CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES DO (ACRILAMIDOMETIL) ACETATO PROPIONATO DE CELULOSE MODIFICADO VIA RADICALAR

ELAINE APARECIDA SANTOS CARVALHO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JULHO DE 2008

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES DO (ACRILAMIDOMETIL) ACETATO PROPIONATO DE CELULOSE MODIFICADO VIA RADICALAR

ELAINE APARECIDA SANTOS CARVALHO

"Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Orientador: Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JULHO DE 2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT** / **UENF** **40/2008**

Carvalho, Elaine Aparecida Santos
Caracterização estrutural e propriedades do (acrilamidometil) acetato propionato de celulose modificado via radicalar / Elaine Aparecida Santos Carvalho. – Campos dos Goytacazes, 2008.
xiv, 65f. : il.
Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2008.
Orientador: Rubén J. Sánchez Rodríguez.
Área de concentração: Polímeros e compósitos
Bibliografia: f. 61-65
1. Celulose 2. Modificação química 3. Enxerto 4. Liberação controlada 5. Hidrofílico I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 620.192

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES DO (ACRILAMIDOMETIL) ACETATO PROPIONATO DE CELULOSE MODIFICADO VIA RADICALAR

ELAINE APARECIDA SANTOS CARVALHO

"Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Aprovada em 10 de julho de 2008

Comissão examinadora:

Profª. Maria Inês Bruno Tavares (Doutora, Ciências e Tecnologia de Polímeros) – UFRJ/IMA

Prof. Edmilson José Maria (Doutor, Química) – UENF/CCT

Prof. Raúl Ernesto Lopez Palacio (Doutor, Engenharia Mecânica) – UENF/CCT

Prof. (Pres.) Sérgio Neves Monteiro (Doutor, Eng. e Ciência dos Materiais) – UENF/CCT

Prof. Dr. Rubén Sánchez Rodríguez (Doutor, Ciências e Tecnologia de Polímeros) – UENF – Orientador

A Deus, que tudo que sou e tudo que tenho é graças a Ele, sem Ele não posso nada.
Aos meus pais,Daniel e Vera Lúcia, e ao meu irmão Edmilson por todo o, incentivo, confiança e carinho dispensados a mim a todos estes anos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia se concretizar sem a contribuição e participação de diversas pessoas, portanto quero expressar meus agradecimentos a todos que de alguma forma me apoiaram.

A meus Pais e meu irmão pela dedicação, compreensão e apoio durante o tempo que aqui estive.

Ao professor Rubén J. Sánchez Rodríguez, por sua compreensão e incentivo diante das dificuldades, pela confiança e credibilidade em mim depositada e principalmente pelos ensinamentos e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

A doutora Maria Inês Bruno Tavares pela colaboração com sua análise e paciência em responder meus e-mails.

Ao professor Raúl Ernesto Lopez Palácio pelo apoio e ajuda, esclarecendo minhas dúvidas no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Edmilson José Maria pela colaboração durante a realização do meu projeto e compreender os acontecimentos inesperados.

As amigas Elaine, Hellen e Lidiane pela hospitalidade por ter me acolhido.

Aos amigos do SEPOL, Karina, Érica e Camila pela ajuda e amizade e em especial Leila, pela amizade e seu apoio indispensável, Djalma pela amizade, ajuda nas análises térmicas e esclarecimentos de dúvidas e Álano pela amizade e por estar sempre ao meu lado me ajudando na realização deste trabalho.

Às amigas de república Cintya e Lussandra pela ajuda e amizade.

Ao amigo Framir pela ajuda na formatação da dissertação.

Aos amigos Luiz Tatagiba, Regina e Liliane pela amizade e incentivo durante todo o mestrado.

A meus amigos que compartilharam comigo todos os momentos vivenciados durante esta jornada.

A Lindomar e Carol pela ajuda na compreensão da técnica de ressonância magnética nuclear.

A UENF pela estrutura física e oportunidade oferecida para a realização do mestrado.

A Capes pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS ---------- vii
ÍNDICE DE TABELAS ---------- x
ÍNDICE DE SÍMBOLOS ---------- xi
RESUMO ---------- xii
ABSTRACT---------- xiv

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO ---------- 1
1.1 – OBJETIVO GERAL ---------- 2
1.2 – OBJETIVO ESPECÍFICO ---------- 3
1.3 – JUSTIFICATIVAS ---------- 4

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ---------- 5
2.1 – A CELULOSE, SEUS PRINCIPAIS DERIVADOS E APLICAÇÕES ---- 5
2.2 – MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DE DERIVADOS DE CELULOSE -------- 7
2.2.1 – COPOLIMERIZAÇÃO POR ENXERTO ---------- 10
2.3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS DE CELULOSE ---------- 17
2.3.1 – CARACTERIZAÇÃO DO (ACRILAMIDOMETIL) ACETATO DE CELULOSE (AMCA) ---------- 22

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS ---------- 26
3.1 – MATERIAIS UTILIZADOS ---------- 26
3.2 – MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO (ACRILAMIDOMETIL) ACETATO PROPIONATO DE CELULOSE (AMCAP) ---------- 26
3.3 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL ---------- 28
3.3.1 – DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR ---------- 28
3.3.1.1 – DETERMINAÇÃO DAS VISCOSIDADES CINEMÁTICAS ---------- 28
3.3.2 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) ---------- 30
3.3.3 – ESTUDO DO IMPACTO DA MODIFICAÇÃO NA ESTRUTURA COM O AUXÍLIO DA ESPECTROMETRIA DE MASSA (MS) ---------- 31
3.3.4 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) ---------- 32

3.4 – CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS POLÍMEROS DE PARTIDA E MODIFICADOS ---------- 34
3.4.1 – ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS POLÍMEROS DE PARTIDA E MODIFICADOS POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) ---------- 34
3.4.2 – DETERMINAÇÃO DO EFEITO DA MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL COM O AUXÍLIO DA CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC) ---------- 35
3.5 – ÂNGULO DE CONTATO ---------- 36

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES ---------- 39
4.1 – MODIFICAÇÃO DO (ACRILAMIDOMETIL) ACETATO PROPIONATO DE CELULOSE (AMCAP) ---------- 39
4.2 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL ---------- 41
4.2.1 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) ---------- 41
4.2.2 – TERMOGRAVIMETRIA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA (TGA/MS) ---------- 43
4.2.3 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^{13}C (RMN-^{13}C) ---------- 47
4.2.4 – DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR ---------- 53
4.2.4.1 – VISCOSIMETRIA ---------- 53
4.3 – ESTABILIDADE TÉRMICA DOS POLÍMEROS POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)---------- 54
4.4 – CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC) ---------- 56
4.5 – ÂNGULO DE CONTATO ---------- 57

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES ---------- 59

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA ---------- 61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da estrutura da celulose. (Wikipédia, 2008) ---------- 5
Figura 2 – Mecanismo de reação do enxerto do Acrilato de etila. (Gupta *et al.*, 2002) ---------- 8
Figura 3 – Esquema da modificação por abertura do anel. (Hudson *et al.*, 2001) ---------- 9
Figura 4 – Esquema da reação do amido AGU pelo iniciador CAN. (Rahman *et al.,* 2000) ---------- 10
Figura 5 – Esquema da reação do MA com AGU. (Rahman *et al.*, 2000) ---- 10
Figura 6 – Estrutura geral do enxerto de um copolímero. (Hudson *et al.*, 2001) ---------- 12
Figura 7 – Mecanismo de copolimerização por "enxerto from" usando radical livre. (Hudson *et al.*, 2001) ---------- 13
Figura 8 – Representação de homopolímeros enxertados a cadeias A e B. (Hudson *et al.*, 2001) ---------- 14
Figura 9 – Síntese de enxerto "onto" de um polímero natural. (Hudson *et al.*, 2001)---------- 15
Figura 10 – Curva de TG e DTG do amido puro. (Athawale *et al.*, 2000) ---- 18
Figura 11 – Curva de TG e DTG do poli (metacrilonitrila). (Athawale *et al.*, 2000) ---------- 18
Figura 12 – Curva de TG e DTG do amido enxertada com %PG=9,7. (Athawale *et al.*, 2000) 19
Figura 13 – Curva de TG e DTG do amido enxertada com %PG =77,9. (Athawale *et al.*, 2000) ---------- 19
Figura 14 – Curva de TG e DTG do amido enxertada com %PG =97,3. (Athawale *et al.*, 2000) ---------- 20
Figura 15 – Espectro do RMN-^{13}C do Etil Celulose. (Abdel-Razik *et al.*, 1996) ---------- 21
Figura 16 – Espectro do RMN-^{13}C do EC-g-PMMA. (Abdel-Razik *et al.*, 1996) ---------- 21
Figura 17 – Termograma do polímero enxertado do poli (metil acrilato) e do 22

amido sagu. (Rahman *et al.,* 1999) ----------

Figura 18 – Espectro FTIR do AMCA através da reação homogênea. (Kumar et al., 2005) ---------- 23

Figura 19 – Espectro RMN do AMCA. (Kumar *et al.*, 2005) ---------- 24

Figura 20 – Resultados do RMN da previsão do AMCA. (Kumar *et al.*, 2005) ---------- 25

Figura 21 – Reator IKA-250 existente no setor de polímeros do LAMAV ---- 27

Figura 22 – Viscosímetro Cannon-Ubbelohde da CANNON Instrument Company ---------- 29

Figura 23 – Espectrofotômetro de infravermelho ---------- 31

Figura 24 – Espectrômetro de Massa e TGA ---------- 32

Figura 25 – Equipamento de Calorimetria Diferencial Exploratória ---------- 36

Figura 26 – Método da gota séssil: medida dos ângulos de (a) avanço e (b) retrocesso. (Sellin, 2002) ---------- 37

Figura 27 – Gôniometro Ramé-Hart, modelo NRL ---------- 38

Figura 28 – Reação redox denominada de Fenton. (Horta, 1982) 39

Figura 29 – Esquema da possível reação prevista na Regra de Markovnikov 40

Figura 30 - Esquema da estrutura possível do polímero AMCAP modificado. 40

Figura 31 – Espectros de FTIR (KBr) do AMCAP de partida e do AMCAP-H_2O_2 modificado com diferentes concentrações: (a) 2,42mL e (b) 3mL ------- 41

Figura 32 – Espectros de FTIR por ATR do AMCAP de partida e do AMCAP-H_2O_2 modificado com diferentes concentrações: (a) 2,42mL e (b) 3mL ---------- 42

Figura 33 – Espectro de massa e Termograma isotérmicos do AMCAP de partida ---------- 43

Figura 34 – Espectro de massa e Termograma isotérmicos do AMCAP-H_2O_2 modificado com a maior concentração do iniciador/monômero ---------- 44

Figura 35 – Espectro de massa dos fragmentos m/z 29 e 40 do AMCAP-H_2O_2 modificado com a maior concentração do iniciador/monômero ---------- 45

Figura 36 – Possíveis mecanismos de fragmentação que justificam sinais m/z 29 e m/z 40 ---------- 46

Figura 37 – Estrutura do (acrilamidometil) acetato propionato de celulose (Sigma-Aldrich) ---------- 47
Figura 38 – Espectro do RMN-^{13}C do AMCAP de partida ---------- 48
Figura 39 – Simulação do espectro RMN-^{13}C do AMCAP de partida --------- 48
Figura 40 – Espectro do RMN-^{13}C do AMCAP-H_2O_2 (a) modificado ---------- 49
Figura 41 – Espectro do RMN-^{13}C do AMCAP-H_2O_2 (b) modificado ---------- 50
Figura 42 – Possível estrutura do AMCAP modificado ---------- 51
Figura 43 – Simulação do espectro RMN-^{13}C do AMCAP-H_2O_2 modificado - 52
Figura 44 – Espectro de massa do fragmento m/z 29 e m/z 40 e termograma do polímero AMCAP entrecruzado ---------- 53
Figura 45 – Curvas termogravimétricas do AMCAP de partida e do AMCAP-H_2O_2 modificado ---------- 55
Figura 46 – Curvas de DSC do AMCAP de partida e dos modificados com diferentes concentrações ---------- 56
Figura 47 – Mostra a gota de água depositada sobre a superfície do filme do AMCAP de partida (a) e do AMCAP-H_2O_2 (b) ---------- 58

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Efeito da concentração do H_2O_2 na reação de enxerto. [Russell *et al.*, 1977] ---------- 16

Tabela 2 – Efeito da concentração do H_2O_2 na reação de enxerto. [Russell *et al.*, 1977] ---------- 16

Tabela 3 – Resultados da viscosidade cinemática do AMCAP de partida e do AMCAP-H_2O_2 modificado ---------- 54

Tabela 4 – Medidas de ângulo de contato do AMCAP de partida e modificado ---------- 57

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

AMCAP	(Acrilamidometil) Acetato Propionato de celulose
AMCA	(Acrilamidometil) Acetato de celulose
RMN-^{13}C	Ressonância Magnética Nuclear do ^{13}C
ppm	Parte por milhão
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
TGA ou TG	Termogravimetria (Perda de Massa)
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
CA	Acetato de Celulose
CAB	Acetato Butirato de celulose
CAP	Acetato Propionato de Celulose
CMCr	Celulose Microcristalina
HPMC	Hidroxipropil Metil Celulose
EC	Etil Celulose
MS	Espectrometria de Massa
PEG-MA	Poli (Etileno Glicol) – Metacriloil
BPO	Peróxido Dibenzoíla
MA	Acrilato de Metila
ANC	N-Carboxianidrido
AGU	Amido Sagu
CAN	Nitrato de Amônia Cério
PH	Peróxido de Hidrogênio
MAN	Metacrilonitrila
DTG	Derivada da Curva de perda de massa em função da temperatura
PMAN	Poli (Metacrilonitrila)
MMA	Metacrilato de Metila
NMA	N-Metilacrilamida
AAc	Ácido acrílico
ATR	Reflexão total atenuada
ΔT	Diferença de temperatura
m/z	Razão massa/carga
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

RESUMO

A celulose é um dos polímeros mais abundantes na natureza, sendo encontrada na parede celular das plantas. Modificações químicas de materiais como a celulose é normalmente realizada para criar polímeros com diferentes propriedades físico-químicas, que permitam um uso específico. (Edgar *et al.*, 2001). Através destas modificações, tem-se constatado um notável crescimento em torno da criação de novos sistemas de liberação controlada de fármacos. A indústria farmacêutica se destacou no uso e no aproveitamento de matérias primas de relativo baixo custo e fácil acesso para o desenvolvimento de novas matrizes poliméricas que geraram diversas formulações com o auxilio de técnicas para encapsulamento dos agentes ativos.

O (acrilamidometil) acetato propionato de celulose (AMCAP) é um polímero derivado da celulose que foi modificado com o intuito de incorporar grupos carboxílicos em sua estrutura. Tal modificação foi feita com o propósito de modificar o balanço hidrofóbico/hidrofílico do polímero AMCAP com vista na sua utilização como matriz na formulação de sistemas de liberação controlada. A modificação foi feita através da técnica de copolimerização por enxerto via radicalar, em que o monômero ácido acrílico foi adicionado à dupla ligação do polímero AMCAP.

A constatação da modificação do material de partida foi realizada, com o auxilio da técnica de ressonância nuclear magnética (RMN-13C). Os resultados indicam uma redução da intensidade dos sinais de ^{13}C (131 e 129ppm) referentes à dupla ligação.

Um estudo da caracterização das propriedades térmicas dos polímeros foi realizado para avaliar a estabilidade térmica do material e a influência da modificação na Tg nos polímeros de partida e modificados, utilizando análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial exploratória (DSC). Os resultados evidenciam as diferenças estruturais destes materiais, a temperatura de máxima taxa de degradação do polímero modificado é superior ao AMCAP de partida, o que pode justificar-se pela interação intermolecular que deve originar a presença do grupo carboxílico no polímero modificado e um aumento significativo na Tg.

As medidas do ângulo de contato com a água apresentaram um valor menor para o polímero modificado em relação ao polímero AMCAP de partida. Este

resultado se justifica considerando a modificação estrutural originada pela presença do grupo carboxílico o que origina um polímero modificado com uma superfície mais hidrofílica e consequentemente alterando o balanço hidrofóbico/hidrofílico.

ABSTRACT

Cellulose is one of the most abundant polymers in nature, it is found in the cell walls of all plants. Chemical modifications of materials like cellulose usually are made to create polymers with different physical-chemical properties meant to specific uses .

Past years, have witnessed a remarkable growth in the creation of new systems for drugs controlled release. The cellulose has become increasingly important in the pharmaceutical industry as relatively low-cost raw materials and easy to access to the development of new polymers matrices that generated various formulations with the help of techniques for encapsulation of active agents.

The (acrylamidomethyl) cellulose acetate propionate (AMCAP) is a by product polymer from cellulose that has been modified by incorporating carbon groups in its backbone. This modification was made with the aim of changing the hydrophobic/hydrophilic balance of this polymer, to allow its use as a matrix in the systems formulation for controlled release. The change was made by the copolymerization grafting technique, where acrylic acid monomer was added to double bond of the polymer AMCAP.

The technique of nuclear magnetic resonance (NMR-13C) was performed to evaluate the shifting in AMCAP by grafting reactions. The results indicate a intensity reduction of the signs of 13C (131 and 129ppm) for double bond.

AMCAP thermal properties, original and modified polymer by grafting reaction, by thermal analysis techniques like thermogravimetric analysis (TGA), to assess on thermal stability, and differential scanning calorimetric (DSC) to evaluate influence on glass temperature by modification. Was performed results demonstrate structural differences of these materials. Maximum rate of degradation temperature of modified polymer, is above the AMCAP original, wich can be justified by pendant groups introduced by the grafting reaction. In other hand, presence of carboxylic group in polymer modified takes significant increase on glass temperature (Tg).

The measures of the contact angle with the water presented a smaller value for the polymeric modified in relation to polymeric AMCAP original. This result is justified considering the structural modification originated by the presence of carboxylic group that originates a polymeric one modified with a surface more hydrophilic and consequently altering the swinging hydrophobic/hydrophilic.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A celulose como polímero orgânico mais abundante serviu à humanidade por milhares de anos como um material indispensável para roupas formando uma parte da cultura humana desde os Egípcios. Em contrapartida as aplicações da celulose como produto natural, começou apenas há 150 anos com a descoberta dos primeiros derivados da celulose, chegando a produção de mais de 5 milhões de toneladas durante este século. (Klemm *et al.,* 1998)

Podem ser realizadas modificações químicas, através do uso principalmente das funções hidroxilas primárias presentes em suas moléculas. Modificações químicas de materiais como a celulose é normalmente realizada para criar polímeros com diferentes propriedades físico-químicas. (Edgar *et al.*, 2001)

Importantes derivados de celulose com o acetato de celulose (CA), acetato butirato de celulose (CAB) e o acetato propionato de celulose (CAP) ocupam um espaço importante no desenvolvimento de novos materiais, devido à sua manipulação fácil e baixa toxicidade. Entretanto as potencialidades dos derivados ainda oferecem um amplo campo de aplicações, pois se apresentam como materiais promissores, em áreas como a de indústrias farmacêuticas, devido às suas diversas aplicações e funcionalidades, especialmente em terapias de liberação controlada. (Edgar *et al.*, 2001; Lima *et al.*, 2006)

Tendo constatado um notável crescimento em torno da criação destes novos sistemas de liberação de fármacos. Durante esse período, a indústria farmacêutica se destacou no uso e no aproveitamento de matérias primas de baixo custo e fácil acesso para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos, o que permitiu o uso de várias técnicas para encapsulamento de muitos compostos nos que a sustância encapsulada se distribui na matriz polimérica, originando microesferas ou microcápsulas. (Kimura *et al.*, 2001)

A difusão do uso de celulose, na área farmacológica, como comprimidos se deu por volta de 1930, quando foi introduzida como diluente e desintegrante. A mais importante modificação da celulose como adjuvante de compressão foi o isolamento da porção cristalina das cadeias de fibra de celulose. (Petrovick *et al.*, 1997)

A celulose microcristalina (CMCr) é um dos adjuvantes mais compressíveis, que propicia a formação de ligações de hidrogênio que mantém suas características

de plasticidade; capacidade de aglutinar outros materiais, durante a compactação e boas características lubrificante e desintegrante. (Petrovick *et al.*, 1997)

A celulose microcristalina (CMCr) foi lançada como comprimido por volta de 1935 e se mantém como o mais simples e mais importante adjuvante desenvolvido nestes tempos. (Petrovick *et al.*, 1997)

Os derivados de celulose também constituem os principais formadores de hidrogéis, éteres parciais de celulose possuem solubilidade em água, enquanto que os produtos altamente alquilados somente são solúveis em solventes orgânicos. (Petrovick *et al.*, 1997)

Hoje, muitas classes de polímeros farmacêuticos têm sido usadas em sistemas de liberação controlada de fármacos devido às suas diferentes permeabilidades, os mais usados são: hidroxipropil metil celulose (HPMC) e etil celulose (EC). Estes materiais podem ser usados tanto para matriz quanto para revestimento, sendo que a permeabilidade de um fármaco através de um material polimérico é um processo que envolve dissolução, migração e difusão das moléculas do fármaco em função da solubilidade e coeficiente de difusão. Através da mistura destes diferentes polímeros, em contraste ao EC o HPMC é solúvel em água, apresentando hidrofilicidade na sua superfície, determinando biocompatibilidade além das propriedades físicas influentes como durabilidade e degradabilidade. (Lima *et al.*, 2006)

1.1 – OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de um polímero a partir da modificação estrutural do (acrilamidometil) acetato propionato de celulose (AMCAP), com o intuito de incorporar grupos carboxílicos que modifiquem seu balanço hidrofóbico/hidrofílico, com vista a sua utilização como compatibilizante de misturas poliméricas, formulação de novas membranas a serem utilizadas em processos de separação e principalmente como matriz na formulação de sistemas de liberação de fármacos.

1.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificação do AMCAP por enxerto via radicalar.
- Caracterização estrutural com o auxílio das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Espectrometria de Massa (MS) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN-^{13}C).
- Determinação das viscosidades cinemática do polímero de partida e modificado.
- Determinação das propriedades térmicas com auxilio das técnicas de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e Termogravimétrica (TGA).
- Determinação do caráter hidrofóbico/hidrofílico do AMCAP de partida e modificado, através da técnica de Ângulo de Contato.

1.3 – JUSTIFICATIVAS

A fusão da ciência de polímeros com as ciências farmacêuticas condicionou um avanço no desenvolvimento de novos sistemas de liberação controlada de fármacos.

As diversas aplicações e funcionalidades dos polímeros os coloca dentre os excipientes mais utilizados para a obtenção de formas farmacêuticas. (Lima *et al.,* 2006). Assim os polímeros desempenham função de suporte na liberação e a formulação dos sistemas de liberação controlada de droga.

Como conseqüência destas aplicações existe a necessidade de polímeros com propriedades físicas e biológicas específicas o que tem gerado um interesse contínuo na síntese de novos polímeros ou modificação de polímeros tanto no meio acadêmico como no meio comercial. (Leite, 2004)

O uso de matérias-primas renováveis como a celulose e seus derivados têm por um lado a vantagem de explorar em usos de elevado valor agregado sua não-toxidade e biodegradabilidade, e por outro lado é parte da filosofia de desenvolvimento sustentável de novos materiais.

