulose se deu principalmente na indústria alimentícia para evitar a perda de umidade e absorção de gordura no processo de frituras (Balasubramaniam et al, 1997).

A substituição de embalagens sintéticas por polímeros de fonte renováveis para aplicação em certos tipos de alimentos foi amplamente discutida por vários autores que discordavam de seu uso. Porém, razões econômicas, mas principalmente ambientais, fizeram com que as pesquisas neste campo aumentassem sensivelmente (Balasubramaniam et al, 1997).

2.3. Amido

Polissacarídeos geralmente são divididos em dois grandes grupos; os homopolissacarídeos, polímeros que contém unidades de apenas um monossacarídeo; e os heteropolissacarídeos, que contém unidades de mais de um tipo de monossacarídeo. Em consequência, os tamanhos e as composições das moléculas de polissacarídeos podem variar. A **Tabela 5** mostra alguns polissacarídeos mais comuns e a composição de suas moléculas (Moran et al, 2013).

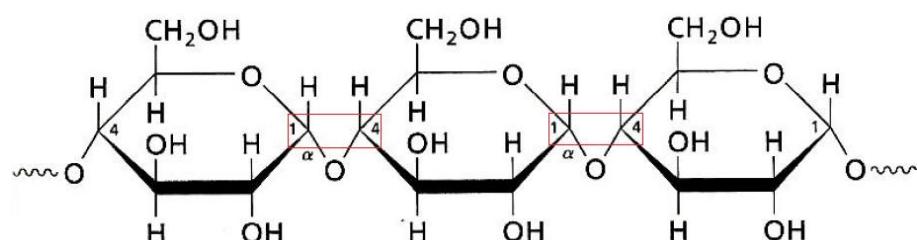
Tabela 5. Composição química de alguns polissacarídeos comuns (Moran et al, 2013).

Polissacarídeos		Componentes	Ligações
De armazenamento	Amido		
	• Amilose	Glicose	α -(1→4)
	• Amilopectina	Glicose	α -(1→4), α -(1→6) ramificadas
Estruturais	Celulose	Glicose	β -(1→4)
	Quitina	<i>N</i> -acetilglicosamina	β -(1→4)

O amido é um homopolissacarídeo de armazenamento de glicose mais abundante nas plantas, como batatas, ervilhas, feijões e milho. Está presente nas células destes vegetais como uma mistura de dois polissacarídeos diferentes: amilose (cerca de 20%) e amilopectina (cerca de 80%) (Bruice, 2006).

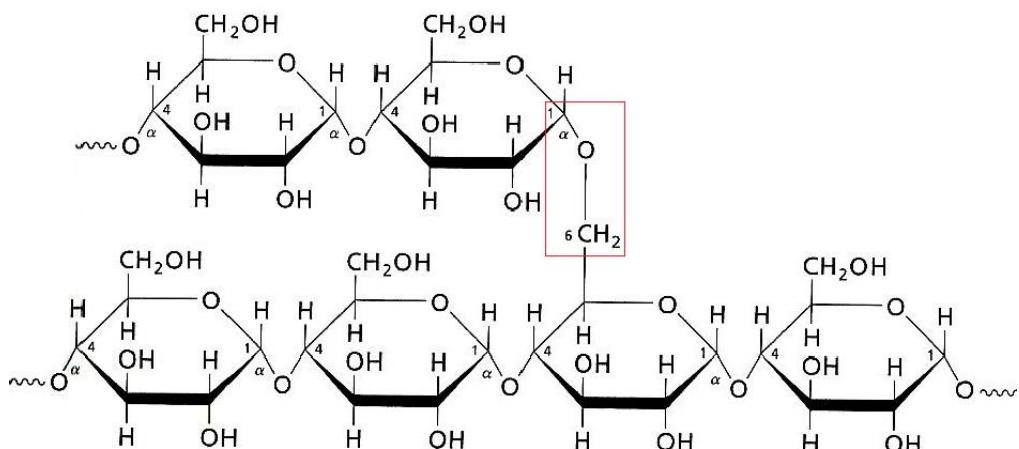
A amilose é um polímero não ramificado com cerca de 100 a 1.000 unidades de *D*-glicose unidas por ligações glicosídicas α -(1→4) como mostrado na **Figura 15**.

Figura 15. Estrutura molecular da amilose, componente do amido (Moran et al, 2013).



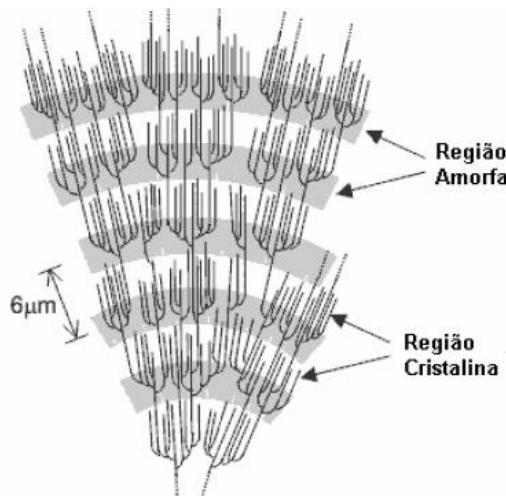
A amilopectina (**Figura 16**) é uma versão ramificada da amilose, ou seja, cadeias laterais poliméricas que são unidas via ligações glucosídicas α -(1→6) às cadeias lineares da amilose. Em média, a ramificação ocorre a cada 25 unidades, e os ramos contém de 15 a 25 unidades de glicose. Moléculas de amilopectina isoladas de células vivas contêm cerca de 300 a 6.000 resíduos de glicose (Moran et al, 2013).

Figura 16. Estrutura molecular da amilopectina, componente do amido (Moran et al, 2013).



O amido não é totalmente cristalino, apresentam somente cerca de 20 a 45% de sua composição neste estado. A estrutura tridimensional que corresponde às regiões de duplas hélices da amilopectina é em grande parte a responsável pelo caráter parcialmente cristalino do amido. Acredita-se que a amilopectina está disposta em um arranjo constituído por um esqueleto de cadeias ramificadas ao qual estão ligados aglomerados de cadeias lineares representados na **Figura 17** (Van Soest e Vliegenthart, 1997; Poutanen e Forssell, 1996; Biliaderis, 1992; Jacob e Curvelo, 2006).

Figura 17. Regiões amorfa e cristalina no grânulo do amido (Parker e Ring, 2000; Buléon et al., 1998).



Embora não seja realmente hidrossolúvel, quando hidratados, os grânulos tendem a inchar, ocorrendo um aumento de volume. Além disso, por apresentarem uma estrutura sem ramificações, duas ou mais moléculas de amilose podem interagir através de ligações de hidrogênio formando agregados e regiões micelares onde pode haver presença de cristais. Na amilopectina a interação entre as cadeias é parcial e ocorre preferencialmente pelas extremidades das moléculas (Buléon et al., 1998; Gallant et al, 1992; Tester et al, 2004; Rohr, 2007).

Ao se elevar a temperatura da solução gradativamente, a absorção de água pelos grânulos tende a aumentar drasticamente expandindo-se cerca de 10 a 100 vezes em volume, dependendo do tipo de amido. Esse processo é chamado de gelatinização, sendo este termo relacionado para designar um estado fisicamente modificado do amido, obtido por ruptura granular, resultando em menor ordem e cristalinidade (Jacob e Curvelo, 2006).

Quando as cadeias poliméricas do amido vão se resfriando, elas se reagrupam através de ligações de hidrogênio entre hidroxilos de polímeros adjacentes na qual chamamos de retrogradação¹, liberando água e quebrando a estrutura do gel formado, favorecendo uma estrutura mais ordenada. (Parker e Ring, 2000).

O amido possui alto valor calórico por isto é tradicionalmente usado na alimentação como fonte principal de glicose. Na indústria farmacêutica é empregado como cosmético, aglutinante, dispersante, espessante e como agente de revestimento em ferimentos (Sarker e Nahar, 2009). Trata-se de uma matéria-prima renovável, biodegradável, não tóxica, cuja extração pode ser através das raízes e dos tubérculos, como a mandioca e a batata, bem como dos cereais como, o trigo, o milho e o arroz. (Van Der Burgt et al., 1998).

Devido à grande disponibilidade, à baixa temperatura de gelatinização e a boa estabilidade do gel, o amido é muito comercializado. Atualmente é foco em pesquisas por conter propriedades biodegradáveis e ser classificado como um material termoplástico. Filmes são produzidos principalmente quando a fonte de amido possui elevado conteúdo de amilose, uma vez que estas macromoléculas são responsáveis pela capacidade de formação dos filmes de amido (Mali et al., 2006; Heliodoro, 2013).

¹ Retrogradação é a volta dos grânulos ao estado primitivo, ou seja, antes da gelatinização.

A manipulação de filmes a base de amido primeiramente ocorre a partir do desmantelamento da estrutura semicristalina dos grânulos, e posterior adição de um plastificante, como água, glicerina, dentre outros (Feira, 2010; Heliodoro, 2013).

Amidos com alto teor de amilose gelificam e formam filmes com facilidade, por isso, são usados principalmente em produtos como *nuggets*, aos quais confere baixa absorção de óleo durante a fritura, deixando-o mais crocante (Collona et al., 1992; Weber et al, 2009). A modificação do teor de amilose favorece a formação de filmes, alterando propriedades funcionais de espessamento e gelificação (Rohr, 2007).

2.4. Blendas Poliméricas e Compósitos

Blendas poliméricas são consideradas misturas de dois ou mais polímeros combinados para se obter um novo material com propriedades diversas dos que o originaram (de Paoli, 2008).

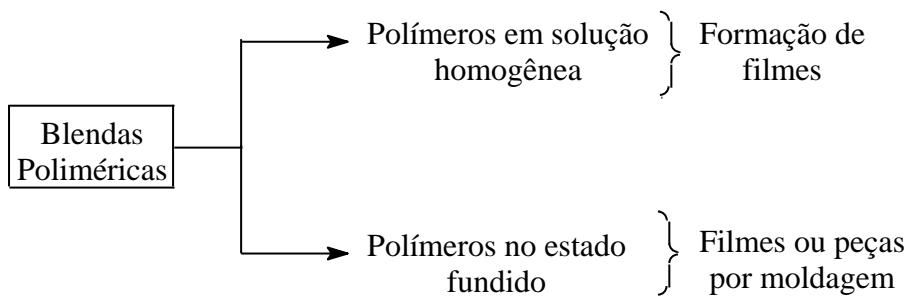
Já os compósitos são outra classe de materiais poliméricos, onde temos uma mistura completamente imiscível de dois ou mais componentes (de Paoli, 2008).

A principal diferença entre estes dois tipos de misturas poliméricas está no fato de que os compósitos são materiais heterogêneos multifásicos, formados por, pelo menos, uma fase contínua e uma descontínua, ou seja, permanecem separados e dispersos no interior da estrutura acabada (Pasquini, 2012).

A IUPAC² define uma blenda polimérica como sendo uma mistura macroscopicamente homogênea de dois ou mais polímeros diferentes. Podem ser preparadas através de vários processos, porém os mais utilizados são a mistura de polímeros fundidos a quente, ou a dissolução dos componentes poliméricos em um mesmo solvente que será posteriormente evaporado (de Paoli, 2008). Na **Figura 18** está representado um esquema da preparação de blendas através de solubilização e na forma fundida dos polímeros participantes.

² IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry.

Figura 18. Métodos de obtenção de blendas poliméricas (Adaptado de de Paoli, 2008).



Na maioria das vezes, estas misturas são imiscíveis e a interação entre seus componentes fica dependente do uso de compatibilizantes ou aditivos, originando blendas compatíveis com propriedades úteis (Akcelrud, 2007). O estudo e a preparação de misturas de dois ou mais polímeros possuem um vasto campo e já constitui uma parte importante da ciência dos polímeros (de Paoli, 2008).

Os termos miscível e imiscível estão relacionados unicamente às propriedades intrínsecas dos polímeros participantes, formando sistemas homogêneos, enquanto os termos compatível e incompatível relaciona-se às características de desempenho do material, como resistência mecânica. A compatibilidade destes materiais pode ser modificada conforme mencionado anteriormente, a miscibilidade não, pois é uma propriedade termodinâmica intrínseca do sistema (Akcelrud, 2007).

Estes sistemas são estudados quanto ao processo de mistura, a miscibilidade dos componentes e quanto às aplicações, levando-se em consideração a compatibilidade da blenda, ou seja, o quanto as propriedades da blenda são aditivas (a adição de um polímero a outro não manifesta alterações nem positivas nem negativas às propriedades das blendas em relação aos polímeros puros) e sinérgicas (as propriedades atingidas pelas blendas em determinadas composições são superiores às propriedades dos polímeros puros). Os dois aspectos podem caminhar juntos (miscibilidade e compatibilidade), mas é importante ressaltar que blendas imiscíveis podem ser compatibilizadas alcançando importância tecnológica e industrial (Jacob e Curvelo, 2006).

Como já citado, blendas miscíveis são homogêneas, devido a existência de interações específicas entre os segmentos dos polímeros, impedindo a separação das fases (Neiro et al., 2000; Zaccaron, 2005).

A morfologia das blendas depende de uma série de fatores, tais como a temperatura de processamento, cinética do processo de mistura, viscosidade e presença de aditivos. Entretanto o fator principal responsável pela miscibilidade é de natureza

termodinâmica, ou seja é dependente da energia livre de Gibbs (ΔG_m) e consequentemente da entalpia (ΔH_m) e entropia (ΔS_m) de mistura. A relação entre essas variáveis é dada por (Akcelrud, 2007):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

- Para $\Delta G_m > 0$: A blenda é imiscível em qualquer proporção entre os polímeros da mistura;
- Para $\Delta G_m < 0$: A blenda é miscível quando sua derivada segunda em relação à fração volumétrica do segundo componente ϕ_2 deverá ser maior que zero em todas as composições (Akcelrud, 2007):

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,p} > 0$$

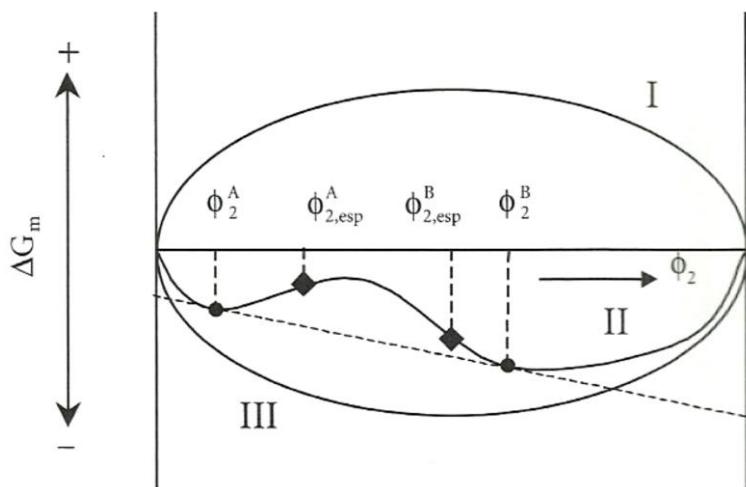
A capacidade de uma mistura polimérica de formar uma única fase está diretamente associada à temperatura, pressão e composição dos polímeros na mesma (de Paoli, 2008).

Para misturas de dois polímeros, pode-se observar na **Figura 19** a existência de três tipos de dependência da energia livre da mistura (ΔG_m) em relação à composição, representada pela fração volumétrica do componente 2 (ϕ_2) para um par polimérico.

- Região I: imiscibilidade total;
- Região II: miscibilidade parcial;
- Região III: miscibilidade total.

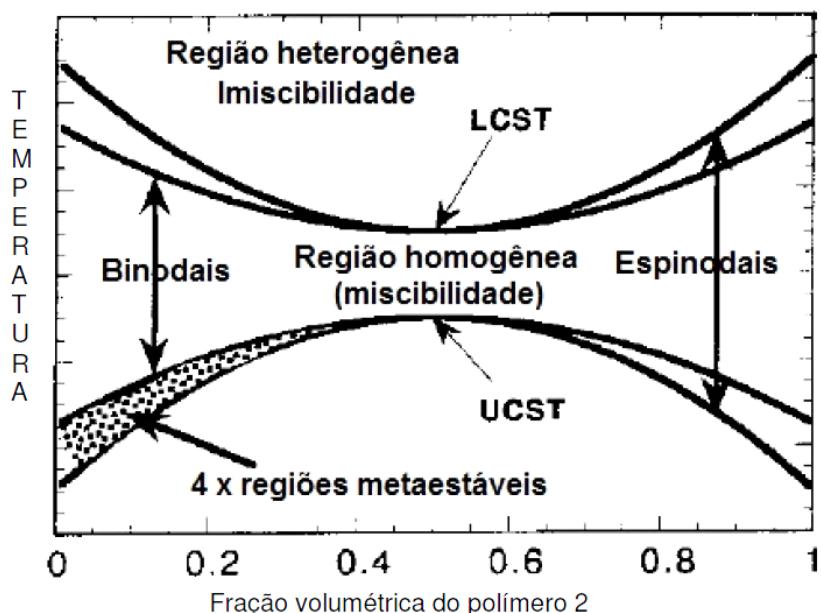
A curva II ilustra o caso intermediário de miscibilidade parcial, em que a mistura se separa em duas fases nas composições ϕ_2^A e ϕ_2^B , que correspondem aos pontos situados na tangente comum da curva de energia livre (•); nas composições $\phi_{2,esp}^A$ e $\phi_{2,esp}^B$, estão representados os pontos espinodais (♦) (Akcelrud, 2007).

Figura 19. Gráfico da variação da energia livre e composição dos polímeros (Akcelrud, 2007).



