



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
GRUPO DE PESQUISA EM NOVOS MATERIAIS**

CONHECENDO MATERIAIS POLIMÉRICOS

André Luis Bonfim Bathista e Silva
Emerson Oliveira da Silva

Ano 2003

Autores

André Luis Bonfim Bathista e Silva

Graduado em Licenciatura Plena em Física – ICET/UFMT
Aluno de Iniciação Científica do PIBIC/CNPq/UFMT – Departamento de Física
Integrante do Grupo de Pesquisa em Novos Materiais

Emerson Oliveira da Silva

Graduado em Licenciatura Plena em Química – ICET/UFMT
Aluno de Iniciação Científica do PIBIC/CNPq/UFMT – Departamento de Química
Integrante do Grupo de Pesquisa em Novos Materiais

ÍNDICE

| | |
|---|-------------------------------|
| INTRODUÇÃO A POLÍMEROS | 5 |
| 1.1 INTRODUÇÃO | 5 |
| 1.2 CONCEITOS BÁSICOS DOS POLÍMEROS..... | 6 |
| 1.3 ASPECTOS ESTRUTURAIS | 10 |
| 1.4 NOMENCLATURA | 11 |
| 1.5 CLASSIFICAÇÃO | 14 |
| POLIMERIZAÇÃO | 17 |
| 2.1 POLIMERIZAÇÃO | 17 |
| 2.2 TIPOS DE POLIRREAÇÕES..... | 17 |
| 2.3 TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO | 19 |
| Polimerização em massa..... | 19 |
| Polimerização em solução | 19 |
| Polimerização em emulsão..... | 19 |
| Polimerização em suspensão | 20 |
| POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL..... | 20 |
| APLICAÇÕES DE POLÍMEROS..... | 21 |
| 3.1 INTRODUÇÃO | 21 |
| 3.2 APLICAÇÃO DE POLÍMEROS NATURAIS..... | 21 |
| 3.2.1 POLÍMEROS VERDES: Utilização de Amido na Produção de Plástico Biodegradável | 22 |
| 3.2.2 Utilização da Celulose..... | 26 |
| 3.2.3 Aplicações de Polímero Natural no Tratamento de Águas: Baba do Quiabo | 30 |
| 3.3 APLICAÇÃO POLÍMEROS SINTÉTICO..... | 35 |
| 3.3.1 Solubilidade de polímeros:..... | 36 |
| NANOCOMPÓSITOS | 38 |
| 4.1 NANOCOMPÓSITOS | 38 |
| CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS | 46 |
| TÉCNICAS E APLICAÇÕES..... | 46 |
| 1 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL - GPC..... | 46 |
| 2 ANÁLISES TÉRMICAS..... | 47 |
| 3 PROPRIEDADES DE TRAÇÃO..... | 49 |
| 5.1 APLICAÇÃO DIFRAÇÃO DE RAIO X | 49 |
| 5.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR..... | 51 |
| 5.3.1 Princípios Básicos | Erro! Indicador não definido. |

| | |
|---------------------------------------|-------------------------------|
| RESINAS E GOMAS NATURAIS | 62 |
| 6.1 INTRODUÇÃO | 62 |
| RESULTADO DA SOLUÇÃO | 82 |
| CONCLUSÃO | 83 |
| REFERENCES | 84 |
| APENDICE A | Erro! Indicador não definido. |

1 INTRODUÇÃO A POLÍMEROS

1.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo trataremos dos conceitos básicos sobre polímeros, formas estruturais tais como conformações e taticidade, as quais influenciam no comportamento dinâmico mecânico do material polimérico.

A palavra polímero é utilizada para classificar moléculas orgânicas formadas por um grande número de unidades moleculares repetidas, denominadas meros. Mero significa partes e poli, muitos. Então o significado oriundo da palavra polímeros é muitas partes.

Hoje em dia, podemos dizer que vivemos na chamada era dos polímeros, uma vez que fica difícil imaginarmos a vida sem os fantásticos plásticos, borrachas e fibras que nos proporciona conforto. Desde o momento em que acordamos até a hora em que vamos dormir à noite para um merecido descanso (ou não) nos deparamos com artefatos poliméricos: colchão, escova de dente, embalagens, CDs, cartões de crédito, roupas, cadeiras, até mesmo dinheiro (algumas notas de R\$ 10,00 são de plástico). Portanto, é evidente que os polímeros encontram destaque em nossa vida.

Os primeiros polímeros sintéticos resultaram da procura de substâncias que reproduzissem as propriedades encontradas nos polímeros naturais. Assim, a falta de borracha natural, no período da Segunda Guerra Mundial, motivou a pesquisa para obtenção de borracha Sintética (Buna S). Na tentativa de substituir a seda, descobriu-se a fibra de *nylon* (*New York LONdon, em referência aos dois maiores mercados consumidores da época*). Posteriormente, surgiram vários tipos de polímeros, que permitiram uma modificação muito grande nos costumes do mundo atual.

Fazendo uma análise sucinta desses materiais, verificamos que se tratam, na maioria, de produtos artificiais. Frutos da moderna e eficiente indústria petroquímica. Mas se hoje é assim é porque os polímeros naturais existentes foram exaustivamente estudados até que a relação entre sua arquitetura molecular e suas propriedades fosse compreendidas. Apesar de atualmente ser mais viável economicamente comercializar polímeros sintéticos, os polímeros naturais ainda mantêm sua importância tanto prática quanto teórica. Ainda hoje a borracha natural mantém seu uso e se hoje existem grandes variedade de elastômeros (borrachas sintéticas) é devido ao entendimento que tiveram da arquitetura molecular da borracha natural. Percebemos então que os

responsáveis pela era dos polímeros são os cientistas pesquisadores que se aventuraram pelo desconhecido universo das estruturas moleculares desses materiais.

Os polímeros constituem matéria-prima para a confecção de artigos com a finalidade de atender as mais diversas áreas de utilização.

1.2 CONCEITOS BÁSICOS DOS POLÍMEROS

Polímeros são materiais que apresentam em sua estrutura molecular unidades relativamente simples que se repetem, ligadas entre si por ligações covalentes do tipo sp^3 ($^{13}\text{C}-^{12}\text{C}$; $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$; $^{14}\text{C}-^{12}\text{C}$;...). Este tipo de ligação favorece uma grande estabilidade físico-química, formando longas cadeias e, portanto, resultando em compostos de alta massa molecular (Figura 1). Essas unidades que se repetem são conhecidas como *meros* ou *unidades monoméricas*. No entanto, existem polímeros que não possuem massa molecular muito elevada. Esses polímeros são chamados *oligômeros*. Para os polímeros que realmente possuem alta massa molecular (da ordem de 10^3 a 10^6 g/mol), usa-se a expressão *alto polímero* (high polymer).

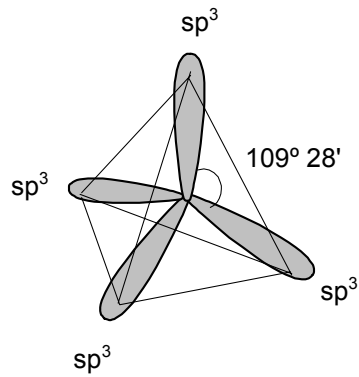
O termo polímero vem do grego e quer dizer muitas partes, já o termo oligômero, também do grego, significa poucas partes.

Os polímeros, diferentemente das substâncias químicas de baixa massa molecular, são produtos heterogêneos, pois podem possuir uma mistura de moléculas de diferentes massas moleculares, apresentando, portanto, *polimolecularidade*.

O número de meros na cadeia polimérica é chamado *grau de polimerização*. Por via de regra, é simbolizado pela letra n . O produto do grau de polimerização n e da massa molecular da unidade monomérica M_u , é a massa molecular do polímero, como indica a equação abaixo:

$$M_{pol} = nM_u$$

Quando existem tipos diferentes de meros na composição do polímero, este é designado *copolímero*. Se no entanto existirem três meros formando o polímero, pode-se chamá-lo de *terpolímero*. Já os polímeros que possuem somente um tipo de mero, podem ser chamados de *homopolímeros*.



Estado híbrido

Figura 1: Polímeros são materiais que apresentam em sua estrutura molecular unidades relativamente simples que se repetem, ligadas entre si por ligações covalentes do tipo sp^3 , formando longas cadeias e, portanto, resultando em compostos de alta massa molecular.

Quando na cadeia do copolímero houver alternância de segmentos formados pela repetição de cada um dos meros, tem-se um *copolímero em bloco* (Figura 2). Quando os blocos forem ramificações poliméricas introduzidas em um polímero anteriormente linear, tem-se um *copolímero grafitizado*, Figura 2 (do inglês graft, ‘enxerto’), conforme o esquema abaixo, onde as letras representam meros.

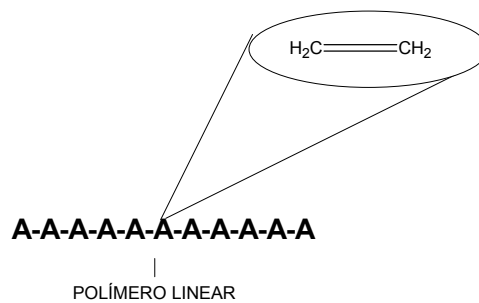


Figura 2: Esquema de um copolímero em bloco

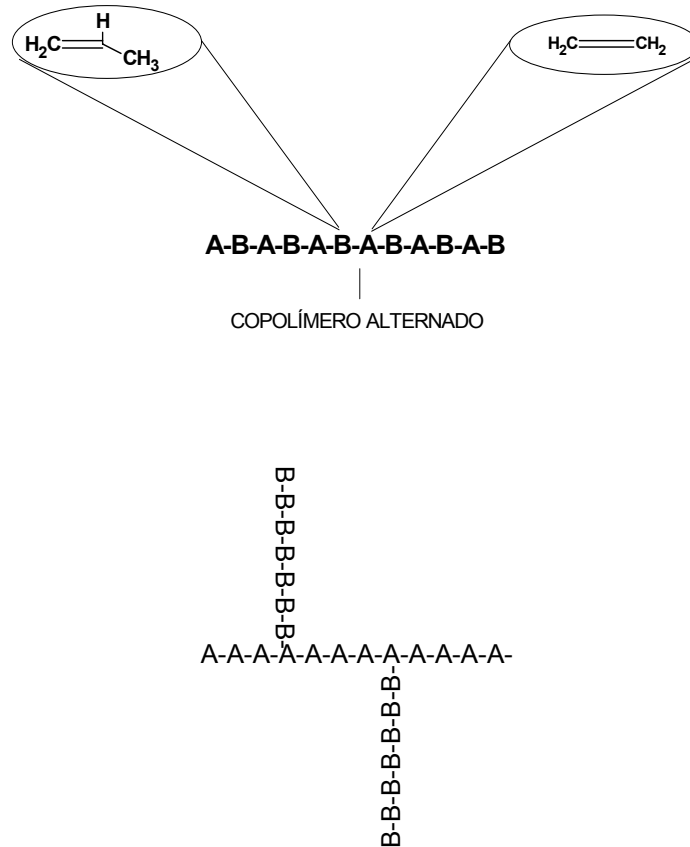
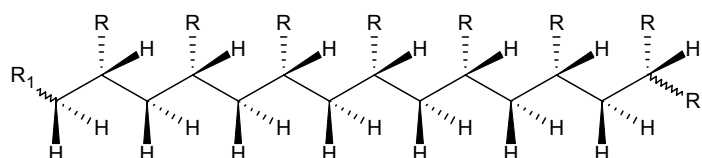


Figura 3: Esquema de um copolímero grafitizado

Dependendo das características físicas desejadas para formar materiais a partir de polímeros, faz-se necessária o controle da porcentagem de cada mero.

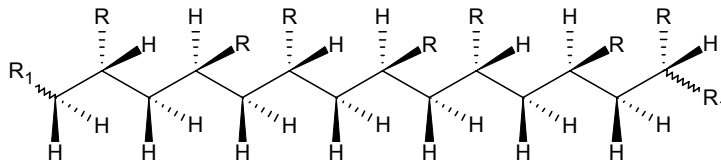
Em contraposição a expressão copolímero, usa-se o termo homopolímero para ressaltar a existência de apenas um tipo de mero. Quando à taticidade, ou seja, à orientação dos substituintes em relação ao plano formado pela cadeia principal (em ziguezague, devido a ligação sp^3) de um polímero supostamente linear, tem-se:

- a) **polímeros isotáticos**, em que as ramificações estão todas voltadas para um mesmo lado do plano.

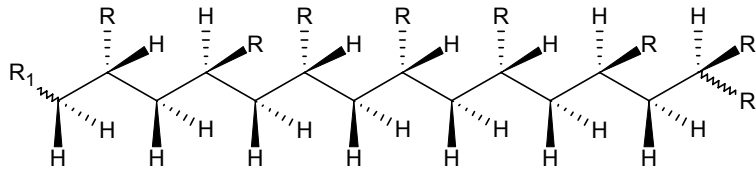


Alguns polímeros comerciais, tais como polipropileno isotático que tem uma estrutura regular, são denominados cristalinos, embora eles sejam na realidade semicristalinos. Nesses polímeros são distinguidas duas regiões uma amorfa e outra cristalina na mesma macromolécula.

b) **polímeros sindiotáticos**, este é um polímero que apresenta uma alternância de orientação do substituinte em relação ao plano da cadeia.



c) **polímeros atáticos**, são polímeros que não possuem qualquer regularidade de orientação.