O derivado celulósico (acrilamidometil) acetato propionato de celulose, obtido a partir do polímero natural celulose, constitui-se num substrato de partida apresentando características que podem ser modificadas tais como seu balanço hidrofóbico/hidrofílico, através de reações químicas com o objetivo de desenvolver

um novo material com ampla gama de aplicação particularmente na indústria farmacêutica.

O material modificado com maior hidrofilicidade poderá apresentar maior afinidade e biocompatibilidade, que seus homólogos menos hidrofílicos, com tecidos e sangue (Lima *et al.*, 2006), o que será vantajoso na fabricação de filmes ou membranas, micro e nanopartículas, géis, etc., nas quais o ingrediente ativo poderá ser disperso ou dissolvido na matriz polimérica para ser liberada gradualmente num meio relativamente hidrofílico a uma taxa controlada, propriedade esta que abrirá novas portas na indústria médico farmacêutica.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – A CELULOSE, SEUS PRINCIPAIS DERIVADOS E APLICAÇÕES

A celulose é um polímero de “cadeia longa” composta de um só monômero, carboidrato, classificado como polissacarídeo. A estrutura da celulose se forma pela união de moléculas de β-glucose através de ligações β-1,4 glucosídicas, como mostra a Figura 1.

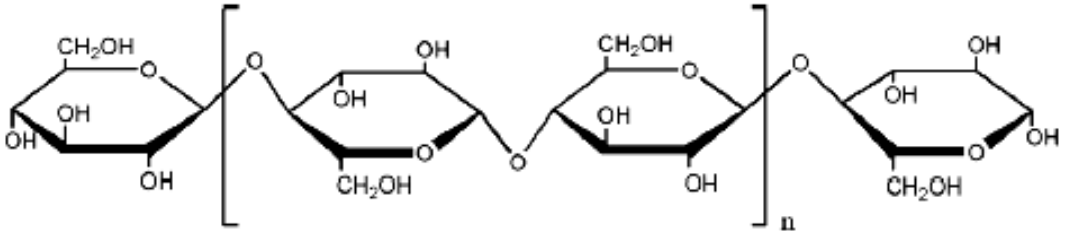


Figura 1 – Representação esquemática da estrutura da celulose. (Liu *et al.*, 2007)

Possuem dois importantes grupos funcionais: O grupo –OH susceptível às reações de substituição e as ligações C-O-C susceptíveis à ruptura de cadeias. O grupo hidroxila tem caráter nucleofílico. Através das reações com esse grupo, modificação de várias propriedades pode ser obtida, aumento da viscosidade, redução da retenção de água e aumento a resistência ao cisalhamento, podendo também ajustar o grau de funcionalização e o grau de polimerização da espinha dorsal, através da hidroxila. (Heinze *et al.*, 2001) A cadeia principal é bastante hidrofóbica, mas os grupos hidroxilas livres dão ao material um caráter altamente hidrofílico. Mesmo contendo uma grande quantidade de grupos hidroxilas a celulose é um polímero insolúvel em água e esta observação mostra a importância das ligações de hidrogênio na manutenção da estrutura do polímero uma vez, que as ligações intra-moleculares promovem a formação de regiões com ordem e regularidade, enquanto as intermoleculares conferem a celulose uma significativa rigidez. (Menezes, 2007)

Em geral os derivados da celulose são usados em larga escala no campo industrial e atualmente suas disponibilidades, manipulação fácil e baixa toxicidade são razões para a continua expansão do mercado. (Richardson *et al.*, 2003)

Os ésteres derivados da celulose foram e são polímeros importantes há quase dois séculos. Apesar de seu longo histórico, há uma substancial atividade de pesquisa em torno dos ésteres de celulose, procurando novas maneiras de aumentar seu desempenho, até maneiras criativas de explorá-los em aplicações comerciais. (Edgar *et al.*, 2001)

Os ésteres derivados da celulose mais comuns são: acetato de celulose (CA), acetato butirato de celulose (CAB), acetato propionato de celulose (CAP). As aplicações destes ésteres requerem propriedades físicas, química e estrutural diferente, que podem ser controladas através de manipulação da estrutura do polímero, incluindo o grau de substituição, índice da hidroxila e comprimento da cadeia. (Edgar *et al.*, 2001)

Dentre os ésteres aqui citados, o acetato de celulose é o mais comercializado por ser um polímero amorfo, não tóxico e inodoro. Este foi primeiramente sintetizado por P. Schutzenberger em 1865 pelo aquecimento da celulose com ácido acético sob pressão. Em 1879, A. P. N. Franchimont adicionou ácido sulfúrico como catalisador para promover a sua esterificação, sendo este processo utilizado até os dias atuais. (Oliveira, 2002)

O derivado da celulose acetato propionato de celulose tem sido produzido nos últimos anos, para numerosas aplicações. As propriedades funcionais deste polímero diferem da celulose devido ao grau de substituição dos grupos hidroxila por grupos acetato e propionato na unidade repetitiva da celulose. Em função da substituição dos grupos hidroxilas o CAP apresenta uma resistência térmica comparada à celulose. (Yu, 1998; Edgar *et al.*, 2001)

Os ésteres derivados de celulose têm mudado nosso cotidiano por várias décadas com importantes aplicações na área médica, agricultura e engenharia. (Lima *et al.*, 2006)

Os derivados de celulose têm se mostrado muito eficaz na indústria farmacológica visto que são uma classe de polímeros solúveis em diferentes solventes orgânicos e também em soluções aquosas, o que facilita seu processamento. (Lima *et al.*, 2006)

Na indústria farmacêutica existe um interesse crescente em sistemas de liberação controlada de fármacos, visto que estes sistemas superam várias limitações da administração convencional que, geralmente estão associados à liberação imediata. Para controlar a liberação destes fármacos utilizam-se tanto

polímeros sintéticos como naturais entre os que ocupam um espaço crescente estão os derivados celulósicos. (Lima *et al.*, 2006)

O interesse crescente nestes sistemas de liberação estende-se também a agroindústria, principalmente na liberação controlada de pesticidas com o intuito de diminuir a quantidade de pesticida utilizada, uma vez que sua permanência no local de aplicação é prolongada, reduzindo os custos e o impacto ambiental. (Lima *et al.*, 2006)

2.2 – MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DE DERIVADOS DE CELULOSE

A modificação química tem sido um processo extensamente empregado para modificar as propriedades dos polímeros. Em particular para a celulose existem múltiplos exemplos de modificação com diversas finalidades.

Riza e seus colaboradores (2004) modificaram o derivado de celulose poli (etileno glicol)–metacriloil (PEG-MA) através da copolimerização por dispersão, sendo a cadeia principal do polímero enxertada no monômero estireno. Os iniciadores utilizados foram o VA e o Peróxido dibenzoila (BPO), o VA solúvel em água e o BPO solúvel em óleo e levado a mistura de etanol/água.

A copolimerização do polímero com o estireno forma o copolímero enxertado anfifílico. Sendo que as taxas de polimerização foram maiores com o iniciador VA do que com o BPO, devido ao VA solúvel em água que favorece o crescimento das partículas, aumentando a taxa e o peso molecular e o iniciador BPO, que durante a difusão contínua do óleo durante o crescimento das partículas reprime o resultado. (Riza *et al.*, 2004)

Gupta e seus colaboradores (2002) realizaram um estudo através da copolimerização por enxerto do acrilato de etila sobre a celulose purificada. Empregou o nitrato de amônia cério como iniciador para a eficiência do enxerto do acrilato de etila sobre a celulose com os seguintes mecanismos no processo de formação do radical: iniciação é gerada o centro ativo; propagação, a cadeia cresce com a transferência do centro ativo e; terminação, com o desaparecimento do centro ativo. (Figura 2). (Gupta *et al.*, 2002; Canevarolo, 2006)

A técnica permite modificar as propriedades dos polímeros naturais e sintéticos, embora a celulose apresenta boas propriedades, algumas são indesejáveis como; baixa resistência à tração, baixa força contra ataque microbiano,

e conseqüentemente, enxerto de polímeros sintéticos em celulose elimina estas desvantagens e permite aquisição de propriedades adicionais de polímeros enxertados sem destruir suas próprias propriedades. (Gupta *et al.*, 2002)

FORMAÇÃO DO RADICAL:

$$\text{Cell} + \text{Ce (IV)} \longleftrightarrow \text{Complexo}$$

$$\text{Complexo} + \text{EA} \longrightarrow \text{Cell}^{\bullet} + \text{Ce (III)} + \text{EAH}^{+}$$

INICIAÇÃO:

$$\text{Cell}^{\bullet} + \text{EA} \longrightarrow \text{Cell - E}\dot{\text{A}}\text{ -}$$

PROPAGAÇÃO:

$$\text{Cell - E}\dot{\text{A}} + \text{EA} \longrightarrow \text{Cell - E}\dot{\text{A}}_2\text{ -}$$

TERMINAÇÃO:

$$\text{Cell - (EA)}^{\bullet}_{n}\text{ -+ -}^{\bullet}_{m}\text{(EA) - Cell} \longrightarrow \text{Celulose Enxertada}$$

Figura 2 – Mecanismo de reação do enxerto do Acrilato de etila. (Gupta *et al.*, 2002)

Na modificação por emulsão, os monômeros acham-se emulsionados em um não solvente, geralmente a água, contendo o iniciador ao qual se adiciona um emulsificante (Silva, 2006). Kislenko (1999) realizou um estudo através da polimerização por emulsão, onde ocorrem três fases da cinética da polimerização de enxerto do acrilato de metila (MA) sobre a água.

A primeira fase a polimerização por emulsão começa na fase da água, com o iniciador, formando macroradicais na coluna vertebral do polímero. Na segunda fase os macroradicais iniciam a polimerização do monômero e um copolímero enxertado é obtido, que é solúvel em água sendo o comprimento da cadeia ainda e curto, na terceira etapa o comprimento da cadeia aumenta, e a cadeia fica (Rahman *et al.*, 2000) insolúvel em água e forma partículas do polímero primário estas partículas consistem em polímero acrílico, o valor alto da eficiência do enxerto mostra que predominantemente o copolímero de enxerto está sendo formado. (Kislenko, 1999)

Nesta polimerização, parte-se de um monômero na forma de um anel. Através da abertura deste anel tem-se a geração de uma bifuncionalidade que, se reagir consigo mesma muitas vezes, formará uma cadeia polimérica. (Canevarolo, 2006)

Hudson e seus colaboradores (2001) modificaram um polímero natural pela técnica de enxerto pela abertura do anel. No exemplo, o N-carboxianidrido (ANC) para síntese do ácido poli-α-amino, o polímero é parcialmente diacetilado e enxertado com o ANC.

O ANC tem uma estrutura geral 1 (Figura 3) e pode sofrer polimerização através da abertura do anel, com a evolução do dióxido de carbono para produzir o polímero. A estrutura livre da amina é parcialmente diacetilada e acredita-se que a iniciação da modificação comece pelo método do ataque nucleofílico sobre a carbonila A como mostra a estrutura 2, e finalmente a criação do polímero enxertado estrutura 3, como mostra a Figura 3.

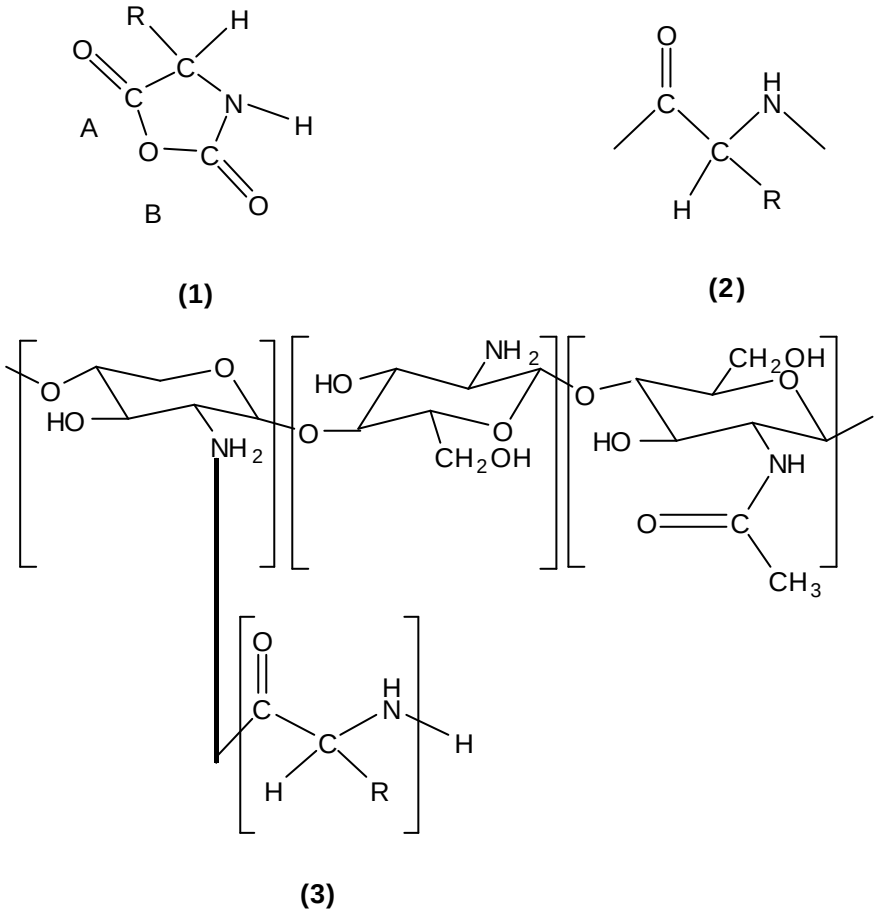


Figura 3 – Esquema da modificação por abertura do anel. (Hudson *et al.*, 2001)

Rahman e seus colaboradores (2000) relatam o estudo da copolimerização por enxerto de monômeros vinil por iniciação do radical livre. O enxerto do acrilato de metila (MA) sobre o amido sagu (AGU), empregando o iniciador nitrato de amônia cério (CAN) foi usado como uma técnica importante para modificar as propriedades físicas e químicas do polímero, como elasticidade e resistência térmica.

A Figura 4 mostra o esquema da reação do AGU pelo iniciador CAN. O íon cério ataca as moléculas do amido e forma o complexo amido-cério, conseqüentemente o radical livre é formado sobre o amido [Rahman *et al.*, 2000].

Os radicais livres do amido reagem com o monômero MA para iniciar a copolimerização, o radical do amido AGU foi acrescentado na dupla ligação do monômero vinil, criando a reação em cadeia para a propagação como mostra a Figura 5, onde o $ST^{\bullet}$ é o radical livre do amido. (Rahman *et al.*, 2000)

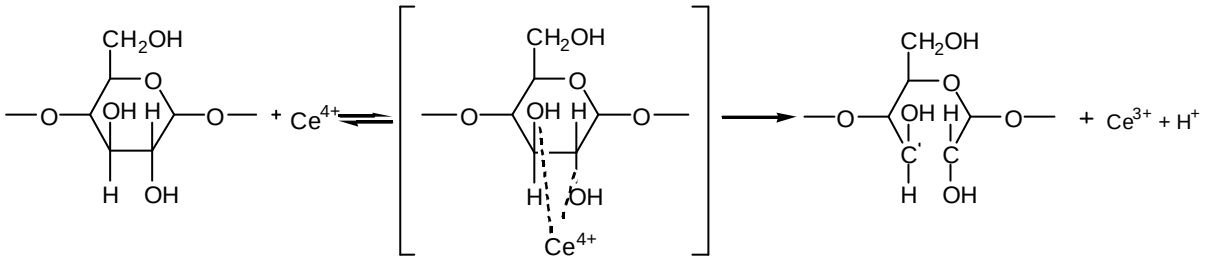


Figura 4 – Esquema da reação do amido AGU pelo iniciador CAN. (Rahman *et al.*, 2000)

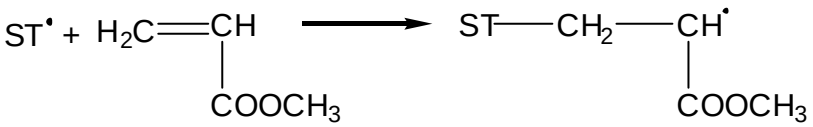


Figura 5 – Esquema da reação do MA com AGU. (Rahman *et al.*, 2000)

2.2.1 – COPOLIMERIZAÇÃO POR ENXERTO

A história da modificação de polímeros por enxerto iniciou-se em torno de 1910, através da modificação química da estrutura dos polímeros reduzindo mudança na propriedade e comportamento físico, químico e mecânico do polímero, fazendo como conseqüência, melhorias desejáveis e/ ou redução das indesejáveis. (Richardson *et al.*, 2003; Castillo, 2002)

As necessidades e o desejo de expandir a tecnologia dos polímeros têm levado numerosos pesquisadores à procura de novos materiais com propriedades

mais desejáveis. Estes novos materiais podem ser preparados pela modificação química ou físico-química dos polímeros existentes, através de processos como o de: copolimerização (química), blendas (físico-química), por reações de polímeros ou combinações destas. (Castillo, 2002)

Atualmente com a experiência adquirida e tendo um vasto entendimento da cinética e o mecanismo de copolimerização, os cientistas poliméricos criaram novas macromoléculas através da combinação de monômeros. (Castillo, 2002)

Em princípio, a copolimerização pode originar produtos novos e diferentes dos homopolímeros correspondentes, resultando na formação de cadeias de diferentes estruturas químicas. As combinações possíveis de pares de monômeros para obterem-se copolímeros são inumeráveis, pelo que a copolimerização abre as portas à preparação de materiais com propriedades muito diversas. Daí o interesse pela copolimerização, pois frequentemente os copolímeros têm propriedades mais desejáveis que os respectivos homopolímeros. (Castillo, 2002)

A versatilidade que oferecem os copolímeros é infinita, pois sua estrutura química pode ser modificada de forma controlada, tendo em conta os fatores seguintes:

-comonômeros que se formam o copolímero;

-proporção relativa dos polímeros no copolímero (composição do copolímero);

-distribuição seqüencial das unidades monoméricas ao longo da cadeia (aleatória, bloco, enxerto).

Numerosas combinações foram feitas com objetivo de sintetizar polímeros com propriedades pré-determinadas. Precisamente um dos objetivos que impulsionaram o desenvolvimento inicial dos métodos de copolimerização foi a possibilidade de poder combinar as propriedades de distintos polímeros num único material homogêneo. (Castillo, 2002)

Como toda espécie química as macromoléculas possuem propriedades que, por conveniência, podem ser divididas em propriedades físicas e químicas. Algumas vezes é desejável modificar apenas as propriedades físicas como a viscoelasticidade ou a solubilidade. Outras vezes as duas modificações são necessárias. Talvez a característica mais importante da seqüência de copolímeros tanto em bloco ou enxerto é que eles exibem muitas propriedades que são características de cada homopolímero. (Castillo, 2002)

O enxerto de um copolímero tem uma estrutura geral como mostra a Figura 6, onde a espinha dorsal principal do polímero A, habitualmente refere-se ao tronco do polímero, tem ramificações na cadeia do polímero B provenientes de diferentes pontos ao longo do comprimento. (Hudson *et al.*, 2001)

É comum a nomenclatura descrita da Figura 6, onde o polímero A é enxertado com o polímero B, e A-graft-B, para facilitar abrevia-se A-g-B. Copolímero de enxerto tem uma variedade de aplicações devido às propriedades disponíveis na cadeia do polímero de poder conectar diferentes macromoléculas ramificadas de forma híbrida. (Hudson *et al.*, 2001)

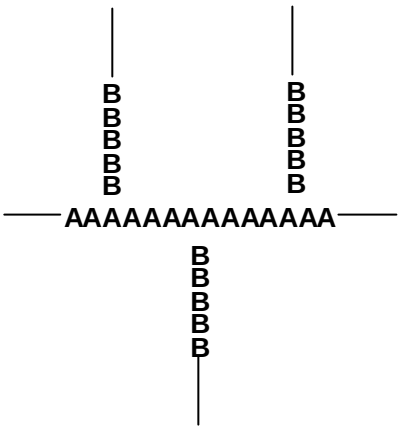


Figura 6 – Estrutura geral do enxerto de um copolímero. (Hudson *et al.*, 2001)

A copolimerização por enxerto de um monômero pode ser descrita com a modificação de uma cadeia polimérica pré-existente (polímero tronco), em que cadeias de polímeros, compostas de unidades estruturais diferentes do tronco do polímero, são produzidas a partir do tronco do polímero a espinha dorsal. [Hudson *et al.*, 2001]

Os métodos de preparação podem ser subdivididos em: a) Enxerto “from” e b) Enxerto “onto”. (Hudson *et al.*, 2001)

a) ENXERTO “FROM”

Este procedimento requer pontos ativos no polímero para criar, centros ativos capazes de iniciar o crescimento das cadeias ramificadas a partir de um segundo monômero. Os radicais livres podem ser formados por diferentes mecanismos de iniciação radicalar entre estes a radiação com raios γ (gama) de um polímero na presença de um segundo monômero.