O equilíbrio de fases depende da temperatura. Quando um sistema inicialmente miscível separa-se em fases com o aquecimento, diz-se que existe uma temperatura crítica de solução inferior (*lower critical solution temperature*, LCST). No caso oposto, em que a separação de fases ocorre abaixo de determinada temperatura, fica caracterizada a existência de uma temperatura crítica de solução superior (*upper critical solution temperature*, UCST) mostrado na **Figura 20** (Akcelrud, 2007).

Figura 20. Diagrama de fases para uma blenda polimérica (Blazek, 2012).



A região estável é separada da região instável por uma região metaestável através das curvas *binodal* e *espinodal*. Na região instável, o sistema sofrerá inevitável separação

de fases (ϕ_2^A e ϕ_2^B , visto na **Figura 19**) por meio de um processo denominado *decomposição binodal*. Na região metaestável, a separação de fases ocorrerá quando houver alguma flutuação na composição atingindo os valores $\phi_{2,esp}^A$ e $\phi_{2,esp}^B$, na **Figura 19**, por meio de um processo chamado *decomposição espinodal*. A morfologia resultante desses processos de separação de fases poderá variar desde uma fase contínua (*matriz*), contendo domínios da fase dispersa, até aquela na qual existam duas *fases co-contínuas*, mas sempre haverá alguma porção de uma fase contida na outra (Akcelrud, 2007).

O comportamento LCST é o mais comum e precisa ser considerado em processos nos quais temperaturas elevadas podem causar separação de fases durante a moldagem, com consequências negativas para o produto final. Por outro lado, o comportamento UCST é mais difícil de ser observado, uma vez que a temperatura correspondente poderá situar-se baixo da transição vítreia. Nessa situação, as macromoléculas não possuem a mobilidade necessária para a separação de fases (Blasek, 2012).

O fato de a maioria dos pares poliméricos não formar sistemas miscíveis deve-se à pequena variação de entropia combinatorial resultante da mistura de dois polímeros de alta massa molar. Essa entropia pode ser representada na equação:

$$\Delta S_m = \left(\frac{RV}{V_R} \right) \left[\left(\frac{\phi_1}{X_1} \right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{X_2} \right) \ln \phi_2 \right]$$

Onde R é a constante universal dos gases; V é o volume da blenda, V_R é um volume de referência relativo à menor unidade monomérica; ϕ_i é a fração volumétrica do polímero 1 ou 2 e X_i é o grau de polimerização do polímero 1 ou 2. A entalpia de mistura pode ser expressa como um parâmetro de interação adimensional por segmento de polímero (χ), baseado na equação:

$$\Delta H_m = RT \left(\frac{V}{V_R} \right) \chi_{ij} \phi_i \phi_j$$

Portanto, a equação da energia livre de Gibbs pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta G_m = \left(\frac{RTV}{V_R} \right) \left[\left(\frac{\phi_1}{X_1} \right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{X_2} \right) \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right]$$

Onde χ_{12} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins correspondente à mistura dos polímeros 1 e 2.

Considerando que os graus de polimerização X_1 e X_2 na equação da variação da entropia são grandes, o valor de ΔS_m será pequeno e, portanto, para $\Delta G_m < 0$, é preciso que $\Delta H_m \leq 0$ ou tenha um valor positivo muito pequeno. Isso implica na necessidade de interações intermoleculares favoráveis entre os componentes, tais como ligações de hidrogênio, formação de complexos e forças dipolares. A equação também mostra que aumentos na massa molar direcionam o sistema para maior imiscibilidade. Portanto, a não ser quando ocorrem interações específicas entre os componentes, raramente blendas poliméricas exibem completa miscibilidade (Akcelrud, 2007).

Na mistura de dois polímeros, de natureza química diferente, de qualquer dimensão ou forma, para que ocorra uma interação é essencial a existência de áreas de contato entre eles. Quanto maior for essa área, maior será a possibilidade de ocorrer interação física e química entre os dois componentes (Mano, 2000).

A produção destes novos materiais a partir principalmente de polímeros de fonte renováveis e biodegradáveis ou parcialmente biodegradáveis, é uma forma de evitar a necessidade de investir no desenvolvimento de novos monômeros ou de novos processos de polimerização (Canevarolo Jr, 2002; Rotta, 2008). Além do que, a mistura de dois ou mais polímeros reflete um ganho econômico e agiliza a obtenção de um novo material com propriedades diferentes daquelas apresentadas pelas macromoléculas puras (Miura et al., 1999).

Vários estudos têm sido realizados no desenvolvimento de novos materiais a partir da mistura de dois ou mais polímeros (Zaccaron, 2005; Rohr, 2007). Dissertações envolvendo as misturas entre a borracha natural e amido foram referenciadas de acordo com os resultados encontrados neste trabalho (Heliodoro, 2013; Jacob e Curvelo, 2006). Porém poucos fazem menção entre blendas envolvendo a borracha natural com a carboximetilcelulose e com a hidroxipropilmetilcelulose.

Dependendo do método utilizado na preparação e proporção entre os constituintes das blendas, algumas propriedades de um dos polímeros na mistura, podem ser mascaradas e outras podem ser ressaltadas, sendo que este aspecto nem sempre é prejudicial no que se refere à aplicação prática comercial (Heliodoro, 2013).

Como já representado na **Figura 18**, blendas poliméricas podem ser produzidas a partir de termoprenssagem, “*casting*” de solução ou espalhamento de solução, mistura

mecânica e térmica, entre outros. Para o presente trabalho, as blendas foram produzidas a partir da técnica de “*casting*” de solução dos polímeros (Heliodoro, 2013).

Neste sentido, este estudo visa confeccionar e caracterizar blendas e filmes a partir de polímeros naturais quanto às suas propriedades físicas, estruturais e mecânicas visando a obtenção de uma blenda com propriedades diferentes dos filmes puros e ainda atendendo os critérios para classificação destes materiais como “verdes”.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O presente trabalho teve por objetivo confeccionar e caracterizar blendas formadas a partir de polímeros de fontes renováveis pela mistura entre látex/amido, látex/CMC e látex/HPMC.

3.2. Objetivos Específicos

- Investigar sobre as macromoléculas de fontes renováveis e a formação de blendas usando um polímero elastomérico;
- Preparar blendas látex/amido, látex/CMC e látex/HPMC nas proporções de 87,5%/12,5%; 75%/25%; 62,5%/37,5%; 50%/50%; 37,5%/62,5%; 25%/75% e 12,5%/87,5%;
- Avaliar através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) os filmes puros e as mudanças nas interações intermoleculares na produção das blendas;
- Observar utilizando a Microscopia eletrônica de varredura (MEV) a morfologia das blendas obtidas;
- Analisar a estabilidade térmica das blendas através da termogravimetria (TGA);
- Através da análise Dinâmico-Mecânica (DMA) avaliar as propriedades mecânicas das blendas.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Coleta do Látex

O látex foi coletado em uma fazenda situada na zona rural da cidade do Prata – MG, sendo logo em seguida tratada com hidróxido de amônio (NH_4OH) para evitar coagulação sendo armazenado em frascos de plástico acondicionados na geladeira (**Figura 21**).

Figura 21. Amostras da emulsão de látex estabilizadas com hidróxido de amônio.

Fonte: Próprio Autor



Após a coleta do látex, para evitar o processo de coagulação espontânea deve-se adicionar a ele uma pequena quantidade de uma solução de hidróxido de amônio. O látex é definido como uma dispersão coloidal de uma substância polimérica em meio aquoso. As partículas de borracha são envolvidas por uma membrana fosfolipoprotéica que lhe confere carga negativa promovendo a estabilidade coloidal das partículas (Galiani, 2010).

O látex extraído pode apresentar uma concentração de borracha natural entre 30-60% em massa, tornando o produto viável economicamente para ser transportado e com qualidades apropriadas para uso em muitos processos industriais. Além da porcentagem da borracha natural o látex ainda possui proteínas (1%), fosfolipídios (3%) e traços de potássio, magnésio e cobre (Carvalho et al, 2003).

Para a quantificação da borracha, a amostra foi devidamente homogeneizada e em seguida retirada uma alíquota de 30 mL de látex, sendo quantitativamente transferida para uma placa de Petri previamente pesada em balança analítica de precisão. O conjunto foi então levado à estufa a uma temperatura de 50 °C por aproximadamente 72 horas para

que o solvente fosse evaporado a fim de determinar a quantidade de borracha nesta alíquota. Obteve-se para 30 mL de látex uma quantidade de 14,3856 g de borracha natural, ou seja, 48,0% de teor de sólidos.

4.2. Preparação dos filmes

Os polímeros utilizados neste trabalho foram:

- Amido: Amilogil 1700 (20% amilose/80% amilopectina) – Empresa “Cargill Agrícola S.A.”
- CMC: CAS N°.:9004-32-4, D.S: 0,9 – Sigma-Aldrich, Inc.
- HPMC: Nº H8384, D.S. (metil: 28–30%; hidroxipropil 7–12%) – Sigma-Aldrich, Inc.

Blendas destes polímeros (Amido/CMC/HPMC) e látex foram preparadas nas proporções em porcentagem polímero/látex de 12,5/87,5; 25/75; 37,5/62,5; 50/50; 62,5/37,5; 75/25; 87,5/12,5, totalizando 1 g. Considerando o teor de borracha natural no látex de 48,0%, determinou-se as proporções de látex e polímeros para composição das blendas, conforme **Tabela 6**.

Tabela 6. Porcentagem e massa de BN nos filmes, volume de látex a ser pipetado e massa do polímero.

Proporção de BN nas blendas (%)	Massa de BN (g)	Volume de látex (mL)	Massa (g) Amido/CMC/HPMC
100	1,000	2,10	0,000
87,5	0,875	1,84	0,125
75	0,750	1,58	0,250
62,5	0,625	1,31	0,375
50	0,500	1,05	0,500
37,5	0,375	0,79	0,625
25	0,250	0,53	0,750
12,5	0,125	0,26	0,875
0	0	0	1,000

Fonte: Próprio Autor

As blendas foram preparadas via técnica “*Casting*” pela dissolução dos polímeros em água. Os polímeros HPMC, CMC e Amido foram inicialmente solubilizados em água deionizada, sendo que para o procedimento com o amido foi necessário um aquecimento de aproximadamente 50 °C e agitação para sua total dissolução. Em seguida adicionou-se a emulsão de látex à solução de cada polímero sob agitação à temperatura ambiente.

Depois de homogeneizadas as misturas foram adicionadas em placas de Petri e levadas à estufa a uma temperatura de 50 °C até que o solvente fosse evaporado. Os filmes das blendas resultantes foram utilizados nos estudos descritos neste trabalho.

Foram preparados ainda filmes puros de HPMC, CMC, Amido e Látex para posterior comparação dos resultados com as blendas.

4.3. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos filmes obtidos, foram analisados em um aparelho da marca Agilent Technologies, modelo Cary 640 FTIR, com resolução de 4 cm⁻¹, na faixa de 500-4000 cm⁻¹ com 32 varreduras usando o modo de reflectância total atenuada (ATR).

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para as análises de microscopia eletrônica foi utilizado um microscópio Carl Zeiss, modelo EVO MA 10 para verificar as propriedades morfológicas dos filmes puros e das blendas formadas. Um pequeno pedaço dos filmes imerso em nitrogênio líquido foi fraturado e acondicionado em um porta amostras metálico (Stub) contendo fita de carbono de dupla face (Denton Vacuum Inc., Moorestown, NJ, U.S.A.) como suporte e foram recobertas com ouro. Todas as amostras foram examinadas com uma tensão de aceleração de 10 kV.

4.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi usada para avaliar a estabilidade térmica dos filmes puros e das blendas. As medidas foram obtidas em um equipamento Shimadzu DTG-60H, em que os filmes puros e as blendas foram colocadas em um cadrinho de alumínio, utilizando de 2 a 7 mg de amostra. Os ensaios foram realizados em atmosfera

de nitrogênio a uma vazão de 50 mL/min. A taxa de variação da temperatura foi de 10 °C/min e a perda de massa foi registrada de 25 a 600 °C.

4.6. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA), também conhecida como análise termodinâmico-mecânica (DMTA) relaciona as propriedades mecânicas às mudanças conformacionais e as deformações de sistemas poliméricos. Estas propriedades foram caracterizadas nos filmes dos polímeros puros e nas blendas obtidas.

Utilizou-se um analisador mecânico dinâmico (DMA Q800, TA Instruments) equipado com acessório DMA-RH. Os filmes testados possuíam comprimento, largura e espessura de aproximadamente 30 mm, 5 mm e 0,2 mm, respectivamente. Os parâmetros de ensaio usados foram em amplitude de 20 μm , freqüência de 1 Hz, na faixa de -100 a 250 °C e taxa de aquecimento de 3 °C/min. Para o estudo das propriedades viscoelásticas, os resultados, módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tangente do ângulo de fase ($\text{Tan } \delta = E''/E'$), foram analisados.

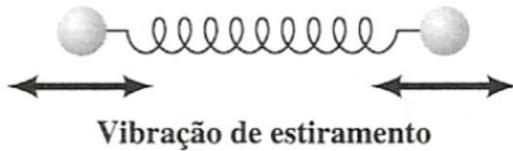
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), é útil para investigar e evidenciar a estrutura química dos polímeros e possíveis mudanças na estrutura das blendas desenvolvidas. A absorção na região do Infravermelho é baseada nos movimentos vibracionais e rotacionais dos grupos moleculares e das ligações químicas que compõem a molécula analisada (Rippel, 2005).

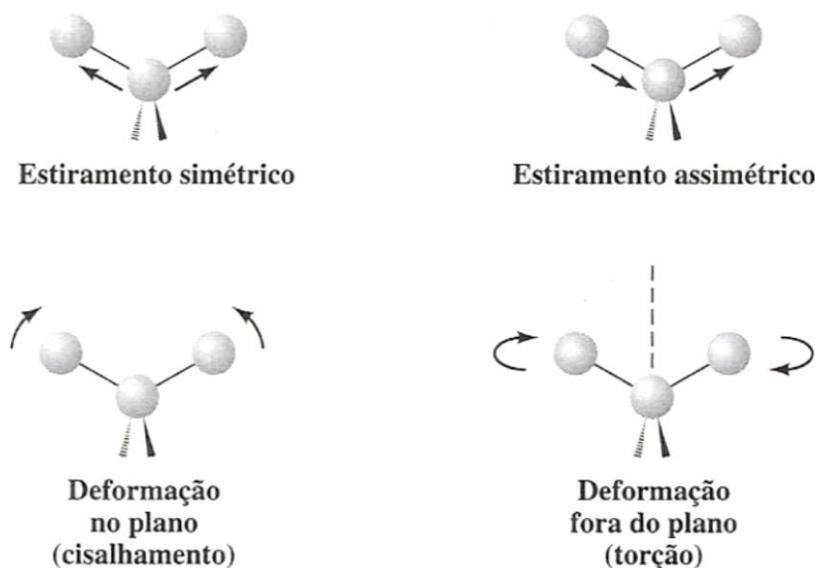
Nesta técnica, a radiação infravermelha provoca um aumento da amplitude de vibração das ligações entre os átomos de compostos orgânicos. Essas vibrações são determinadas e, enquanto acontecem, os compostos absorvem a energia em regiões particulares do espectro. Dois átomos unidos covalentemente podem sofrer vibrações na qual chamamos de estiramento, onde os átomos se movem para frente e para trás, como se estivessem presos por uma mola, como visto na **Figura 22** (Solomons e Fryhle, 2001; da Costa, 2008).

Figura 22. Exemplo de vibração de estiramento em dois átomos unidos covalentemente (Solomons e Fryhle, 2001; da Costa, 2008).



No caso de uma geometria trigonal entre átomos, além dos estiramentos, ocorrem também vibrações de deformação, como pode ser visto na **Figura 23**.

Figura 23. Exemplos de diferentes vibrações de estiramento e de deformação em três átomos unidos covalentemente (Solomons e Fryhle, 2001; da Costa, 2008).



Para obter o espectro de infravermelhos de uma amostra, faz-se passar através da amostra um feixe de luz infravermelha, e mede-se a quantidade de energia absorvida pela amostra a cada comprimento de onda. A partir desta informação obtém-se o espectro de transmissão ou de absorção, que mostra os comprimentos de onda das ligações químicas presentes na amostra (da Costa, 2008).

5.1.1. Espectroscopia para o filme de Látex puro

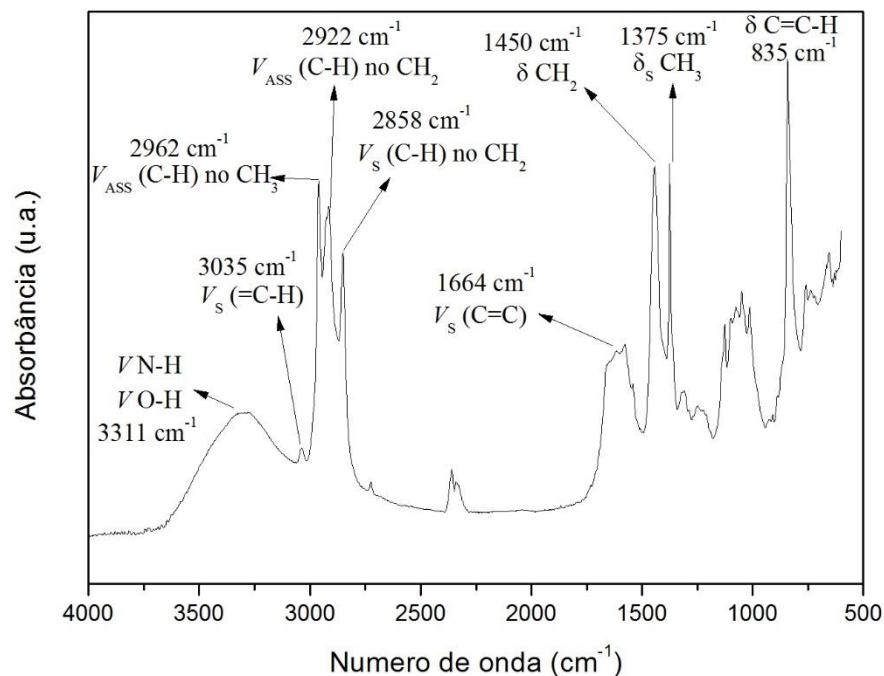
O filme desenvolvido a partir de látex puro (BN) apresentou absorções características do *cis-poliisopreno*, sendo que as bandas mais significativas estão representadas na **Tabela 7** e na **figura 24**.