Um exemplo é o polipropileno atático, empregado para fazer borrachas escolares. Quanto aos tipos de encadeamento entre os monômeros, tem-se: encadeamento cabeça-cauda, cabeça-cabeça e cauda-cauda, predominando o primeiro, por razões estéricas. Veja a Figura 3 o esquema da polimerização envolvendo monômeros nos três tipos de encadeamento.

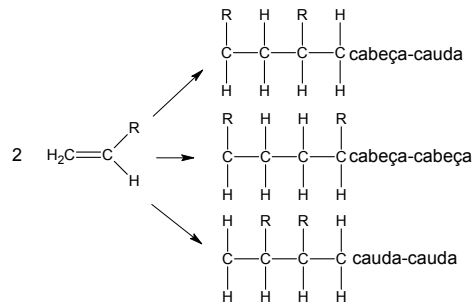
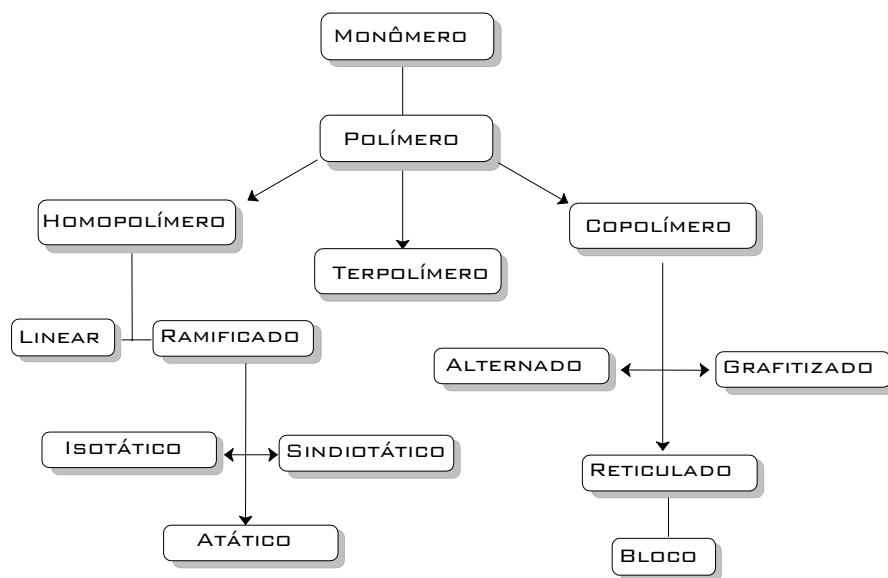


Figura 3: tipos de encadeamento entre os monômeros: cabeça-cauda, cabeça-cabeça e cauda-cauda, predominando o primeiro, por razões estéricas.



1.3 ASPECTOS ESTRUTURAIS

Os polímeros podem ter suas cadeias sem ramificações, admitindo conformação em zigue-zague (\approx polímeros lineares) ou podem apresentar ramificações, cujo grau e complexidade pode ir até o extremo da formação de retículos, resultando então o que se denomina polímero reticulado, ou polímero com ligações cruzadas, ou polímero tridimensional. (exemplo Polibutadieno)

Como consequência imediata, surgem diferentes propriedades no produto, especialmente em relação à fusibilidade e solubilidade, Figura 4. Os polímeros laterais, dificultam a aproximação das cadeias poliméricas, isso faz com que diminua as interações moleculares, o que acarretam às propriedades mecânicas, 'plastificando'

internamente o polímero e formação de retículos, devido as ligações cruzadas entre moléculas.

Levando-se em conta a mobilidade relativa das moléculas (movimento Browniano), é fácil compreender porque os polímeros lineares ou ramificados são, em princípio, solúveis em solventes adequados e passíveis de sofrer escoamento sob a ação de calor e pressão, enquanto que os polímeros com estrutura molecular tridimensional são insolúveis e infusíveis.

Nos plásticos, a linearidade molecular caracteriza os chamados plásticos termoplásticos, que podem ser moldados e reprocessados sucessivamente, como por exemplo o polietileno, poliestireno, PVC, etc. Por outro lado, os plásticos termorrígidos que ao serem colocados sob temperatura próxima a temperatura de fusão não possuem uma natureza de serem moldados e quando ultrapassam essa temperatura (PF) estes polímeros se fundem, exemplo: Celulose, borrachas, Amido, Buna S , etc.

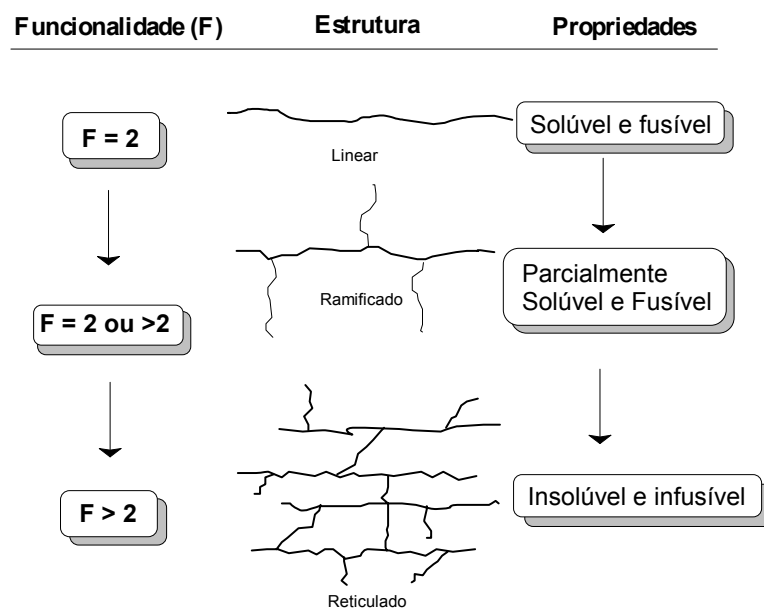


Figura 4: Relação entre a funcionalidade (F), a estrutura e as propriedades dos polímeros

1.4 NOMENCLATURA

Com o advento da ciência dos materiais, o interesse pelos polímeros teve um aumento considerável. Como conseqüência, muitos novos polímeros foram sintetizados e essa diversidade exigia o uso de uma nomenclatura sistemática para facilitar a

comunicação entre os interessados em polímeros. Nesta sessão, pretende-se apresentar as diferentes formas de se nomear um polímero enfatizando as suas potencialidades e/ou limitações.

Existem três tipos de nomenclatura para polímeros: a que se baseia na origem do polímero (ou seja, no nome do monômero), na estrutura do mero e em siglas.

Quanto a origem do polímero. Esta nomenclatura estabelece que o nome do polímero deve ser derivado do nome do monômero que o originou. No caso de homopolímeros, basta acrescentar o prefixo *poli* ao nome do monômero. Por exemplo: o polímero formado a partir do butadieno (monômero) é chamado de polibutadieno. Outro exemplo é o poliestireno, que é um polímero formado a partir do monômero estireno. No entanto, se o nome do monômero é uma expressão, como em “cloreto de vinila”, este deverá vir entre parênteses e o nome do polímero será poli(cloreto de vinila).

A nomenclatura dos copolímeros difere um pouco da dos homopolímeros. Os copolímeros são originários de dois ou mais monômeros que podem ter um encadeamento regular ou irregular. Quando a natureza desse encadeamento, ou seja, sua sequência, não é conhecida, o polímero é classificado como aleatório. A sigla *co* significa uma abreviação da palavra copolímero. Por sua vez, ela é utilizada nos nomes dos copolímeros enfatizando a idéia de ter sido originado de dois ou mais monômeros. O exemplo mais clássico é o do poli[estireno-co-(metacrilato de metila)] que foi produzido à partir dos monômeros estireno e metacrilato de metila. Nos casos em que a proporção dos monômeros usados for conhecida, o nome do monômero em maior quantidade deve ser escrito primeiro. Portanto, no exemplo anterior, se o monômero metacrilato de metila estiver em maior quantidade, o nome correto do polímero seria: poli[(metacrilato de metila)-co-estireno]. Pode-se também ser usada o prefixo copoli seguido dos nomes dos monômeros. O nome dos monômeros deverá estar entre parênteses e ser separado por barras. Então, poli[(metacrilato de metila)-co-estireno] pode também ser designado por copoli[(metacrilato de metila)/estireno].

Quando existe regularidade no sequenciamento do encadeamento, o polímero pode ser alternado, graftizado ou em bloco. Estes tipos de polímeros recebem nomes semelhantes aos dos aleatórios, substituindo a sigla *co* por *alt*, se o polímero for alternado, por *g*, se for graftizado e por *b*, se for em bloco.

Quanto a estrutura do mero. Este sistema de nomenclatura leva em consideração o nome da estrutura química do mero e não o nome do(s) monômero(s) que deram origem ao polímero. A Figura 5 mostra a estrutura de um polímero cujo nome é polietileno, de acordo com esse sistema de nomenclatura. Se o critério utilizado para denominá-lo fosse o baseado na sua origem, seu nome seria polieteno.

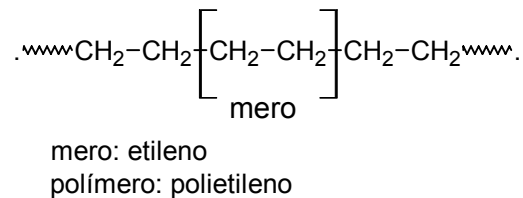


Figura 5: Polietileno

Existe também a **nomenclatura baseada em siglas**, muito utilizado como linguagem técnica industrial pela sua economia de palavras. Essa nomenclatura utiliza as abreviações dos nomes mais comuns dos polímeros na língua inglesa. Esta nomenclatura tem aumentado devido a sua praticidade.

No caso da polietileno de baixa densidade, a nomenclatura pelo sistema de siglas seria LDPE que são iniciais da tradução em inglês: **L**ow **D**ensity **P**oliethylene. Quando se trata de borrachas, as siglas devem ter referência a sua natureza elastomérica. Por exemplo: CR significa borracha do policloropreno (em inglês: Chloroprene rubber).

Existe ainda uma **nomenclatura não sistemática** usada para as poliamidas. Ela é baseada na marca Nylon, que se tornou um nome comercial de grande popularidade. Escreve o termo náilon seguido de um número em referência ao número de átomos de carbono do aminoácido que deu origem a poliamida. Um exemplo clássico é o náilon 6 cujo nome sistemático seria policaprolactama. Para se nomear o poli(hexametileno-adipamida) por esse sistema, deve-se levar em consideração o fato dessa poliamida ser originária de um diácido e de uma diamina. Nesses casos, o número refere-se ao número de átomos de carbono da diamina seguida de um ponto e do número de átomos de carbono do diácido. Portanto o nome seria náilon 6.6.

1.5 CLASSIFICAÇÃO

Para facilitar os estudo, os polímeros podem ser classificados de diferentes formas. Cada um do critério utilizado para essa classificação enfoca um determinado aspecto dos polímeros. As principais classificações são as que se baseiam:

- Na origem do polímero;
- Na fusibilidade e/ou solubilidade do polímero;
- No comportamento mecânico do polímero;
- No número de monômeros;
- No método de preparação dos polímeros;
- Na estrutura química da cadeia polimérica;
- Na configuração dos átomos da cadeia polimérica;
- No encadeamento da cadeia polimérica
- Na taticidade da cadeia polimérica;

De acordo com a **origem do polímero**, este pode ser natural ou sintético. Apesar da quantidade de polímeros naturais exceder de longe a produção de polímeros sintéticos da indústria moderna, os polímeros naturais perderam sua importância econômica com o advento da tecnologia dos polímeros. No entanto, os polímeros naturais estão retomando a sua importância econômica com a mudança de atitude da humanidade através da conscientização ecológica. Os polímeros naturais mais conhecidos e utilizados são: a borracha natural (cis-poliisopreno), a celulose e as proteínas. Entre os polímeros sintéticos temos o polietileno, o polipropileno, o PET, como alguns exemplos.

Um tipo de classificação muito utilizado pelas indústrias é a que se baseia na **solubilidade e/ou fusibilidade do polímero**. Estas duas propriedades são muito importantes do ponto de vista tecnológico. Os polímeros que podem ser fundidos sob aquecimento e solidificado por resfriamento, sem que ocorra decomposição generalizada, são chamados termoplásticos. Neste grupo, estão inseridos também os polímeros solúveis em solventes adequados. Do ponto de vista estrutural, isso ocorre porque os polímeros deste grupo possuem cadeia linear, ramificada ou não. O outro grupo desse tipo de classificação é o dos termorrígidos, polímeros infusíveis e

insolúveis. Sob aquecimento, os polímeros termorrígidos acabam se decompondo sem fundir. Esses polímeros possuem cadeias com ligações cruzadas.

Do ponto de vista tecnológico, a classificação que se baseia **no comportamento mecânico do polímero** é muito importante, uma vez que elas determinam a utilidade do material. Eles podem ser divididos em três grupos: borrachas, plásticos e fibras. O pneu, a garrafa descartável de PET e os tecidos sintéticos, estão classificados, respectivamente, como borracha, plástico e fibras.

Quanto ao **número de monômeros** usados na produção do polímero, este pode ser homopolímero, se foram usados apenas um monômero, ou copolímero, se foram usados dois ou mais monômeros.