O mecanismo básico, como mostra a Figura 7, refere-se ao “enxerto from” o qual começa pela criação de radicais livres no tronco da cadeia polimérica no qual o monômero pode reagir com o radical para propagar uma nova cadeia polimérica por ligação covalente no tronco do polímero. Este tipo de copolimerização oferece a possibilidade de criar novos sistemas de polímeros que combinem permanentemente propriedades de ambas as cadeias poliméricas. (Hudson *et al.*, 2001)

Embora não seja mostrado na Figura 7, o homopolímero, polímero B pode ser produzido, durante o curso da reação de várias maneiras, dependendo das condições experimentais. O homopolímero pode se formar se o iniciador utilizado é aquele que produz radicais livres em solução (na presença do monômero B, iniciando a homopolimerização), depois que a cadeia enxertada é iniciada começa a propagar. (Hudson *et al.*, 2001)

Os copolímeros por enxerto são formados quando uma cadeia é transferida para um polímero pré-formado, podendo ser efetiva quando um segundo monômero está presente na mistura reativa, porém isto depende da fonte de radicais. A eficácia do enxerto “from” depende da reatividade e polaridade do sítio radical e do monômero. Alternativamente os sítios radicais formados podem ser introduzidos no esqueleto da cadeia por modificação “in situ” de algumas unidades monoméricas ou por copolimerização. (Castillo, 2002)

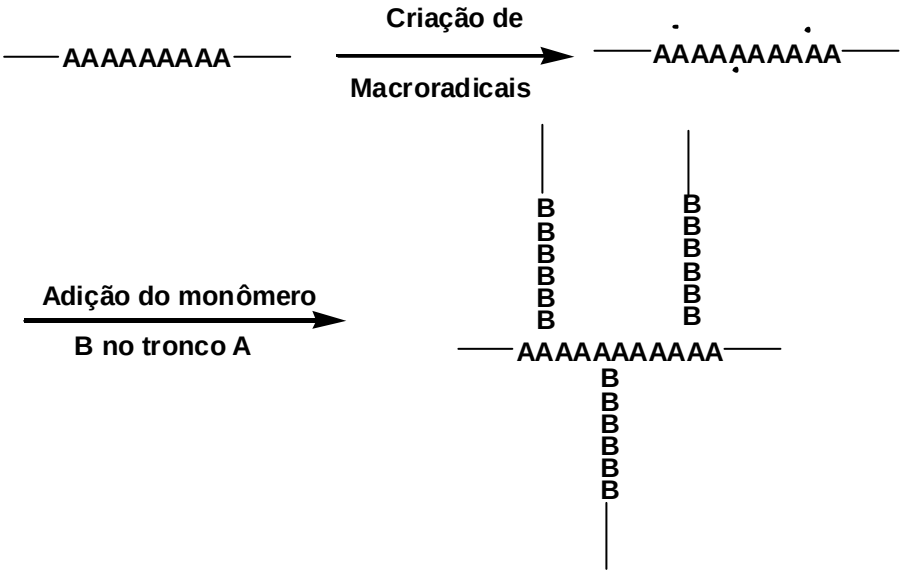


Figura 7 – Mecanismo de copolimerização por “enxerto from” usando radical livre. (Hudson *et al.*, 2001)

b) ENXERTO “ONTO”

Enxerto “onto” fornece um método alternativo, para sintetizar híbridos ramificados. Polímeros que contém um ou mais grupos funcionais final, que têm a capacidade de reação com outra molécula. Ao contrário das técnicas clássicas de enxerto em que a cadeia é cultivada enxertada a partir do tronco do polímero, pela contínua adição de monômero, crescendo no final da cadeia, enxerto “onto”, conectados homopolímeros a cadeias A e B como mostra a Figura 8, por ligação covalente no final da cadeia polimérica na espinha dorsal. (Hudson *et al.*, 2001)

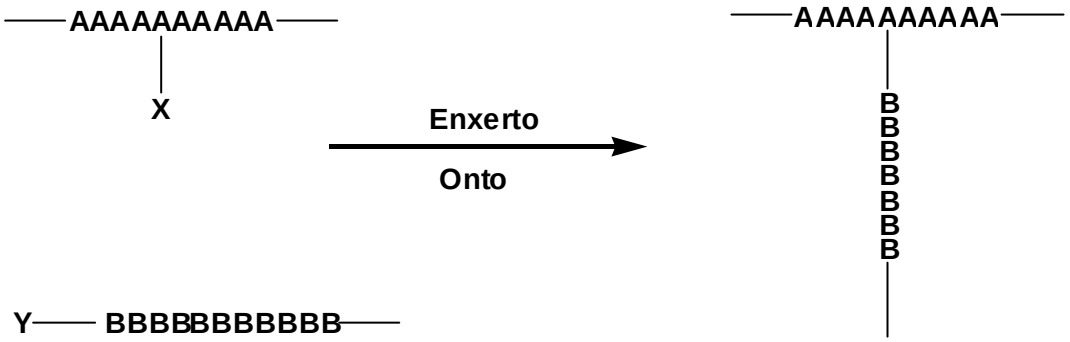


Figura 8 – Representação de homopolímeros enxertados a cadeias A e B. (Hudson *et al.*, 2001)

A técnica de enxerto “onto” envolve a reação de ligação de polímeros pré-formados havendo reação no final da cadeia como procedimento de grupos funcionais da espinha dorsal. (Castillo, 2002)

A modificação tem sido realizada em polímeros que contêm átomos de hidrogênio capazes de serem abstraídos por radicais livres, para gerar um radical na cadeia polimérica ou em insaturações que principalmente encontram-se localizadas em ramificações da cadeia principal. (Castillo, 2002)

A seguir será destacado exemplo de modificação utilizando a técnica de enxerto “onto”, e exemplo da utilização do iniciador peróxido de hidrogênio.

Hudson e seus colaboradores (2001) utilizaram um polímero natural, parcialmente diacetilado, em que grupos de aminas disponíveis foram obtidos com cadeias enxertadas. A reação geral para o enxerto foi parcialmente diacetilando o polímero para o enxerto no grupo lateral do polímero natural que é fornecida na Figura 9.

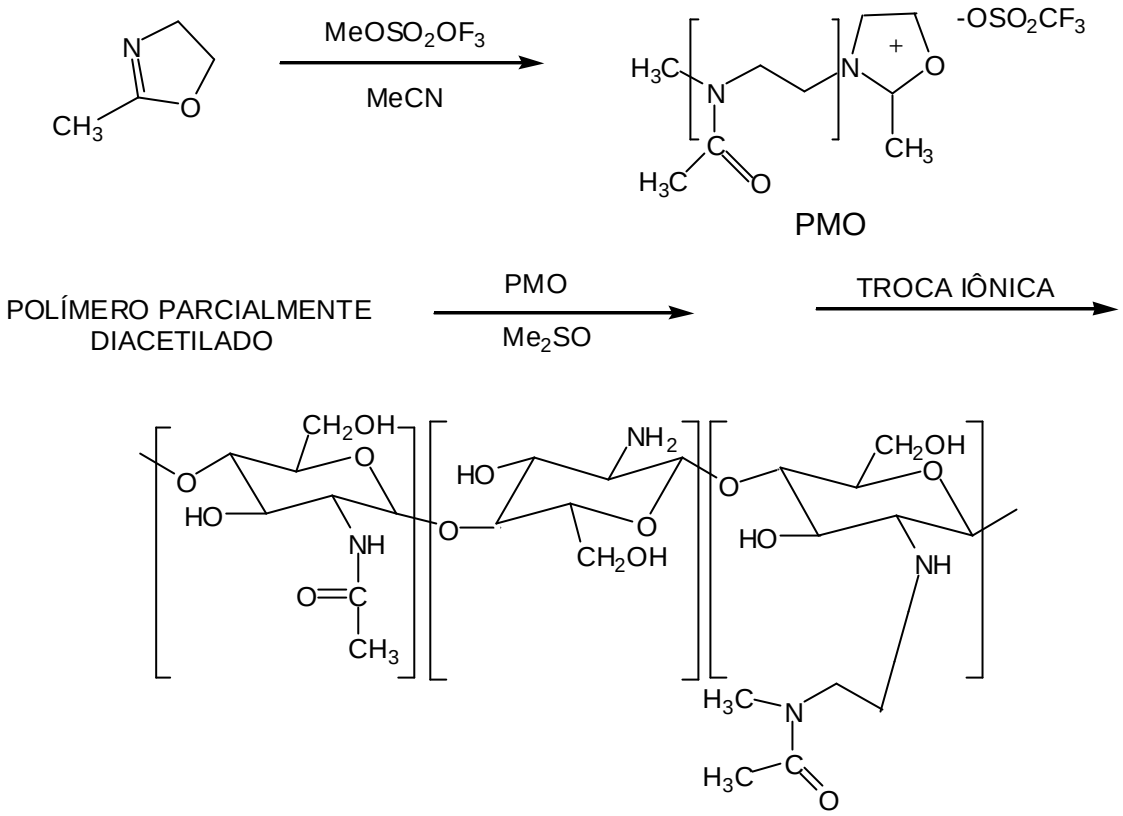


Figura 9 – Síntese de enxerto “onto” de um polímero natural. (Hudson *et al.*, 2001)

Russell e seus colaboradores (1977) realizaram um estudo sobre a polimerização de enxerto “onto” da acrilonitrila sobre o amido. Foram estudados os efeitos da concentração e rendimento do enxerto. O iniciador utilizado na modificação por enxerto foi o peróxido de hidrogênio e o íon ferroso, por apresentarem grande abundância e o baixo preço comparados com o iniciador cério (IV).

A preparação do iniciador peróxido de hidrogênio e o íon ferroso estabeleceu uma relação semelhante do peso molecular, e freqüência do enxerto comparada aos resultados obtidos pelo iniciador cério (IV). (Russell *et al.*, 1977)

Resultados apresentam que a quantidade de íon ferroso para iniciar o enxerto afeta consideravelmente a reação, como mostra a Tabela 1. Sendo que para a baixa quantidade, o rendimento de enxerto é menor e quantidade mais alta de íon ferroso (ocorre na corrida 6), a conversão total de monômero para polímero é alta, mas a eficiência do enxerto é baixa. Com a proporção alta de ferro, favorece a homopolimerização.

Tabela 1 – Efeito da concentração do Fe^{+2} na reação de enxerto. (Russell *et al.*, 1977)

Nº de corrida	Fe^{+2} (g)	Total Polímero (g)	Peso Molar do Enxerto	AGU por cadeia	Conversão (%)	Eficiência do enxerto (%)
1	0,05	32,2	43.200	655	29	95
2	0,1	38,5	50.697	505	50	81
3	0,2	40,8	29.500	286	60	71
4	0,2	43,4	29.500	233	63	70
5	0,5	45,0	27.600	267	69	63
6	1,0	44,0	23.400	591	70	26

Em relação ao efeito da variação do iniciador peróxido de hidrogênio em relação a outros reagentes do enxerto, os resultados mostram que através do aumento do iniciador peróxido de hidrogênio, o rendimento do enxerto, a conversão e a eficiência do enxerto aumentam, enquanto a massa molar foi pequena e o rendimento alcançou um valor limitado, como mostra a Tabela 2. (Russell, *et al.*, 1977)

Tabela 2 – Efeito da concentração do H_2O_2 na reação de enxerto. (Russell *et al.*, 1977)

Nº de corrida	H_2O_2 (mL)	Total Polímero (g)	Peso Molar do Enxerto	AGU por cadeia	Conversão (%)	Eficiência do enxerto (%)
7	0,05	38,0	40.300	592	52	45
8	0,05	37,5	35.000	738	52	37
9	0,10	43,3	32.900	3336	79	49
10	0,25	43,2	32.900	325	71	60
11	0,50	42,8	38.500	328	71	67
3	1,00	40,8	29.500	286	60	71

Hudson e seus colaboradores (2001) utilizaram para a copolimerização por enxerto o Reagente de Fenton, que envolve reação redox entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio, para a copolimerização de um polímero natural enxertado com um monômero vinil. A reação redox foi usada para produzir radicais hidroxilas e acredita-se que estes radicais são responsáveis pela criação de macroradicais na

espinha dorsal do polímero, por meio de abstração do hidrogênio que inicia o crescimento de cadeias enxertadas com vários monômeros.

O esquema do mecanismo proposto para a formação do radical hidroxila usando o Reagente de Fenton em meio aquoso é mostrado a seguir. Com o mecanismo utilizado, há um maior rendimento na produção do radical utilizando baixas temperaturas pela reação redox. (Hudson *et al.*, 2001)

$$H_2O_2 + Fe^{+2} \longrightarrow OH^- + Fe^{+3} + OH^{\bullet}$$

2.3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS DE CELULOSE

Em geral para os polímeros e em particular para os derivados celulósicos têm-se usado diversas técnicas de caracterização.

Por meio da análise termogravimétrica, Athawale e seus colaboradores (2000), realizaram um estudo sobre a modificação de enxerto da metacrilonitrila (MAN) sobre a superfície do amido de milho seco. A termogravimetria foi realizada para estudar a decomposição e a estabilidade térmica do polímero.

Por meio da análise de termogravimetria (TG) e sua derivada (DTG), como mostra as Figuras (10-14), mostra a estabilidade do amido puro e enxertado e como varia a porcentagem do polímero enxertado sobre o amido (%PG). (Athawale *et al.*, 2000)

Na Figura 10, o amido de partida a TG mostra a perda inicial em peso devido à evaporação da umidade absorvida. A DTG exibe a temperatura de decomposição máxima a 309°C, a fase final de decomposição é bastante lenta devido à evaporação de produtos voláteis. Sendo o comportamento térmico semelhante à celulose. (Athawale *et al.*, 2000)

O poli (metacrilonitrila) (PMAN), mostra dois estágios de decomposição de acordo com a Figura 11, a derivada mostra o primeiro estágio com temperatura de (30°-107°C) devido à desidratação com a perda de 9% de peso aproximadamente, no segundo estágio a decomposição com temperatura de (259°-492°C), com perda de peso de 53%. (Athawale *et al.*, 2000)

Como mostram as Figuras (12-14) a primeira fase de perda de peso é diferente entre as três amostras em relação a segunda fase, em que a mudança não é significativa. A terceira fase de decomposição é bastante significativa para as

amostras enxertadas com altas taxas de %PG, pois decompõem lentamente até 496°C. Pode-se concluir que o enxerto da metacrilonitrila sobre o amido não altera a termoestabilidade do amido. (Athawale *et al.*, 2000)

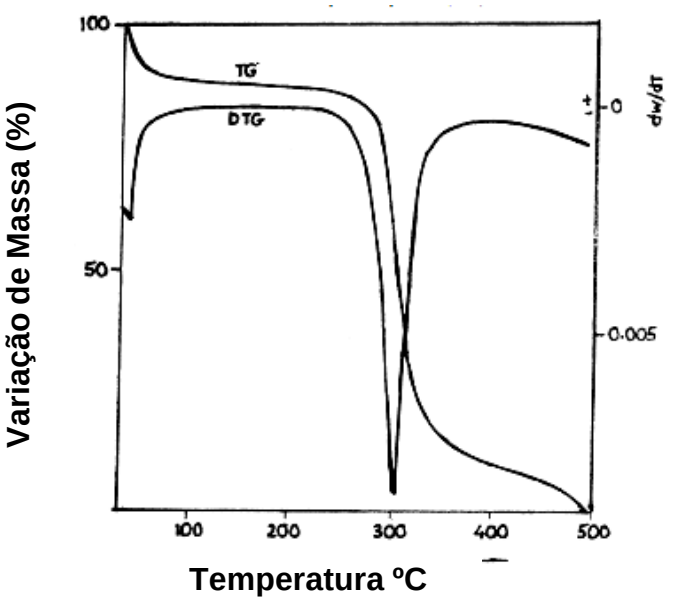


Figura 10 – Curva de TG e DTG do amido de partida. (Athawale *et al.*, 2000)

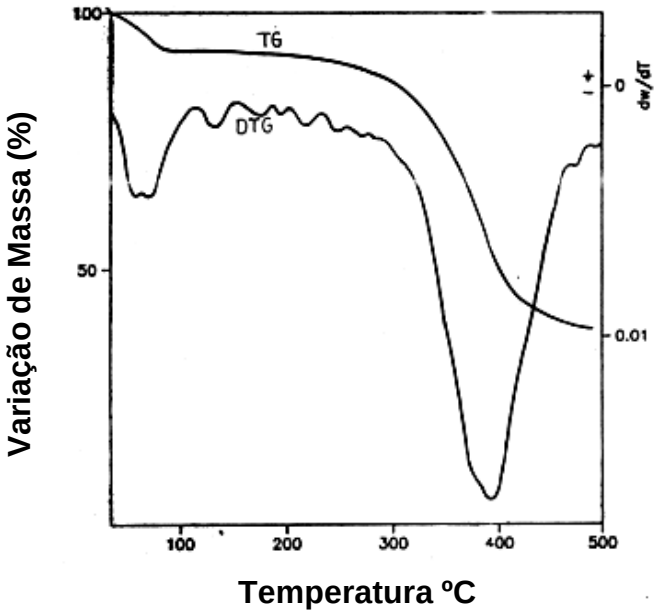


Figura 11 – Curva de TG e DTG do poli (metacrilonitrila). (Athawale *et al.*, 2000)

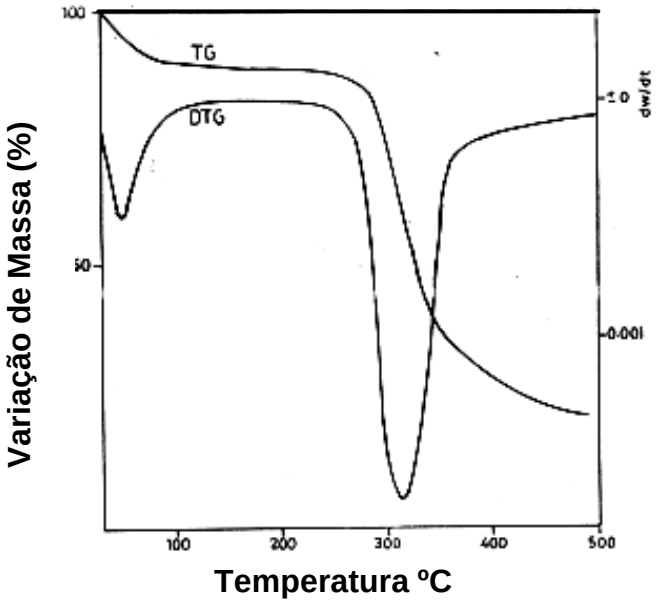


Figura 12 – Curva de TG e DTG do amido enxertada com %PG = 9,7. (Athawale *et al.*, 2000)

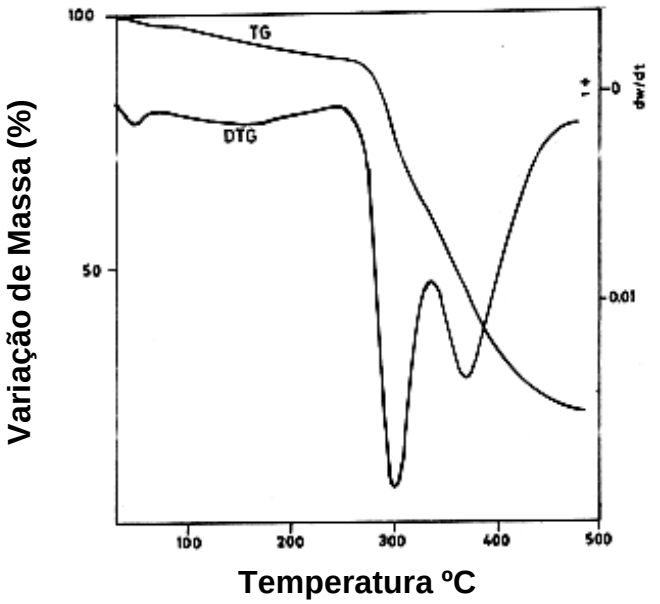


Figura 13 – Curva de TG e DTG do amido enxertada com %PG =77,9. (Athawale *et al.*, 2000)

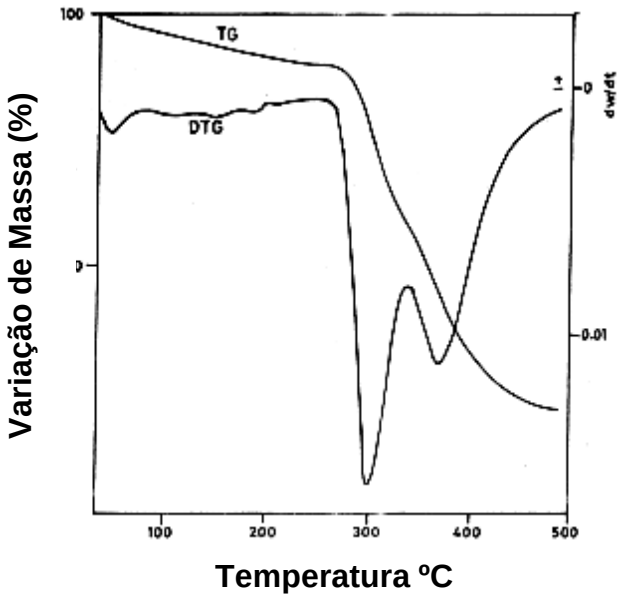


Figura 14 – Curva de TG e DTG do amido enxertada com %PG =97,3. (Athawale *et al.*, 2000)

Com a utilização da análise de Ressonância Magnética Nuclear do ^{13}C (RMN-^{13}C), Abdel-Razick (1996) realizou um estudo sobre a copolimerização por enxerto do metracrilato de metila (MMA) sobre o polímero etil celulose (EC). A ressonância magnética nuclear foi realizada para confirmar a presença do metacrilato de metila sobre o etil celulose.

O espectro de RMN-^{13}C conforme mostra a figura 15 representa o etil celulose em seu estado puro utilizando como solvente o clorofórmio deuterado.

A Figura 16 mostra o espectro de EC-g-PMMA, onde a presença dos picos dos grupos metileno δ=2,6, éster de metil δ=3,6 e a presença de um pequeno cume do metil δ=0,9, indicam a presença de cadeias enxertadas do poli metacrilato de metila. (Abdel-Razik *et al.*, 1996)

Por meio da análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), Rahman e seus colaboradoes (2000) realizaram um estudo da copolimerização por enxerto do acrilato de metila (MA) sobre o amido sagu (AGU), usando o iniciador nitrato de amônia cério (CAN). A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada para explicar a formação do copolímero enxertado.

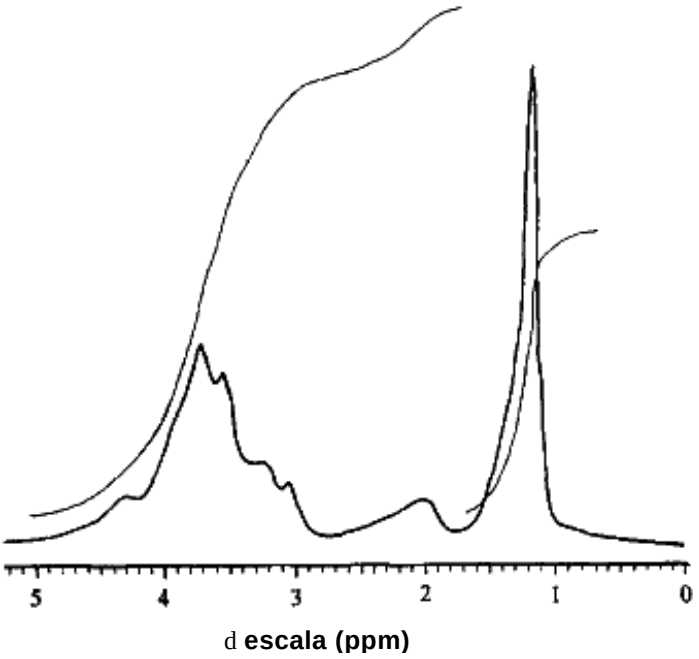


Figura 15 – Espectro do RMN-^{13}C do Etil Celulose. (Abdel-Razik *et al.*, 1996)

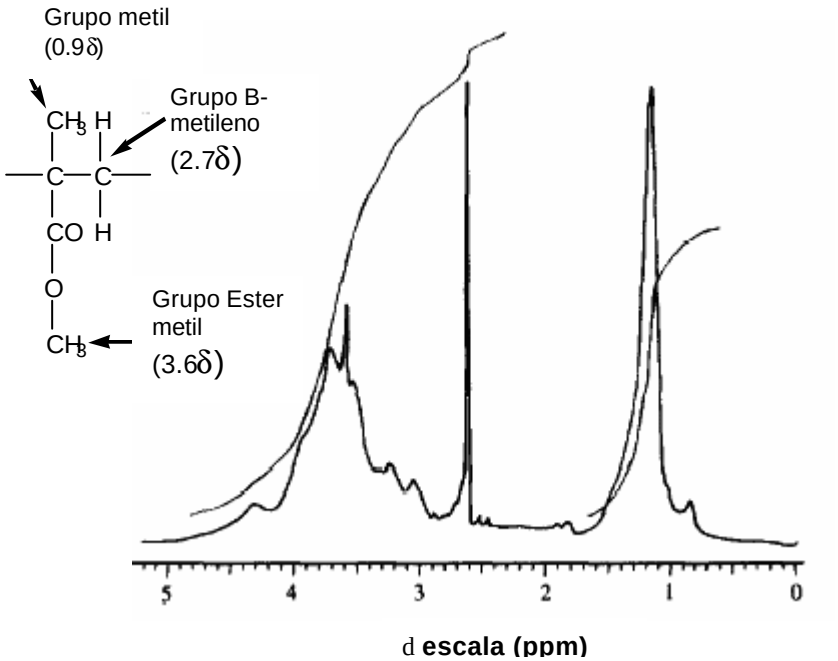


Figura 16 – Espectro do RMN-^{13}C do EC-g-PMMA. (Abdel-Razik *et al.*, 1996)

A Figura 17 mostra uma transição endotérmica do AGU a 321°C, com uma pequena perda de massa. O copolímero enxertado poli (acrilato de metila) exibe uma transição endotérmica a 314 e 417°C. A 417°C há uma nova transição endotérmica para o poli (acrilato de metila), provavelmente devido ao aumento da interação entre os grupos carboníla do copolímero enxertado e o grupo hidroxila do

AGU. O resultado tem confirmado a ocorrência do enxerto do poli (MA) sobre AGU. (Rahman *et al.,* 1999)

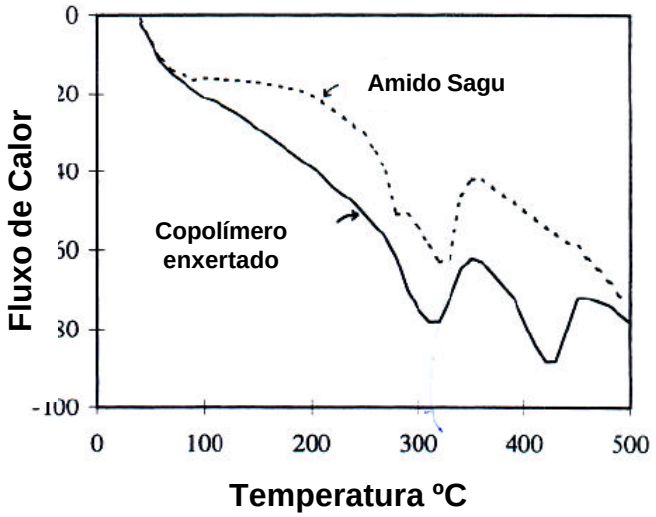


Figura 17 – Termograma do polímero enxertado do poli (metil acrilato) e do amido sagu. (Rahman *et al.,* 1999)

2.3.1 – CARACTERIZAÇÃO DO (ACRILAMIDOMETIL) ACETATO DE CELULOSE (AMCA).