Tabela 7. Principais linhas de absorção na região do infravermelho do fime de BN puro (Rippel, 2005; Galiani et al, 2007; Heliodoro, 2013).

Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3311	Estiramento N–H e O–H devido a presença de NH ₄ OH
3035	Deformação axial simétrico da ligação =C–H
2962	Deformação axial assimétrica da ligação C–H no CH ₃
2922	Deformação axial assimétrica da ligação C–H no CH ₂

2858	Deformação axial simétrica da ligação C–H no CH ₂
1664	Deformação axial simétrico da ligação C=C
1450	Deformação angular do CH ₂
1375	Deformação angular simétrica do CH ₃
835	Deformação angular C=C–H

Figura 24. Espectro na região do infravermelho para o Látex puro.



Fonte: Próprio Autor

Na **Figura 25** observa-se o aspecto físico do filme de látex puro para posterior comparação com as blendas.

Figura 25. Foto do filme de Látex puro.



Fonte: Próprio Autor

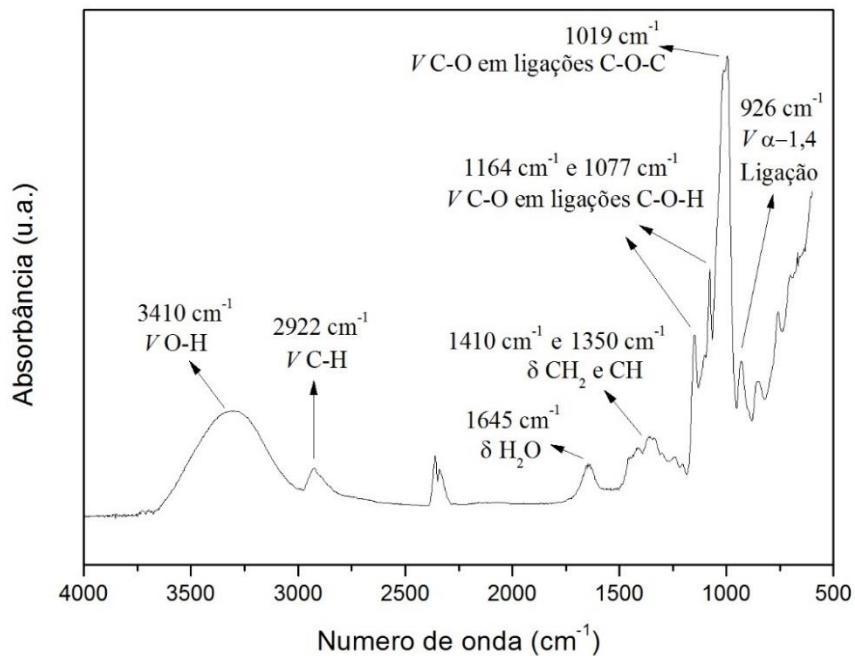
5.1.2. Espectroscopia para o filme de Amido puro

Assim como para a BN, analisamos os principais espectros característicos para o filme de amido puro, sendo que as bandas mais significativas estão representadas na **Tabela 8 e na figura 26.**

Tabela 8. Principais linhas de absorção na região do infravermelho do filme de amido puro (Solomons e Fryhle, 2001; Ning et al, 2007; da Costa, 2008; Heliodoro, 2013).

Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3410	Estiramento do grupo O–H das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares
2922	Estiramento da ligação C–H
1645	Deformação angular da água
1410 e 1350	Deformação angular dos grupos CH ₂ e CH
1164 e 1077	Estiramento C–O em ligações C–O–H
1019	Estiramento C–O em ligações C–O–C
926	Estiramento da ligação glicosídica α -1,4 e as vibrações do anel glicosídico

Figura 26. Espectro na região do infravermelho para o amido puro.



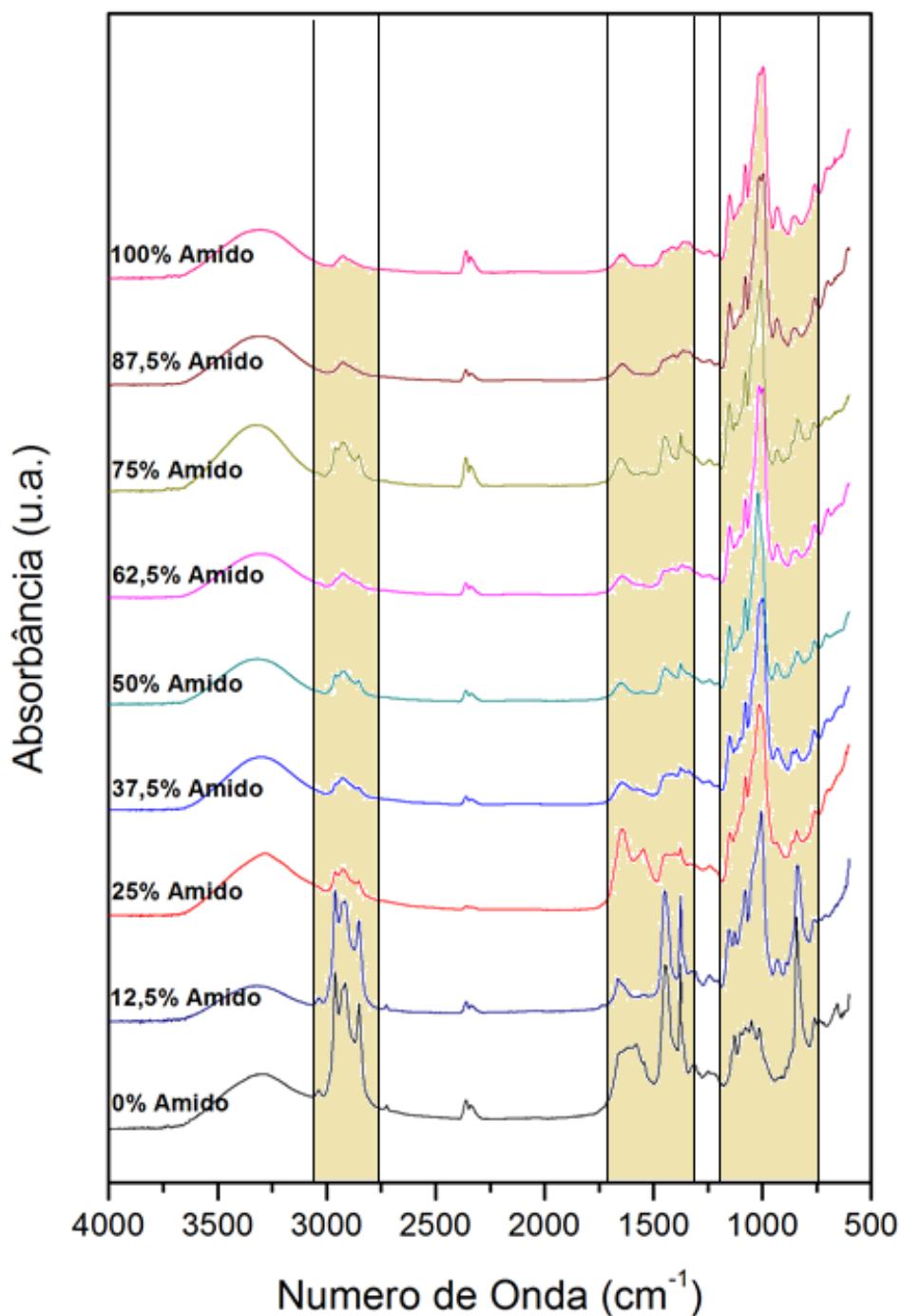
Fonte: Próprio Autor

Os espectros obtidos dos filmes de látex e amido puros nos permite avaliar suas composições estruturais, como evidenciado na **Figura 24** e **26**. O fato mais importante para a interpretação das blendas é notarmos que estes dois polímeros quando puros possuem características estruturais e químicas muito diferentes, ou seja os espectros na região do infravermelho são bem distintos, proporcionando assim uma análise dos resultados dos espectros das blendas (Heliodoro, 2013).

5.1.3. Espectroscopia para as blendas de Látex/Amido

Na **Figura 27** apresentam-se os espectros na região do infravermelho para os filmes puros de látex e amido e as blendas látex/amido em várias proporções.

Figura 27. Espectro na região do infravermelho para o Látex e amido puros e várias proporções das blendas.



Fonte: Próprio Autor

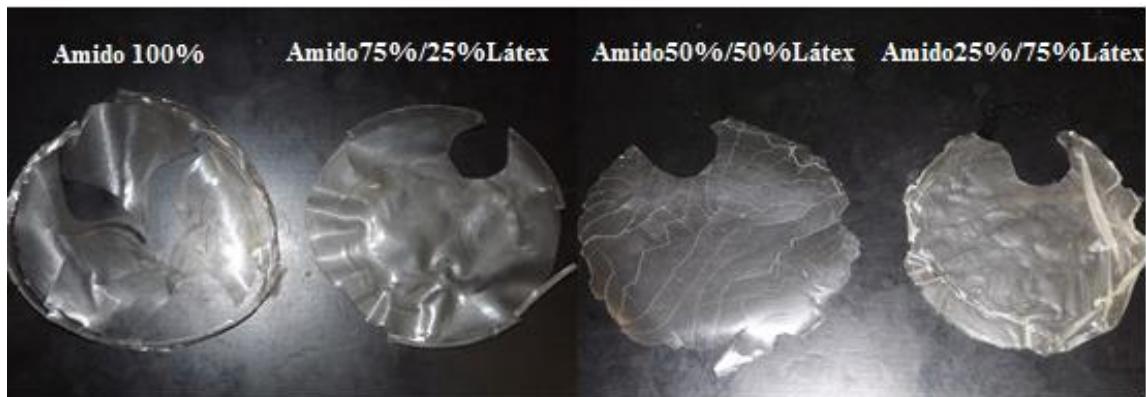
As análises obtidas pelo FTIR das blendas mostram diferenças marcantes em relação aos espectros do látex e o amido puros. Pode-se notar, que na região entre 3025 a 2860 cm^{-1} associada ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações CH , CH_2 e CH_3 houve diminuição da intensidade com o aumento da proporção de amido nos filmes. Esta

modificação nos espectros está associada à variação na composição da mistura de polímeros nas blendas (Heliodoro, 2013).

A banda 1645 cm^{-1} relativa à deformação angular da água muda显著mente quando temos cerca de 75% de látex, devido ao aparecimento de ligações C=C característica dos isoprenos na mesma região. Porém o mesmo padrão não é notado na blenda de 87,5% de látex, pois na mesma faixa, os picos referentes ao látex puro ficam mais evidentes. Na região entre 1400 a 1300 cm^{-1} referente à deformação angular dos grupos CH_3 , CH_2 e CH ocorre aumento na intensidade dos picos quando aumenta-se a proporção de látex. Já na região entre 1200 e 800 cm^{-1} ocorre a sobreposição de algumas bandas devido ao estiramento angular das ligações C–O em C–O–H. Na banda 1019 cm^{-1} (C–O em ligações C–O–C) ocorre uma constância mesmo quando acrescentamos 75% de látex na mistura. A banda em 926 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação glicosídica α -1,4 também mantém-se constante, mesmo aumentando-se a proporção de látex. A deformação angular em 835 cm^{-1} no látex vai diminuindo com o acréscimo da porcentagem de amido na mistura. De acordo com os gráficos, pode-se notar que algumas características destas duas macromoléculas estão mais uniformes nas misturas de látex75%/amido25% e látex25%/amido75%. Estas observações não podem ser relacionadas somente com a variação das proporções dos polímeros, mas com as interações intermoleculares entre os segmentos das cadeias poliméricas de ambos polímeros. A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica muito útil na avaliação da miscibilidade entre os polímeros das blendas através da formação de ligações de hidrogênio ou outras interações intermoleculares (Jacob e Curvelo, 2006). Pode-se notar nos espectros que a blenda que mais se destacou em relação a estes fatores foi a de látex75%/amido25%.

A **Figura 28** mostra as fotos das blendas Amido/Látex produzidas neste trabalho. Pode-se notar que visualmente os filmes com maior porcentagem de amido são mais quebradiços devido ao alto grau de cristalinidade e rigidez do amido.

Figura 28. Fotos do filme de amido e das blendas Amido/Látex.



Fonte: Próprio Autor

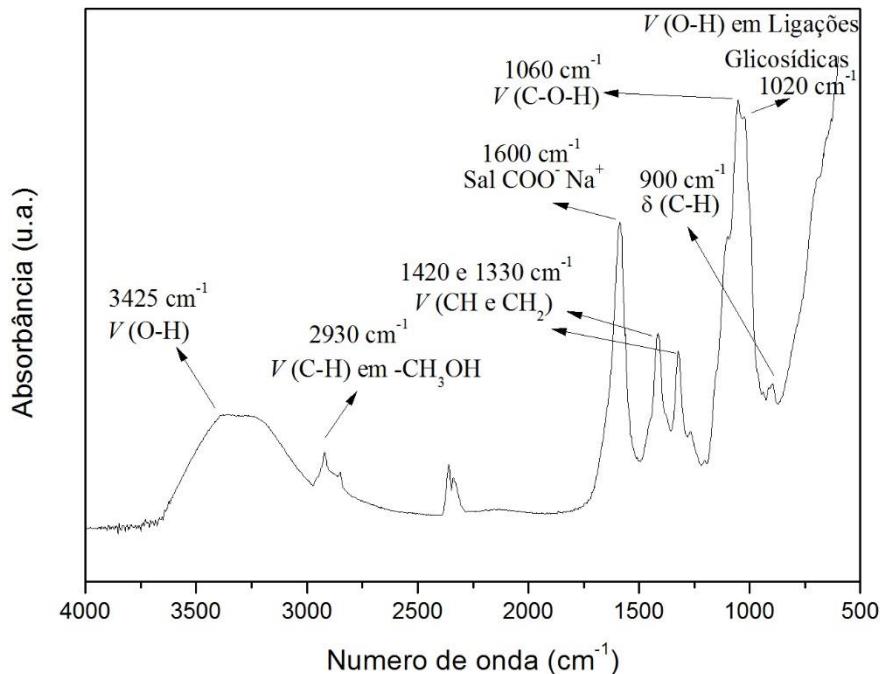
5.1.4. Espectroscopia para o filme de CMC puro

Através da técnica do FTIR, também foi analisado os principais espectros característicos para o filme de carboximetilcelulose (CMC) puro, sendo que as frequencias mais significativas estão representadas na **Tabela 9** e na **Figura 29**.

Tabela 9. Principais linhas de absorção na região do infravermelho do filme de CMC puro (Zaleska et al., 2002; Biswal and Singh 2004; Tong et al., 2008; Yuen et al., 2009).

Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3425	Estiramento O–H em ligações hidrogênio intramolecular e intermolecular
2930	Estiramento da ligação C–H em grupos metílicos
1600	Identificação do sal COO ⁻ Na ⁺
1420 e 1330	Estiramento C=O
1060	Estiramento e deformação C–O–H
1020	Deformação OH vizinho à ligação glicosídica
900	Ligações Glicosídicas β 1→4

Figura 29. Espectro na região do infravermelho para a CMC pura.



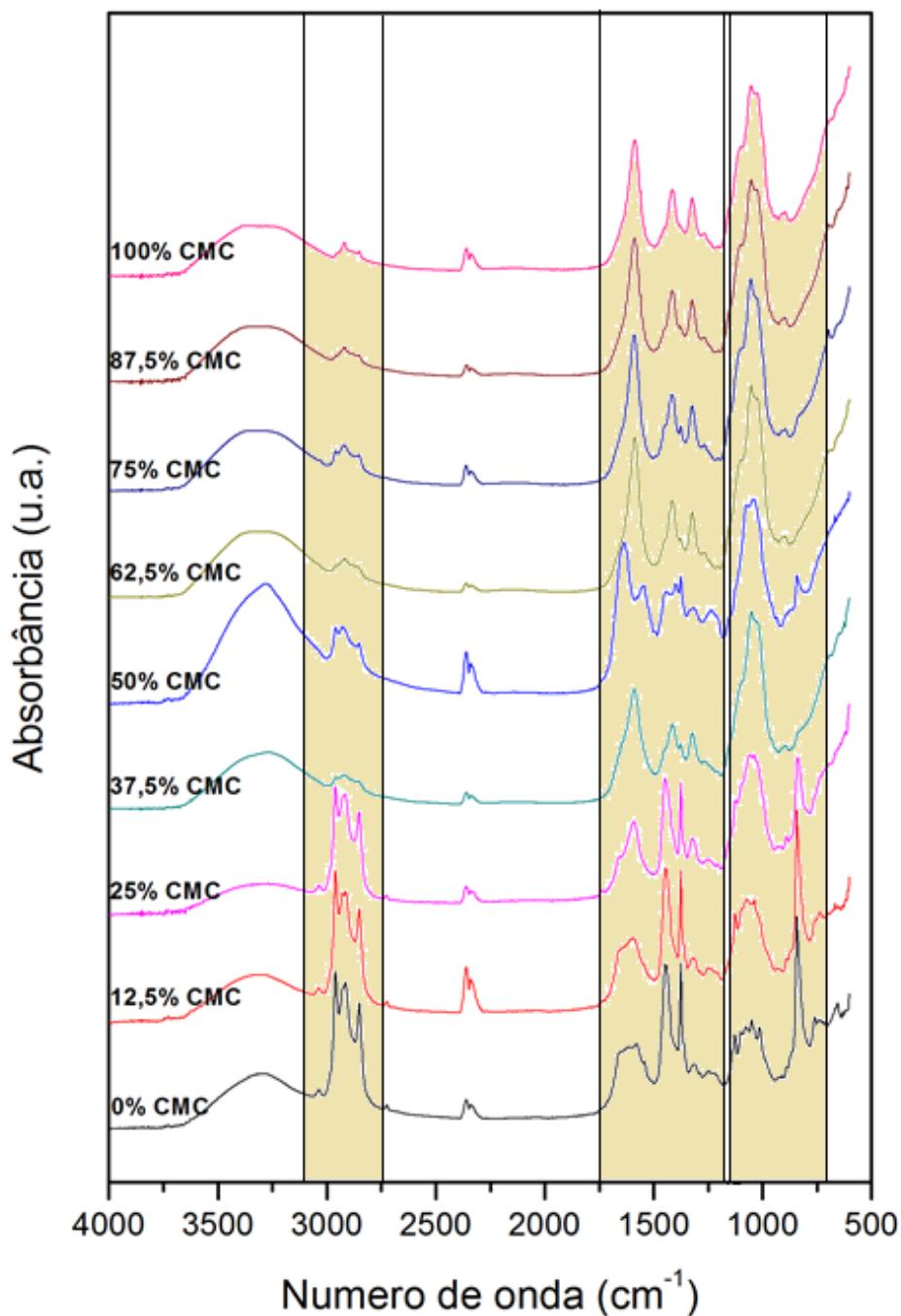
Fonte: Próprio Autor

Os espectros obtidos dos filmes de látex (**Figura 24**) e carboximetilcelulose (**Figura 29**) puros nos dão condições de avaliar suas composições estruturais e compará-las aos das blendas formadas por estes polímeros.