Quando se considera o **método de preparação do polímero**, eles podem ser classificados em polímeros de adição, quando ocorre uma reação de adição comum, ou polímeros de condensação, quando ocorre uma reação de polimerização com formação de subprodutos. Esses subprodutos costumam ser micromoléculas como H_2O , HCl ou KCl . Existe uma outra classificação muito importante que leva em consideração os grupos funcionais presentes na macromolécula. É a classificação de acordo com a **estrutura química da cadeia polimérica**. Os polímeros podem então ser classificados em poli-hidrocarbonetos, poliuretanas, poliamidas, entre outras.

Quando o polímero é um dieno, existe a classificação que leva em conta a **configuração dos átomos da cadeia polimérica**, podendo os polímeros serem divididos em cis ou trans. De acordo com o encadeamento da cadeia polimérica, o polímero pode ser do tipo cabeça-cauda, quando os meros são incorporados na cadeia de maneira regular, ou do tipo cabeça-cabeça, cauda-cauda.

Os polímeros podem ser ainda isotáticos, atáticos ou sindiotáticos quando são classificados de acordo com a **taticidade da cadeia polimérica**.

LEITURA RECOMENDADA:

- Mano, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. Edição 2. São Paulo– SP: Edgard Blucher Ltda. 1991. P. 193.
- Mano, E. B. Polímeros Como Materiais de Engenharia. São Paulo: Edgard Blucher, 1996.
- Mano, E.B. Introdução a Polímeros. 3d. São Paulo: Edgard Blucher, 1988.
- Immergut & Handrup, Handbook of Polymer
- Encyclopedia of Polymer
- Tabak, D. Dicionário de Polímeros

2 POLIMERIZAÇÃO

2.1 POLIMERIZAÇÃO

Os polímeros mais importantes atualmente, do ponto de vista prático e econômico, são os sintéticos. No entanto, diferentemente dos polímeros naturais, eles não são encontrados prontos para que possamos adaptá-los para o nosso uso. Eles devem, como o próprio nome diz, serem sintetizados.

Para que uma substância micromolecular possa dar origem a um polímero (substância macromolecular) é necessário que ela possua funcionalidade igual a 2 ou mais. Em outras palavras, a molécula deve possuir, ao menos, dois sítios ativos que possam permitir o crescimento da cadeia polimérica. Por exemplo, uma molécula de eteno possui uma dupla ligação. Essa região insaturada possui funcionalidade 2, pois permite o crescimento da cadeia polimérica. O eteno é, portanto, um monômero que dará origem a um polímero: o polietileno. Outro exemplo interessante é a micromolécula de óxido de etileno que dará origem ao poli(óxido de etileno).

O processo que transforma quimicamente o monômero em polímero é chamado de polimerização.



2.2 Tipos de polirreações

A polimerização pode ocorrer de duas formas principais de polirreações que apresentam mecanismos reacionais distintos: a poliadição e a policondensação.

A **polimerização por adição**, também denominada polimerização em cadeia, consiste na adição de uma molécula a outra através da utilização de ligações insaturadas. Por exemplo, o polietileno é formado por sucessivas adições de unidades $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (monômero) à cadeia polimérica em crescimento. O desenvolvimento da cadeia pode ser iniciado pela introdução de um radical livre ou íon que, adicionado a uma molécula de monômero insaturado, gera uma espécie ativa, que por reações sucessivas com outras moléculas do monômeros da origem à cadeia polimérica. Essa fase de

crescimento da polimerização ocorre a uma velocidade muito grande. Finalmente ocorre a terminação da polimerização que consiste na interrupção do crescimento da cadeia e pode ser por:

- (a) Combinação bimolecular de cadeias em crescimento;
- (b) Desproporcionamento, através de transferência de átomos de hidrogênio de uma cadeia em crescimento para outra;
- (c) Transferência de cadeia, através da transferência de átomos de hidrogênio ou outro elemento, proveniente do solvente, monômero, iniciador, polímero acabado ou de outra molécula estranha à cadeia em crescimento;
- (d) Combinação de dois ou mais dos processos acima citados.

Se duas espécies diferentes de monômeros são utilizadas como materiais de partida, pode ocorrer copolimerização, com possibilidade de formação de uma grande variedade, dependendo das proporções dos monômeros no produto.

A **polimerização por condensação** é um tipo de polirreação que ocorre pela eliminação de uma molécula menor e a formação de ligação entre dois monômeros, cada um contendo dois grupos, de modo que a reação possa ocorrer repetidamente produzindo uma macromolécula.

Nesse caso, como não existe diferença de reatividade em relação aos monômeros dos grupos terminais da cadeia, em qualquer fase do seu crescimento, tem-se uma evolução uniforme, sem as etapas distintas que caracterizam as poliadições. Os mesmos efeitos observados, quando da adição de um ácido mineral, na velocidade de substituição nucleofílica da hidroxila de um ácido por um grupo alcóxido, serão sentidos na velocidade de formação de um polímero que envolva essa mesma reação sucessivamente.

A funcionalidade dos monômeros (número de centros ativos) será responsável pela existência ou não de ramificações nas cadeias poliméricas, Assim, um glicol e um diácido darão um poliéster essencialmente linear, enquanto que se o álcool for o glicerol, que contém três hidroxilas, tem-se um polímero necessariamente ramificado e, provavelmente, com ligações cruzadas formando um retículo.

2.3 Técnicas de Polimerização

O desenvolvimento das técnicas de polimerização é impulsionado pela necessidade de se obter polímeros de composição ótima (isentos de impurezas) no menor tempo. Industrialmente empregam-se quatro técnicas de polimerização: em massa, em solução, em emulsão e em suspensão. As duas primeiras passam em sistema homogêneo e as duas últimas em heterogêneo. Existe ainda a técnica de polimerização interfacial, porém ainda não foi empregada industrialmente.

2.3.1 Polimerização em massa

É grandemente aplicada em policondensações industriais em que as reações são apenas moderadamente exotérmicas e o aumento da viscosidade do meio é lento, permitindo agitação, transferência de calor e eliminação de bolhas. No caso de monômeros Vinílicos, sua aplicação é mais difícil, pois as reações são fortemente exotérmicas e a viscosidade aumenta muito logo no início da reação, dificultando a agitação e levando à formação de pontos superaquecidos. Exceto na preparação de placas moldadas, principalmente de poli(metacrilato de metila), esta técnica é pouco usada para polímeros vinílicos. Sua grande desvantagem é a pureza do polímero acabado, já que o monômero atua como o próprio solvente da reação.

2.3.2 Polimerização em solução

Nesse caso usa-se um solvente para os monômeros, que poderá ou não dissolver também o polímero. A Homogeneização de temperatura, obtida pela facilidade de transferência de calor, é a principal vantagem dessa técnica. O retardamento da reação pelo solvente e a dificuldade de sua remoção do polímero, que pode provocar bolhas e rachaduras nos artefatos acabados, são as principais limitações. Essa técnica pode ser empregada tanto em policondensação como em poliadições.

2.3.3 Polimerização em emulsão

Nessa técnica é empregado um sabão para emulsificar os monômeros em um não solvente, que geralmente é a água. Um iniciador hidrossolúvel, como o persulfato

de potássio, é responsável pela formação de radicais livres, que completam a iniciação, reagindo com moléculas de monômeros que se encontram dispersas na fase aquosa:

Como a tendência do emulsificante é de formar micelas (de $1\text{m}\mu$ a 1μ de diâmetro), cuja parte interna é constituída pelas cadeias apolares das moléculas de sabão, esta será a região preferida pelas moléculas do monômeros, também apolares.

Uma vez completada a iniciação, o radical migra para o interior das micelas, havendo aí a propagação. A polimerização em emulsão é grandemente empregada para poliadições, pois apresenta vantagens de fácil controle de temperatura, de conduzir a elevadas e homogêneas MM_s e de rápida e alta conversão com fácil agitação, por não haver aumento de viscosidade. Tem como desvantagem a dificuldade de remoção completa do emulsificante, o que restringe as aplicações do material.

2.3.4 Polimerização em suspensão

Tem também aplicação industrial, sendo o meio reacional constituídos de monômeros, um iniciador neles solúvel e água. Agitação vigorosa faz com que se formem gotículas do monômero (0,01-0,50 cm), onde ocorre a polimerização. É comum o uso de estabilizadores de emulsão, que podem ser eletrólitos, para aumentar a tensão interfacial entre as fases. Ao final da reação, cessada a agitação, precipitam as ‘pérolas’ do polímero. Esse método é empregado comercialmente na preparação do poliestireno, poli(metracrilato de metila), poli(cloreto de vinila), poli(cloreto de vinilideno) e poliacrilonitrila.

2.3.5 Polimerização interfacial.

Ocorre quando a reação é conduzida na interface de dois solventes, cada um contendo um dos monômeros. Altas MM_s podem ser obtidas usando-se essa técnica, e o polímero removido pelo estiramento lento e contínuo do filme que se forma entre as duas camadas líquidas, ou então por agitação, que produz gotículas dispersas, em cuja superfície ocorra a reação de polimerização. A reação de uma diamina solúvel em água com um cloreto de diácido na fase orgânica é um exemplo típico em que essa técnica pode ser aplicada.

3 APLICAÇÕES DE POLÍMEROS

3.1 INTRODUÇÃO

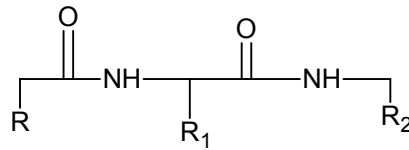
A princípio todos os polímeros são materiais isolantes, à medida que o dopamos, fazemos com que este conduza impulsos elétricos. A utilidade de alguns polímeros depende principalmente de suas propriedades *elétricas*, as quais os torna adequados para isolamento elétrico, em capacitores dielétricos, ou radomes de microondas. Em algumas aplicações, tais como janelas ou na camada adesiva entre os vidros de janelas de veículos (vidros de segurança), as propriedades *ópticas* são importantes. Plásticos e elastômeros usados como implantes cirúrgicos em tecidos humanos devem ter comportamento *bioquímico* apropriado (devem ser inertes ou possuírem decomposição controlada, além de apresentarem ausência de reações de rejeição pelo corpo humano). Propriedades térmicas podem ser de importância predominante em polímeros que encontram aplicação em isolamento térmica.

3.2 APLICAÇÃO DE POLÍMEROS NATURAIS

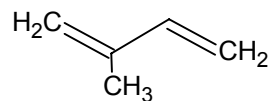
A quantidade de polímeros naturais que existem na terra excede, de longe, os milhões de toneladas de polímeros sintéticos que o homem tem produzido na indústria moderna.

O principal constituinte das paredes celulares de plantas e árvores é a celulose, um polímero contendo carbono, hidrogênio e oxigênio. Proteínas, que são encontradas em abundância tanto na vida animal como na vegetal, são polímeros produzidas pela condensação de α aminoácidos. Além desses, há polímeros naturais não tão abundantes, por exemplo a borracha, os quais são também muito importantes.

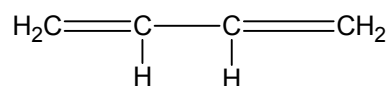
Proteínas: Proteínas são polipeptídios que tem uma ordem definida em relação aos grupos aminoácidos que formam o polímero. A natureza dos radicais **R** (e a ordem em que estão dispostos) determina as propriedades da proteínas (Albumina, caseína, colágeno, globulina, seda)



Elastômero: Apresentam capacidade de estiramento extremamente elevada, sofrendo deformação elástica completa e reversível; têm tendência muito baixa à cristalização. A borracha natural é um polímero do isopreno (borracha natural, guta percha); sua aplicação industrial está na fabricação de materiais hospitalares, pneumáticas e artigos para recreação (bolas).

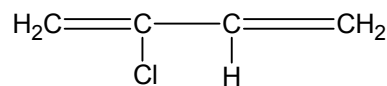


A borracha sintética Buna é um polímero do eritreno, sua aplicação industrial está na fabricação de pneumáticas



1,3 butadieno

A borracha sintética neopreno é um polímero do cloropreno, sua aplicação industrial está na fabricação de gaxetas, amortecedores, objetos utilizados no mar (vestimentas, cobertura de cabos submarinos) e adesivos.



cloropreno

3.2.1 POLÍMEROS VERDES: Utilização de Amido na Produção de Plástico Biodegradável

Com o advento da população brasileira estar concentrando nos grandes centros, tendo uma margem de 80%. Este aglomerado de pessoas significa um maior consumo de produtos industrializados de todas as espécies e uma maior utilização de plásticos como, sacolas de supermercado, sacolas de feiras, embalagens de Farmácia, etc. Estes são plásticos conhecidos como “Commodities”. Em consequência evidência uma maior poluição ao descarte destes materiais poliméricos.

Atualmente, uma variedade de estudos relacionados ao descarte de sólidos sobre o meio ambiente vem sendo realizado. Os plásticos obtidos de materiais poliméricos sintéticos (derivados de petróleo) são inerentemente muito resistentes ao ataque da natureza. O maior grupo de polímeros utilizados em embalagens e materiais desta natureza, são as poliolefinas, que devido a sua resistência a peroxidação, água e microorganismos, sendo duráveis durante o uso.