A seguir, serão destacados exemplos da caracterização do AMCA, sendo um substrato de partida como referência para a modificação do AMCAP. O AMCA obtido a partir da celulose, possui características como: estrutura com um grupo funcional reativo e, possibilidade de transformar o grupo vinil melhorando suas propriedades.

Através da análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Kumar e seus colaboradores (2005), realizaram um estudo que relata o desenvolvimento dos derivados de celulose. A FTIR e a RMN foram realizadas para confirmar a introdução do grupo acrilamidometil na molécula de acetato de celulose.

A partir do espectro do acrilamidometil acetato de celulose (AMCA) obtido pela FTIR, como mostra a Figura 18, Kumar e seus colaboradores (2005) puderam comparar o espectro deste polímero com os espectros dos polímeros de partida acetato de celulose e N-metilacrilamida. Pode-se observar que o espectro do acetato de celulose e AMCA difere significativamente na região 1680-1530cm^{-1}, em que as absorções em 1669.93, 1630.13 e 1531.67 cm^{-1} correspondem ao C=O (denominado CO), C=C (denominado CC) e CO-NH, respectivamente. O espectro

conseqüentemente mostra que NMA reagiu com sucesso com os grupos hidroxila da celulose e o grupo acrilamido foi incorporado na espinha dorsal do acetato de celulose.

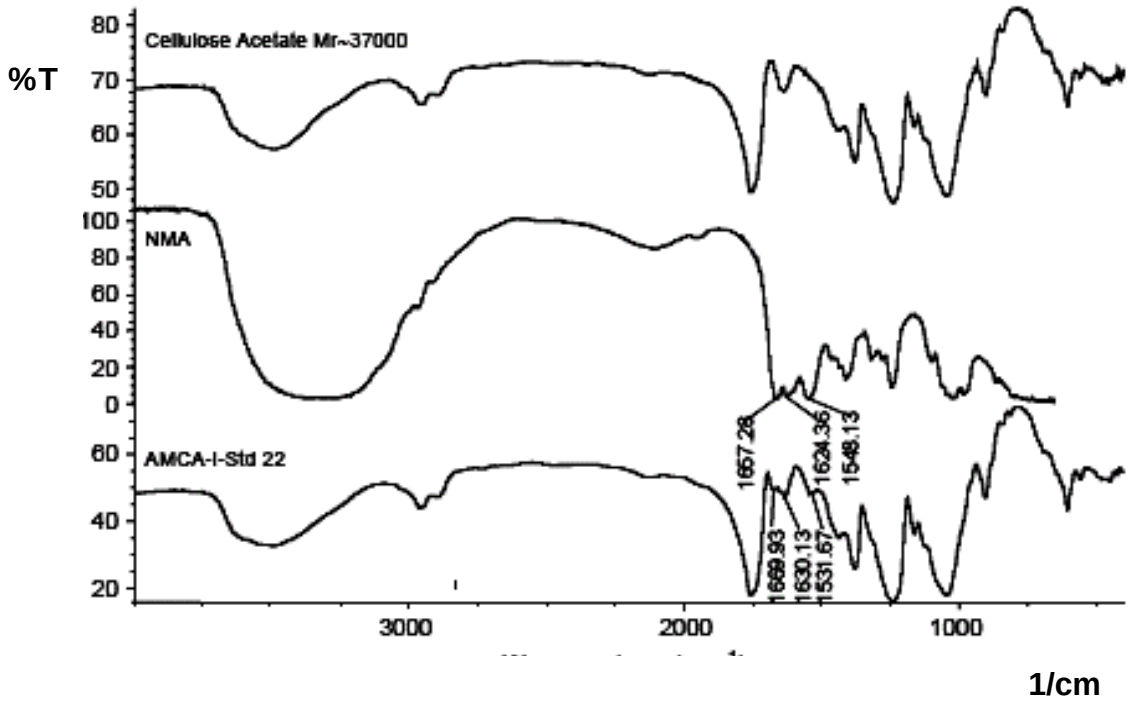


Figura 18 – Espectro FTIR do AMCA através da reação homogênea. (Kumar et al., 2005)

O RMN-^{13}C foi empregado para confirmar a formação do acetato de celulose do acrilamidometil.

A partir do espectro RMN-^{13}C, como mostra a Figura 19, Kumar e seus colaboradores (2005) obtiveram os seguintes deslocamentos químicos que aparecem em 170.47, 169.65 e 169.27 ppm e que foi atribuído ao carbono da carbonila dos grupos acetil. Este é o substituto predominante do acetato de celulose original. De acordo com a Figura 19, a carbonila-6 aparece como um sinal de intensidade elevada, isto sugere que a acetilação pode ter ocorrido principalmente no grupo preliminar da hidroxila primária, no C_6 da unidade anidroglicose da celulose, sem atacar as hidroxilas secundárias no C_3 e C_2.

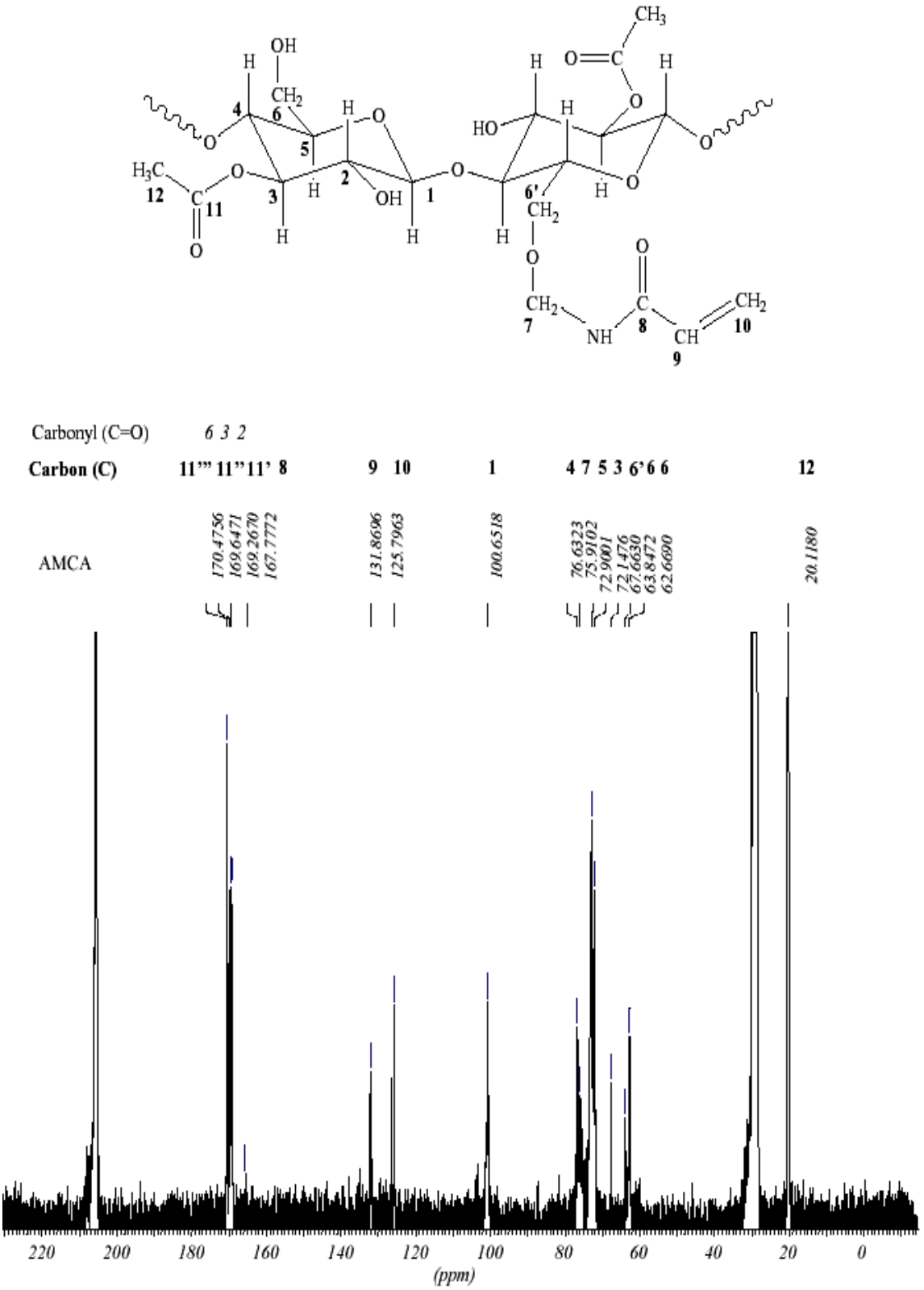


Figura 19 – Espectro RMN do AMCA. (Kumar *et al.*, 2005)

Na reação homogênea, o acrilamidometilation poderia ocorrer em grupos hidroxila do C_6, C_3 e C_2. Resultados do RMN da previsão dos dados como mostra a Figura 20 que se o NMA fosse substituído no C_6, C_7 do NMA poderia ter um sinal em

73.3 ppm e em aproximadamente 71.4 ppm, se fosse substituído com grupos hidroxila do C_3 ou C_2. Entretanto no espectro do RMN examinado do AMCA, o sinal aparece em 75.91 ppm, que poderia ser atribuído ao C_7 de NMA. Os sinais em 131.87 e 125.8 ppm foram atribuídos ao C_9 e C_{10}, respectivamente, de NMA. (Kumar *et al.*, 2005)

As aparências dos sinais C_9 e C_{10} mostram que os grupos acrílicos de NMA foram introduzidos com sucesso na molécula do acetato de celulose. (Kumar *et al.*, 2005)

O polímero usado como substrato de partida foi o (Acrilamidometil) Acetato Propionato de Celulose (AMCAP). A modificação realizada foi copolimerização por enxerto “onto”, por este material possuir um grupo funcional final que têm a capacidade de reação com outra molécula, tendo a possibilidade de transformar este polímero mais hidrofílico com a introdução de grupos carboxílicos, podendo este polímero apresentar afinidade e biocompatibilidade com tecidos e sangue, tornando vantajosa a sua utilização na industria farmacêutica, para fabricação de membranas de separação e principalmente como matriz na formulação de sistemas de liberação controlada de medicamentos.

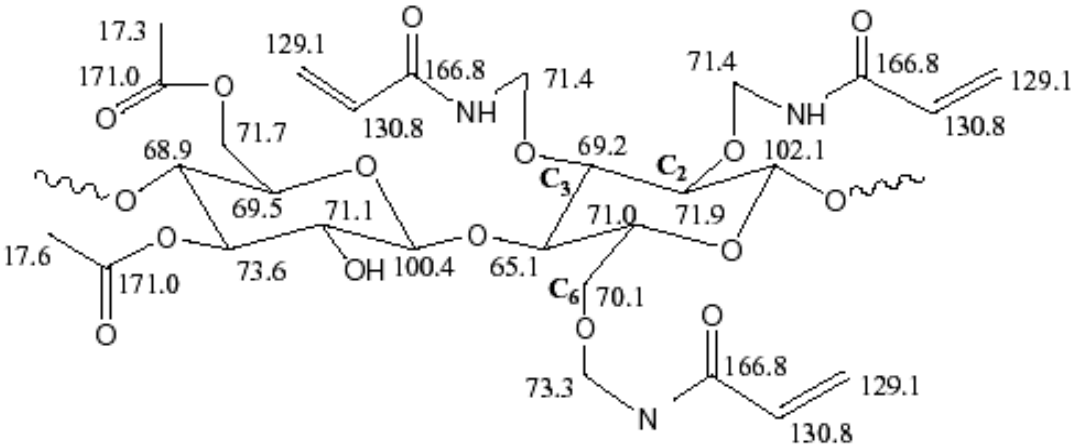


Figura 20 – Resultados do RMN da previsão do AMCA. (Kumar *et al.*, 2005)

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – MATERIAIS UTILIZADOS

O (acrilamidometil) acetato propionato de celulose (AMCAP) foi fornecido pela Aldrich Sigma e possui massa molecular M_W, igual a 20.000g/mol.

O ácido acrílico 99% anidro, com densidade 1,051g/mL e ponto de fusão 13°C fornecido pela Sigma-Aldrich.

O peróxido de hidrogênio P.A. 30% (H_2O_2), fornecido pela Vetec.

O solvente empregado foi à acetona de grau PA, fornecido pela Vetec.

3.2 – MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO AMCAP

A metodologia empregada na modificação química do polímero AMCAP foi um processo de enxerto via radicalar. Para que a modificação química do polímero ocorresse, foram colocados no reator o H_2O_2 diluído em água, o monômero ácido acrílico juntamente com o Fe^{+2}, dissolvidos em água e o AMCAP solubilizado em acetona.

A modificação química em questão baseava-se num sistema iniciador redox formado por 1mol de H_2O_2 e 1mol de Fe^{+2}. Os radicais formados a partir deste sistema reagiriam com 1mol do monômero ácido acrílico, formando centros ativos de natureza radicalar. Estes centros ativos reagiriam com 1mol do polímero AMCAP originando o enxerto.

O volume total contido no reator foi de 300mL e os reagentes ácido acrílico, Fe^{+2}, H_2O_2 e AMCAP estavam presentes nas concentrações 0,0385g/L, 0,1487g/L, 0,0182g/L e 10,6947g/L, respectivamente.

A temperatura inicial do termostato foi ajustada a 40°C (D) foi colocada dentro do reator a solução aquosa de H_2O_2 (A), que foi mantida sob agitação de 100rpm (F) em atmosfera inerte de nitrogênio, borbulhado através de um capilar com um fluxo de 60mL/min (E). Após esta etapa a solução aquosa de ácido acrílico e Fe^{2+} foi gotejada dentro da solução de H_2O_2 (B) e, após seu término, aguardou-se 5min. para que a solução no reator pudesse estar bem homogeneizada. Em seguida, começou-se a gotejar a solução do AMCAP com acetona (C) e, uma vez terminado,

a entrada de nitrogênio foi fechada, nestas condições o sistema ficou por 2 horas sob agitação continua (Figura 21).

O polímero em solução foi retirado do reator e purificado através da sua precipitação em água, após extraí-lo foi secado em uma estufa 50°C. Posteriormente foi solubilizado em acetona submetida a centrifugação a fim de se retirar o Fe^{+3} ($Fe(OH)_3$) sedimentado. Após retirado o sedimento foi precipitado a solução polimérica em água retirando-se o polímero sobrenadante e concentrando-se a solução aquosa com o auxílio de um rota-evaporador. Assim, tanto o polímero sobrenadante como o obtido por evaporação da solução, foram levados à estufa para secagem.

O rendimento do AMCAP-H_2O_2 não foi calculado, devido as perdas não quantificáveis existentes no processo de purificação para a retirada do Fe^{+3} que se formou no processo de formação dos centros ativos é se associa ao polímero modificado dificultando sua extração.

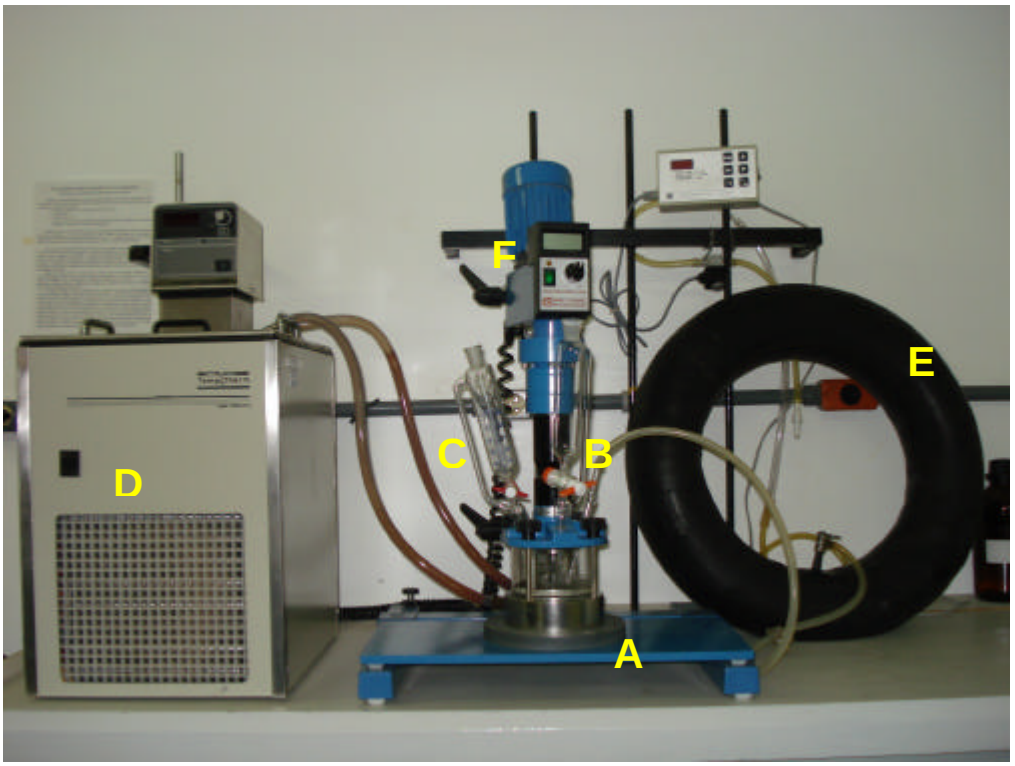


Figura 21 – Reator IKA-250 existente no setor de polímeros do LAMAV.

Na tentativa de avaliar o efeito da concentração do sistema iniciador H_2O_2/Fe^{+2} na estrutura do polímero modificado, foi modificada a relação molar iniciador/polímero mantendo a mesma metodologia no processo de modificação.

Se utilizou uma relação iniciador/monômero maior que 1 mantendo constante a concentração do AMCAP de partida.

O volume total da mistura relativa foi mantida no reator (300mL). As concentrações utilizadas para o AAc, Fe^{+2}, H_2O_2 e AMCAP foram 0,0770g/L, 0,2973g/L, 0,0364g/L e 10,6947g/L, respectivamente.

3.3 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.3.1 – DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR

3.3.1.1 – DETERMINAÇÃO DAS VISCOSIDADES CINEMÁTICAS

A viscosidade é medida por meio de viscosímetros, aparelhos em que geralmente se determina o tempo em que um certo volume de líquido leva para escoar através de um orifício de pequeno diâmetro. A viscosidade pode ser encarada como o atrito interno de um fluído provocado essencialmente pela interação entre as moléculas deste. Devido à viscosidade deve-se exercer uma força para que uma camada de fluído deslize ou escorregue sobre outra.

Com auxílio da técnica, foram determinadas as viscosidades cinemáticas do polímero modificado AMCAP-H_2O_2 e a do polímero de partida AMCAP, as quais foram comparadas com o objetivo de avaliar o impacto da modificação no comportamento reológico dos polímeros estudados. As medidas viscosimétricas foram realizadas num viscosímetro, do tipo Cannon-Ubbelohde da CANNON Instrument Company (Figura 22), imerso num banho termostático a uma temperatura de 40°C. Prepararam-se as soluções do polímero de partida (6,7800g/L) e do polímero modificado (6,7733g/L), as quais foram submetidas a sucessivas medições do tempo de queda destas no capilar do viscosímetro (6 réplicas para cada solução).

A norma de calibração utilizada foi ASTM D 2162, para que as medições dos tempos de queda fossem feitas, limpou-se o viscosímetro com o solvente utilizado para solubilizar o polímero (acetona) e, em seguida, removeu-se todo o solvente remanescente através de vácuo feito em uma das extremidades. O viscosímetro foi carregado colocando-se através do tubo L um volume suficiente da solução (15mL) a fim de que o menisco estivesse sobre a marcação inferior do bulbo de maior volume. Em seguida, colocou-se o viscosímetro num suporte a fim de que este ficasse

verticalmente imerso no banho termostático a 40°C. Aguardou-se aproximadamente 10min para que a solução estivesse a mesma temperatura do banho.

Por fim, tampou-se a extremidade do tubo regulador de pressão M e aplicou-se sucção na extremidade do tubo N até que o líquido alcançasse o centro do bulbo D. Cessando a sucção e liberando a extremidade do tubo M, mediu-se o tempo de queda da solução através do capilar R entre as aferições E e F do bulbo C.

Segundo Reis e seus colaboradores (2005) as viscosidades cinemáticas foram calculadas multiplicando-se o tempo médio de queda da solução pela constante de calibração do viscosímetro.

$$n = t.k$$

onde: ν é a viscosidade cinemática da solução.

t é o tempo de queda em segundos;

k é a constante de calibração do viscosímetro (0,001933cSt/s);

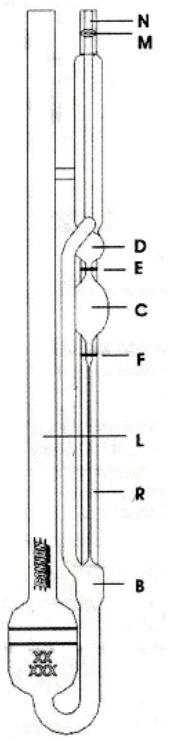


Figura 22 – Viscosímetro Cannon-Ubbelohde da CANNON Instrument Company

3.3.2 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A absorção de radiação pelas moléculas de uma substância causa transições nos estados rotacionais e vibracionais dos átomos ou grupos atômicos. Essas vibrações fornecem informações a respeito das ligações químicas dos constituintes atômicos, isto porque cada ligação absorve um comprimento de onda específico para alterar seus estados roto-vibracionais. Através desta radiação absorvida é possível identificar as ligações presentes, grupos químicos entre outras características estruturais particulares do polímero. (Souza, 2006)

A reflexão total atenuada (ATR) é uma técnica que se baseia no fenômeno da reflexão total da radiação na interface de materiais com índices de refração diferentes. Assim, a luz infravermelha entra no prisma num ângulo de incidência apropriado e é refletida nas superfícies internas do prisma, gerando um espectro de profundidade aproximada 1μm, de alguma espécie absorvedora de infravermelho em contato com a superfície do polímero. (Signoretti, 2003)

É útil para dar informações sobre as propriedades da superfície de um material, incluindo identificação, modificação e adsorção em superfícies.