5.1.5. Espectroscopia para as blendas de Látex/CMC

A **Figura 30** representa os espectros na região do infravermelho para os filmes puros de látex e CMC e as blendas látex/CMC em várias proporções.

Figura 30. Espectro na região do infravermelho para o Látex e CMC puros e várias proporções das blendas.



Fonte: Próprio Autor

Os espectros das blendas mostram que houve modificações em regiões características em relação aos espectros do látex e da CMC puros. Na faixa entre 3050 a 2750 cm^{-1} associada ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos C-H diminuíram sensivelmente com o aumento da proporção de CMC, assim como ocorrido no amido.

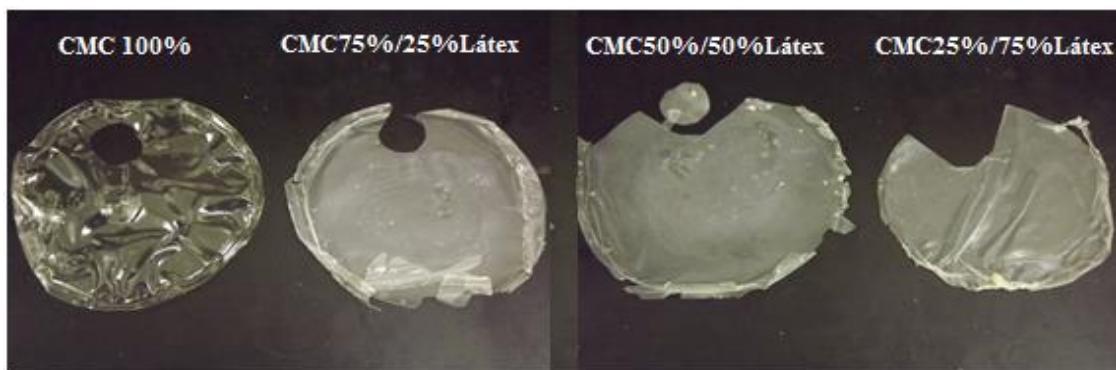
Esta alteração nos espectros está relacionada com a variação da composição da mistura dos diferentes polímeros nas blendas.

Os números de onda entre 1750 e 1200 cm^{-1} sofreram modificações mais nítidas na mistura de látex50%/CMC50%, pois a banda em 1600 cm^{-1} relativo à CMC sofre deslocamento para próximo de 1680 cm^{-1} . Ainda nesta faixa podemos notar uma sobreposição das bandas de estiramento C=O na região de 1420 e 1330 cm^{-1} da CMC e das deformações angulares dos grupos CH₂ e CH₃ nas bandas de 1450 e 1375 cm^{-1} do látex.

A banda referente a 1060 cm^{-1} (estiramento C–O–H) da CMC, ainda na mistura de 50% dos polímeros, tem seu ombro reduzido levemente, enquanto a banda 1020 cm^{-1} tem seu ombro aumentado. Isto pode ser explicado pela sobreposição destas bandas em relação aos espectros do látex neste mesmo comprimento de onda. A banda 900 cm^{-1} referente as ligações glicosídicas β 1→4 da CMC é evidente até a blenda na qual a proporção deste polímero é de 62,5%. Na blenda de 50% CMC esta banda some, reaparecendo somente na blenda 37,5% de CMC. Já a deformação angular C=C–H na banda de 835 cm^{-1} diminui com o aumento da proporção de carboximetilcelulose, mantendo-se com um pequeno sinal na blenda de látex50%/CMC50%. Em relação às bandas dos espectros dos filmes de látex e CMC puros, pode-se evidenciar que a blenda cuja proporção é de 50% para ambos os polímeros foi a que notou-se o maior número de alterações no espectro de infravermelho.

Na **Figura 31** pode-se visualizar as blendas CMC/Látex produzidas neste trabalho. Com o aumento da proporção de látex nas misturas, o filme de carboximetilcelulose perde a transparência, tornando as blendas mais opacas.

Figura 31. Fotos do filme de CMC e das blendas CMC/Látex.



Fonte: Próprio Autor

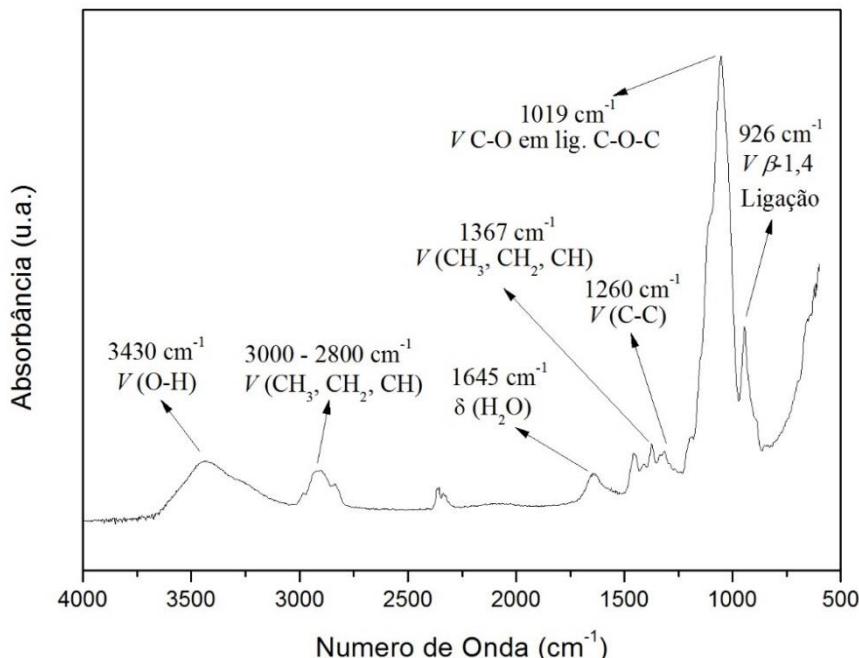
5.1.6. Espectroscopia para o filme de HPMC puro

Assim como as outras amostras puras, para a hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) a análise não foi diferente e os principais espectros característicos mais significativos estão representados na **Tabela 10 e na Figura 32**.

Tabela 10. Principais linhas de absorção na região do infravermelho do filme de HPMC puro (Yang et al, 2000; Zaccaron, 2005).

Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3430	Estiramento O–H em ligações hidrogênio intramolecular e intermolecular
3000 - 2800	Deformação da ligação C–H em CH ₃ , CH ₂ e CH
1645	Deformação angular da água
1367	Estiramento da ligação C–H
1260	Estiramento da ligação C–C
1019	Estiramento C–O em ligações C–O–C
926	Estiramento da ligação glicosídica β -1,4 e as vibrações do anel glicosídico

Figura 32. Espectro na região do infravermelho para a HPMC pura.



Fonte: Próprio Autor

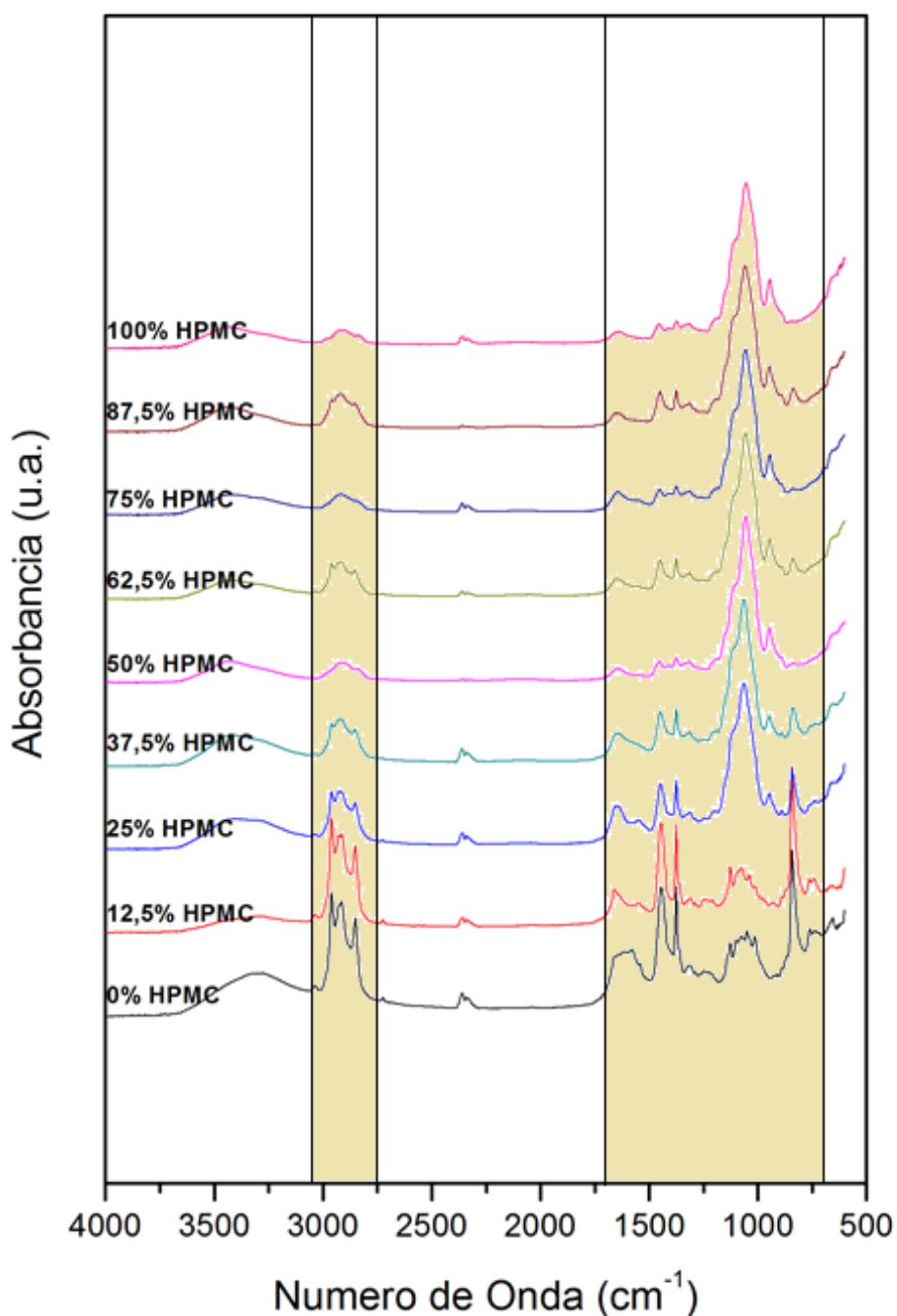
Posteriormente à obtenção das bandas características da HPMC (**Figura 32**) e do látex (**Figura 24**) pode-se avaliar suas composições estruturais e compará-las aos das blendas formadas por estes polímeros.

5.1.7. Espectroscopia para as blendas de Látex/HPMC

A **Figura 33** representa os espectros na região do infravermelho para os filmes puros de látex e HPMC e as blendas látex/HPMC em várias proporções.

A partir dos espectros observados para os dois polímeros puros é possível verificar modificações na posição de algumas bandas nas blendas e analisar as misturas em termos de modificação química.

Figura 33. Espectro na região do infravermelho para o Látex e HPMC puros e várias proporções das blendas.



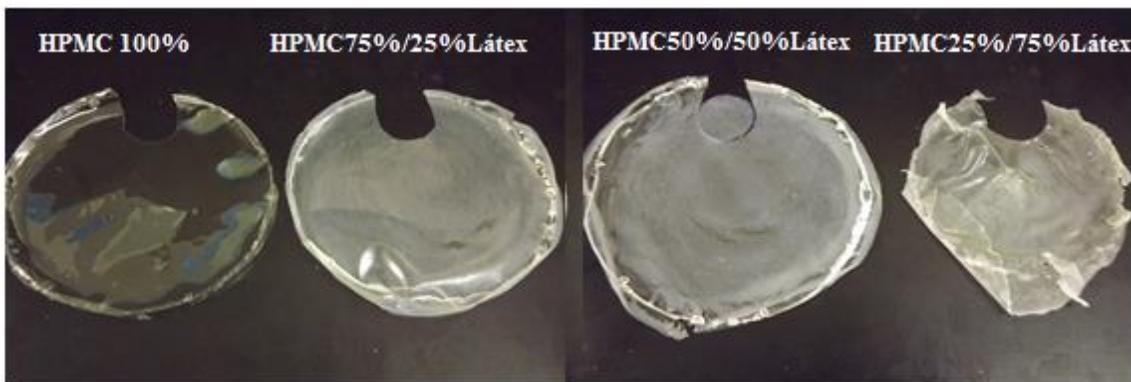
Fonte: Próprio Autor

Não tão diferente como evidenciado nas blendas de látex/amido, látex/CMC, na região de 3050 a 2750 houve modificações nos grupos C-H (CH_3 , CH_2 e CH), diminuindo a intensidade dos picos do látex, ficando mais evidente os picos referentes ao estiramento C-H da HPMC, indicando variação na composição das misturas das blendas. A banda

1645 cm⁻¹ relativa à deformação angular da água muda significantemente nas blendas látex50%/HPMC50% e látex75%/HPMC25% devido ao aparecimento de ligações C=C característica dos isoprenos na mesma região. As bandas 1450 e 1375 cm⁻¹ do látex sofrem diminuição na intensidade com o aumento da proporção de HPMC, sendo notado as bandas referente ao estiramento C–H e C–C. Nestas bandas, a modificação mais evidente está na blenda de proporção látex50%/HPMC50%. Ainda na faixa de 1300 a 900 cm⁻¹, percebe-se que a banda de 1019 cm⁻¹ referente às ligações C–O–C mantem-se inalteradas ao logo de quase todas as misturas, alterando-se na blenda látex75%/HPMC25%. Também na banda de 935 cm⁻¹ nota-se uma constância no pico sendo alterada somente na blenda látex75%/HPMC25%. Já a deformação angular C=C–H na banda de 835 cm⁻¹ do látex, diminui-se com o aumento da proporção de HPMC. Assim como para as misturas analisadas anteriormente, as blendas látex/HPMC que sofreram maiores variações de intensidade ou deslocamento das bandas foram as de látex50%/HPMC50% e látex75%/HPMC25%. Este fato está associado à interação química das misturas.

A **Figura 34** mostra as fotos das blendas HPMC/Látex produzidas neste trabalho. Assim como na CMC com o aumento da proporção de látex nas misturas, o filme de HPMC perde a transparência, tornando as blendas mais opacas.

Figura 34. Fotos do filme de HPMC e das blendas HPMC/Látex.



Fonte: Próprio Autor

5.2. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito utilizado para a análise microestrutural de materiais sólidos. A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (20 - 50 Å), enquanto que no ótico é de 0,5 µm (Maliska, 2004).