A presente geração de polímero para embalagens de mercadorias (comerciais) não são biodegradáveis cujo uma escala realista de tempo, devido a presença de antioxidantes e isto tem sido intensivamente pesquisado por Indústrias e Universidades para desenvolver materiais poliméricos que satisfaçam as propriedades requeridas, mas que retornem ao Ciclo Biológico depois do uso.

A aproximação entre a Universidade e Empresa, desenvolvendo um trabalho conjunto na área de Ciência e Tecnologia de polímeros, dará uma nova perspectiva ao segmento, abrindo caminhos para a atuação no novo milênio.

A incorporação de amido em plásticos de “commodities” tem aumentado o interesse mundial para a obtenção de materiais biodegradáveis. O amido é um dos biopolímeros mais abundantes e totalmente biodegradável, decompondo-se a dióxido de carbono e água. Ele está disponível em grandes quantidades a partir de diversas fontes renováveis. A boa biodegradabilidade do amido pode também levar a novas aplicações especiais, tais como em matriz para a liberação controlada de drogas e pesticidas. Entretanto, o seu uso industrial, principalmente como embalagem, apresenta algumas vantagens como a perda de suas propriedades com o tempo, porque suas propriedades são altamente dependentes do teor de umidade presente nesses termoplásticos. Veja fluxograma 1.

O amido é composto principalmente de duas macromoléculas distintas, a amilose e a amilopectina (Figura 5), ambas contendo unidades de α -D-(glicose). A amilose é um polímero linear ou ligeiramente ramificado, de massa molecular na faixa de 10^5 a 10^6 g/mol, unidas por ligações do tipo α -D-(1 \rightarrow 4). A amilopectina também contém ligações do tipo α -D-(1 \rightarrow 4), mas possui ligações glicosídicas do tipo α -D-(1 \rightarrow 6) nos pontos de ramificação. Os grânulos de amido de diferentes fontes diferem entre si no teor de água e na razão amilose/amilopectina. O teor de amilose na maioria dos grânulos de amido está na faixa de 20 a 30%. Em algumas espécies obtidas através de mutações genéticas esses teores podem ser alterados. Na *amilomaize*, o teor de

Amilose está na faixa de 50 a 80% e na *maxymaize* o teor de Amilose pode ser até menor que 1%. Essas diferenças influenciam as propriedades físicas e de processamento dos grânulos desses amidos, bem como as propriedades mecânicas dos filmes obtidos a partir desses grânulos.

Para a obtenção de um termoplástico à base de amido por técnicas de processamento convencionais, tais como extrusão (Figura 6) e injeção, é necessário destruir o grânulo e sua natureza semicristalina. A estabilidade, transformação e propriedades físicas dos materiais à base de amido dependem da natureza das zonas amorfa e cristalina presentes na estrutura do grânulo. A transformação do amido granular em um termoplástico é influenciada pelas condições de processamento tais como temperatura, teor e tipo de plastificante e fontes do amido utilizado. Água e glicerol são os plastificantes mais geralmente utilizados para obtenção do termoplástico à base de amido (água e DMSO também). A influência desses plastificantes no rompimento dos grânulos de amido tem-se mostrado de grande interesse para a determinação das condições do seu processamento. Os amidos termoplásticos são bastante sensíveis à água e ao envelhecimento. As cadeias móveis do amido podem sofrer retrogradação e/ou cristalização, levando a mudanças indesejáveis nas suas propriedades termomecânicas. A estrutura do amido determina as propriedades desses materiais tais como estabilidade, biodegradabilidade, textura propriedades mecânicas e térmicas. Produtos de amido termoplástico têm sido desenvolvidos baseados apenas em amido e aditivos naturais. A escolha da fonte de amido é um fator. Poucos estudos foram feitos sobre as propriedades de termoplásticos obtidos a partir de Amilose e de amilopectina.

O desperdício de frutas no Brasil é bastante acentuado superando a produção total de muitos países da América Latina. A deterioração das frutas “in natura” deve-se principalmente ao seu alto teor de umidade (em torno de 75%) que, na temperatura ambiente, acarreta altas taxas de respiração, sendo também propícia para o desenvolvimento de fungos e ao ataque de insetos.

Em resumo, a preocupação em gerar novos materiais que substituam os atuais plásticos com propriedades físicas semelhantes e sejam biodegradáveis é de grande interesse não só nacional como mundial. O desenvolvimento destes materiais pode gerar uma nova perspectiva de produção no setor de plásticos e seus derivados a usos em sacolas plásticas e materiais descartáveis. Incentivando uma nova atenção das

Universidades, Institutos e Centros de Pesquisas em investigar novos caminhos para a produção de plásticos biodegradáveis.

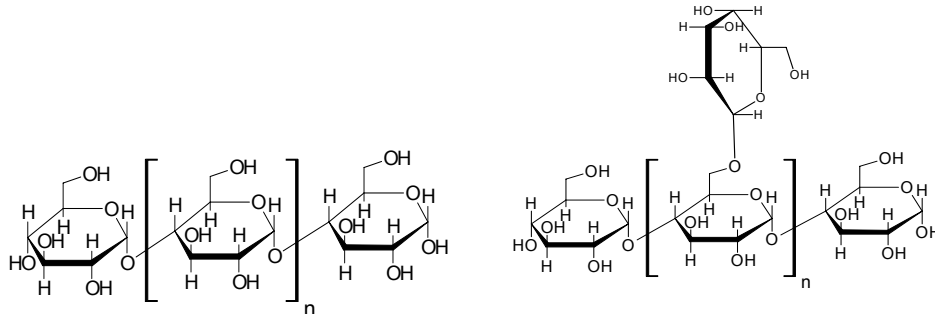
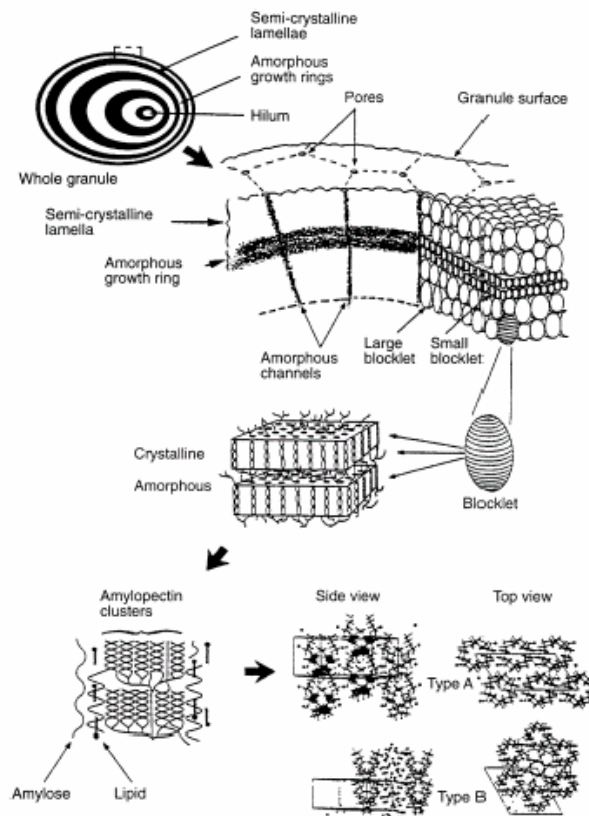


Figura 5: A amilose é um polímero linear ou levemente ramificado, de massa molecular na faixa de 10^5 a 10^6 g/mol, unidas por ligações do tipo α -D-(1 \rightarrow 4). A amilopectina também contém ligações do tipo α -D-(1 \rightarrow 4), mas possui ligações glicosídicas do tipo α -D-(1 \rightarrow 6) nos pontos de ramificação



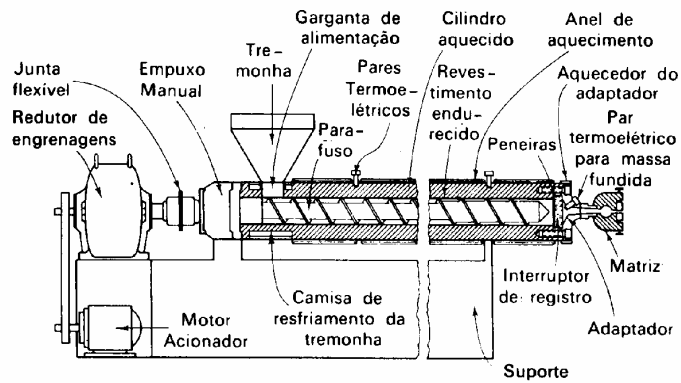
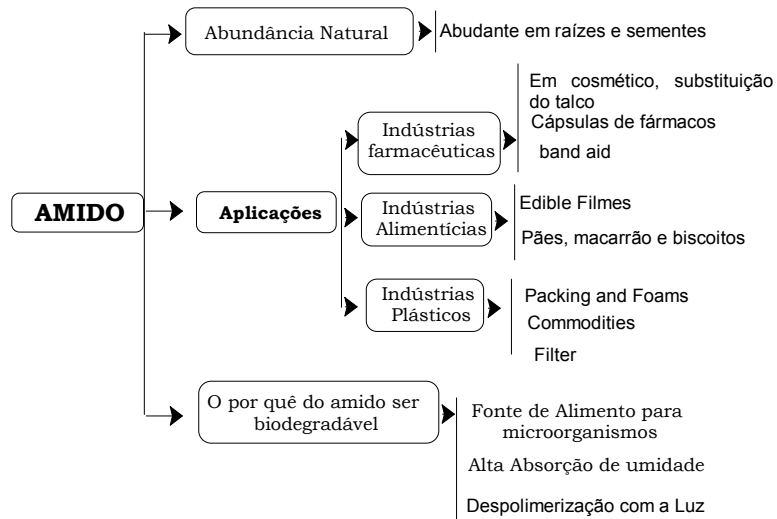


Figura 6: Extrusora, instrumento utilizado para a quebra dos grânulos de amidos e transformação deste em termoplástico.



Fluxograma 1: Aplicações do amido

3.2.2 Utilização da Celulose

A celulose é a substância que constitui as fibras de sustentação dos vegetais. É encontrada em todos os vegetais, constituindo membrana de suas células. Tendo a fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$. É encontrada em forma bastante pura no algodão, no linho, no rami, na paina, na juta, na caroá, etc. Justamente com outras matérias primas, principalmente a lignina, constitui a madeira. A celulose possui ligação β -(1→4) D-Glucose, diferentemente do amido que possui α -(1→4) D-Glucose e α -(1→6) D-Glucose. A celulose é constituída por longas cadeias filiformes de moléculas de β -D-glucose, que se ligam sucessivamente por ligações glicosídica-alcólicas:

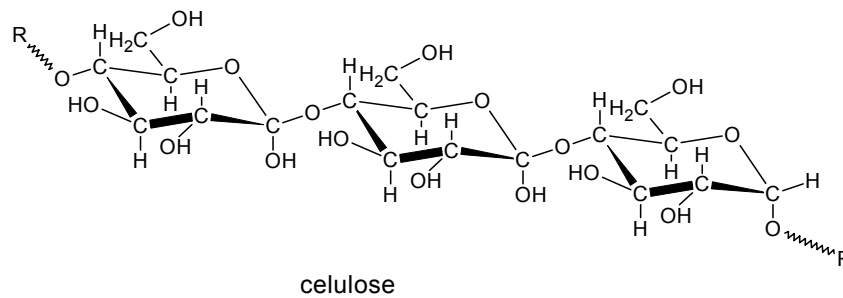


Figura 7: Estrutura da celulose

Duas moléculas de β -D-glucose ligadas dessa maneira constituem a celobiose. Pode-se, pois, dizer também que a celulose é formada de celobioses.

A fórmula da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$. O valor de n tem sido determinado por diversos métodos e os valores encontrados variam de 100 a 800, o que faz a sua massa molecular ficar compreendida entre 16000 e 130000

Propriedades da Celulose

A celulose é uma substância branca, de aspecto fibroso, insolúvel na água e nos solventes orgânicos. Dissolve-se, porém, formando dispersão coloidal, no reagente de Schuleitzer. Esse reagente é uma solução amoniacal de hidróxido de cobre II, na qual existe o complexo $[C_4(NH_3)_4](OH)_2$, denominado hidróxido de tetramin cobre II. Ao acidular a solução, com o que se destrói o complexo, precipita-se a celulose.

A celulose pode ser hidrolisada, pela ação de ácidos minerais, desdobrando-se em glucose. Baseando-se nessa reação, há um processo industrial de fabricação de glucose, a partir da madeira rica em celulose. A glucose assim obtida é chamada de açúcar de madeira. Quando se trata rapidamente a celulose por ácido sulfúrico concentrado e logo a seguir ela é lavada com água, suas fibras se tornam translúcidas e perdem a propriedade de absorver água. Aplicando-se esse tratamento a folhas de papel de filtro (celulose), obtém-se o chamado papel pergaminho ou pergaminho vegetal.

Obtenção da Celulose

A celulose é obtida industrialmente a partir da madeira. Esta é tratada com bissulfito de cálcio $[Ca(HSO_3)_2]$ para destruir a lignina, resultando a celulose mais ou menos pura.

Em forma pura é obtida a partir do algodão, pelo tratamento com álcalis diluídos, hipoclorito de sódio e solventes orgânicos.

Empregos da Celulose

A celulose é empregada na fabricação de papel, de tecidos e como matéria-prima na fabricação da seda artificial; de explosivos, de colódio, de celulóide, etc.

