



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Bacharelado em Química Industrial



Trabalho de Conclusão de Curso

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA
ELASTOMÉRICAS DE LÁTEX E
HIDROXIPROPILMETILCELULOSE**

Loyanne Cristina Souza Lopes

Uberlândia – MG

2020

Loyanne Cristina Souza Lopes

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA ELASTOMÉRICAS DE
LÁTEX E HIDROXIPROPILMETILCELULOSE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Química Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

Uberlândia – MG

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Curso de Graduação em Química Industrial
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 1A233 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4103 - coqin@iqfu.ufu.br



ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	Química Industrial				
Defesa de:	Trabalho de Conclusão de Curso (GQB056)				
Data:	21/12/2020	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	10:25
Matrícula do Discente:	11511QID045				
Nome do Discente:	Loyanne Cristina Souza Lopes				
Título do Trabalho:	Preparação e Caracterização de Blendas Elastoméricas de Látex e Hidroxipropilmetilcelulose				

Reuniu-se na sala virtual criada pelo(a) orientador(a) prof. dr. Daniel Pasquini, no aplicativo Google Meet, a Banca Examinadora, designada pelo(a) Coordenador(a) do Curso de Graduação em Química Industrial, assim composta: Prof. Dr. Daniel Pasquini - **Orientador(a)**; Prof.ª Dr.ª Harumi Otaguro - **Titular**; Dr.ª Mariana Alves Henrique - **Titular** e Prof.ª Dr.ª Rosana Maria Nascimento de Assunção- **Suplente**.

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Prof. Daniel Pasquini, apresentou a Comissão Examinadora e o(a) candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao(a) Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do(a) Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Curso.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado(a) (A) Nota: 84 (0 a 100 pontos)

Reprovado(a) ()

Considerações da Banca:

Fazer as correções sugeridas pela banca.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.

Documento assinado eletronicamente por Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior, em

03/01/2021

SEI/UFU - 2430028 - Ata de Defesa - Graduação



21/12/2020, às 10:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Harumi Otaguro, Professor(a) do Magistério Superior**, em 21/12/2020, às 10:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mariana Alves Henrique, Usuário Externo**, em 30/12/2020, às 11:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?

[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](#), informando o código verificador **2430028** e o código CRC **2EB3710D**.

Referência: Processo nº 23117.072257/2020-11

SEI nº 2430028

AGRADECIMENTOS

Em especial à Deus, por tudo que ele tem realizado em minha vida, sempre me fornecendo coragem e vontade para enfrentar minhas dificuldades e conquistar meus sonhos.

Aos meus pais, Daniella e Ademilson, pelo exemplo de caráter e honestidade e pelo amor, carinho, incentivo, apoio moral e financeiro.

Aos meus irmãos, Eduardo e Yasmin, pelo carinho, amizade, incentivo e apoio.

À Luna Taynah, pela paciência, companheirismo, carinho e amor, sempre me incentivando e me dando apoio nos momentos de fraqueza.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Daniel Pasquini, pela orientação, oportunidade, amizade, incentivo, confiança e ensinamentos que contribuíram muito para o meu crescimento profissional.

À Ingrid, pela contribuição para a realização desse trabalho. Obrigado pela paciência, ensinamentos, instruções, ajuda nas análises dos dados e na execução dos experimentos.

Aos companheiros do LABREPol que de uma forma ou outra me auxiliaram no desenvolvimento dos meus experimentos.

Aos meus amigos, Isabella Rodrigues, Igor, Davi, Vinicius, Gabriel, João Pedro, Arthur, Vitor, Pedro Wosh, Herich, Isabella Souza, Hugo, Luiz, Bruna que nunca me abandonam nos momentos mais difíceis e estão sempre ouvindo minhas “besteiras”.

Aos meus amigos da faculdade pra vida, Bárbara, Higor, Bruno Muniz, Rayssa, Raquel, Rodrigo, Gabriel Zuffi, Carol, Gabriela e Isabella, pela amizade, pelas conversas e todos os momentos juntos durante o curso.

Ao Secretario da Coordenação do curso de Química Industrial, Hugo Henrique Salgado, pelo seu profissionalismo e pelos conselhos.

Aos membros da Comissão Avaliadora, pela aceitação do convite para compô-la, pela atenção e contribuições valiosas para conclusão deste trabalho.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

A todos que contribuíram de alguma forma com a realização desse trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	10
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	11
RESUMO.....	12
ABSTRACT.....	13
1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Hidroxipropilmetilcelulose.....	14
1.2 Látex.....	16
1.3 Blendas Poliméricas.....	18
1.3.1 Miscibilidade de Blendas Poliméricas.....	19
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivo Geral.....	20
2.2 Objetivos Específicos.....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1 Coleta do Látex.....	21
3.2 Preparação dos filmes.....	21
3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	22
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	24
3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	25
3.6 Ensaio de Permeabilidade ao vapor de água (Pw).....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1 Espectroscopia no infravermelho para o filme de Látex puro.....	29
4.2 Espectroscopia no infravermelho para o filme de HPMC puro.....	30
4.3 Espectroscopia no infravermelho para as blendas de BN/HPMC.....	31

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
4.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	36
4.6 Ensaio de Permeabilidade ao vapor de água (Pw).....	37
5. CONCLUSÃO.....	40
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura molecular da celulose.....	14
Figura 2. Estrutura química do hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).....	15
Figura 3. Processo de sangria da Seringueira e coleta do látex.....	16
Figura 4. Representação da estrutura química do cis 1,4 - isopreno.....	17
Figura 5. Amostra da emulsão de látex estabilizada com hidróxido de amônio.....	21
Figura 6. Exemplo de vibração de estiramento em dois átomos unidos covalentemente.....	23
Figura 7. Exemplos de diferentes vibrações de estiramento e de deformação em três átomos unidos covalentemente.....	24
Figura 8. Célula de pesagem utilizada no ensaio de permeabilidade ao vapor de água. (1) tampa do copo, (2) Anéis de borracha; (3) anel de metal e (4) vista interna do copo onde se coloca a amostra para o ensaio.....	27
Figura 9. Espectro na região do infravermelho para filme de BN puro.....	30
Figura 10. Espectro na região do infravermelho para o HPMC puro.....	31
Figura 11. Espectro na região do infravermelho para os filmes de BN e HPMC puros e das blendas.....	32
Figura 12. Foto do filme de BN puro.....	33
Figura 13. Filme de HPMC puro e das blendas HPMC/BN em várias proporções.....	34

Figura 14. Imagens de MEV (a) BN pura (b) HPMC puro (c) blendas de HPMC/BN 25%/75% (d) 37,5%/62,5% (e) 50%/50% (f) 62,5%/37,5% (g) 75%/25% (h) 87,5%/12,5%.....	35
Figura 15. Curvas (TGA) para filmes de BN, HPMC e HPMC/BN.....	37
Figura 16. Curva de Pw experimental e dos modelos estudados.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Porcentagem e massa de borracha natural (BN) nos filmes, volume de látex a ser pipetado e massa do HPMC.....	21
Tabela 2. Principais linhas de absorção na região do infravermelho do filme de BN puro.....	27
Tabela 3. Principais linhas de absorção na região do infravermelho do filme de HPMC puro.....	28
Tabela 4. Temperaturas das etapas de degradação obtidas por TGA para os filmes de BN, HPMC e as blendas BN/HPMC.....	34
Tabela 5. Permeabilidade de vapor de água, para os filmes de BN, HPMC e as blendas BN/HPMC.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Å - Angstrom

A- Área de permeação

ATR - Reflectância total atenuada

BN – Borracha natural

CMC - Carboximetilcelulose

DTG - Termogravimétrica Derivativa

e - Espessura do filme

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

HPMC – Hidroxipropilmetilcelulose

J - Fluxo

k - Número de onda

MC - Metilcelulose

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PHB - Polihidroxibutirato

PLA – Ácido polilático

Pw- Permeabilidade ao vapor de água

T - Temperatura

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

T_{máx} - Temperatura máxima de degradação

T_{on set} - Temperatura de degradação on-set

Δm - Variação da massa

Δm/Δt - Variação da massa perdida em função do tempo do ensaio,

ΔP_v - Pressão de vapor da água

Δt - Variação do tempo

λ - Comprimento de onda

RESUMO

No presente trabalho, foram produzidas blendas poliméricas elastoméricas através da mistura de borracha natural (BN) proveniente de látex e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e caracterizadas quanto às suas propriedades físico-químicas e morfológicas. As blendas foram preparadas via “*Casting*” pela dissolução dos polímeros em água, nas proporções de HPMC/BN 25%/75%; 37,5%/62,5%; 50%/50%; 62,5%/37,5%; 75%/25%; 87,5%/12,5% (m/m). As blendas foram caracterizadas por FTIR, MEV, TGA e permeabilidade de vapor de água (Pw). As análises de FTIR revelaram alterações nas bandas e na intensidade dos picos nos espectros de acordo com as variações da proporção do polímero nas blendas, indicando mudança na composição química. As imagens de MEV em geral, mostraram estruturas homogêneas, principalmente para teores de HPMC menores que 50%, indicando miscibilidade e compatibilidades de HPMC/BN. Os resultados observados a partir das curvas de TGA mostram que a adição da borracha natural na HPMC leva a uma variação da temperatura de degradação, onde foi evidenciado três eventos térmicos, podendo indicar uma melhor miscibilidade entre as macromoléculas. As análises de Pw mostraram que na curva dos resultados experimentais existe uma tendência de se aproximar do modelo de miscibilidade com o aumento da proporção de HPMC nas blendas. Através dos resultados obtidos pode-se concluir que foram encontradas evidências de boa interação entre os polímeros nas misturas contendo teores menores que 50% de HPMC, mostrando uma nova combinação de materiais a partir de fontes renováveis com potencial para novas aplicações.