Esta técnica foi empregada principalmente para acompanhar a presença dos agrupamentos alvo das modificações. A presença do agrupamento C=C foi verificada pela absorção em 1630cm^{-1}, e do agrupamento C=O pela absorção em 1669cm^{-1} [Kumar *et al.*, 2005]. O FTIR foi realizado no equipamento IR PRESTIGE 21-FTIR-SHIMADZU disponível na Unidade de Caracterização Térmica (SEPOL), (Figura 23). Foi usado como um acessório o (ATR) reflexão total atenuada com um ângulo de incidência de 60°.

As amostras foram analisadas por ATR através de um filme após a evaporação do solvente. O solvente utilizado na solução dos polímeros modificados AMCAP-H_2O_2 e do AMCAP de partida foi a acetona. Os espectros foram obtidos em um intervalo de 2400 a 750cm^{-1}, com resolução de 2.0cm^{-1} e 50 acumulações por espectro. E também foram analisadas por deposição de gotas da solução dos polímeros na superfície de pastilhas de KBr, as quais formaram um filme após a evaporação do solvente. Os espectros foram obtidos em um intervalo de 4500 a 500cm^{-1}, com resolução de 2.0cm^{-1} e 20 acumulações por espectro.

Figura 23 – Espectrofotômetro de infravermelho**.**

3.3.3 – ESTUDO DO IMPACTO DA MODFICAÇÃO NA ESTRUTURA COM AUXILIO DA ESPECTROMETRIA DE MASSA

Um espectro de massas é o registro do que acontece com as moléculas quando estas são bombardeadas em fase gasosa por um feixe de elétrons, em um equipamento chamado espectrômetro de massa. (Bart *et al.*, 1997)

Dentro do espectrômetro de massa, o íon emitido é focado e transmitido por uma série de lentes eletrostáticas. O íon emitido entra em análise de massa do quadrupolo, o qual passa por um filtro específico da massa, estabilizando e transmitindo uma única massa específica e em seguida atinge o detector, ao mesmo tempo outras massas são detectadas. (Bart *et al.*, 1997)

A energia do feixe de elétrons em geral de 70eV (elétron-volts) que expulsa um dos elétrons da molécula e produz um íon positivamente carregado, chamado íon molecular.

$$M + e^- \longrightarrow M^{\bullet +} + 2e^-$$

A espécie formada não é apenas um cátion, mas, por conter um número ímpar de elétrons ele é também um radical livre (elétrons desemparelhados). O feixe

de elétrons, não apenas desloca elétrons da molécula, mas produzindo íons moleculares, como também confere aos íons moleculares uma considerável energia extra. Assim, depois de formados, estes íons moleculares se fragmentam e o modo como estes de desintegram pode fornecer informações muito úteis sobre a estrutura. (Bart *et al.*, 1997)

Os gases provenientes do processo de degradação térmica foram identificados através de um espectrômetro de massa quadrupolar Balzers ThermoStar, com faixa de massa de 1 a 200 u.m.a., na Unidade de Caracterização Térmica (SEPOL), (Figura 24). Os gases foram coletados através de um capilar de quartzo acoplado na saída do analisador termogravimétrico, e conectado diretamente na fonte de íons do espectrômetro.

Uma primeira análise foi feita para identificar os produtos voláteis provenientes do processo de degradação térmica em condições dinâmicas. Neste tipo de análise, varredura de massas, é monitorada massas em toda a faixa do espectro (1 a 200 u.m.a.). A partir desta análise é feita uma análise semi-quantitativa das massas identificadas no modo de varredura de massa, em que são obtidos os espectros de intensidade de corrente iônica em função do tempo para os processos isotérmicos, em função da temperatura ou tempo para os processos dinâmicos.

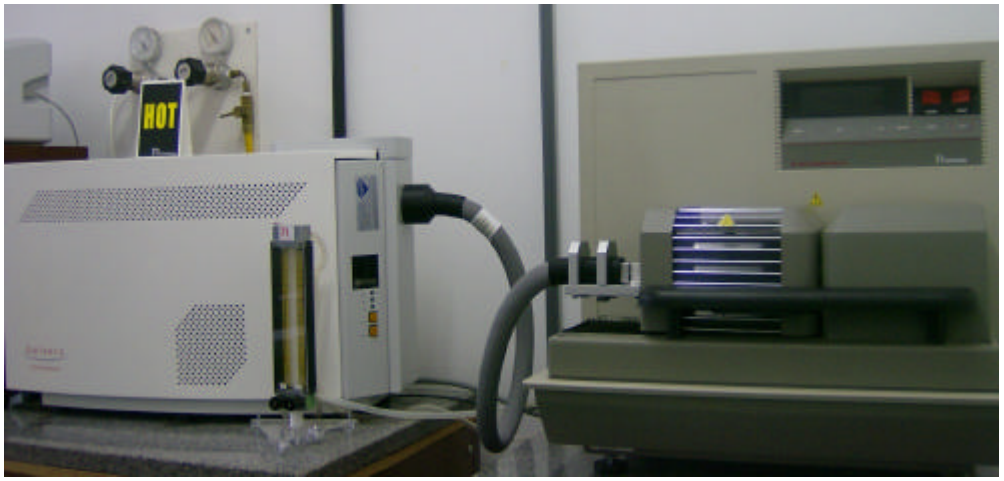


Figura 24 – Espectrômetro de Massa e TGA.

3.3.4 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma técnica amplamente usada para o estudo da estrutura molecular dos compostos. Baseia-se

na alteração do número quântico spin em função de um campo magnético externo. A excitação do núcleo, ou a sua oscilação de uma orientação para outra, é detectada como uma voltagem induzida, resultando da absorção de energia do campo de radiofreqüência. A área sob um "pico" depende do número total de núcleos que estão oscilando. De acordo com o ambiente químico dos núcleos excitado a intensidade do campo magnético para a excitação sofre um deslocamento, no valor de freqüência, nos quais os sinais ou as linhas são observados. As posições destas linhas sobre uma escala de freqüência ou um campo magnético dependem dos campos locais, os quais por sua vez, resultam da natureza e da localização dos grupos atômicos na vizinhança dos núcleos, ou seja, pela observação dos deslocamentos das linhas de RMN tem-se informação imediata do ambiente eletrônico do núcleo. Dentre os núcleos paramagnéticos, os mais utilizados para estudo de estruturas moleculares são os de ^{1}H e ^{13}C. (Regiane, 2000)

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi principalmente empregada para verificar a modificação do AMCAP, considerando os deslocamentos característicos aos prótons do ^{13}C.

Os espectros do (acrilamidometil) acetato propionato de celulose e os polímeros modificados foram obtidos no Laboratório do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, utilizando o aparelho Varian Mercury 300 operando a 75,4MHZ para o núcleo do carbono-13, com a colaboração da Professora Maria Inês Bruno Tavares. Nos espectros do RMN-^{13}C foram observados os deslocamentos que aparecem em 131 e 125ppm, que foram atribuídos a dupla ligação do AMCA. (Kumar *et al.*, 2006)

Os espectros de simulação do AMCAP de partida e do modificado foram obtidos através do programa Molecule Editor Window, para auxiliar na interpretação dos resultados.

Soluções foram preparadas em acetona deuterada, medidas foram realizadas em temperatura ambiente em torno de 20°C, os deslocamentos químicos foram registrados na faixa de 0-190 partes por milhão (ppm). As repetições para o AMCAP de partida, AMCAP-H_2O_2 (a) e AMCAP-H_2O_2 (b) foi de 19.200, 22.000 e 28.000, e o tempo total para cada análise foi de 14,6, 16,8 e 21,4 horas para o AMCAP de partida, AMCAP-H_2O_2 (a) e AMCAP-H_2O_2 (b).

3.4 – CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS POLIMEROS DE PARTIDA E MODIFICADOS.

3.4.1 – ESTUDO DA ESTABILIDADE TERMICA DOS POLIMEROS DE PARTIDA E MODIFICADO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica é a técnica que acompanha a variação da propriedade física massa, da amostra em função do tempo (com a temperatura constante), ou em função da temperatura. (Cavalheiro *et al.*, 1995)

O tipo mais comum de experimentos empregando esta técnica é aquele que se submete a amostra a uma variação constante de temperatura (controlada por um programador), em um forno, enquanto uma balança monitora sua massa. (Cavalheiro *et al.*, 1995)

O aparelho utilizado para a técnica é chamado "Termobalança" e para que se tenham resultados, é preciso que se originem produtos de decomposição térmica voláteis, ou que ocorra incorporação de átomos ou moléculas, provenientes dos gases da atmosfera do forno, respectivamente aumentando ou diminuindo a massa original da amostra. (Cavalheiro *et al.*, 1995)

O resultado da análise é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdida ou ganha. (Lucas, 2001)

A análise termogravimétrica foi realizada para determinar a degradação térmica do AMCAP de partida e o AMCAP modificado, utilizando um sistema de análise termogravimétrica SDT 2960-TA Instruments, com sensibilidade na termobalança de 0,1μg, nos termopares de platina de 0,001°C, disponível na Unidade de Caracterização Térmica (SEPOL) (Figura 24).

Foram utilizadas amostras de polímero de aproximadamente 10mg em panelas de platina de 90μL. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10°Cmin^{-1}, com um fluxo de 100mLmin^{-1} de hélio, da temperatura ambiente até 900°C.

O gás hélio foi utilizado como atmosfera inerte para evitar a ocorrência de reações de oxidação após a iniciação da degradação dos polímeros. Isto porque, o Hélio contém menos impurezas que o N_2, que não foi utilizado com gás de arraste por conter determinada quantidade de impurezas. As impurezas presentes na

atmosfera de degradação poderiam promover a oxidação do polímero durante a análise mascarando os dados de variação de massa.

3.4.2 – DETERMINAÇÃO DO EFEITO DA MODIFICAÇÃO ESTRUCTURAL COM O AUXILIO DA CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

Quando um material sofre uma transição, este poderá receber energia quando o fenômeno é endotérmico como, por exemplo, durante a fusão, ou poderá ceder energia quando fenômeno é exotérmico como, por exemplo, durante a cristalização de um líquido. (Duarte, 2000)

Quando uma amostra sofre uma transição de fase, a temperatura desta permanece constante enquanto que a temperatura da referência continua variando. Como resultado, ocorre uma diferença de temperatura (?T) registrada pelo calorímetro como um pico acima (processo exotérmico) ou abaixo (processo endotérmico) da linha base. Ao completar a transição de fase, ocorre um fluxo de calor entre a base metálica e a amostra tal que o estado de equilíbrio é reassumido e ?T volta a um valor constante (sobre a linha base). Quando o fenômeno físico envolvido é a transição vítrea, não há presença de picos na curva do DSC, o que se percebe é uma mudança no nível da linha base, que caracteriza tal transição. (Lucas et. al, 2001)

As amostras dos polímeros foram realizadas por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) utilizando um calorímetro da TA modelo DSC 2010 e processadas segundo software TA Advantage Speciality Lib. disponível na Unidade de Caracterização Térmica (SEPOL) como mostra a Figura 25.

As análises de DSC foram realizadas em panelas de alumínio hermeticamente fechadas com massa de polímeros de aproximadamente 14mg. Uma primeira corrida foi feita da temperatura ambiente até 210°C e mantida isotermicamente 1 minuto, com o intuito de para apagar a história térmica do polímero. Após resfriamento uma segunda corrida foi realizada desde a temperatura de 38°C até 210°C.

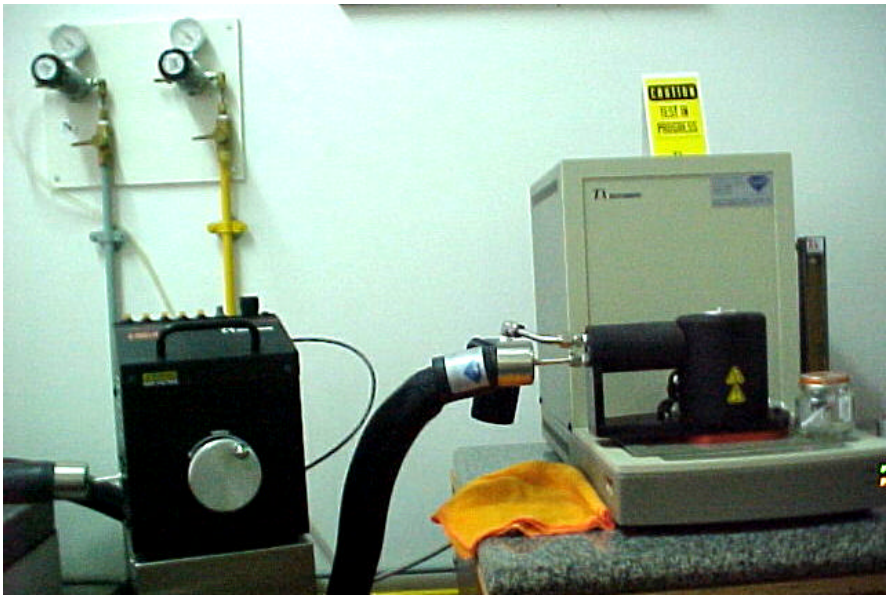


Figura 25 – Equipamento de Calorimetria Diferencial Exploratória.

3.5 – ÂNGULO DE CONTATO

A hidrofobicidade do sólido pode ser medida pelo ângulo de contato, formado entre três fases em equilíbrio. Quando o sólido é totalmente hidrofóbico não há afinidade da água em sua superfície e o sólido não é molhável e o ângulo de contato se aproxima de 180°. Para sólidos hidrofílicos, ou seja, molháveis o ângulo de contato se aproxima de zero grau (Debacher, 2001). Os dois métodos mais comuns de medida de ângulo de contato são da bolha captiva e da gota séssil, respectivamente. O método mais comum de medida de ângulo de contato é o da bolha captiva. (Sellin, 2002)

No experimento da gota séssil como mostra a Figura 26, uma gota de um líquido puro é depositada sobre a superfície sólida através de uma micro-seringa. A gota é geralmente observada por um microscópio de baixa ampliação, e o ângulo de contato resultante, é medido através de um goniômetro, ou câmera de vídeo. Este tipo de procedimento é geralmente chamado de medida estática do ângulo de contato e é um dos métodos mais usados na medida de ângulo de contato. Esta técnica permite medidas dos ângulos de avanço (θ_a) e de retrocesso (θ_r), aumentando ou diminuindo, respectivamente, o volume da gota sobre uma superfície, como mostra a Figura 26. (Sellin, 2002)

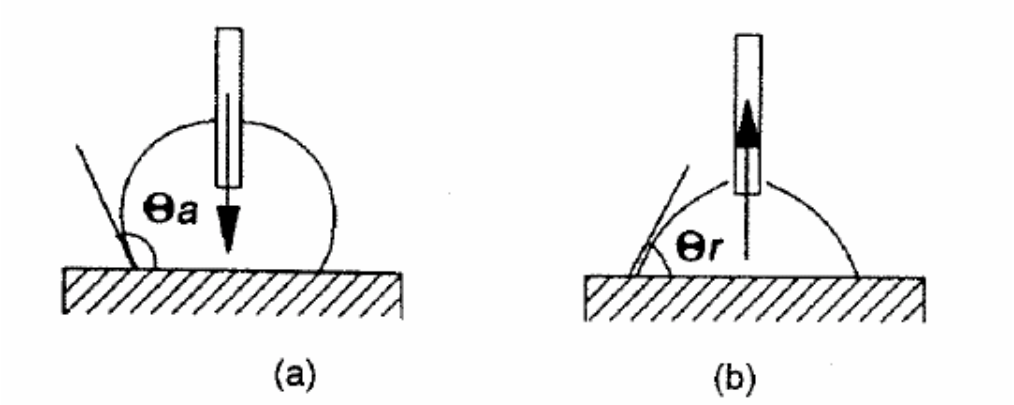


Figura 26 – Método da gota séssil: medida dos ângulos de (a) avanço e (b) retrocesso. (Sellin, 2002)

As alterações das características dos materiais obtidos quanto ao seu caráter hidrofílico foram avaliadas por medidas de ângulo de contato.

A análise foi realizada no Laboratório do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. As medidas de ângulo de contato foram obtidas empregando-se o goniômetro Ramé-Hart, modelo NRL (Figura 27), operado em temperatura ambiente. Os ângulos de contato do lado direito e esquerdo da gota foram calculados automaticamente por meio de *software* RHI 2001 Imaging Software instalado em um computador acoplado ao equipamento.

O método utilizado para medir o ângulo de contato (θ) de uma gota de um líquido sobre cada uma das superfícies das amostras do AMCAP de partida e do AMCAP-H_2O_2 em estudo foi o da gota séssil.

As dimensões do filme foram de 5cm de comprimento, 2cm de largura e 0,10mm de espessura, foram fixadas em uma lâmina de vidro por meio de fita adesiva dupla face. As lâminas foram colocadas na base do aparelho. Uma gota de água de 0,2mL foi colocada sobre a superfície da amostra com auxílio de uma seringa e a imagem da gota foi captada por uma câmera digital a intervalo de 1s. Os valores do ângulo de contato representam a média dos ângulos das 10 repetições que foram obtidos por somatória e divisão do ângulo direito e esquerdo de cada gota com a superfície do filme.

Os filmes foram feitos em atmosfera inerte de N_2, filmes que sofreram encolhimento ou tiveram pontos de ruptura, foram desprezados, pois não ofereciam uma superfície totalmente lisa, necessária para o ângulo de contato. Contaminação

da superfície dos filmes do AMCAP de partida e modificado e do líquido interferem nas medidas de θ, desta forma tomou-se cuidado em trabalhar com ambiente, materiais e acessórios de medida devidamente limpos.

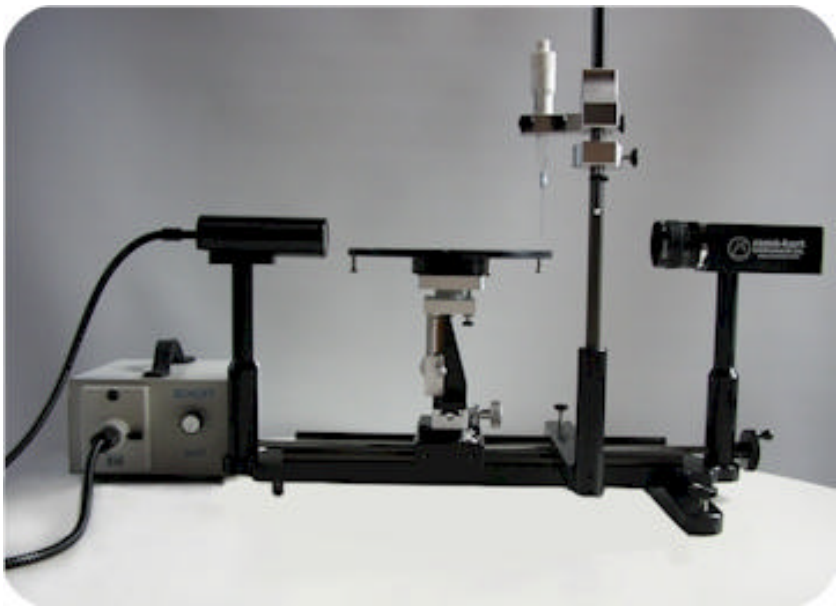


Figura 27 – Gôniometro Ramé-Hart, modelo NRL.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – MODIFICAÇÃO DO (ACRILAMIDOMETIL) ACETATO PROPIONATO DE CELULOSE (AMCAP)

O processo de modificação foi realizado utilizando um procedimento que permite o enxerto de unidades do monômero ácido acrílico (AAc) considerando dois estágios, um a reação direta do iniciador H_2O_2/ Fe^{+2} com o monômero (ESTAGIO A) e outro o enxerto do centro ativo formado no estagio anterior no AMCAP (ESTAGIO B).

ESTÁGIO A:

No primeiro estágio (A), o iniciador H_2O_2/Fe^{+2} foi utilizado em três tipos de experimentos, cada um a concentrações diferentes para avaliar o impacto da concentração no processo de iniciação sobre o número de unidades monoméricas adicionadas à dupla ligação do AMCAP de partida.

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi utilizado como parte do sistema iniciador em conjunto com o Fe^{+2}, como agente redutor. Esta reação redox, denominada de Fenton, como mostra a Figura 28 no que o Fe^{+2} se oxida na presença do H_2O_2, produzindo os radicais livres hidroxila. (Horta, 1982)

$$Fe^{+2} + H—O—O—H \xrightarrow{H_2O} OH^- + Fe^{+3} + OH^{\cdot}$$

Figura 28 – Reação redox denominada de Fenton. (Horta, 1982)

O radical produzido ataca a dupla ligação do monômero ácido acrílico, no carbono mais hidrogenado, conforme previsto na Regra de Markovnikov, na que a adição tem lugar no átomo de carbono da dupla ligação que tiver nele ligado o maior número de átomos de hidrogênio, como mostra a Figura 29. (Allinger *et al*., 1976)

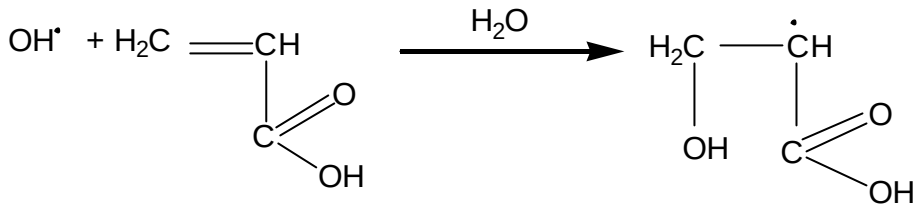


Figura 29 - Esquema da possível reação prevista na Regra de Markovnikov.

ESTÁGIO B:

No segundo estágio (B), a espécie radicalar formada pela adição do radical hidroxila ao monômero ácido acrílico ataca a dupla ligação do polímero AMCAP de partida, no carbono mais hidrogenado, como ilustrado a Figura 30.