Reações da Celulose

As ligações de glicosídeo de celulose são destruídos por ação dos ácidos, dando cada molécula do polímero numerosas moléculas de glucose $\alpha\text{-D}(+)$. Consideremos brevemente as reações da celulose, em que a cadeia fica essencialmente intacta. Cada unidade de glucose, na celulose, contém três grupos -OH (Hidroxila) livres; é nestas posições que se dá reação.

Estas reações da celulose, levados a cabo para modificar as propriedades de um polímero, já pronto, barato e facilmente acessível, tem excepcionalmente importância industrial.

Nitrato de Celulose

Como álcool que é, a celulose forma ésteres. Por tratamento com uma mistura dos ácidos nítrico e sulfúrico a celulose transforma-se em nitrato de celulose. As propriedades e usos do produto dependem da extensão da nitração.

O algodão – pólvora, utilizado na preparação da pólvora sem fumo, é a celulose quase completamente nitrada e chama-se, frequentemente, trinitrato de celulose (três grupos nitrato por unidade de glucose).

A piroxilina é uma celulose menos altamente nitrada que contém entre dois e três grupos nitrato por unidade de glucose. Utiliza-se na manufatura de plásticos, como o celulóide e o colódio, de filmes fotográficos e em lacas. Tem a desvantagem de ser inflamável e de formar, na combustão, óxidos de nitrogênio altamente tóxicos.

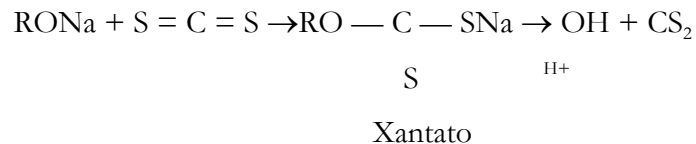
Acetato de Celulose

Em presença de anidrido acético, ácido acético e um pouco de ácido sulfúrico, a celulose transforma-se no triacetato de celulose. Ao removerem-se alguns grupos de acetato, por hidrólise parcial, degradam-se as cadeias para fragmentos mais pequenos (de 200-300 unidades cada), e obtém-se o acetato de celulose (aproximadamente um diacetato) de extraordinária importância industrial.

O acetato de celulose é menos susceptível de combustão do que o nitrato de celulose e substituiu-o em muitas aplicações, como, por exemplo, em filmes fotográficos de segurança. Ao fazer-se a extração de uma solução de acetato de celulose em acetona, através dos orifícios finos de uma fieira, o solvente evapora-se e obtêm-se filamentos sólidos, utilizados na fabricação de malhas e tecidos na indústria têxtil.

Raiona “Celofane”

Por tratamento dos álcoois com sulfeto de carbono e solução aquosas de hidróxido de sódio, obtêm-se compostos conhecidos por xantatos.



A celulose apresenta análoga reação e dá origem a xantato de celulose, o qual se dissolve em solução de álcalis, com formação de uma solução coloidal viscosa, conhecida por viscose. Por extrusão da viscose através de fieiras num banho ácido, regenera-se a celulose sob forma de filamentos finos com os quais se preparam os fio da raiona. Embora haja outros processos para a fabricação da raiona, o da viscose é o mais utilizado nos EUA.

Se fizer a extrusão da viscose através de uma fina ranheira, regenera-se a celulose sob a forma de películas finíssimas, as quais, plastificadas com glicerol, se utilizam no revestimento protetor de embalagens (“celofane”).

Embora a raiona e o “celofane” se designem frequentemente “celulose regenerada”, são constituídos por cadeias muito mais curtas que as da celulose original, em virtude da degradação operada pelo tratamento solubilizado com álcali.

Ésteres de Celulose

Para alquilar a celulose recorre-se, na indústria, ação os cloretos de alquilo (mais baratos que os sulfatos) em presença de álcali. Nestas reações dá-se, inevitavelmente, considerável degradação das longas cadeias da celulose.

Os ésteres metílicos, etílicos e benzílicos da celulose tem grande importância nas indústrias têxtil, de filmes e de plásticos.

3.2.3 Aplicações de Polímero Natural no Tratamento de Águas: Baba do Quiabo

A água captada de rios e mananciais, podem conter uma grande diversidade de impurezas, como substâncias húmicas, partículas coloidais e microorganismos. Estas impurezas normalmente apresentam carga superficial negativa, devido ao contínuo choque destas, sendo que a repulsão eletrostática entre estas cargas seja acentuada fazendo com que estas não se aproximem, não acontecendo a agregação, permanecendo as mesmas no meio. De uma maneira geral, quanto maior for a diversidade de matérias primas oriundas da fonte de captação maior será a possibilidade da ocorrência de choques na composição da água a ser tratada.

No tratamento de líquido é importante considerar que lidamos com materiais suspensos e a química da suspensão é a chave do processo de separação líquido-sólido. Para um melhor entendimento do mecanismo de realização de tal separação, devemos entender os tipos de forças que atuam sobre as partículas suspensas. Há basicamente quatro forças envolvidas: Gravidade, Van der Waals, Movimento Browniano e a Repulsão Eletrostática. A força da gravidade é que atua no sentido de sedimentar a partícula suspensa.

As forças de Van der Waals podem ser definidas como fracas forças de atração entre as partículas suspensas enquanto que o Movimento Browniano confere um contínuo deslocamento das partículas coloidais suspensas causando colisão entre as partículas e moléculas no meio líquido. A repulsão eletrostática, função do potencial Zeta, é a força que atua nas partículas de mesma carga elétrica, mantendo-se separadas. O potencial Zeta é a medida da repulsão eletrostática entre as partículas e significa a diferença de carga entre a camada relativamente carregada e a solução neutra, conforme mostrado na Figura 8.

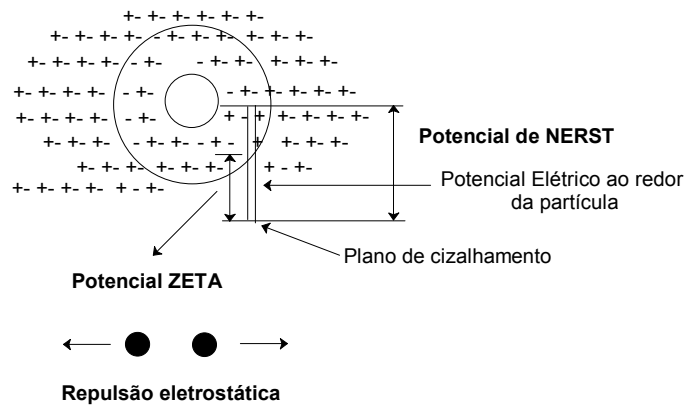


Figura 8: Esquema de partícula carregada

Considerando os fatos citados que acarretam a turbidez, o emprego de coagulantes adequados a remoção destes materiais orgânicos e inorgânicos, favorece a desestabilização química dessas partículas. O emprego singular do Sulfato de Alumínio, não conduz à formação de flocos de dimensões consideráveis, o que não permite assim a sua remoção imediata por sedimentação,

O Quiabo, diferente dos polímeros sintéticos que possuem sítios ionizáveis (positivos ou negativos) ao longo da cadeia, não apresenta esta propriedade, o que os fazem atuar como coagulante. O Quiabo possui em sua estrutura uma grande quantidade de H e OH disponíveis ao longo de cada piranose, o que favorece sua ação sobre as partículas instáveis no meio.

Desenvolvimento

Após a desidratação natural do *Albemoschus esculentus*, (2 semanas), é pulverizado em partículas com teor $\pm 10\%$ passado a uma peneira de 125 mesh com intuito de obter um material bem fino. Nos ensaios do polímero natural, utiliza-se sulfato de alumínio, como coagulante, e auxiliar de floculação o *Albemoschus esculentus* (Quiabo). A água utilizada nos ensaios de coagulação-floculação-sedimentação pode ser oriunda de qualquer rio ou manacial, neste caso a água utilizada foi de rio, tendo como turbidez inicial 25 u.t. O primeiro ensaio realizado foi de adquirir a dosagem ótima do coagulante primário $[Al_2(SO_4)_3]$, onde foi adicionado diferentes dosagens na água com rotação do reator mantida a 100 rpm. Depois medida a dosagem ótima do sulfato, preparou-se a solução do auxiliar de floculação AE, o qual teve uma dosagem variada de 0,4 mg/L a

2,0 mg/L, após 5 minutos de coagulação do floculador primário, adicionou-se o polímero natural deixado a rotação em 45 rpm. Os ensaios de coagulação-floculação-sedimentação foram realizado num tempo de 15 minutos de duração.

O trabalho pode ser executado utilizando-se aparelho de Ressonância Magnética Nuclear ^1H e ^{13}C para caracterização e equipamento de floculação com reatores estáticos “Jar Test”. Todos ensaios com as amostras dos efluentes foram realizados no laboratório em equipamentos de coagulação, floculação e sedimentação (Jar Test), constituído de seis reatores estáticos, com 6 frascos em acrílico de 2 litros cada, que dispõe de um agitador magnético para cada reator e dispositivo que permite a coleta simultânea das amostras em tempos diferentes e com a possibilidade de várias a altura de coleta do sobrenadante (a partir do nível de água do reator). Veja o esquema do Jar Test (Figura 9).

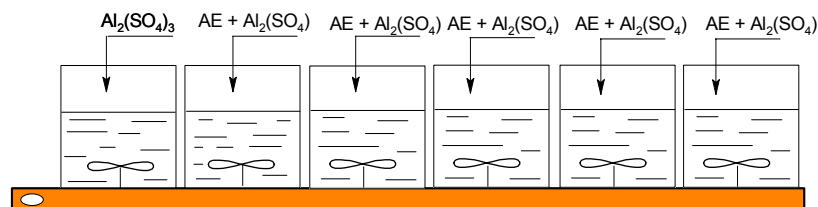


Figura 9: Equipamento de Jar Test constituído de seis reatores estáticos, com 6 frascos em acrílico de 2 litros cada, que dispõe de um agitador magnético para cada reator e dispositivo que permite a coleta simultânea das amostras em tempos diferentes e com a possibilidade de variar a altura de coleta do sobrenadante a partir do nível de água do reator.

Performance do Polímero Natural

Como mostrado na Figura 10, as primeiras dosagens há uma baixa redução da turbidez, já na dosagem de 32 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ há um trabalho de 90,8% de remoção de turbidez, ao mais há uma perda de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ não sendo econômico para a estação de tratamento de água e favorecendo uma maior poluição do ambiente. Com a aplicação do polímero natural AE, devido as suas propriedades estruturais, promove uma maior adsorção (exemplo Figura 11) das partículas coloidais a partir do ponto de dosagem ótima [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$], o que vem a ter uma considerável dimensão do flóculo, favorecendo assim, uma veloz sedimentação das partículas coloidais. Veja Figuras 12 e 13. A ação do polímero natural no tempo de 2 minutos teve um maior efeito em relação ao sulfato de alumínio, o que salientou-se de forma floculante entre os colóides, devido a cadeia

polimérica não solubilizar em água e não possuir carga elétrica, neste tempo o AE teve uma remoção de turbidez de 88% e o sulfato de 64%. O intervalo tempo entre 6 a 10 minutos foi caracterizado como a dosagem ótima, onde o AE tem a sua total ação sobre os colóides. Tendo uma remoção de 91,2% de turbidez.

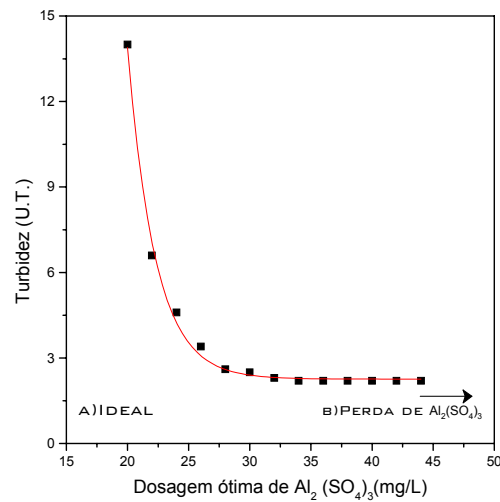


Figura 10: Dosagem ótima Sulfato de Alumínio, a adição do Sulfato de Alumínio não associado com auxiliar de coagulação, não conduz à formação de flocos de dimensões consideráveis, o que não permite assim a sua remoção imediata por sedimentação. Neste gráfico temos duas situações: a) que indica a ação ideal do sulfato de alumínio e b) que indica a perda de sulfato quando passa da dosagem ótima.