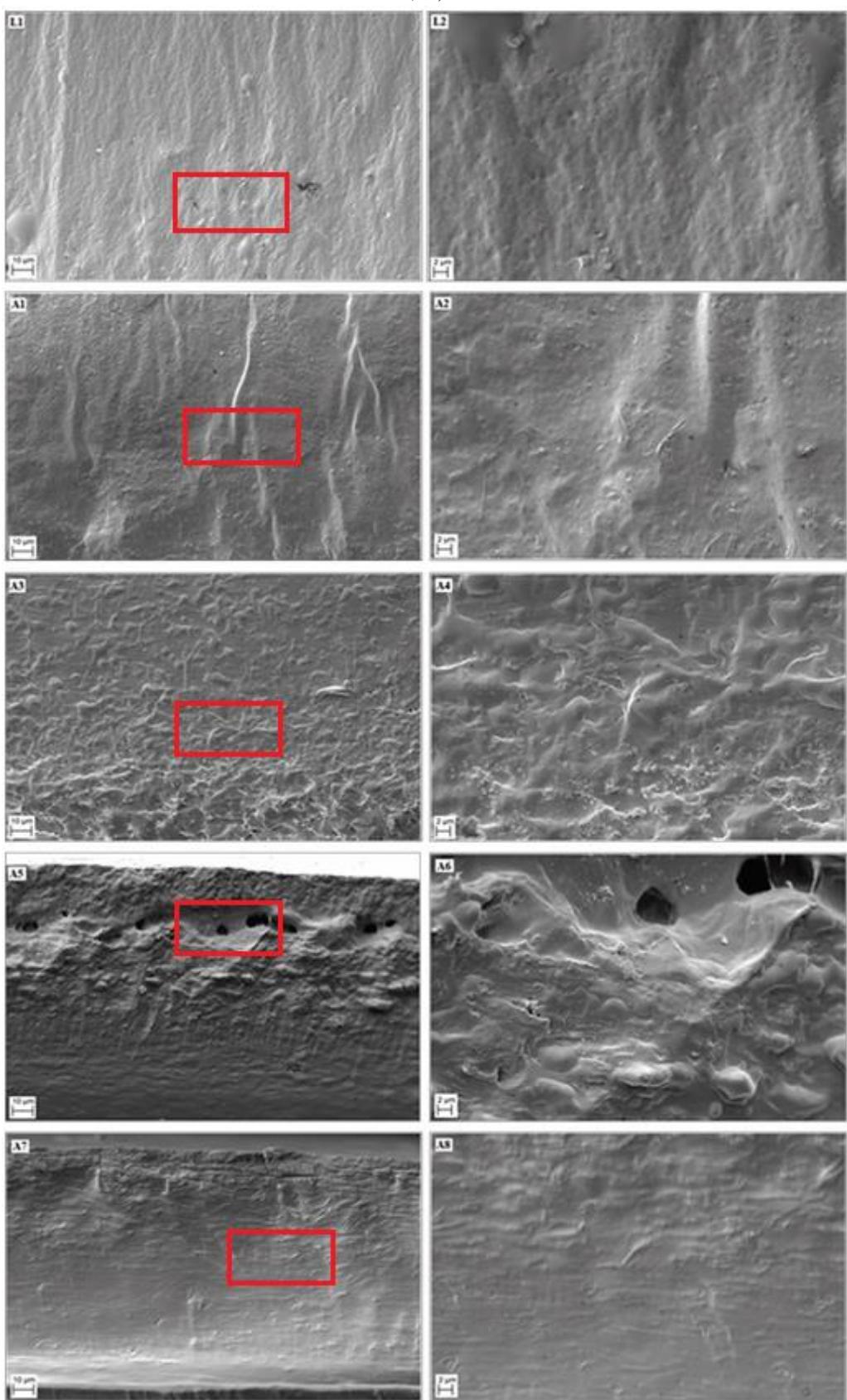
O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe é direcionado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra, sendo em seguida recolhido pelo detector e utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo, sendo focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um “spot” menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fôtons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de imagem (Dedavid et al, 2007).

Esta técnica foi empregada no estudo da morfologia de fratura dos polímeros puros e das blendas que foram submetidas à fratura em nitrogênio líquido. Dentro do conjunto de imagens, a coluna 1 é referente à aproximação de 1,5 kx e a coluna 2, 5 kx. A área achurada nas imagens da coluna 1 são referentes à ampliação das microscopias dispostas na coluna 2.

5.2.1. Microscopia dos filmes puros e das blendas de Látex/Amido

Na **Figura 35** é possível visualizar as imagens de microscopia eletrônica de varredura do látex puro (L1 e L2), das blendas de látex/amido nas concentrações (A1 e A2 – 75%/25%; A3 e A4 – 50%/50%; A5 e A6 – 25%/75%) e do amido puro (A7 e A8).

Figura 35. Imagens de MEV do látex puro (L1 e L2), das blendas de látex/amido (A1 e A2 – 75%/25%; A3 e A4 – 50%/50%; A5 e A6 – 25%/75%) e do amido puro (A1 e A2), (esquerda – 1,5k) e (direita – 5,0k).



Fonte: Próprio Autor

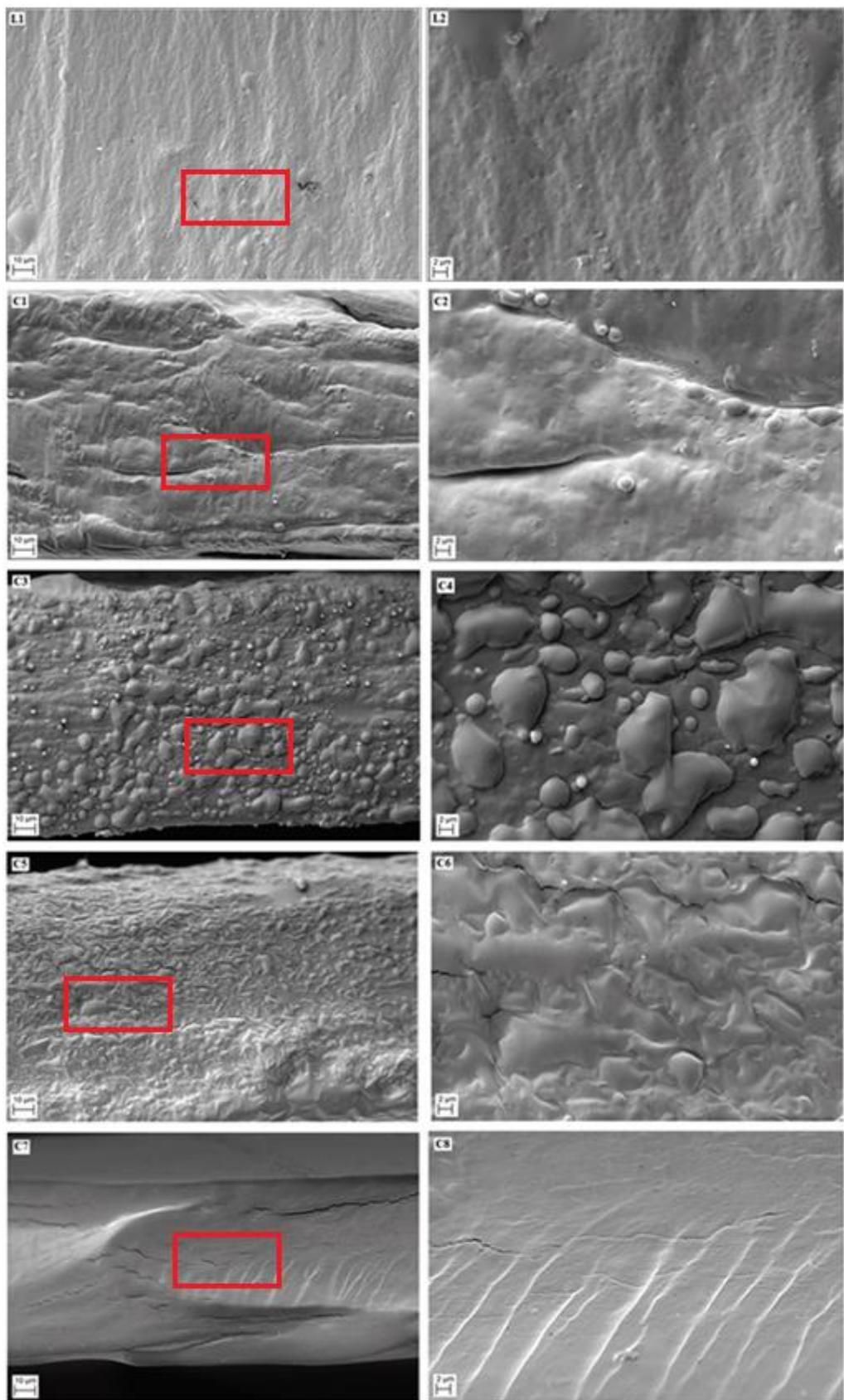
Pode-se observar que os filmes de látex puro (L1 e L2) e amido puro (A7 e A8) possuem uma superfície mais uniforme e densa sem a formação de poros evidentes.

Nas blendas A1 e A2 de látex/amido (75%/25%) ainda observa-se características do látex puro, porém com adição de pequena porcentagem de amido, tem início a formação de algumas fases. Já nas blendas A3 e A4 (50%/50%), com o aumento da proporção de amido, nota-se perda de uniformidade, podendo ser indício de compatibilidade, mas não miscibilidade pois houve formação de fases. As imagens das blendas A5 e A6 (25%/75%) mostram além da formação de fases, o aparecimento de poros na estrutura, sendo que visualmente, a distribuição e dimensões dos poros está relacionada com a proporção de amido nas blendas e consequentemente com o processo de dispersão dos componentes.

5.2.2. Microscopia dos filmes puros e das blendas de Látex/CMC

Na **Figura 36** mostra-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura do látex puro (L1 e L2), das blendas de látex/CMC nas concentrações (C1 e C2 – 75%/25%; C3 e C4 – 50%/50%; C5 e C6 – 25%/75%) e da CMC pura (C7 e C8).

Figura 36. Imagens de MEV do látex puro (L1 e L2), das blendas de látex/CMC (C1 e C2 – 75%/25%; C3 e C4 – 50%/50%; C5 e C6 – 25%/75%) e da CMC pura (C7 e C8), (esquerda – 1,5k) e (direita – 5,0k).



Fonte: Próprio Autor

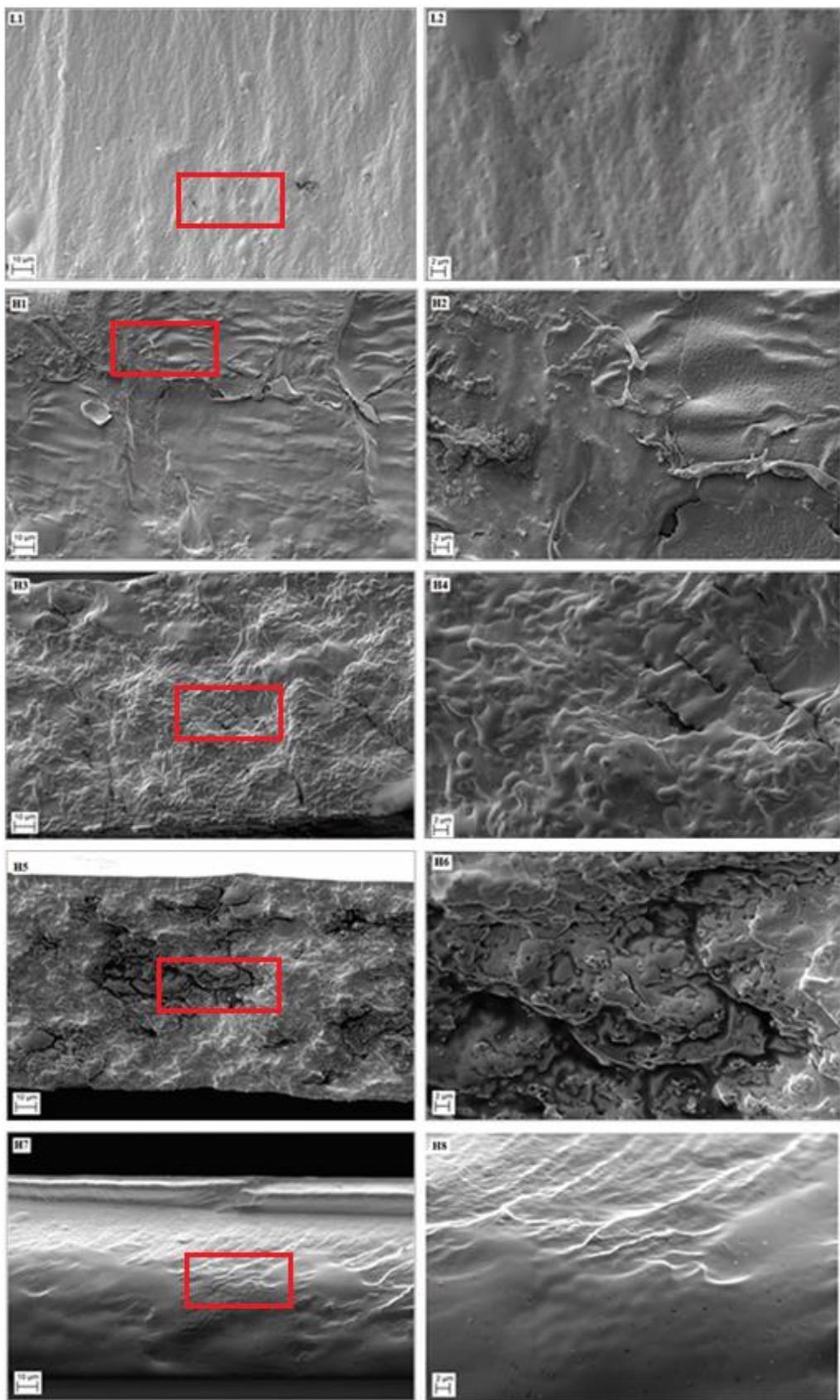
Como já mostrado anteriormente os filmes de látex puro (L1 e L2) possuem uma superfície uniforme, assim como as imagens C7 e C8 dos filmes da CMC puro.

Nas blendas C1 e C2 de látex/CMC (75%/25%) observa-se pequenas regiões com aparecimento de fases e presença de pequenas fissuras. Nas blendas C3 e C4, látex/CMC (50%/50%), com o aumento da proporção de CMC, nota-se um crescimento das fases, indicando imiscibilidade. Porém, na avaliação dos espectros de infravermelho referente a esta mesma blenda, notou-se variação nas bandas e intensidades, sendo indício de algum nível de interação. Para as blendas C5 e C6 látex/CMC (25%/75%) observou-se a dispersão de parte destas fases.

5.2.3. Microscopia dos filmes puros e das blendas de Látex/HPMC

Na **Figura 37** mostra-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura do látex puro (L1 e L2), das blendas de látex/HPMC nas concentrações (H1 e H2 – 75%/25%; H3 e H4 – 50%/50%; H5 e H6 – 25%/75%) e da HPMC pura (H7 e H8).

Figura 37. Imagens de MEV do látex puro (L1 e L2), das blendas de látex/HPMC (H1 e H2 – 75%/25%; H3 e H4 – 50%/50%; H5 e H6 – 25%/75%) e da HPMC pura (H7 e H8) (esquerda – 1,5k) e (direita – 5,0k).



Fonte: Próprio Autor

Como já citado para as outras misturas, os filmes de látex puro (L1 e L2) possuem uma superfície uniforme assim como as imagens H7 e H8 dos fimes de HPMC puros. Nas imagens das blendas H1 e H2, látex/HPMC (75%/25%), observa-se pequenas fases, mas no geral, boa compactação dos polímeros. Já nas blendas H3 e H4 (50%/50%) e nas blendas H3 e H4 (25%/75%) observa-se uma estrutura homogênea e densa, mostrando boa agregação e dispersão entre os constituintes. Fato este que pode estar associado a uma boa miscibilidade e compatibilidade.

5.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A analise termogravimétrica é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de materiais tais como os polímeros. A amostra é colocada em uma microbalança, sendo em seguida inserida dentro de um forno. Estabelece-se um programa de aquecimento, a uma taxa predeterminada, e a variação da massa da amostra é detectada. Durante o aquecimento a amostra pode sofrer reações que liberam gases. Para evitar que estes gases retornem e se condensem na parte eletrônica do aparelho, é necessário realizar uma purga do sistema, com ar sintético para ensaios realizados em atmosfera oxidante e com nitrogênio gasoso para ensaios realizados em atmosfera inerte. Os resultados da analise são apresentados das seguintes formas: uma curva Termogravimétrica (TG), na qual a mudança de massa é registrada em função da temperatura ou tempo, ou como uma curva Termogravimétrica Derivativa (DTG), onde a primeira derivada da curva TG é posta no grafico em relação a temperatura ou tempo (Silva e da Silva, 2003).

No presente trabalho, a análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para evidenciar as temperaturas de degradação dos filmes puros de látex, amido, CMC e HPMC e avaliar a estabilidade térmicas das blendas obtidas com látex.

Nas curvas de TG observa-se a inflexão devido ao processo já citado de degradação térmica do material, o qual fica dependente da natureza química, ou seja, da estrutura e da extensão das forças de interação (Herculano, 2009)

Uma das importâncias na caracterização de filmes pelo método termogravimétrico é conhecer a temperatura máxima de trabalho destas misturas sem que sofram degradação ou mesmo perda de suas características para aplicação comercial (Jacob e Curvelo, 2006).

Em seus estudos, Herculano (2009) investigou filmes e blendas a base de látex natural, analisando-as quanto à estabilidade térmica esperando encontrar degradações diferentes dos filmes puros. Porém não foi possível mostrar supostas interações pois as degradações não se alteraram, sendo necessário utilizar a espectroscopia no infravermelho para entender como está ocorrendo a interação das substâncias.

5.3.1. Análise Termogravimétrica dos filmes puros e das blendas de Látex/Amido

As temperaturas máximas de degradação para os filmes puros de látex e amido e as blendas formadas entre estes dois polímeros são mostradas na **Tabela 11** juntamente com as curvas termogravimétricas apresentadas na **Figura 38**.

Tabela 11. Temperaturas das etapas de degradação para os filmes de látex, amido e as blendas látex/amido).