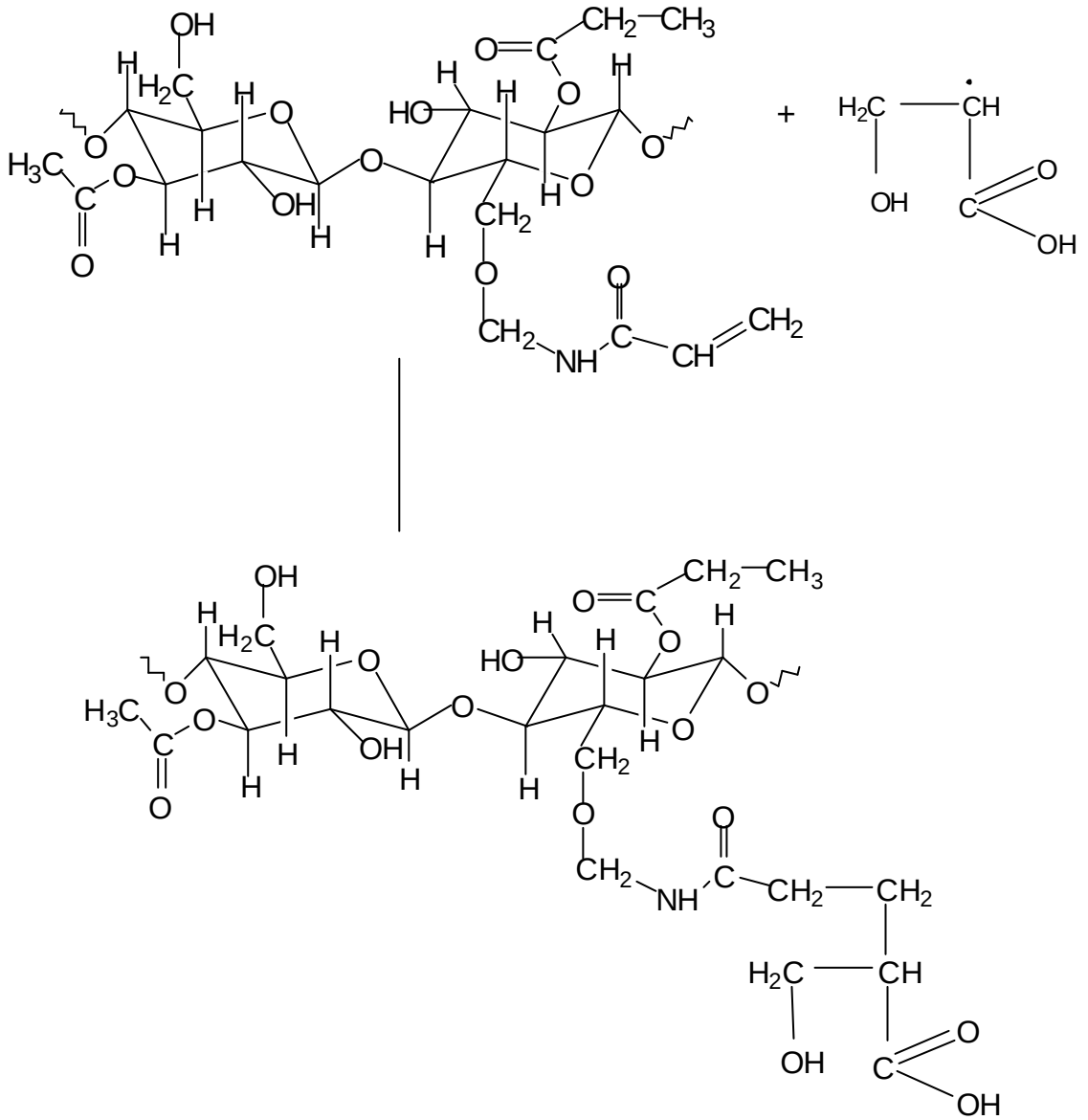


Figura 30 - Esquema da estrutura possível do polímero AMCAP modificado.

A modificação do AMCAP foi realizada por enxerto via radicalar, utilizando como modificador o monômero ácido acrílico (AAc).

O mecanismo provável do processo de modificação foi de enxerto "onto" no que se formou um híbrido ramificado a partir do polímero que contém um grupo funcional reativo capaz de propiciar o crescimento de uma ramificação pela adição do centro ativo formado com as unidades de ácido acrílico.

4.2– CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

4.2.1 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A estrutura do AMCAP de partida objeto de modificação com o monômero AAc, foi analisada usando a técnica de FTIR, centrando a atenção nos agrupamentos funcionais envolvidos no processo de modificação (Figuras 31-32).

As alterações estruturais decorrentes do processo de modificação do AMCAP de partida devem estar localizadas na introdução do agrupamento carboxila e o desaparecimento parcial ou total da dupla ligação. Nos espectros (Figuras 31-32) não são observadas as sinais correspondentes ao estiramento associado aos agrupamentos carbonila (C=O) entre 1620-1830cm^{-1} e hidroxila (–OH) entre 3550-3200cm^{-1} relativos a presença do grupo carboxílico introduzido pelo monômero ácido acrílico.

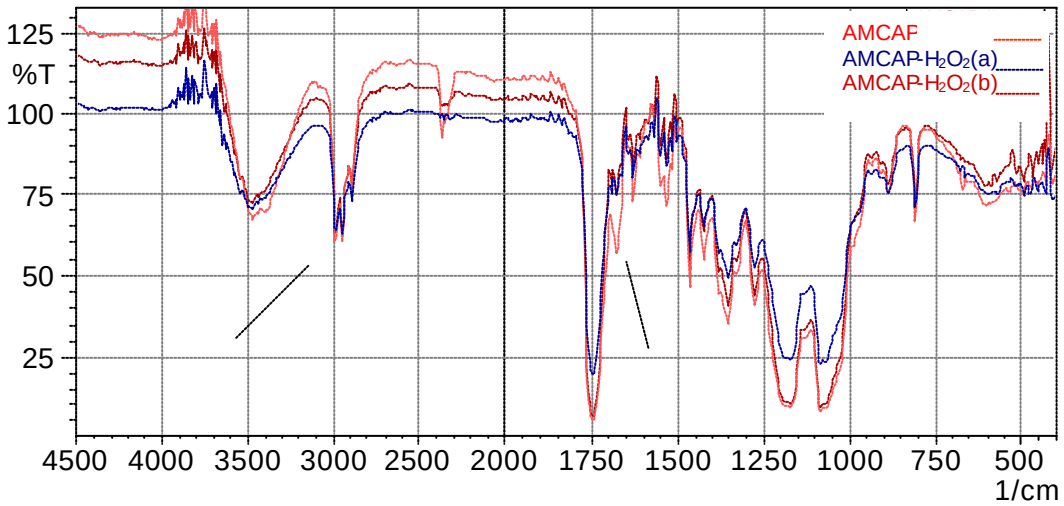


Figura 31 - Espectros de FTIR (KBr) do AMCAP de partida e do AMCAP-H_2O_2 modificado com diferentes concentrações: (a) 0,0364g/L e (b) 0,0452g/L.

Entretanto pode ser destacado que existe uma modificação na intensidade relativa do sinal em torno a 1720cm^{-1} associada a dupla ligação no AMCAP (C=C) envolvida na modificação por enxerto (Silverstein et. al, 2000, Kumar et al., 2005).

Na Figuras 31-32 se observa que a relação de intensidade entre o sinal do agrupamento C=C a 1678cm^{-1} e o sinal do agrupamento –CH_3 a 2986cm^{-1}, utilizada como referencia, teve um decréscimo de 1.087 no AMCAP de partida a 0.49 no AMCAP-H_2O_2 modificado com maior concentração de iniciador/monômero. Esta diminuição na relação é apenas um indicativo de que a modificação tenha ocorrido o que exigiu uma caracterização mais exaustiva.

Os espectros de reflexão múltipla atenuada (ATR) (Figura 32) não apontam informação adicional, apenas confirma as observações anteriores, relativas à dupla ligação envolvida no processo de modificação.

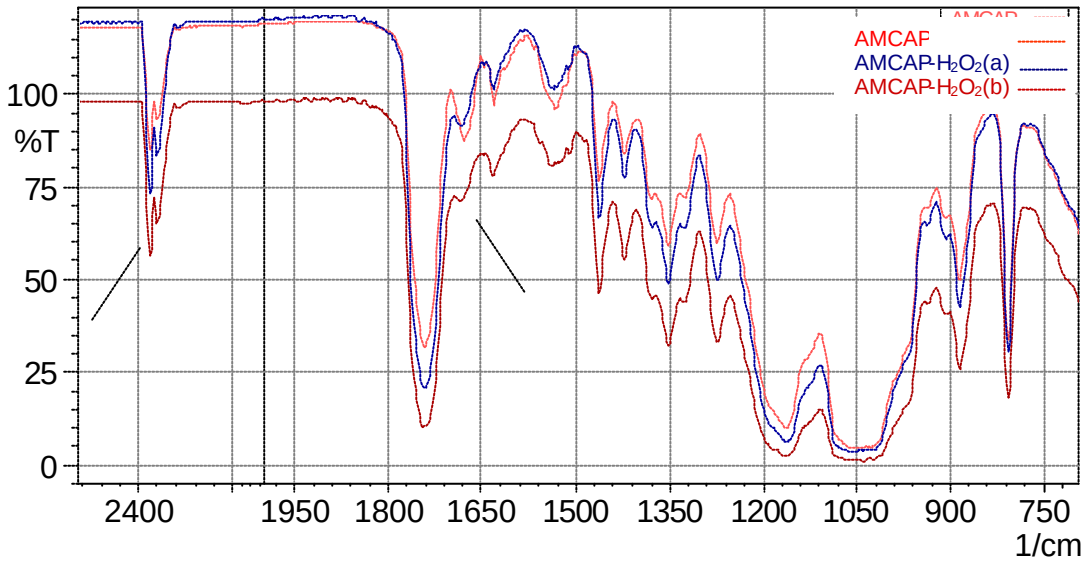


Figura 32 - Espectros de FTIR por ATR do AMCAP de partida e do AMCAP-H_2O_2 modificado com diferentes concentrações: (a) 0,0364g/L e (b) 0,0452g/L.

4.2.2 – TERMOGRAVIMETRIA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA (TGA/MS).

Através da espectrometria de massa iônica pretende-se encontrar diferenças nos processo de fragmentação dos produtos de degradação térmica dos polímeros objeto de estudo, o AMCAP de partida e no AMCAP-H_2O_2 modificado com a concentração de iniciador/monômero maior de forma tal que seja possível verificar o enxerto pretendido.

A análise do processo de fragmentação e sua correlação com a estrutura do AMCAP resultam em um complexo visto que o sistema de termo-degradação (TGA/MS) não inclui uma interface de separação e considerando os inúmeros processo de recombinação e reordenamento que devem acontecer até originar-se a fragmentação por impacto eletrônico no espectrômetro de massas. Entretanto, existem características marcadas em cada processo, que pode permitir a diferenciação dos polímeros objeto de estudo.

No polímero de partida (Figura 33) a maior contribuição a corrente iônica estão dada pelos fragmentos m/z 29 e m/z 45.

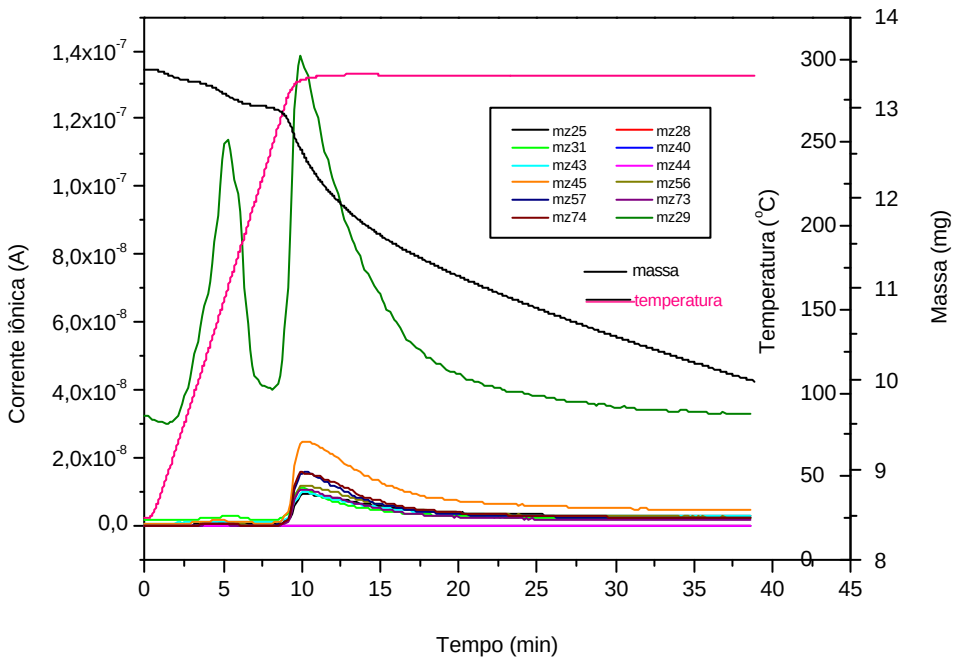


Figura 33 – Espectro de massa e Termograma isotérmicos do AMCAP de partida.

O sinal m/z 29 recebe uma contribuição diferenciada na estrutura do polímero de partida (Figura 33) em relação ao modificado por enxerto (Figura 34).

No AMCAP modificado observa-se uma menor intensidade relativa no primeiro sinal m/z 29, provavelmente associada a modificação estrutural originada com a adição do acrílico. Já o segundo sinal não parece modificar-se, o que poderia ser explicado por estar associada aos agrupamentos acetatos e proprionatos da estrutura celulósica principal.

Observa-se como principal diferença o sinal m/z 40, apenas existente no modificado por enxerto. Este sinal apresenta uma inflexão no mesmo tempo de aquisição que aparece o primeiro máximo m/z 29. Este comportamento pode indicar a existência de um processo de fragmentação acoplado. Com o intuito de verificar a relação entre estas duas fragmentações que marcam a principal diferença entre as estruturas do AMCAP de partida e no AMCAP modificado se analisou a relação entre as intensidades da corrente iônica detectada no espectrômetro de massa (Figura 35).

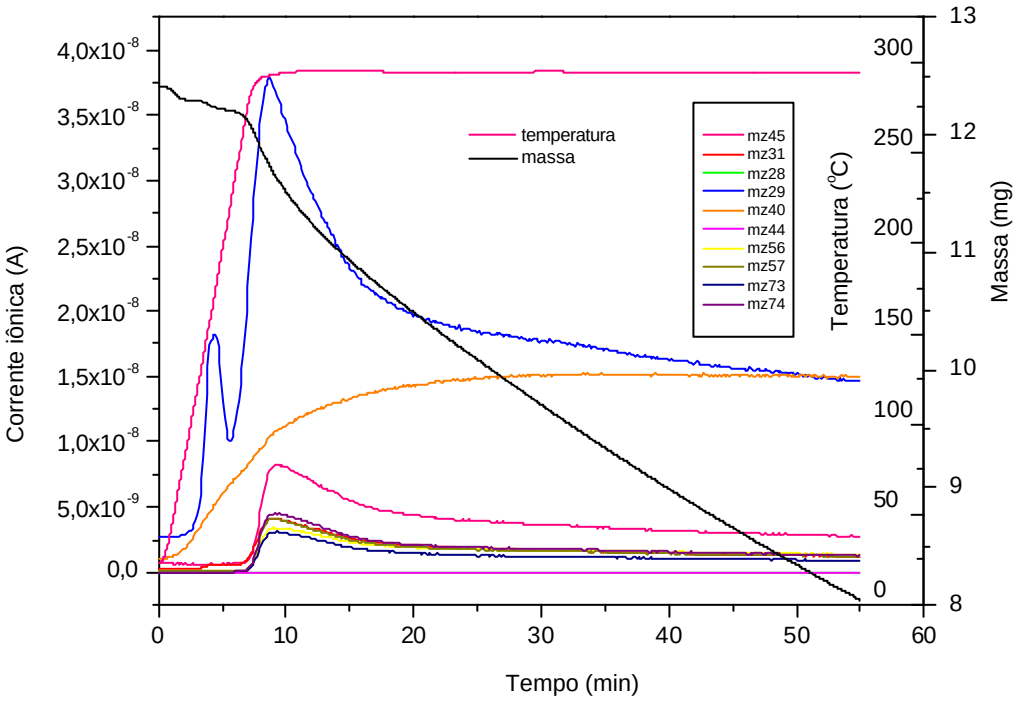


Figura 34 – Espectro de massa e Termograma isotérmicos do AMCAP-H_2O_2 modificado com a maior concentração do iniciador/monômero.

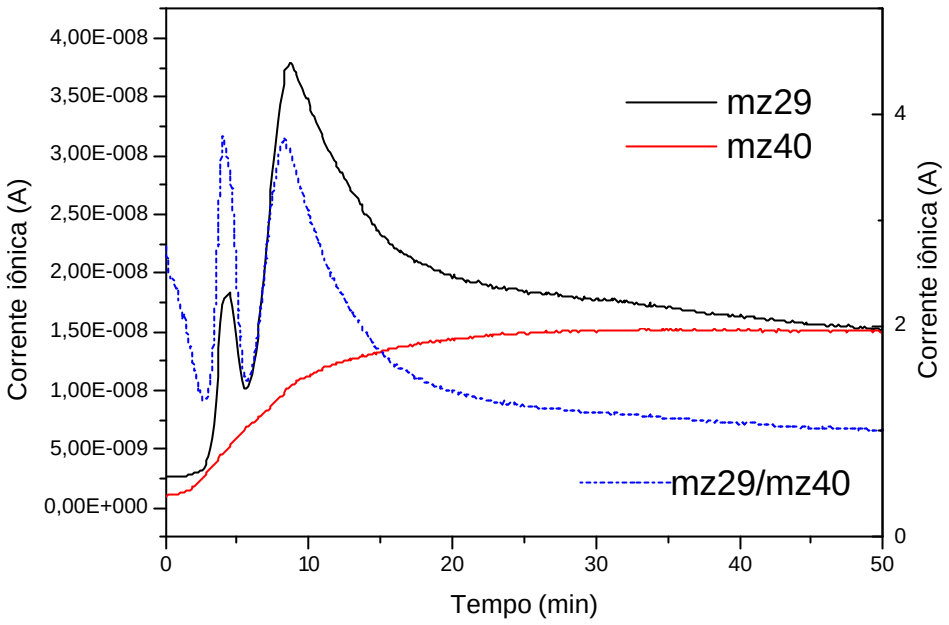


Figura 35 – Espectro de massa dos fragmentos m/z 29 e 40 do AMCAP-H_2O_2 modificado com a maior concentração do iniciador/monômero.

O incremento relativo de intensidade do sinal do fragmento m/z 29 no ponto de inflexão da intensidade do fragmento m/z 40 é um indicativo de que estes processos estão acoplados e constitui a principal diferença da fragmentação das estruturas dos polímeros a temperatura objeto de estudo.

Em relação ao segundo sinal m/z 29 observa-se que o sinal m/z 40 sobe monotonicamente e não apresenta uma associação definida com este segundo máximo do m/z 29.

A Figura 36 mostra dois possíveis caminhos de fragmentação na tentativa de justificar as evidencias experimental e explicar os resultados apresentados. Através do reordenamento de MacLafferty, se originariam as estruturas que poderiam justificar o fragmento m/z29 e 40.

FRAGMENTAÇÃO (1): FRAGMENTAÇÃO (2):

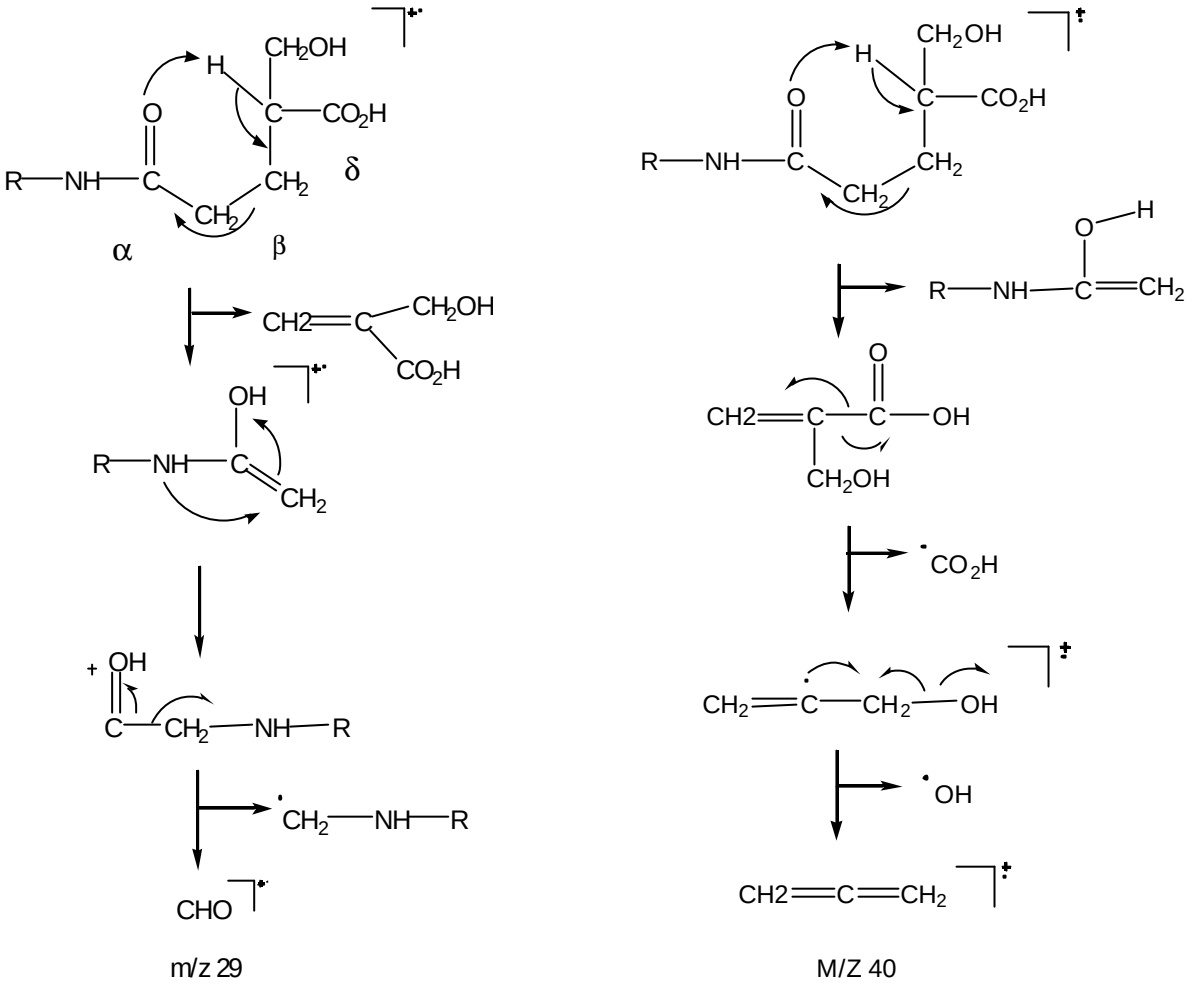


Figura 36 – Possíveis mecanismos de fragmentação que originam os fragmentos m/z 29 e m/z 40.

Outros fragmentos se observam em ambas estruturas como os m/z 56 e 57 podem ser originados pelos agrupamentos propionato, H_3C-CH_2-CO (57) e da acrilamida CH_2=CH-CO (55) assim como o m/z 43 dos acetatos CH_3-CO.

Os resultados do estudo pela técnica acoplada TGA/MS permitem estabelecer uma clara diferença entre as estruturas AMCAP de partida e o AMCAP-H_2O_2 modificado, no entanto são insuficientes para estabelecer que a modificação seja pelo enxerto pretendido no objetivo do presente trabalho.

4.2.3– RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO ^{13}C (RMN-^{13}C)

Esta técnica foi principalmente empregada para caracterizar de forma mais inequívoca, as mudanças estruturais que o monômero ácido acrílico introduz na estrutura do AMCAP.