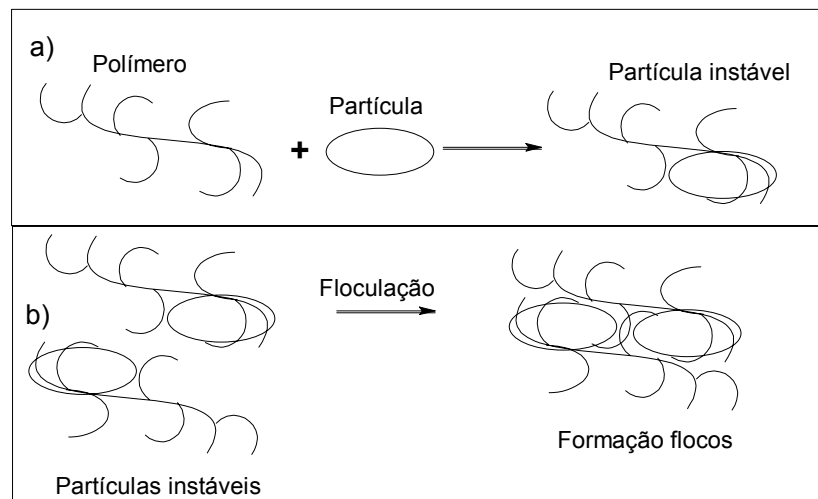


Figura 11: a) ação do polímero natural na partícula de impureza, b) Formação de Flocos a partir da agregação das partículas instáveis

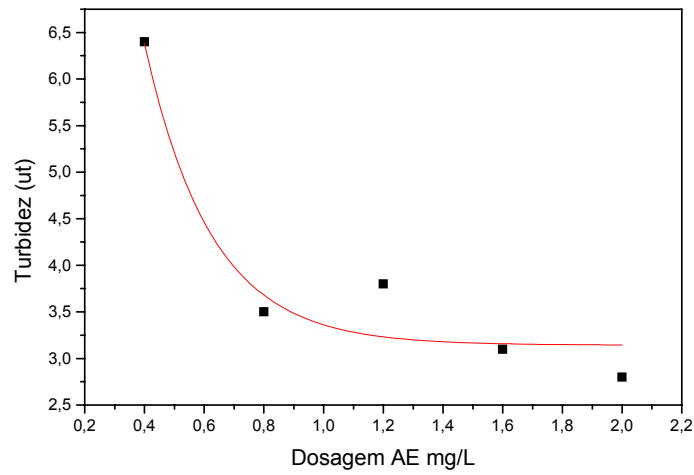


Figura 12: Dosagem ótima do Polímero natural

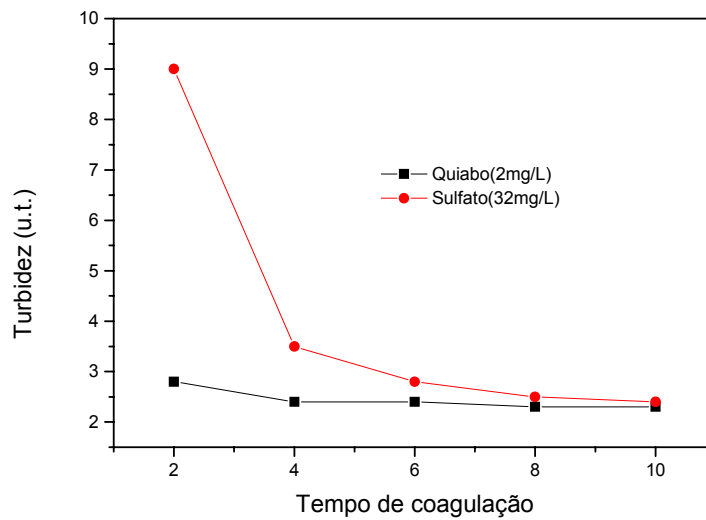


Figura 13: Dosagem ótima do Polímero natural. Devido as suas propriedades estruturais a aplicação do AE proporciona uma maior adsorção das partículas instáveis a partir do ponto de dosagem ótima $[Al_2(SO_4)]$.

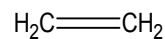
CONCLUSÃO

A caracterização inicial a estrutura química do quiabo mostrou que este é constituído de substâncias diferentes como: mono, di e polissacarídeos e éster ou amida de cadeia longa. Com adição do quiabo a água houve redução significativa no teor de turbidez nos primeiros instantes, mas não próximo a dosagem ótima na velocidade de sedimentação, isso devido a baixa turbidez inicial da água, 25 u.t. que indica este atuar-se melhor se a turbidez for aproximadamente 80 u.t.. O tratamento de água com auxiliar de floculação quiabo foi muito importante podendo diminuir as perdas com o Sulfato de Alumínio, evitando a contaminação dos recursos hídricos, por ser um material biodegradável e a forte cloração preconizada na norma brasileira 592.

3.3 APLICAÇÃO POLÍMEROS SINTÉTICO

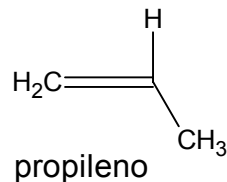
Apresentam capacidade de estiramento bastante inferior à dois elastômeros, possuindo alguma elasticidade reversível e sofrendo pequena deformação permanente; têm moderada tendência à cristalização.

O plástico polietileno é um polímero do etileno, sua aplicação industrial está na fabricação de chaveiros, sacos, fitas para lacre de embalagens, frascos e filmes para embalagens.



etileno

O plástico polipropileno é um polímero do propileno, sua aplicação industrial está na fabricação de carcaças de eletrodomésticos, tubos para cargas de canetas esferográficas, seringas descartáveis, sacarias, brinquedos e para-choques.



O plástico polipropileno é um polímero do propileno, sua aplicação industrial está na fabricação de carcaças de eletrodomésticos, tubos para cargas de canetas esferográficas, seringas descartáveis, sacarias, brinquedos e para-choques. Polímeros de transformação (borracha clorada, borracha ciclizada, celulose regenerada, ésteres e éteres de celulose);

Polímeros de síntese (maioria dos elastômeros, plastômeros, resinas diversas e fibras têxteis atualmente utilizados, obtidos a partir de produtos carboquímicos, petroquímicos ou xiloquímicos.

3.3.1 Solubilidade de polímeros:

Vários fatores influem na solubilidade de um polímero, entre os quais o grau de cristalinidade de um polímero e o peso molecular do polímero. Em vista disso, vamos ter variações de amostra para amostra.

Apesar disso, o conhecimento da solubilidade tem um papel importante na caracterização dos polímeros. Por exemplo, na determinação do peso molecular de um polímero, pelo método viscosimétrico, o solvente deverá ser conhecido. Também certos polímeros só podem ser fabricados a partir de suas soluções.

Os polímeros de ligações cruzadas em geral não apresentam um comportamento normal no que tange à solubilidade, podendo inchar na presença de certos solventes. Abaixo temos uma tabela que dá de um modo geral a solubilidade de alguns polímeros.

| Polímeros | Solventes |
|---|--|
| Polisulfonamidas (tendo -NH-) | Solventes ácidos, ácido fórmico, m. cresol, solventes básicos; |
| Poliâmidas | solução 10% de hidróxido de sódio, dimetil formamida |
| Poliuretanas | Solventes clorados; cloreto de metileno, clorofórmio, misturas de cloreto de metileno ou clorofórmio com metanol a 10-20% em peso. |
| Poliésteres | Solventes clorados; tricloroetano, diclorobenzeno; poliuretanas |
| Polímeros vinílicos | Cetonas, hidrocarbonetos aromáticos, éteres cíclicos, solventes clorados. |
| Poli(vinil álcool) | Água |
| Poli(cloreto de vínila) | Tetrahidrofurano, dioxano. |
| Poli(acetato de vínila) | Acetona, metil etil cetona |
| Poliestireno | Xileno, acetato de butila, tetracloroeto de carbono |
| Ésteres poliacrílicos e metacrílicos | Metil etil cetona, tetrahidrofurano |
| Poliacrilonitrila | Dimetilformamida |
| Epoxi | Benzeno, dioxano, dicloroetileno |
| Condensados uréia formaldeído | Água, butanol, tolueno. |
| Condensados fenol-formaldeído | Álcool, acetona. |
| Alquídicas (tipo ácido ftálico, glicérol) | Acetona, metil etilcetona, ácido acético, tolueno. |

LEITURA RECOMENDADA:

- BATHISTA, A. L. B. S. Produção de plástico biodegradável a partir de fontes renováveis. (2001) In: Anais do IX Encontro de Iniciação Científica. Cuiabá: EdUFMT, 327 p.
- SCOTT, G. (2001) Green Polymers. *Carbohydrate Polym*, 68, 1-7
- LLOYD, L. L. et. al. (1998) Carbohydrate polymers as wound management aids. *Carbohydrate Polym*, 37,315-322.
- SOUZA, R. C R., ANDRADE, C. T. (2000) Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 10, 24-30
- MANO, E. B., MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros*, Rio de Janeiro: Edgard Blücher, 2º Ed. 191 p.
- HARALAMPU, S. G. (2000) Resistant starch – a review of the physical properties and biological impact of RS₃. *Carbohydrate Polym*, 41,285-292.
- CHAMBERLAIN, E. K., RAO, M. A. (1999) Rheological properties of acid converted waxy maize starches in water and 90% DMSO/10% water. *Carbohydrate Polym*, 40, 251-260.
- KAPOOR, B., BHATTACHARYA, M. (2000) Dynamic and extensional properties of starch in aqueous dimethylsulfoxide. *Carbohydrate Polym*, 42, 323- 335
- ALFREY, T., GURNEE, E.F. *Polímeros Orgânicos*. Tr.: Júlio Buschinelli. São Paulo: Edgard Blucher, 1971.
- Bathista, A. L. B. S., Tavares, M. I. B., Nogueira, J. S., Silva, E. O. Livro de Resumos dos Trabalhos do III Encontro Regional de Polímeros da Regional Leste Abpol p. 79, Rio de Janeiro (RJ), 2000
- Minc, C. *Ecologia e Cidadania*, Ed. Moderna, São Paulo-SP, 1998.
- Agenda 21. *Conferência das Nações unidas sobre o desenvolvimento*, Distrito Federal: Centro Gráfico do Senado Federal, 1996. 592p.
- Segantini, J. R., *José Roberto Segantini, Apresenta: O AQUALEX 360 e sua vantagens*, In.: NATIONAL CHEMSEARCH QUÍMICA.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION & ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY . (1972) Polyelectrolytes Aids to Better Water Quality AWWA, 130p., Jun.,Chicago, Usa.
- Di Bernardo, L. (1991) Uso de Polímeros naturais en el Tratamiento de Aguas para Abastecimiento CINARA, 85p., Cali, Colombia.
- JAR-TEST EVALUATION OF POLYMERS AWWA RESEARCH FOUNDATION REPORT, J. Am. Water Works Ass. 1976.
- Bathista, A. L. B. S., Silva, E. O., Tavares, M. I. B., Nogueira, J. S. Resumos do VIII Encontro de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear/ I Encontro Luso-Brasileiro de Ressonância Magnética Nuclear. p101, Rio de Janeiro(RJ), 2001

4 NANOCOMPÓSITOS

4.1 NANOCOMPÓSITOS

Nanocompósitos são relativamente uma nova classe de materiais os quais tem dimensões de fases muito finas, tipicamente no limite de 1-100 nm. Trabalhos experimentais sobre estes novos materiais tem apresentado em geral que virtualmente todos tipos de classes de nanocompósitos conduzem a novas e aperfeiçoadas propriedades quando comparada com os seus micro e macrocompósitos (complementos-intercalados). Temos vários exemplos como: a intercalação de polímeros por fusão, que tem sido apresentado a ser mais uma eficiente e circunstâncial alternativa a processos de intercalação por síntese de nanofase polímeros-silicatos híbridos. Esta nova classe de nanocompósitos apresentam, a diminuição do coeficiente de expansão térmica, aumento da resistência ao inchamento (*swelling*) e aumenta a condutividade iônica. A melhoria de propriedades é suposta devido a estrutura nanoescalar do compósito e o sinergismo entre o polímero e o silicato.

A obtenção e caracterização de nanocompósitos, através da intercalação de polímeros em argilas têm recebido atenção especial nas últimas décadas devido às diversas aplicabilidades, como dissipadores de carga eletrostática, protetores de radiação eletromagnética entre outras importantes aplicações nas áreas de eletro-eletrônica. Há várias propriedades de interesse que podem ser obtidas através desta interação. Dependendo sobre a natureza química precisa do cátion, uma variedade de polímeros, ambos polar e não-polar , podem ser intercalados entre as regiões de intercamadas.

O nível da mobilidade nestes sistemas tem importantes implicações a dinâmicas de polímeros e difusão em ambientes confinados e a superfícies e interfaces. A diversidade de instrumentação analítica tem sido cada vez mais ampliadas e conseqüentemente as técnicas de análises também, devido a necessidade de maior compreensão dos resultados da síntese de materiais como: microestruturas, compatibilidade, intercalação, etc. As tradicionais análises utilizadas em nanocompósitos de polímeros e argilas , são: DSC, DMTA, EPR, SEM, RAIO-X e NMR. Todas estes com vantagens e desvantagens.

As argilas do grupo das esmectitas apresentam uma fantástica combinação de propriedades de troca iônica, intercalação e *swelling* que as outras argilas incompatíveis. Em particular, a intercalação de polímeros no espaço entre as camadas de silicato tem

sido empregada no momento de modo a melhorar as características mecânicas ou condutoras iônicas dos polímeros intercalados. Neste caso, um significativo aumento no espaço interlaminar é observado, indicando que o polímero está incorporado no interior das galerias e que uma nova classe de materiais é produzida. A denominação descritiva dada a estes novos materiais, nanocompostos, evidência a arquitetura não usual de materiais de fase única que incorporam elementos estruturais tão diversos como as cadeias poliméricas e as redes bidimensionais de silicatos (Figura 15).