Palavras-Chave: Hidroxipropilmetilcelulose, Látex, Blendas Poliméricas.

ABSTRACT

In the present work, elastomeric polymer blends were produced from the mixture of natural rubber (BN) of latex and hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) and characterized in terms of their transformed and morphological physical properties. The blends were prepared via “Casting” by dissolving the polymers in water, in the proportions of HPMC/BN 25%/75%; 37,5%/62,5%; 50%/50%; 62,5%/37,5%; 75%/25%; 87,5%/12,5% (m/m). The blends were characterized by FTIR, SEM, TGA and water vapor permeability (Pw). FTIR analysis showed changes in the bands and the intensity of the peaks in the spectra in accordance with variations of proportions of the polymers in the blends, indicating changes in chemical composition thereof. The SEM images in general showed homogeneous structures, mainly for HPMC levels below 50%, indicating miscibility and compatibility of HPMC/BN. The results observed from the TGA curves show that the addition of natural rubber to the HPMC leads to a variation in the degradation temperature, where three thermal events were evidenced, which may indicate a better miscibility between the macromolecules. The Pw analysis showed that in the curve of the experimental results there is a tendency to approach the miscibility model with the increase of the proportion of HPMC in the blends. Through the results obtained, it can be concluded that evidence of good interaction between polymers was found in mixtures containing less than 50% HPMC, showing a new combination of materials from renewable sources with potential for new applications.

Keywords: Hydroxypropylmethylcellulose, Latex, Polymer Blends.

1. INTRODUÇÃO

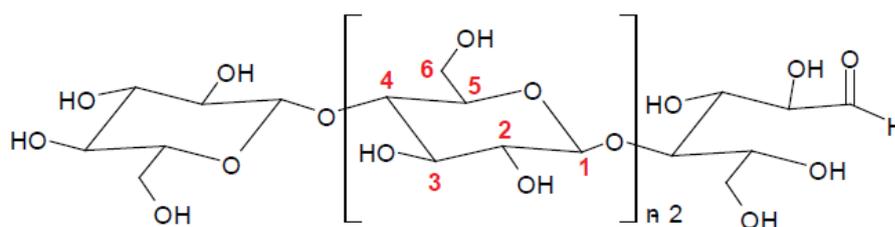
A preocupação com um futuro, onde existe a possibilidade de decréscimo nas quantidades de petróleo com limitação das fontes de matérias-primas não renováveis e problemas ambientais ocasionados devido à baixa biodegradabilidade dos polímeros sintéticos, têm exigido dos pesquisadores a busca de materiais alternativos (AMASS W., AMASS A., TIGHE B., 1998; BONA, J.C., 2007; FERREIRA JÚNIOR, M.F., 2009; TEIXEIRA, E.M., 2007; SILVA, A. H., 2012). No desenvolvimento destes materiais alternativos os pesquisadores vêm investindo na busca por novas fontes de matéria-prima, principalmente aquelas que permitem a extração de polímeros naturais e a preparação de matrizes biodegradáveis. De acordo com VERT et al. (2002); ROUILLY; RIGALI & GILBERT (2004), estas duas características combinadas devem permitir a preparação de matrizes que apresentem desempenho igual ou superior aos polímeros que estas venham a substituir.

Polímeros obtidos a partir de fontes renováveis podem ser classificados em três grupos: i) polímeros naturais, como amido, proteínas, látex e celulose; ii) polímeros sintéticos a partir de monômeros naturais, como o ácido polilático (PLA); e iii) polímeros obtidos a partir de fermentação microbológica, tais como o polihidroxibutirato (PHB) (YU; DEAN; LI, 2006).

1.1 Hidroxipropilmetilcelulose

A celulose é a substância orgânica mais abundante encontrada no planeta (Figura 1). Consiste em um polímero de cadeia linear, com ligações glicosídicas pelas posições β (1-4), é insolúvel em água, mas solúvel em algumas soluções específicas, tais como a solução amoniacal de hidróxido cúprico, porém a mesma só é hidrolisada totalmente via ação enzimática (celulase) ou em solução de ácido forte (por exemplo, ácido sulfúrico a 70 %) (MORETTO et al., 2008).

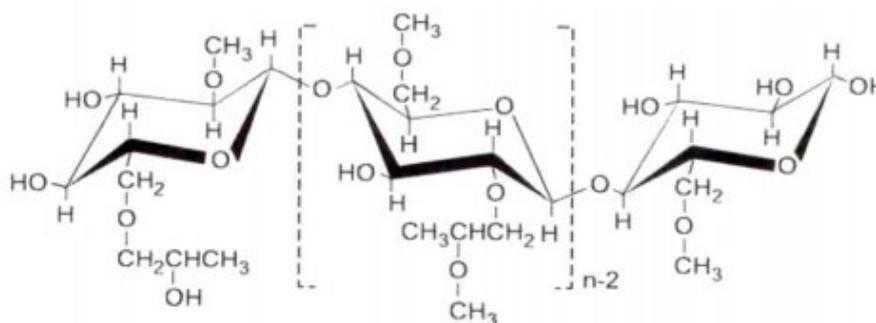
Figura 1. Representação da estrutura molecular da celulose.



Fonte: CELULOSE ONLINE, 2016.

A utilização de celulose para formar filmes e coberturas comestíveis pode ser estendida pelo uso de diferentes derivados de celulose (NAVARRO-TARAZAGA et al., 2011). É possível modificar a celulose por meio da substituição dos grupos hidroxilas nas posições 2, 3, e ou 6, indicadas na Figura 1, que resulta em vários tipos de derivados tais como ésteres e éteres de celulose, dentre outros, que são uma classe de polímeros semissintéticos. A metilcelulose (MC); a carboximetilcelulose (CMC) e a hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), são exemplos de éteres de celulose que apresentam solubilidade melhorada e têm sido muito utilizados em filmes e materiais à base de gel. O grau de substituição, os tipos de grupos funcionais de substituição e o comprimento da cadeia do polímero afetam a permeabilidade, propriedades mecânicas e solubilidade em água (OSORIO et al., 2011; CHEN et al., 2015).

Figura 2. Estrutura química do hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).



Fonte: SOLOMONS E FHYHLE, 2001.

HPMC é um hidrocolóide de éter de celulose obtido pela substituição parcial dos hidrogênios e grupos hidroxilas da celulose por alquila ou por grupos alquila substituídos, Figura 2, para modificar as características da celulose nativa (PEKEL et al., 2004). É solúvel em água, apresenta boas propriedades de formação de película, é inodoro, insípido, não-tóxico e não iônico. Na indústria de alimentos, é utilizado para o controle das propriedades de textura e reológicas das dispersões, como agente emulsionante, entre outras funções (ISHIKAWA et al., 2000; BRINDLE; KROCHTA, 2008; PÉREZ et al., 2008), além de ser estável em um intervalo de pH de 2,0 a 13,0 (DOW, 2012).

A diferença na massa molar (que afeta a viscosidade), substituição química (proporção dos substituintes metóxi e hidroxipropil) e tamanho da partícula, permitem a seleção da HPMC para diversas aplicações, principalmente na liberação controlada de princípios ativos (GUSTAFSSON et al. 1999).

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

1.2 Látex

O látex, é uma dispersão aquosa de borracha natural conhecida desde meados do século XIX e se transformou na base da economia do norte do Brasil, sendo exportado para grandes indústrias de automóvel em diversos países, como Estados Unidos e países da Europa. Entretanto, devido à doença causada pelo fungo “*Microcyclus ulei*”, causador do mal das folhas da seringueira e ao contrabando de sementes de seringueira para Ásia, o Brasil perdeu o posto como maior produtor de borracha natural, posto ocupado atualmente por países do sudeste asiático que produzem 90% da produção mundial de borracha natural (RIPPEL, M. M., GALEMBECK, F., 2009).

A borracha natural é obtida pela coagulação do látex, um líquido branco leitoso recolhido da seiva da árvore “*Hevea brasiliensis*” através do processo conhecido por sangria (Figura 3) que se divide em ascendente ou descendente.

Figura 3. Processo de sangria da Seringueira e coleta do látex.

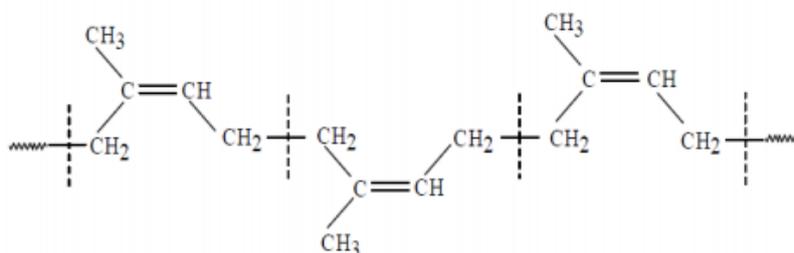


Fonte: SOUZA, 2013.