Considerando que o alvo da modificação é a dupla ligação existente na ramificação do AMCAP, os principais deslocamentos a ser acompanhado são os associados a esta dupla ligação presente nos carbonos C_{19} e C_{20} (Figura 37).

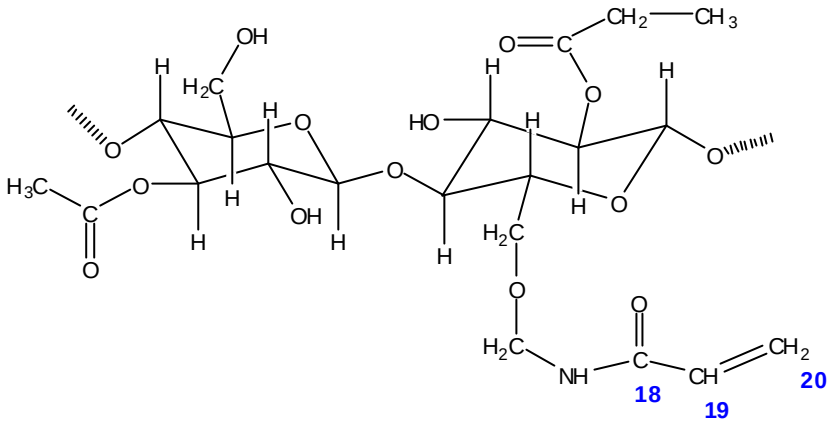


Figura 37 – Estrutura do (acrilamidometil) acetato propionato de celulose (Sigma-Aldrich).

No espectro ^{13}C do AMCAP de partida (Figura 38) pode-se observar o deslocamento e as intensidades da dupla ligação localizada nos C_{19} e C_{20} a 131 e 129 ppm.

Os deslocamentos atribuídos a dupla ligação no composto modelo e no AMCAP de partida são bem próximos, principalmente considerando que o espectro de simulação é calculado a partir de uma estrutura simples e não da estrutura polimérica e não leva em consideração o solvente empregado.

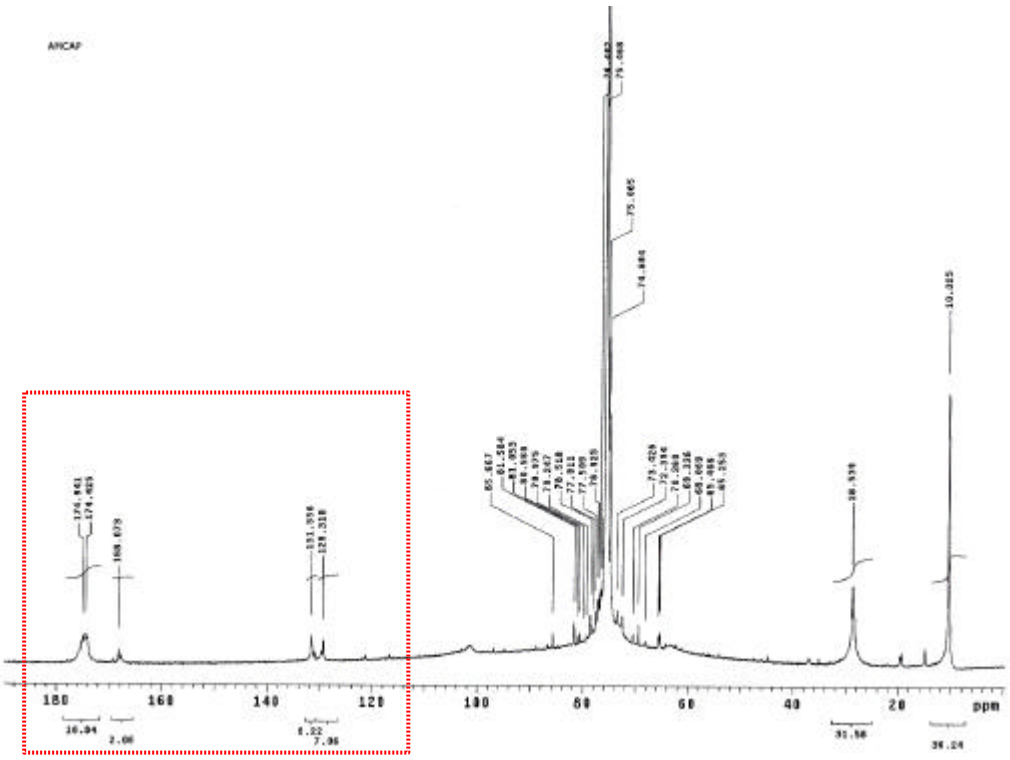


Figura 38 - Espectro do RMN-^{13}C do AMCAP de partida.

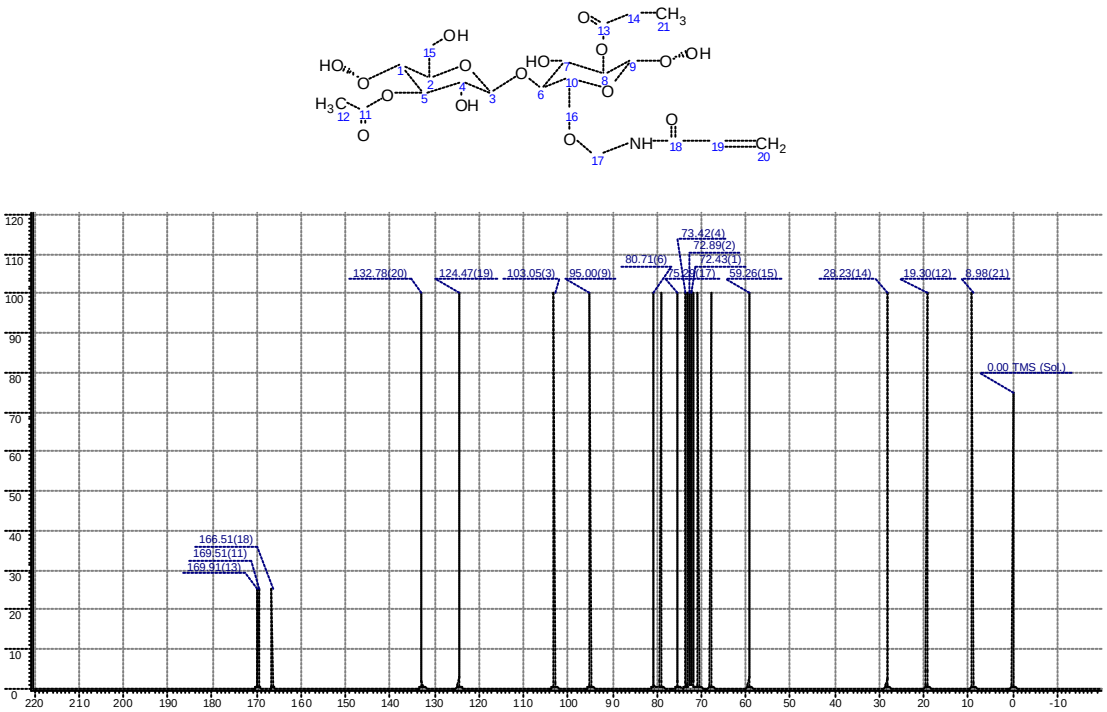


Figura 39 - Simulação do espectro RMN-^{13}C do AMCAP de partida.

Aprofundando na identificação do espectro de ressonância, se encontrou no trabalho de Kumar e seus colaboradores (2006) deslocamentos dos sinais dos carbonos da dupla ligação a 131 e 125ppm (Figura 19) para o AMCA comparáveis com os reportados neste trabalho para o AMCAP, e ainda foi constatada, com o auxilio do programa CNMR Molecule Editor Window de simulação.

Um outro sinal importante a ser acompanhado antes e depois da modificação originada no AMCAP, são os sinais relativos aos agrupamentos carboníla (C=O).

No espectro do AMCAP de partida, os sinais associados as carbonilas são provenientes dos agrupamentos acetatos e proprionato existente na estrutura, as quais aparecem entre 160 a 180ppm (Figura 38), e o sinal da carbonila da amida (C_{18}) a 168ppm próxima a dupla ligação. Estes sinais são observados no trabalho de Kumar (Figura 19) relativo ao AMCA e no espectro simulado (Figura 39) do composto modelo, sendo que neste caso a amida registra um deslocamento a 167-166ppm, algo inferior, devido a não ter o efeito do solvente na simulação.

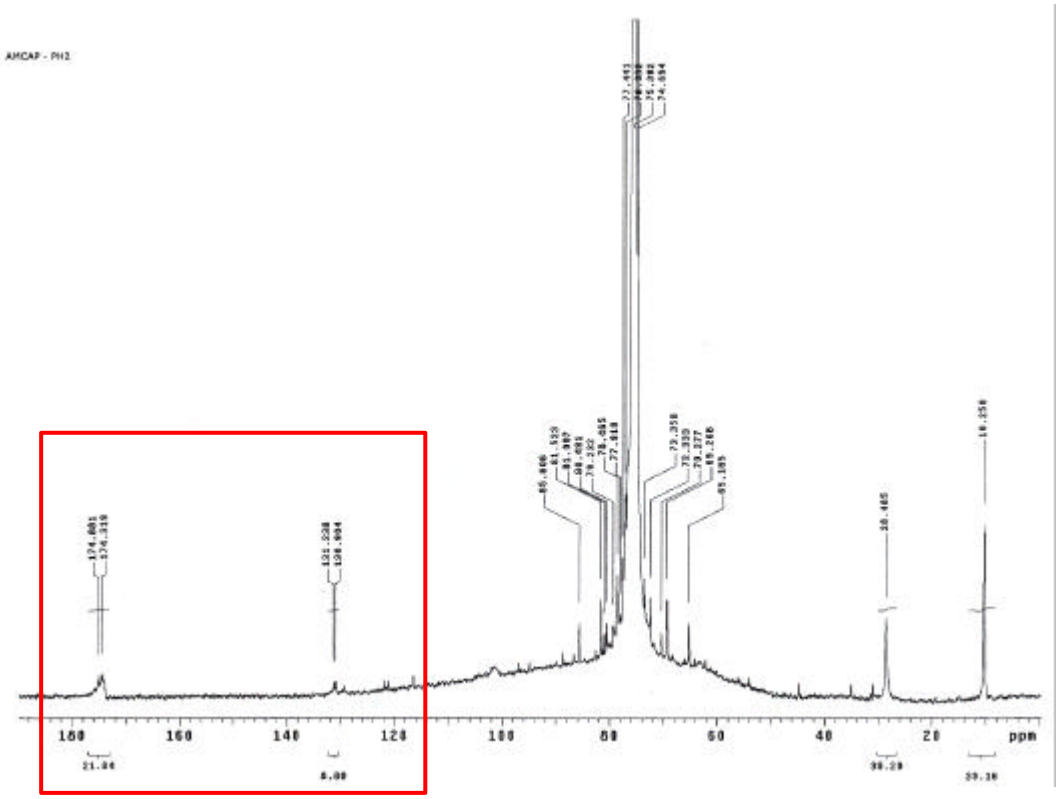


Figura 40 - Espectro do RMN-^{13}C do AMCAP-H_2O_2 (a) modificado.

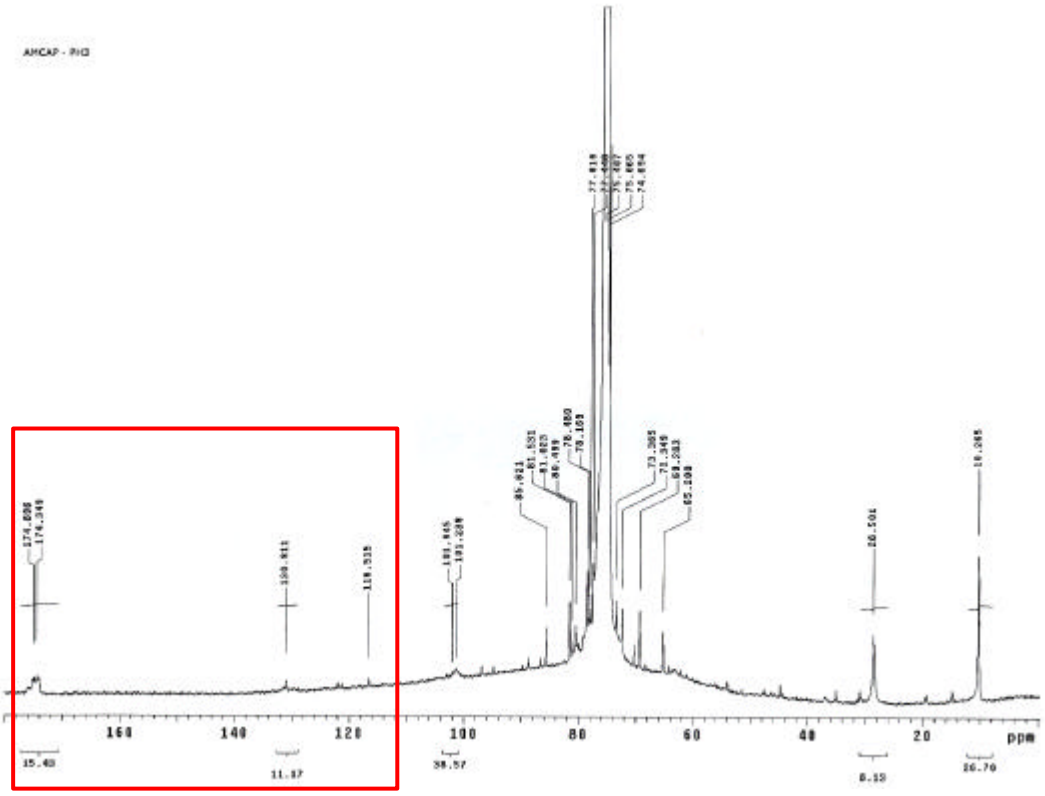


Figura 41 - Espectro do RMN-^{13}C do AMCAP-H_2O_2 (b) modificado.

As figuras 40-41 mostram os espectros do AMCAP modificado, AMCAP-H_2O_2 (a) e o AMCAP-H_2O_2 (b) utilizando o sistema H_2O_2/Fe^{+2} com concentrações 1,24 vezes maior no AMCAP-H_2O_2 (b) que no AMCAP-H_2O_2 (a). A comparação deste espectro destaca que o sinal da dupla ligação referente ao C_{19} e C_{20} nos polímeros modificados diminui com o aumento da concentração.

O sinal 168ppm devido ao agrupamento carbonila ligado a dupla ligação praticamente diminui a medida da extensão da modificação e praticamente desaparece, o que permite supor que a provável adição do monômero seja a C_{20}, gerando uma estrutura (Figura 42).

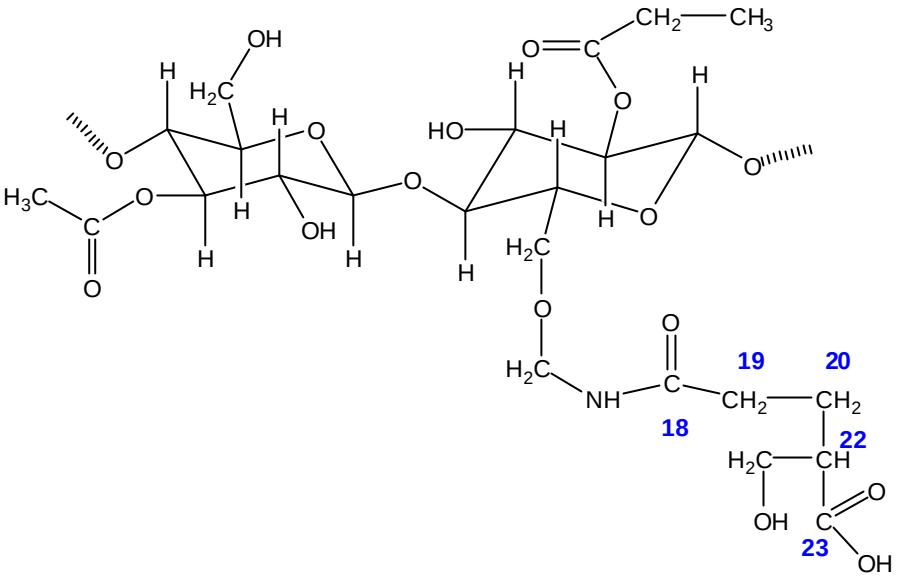


Figura 42 – Possível estrutura do AMCAP modificado.

O sinal do grupo carboníla (C=O) C_{18} da amida parece deslocar-se a 174ppm, comparando com o espectro de simulação a carboníla C_{18} (que para o espectro de simulação do AMCAP-H_2O_2 modificado, devido as limitações do programa é o C_{17}) se encontra com o mesmo pico 174ppm. Nos polímeros modificados aparece, também um ombro ligeiramente acima do sinal a 174ppm característico de uma carboníla, mas blindada que a carboníla dos agrupamentos acetato e propionato.

Com o auxílio do espectro simulado foi analisada a contribuição da estrutura do AMCAP modificado no espectro do RMN-^{13}C. A figura 43 mostra a simulação do espectro do AMCAP-H_2O_2 modificado do ^{13}C.

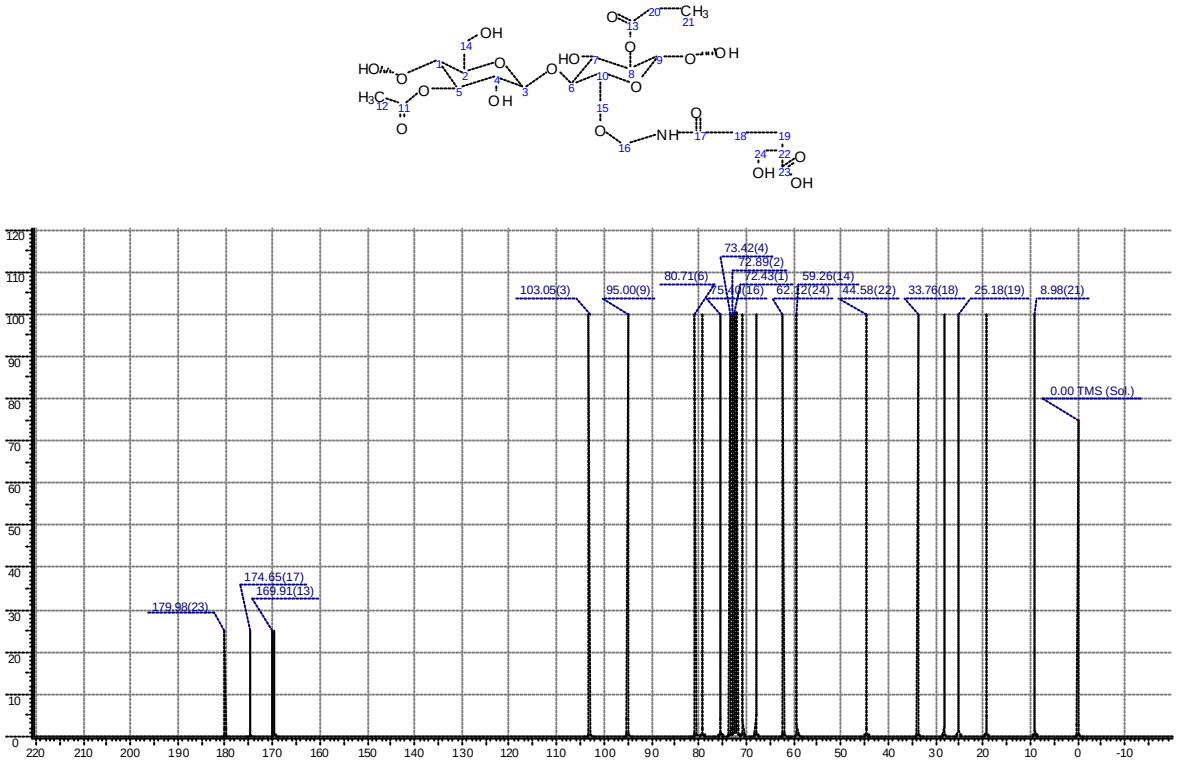


Figura 43 - Simulação do espectro RMN-^{13}C do AMCAP-H_2O_2 modificado.

Pode-se observar que os picos da dupla ligação C_{19} e C_{20} (que para o espectro de simulação do AMCAP-H_2O_2 modificado, devido às limitações do programa é o C_{18} e C_{19}) desaparecem com a introdução do monômero ácido acrílico, e o pico da carbonila C_{18} (que para o espectro de simulação do AMCAP-H_2O_2 modificado, devido às limitações do programa é o C_{17}) aumenta sua intensidade 174ppm e a carbonila C_{23} introduzida pelo monômero ácido acrílico desloca-se a 179ppm.

Estas mudanças nos deslocamentos relativos à dupla ligação do AMCAP e o agrupamento carboxílico próprio do monômero utilizado confirmam a interpretação dada aos deslocamentos observados nos polímeros modificados e permite concluir que houve a modificação pretendida com a introdução do monômero ácido acrílico na estrutura do polímero AMCAP.

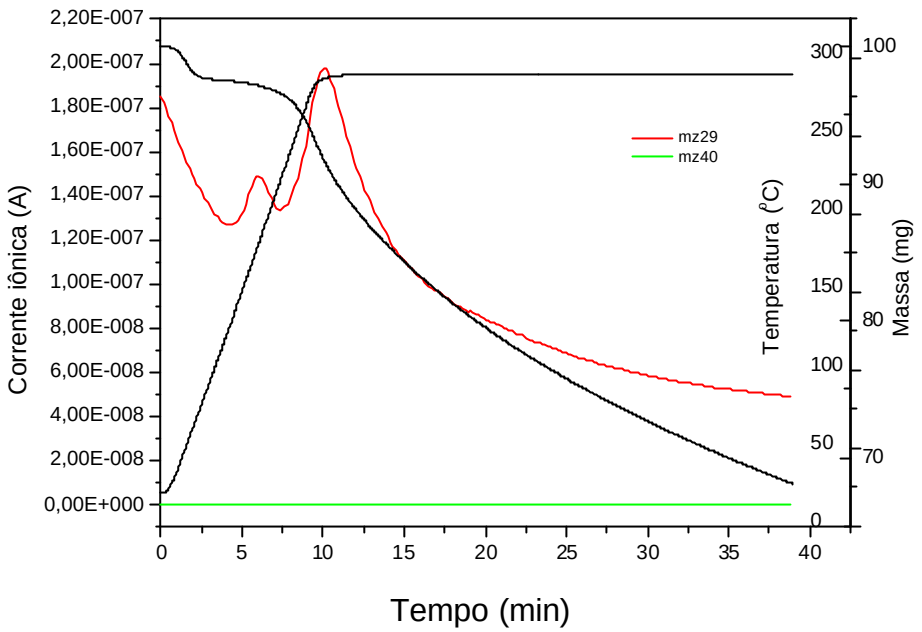


Figura 44 -. Espectro de massa do fragmento m/z 29 e m/z 40 e termograma do polímero AMCAP entrecruzado.

A analise do polímero AMCAP submetido a um processo de entrecruzamento (Figura 44) utilizando o mesmo par catalítico, reforça a idéia de que o fragmento m/z 40 resulta a principal diferença dos processos de fragmentação dos polímeros de partida e enxertado com o ácido acrílico. Observe que a relação entre os dois picos m/z 29 e semelhante ao AMCAP-H_2O_2, modificado por enxerto, A relação entre o primeiro sinal m/z 29 e o segundo sinal não se altera em relação ao polímero de partida e não aparece o mz/40.