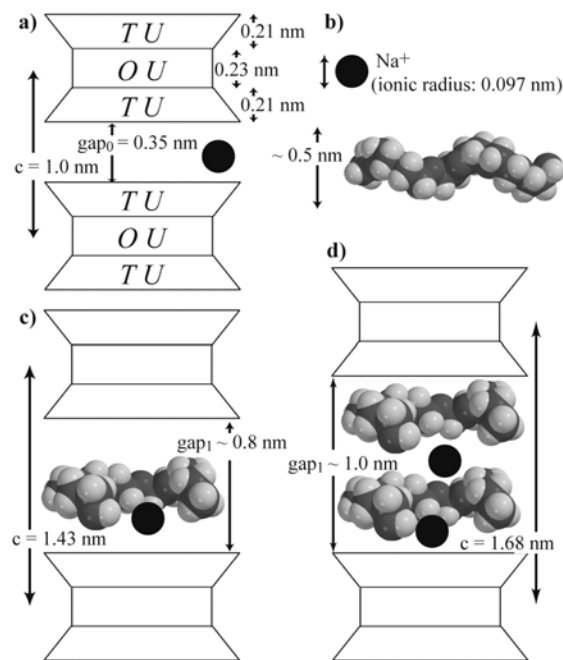


Figura 15: Estruturas idealizadas com as respectivas dimensões a) das argilas do tipo 2:1, b) do PEO, c) e d) dos respectivos compostos intercalados argila/PEO, com camadas simples e dupla de polímero.

4.2 ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

A necessidade de usar os condutores iônicos (eletrólitos) sólidos foi constatada quando procurou-se otimizar as propriedades dos dispositivos eletroquímicos como: baterias, sensores e janelas eletrocromáticas. Entretanto, no passado relativamente recente a grande maioria desses condutores iônicos sólidos eram constituídos por certas cerâmicas ou cristais iônicos. Esses materiais são intermediários entre os sólidos

cristalinos ordinários, que apresentam estrutura tridimensional regular com os átomos ou íons móveis e os eletrólitos líquidos, que não têm estrutura ordenada mas os íons são móveis. A condução ocorre pelo salto dos íons de uma posição vacante a outra. A inconveniência desses materiais é que a condutividade iônica apresenta valores consideráveis somente em temperaturas elevadas.

É por esta razão que Wright e Fenton abriram uma nova alternativa ao mostrar que certos sistemas poliméricos sólidos dopados com sais de metais alcalinos apresentam boa condutividade iônica [1]. Os eletrólitos poliméricos sólidos são formados pela complexação de polímeros que possuem hetero-átomos em sua cadeia com sais de metais alcalinos. O sal alcalino utilizado como dopante, por exemplo, LiClO_4 , NaLiBF_4 e LiCF_3SO_3 fica parcialmente dissociado na matriz polimérica [2]. O processo de solvatação é facilitado pela presença do hetero-átomo presente no segmento molecular, onde há um excesso de carga negativa. A origem da condutividade iônica deve-se ao movimento contínuo dos íons pelas regiões amorfas do polímero [3,4] e, principalmente, ao longo das cadeias [5]. Desta forma, o pré-requisito para que haja mobilidade dos segmentos moleculares e condutividade iônica, é o eletrólito se encontrar acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g).

Recentemente, Gadjourova et al [6] propuseram que a condutividade iônica na fase cristalina de complexos cristalinos polímero-sal, que se formam em alguns casos para altos teores de dopante, pode ser maior que na fase amorfa, e que o processo de transporte nas regiões cristalinas é controlado exclusivamente pelos cátions.

Vários estudos foram efetuados para otimizar as características dos polímeros condutores iônicos sólidos tradicionais, cujo exemplo mais importante é o *poli(óxido etileno)* (PEO) dopado com sais de lítio [2,7,8]. Como o PEO apresenta um alto teor de fase cristalina até 60°C [2], visou-se inicialmente a supressão da cristalinidade através da utilização de compostos de intercalação, de blendas e aditivos [2].

Os compostos condutores iônicos estudados neste trabalho (Ormólitas) correspondem à uma classe moderna de materiais que resultaram da evolução de polímeros condutores iônicos tradicionais como o polietileno glicol (PEG) [9-12]. O objetivo era, através da incorporação em uma escala nanométrica de fase inorgânica (siloxano) no polímero, melhorar não somente a condutividade iônica do eletrólito através da diminuição da possibilidade de cristalização da fase polimérica, mas também as características mecânicas e a transparência do composto resultante.

1.2 Ormolitas

Os Ormolitas são produzidas pelo processo *sol-gel* à temperatura ambiente [9,10]. A estrutura da fase inorgânica (siloxano) pode ser polimérica, onde os silicatos são ligados em cadeia, ou na forma de aglomerados nanométricos denominados *clusters* [9, 13].

1.2.1 Tipos de Ormolitas

Os polímeros utilizados, compostos contendo Polietileno Glicol (PEG) podem ter suas extremidades ligadas física ou quimicamente à fase inorgânica [9,10]. A natureza dessas interfaces é utilizada como critério para classificar as Ormolitas em duas classes distintas: Tipo I, na qual a interação entre as fases orgânicas e inorgânicas ocorre através de forças “físicas” (ligações de hidrogênio e forças de van der Waals) e Tipo II, na qual as fases orgânicas e inorgânicas estão unidas por ligações químicas covalentes. Estudos anteriores [9-12] mostraram que, enquanto a condutividade iônica à temperatura ambiente dos híbridos Siloxano-PEG do Tipo I é da ordem de $\sim 10^{-4}$ S/cm, para os híbridos do Tipo II ela é da ordem de $\sim 10^{-6}$ S/cm (devido à menor mobilidade das cadeias de PEG ligadas covalentemente com os aglomerados).

Neste trabalho adotaremos a seguinte nomenclatura para as Ormolitas: $[X]_n[Y]-Z$, onde $[X]$ é a massa percentual do polímero, $[Y] = [O]/[Li]$ é a razão molar entre os átomos de oxigênio da cadeia polimérica e os átomos de lítio, n é o grau de polimerização e Z indica o Tipo de híbrido (I ou II). Deste modo, as Ormolitas podem ser preparadas em diferentes séries, mudando alternativamente os parâmetros $[X]$, n , $[Y]$ e Z .

1.2.2 Preparação das Ormolitas

A síntese das Ormolitas do Tipo I envolve duas etapas: a primeira consiste na hidrólise do Tetraetoxisilano (TEOS) em pH ácido (pH $\sim 2,5$) sob ultra-som e depois adiciona-se o PEG. Por último, adiciona-se o $LiClO_4$. Após dissolução durante 5 min em ultrassom, adiciona-se um catalisador básico (NH_4OH) para aumentar o pH do sol e

induzir a gelatinização do material. Finalmente, obte-se um monólito sólido transparente [10-12] que passa por um processo de secagem a 80 °C durante 24h.

A natureza básica do catalisador utilizado na segunda etapa da síntese afeta a estrutura e o grau de condensação da fase inorgânica. O uso de catalisador neutro (NH_4F) ou básico (NH_4OH) leva a formação de agregados de siloxano compactos e bem policondensados [14,15]. Estes parâmetros de preparação influenciam decisivamente nas propriedades mecânicas para das Ormolitas do Tipo I. Veja abaixo os clusters de sílica para a Ormolita Tipo I (Figura 1.1).

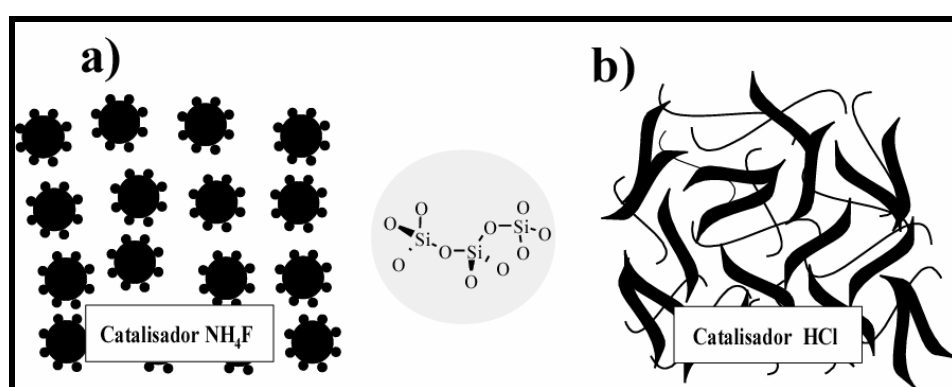


Figura 16: 16a) a Ormolita Tipo I apresentando grupos de silicatos distinguíveis por RMN (Q^1 , Q^2 , e Q^3), 16b) a Ormolita Tipo I apresentando grupos de silicatos distinguíveis por RMN (Q^1 e Q^2) [16].

A preparação das Ormolitas do Tipo II consiste na mistura, sob refluxo a 80 °C durante 24h, do alcóxido de silício modificado 3-Isocianatopropiltetraetoxisilano (isoTREOS) e do PEG modificado O,O'-bis (2-aminopropil) poli(etilene glicol) na presença do solvente tetrahidrofurano (THF).

Após reação, obtém-se o precursor híbrido $(\text{OEt})_2\text{-Si-NH-CO-NH-(CH}_2)_3\text{-}$ (PEO)- $(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-NH-Si-(OEt)}_2$ apresentando ligação química entre os componentes orgânico e inorgânico, o que confere ao material uma estabilidade química elevada.

O precursor híbrido obtido é então hidrolisado em pH neutro (catalisador NH_4F) na presença do solvente etanol. Adiciona-se as quantidades desejadas de LiClO_4 e após algumas horas um gel úmido é obtido. O gel úmido passa por um processo de secagem a 80 °C durante 24 h e obtém-se um monólito transparente e flexível. Veja abaixo os clusters de sílica para a Ormolita Tipo II (Figura 1.2).

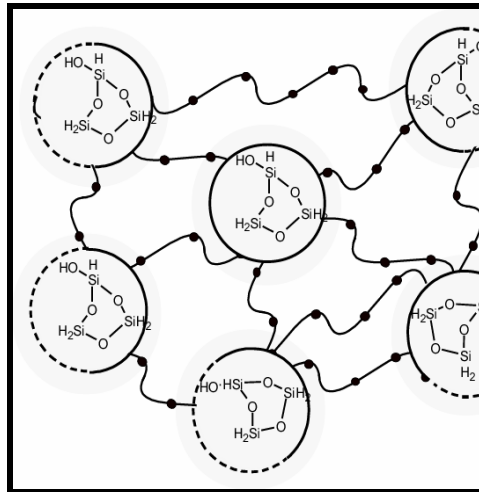


Figura 1.2: clusters de siloxano das Ormolitas de Tipo II.

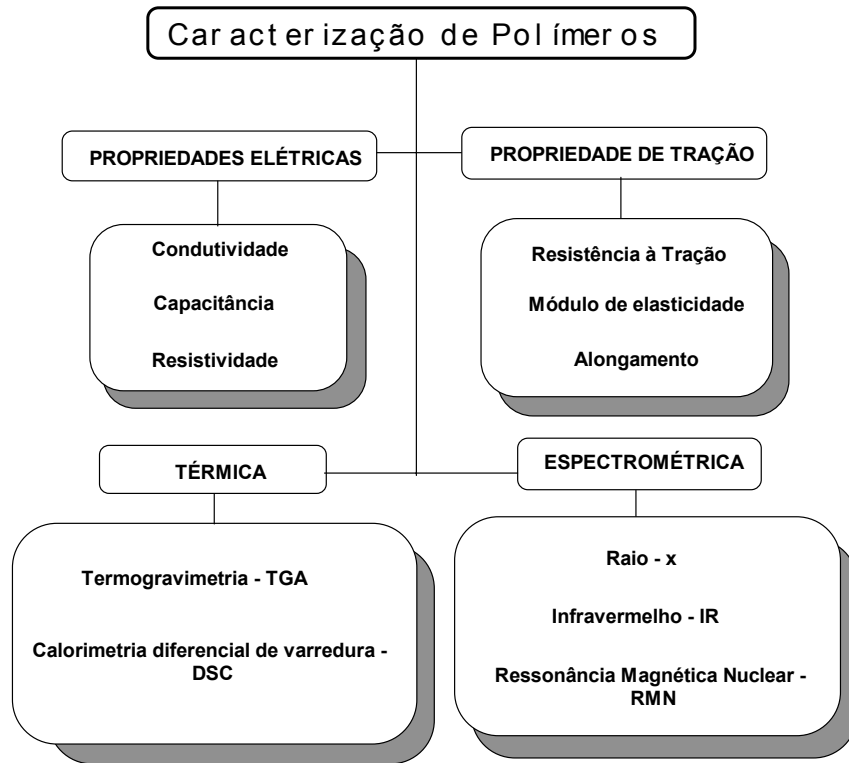
Referências:

1. D.E Fenton, J.M Parker and P.V Wright, *Polymer* 14 (1973) 589
2. MacCallum, J.R. and C.A. Vincent, *Polymer Electrolyte Reviews*. Vol. 2. 1989, New York: Elsevier.
3. C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. Armand, J. Chabagno and P. Rigaud, *Solid State Ionics* 11 (1983) 91
4. M. Minier, C. Berthier and W. Gorecki, *J.Phys* 45 (1984) 739
5. P. Lightfoot, A. Mehta, P. Bruce, *J. Mater Chem* 2 (1992) 379
6. Z. Gadjourova, Y.G. Andreev, D.P. Tninstall, P.G. Bruce, *Nature*, (2001) 412-520
7. MacCallum, J.R. and C.A. Vincent, *Polymer Electrolyte Reviews*. Vol. 1. 1987, New York: Elsevier.
8. Gray, F.M., *Solid Polymer Electrolytes, Fundamentals and Technological Applications*. 1st ed. ed. 1991, New York (USA): VCH Publishers
9. P. Judeinstein, J. Titman, M. Stamm and H. Schmidt, *Chem. Mater* 6 (1994) 127
10. Dahmouche, K., et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1996. **435**: p. 363-368.
11. Dahmouche, K., et al., *P. J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1997. **8**: p. 711-715.
12. Dahmouche, K., et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1998. **54**: p. 1-8.
13. K. Dahmouche et al, *J. Phys. Chem B*, 103 (1999) 4937
14. Lesot P, Chapuis S, Bayle JP, Rault J, Lafontaine E, Campero A, Judeinstein P, *Journal of Materials Chemistry*, 8 (1) (1998) 147
15. J. C Brinker, G. Scherer, "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press San Diego (1989)
16. Judeinstein, P., <http://pato.hope.free.fr/english/hybrids.php>. 2003.
17. de Souza, P.H., *A Espectroscopia de Alta Resolução e Relaxação em Sólidos por RMN Aplicada ao Estudo de Compostos Híbridos Sílica-Poli(propileno glicol)-LiClO4 Condutores Iônicos e do Polímero Condutor Eletrônico Poli(parafenileno) Dopado com FeCl3*, in *Instituto de Física de São Carlos*. 1998, Universidade de São Paulo: São Carlos.