Se o látex não for imediatamente processado após o processo de sangria, pode coagular, e para evitar a coagulação espontânea deve-se adicionar a ele uma pequena quantidade de uma solução básica, geralmente hidróxido de amônio. O látex da *Hevea brasiliensis* é um sistema polidisperso, no qual estão suspensas partículas de vários tamanhos carregadas negativamente em solução. 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. Os principais constituintes do látex, além da borracha, são proteínas (1%), fosfolipídios (3%) e traços de K, Mg e Cu (ALVES, 2003).

A borracha natural é um biopolímero, formado através da ligação química dos monômeros cis 1,4-isopreno, na qual as unidades monoméricas são arranjadas na combinação cabeça-cauda, como mostradas na Figura 4. Devido à conformação das cadeias existem inúmeras possibilidades de melhorar as propriedades mecânicas das blendas preparadas principalmente em relação à resistência mecânica à tração (ROUILLY; RIGAL; GILBERT, 2004).

Figura 4. Representação da estrutura química do cis 1,4 - isopreno.



Fonte: SIMÕES, 2005.

As propriedades excelentes da borracha natural como resistência a deformação, alta elasticidade, flexibilidade às baixas temperaturas, resistência à abrasão, ao impacto, à corrosão, à sua impermeabilidade a líquidos e gases, fácil adesão a tecidos e aço, as propriedades isolantes de eletricidade, capacidade de dispersão de calor e maleabilidade a baixas temperaturas são fatores que agregam valores econômicos à sua utilização nas mais diversas aplicações. Dentre as várias aplicações pode-se citar o uso da borracha natural como adesivos, pneumáticos, luvas descartáveis, materiais cirúrgicos, preservativos, pisos, revestimentos, impermeabilização de fios e tecidos (RIPPEL, M. M., GALEMBECK, F., 2009).

1.3 Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são sistemas originários da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros com o objetivo de obter propriedades desejadas. Para ser considerada uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR, 2006). As blendas constituem alternativa para a obtenção de materiais poliméricos com propriedades que, em geral, não são encontradas em um único material (ARAÚJO; HAGE JR; CARVALHO, 2003). O interesse no estudo das blendas tem aumentado a cada ano. Os principais motivos para esse crescimento se dão pelas vantagens:

- Tecnológica: as blendas possuem a capacidade de combinar as propriedades de diferentes componentes de modo a obter excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas.
- Financeira: o custo de desenvolvimento de uma blenda é menor que o custo da síntese de um novo polímero.
- Ambiental: possibilidade de reciclagem industrial.
- Mercadológico: possibilidade de ajuste da composição da blenda de acordo com as especificações do cliente (FERNANDES et al., 2012).

A mistura de polímeros constitui alternativa economicamente viável para obter materiais com características físicas, químicas e físico-químicas melhores do que aquelas dos polímeros puros. Os componentes da blenda são selecionados de modo a conservar as vantagens de cada polímero. A grande atenção dada às blendas, tanto do ponto de vista acadêmico, quanto industrial/ comercial, é devido à relativa facilidade na obtenção de materiais com propriedades desejadas, sem altos investimentos aplicados no desenvolvimento da síntese de novos polímeros. Dessa maneira, as blendas são uma versátil solução tecnológica para se obter materiais poliméricos com as mais diversas especificações a um custo relativamente baixo por meio de combinações de polímeros com as propriedades de interesse (SILVA, 2011).

O processo de obtenção de blenda por solução envolve a dissolução dos polímeros em um solvente comum, com posterior evaporação do solvente e a obtenção de um filme (MANO; MENDES, 2001). O aquecimento pode ser utilizado para aumentar o grau de solubilidade dos componentes individuais ou da mistura. A etapa mais importante é a evaporação do solvente, que normalmente é feita por meio da formação de um filme e posterior evaporação à temperatura ambiente, em estufa ou sob vácuo. Esse tipo de blenda é de baixa produtividade e geralmente são desenvolvidas em laboratório.

1.3.1 Miscibilidade de Blendas Poliméricas

A mistura de diferentes tipos de polímeros frequentemente produz blendas poliméricas miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis. A miscibilidade relaciona-se com a capacidade de dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, resultando numa mistura homogênea. Uma forma simples de verificação da miscibilidade pode ser feita através do número e posição das Tg's do material. A Tg de um polímero é a temperatura na qual a amostra passa de um estado vítreo para uma estrutura em que as cadeias têm maior mobilidade (MOTHE; AZEVEDO, 2002).

A maior parte das blendas poliméricas é imiscível devido a razões termodinâmicas, podendo ainda apresentar incompatibilidade, resultante da baixa dispersão de uma das fases na matriz e da baixa adesão entre estas. (GAN; PAUL, 1994).

Nas blendas miscíveis, os polímeros formam uma única fase e estão intimamente misturados em nível molecular, apresentando somente um valor de Tg, entre os valores das Tg's dos polímeros individuais. Nesse tipo de blenda, os polímeros estão dispersos ao acaso e interações intermoleculares favoráveis provavelmente ocorrem entre os dois componentes da blenda. Já os componentes das blendas imiscíveis são essencialmente independentes. Este tipo de blenda apresenta um número de fases relacionado ao número de seus componentes. Consequentemente, se os componentes individuais da blenda imiscível apresentar transições vítreas, espera-se que as blendas apresentem valores de Tg praticamente iguais às dos polímeros individuais. As blendas parcialmente miscíveis devem apresentar, então, valores de Tg relativos aos seus componentes, mas situados entre os valores dos polímeros individuais (SPERLING, 2001).

O estudo e a obtenção de blendas são, assim, uma saída para a modificação das propriedades de materiais poliméricos. As blendas de polímeros miscíveis são materiais que podem apresentar propriedades mecânicas melhores que as de cada um dos polímeros isolados. Entretanto, as blendas com miscibilidade muito baixa apresentam separação de fases, e neste caso, as suas propriedades vão depender das propriedades de cada fase (SILVA, 2011).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral a preparação de blenda polimérica elastomérica através da mistura de borracha natural proveniente de látex e hidroxipropilmetilcelulose e a caracterização quanto às suas propriedades físico-químicas e morfológicas.

2.2 Objetivos Específicos

- Preparar blendas HPMC/borracha natural nas proporções de 25%/75%; 37,5%/62,5%; 50%/50%; 62,5%/37,5%; 75%/25%; 87,5%/12,5% (m/m);
- 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 análise termogravimétrica (TGA);
- Avaliar as propriedades de barreira ao vapor de água através do ensaio de permeabilidade (Pw).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 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 um frasco de plástico acondicionado na geladeira (Figura 5).

Figura 5. Amostra da emulsão de látex estabilizada com hidróxido de amônio.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Para a quantificação da borracha natural (BN) presente no látex, 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 40 °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 11,9847 g de borracha natural, ou seja, 41,84% de teor de sólidos.

3.2 Preparação das blendas

As blendas foram preparadas na forma de filmes através da mistura de látex e HPMC (Nº H8384, D.S. (metil 28-30%; hidroxipropil 7-12%) – Sigma-Aldrich, Inc.), nas

proporções em porcentagem em massa de HPMC/borracha natural de 25/75; 37,5/62,5; 50/50; 62,5/37,5; 75/25; 87,5/12,5, totalizando 2 g. Considerando o teor de borracha natural no látex de 41,84%, determinou-se as proporções de látex e HPMC para composição das blendas, conforme Tabela 1. Também foram produzidos filmes dos componentes puros, ou seja, com 100% de borracha natural e 100% de HPMC.

Tabela 1. Porcentagem e massa de borracha natural (BN) nos filmes, volume de látex a ser pipetado e massa do HPMC.

Proporção de BN nos filmes (%)	Massa de BN (g)	Volume de látex (mL)	Massa de HPMC (g)
100	2,0000	5,00	0,0000
75	1,5000	3,80	0,5000
62,5	1,2500	3,10	0,7500
50	1,0000	2,50	1,0000
37,5	0,7500	1,90	1,2500
25	0,5000	1,30	1,5000
12,5	0,2500	0,60	1,7500
0	0	0	2,0000

Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

As blendas foram preparadas via técnica “*Casting*” pela dissolução dos polímeros em água. O polímero foi inicialmente colocado em um béquer e solubilizado em água sob agitação magnética e em temperatura de aproximadamente 25°C, em seguida, adicionou-se a emulsão de látex à solução e a mistura foi mantida por 5 horas sob agitação magnética para garantir a homogeneização.

Depois de homogeneizadas as misturas foram adicionadas em placas de Petri e levadas à estufa por 24 horas à uma temperatura de 30 °C até que o solvente fosse evaporado. Os filmes das blendas resultantes foram utilizados nos estudos descritos neste trabalho.

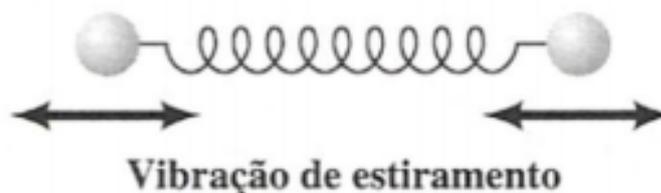
3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho, é útil para investigarmos 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 6 (SOLOMONS E FRYHLE, 2001; DA COSTA, 2008).