A diferença do processo de fragmentação do modificado por enxerto em relação tanto ao polímero de partida como ao modificado por entrecruzamento pode ser sustentada com a hipótese de que a m/z 40 esta associada ao segmento –CH-CH_2-CH- que se pode originar apenas no polímero enxertado.

4.2.4 - DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR

4.2.4.1- VISCOSIMETRIA

As viscosidades cinemáticas obtidas à temperatura de 40°C têm como objetivo avaliar o impacto da modificação no comportamento reológico dos polímeros estudados. A Tabela 3 apresenta os tempos de queda medidos para o polímero de partida (AMCAP) e para o polímero modificado (AMCAP-H_2O_2) com a concentração

maior de iniciador/monômero, bem como a média das viscosidades cinemáticas para ambos.

Tabela 3 – Resultados da viscosidade cinemática do AMCAP de partida e do AMCAP-H_2O_2 modificado

MEDIÇÃO	**TEMPO DE QUEDA (s)**	
	AMCAP	AMCAP- H_2O_2
1	226,74	231,37
2	226,78	231,39
3	226,83	231,42
4	226,86	231,45
5	226,84	231,43
6	226,87	231,45
Viscosidade cinemática média (m^2/s)	**4,384 x10^{-7}**	**4,473 x10^{-7}**

Diante dos valores de viscosidade cinemática apresentada pelos polímeros de partida (4,384 x$10^{-7}m^2/s$) e modificado (4,473 x$10^{-7}m^2/s$), pode-se observar que a modificação acarretou num incremento desta viscosidade. A este aumento, atribui-se o fato de que o enxerto do grupo carboxílico e de uma hidroxila pode ter sido efetuada com sucesso, pois a presença de um grupo OH e COOH conduz um aumento significativo na viscosidade (Knothe et.al., 2007), como conseqüência um aumento na ramificação da cadeia principal causa um aumento no peso molecular. (Lucas *et al.* 2001)

4.3 - ESTABILIDADE TÉRMICA DOS POLÍMEROS POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

O perfil de degradação térmica do polímero de partida e o modificado com maior concentração de iniciador/monômero foram avaliados através da análise termogravimétrica. As curvas de perda de massa em condições dinâmicas para o AMCAP de partida e do AMCAP-H_2O_2 modificado são apresentadas na Figura 45.

Para ambos os polímeros são possíveis observar que o processo de perda de massa ocorre em apenas uma etapa de degradação. Contudo, para o polímero modificado nota-se que a curva é deslocada para temperaturas relativamente maiores em relação ao “AMCAP de partida”. Tal comportamento pode ser atribuído a

uma melhora na estabilidade térmica do AMCAP-H_2O_2 devido à presença dos grupos laterais introduzidos neste.

Na Figura 45 são apresentadas as curvas de derivada da curva de perda de massa (DTG) para os polímeros de partida e modificado. A temperatura de máxima taxa de degradação, o pico da DTG, é deslocada para uma temperatura superior (372,7°C) para o polímero modificado em relação ao de partida (364,1°C). Este deslocamento é atribuído à modificação do polímero de partida, que quando modificado se apresenta mais estável termicamente.

A estabilidade térmica de materiais poliméricos é melhorada quando há um aumento de rigidez da cadeia, que pode ser conseqüência de um aumento de massa molar (Canevarolo, 2002) o como no AMCAP-H_2O_2 principalmente devido a existência de interações intermoleculares originadas pela introdução de grupos carboxílico.

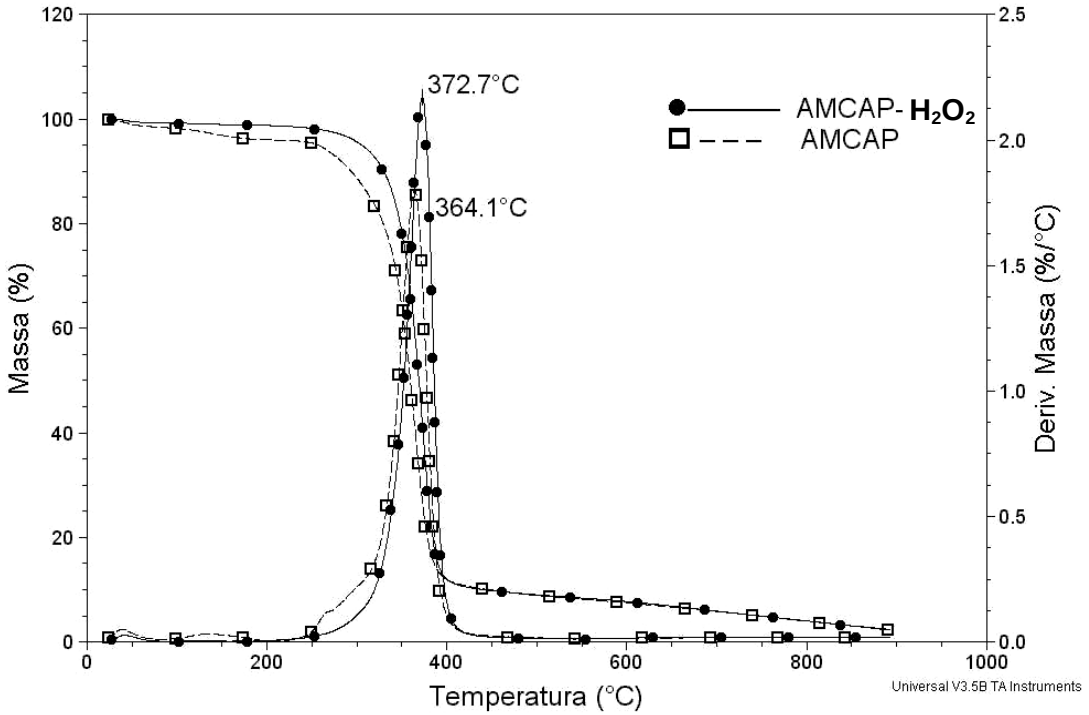
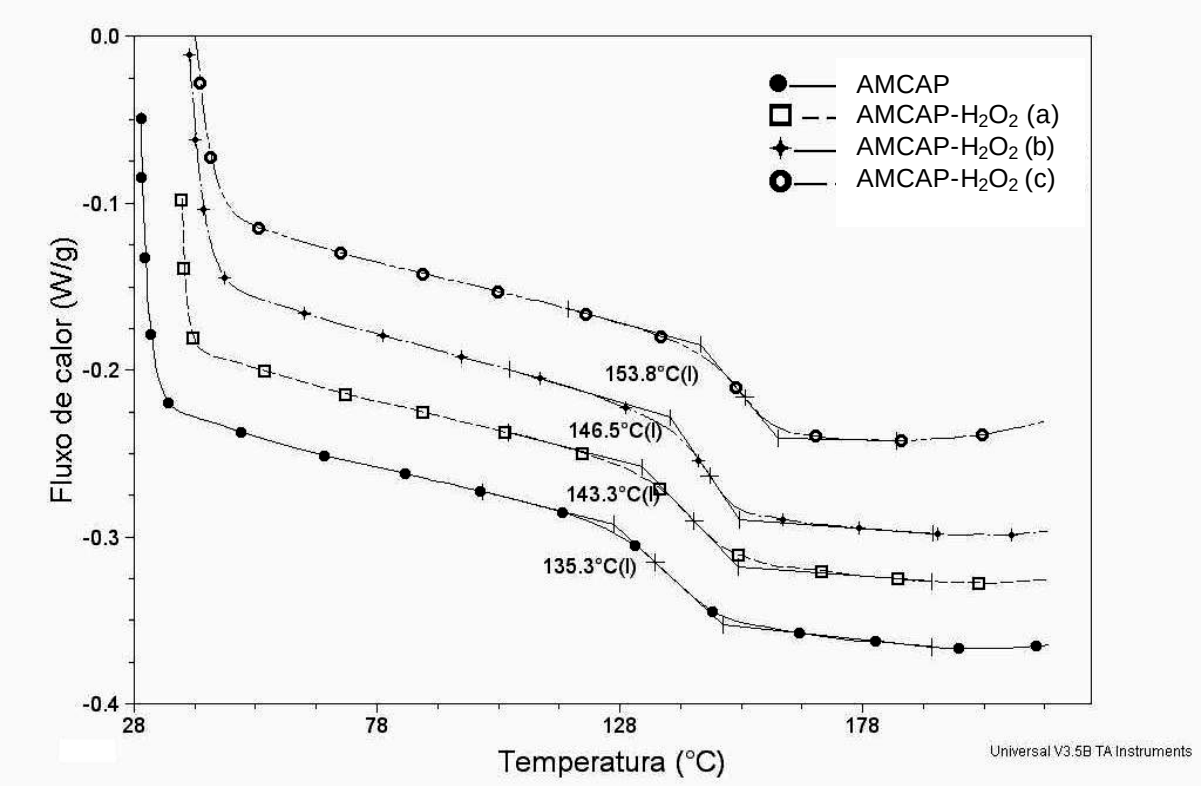


Figura 45 – Curvas termogravimétricas do AMCAP de partida e do AMCAP-H_2O_2 modificado.

4.4 – CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi utilizada para avaliar a influência da modificação sobre a Tg em relação ao AMCAP de partida, e foram feitas modificações com três concentrações diferentes do iniciador peróxido de hidrogênio, sendo: o AMCAP-H_2O_2 (a) com concentração de 0,0182g/L; o AMCAP-H_2O_2 (b) com concentração de 0,0364 g/L e do AMCAP- H_2O_2 (c) com concentração de 0,0452 g/L.

A Figura 46 mostra as curvas de DSC do polímero de partida e os modificados a diferentes concentrações iniciador/monômero. È possível observar que o AMCAP de partida tem uma temperatura de transição vítrea (Tg) de 135°C menor que os polímeros modificados que apresentam um sensível aumento no valor da Tg à medida que as concentrações do iniciador/monômero aumentaram. Estes resultados mostram que o rendimento e eficiência do enxerto aumentam nestas condições. (Russell, et al., 1977)



Figuras 46 – Curvas de DSC do AMCAP de partida e dos modificados com diferentes concentrações.

A maior modificação constatada para o AMCAP-H_2O_2 (c) a partir dos resultados de RMN (Figura 41) é responsável para o aumento observado de 18,5°C

na T_g (153 ^{0}C) deste polímero como conseqüência do grupo lateral carboxílico o qual tende a ancorar a cadeia polimérica pela formação de ligação de hidrogênio intermoleculares, exigindo maiores níveis de energia para que os segmentos da cadeia adquiram mobilidade, isto é, aumentando a Tg do polímero (Canevarolo, 2002).

4.5 – ÂNGULO DE CONTATO

O ângulo de contato relativo aos filmes formulados com o AMCAP de partida e o AMCAP modificado tem um duplo objetivo, por um lado contribuir e estabelecer a modificação originada no polímero de partida e por outro lado avaliar as alterações das características dos materiais obtidos quanto ao seu caráter hidrofílico.

A Tabela 4 mostra os valores do ângulo de contato (θ), usando água como solvente da medida, da superfície dos filmes do AMCAP de partida e modificado. A água como sendo um solvente polar faz ponte de hidrogênio devido ao grupo hidroxila presente na molécula do AMCAP, sendo o AMCAP modificado tendo um grupo carboxílico introduzido pelo monômero aumentando assim sua hidrofilicidade.

Tabela 4 – Medidas de ângulo de contato do AMCAP de partida e modificado

LÍQUIDO	SÓLIDO	ÂNGULO (°)	SÓLIDO	ÂNGULO (°)
ÁGUA	AMCAP	81,2	AMCAP-H_2O_2	44,9
ÁGUA	AMCAP	81,4	AMCAP-H_2O_2	44,6
ÁGUA	AMCAP	8,3	AMCAP-H_2O_2	44,9
ÁGUA	AMCAP	81	AMCAP-H_2O_2	44,1
ÁGUA	AMCAP	80,8	AMCAP-H_2O_2	44,7
ÁGUA	AMCAP	80,8	AMCAP-H_2O_2	45,3
ÁGUA	AMCAP	80,8	AMCAP-H_2O_2	44,1
ÁGUA	AMCAP	82,4	AMCAP-H_2O_2	44,7
ÁGUA	AMCAP	81,9	AMCAP-H_2O_2	44,3
ÁGUA	AMCAP	81,6	AMCAP-H_2O_2	53
	MÉDIA	**76,13**		**47,11**

Observa-se pela Tabela 4 que o AMCAP de partida, o ângulo de contato fica na média de 76,13°, e no polímero modificado, o AMCAP-H_2O_2, o ângulo de contato fica na média de 47,11°. Isto evidencia que o AMCAP-H_2O_2 modificado com um ângulo de contato menor (Figura 47) apresenta uma maior hidrofilicidade.

(a) (b)

Figura 47 - Mostra a gota de água depositada sobre a superfície do filme do AMCAP de partida (a) e do AMCAP-H_2O_2 (b).

Pode-se observar, na Figura 47, que a superfície do filme do AMCAP-H_2O_2 modificado constitui um substrato mais hidrofílico, que o polímero de partida. Isto pode ser explicado pela capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio ou um maior numero destes com a água (Kunita, 2005), desta forma a molhabilidade da superfície do AMCAP-H_2O_2 é significativamente maior em comparação com o AMCAP de partida hidrofóbico. Esta constatação permite confirmar a introdução dos grupos carboxílicos na estrutura do AMCAP modificado.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

- A AMCAP foi modificado, com o monômero acido acrílico, através de um mecanismo de enxerto “onto” via radicalar no que se formou um híbrido ramificado.

- As evidencias experimentais indicam que o processo de modificação foi realizado em dois estágios que foram à reação direta do iniciador H_2O_2/Fe^{+2} com o ácido acrílico (ESTAGIO A) e posteriormente o enxerto do ácido acrílico na dupla ligação do AMCAP de partida (ESTAGIO B).

- Através da técnica de espectrometria de massa foram constatadas diferenças nos processo de fragmentação dos produtos de degradação térmica do AMCAP de partida e no AMCAP-H_2O_2 modificado, destacando-se como diferença principal a sinal m/z 40 apenas existente no modificado por enxerto.

- Os espectros de RMN de ^{13}C dos polímeros AMCAP de partida e modificado, mostram que a intensidade do sinal da dupla ligação referente ao C_{19} e C_{20} (131 e 125ppm) nos polímeros modificados diminui em relação ao polímero de partida e permitem concluir que houve a modificação pretendida com a introdução do monômero ácido acrílico na estrutura do polímero AMCAP.

- A maior viscosidade cinemática apresentada pelo polímero modificado foi atribuída ao fato de que o enxerto de uma ramificação contendo o grupo carboxílico e uma hidroxila conduz a este aumento.

- O estudo do comportamento térmico dos polímeros registra a existência de uma maior temperatura de máxima perda de massa no processo de degradação térmica para o polímero modificado em relação ao de partida. Deslocamento atribuído à existência, no polímero modificado, de uma maior estabilidade térmica como conseqüência da interação intermolecular.

- Um aumento de 18,5ºC na T_g é uma evidencia de que tenha ocorrido à introdução do grupo polar carboxílico no polímero AMCAP.

- A maior molhabilidade da superfície do AMCAP-H_2O_2, constatada pelos resultados das medidas de ângulo de contato, justifica a existência de uma superfície com maior capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio no polímero modificado em relação ao AMCAP de partida o que de fato é conseqüência da introdução do agrupamento carboxila na estrutura do polímero modificado.

- O derivado celulósico sintetizado apresenta um maior caráter hidrofílico que o polímero não modificado e outros derivados celulósicos existentes no mercado.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Abdel-Razik, E. A. (1996) Aspects of Thermal Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate Onto Ethyl Cellulose in Homogeneous Media. *Carbohydrate Polymers*. 96:23-27.

Allinger, L., Cava, M. P., Jongh, D. C., Johnson, C. R., Lebel, N. A., Stevens, C. L. (1976) *Química Orgânica*. Segunda Edição. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 961p.

Athawale, V. D., Lele, V. (2000) Syntheses and Characterisation of Graft Copolymers of Maize Starch and Methacrylonitrile. *Carbohydrate Polymers.* 41:407-416.

Bart, J. C. J., Raemaekers, K. G. (1997) Aplications of simultaneous Thermogravimetry-mass Spectrmetry in Polymer Analysis. *Thermochimica Acta*. 1-58.

Canevarolo, Jr. S. V. (2002) *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.* Primeira edição. São Paulo: Artliber, 112p.

Canevarolo, Jr. S. V. (2006) *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Segunda edição. São Paulo: Artliber, 111,112 e 119p.

Castillo, T. E. (2002) *Biossíntese e Caracterização de um Elastômero Biodegradável a partir de Recursos Renováveis*, Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes-Rj, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 184 p.

Cavalheiro, E. T. G. (1995) Influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas. *Química Nova*. 18 (3):305-308.

Debacher, N. A., Spier, V. C., Penha, F. G. (2001) Adsorção de Xantatos sobre Pirita. *Química Nova*. 24:612-615.

Duarte, E. L. (2000) *Estudo de Fases Termotrópicas por Microscopia Óptica, Medidas de Densidade, Entálpicas e Espalhamento de Raios X,* Dissertação de Mestrado, USP/IF, São Paulo, 134p.

Edgar, K. J., Buchanan, C. M., Debenham, J. S., Rundquist, P. A., Seiler B. D., Shelton, M. C., Tindall, D. (2001) Advanced in cellulose ester performance and application. *Progress in Polymer Science*. 26:1605-1688.

Gupta, K. C., Sahoo, S., Khandekar, K. (2002) Graft Coplymerization of Ethyl Acrylate Onto Cellulose Using Ceric Ammonium Nitrate as Initiator in Aqueous Medium*. Biomacromolecules*. 3:1087-1094.

Heinze, T., Libert, T. (2001) Uniconventional methods in cellulose functionalization. *Progress In Polymer Science.* 26:1689-1762.

Horta, H. Z. (1982) *A. Macromoléculas*, Unidade Didáctica 1 , Ministério de Educación y Ciência, UNED Madrid, 129-135p.

Hudson, S. M., Jenkins D. W. (2001) Review of Vinyl Graft Copolymerization Featuring Recent Advances toward Controlled Radical-Based Reactions and Illustrated with Chitin/Chitosana Trunk Polymers. *Fiber and Polymer Science Program.* 101:3245-3273.

http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/431079.
acessado em 10/05/2007.

Kimura, I. Y., Fávere, V. T., Laranjeira, M. C., Josué, A., Pedrosa, R. C. (2000) Liberação Controlada da Eosina Impregnada em Microesfera de Copolímero de Quitosana e Poli(ácido acrílico). *Polímero: Ciência e tecnologia*.10:116-121.

Kislenko, V. N. (1999) Emulsion Graft Polymerization Mechanismo of Formation of Dispersions. *Colloids and Surfaces*. 199-203.

Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U. (1998) Comprehensive Cellulose Chemistry. *Functionalization of Cellulose*. 2:paginas

Knothe, G., Steidley, K. R. (2007) Kinematic Viscosity of Biodiesel Components (Fatty Acid Alkyl Esters) and Related Compounds at low Temperatures. *Fuelfirst*. 86:2560-2567.

Kumar, R.N., Po P.L., Rozman H.D. (2006) Studies on the synthesis of acrylamidomethyl cellulose ester and its application in UV curable surface coatings induced by free radical photoinitiator. Part 1: Acrylamidomethyl cellulose acetate. *Carboydrate Polymers.* 64:112-126.

Kunita, M. H. (2005) *Enxertia de Metacrilato de Glicidila em Filmes Poliméricos por Processo com Fluidos Supercríticos*, Tese (Doutorado em Química) – Maringá – PA. Universidade Estadual de Maringá, 121p.

Leite, H. M. E. (2004) *Formulação e Caracterização de Matrizes de Polihidroxibutirato para Liberação Controlada de Fármacos*, Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes-Rj. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 79p.

Lima, E. M., Oliveira, R. B. (2006) Polímeros na Obtenção de Sistemas de Liberação de Fármacos. *Revista Eletrônica de Farmácia*. 3:29-35.

Lucas, E. F., Soares, B. G., Monteiro, E. (2001) Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso molecular e Análise Térmica, Rio de Janeiro: *E-papers*, 366p.

Liu, Z., Fan, X., Wu J., Zhang, L., Song, L., Gao, z., Dong, W., Xiong, H., Peng, Y., Tang, S. (2007) A green route to prepare cellulose acetate particle from ramie fiber. *Reactive & Functional Polymers*. 67:104-112.

Menezes, A. J. (2007) *Preparação e Caracterização de sistema Bifásico Monocomponente (SBM) a partir de Reação de Oxipropilação de Fibras Celulósicas e Amido*. Tese (Doutorado em química) – São Carlos – S.P, Universidade de São Paulo – USP, 144p.

Oliveira, R. O. (2002) *Obtenção e Caracterização de Acetato de Celulose Modificado com Organossilano*. Tese (Mestrado em Química) – Campinas – SP.- Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 74p.

Petrovick, P. R., Neto. L. (1997) A Celulose na Farmácia. *Caderno de Farmácia*. 13 (1):19-23.

Rahman, L., Silong. S., Zin. W. M., Rahman. M. Z., Ahmad. M., Haron. J. (1999) Graft Copolymerization of Methyl Acrylate Onto Sago Starch Using Ceric Ammonium Nitrate as na Initiator. *Journal of Applied Polymer Science*. 76:516-523.

Regiane, A. M. (2000) *Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Polissacarídeos: Síntese e Caracterização*, Universidade de São Paulo, Tese de Mestrado, , p. 26-28.

Reis, A. L., Batista, D. M. (2005) *Viscosimetria, Dinâmica dos Fluídos*, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, p.1-6.

Richardson, S., Gorton, L. (2003) Characterisation of the substituent distribution in tarch and cellulose derivatives. *Analytica Chimica Acta.* 497:27-65.

Riza, M., Dewi, R. (2004) Dispersion Copolymerization of Methacryloyl-Poly (ethylene glycol) Macromonomer with styrene. *Malaysian Journal of Chemistry*. 6:24-28.

Russel, C. R., Doane, W. M., Trimnell, D., Stout, E. I. (1977) Graft Copolymers of Starch-Polyacrylonitrile Prepared by Ferrous Ion-Hydrogen Peroxide Initiation. *Journal of Applied Polymer Science*. 21:2565-2573.

Sellin, N., (2002) *Análise da Superfície de Polímeros Pós-Tratamento Corona*, Universidade Estadual de Campinas, Tese (doutorado em Engenharia Química), 78p.

Silverstein, R. M., Webster, F. X. (2000) *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Sexta Edição. Rio de Janeiro: LTC, 78p.

Signoretti, V. T. (2003) *Utilização de Polímeros Hidrofílicos em Processos Biotecnológicos,* Tese (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Itajubá – MG. Universidade Federal de Itajubá, 117p.

Souza, D. (2006) *Estudo da Estabilidade Térmica de acetato Propionato de Celulose Modificado com Polihidroxialcanoato de Cadeia Curta*. Tese (Mestrado em Engenharia e ciência dos Materiais) Campos dos Goytacazes-Rj. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 126p.

Yu, N., Gray, G. R. (1998) Analysis of the positions of substitution of acetate and propionate groups in cellulose acetate-propionate by the reductive-cleavage method. *Carbohydrate Research*. 312:29–36