Amostras (A-Amido; L-Látex)	Temperaturas de Máxima Degradação	
	Evento 1	Evento 2
Látex 100%	-----	380 °C
A12,5% L87,5%	293 °C	372 °C
A25% L75%	288 °C	379 °C
A37,5% L62,5%	299 °C	374 °C
A50% L50%	295 °C	381 °C
A62,5% L37,5%	307 °C	375 °C
A75% L25%	306 °C	371 °C
A87,5% L12,5%	317 °C	363 °C
Amido 100%	315 °C	-----

Fonte: Próprio Autor

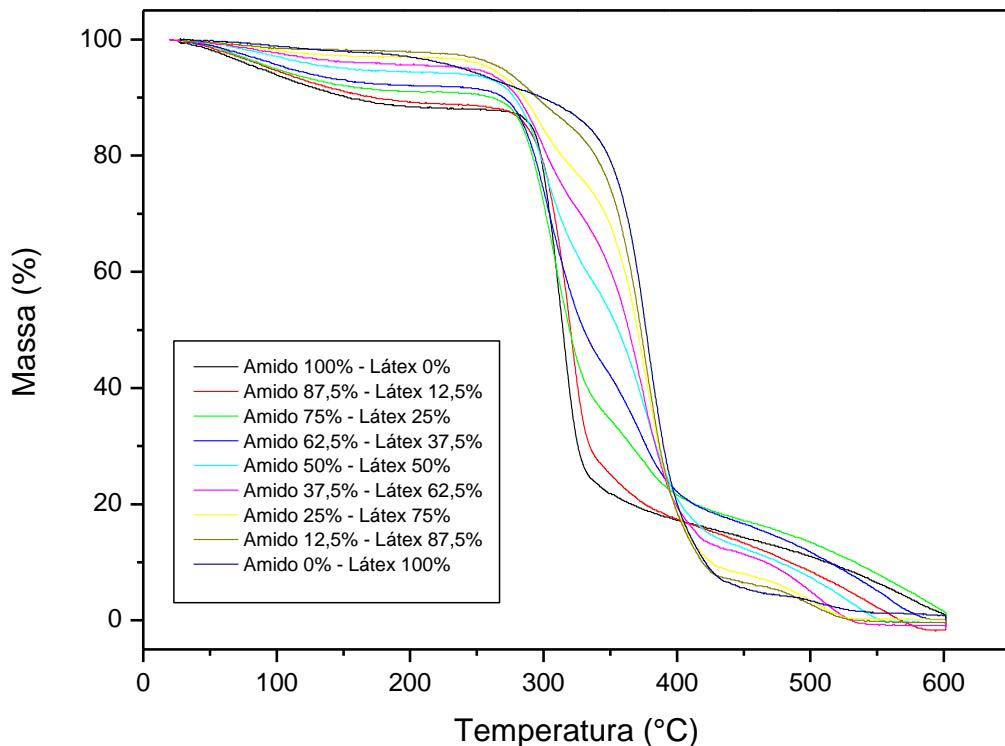
De acordo com a curva (TG) para o látex, pode-se observar um evento muito gradual em torno de 200 a 300 °C relativo à perda de amônia e de alguns componentes como proteínas, aminoácidos, dentre outros. Um segundo evento mais evidente ocorre próximo de 380 °C e representa a etapa principal de degradação da BN contida no látex.

Já para o filme de amido puro, próxima à temperatura de 100 °C ocorre uma perda de massa relativa à evaporação de aproximadamente 12% de água. O evento mais evidente neste filme ocorre próximo à temperatura de 300 °C, onde a degradação da massa é maior, cerca de 73%, atribuído à decomposição térmica das cadeias glicosídicas.

Para as blendas de amido/látex, a estabilidade térmica das mesmas no evento 1 sofre uma variação total de temperatura em torno de 24 °C, mudando quando diminui-se a proporção de amido e aumenta-se a proporção de látex nas misturas. No evento 2 pode-se evidenciar a mesma oscilação, a variação total de temperatura, está em torno de 18 °C,

mudando quando diminui-se a proporção de látex e aumenta-se a proporção de amido nas misturas, fato este observado na **Tabela 11**.

Figura 38. Curvas (TGA) para filmes de látex, amido e amido/látex.



Fonte: Próprio Autor

Os resultados mostrados na **Tabela 11** evidenciaram que algumas blendas destes dois polímeros sofreram maiores alterações na temperatura de degradação podendo este fenômeno estar associado à compatibilização das blendas.

5.3.2. Análise Termogravimétrica dos filmes puros e das blendas de Látex/CMC

As temperaturas máximas de degradação para os filmes puros de látex e CMC e as blendas formadas entre estes dois polímeros são mostradas na **Tabela 12** juntamente com as curvas termogravimétricas apresentadas na **Figura 39**.

Tabela 12. Temperaturas das etapas de degradação para os filmes de látex, CMC e as blendas látex/CMC).

Amostras (C-CMC; L-Látex)	Temperaturas de Máxima Degradação	
	Evento 1	Evento 2
Látex 100%	-----	380 °C
C12,5% L87,5%	293 °C	381 °C
C25% L75%	291 °C	377 °C
C37,5% L62,5%	290 °C	373 °C
C50% L50%	295 °C	377 °C
C62,5% L37,5%	293 °C	372 °C
C75% L25%	294 °C	381 °C
C87,5% L12,5%	291 °C	377 °C
CMC 100%	288 °C	-----

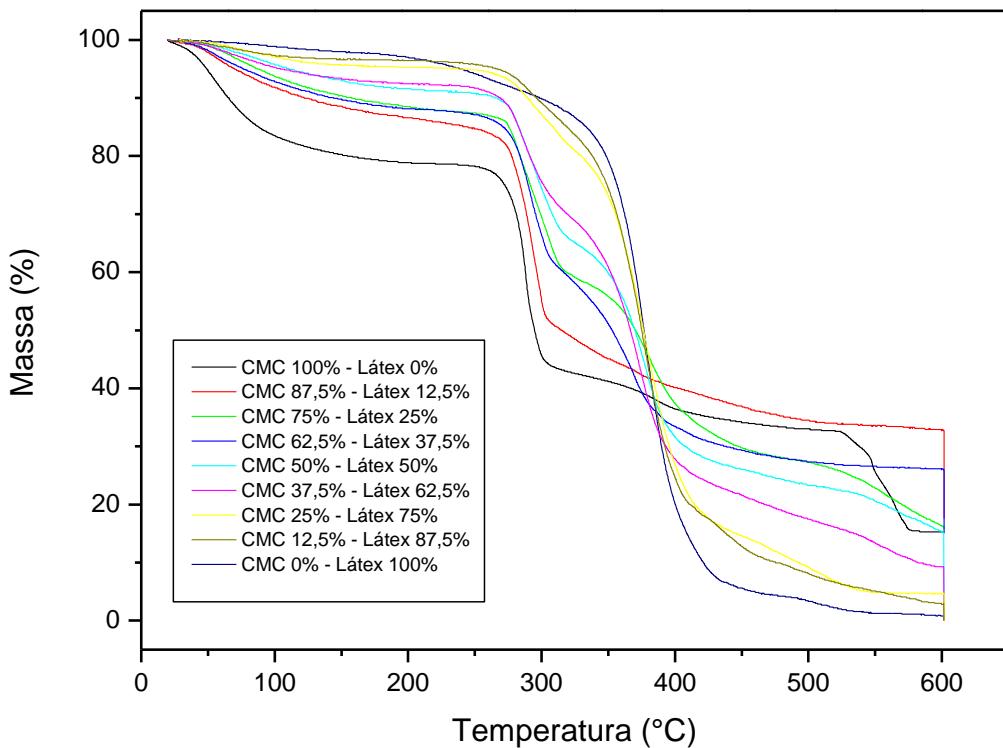
Fonte: Próprio Autor

A temperatura de máxima degradação do látex ocorre próximo de 380 °C e a de CMC pura ocorre próximo à 288 °C, conforme mostrado na **Tabela 12** e **Figura 39**.

Tal como observado para as blendas amido/látex, as blendas CMC/látex também apresentam dois eventos principais de degradação, relativos à degradação de cada polímero individualmente, sendo que as perdas de massa em cada evento variam de acordo com as proporções dos polímeros das misturas.

Para as blendas de CMC/látex, a estabilidade térmica das mesmas no evento 1 sofre uma variação total de temperatura em torno de 6,5 °C, mudando quando diminui-se a proporção de CMC e aumenta-se a proporção de látex nas misturas. No evento 2 pode-se evidenciar a mesma oscilação, a variação total de temperatura, está em torno de 9 °C, mudando quando diminui-se a proporção de látex e aumenta-se a proporção de CMC nas misturas, fato este observado na **Tabela 12**.

Figura 39. Curvas (TGA) para filmes de látex, CMC e CMC/látex.



Fonte: Próprio Autor

Ao contrário do que foi observado para as blendas amido/látex, não ocorreu grandes variações nas temperaturas máximas de degradação da CMC (evento 1) e do látex (evento 2). Isto pode ser indicativo de baixa compatibilidade e miscibilidade (baixa interação) entre os polímeros pois os mesmos mantiveram sua identidade na mistura.

5.3.3. Análise Termogravimétrica dos filmes puros e das blendas de Látex/HPMC

As temperaturas máximas de degradação para os filmes puros de látex e HPMC e as blendas formadas entre estes dois polímeros são mostradas na **Tabela 13** juntamente com as curvas termogravimétricas apresentadas na **Figura 40**.

Tabela 13. Temperaturas das etapas de degradação para os filmes de látex, HPMC e as blendas látex/HPMC).

Amostras (H-HPMC; L-Látex)	Temperatura de Máxima Degradação
Látex 100%	380 °C
H12,5% L87,5%	372 °C
H25% L75%	377 °C
H37,5% L62,5%	369 °C
H50% L50%	369 °C
H62,5% L37,5%	364 °C
H75% L25%	366 °C
H87,5% L12,5%	360 °C
HPMC 100%	356 °C

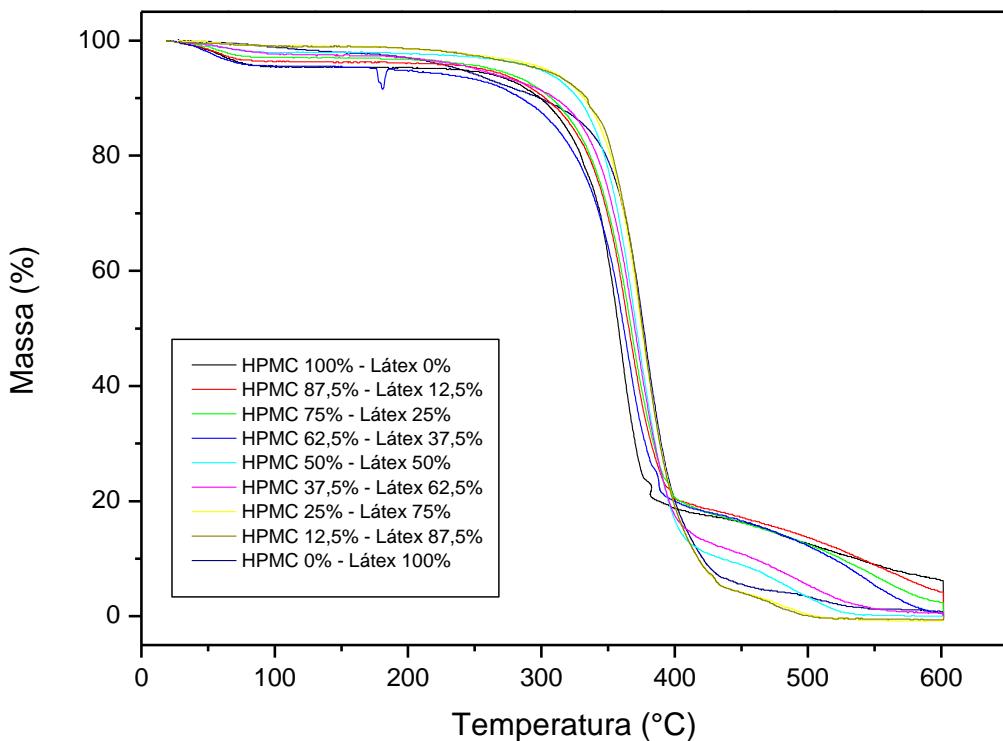
Fonte: Próprio Autor

Diferentemente das outras blendas, as misturas HPMC/látex possuem somente um evento bem evidenciado com degradação em 350 a 380 °C. Com o aumento da proporção de látex na mistura a estabilidade térmica nas blendas tende a melhorar sensivelmente, mesmo esta degradação ocorrendo em um único evento.

Para as blendas de HPMC/látex, a estabilidade térmica das mesmas no único evento sofre uma variação total de temperatura em torno de 24 °C, mudando quando diminui-se a proporção de HPMC e aumenta-se a proporção de látex nas misturas.

É preciso ressaltar que ambos os polímeros apresentaram a temperatura de degradação próximos, o que pode levar a uma sobreposição dos picos, não sendo necessariamente um indicativo de miscibilidade. Porém este fato indica boa compatibilidade entre os polímeros.

Figura 40. Curvas (TGA) para filmes de látex, HPMC e HPMC/látex.



Fonte: Próprio Autor

5.4. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Esta técnica é útil para monitorar e avaliar o comportamento dinâmico-mecânico dos filmes de amido, CMC, HPMC e látex puros e as blendas obtidas. As propriedades mecânicas destes filmes foram analisadas a partir da aplicação de uma tensão e deformação mecânica oscilatória, monitorando-se a resposta dos mesmos. As medidas de DMA para estes materiais fornece mudanças nas suas propriedades viscoelásticas, resultando em mudanças térmicas e mecânicas, proporcionando um meio rápido e sensível para obter o módulo de armazenamento (E') (ou módulo de elasticidade), o módulo de perda (E'') e a $\tan\delta$.

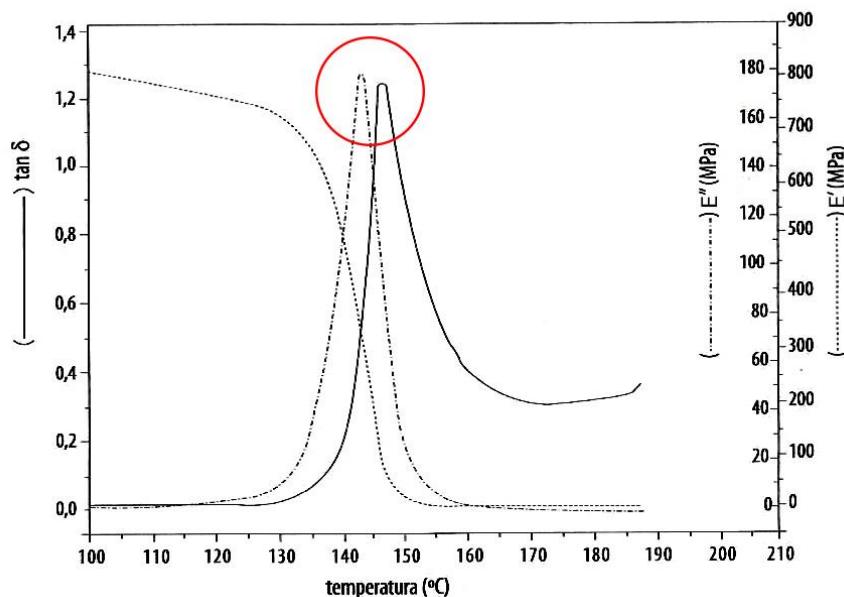
O módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar na forma de energia potencial ou elástica, ou seja, está associado à elasticidade e conservação de energia (Cassu e Felisberti, 2005). O módulo de perda caracteriza a parte da energia de oscilação elástica que é convertida em calor durante um

período de oscilações, sendo associado à dissipação de energia (Marinho, 2005). A $\tan\delta$ também é chamada de fator de dissipação ou tangente de perda, podendo ser demonstrada através da razão da energia dissipada por ciclo (E'') pela energia potencial máxima conservada (E'), de acordo com a equação abaixo (Akcelrud, 2007).

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'}$$

Ao contrário do módulo de armazenamento, o módulo de perda (E'') e a $\tan\delta$ passam por um máximo nas mesmas condições de medida, como visto na **Figura 41**.

Figura 41. Curvas DMA mostrando E' , E'' e $\tan\delta$ para um termoplástico (Adaptado de Marinho, 2005).



A T_g é identificada apartir do pico da $\tan\delta$, acontecendo em temperaturas acima de (E''). Isto ocorre devido à razão entre os módulos, mostrado na equação anterior (Akcelrud, 2007).

Neste tipo de análise, a determinação da T_g é observada como um fenômeno de relaxação, sendo relacionada à mudança na resposta mecânica da amostra com o aumento de temperatura.

O efeito da variação da temperatura sobre o comportamento dinâmico-mecânico (**Figura 42**) de materiais poliméricos pode ser resumido da seguinte forma: (Cassu e Felisberti, 2005).

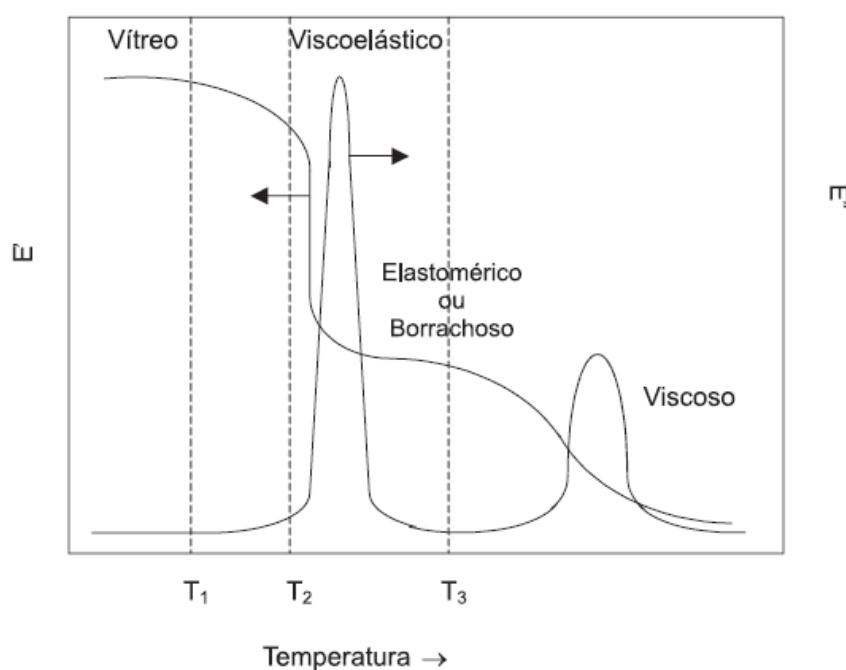
1) a baixas temperaturas (abaixo da T_g) o polímero comporta-se como um material rígido, não havendo possibilidade de movimentação, possuindo somente o

comportamento vítreo. Sob estas condições o módulo de armazenamento é alto e o de perda é baixo; (Cassu e Felisberti, 2005).