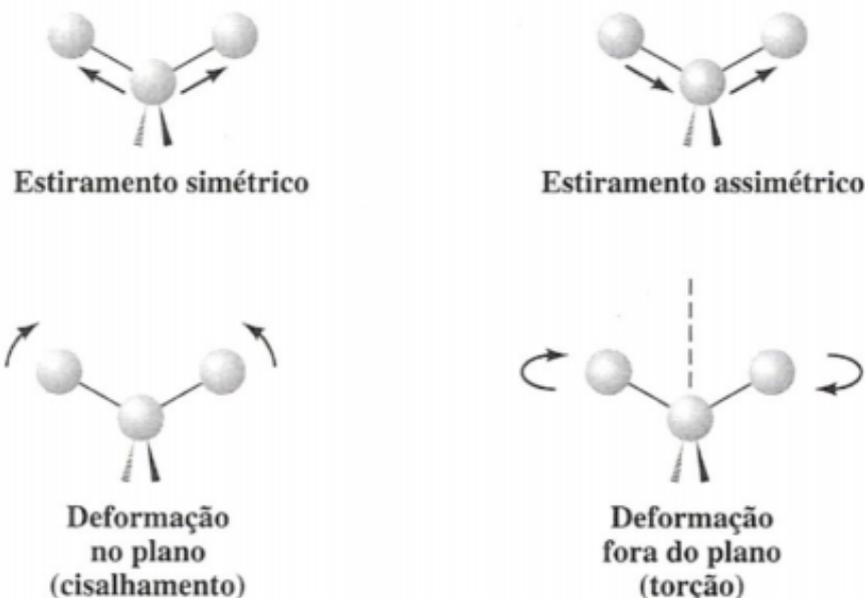
Figura 6. Exemplo de vibração de estiramento em dois átomos unidos covalentemente.



Fonte: 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 7.

Figura 7. Exemplos de diferentes vibrações de estiramento e de deformação em três átomos unidos covalentemente.



Fonte: SOLOMONS E FRYHLE, 2001; DA COSTA, 2008

A radiação eletromagnética é absorvida no eixo y, fornecendo dados quantitativos das ligações, enquanto o número de onda (k), no eixo x, fornece dados qualitativos das ligações (da Costa, 2008).

Só a critério de conhecimento, o número de onda é uma grandeza física inversamente proporcional ao comprimento de onda (λ), e pode ser obtido através da Equação 1.

$$k = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Equação 1}$$

Os espectros de infravermelho dos filmes obtidos, foram obtidos em um aparelho da marca Agilent Technologies, modelo Cary 640 FTIR, com resolução de 4 cm^{-1} , no intervalo de $500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ com 32 varreduras usando o modo de reflectância total atenuada (ATR).

3.4 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 óptico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (20 - 50 Å),

enquanto no ótico é de 0,5 μm . Seu princípio é análogo ao de um microscópio óptico tradicional, porém a luz e as lentes de vidro são aqui substituídas por um feixe de elétrons e lentes eletromagnéticas (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 fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de imagem (DEDAVID ET AL, 2007).

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 amostra metálico (*Stub*) contendo fita de carbono de dupla face como suporte e foram recobertas com ouro. Todas as amostras foram examinadas com uma tensão de aceleração de 10 kV.

3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de materiais tais como os polímeros. A amostra é colocada em uma micro-balança, 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 análise 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 gráfico em relação a temperatura ou tempo (SILVA, 2003).

Nas curvas 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).

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 cadinho 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.

3.6 Ensaio de Permeabilidade ao vapor de água (Pw)

O ensaio de permeabilidade ao vapor de água (Pw) foi realizado de acordo com (ASTM E96-E95; MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010) em duplicatas.

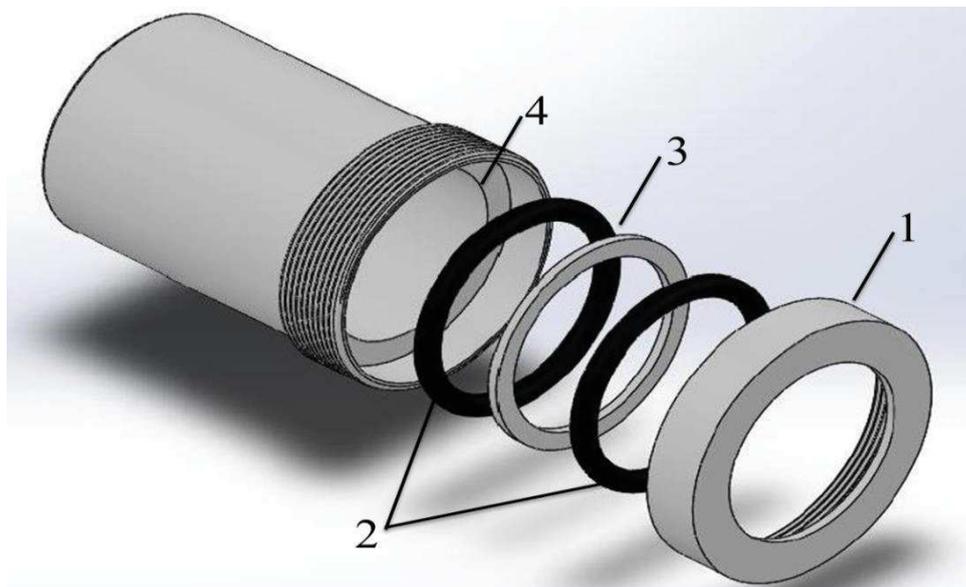
É recomendado ao realizar este ensaio que se faça a utilização de luvas, para evitar contaminação do filme polimérico em estudo. Adicionou-se 10,00 mL de água deionizada à célula de pesagem, (Figura 8). Em seguida, com o auxílio de uma pinça o filme polimérico foi colocado no interior da célula de pesagem, posteriormente na seguinte ordem, foi colocado o anel de borracha sob o filme previamente adicionado, um anel de metal e por fim outro anel de borracha, e tampou-se o mesmo.

Em um dessecador colocou-se 150 g (com precisão de 0,001g) de pentóxido de fósforo (óxido de fósforo V), agente que proporciona um ambiente com umidade relativa controlada (0%) para acondicionar as células de pesagens com os filmes poliméricos. O óxido de fósforo V gera um gradiente de pressão que permite a passagem da água adicionada a célula de pesagem através do filme polimérico (MORELLI; RUVOLO

FILHO, 2010). A Figura 8 exibe um desenho ilustrativo da célula de pesagem com área de permeação (A) $7,373 \text{ cm}^2$.

Figura 8. Célula de pesagem utilizada no ensaio de permeabilidade ao vapor de água.

(1) tampa do copo, (2) Anéis de borracha; (3) anel de metal e (4) vista interna do copo onde se coloca a amostra para o ensaio.



Fonte: SILVA, 2015.

Após todos os filmes terem sido colocados no interior das células de pesagem, à superfície externa da célula de pesagem foi limpa com papel toalha para remoção de impurezas que por ventura, poderiam interferir na pesagem. Em seguida, realizou-se a primeira pesagem de cada uma das células de pesagem, considerando essa massa, como a massa inicial do conjunto (cela de pesagem + água deionizada + filme polimérico), que posteriormente foi utilizado nos cálculos.

Em intervalos de 30 minutos, pesou-se cada um dos conjuntos por um período de 10 horas, para verificação do estado estacionário, isto é, refere-se ao estágio em que a perda de massa em relação ao tempo é constante. Após as 10 horas, os mesmos foram pesados por 24 horas, 48 horas, 72 horas, 96 horas, 120 horas e 144 horas. A cada pesagem, a temperatura (T) do ambiente em que o ensaio é realizado foi monitorada, pois é utilizada para se determinar a pressão de vapor da água (ΔP_v) nos cálculos de permeabilidade.

A seguir são apresentadas metodologias e as equações utilizadas nos cálculos realizados para obtenção dos valores relativos à P_w dos filmes. Inicialmente, a partir da

representação gráfica da variação da massa perdida (Δm) em função do tempo (Δt), obtêm-se um gráfico, onde o coeficiente angular desta curva é utilizado para se determinar o fluxo (J), utilizando a área de permeação (A) de acordo com a Equação 2 (MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010).

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A} \quad \text{Equação 2}$$

Com base no valor do fluxo J , pode-se calcular a P_w através dos parâmetros: ΔP_v de acordo com a média das temperaturas (T) medidas durante a realização do ensaio, e da espessura do filme (L) utilizado como exibe a Equação 3 (MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010).

$$J = P_w \cdot \frac{[\Delta P_v(T)]}{L} \quad \text{Equação 3}$$

Com intuito de obter a unidade de P_w em termos de $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ alguns rearranjos foram realizados. Primeiramente, fez-se uso da equação dos gases ideais para corrigir o termo da equação de ΔP_v para $\Delta P_v/RT$, onde R é a constante dos gases $62,364 \text{ torr L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, como exibe a Equação 4 (MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010).

$$J = P_w \cdot \frac{[\Delta P_v(T)]}{RTL} \quad \text{Equação 4}$$

Além disso, algumas correlações devem ser feitas de modo que unidades utilizadas de comprimento seja em (cm), tempo em (min), temperatura em (K).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia no infravermelho para o filme de Látex puro

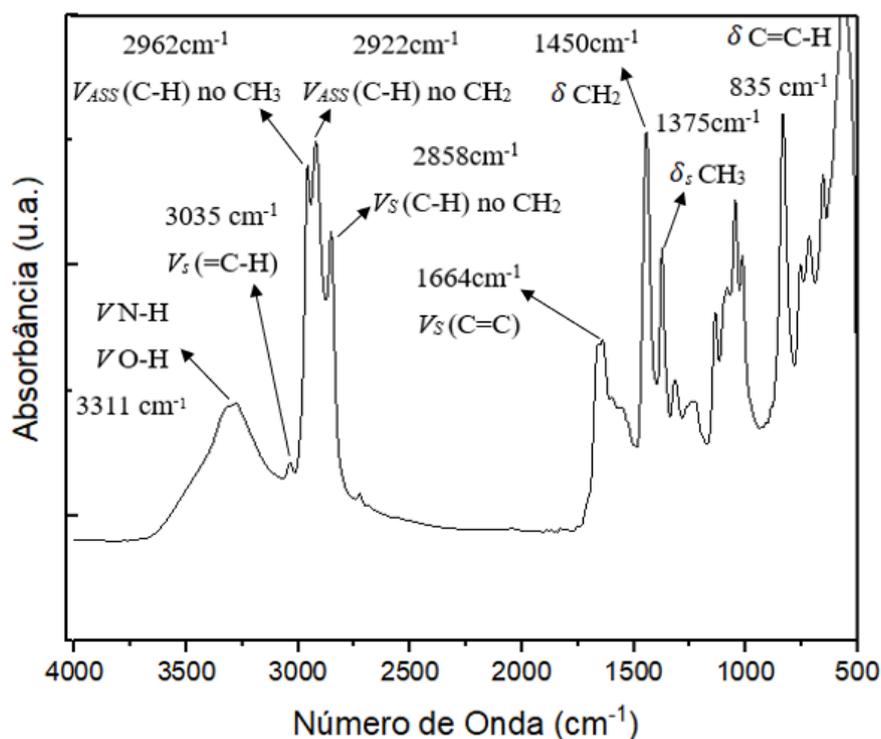
O filme de BN desenvolvido a partir de látex puro apresentou em seus espectros, absorções características do cis-poliisopreno, sendo que os picos mais significativos estão representados na Tabela 2 e na Figura 9.

Tabela 2. Principais bandas de absorção na região do infravermelho do filme de BN puro.

Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3311	Estiramento N-H presente nas proteínas e ao estiramento O-H devido a presença de água
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 simétrica da ligação C=C
1450	Deformação angular do CH ₂
1375	Deformação angular simétrica do CH ₃
835	Deformação angular C=C-H

Fonte: RIPPEL, 2005; GALIANI ET AL, 2007; HELIODORO, 2013

Figura 9. Espectro na região do infravermelho para o filme de BN puro.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

4.2 Espectroscopia no infravermelho para o filme de HPMC puro

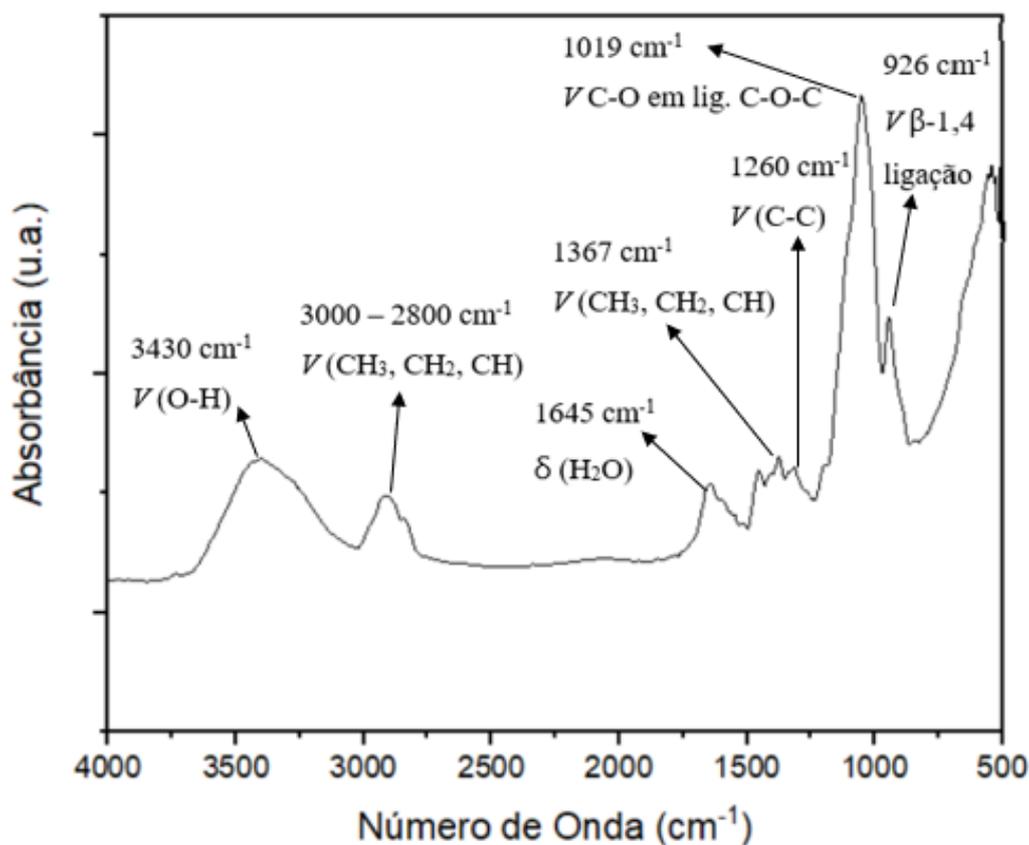
Assim como o filme de BN puro, para a hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) a análise não foi diferente e os principais espectros característicos mais significativos estão representados na Tabela 3 e na Figura 10.

Tabela 3. Principais bandas de absorção na região do infravermelho do filme de HPMC puro.

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

Fonte: YANG ET AL, 2000; ZACCARON, 2005

Figura 10. Espectro na região do infravermelho para o HPMC puro.



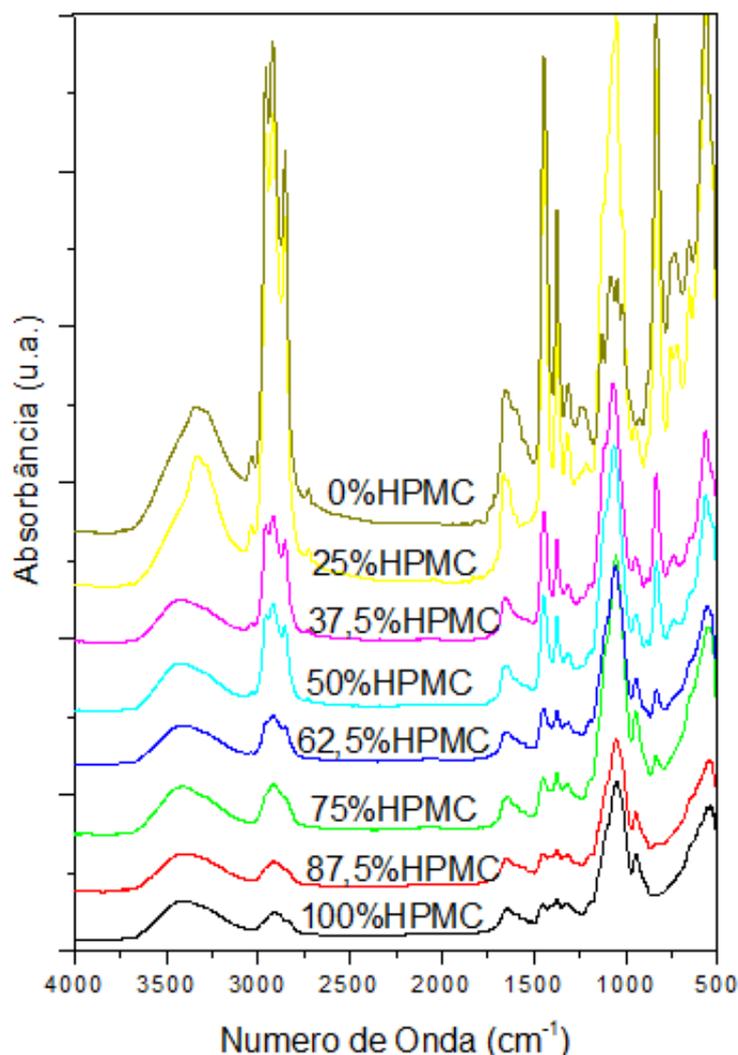
Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Posteriormente à obtenção das bandas características da HPMC (Figura 10) e da BN (Figura 9) pode-se avaliar suas composições estruturais e compará-las aos das blendas formadas por estes polímeros.

4.3 Espectroscopia no infravermelho para as blendas de BN/HPMC

A Figura 11 apresenta os espectros na região do infravermelho para os filmes puros de BN e HPMC e as blendas BN/HPMC em várias proporções. A partir dos espectros observados para os dois polímeros puros é possível verificar modificações das bandas de absorção de algumas blendas e analisar as misturas em termos de modificação química.