2) a altas temperaturas, os movimentos internos respondem à tensão externa aplicada. Dessa forma, tanto o módulo de armazenamento como o de perda são baixos, correspondendo ao comportamento viscoso; (Cassu e Felisberti, 2005).

3) quando a freqüência do experimento se iguala à freqüência dos movimentos internos do material, o módulo de armazenamento diminui com o aumento da temperatura, e o módulo de perda exibe um máximo, correspondendo ao comportamento viscoelástico (Cassu e Felisberti, 2005).

Figura 42. Dependência dos módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') em materiais poliméricos com o aumento da temperatura (Adaptado de Cassu e Felisberti, 2005).



As propriedades dinâmico-mecânicas dos filmes poliméricos são estudadas, em geral, em uma ampla faixa de temperatura (-150 a 500 °C) à freqüência fixa, o que permite determinar as temperaturas nas quais ocorrem as relaxações (Cassu e Felisberti, 2005).

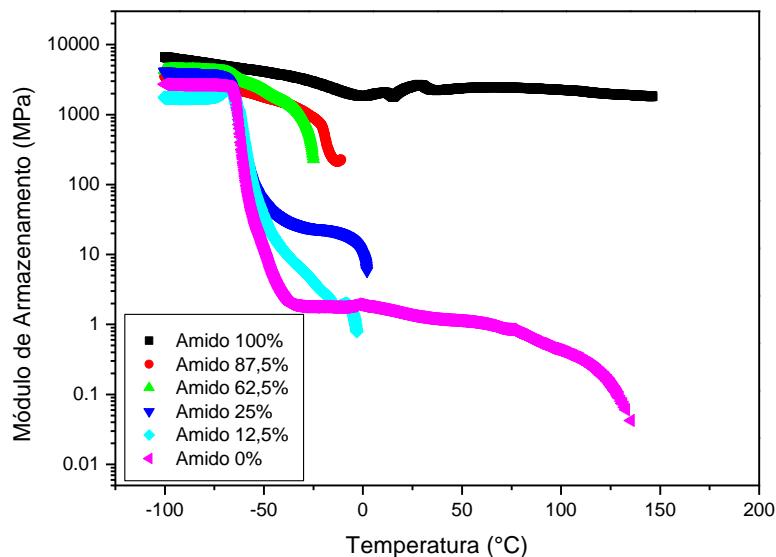
Conhecer a T_g em filmes a partir de biopolímeros ou em blendas é de suma importância, pois é um parâmetro que indica a aplicabilidade destes materiais, já que a mobilidade de uma cadeia polimérica determina as características físicas do produto, ou seja, se é um plástico duro e frágil, borrachoso e tenaz ou um fluido viscoso (Canevarolo Jr, 2002).

Além das medidas de T_g , as análises de DMA podem contribuir para a discussão dos termos envolvendo miscibilidade e compatibilidade. Um exemplo de blenda miscível e a mistura entre poli(óxido de fenileno) (PPO) e poliestireno de alto impacto (HIPS), comercialmente chamado de Noryl. O PPO puro possui alta temperatura de transição vítreia (T_g 210 °C) enquanto que o HIPS possui (T_g 105 °C). A T_g da blenda é ajustada dependendo da composição da mistura entre os dois polímeros (Akcelrud, 2007).

5.4.1. Análise Dinâmico-Mecânica dos filmes puros e as blendas de Látex/Amido

Como já discutido anteriormente, para a determinação e estudo da transição vítreia de filmes, é necessário analisarmos os gráficos de módulo de armazenamento e os máximos de perda, a $\tan\delta$. As **Figuras 43 e 44** mostram os gráficos de E' e $\tan\delta$ em função da temperatura para os filmes de amido e látex puros e algumas das blendas látex/amido.

Figura 43. Curvas DMA, módulo de armazenamento (E') obtidas para os filmes de látex, amido e as blendas amido/látex.

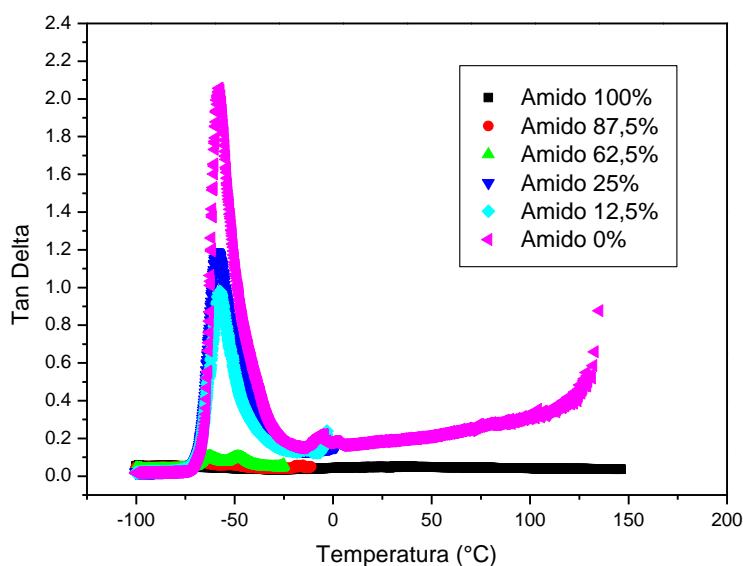


Fonte: Próprio Autor

A T_g é uma transição termodinâmica que ocorre somente em materiais amorfos e parcialmente cristalinos (da Costa, 2008). Segundo o fornecedor (Cargill Agrícola S.A.) do amido de milho utilizado neste experimento, o mesmo possui cerca de 80% de

amilopectina e somente 20% de amilose, dando a este amido uma estrutura mais cristalina. A transição vítreo é caracterizada pela queda abrupta do módulo de armazenamento (E'), portanto observando-se a **Figura 43**, nota-se que esta queda ocorre somente com o filme de látex puro, por se tratar de estrutura tipicamente amorfa. A T_g do amido segundo a literatura oscila entre 50 e 60 °C, estando dependente de sua composição (Mano e Mendes, 1999). Não foi possível determinar a $\tan\delta$ para o filme de amido, pois a sua T_g está acima da temperatura ambiente, que pode ser comprovado na **Figura 44**. De acordo com Mano e Mendes (1999), a T_g da BN varia na faixa de -50 a -80 °C, ou seja bem abaixo da temperatura ambiente. Na **Tabela 14** pode-se observar que para o filme de látex puro a transição vítreo encontrada foi de -58°C, estando este dado na faixa de variação segundo a literatura. Já para as blendas pode-se observar nas **Figuras 43 e 44** e na **Tabela 14** que com o aumento da proporção de látex o módulo de armazenamento tende a uma queda maior, aumentando-se o fator $\tan\delta$, sendo possível determinar a transição vítreo para as misturas. Um outro fator importante a salientar é que nas proporções diferentes entre amido/látex, os picos de relaxações oscilaram, ou seja, há uma variação nos valores de T_g , aspecto este que indica alguma interação entre os biopolímeros, relacionada com uma possível compatibilidade dos mesmos.

Figura 44. Curvas DMA, relaxações ($\tan\delta$) obtidas para os filmes de látex, amido e as blendas amido/látex.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 14. Tan δ e E' para os filmes de amido e látex puros e as blendas de amido/látex.

Filmes	Tan Delta	E' (MPa) à -25 °C
Amido 100% Látex 0%	-	2931,0
Amido 87,5% Látex 12,5%	-64,9 (°C)	907,9
Amido 62,5% Látex 37,5%	-62,7 (°C)	228,7
Amido 25% Látex 75%	-59,1 (°C)	23,9
Amido 12,5% Látex 87,5%	-57,6 (°C)	4,1
Amido 0% Látex 100%	-58 (°C)	1,8

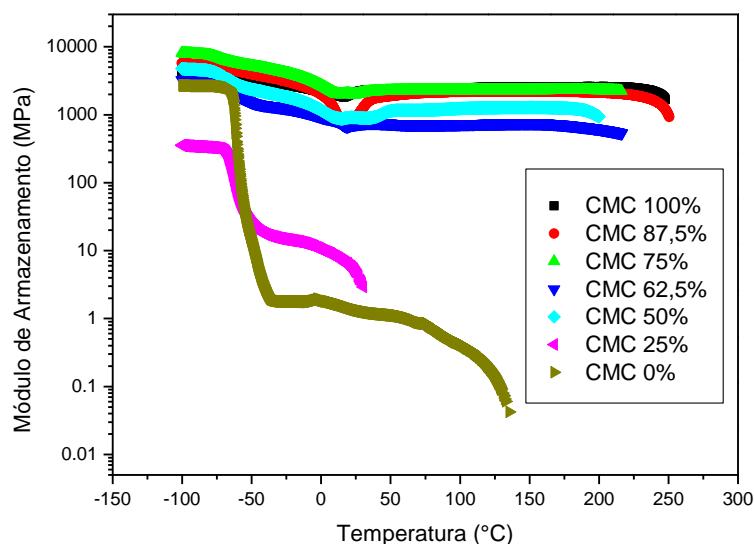
E' = Módulo de Armazenamento

A presença de T_g com valores bem abaixo da temperatura ambiente em todas as misturas indica que as blendas produzidas possuem características elastoméricas. Verifica-se pelos valores de E' da **Tabela 14**, que com o aumento dos teores de amido as blendas ficam mais resistentes, pois os valores do módulo de armazenamento (E') aumentam significamente. Neste caso determinou-se o módulo de armazenamento acima da T_g para verificar o fator elastomérico das blendas obtidas.

5.4.2. Análise Dinâmico-Mecânica dos filmes puros e as blendas de Látex/CMC

As **Figuras 45 e 46** mostram os gráficos de E' e tan δ em função da temperatura para os filmes de CMC e látex puros e algumas das blendas CMC/látex.

Figura 45. Curvas DMA, módulo de armazenamento (E') obtidas para os filmes de látex, CMC e as blendas CMC/látex.

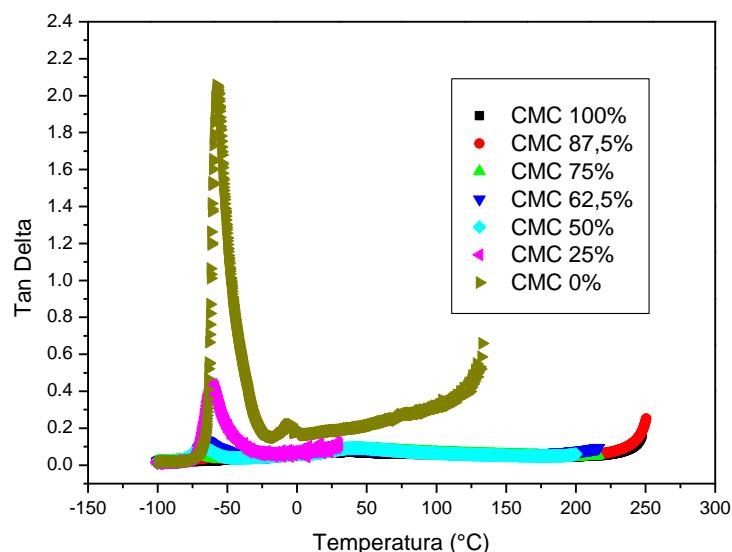


Fonte: Próprio Autor

Apesar da carboximetilcelulose possuir regiões amorfas, é considerado como material termorrígido, possuindo pouca mobilidade entre suas cadeias (Mano e Mendes, 1999). Na **Figura 45** pode-se verificar que para o gráfico referente à CMC pura, o módulo de armazenamento permanece com valor alto não havendo possibilidade de detectar $\tan\delta$ (**Figura 46**). Com o aumento da proporção de látex nos filmes, verifica-se pouca diferença no módulo E' , ainda não sendo possível na blenda CMC87,5%/12,5%látex determinar a transição vítreo, sendo somente detectada a partir da blenda CMC75%/25%látex. Este fato pode ser explicado pela incorporação de látex na mistura, sendo mais evidenciado a cada adição de látex (**Tabela 15**). Desta forma percebe-se que o módulo de armazenamento tende a uma queda maior, aumentando-se o fator $\tan\delta$, sendo possível determinar a transição vítreo para as blendas. Como já discutido anteriormente em relação ao látex puro, a transição vítreo encontrada para este filme foi de -58°C, e para a mistura CMC75%/25%látex a temperatura de relaxação encontrada foi de -72°C. Com esta diferença, pode-se evidenciar uma pequena interação entre os polímeros, permitindo mais mobilidade entre as moléculas de látex.

Tal como observado para as blendas amido/látex, as blendas CMC/látex também possuem caráter elastomérico, e também tornam-se mais resistentes com aumento da adição de CMC na mistura.

Figura 46. Curvas DMA, relaxações ($\tan\delta$) obtidas para os filmes de látex, CMC e as blendas CMC/látex.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 15. Tan δ e E' para os filmes de CMC e látex puros e as blendas de CMC/látex.

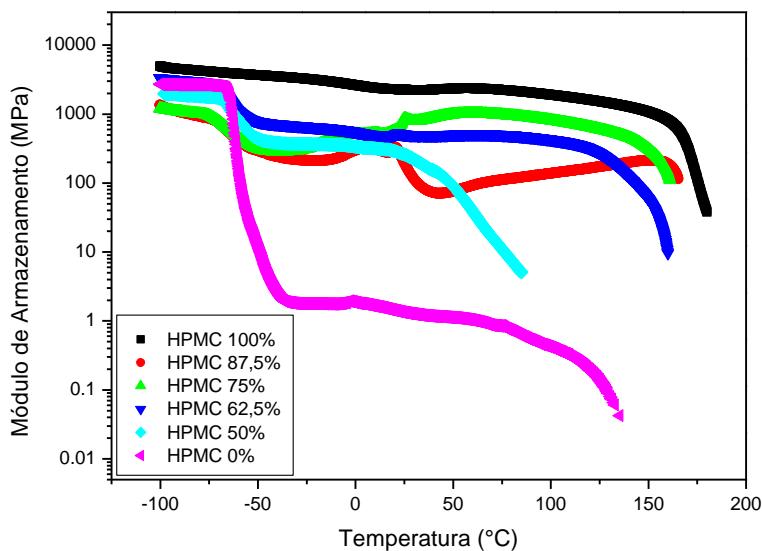
Amostra	Tan Delta	E' (MPa) à -25 °C
CMC 100% Látex 0%	-	2783,4
CMC 87,5% Látex 12,5%	-	3109,9
CMC 75% Látex 25%	-72,0 (°C)	4106,3
CMC 62,5% Látex 37,5%	-65,3 (°C)	1252,5
CMC 50% Látex 50%	-66,4 (°C)	1827,6
CMC 25% Látex 75%	-60,3 (°C)	14,5
CMC 0% Látex 100%	-58 (°C)	1,8

E' = Módulo de Armazenamento

5.4.3. Análise Dinâmico-Mecânica dos filmes puros e as blendas de Látex/HPMC

Assim como para as blendas de amido/látex e CMC/látex, nas **Figuras 47 e 48** estão dispostos os gráficos do módulo de armazenamento (E') e o fator de perda (tan δ) em função da temperatura para os filmes de HPMC e látex puros e algumas das blendas HPMC/látex.

Figura 47. Curvas DMA, módulo de armazenamento (E') obtidas para os filmes de látex, HPMC e as blendas HPMC/látex.

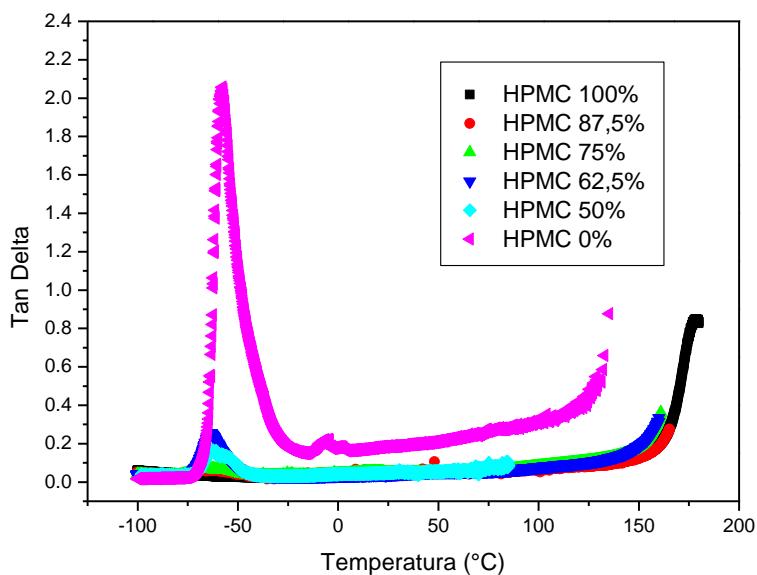


Fonte: Próprio Autor

Na **Figura 47**, comparando-se as curvas de módulo de armazenamento (E') entre os filmes de HPMC e látex, nota-se a diferença de queda brusca no valor do módulo na região acima da transição vítreia, pois esta não obteve energia suficiente para adquirir

mobilidade provavelmente devido às fases cristalinas, fator este que impossibilitou a determinação do valor de temperatura de relaxação da HPMC. Já para as blendas de HPMC/látex nota-se um abaixamento do módulo E' , indicando um aumento do pico de $\tan\delta$, podendo assim ser determinada a transição vítreo, **Tabela 16**. Fato interessante a ser ressaltado foi que a blenda HPMC75% mostrou uma maior temperatura de relaxação em relação à HPMC87,5%. A análise da transição vítreo para filmes de hidroxipropilmetilcelulose foi estudada por (Doelker, 1993) obtendo valores no intervalo de 154 a 184 °C. Também para a HPMC não foi possível determinar a $\tan\delta$, pois a sua T_g está acima da temperatura ambiente.