Figura 11. Espectro na região do infravermelho para os filmes de BN e HPMC puros e das blends.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Na região de 3050 a 2750 cm^{-1} houve modificações na intensidade dos picos referentes aos grupos C-H (CH_3 , CH_2 e CH), atribuídos ao látex, ficando mais evidente os picos referentes ao estiramento C-H da HPMC, indicando variação na composição das misturas das blends. Nas blends HPMC 50%/BN 50% e HPMC 25%/BN 75% a banda 1645 cm^{-1} relativa à deformação angular da água muda significativamente com a sobreposição da banda referente ligações C=C, característica dos isoprenos. Os picos 1450 e 1375 cm^{-1} da BN sofrem diminuição na intensidade com o aumento da proporção de HPMC, sendo notado as bandas referentes ao estiramento C-H e C-C. Nestas bandas, a modificação mais evidente está na blenda de proporção HPMC 50%/BN 50%. 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 longo de quase todas as misturas, alterando-se na blenda HPMC 25%/BN 75%. Já a deformação angular C=C–H na banda de 835 cm^{-1} da BN, diminui-se com o aumento da proporção de HPMC. As blendas HPMC/BN que sofreram maiores variações de intensidade de picos foram as de HPMC 50%/BN 50% e HPMC 25%/BN 75%. Este fato está associado à composição química das misturas.

Na Figura 12 observa-se o aspecto físico do filme de BN puro para posterior comparação com as blendas.

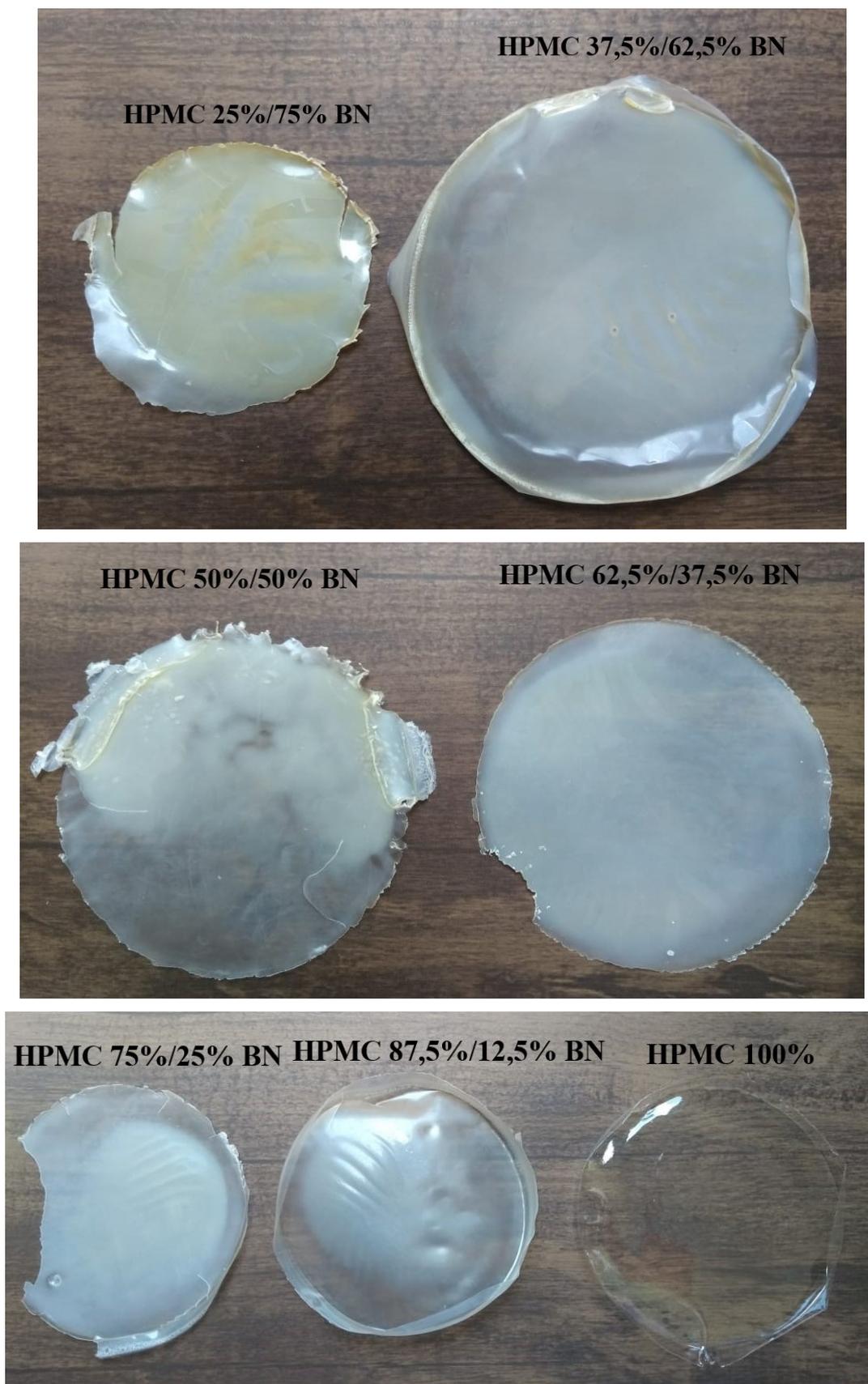
A Figura 13 mostra as fotos das blendas HPMC/BN e do filme de HPMC puro produzidas neste trabalho. Com o aumento da proporção de BN nas misturas, o filme de HPMC perde a transparência, tornando as blendas mais opacas.

Figura 12. Foto do filme de BN puro.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Figura 13. Filme de HPMC puro e das blendas HPMC/BN em várias proporções.

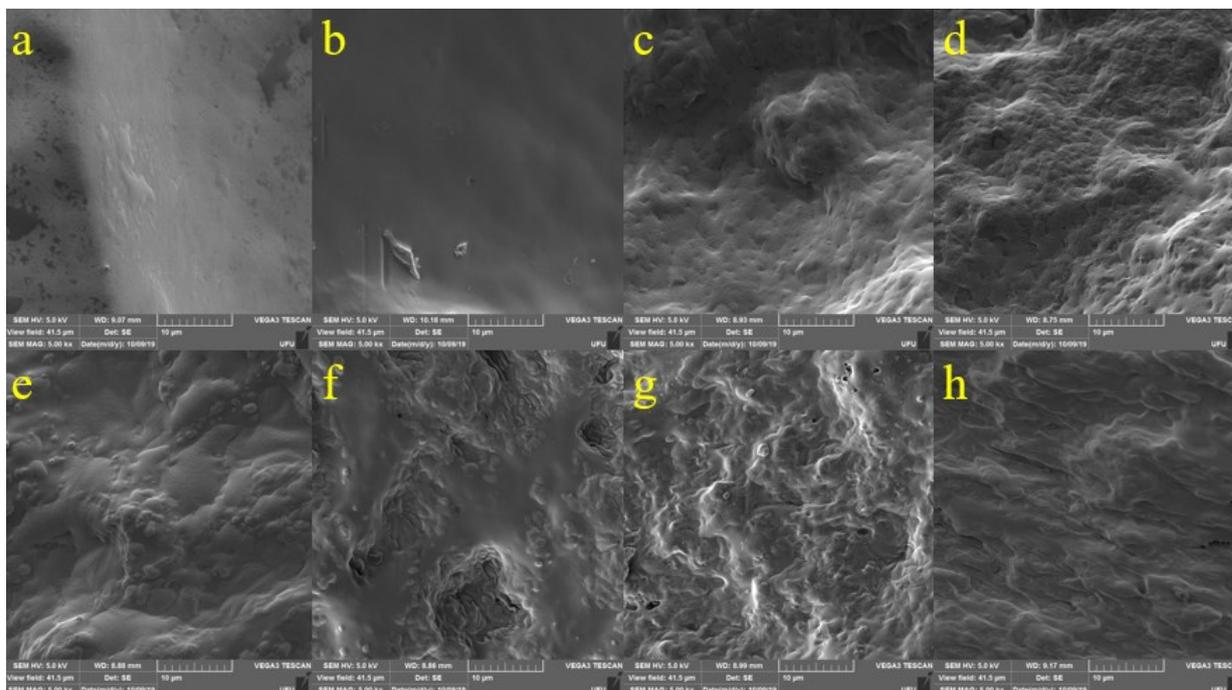


Fonte: PRÓPRIO AUTOR

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste trabalho, esta técnica foi empregada no estudo da morfologia da superfície dos polímeros puros e das blendas que foram submetidas à fratura em nitrogênio líquido.

Figura 14. Imagens de MEV (a) BN pura (b) HPMC puro (c) blendas de HPMC/BN 25%/75% (d) 37,5%/62,5% (e) 50%/50% (f) 62,5%/37,5% (g) 75%/25% (h) 87,5%/12,5% (10 μ m).



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Verificou-se que o filme de BN pura possui uma superfície de fratura uniforme assim como o filme de HPMC puro. Nas blendas HPMC 25%/BN 75% e HPMC 37,5%/BN 62,5% (Figuras 14 (c) e (d) respectivamente) observa-se pequenas fases, mas no geral, boa homogeneidade dos polímeros, fato este que pode estar associado a uma boa miscibilidade e homogeneização que pode ser conferido nas micrografias pela ausência de porosidade, fases ou aglomerados.

Já nas blendas HPMC 50%/BN 50%, HPMC 62,5%/BN 37,5%, HPMC 75%/BN 25% e HPMC 87,5%/BN 12,5% (Figuras 14 (e) a (h) respectivamente) observa-se uma estrutura homogênea, mostrando boa dispersão entre os constituintes, porém algumas delas é possível notar formação de aglomerados e fases distintas, e também observar a formação de alguns poros.

4.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

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

As curvas termogravimétricas estão apresentadas na Figura 15 e as temperaturas de degradação ($T_{máxima}$ e T_{on-set}) para os filmes puros de BN, HPMC e as blendas formadas entre estes dois polímeros são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Temperaturas das etapas de degradação obtidas por TGA para os filmes de BN, HPMC e as blendas BN/HPMC.

Amostras (H-HPMC; BN-Borracha Natural) (%)	Temperatura_{máxima} (°C)*	Temperatura_{on-set} (°C)**
BN 100	380	353
H 25 BN 75	377	345
H 37,5 BN 62,5	369	333
H 50 BN 50	369	344
H 62,5 BN 37,5	364	335
H 75 BN 25	366	332
H 87,5 BN 12,5	360	331
H 100	356	319

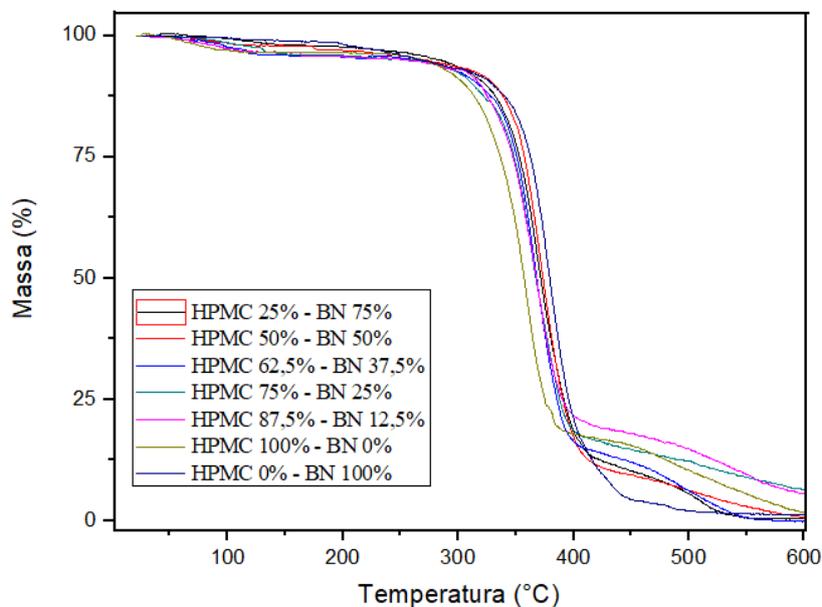
**Determinada pelas curvas de DTG; **Determinada pelo método da intersecção das tangentes.*

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

As misturas HPMC/BN possuem um evento bem evidenciado com degradação entre 350 a 380°C. Para as blendas de HPMC/BN, a estabilidade térmica das mesmas neste primeiro 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 BN nas misturas. Foi possível observar nas curvas termogravimétricas que na temperatura de 100°C, referente à perda de água, os filmes que contém composição de HPMC acima de 50% obtiveram uma perda de massa de aproximadamente 3%, para o filme de HPMC 50% foi observado uma perda de massa de aproximadamente 2% e para os filmes com composição de HPMC abaixo de 50% e para o filme de BN puro foi observado uma perda de massa de 1%, isso está relacionado com a maior proporção de HPMC no filme que possui caráter mais polar, logo o mesmo terá uma maior proporção de água o que vai resultar numa

maior absorção da mesma. Também foi observado um terceiro evento em torno de 500°C que é atribuído a decomposição do HPMC. Pode-se verificar que as blendas com maiores teores de HPMC possuem maior perda de massa neste evento.

Figura 15. Curvas (TGA) para filmes de BN, HPMC e HPMC/BN.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

4.6 Ensaio de Permeabilidade ao vapor de água (Pw)

A miscibilidade da blenda pode ser avaliada através da análise dos valores de permeação de penetrantes moleculares na matriz polimérica. A permeabilidade da blenda pode ser predita a partir dos valores de permeação dos polímeros puros e os valores teóricos obtidos são comparados com os valores experimentais. Neste sentido, são avaliadas condições limites considerando blendas miscíveis e imiscíveis.

A Equação 5 prediz a permeabilidade de blendas miscíveis:

$$\ln P_b = \phi_1 \ln P_1 + \phi_2 \ln P_2 \quad \text{Equação 5}$$

Onde: P_b , P_1 e P_2 são as permeabilidades da blenda e dos polímeros 1 e 2, respectivamente; ϕ_1 , ϕ_2 são as frações volumétricas dos polímeros 1 e 2 na blenda.

No caso de blendas imiscíveis duas situações limites podem ser observadas:

A Equação 6 prediz o limite superior em que os polímeros nas blendas estão organizados em paralelo:

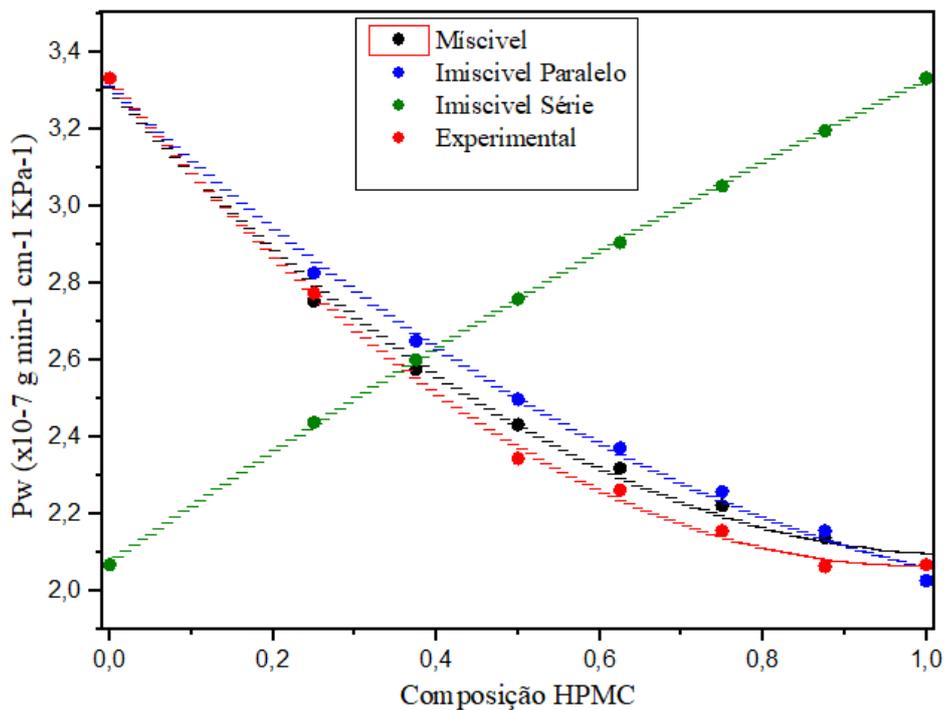
$$Pb = \phi_1 P_1 + \phi_2 P_2 \quad \text{Equação 6}$$

E a Equação 7 no limite inferior onde os polímeros na blenda estão organizados em série:

$$Pb = \frac{P_1 \cdot P_2}{\phi_1 P_1 + \phi_2 P_2} \quad \text{Equação 7}$$

Neste trabalho foram realizados os testes de permeabilidade e foram feitas as análises comparativas com os modelos citados. Os dados bem como as curvas geradas estão apresentados na Figura 16 e Tabela 5.

Figura 16. Curva de P_w experimental e dos modelos estudados.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 5. Permeabilidade de vapor de água, para os filmes de BN, HPMC e as blendas BN/HPMC.

Amostras (H-HPMC; BN- Borracha Natural) (%)	$P_{w_{exp}} \pm \delta_{P_w}^*$ ($\times 10^{-7}$ g min⁻¹ cm⁻¹ KPa⁻¹)
BN 100	3,3332 ± 0,0956
H 25 BN 75	2,7745 ± 0,7466
H 37,5 BN 62,5	2,2022 ± 0,0019
H 50 BN 50	2,3443 ± 0,4684
H 62,5 BN 37,5	2,2625 ± 0,0099
H 75 BN 25	2,1559 ± 0,1471
H 87,5 BN 12,5	2,0636 ± 0,0481
H 100	2,0681 ± 0,7367

**Desvio Padrão*

Fonte: Próprio Autor.