Figura 48. Curvas DMA, relaxações ($\tan\delta$) obtidas para os filmes de látex, HPMC e as blendas HPMC/látex.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 16. $\tan\delta$ e E' para os filmes de HPMC e látex puros e as blendas de HPMC/látex.

Amostra	$\tan\delta$	E' (Mpa) à -25°C
HPMC 100% Látex 0%	-	3247,2
HPMC 87,5% Látex 12,5%	-65,8 (°C)	212,6
HPMC 75% Látex 25%	-68,3 (°C)	313,2
HPMC 62,5% Látex 37,5%	-63,1 (°C)	663,1
HPMC 50% Látex 50%	-64,3 (°C)	367,6
HPMC 0% Látex 100%	-58 (°C)	1,8

E' = Módulo de Armazenamento

6. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente trabalho permitiram extrair valiosas conclusões em relação às blendas preparadas a partir de polímeros de fontes renováveis. Tais informações foram importantes para avaliarmos a estrutura, morfologia, estabilidade térmica e interação entre os biopolímeros utilizados.

As blendas de amido/látex, CMC/látex e HPMC/látex foram preparadas via “Casting” nas proporções de 12,5/87,5; 25/75; 37,5/62,5; 50/50; 62,5/37,5; 75/25; 87,5/12,5. Ainda, para fins de comparação, foram preparados filmes dos polímeros puros.

As análises de infravermelho mostraram que a modificação de algumas bandas em algumas das blendas analisadas, tanto nas misturas de látex com amido, com CMC e com HPMC estão relacionadas com a variação da composição das misturas dos diferentes polímeros nas blendas e com a modificação química de algumas regiões, e por este fato, podem ser classificadas como miscível. Como já citado, em uma blenda miscível existe modificação nas propriedades intrínsecas dos polímeros em uma mistura (Akcelrud, 2007).

As imagens de MEV das blendas amido/látex mostraram que com o aumento da proporção de amido, nota-se perda de uniformidade, podendo ser indício de compatibilidade, mas não miscibilidade pois houve formação de fases em algumas blendas. As imagens das blendas de CMC/látex com o aumento da proporção de CMC, nota-se um crescimento das fases, indicando imiscibilidade. Porém, na avaliação dos espectros referente a esta mesma blenda, notou-se variação nas bandas e intensidades, sendo indício de modificação na estrutura química. Já com relação às blendas de HPMC/látex, observou-se uma estrutura homogênea e densa, mostrando boa agregação e dispersão entre os constituintes. Fato este que pode estar associado a uma boa miscibilidade e compatibilidades.

Resultados adquiridos através de análises de TGA mostraram que as blendas amido/látex e CMC/látex apresentam dois eventos principais de degradação, relativos à degradação de cada polímero individualmente, sendo que as perdas de massa em cada evento variaram de acordo com as proporções dos polímeros das misturas. Ainda nestas duas misturas ocorreram variações totais nas temperaturas de degradação entre as blendas, sendo para as misturas de amido/látex a oscilação foi maior do que nas misturas CMC/látex. Já para as blendas de HPMC/látex foi observado somente um evento e

considerável variação da temperatura de degradação entre as blendas, o que pode ser indicativo de uma melhor compatibilização e miscibilidade entre as macromoléculas.

Para as análises de DMA, foi observado o melhoramento das propriedades das blendas. Apesar de possuírem caráter elástomérico devido à presença do látex, o aumento da proporção dos polímeros (amido, CMC e HPMC) nas misturas, tornou as blendas mais resistentes podendo ser evidenciado nos valores de módulo de armazenamento (E') e $\text{Tan}\delta$.

Através dos resultados obtidos em todas as análises feitas, pode-se concluir que as blendas com melhor compatibilidade e miscibilidade foram as das misturas entre o HPMC/látex. Algumas blendas da mistura de CMC/látex e de amido/látex tiveram boa compatibilização, mas pela formação de fases, não podem ser consideradas miscíveis. Pode-se concluir que foram encontradas evidências de boa interação entre os polímeros estudados nas misturas, mostrando uma nova vertente na pesquisa de materiais a partir de fontes renováveis. Além disso, a utilização destes biomateriais contribuirá para diminuir a agressão sobre o meio ambiente, com a redução do uso de materiais derivados do petróleo, abaixando as taxas de poluição e volume de materiais descartados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akcelrud, L., 2007. *Fundamentos da Ciência dos Polímeros*. 1^a. ed. São Paulo: Manole Ltda., p. 221.

Alves, M. L., 2011. *Reconhecimento da Rugosidade em Imagens Monocromáticas por meio de Análise de Textura*. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal Fluminense – UFF, Rio de Janeiro.

Balasubramaniam, V. M.; Chinnan, M. S.; Mallikarjunan, P.; Phillips, R. D., 1997. *The effect of edible film on oil uptake and moisture retention of a deep fat fried poultry product*. Journal of Food Process Engineering, v. 20, n. 1, p. 1729,

Biliaderis, C. G., 1992. *Structure and phase transitions of starch in food systems*. Food Technology, July, p. 98-145,.

Biswal, D. R.; Singh, R.P., 2004. *Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer*. Carbohydrate Polymers, 57, p. 379-387,.

Blanshard, J. M. V., 1987. *Starch granule structure and function: a physicochemical approach*”, in: *Starch: Properties and Potentials*, Galliard, T Chichester, John-Wiley, New York, 16.

Blazek, G. R., 2012. *Estudo da Blenda Poli(3-hidroxibutirato) / Poli(Etileno Glicol)*. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP

Bruice, P. Y., 2006. *Química Orgânica*. 4^a ed.. Vol. 2. São Paulo: Pearson Prentice Hall.

Buléon A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S., 1998. *Starch granules: structure and biosynthesis*. International Journal of Biological Macromolecules 23, 85-112.

Canevarolo Jr, S. V., 2002. *Ciência dos polímeros*. São Carlos; Artliber Editora, p. 15-30, 115-153.

Carvalho A. J. F., Job A. E., Alves N., Curvelo A. A. S., Gandini A., 2003. *Thermoplastic starch/natural rubber blends*. Carbohydrate Polymers, p.53.

Cassu, S. N.; Felisberti, M. I; 2005. *Comportamento Dinâmico – Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas*. Universidade de Campinas, São Paulo – SP.

Collona, P.; Leloup, V.; Buléon, A., 1992. *Limiting factors of starch hydrolysis*. European Journal of Clinical Nutrition, v. 46, p. 17-32.

da Costa, D. L. M. G., 2008. *Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)*. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina – SC.

da Cruz, S. F., 2011. *Síntese e caracterização da metilcelulose produzida a partir do caroço de manga para aplicação como aditivo em argamassas*. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG.

de Almeida, E. V. R., 2009. *Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose*. 158p. Tese (Doutorado em Ciências - Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP.

de Melo, J. C. P., 2007. *Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos – adsorção e termodinâmica e interação com cátions metálicos*. Tese (Mestrado em Química), Universidade de Campinas (Unicamp): Campinas – SP.

de Mesquita, J. P., 2012. *Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais*. 189p. Tese (Doutorado em Ciências – Química), Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG.

de Paoli, M. A., 2008. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 2^a versão on-line, Chemkeys.

Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G., 2007. *Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e preparação de amostras: Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores*. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS. Porto Alegre: EDIPUCRS, p11.

Doelker, E., 1993. *Cellulose derivatives*. Adv. Polym. Sci., Berlin, v. 107, p. 199-265.,

D'almeida, M. L. O., 1988. *Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. 2^a ed. São Paulo: Departamento de Divulgação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, v.1.

Feira, J. M. C., 2010. *Obtenção de polieletrólio polimérico a partir da modificação química de amido de mandioca*. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgicas e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Fengel, D.; Wegener, G., 1989. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin/New York: Walter de Gruyter, p.613.

Flauzino Neto, W. P., Silvério, H. A., Dantas, N. O., Pasquini, D., 2012. *Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - soy hulls*. Industrial Crops and Products 42, 480-488.

Flauzino Neto, W. P., Silvério, H. A., Vieira, J. G., Alves, H. C. S., Pasquini, D., Assuncão, R. M. N., Dantas, N. O., 2012. *Preparation and characterization of nanocomposites of carboxymethyl cellulose reinforced with cellulose nanocrystals*. Macromolecular Symposia.

Galiani, P. D.; Malmonge, J. A.; Dos Santos, D. P.; Malmonge, L. F., 2007. *Compósitos de Borracha Natural com Polianilina*. Departamento de Física e Química – Unesp, Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 2, p. 93-97.

Galiani, P. D., 2010. *Avaliação e caracterização da borracha natural de diferentes clones de seringueira cultivados nos estados de Mato Grosso e Bahia*. Dissertação de Doutorado, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos – SP.

Gallant, D. J.; Bouchet, B.; Buléon, A.; Pérez, S., 1992. *Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation*. European Journal of Clinical Nutrition, v.46, p.3-165.

Gandini, A.; Belgacem, M. N., 2002. *J. Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Polym. Environment, 10, 105-114.

Gustafsson, C.; Bonferoni, M. C.; Caramella, C.; Lennholm, H.; Nystrom, C., 1999. *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,

Heliodoro, V. F. M., 2013. *Estudo das Propriedades Físico-Químicas de Filmes de Amido e Blendas Amido/Látex: Propriedades Térmicas e de Transporte de Vapor de Água*. Tese (Mestrado em Química - Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG.

Herculano, R. D., 2009. *Desenvolvimento de Membranas de Látex Natural para a aplicações Médicas*. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada à Medicina e Biologia) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto – SP.

IRSG - International Rubber Study Group. <http://www.rubberstudy.com/pub-stats-bulletin.aspx>, acessado em setembro de 2013.

Jacob, R. F.; Curvello, A.A.S., 2006. *Estudos das propriedades das blendas de amido termoplástico e látex natural*. Dissertação de Doutorado, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos – SP.

Klem, D., Heublein, B., Fink, H., Bohn, A., 2005. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable raw material. *Angewandte Chemie-International Edition* 44, 3358-3393.

Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, U.; Wagenknecht, W., 1998. *Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods*, v.1 Wiley-Vch Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany).

Leitzke, T. da C. G., 2003. *Blendas De San/Nbr: Influência do Teor de Acrilonitrila da Borracha Nitrílica nas Propriedades Físico-Químicas e Mecânicas*. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Joinville – SC.

Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. da C., 2003. "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*, 26(1), 123-129.

Lima Neto, S. A.; Petrovick, P. R., 1997. *A celulose na Farmácia. Caderno de Farmácia*, Porto Alegre, v. 13, n. 1, p. 59-64,

Majewicz, T. G.; Just, E. K., 2004. *Cellulose ethers*, in: *Mark, Herman F. Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, New York: Wiley-Interscience; p. 507-532,

Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; Garcia, M. A.; Martino, M. N.; Zaritzky, N. E., 2006. *Effects of controlled storage on termal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources*. *Journal of Food Engineering*. v. 75, 453-460,

Maliska, A. M., 2004. *Apostila: Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Santa Catarina – SC.

Mano, E. B., 2000. *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo-SP: Edgard Blucher,

Mano, E. B.; Mendes, L. C., 1999. *Introdução a Polímeros*. 2^a. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., v. 1. 186p.

Marinho, J. R. D., 2005. *Macromoléculas e Polímeros*. 1^a. ed. São Paulo: Manole Ltda., p. 103.

Meyer, J. F., 2012. *Superfícies Funcionais Aplicadas a Biomateriais Inteligentes*. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade de Coimbra, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Coimbra.

Miura, K; Kimura N.; Suzuki, H.; Myashita, Y.; Nishio, Y., 1999. *Termal and viscoelastic properties of alginate/poly(vinylalcohol) blends cross-linked with calcium tetraborate*. Carbohydrate Polymers, v. 39, p. 139-144.

Moran, L. A.; Horton, H. R.; Scrimgeour, K. G.; Perry, M. D., 2013. *Bioquímica*. 5^a ed., São Paulo: Pearson Prentice Hall.

Moreno, R. M. B.; Martins, M. A.; Gonçalves, P. se S.; Mattoso, L. H. C., 2008. *Propriedades Físicas e Propriedades Tecnológicas da Borracha Natural*. In: Alvarenga, A. de P.; Carmo, C. A. F. S. do (Eds), Seringueira, Viçosa: EPAMIG, p. 669-688.

Motta, C.; Soldi, V., 2012. *Incorporação do antioxidante natural α -tocoferol em filmes de carboximetilcelulose*. Tese (Mestrado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina – SC.

Neiro, S. M. S., Dragunski, D. C., Rubira, A. F., Muniz, E. C., 2000. *Miscibility of PVC/PEO blends by viscosimetric, microscopic and thermal analyses*. European Polymer Journal, v. 36, p. 583-5899.

Ning, W.; Jiugao, Y.; Xiaofei, M.; Ying, W., 2007. *The influence of Citric Acid on the Properties of Thermoplastic Starch/Linear Low-Density Polyethylene Blends*. Carbohydrates Polymers, v.67, p.446-453.

Parker, R.; Ring, G., 2000. *Aspects of the physical chemistry of starch*. Journal of Cereal Science 34.

Pasquini D., 2012. *Fully green elastomer composites*. In: Thomas S., Mathew A.P., Chandra A.K., Visakh P.M. (Eds.), Advances in Elastomers II - Composites and Nanocomposites Series: Advanced Structured Materials, Vol. 12. Springer, Berlin, 500p.

Poutanen, K.; Forssell, P., 1996. *Modification of starch properties with plasticizers*. Trend in Polymer Science, v.4, p. 128-132.

Rippel, M. M., 2005. *Caracterização Microestrutural de Filmes e Partículas de Látex de Borracha Natural*. Tese (Doutorado em Química) – UNICAMP, Campinas – SP.

Rippel, M. M.; Bragança, F. do C., 2009. *Borracha natural e nanocompósitos com argila*. Química Nova, Vol. 32, No. 3, 818-826.

Rohr, T. G., 2007. *Estudo Reológico da Mistura Carboximetilcelulose/Amido e sua Utilização como Veículo de Inoculação Bacteriano*. Tese (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ.

Rotta, J., 2008. *Propriedades Físico-Químicas de Soluções Formadoras e de Filmes de Quitosana e Hidroxipropilmelcelulose*. Tese (Mestrado em Ciência dos Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC.

Rouilly A., Rigal L., Gilbert R. G., 2004. *Synthesis and properties of composites of starch and chemically modified natural rubber*, Polymer, 45, 7813-7820.

Sarker, S. D.; Nahar, L., 2009. *Química para estudantes de Farmácia: Química Geral, Orgânica e de Produtos Naturais*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan.

Sayanjali, S.; Ghanbarzadeh, B.; Ghiassifar, S., 2011. *Evaluation of antimicrobial and physical properties of edible film based on carboxymethyl cellulose containing potassium sorbate on some mycotoxigenic Aspergillus species in fresh pistachios*. Lwt-Food Science and Technology, 44, p. 1133-1138,

Seitz; J. A.; Mehta. S. P.; Yeager. J. L.; Lachman L.; Lieberman H. A.; Kanig J. L., 2000. *Revestimento de Comprimidos In: Teoria e Prática na Indústria Farmacêutica*. vol.2. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 599 - 643.

Silva, A. L. B. B.; da Silva, E. O., 2003. *Conhecendo Materiais Poliméricos*. Universidade Federal de Mato Grosso – UFMT, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Física, Mato Grosso – MT.

Simões, R. D., 2005. *Estudo das propriedades Físicas de Blendas de PVDF/Látex visando aplicação como biomaterial*. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Bauru – SP.

Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B., 2001. *Química Orgânica*, vol. 1 e 2. 9 ed. LTC.

Tester, R. F., Karkalas, J., Xin, Q., 2004. *Starch: Composition fine structure and architecture*. Journal of Cereal Science 39, 151-165,

Tong, Q.; Xiao, Q.; Lim, L. T. Preparation and properties of pullulan-alginate-carboxymethylcellulose blend films. Food Research International, v. 41, p. 1007-1014, 2008.

Tundo, P.; Anastas, P.; Black, D. S.; Breen, J.; Collins, T.; Memoli, S.; Miyamoto, J.; Polyakoff, M.; Tumas, W., 2002. *Pure Appl. Chem. 2000*. Quim. Nova 2000, 23, 102; Sanseverino, A. M.; Ciência Hoje, 31, 20.

Van Der Burgt, Y. E. M; Bergsma, J.; Bleeker, I. P.; Mijland, P. J. H.; Van Der Kerk-Van Hoof, A.; Kamerling, J. P.; Vliegenthart, J. F. G., 1998. *Distribution of methyl substituents over branched and linear regions in methylated starches*. Carbohydrate Research, Volume 312, Issue 4, November, Pages 201-208.

Van Soest, J. J. G.; Vliegenthart, J. F. G., 1997. *Cristallinity in starch plastics: consequences for material properties*. Tibtech, v.15, p.208-213.

Weber, F. H., Collares-Queiroz, F. P., Chang Y. K., 2009. *Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose*. Ciencia y Tecnología de Alimentos 29:748-753.

Yang, G., Zhang, L., Peng, T., Zhong, W., 2000. *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.

Yuen, S. N.; Choi, S. M.; Phillips, D. L.; MA, C. Y., 2009. *Raman and FTIR spectroscopic study of carboxymethylated non-starch polysaccharides*. Food Chemistry, v. 114, p. 1091-1098.

Zaccaron, C.M., 2005. *Blendas de hidroximetilpropilcelulose/poli(1-vinilpirrolidona coacetato de vinila) ou alginato de sódio: miscibilidade, propriedades mecânicas e estabilidade térmica*. 82f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC.

Zaleska, H.; Tomaszik, P.; Lii, C. –Y., 2002. *Formation of carboxymethyl cellulose-casein complexes b electrosynthesis*. Food Hydrocolloids, v. 16, p. 215-224.