Os resultados experimentais, dispostos na Tabela 5 e na Figura 16, apresentam a mesma tendência observada nas previsões realizadas através dos modelos de blendas miscíveis e blendas imiscíveis em paralelo (Figura 16), onde se observa o decréscimo da permeabilidade como aumento do teor de HPMC. O modelo em série não representa adequadamente este sistema mostrando uma tendência contrária à observada nos resultados experimentais e no modelo em paralelo. Em uma blenda miscível existe modificação nas propriedades intrínsecas dos polímeros em uma mistura (AKCELRUD, 2007). Embora a tendência observada no modelo para blendas imiscíveis em paralelo seja a mesma observada nos resultados experimentais de permeação ao vapor de água das blendas estudadas, este modelo não descreve adequadamente o sistema. As blendas produzidas apresentam redução da permeação ao vapor de água com o aumento da proporção de HPMC e a curva experimental se aproxima da curva do modelo de blendas miscíveis principalmente para teores de HPMC menores que 50%. Desta forma, podemos concluir que as blendas com teores de HPMC menores que 50% são as blendas que foram miscíveis e isto pode corroborar o que foi observado nas imagens de MEV, onde as blendas contendo 25 e 37,5% de HPMC (Figura 14 (c) e (d) respectivamente), apresentaram morfologia de blendas miscíveis.

5. CONCLUSÃO

Em relação às blendas preparadas a partir de polímeros de fontes renováveis, foi possível avaliarmos a estrutura, morfologia, estabilidade térmica e interação entre os biopolímeros utilizados.

As análises de FTIR mostraram que a modificação da intensidade de alguns picos nas blendas analisadas está relacionada com a variação da composição das misturas dos diferentes polímeros nas blendas e com a modificação química de algumas regiões.

Nas imagens de MEV das blendas de HPMC/BN, observou-se uma estrutura homogênea, principalmente para teores de HPMC menores que 50%, mostrando boa dispersão entre os constituintes. Fato este que pode estar associado a uma boa miscibilidade.

Através dos resultados adquiridos pelas análises de TGA foi observado três eventos térmicos e uma considerável variação da temperatura de degradação entre as blendas, o que também pode ser indicativo de miscibilidade entre as macromoléculas.

Através dos modelos estudados temos que nossos resultados experimentais de permeação se aproximam da curva do modelo de blendas miscíveis, nos casos das blendas contendo teores de HPMC menores que 50%, ligando estes resultados com os dados de MEV e TGA e relacionando com o que é dito por Akcelrud.

Considerando os resultados obtidos foi possível concluir que foram encontradas evidências de boa interação entre os polímeros nas misturas contendo teores menores que 50% de HPMC, mostrando uma nova combinação de materiais a partir de fontes renováveis com potencial para novas aplicações.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Editora Manole Ltda, 2007.

AMASS, Wendy; AMASS, Allan; TIGHE, Brian. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer international**, v. 47, n. 2, p. 89-144, 1998.

ARAÚJO, S. S. Estudo das Alternativas Tecnológicas de Reaproveitamento e Reutilização de Pneus Provenientes de Descarte. **Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais e Metalúrgica)**, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

BALASUBRAMANIAM, V. M. et al. 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. 17-29, 1997.

BATHISTA, André Luis Bonfim; DA SILVA, Silva Emerson Oliveira. **CONHECENDO MATERIAIS POLIMÉRICOS**. 2003.

BONA, Jaqueline Ceolin de et al. Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno. 2007.

BRINDLE, L. P.; KROCHTA, J. M. Physical properties of whey protein–hydroxypropylmethylcellulose blend edible films. **Journal of food science**, v. 73, n. 9, p. E446-E454, 2008.

CARVALHO, AJ Fd et al. Thermoplastic starch/natural rubber blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, n. 1, p. 95-99, 2003.

CHEN, Guo; ZHANG, Bin; ZHAO, Jun. Dispersion process and effect of oleic acid on properties of cellulose sulfate-oleic acid composite film. **Materials**, v. 8, n. 5, p. 2346-2360, 2015.

COSTA, D. L. M. G. Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli (butileno adipato co-tereftalato)(PBAT). **Department of Food Science and Technology (Vol. Master)**. Londrina: State University of Londrina, 2008.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, 2007.

DOW CHEMICAL COMPANY. Methocel cellulose ethers technical handbook. 2012.

FERNANDES, Laércio L. et al. Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto. **Polímeros**, v. 22, n. 1, p. 61-68, 2012.

FERREIRA JÚNIOR, Moacir Fernandes et al. Reciclagem química do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de membranas assimétricas de diacetato de celulose. 2009.

GALIANI, Patrini D. et al. Compósitos de borracha natural com polianilina. **Polímeros**, v. 17, n. 2, p. 93-97, 2007.

GAN, P. P.; PAUL, D. R. Phase behavior of blends of styrene/maleic anhydride copolymers. **Journal of applied polymer science**, v. 54, n. 3, p. 317-331, 1994.

GUSTAFSSON, Christina et al. Characterisation of particle properties and compaction behaviour of hydroxypropyl methylcellulose with different degrees of methoxy/hydroxypropyl substitution. **European journal of pharmaceutical sciences**, v. 9, n. 2, p. 171-184, 1999.

HAGE, E.; PESSAN, L. A. Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. Módulo 7: blendas poliméricas. **Apostila de curso, UFSCar**, 2001.

HELIODORO, Vanessa Freitas Mateus et al. Estudo das propriedades físico-químicas de filmes de amido e blendas amido/látex: propriedades térmicas e de transporte de vapor de água. 2013.

HERCULANO, Rondinelli Donizetti. **Desenvolvimento de membranas de látex natural para aplicações médicas**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

ISHIKAWA, Tatsuya et al. Effect of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) on the release profiles and bioavailability of a poorly water-soluble drug from tablets prepared using macrogol and HPMC. **International journal of pharmaceutics**, v. 202, n. 1-2, p. 173-178, 2000.

JACOB, Ricardo Francischetti. **Estudo das propriedades das blendas de amido termoplástico e látex natural**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

KROCHTA, J. M; MILLER, K. S[†]. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. **Trends in food science & technology**, v. 8, n. 7, p. 228-237, 1997.

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

MANO, Eloisa Biasotto. **Introdução a polímeros**. Edgar Blücher, 2001.

MORELLI, Fernanda C.; RUVOLO FILHO, Adhemar. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raio X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 121-125, 2010.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L. V; KUSKOSKI, E. M. **Introdução à ciência de alimentos**. 2nd ed. Florianópolis: Editora UFSC, 2008.

MOTHÉ, Cheila Gonçalves; AZEVEDO, AD de. Análise térmica de materiais. **São Paulo: Editora**, p. 113-115, 2002..

NAVARRO-TARAZAGA, María Llanos; MASSA, Alberto; PÉREZ-GAGO, María Bernardita. Effect of beeswax content on hydroxypropyl methylcellulose-based edible film properties and postharvest quality of coated plums (Cv. Angeleno). **LWT-Food Science and Technology**, v. 44, n. 10, p. 2328-2334, 2011.

OSORIO, Fernando A. et al. Characteristics of hydroxy propyl methyl cellulose (HPMC) based edible film developed for blueberry coatings. **Procedia food science**, v. 1, p. 287-293, 2011.

PASSADOR, Fábio R.; PESSAN, Luiz A.; RODOLFO JR, Antonio. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros**, v. 16, n. 3, p. 174-181, 2006.

PEKEL, Nursel et al. Radiation crosslinking of biodegradable hydroxypropylmethylcellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, n. 2, p. 139-147, 2004.

PÉREZ, Oscar E. et al. Dynamics of adsorption of hydroxypropyl methylcellulose at the air–water interface. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 3, p. 387-402, 2008.

RIPPEL, Marcia Maria et al. Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural. 2005.

RIPPEL, Márcia M.; GALEMBECK, Fernando. Nanostructures and adhesion in natural rubber: new era for a classic. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1024-1030, 2009.

RIPPEL, Márcia Maria; BRAGANÇA, Fábio do Carmo. Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Química nova**, v. 32, n. 3, p. 818-826, 2009.

ROUILLY, Antoine; RIGAL, Luc; GILBERT, Robert G. Synthesis and properties of composites of starch and chemically modified natural rubber. **Polymer**, v. 45, n. 23, p. 7813-7820, 2004.

SANTOS, Cláudio Henrique Chada et al. Preparação e caracterização de blendas elastoméricas totalmente verdes. 2014.

SILVA, Aline Hara da. Nanocompósitos de amido termoplástico contendo hidróxidos duplos lamelares. 2012.

SILVA, Divânia Ferreira da et al. Desenvolvimento de blendas de poliamida 6/composto de borracha reciclada. 2011.

SILVA, Ingrid Souza Vieira da et al. Nanocompósitos de pectina reforçados com nanocristais de celulose para utilização como revestimentos para morangos. 2015.

SIMÕES, Rebeca Delatore. Estudo das propriedades físicas de blendas de PVDF/látex visando aplicação como biomaterial. 2005.

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

Sperling, L. H. Polymeric multicomponent materials: an. introduction. New York: John Wiley & Sons, 2001.

TEIXEIRA, Eliangela de Morais. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

VERT, Michel et al. Degradable polymers in a living environment: where do you end up?. **Polymer International**, v. 51, n. 10, p. 840-844, 2002.

YANG, Guang et al. Effects of Ca²⁺ bridge cross-linking on structure and pervaporation of cellulose/alginate blend membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 175, n. 1, p. 53-60, 2000.

YU, Long; DEAN, Katherine; LI, Lin. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in polymer science**, v. 31, n. 6, p. 576-602, 2006.

ZACCARON, Claudia Menegaz et al. Blendas de hidroxipropilmetilcelulose/poli (1-vinilpirrolidona-co-acetato de vinila) ou alginato de sódio: miscibilidade, propriedades mecânicas e estabilidade térmica. 2005.