LEITURA RECOMENDADA

- Messersmith, P. B. et. al. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 1047-1057
- Vaia, R. A. et. al. *Macromolecules.* **1997**, 30, 7990-7999
- Vaia, R. A. et. al. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Chem.* **1997**, 35, 59-67
- Grim, R. E. *Clay Mineralogy.* 1st ed. McGraw-Hill Book Company: New York, 1953.
- Pinnavia, T. J. *Science.* **1983**, 220, 365-371.
- Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. *Acta Polym.* **1994**, 45, 59-67

5 CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS



5.1 TÉCNICAS E APLICAÇÕES

5.2 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL - GPC

A técnica de Cromatografia de Permeação em Gel é extremamente poderosa para fracionamento de um polímero e sua distribuição de massa molecular. Em essência a técnica consiste na separação molecular com base no tamanho efetivo das moléculas em solução, conseguida através da injeção de uma solução de polímero numa corrente contínua de solvente que passa através de colunas com perolas porosas, de modo que as moléculas menores penetram mais nas partículas, permanecendo mais tempo na coluna do que as moléculas maiores.

Os cromatografos de permeação em gel consistem essencialmente de um sistema de bombeamento, injetor, colunas, detectores e registradores. O fluxo de solvente se divide em dois: uma metade vai para uma coluna de referencia, e a outra, para a coluna que conterà a amostra. A solução de polímero é injetada na corrente da amostra através de uma válvula. As duas correntes, após passarem pelos dois sistemas de colunas (cada um com três ou quatro colunas em serie com perolas de diferentes tamanhos) são analisadas pelo detector.

Essa técnica é utilizada para análises de aditivos e compostos orgânicos, determinação de peso molecular, polidispersividade, viscosidade intrínseca e grau de ramificação em polímeros.

5.3 ANALISES TERMICAS

5.3.1 ANALISE DINAMOMECANICA TERMICA - DMA

Envolve mudanças nas propriedades viscoelasticas dos polímeros, resultando de mudanças nas três variáveis experimentais: temperatura, atmosfera e tempo. O equipamento opera no principio mecânico de força, frequência oscilatória ressonante e amplitude constante. Oferece um meio rápido e sensível para obter modulo elástico, bem como amortecimento mecânico para materiais.

A amostra é flexionada entre dois braços paralelos que são submetidos a oscilação por um motor a uma amplitude selecionada pelo operador. A medida que as propriedades viscoelasticas do material mudam em função da temperatura ou outras variáveis mencionadas acima, o DMA detecta mudanças na frequência ressonante do sistema e fornece a energia elétrica necessária para manter a amplitude preestabelecida.

5.3.2 ANALISE TERMOMECANICA - TMA

a análise termomecânica mede mudanças nas propriedades do material provenientes de mudanças nas três variáveis experimentais: temperatura, atmosfera e tempo. Nesse equipamento usam-se diferentes probes (sonda) específicos para determinadas medições, tais como: ponto de amolecimento (probe de penetração), coeficiente linear de expansão térmica (probe de expansão) e pode-se ainda determinar a

temperatura de transição vítrea. No TMA a atmosfera é comprimida ou ainda mantida sob tensão por probe e as condições do ambiente são controláveis.

5.3.3 ANALISE TERMOGRAVIMETRICA - TGA

A análise termogravimétrica mede a mudança de peso de uma amostra em função do tempo ou temperatura. A amostra é colocada em uma microbalança, que por sua vez é inserida dentro de um forno. Estabelece-se um programa de aquecimento, a uma taxa predeterminada, e a variação de peso da amostra é detectada. Durante o aquecimento a amostra pode sofrer reações que liberam gases. Para evitar que estes gases retornem e se condensem na parte eletrônica do aparelho, é necessário realizar uma purga do sistema, com ar sintético para ensaios realizados em atmosfera oxidante e com nitrogênio gasoso para ensaios realizados em atmosfera inerte. Os resultados da análise são apresentados das seguintes formas: uma curva Termogravimétrica (TG), na qual a mudança de peso é registrada em função da temperatura ou tempo, ou como uma curva Termogravimétrica Derivativa (DTG), onde a primeira derivada da curva TG é posta no gráfico em relação a temperatura ou tempo. O **peso**, o **tamanho** da partícula e o **modo de preparação** da amostra governam os resultados da termogravimetria. É desejável usar uma pequena massa de amostra cujo tamanho de partícula seja tão pequeno quanto possível, pois amostras grandes podem criar um desvio de linearidade na elevação da temperatura.

Algumas das aplicações da termogravimetria são: composição de mistura complexas, ou seja determinação do teor de voláteis e cargas em materiais poliméricos; umidade, voláteis e teor de resíduos em materiais inorgânicos.

5.3.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA - DSC

O termo **DSC** vem de origem do inglês, **Diferencial Scanner Calorimetric**, que significa em português: calorimetria diferencial de varredura. O instrumento de DSC mede a energia diferencial requerida para manter tanto a amostra quanto os materiais de referência a mesma temperatura. Assim, quando ocorre uma transição endotérmica, a energia absorvida pela amostra é compensada por um aumento de energia adquirida pela mesma, a fim de manter uma diferença de temperatura nula. Como essa entrada de energia tem uma grandeza precisamente equivalente a energia absorvida na transição

direta, a medida calorimétrica da energia de transição é obtida desta energia de equilíbrio. A curva da DSC é registrada como abscissa indicando a transição de temperatura e o pico de área medindo a transferência total de energia para a amostra e para fora dela.

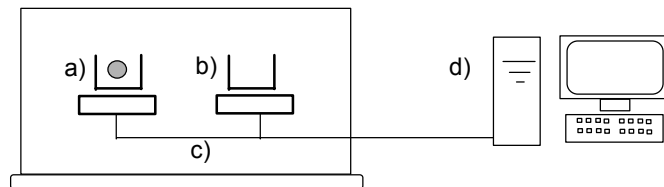


Figura #: a) panelinha com polímero, b) panelinha de referencia, c) aquecedores e d) computador para monitorar a temperatura de aquecimento

A degradação ou oxidação, e a cristalização de polímeros podem ser estudadas usando DSC no modo exotérmico. A transição de um sólido quebradiço para um borrachoso, e a transição vítrea são exemplos de transição de fase de segunda ordem. Existem outras aplicações dessa técnica, tais como: determinação de calor específico, grau de cristalinidade, temperatura de fusão cristalina, tempo de oxidação indutiva, etc.

5.3 PROPRIEDADES DE TRAÇÃO

neste ensaio são determinados dois valores: o da resistência a tração máxima e o da resistência ao escoamento. A relação entre os dois e sua importância relativa podem ser ilustradas devidamente por meio de uma curva de esforço-deformação. Outras propriedades que podem ser medidas das citadas curvas são o alongamento (ao escoamento e a ruptura) e o módulo de elasticidade (ou de Young). Este último é dado pela relação entre esforço e deformação, e é uma medida da rigidez do material.

5.4 APLICAÇÃO DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de Raios-X é um dos métodos apropriados para a caracterização dos polímeros por ser uma técnica capaz de identificar os diversos estados de ordenamento da matéria. Nesses materiais, o grande tamanho das moléculas aliado às suas eventuais

irregularidade restringem o surgimento de ordem tridimensional, necessária para a formação de cristais. Os padrões de difração de materiais poliméricos apresentam aspectos comuns aos das substâncias cristalinas, isto é, reflexão de Bragg distintas, embora alargadas, superpostas a um espalhamento difuso, característica de substâncias não-cristalinas.

Raio-X, assim como a luz e a radiação ultravioleta, são ondas eletromagnéticas cujo comprimento de onda varia de 0,1 a 100 Å e são normalmente caracterizados como uma forma de radiação possuidora de grande poder de penetração. Quando um feixe monocromático de fótons de Raio-X colide com uma amostra ocorre difração dos Raio-X resultante da interação da radiação eletromagnética com os elétrons da amostra (Figura 16). Estes elétrons tornam-se emissores secundários de Raio-X e diz-se que os átomos "espalham" os raios incidentes. Para cálculo da intensidade da difração, cada átomo pode ser considerado como sendo um centro de espalhamento, com a aproximação que os elétrons estão simetricamente distribuídos em torno do núcleo. A "força de espalhamento" (ou fator de espalhamento) de um átomo depende de seu n° atômico Z e varia com $\sin \theta / \lambda$, onde 2θ é o ângulo entre os feixes transmitidos difratados e λ é o comprimento de onda da fonte de radiação.

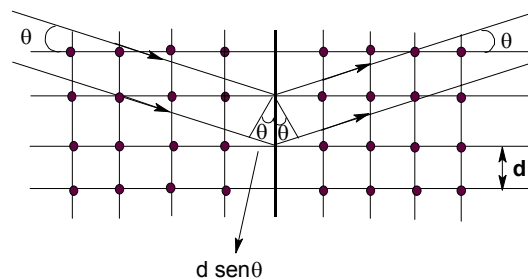


Figura 16: esquema de interação dos raios-x com ϵ da Amostra.

Quando a colisão entre os fótons de Raio-X e a amostra é elástica, isto é quando não existe perda de energia durante o processo de colisão, o espalhamento é dito coerente ou não modificado. Uma vez que não está envolvido perda de energia, a radiação coerentemente espalhada irá reter exatamente o mesmo comprimento de onda do feixe incidente. Pode, também, ocorrer que os fótons espalhados percam parte de sua energia durante a colisão. Neste caso, o espalhamento é dito incoerente e o comprimento de onda do fóton incoerentemente espalhado será maior do que o

comprimento de onda do feixe incidente, e no caso de medidas quantitativas, este valor deverá ser corrigido.

Sob certas condições geométricas, comprimentos de onda que estão exatamente fora de fase, anulam-se uns aos outros. Sob tais condições . Fótons coerentemente espalhados podem interferir construtiva e destrutivamente entre si.

Os raios X são produzidos quando elétrons são acelerados a uma diferença de potencial (ddp), na ordem de Kilovolts, estas energias que geralmente variam entre 20 até 150 KV, os elétrons produzidos, são devido a passagem da corrente elétrica que é de miliampéres, e são subitamente desacelerados através de uma colisão com um alvo, onde parte desta energia do elétron é convertida em raios X; O feixe produzido tem freqüências de diversas comprimentos de onda e por esse motivo é também conhecido pelo nome alemão de Bremsstrahlung (radiação). O potencial de aceleração varia com a finalidade dos raios X produzidos, assim, observa-se a Tabela 8 abaixo onde o quadro nos dá em KV esses potenciais:

Tabela 8: Aplicações dos Raios X em função dos potenciais.

| Aplicações de Raio X | Kv |
|---------------------------|------------|
| Cristalografia de Raios X | 10 – 50 |
| Radiografia médica | 40 – 130 |
| Radioterapia Superficial | 10 – 150 |
| Radioterapia profunda | 200 – 500 |
| Radiografia industrial | 200 – 2000 |

5.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

2.1 Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear como todas as formas de espectroscopia, trata-se da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Entretanto, RMN diferencia-se da espectroscopia óptica em vários aspectos fundamentais, tais como: primeiro, a separação entre os níveis de energia $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ é

um resultado da interação do momento magnético $\vec{\mu}$ de um núcleo atômico com um campo magnético \vec{B}_0 aplicado; segundo, a interação é com a componente magnética da radiação eletromagnética em vez da componente elétrica; e terceiro, vários aspectos desta interação podem ser descritos utilizando o formalismo clássico. Em espectroscopia de RMN é possível controlar a radiação eletromagnética (faixa de radiofrequência ou r.f.) e descrever a interação desta radiação com os spins nucleares do sistema. Isto contribui em grande parte para o desenvolvimento do grande número de técnicas utilizadas em RMN. Quase todos os elementos químicos têm ao menos um isótopo com um núcleo atômico que possui momento magnético $\vec{\mu}$, e quando este é colocado em um campo magnético externo, e a ele for aplicada uma frequência igual a sua frequência de precessão (ν_0), tal núcleo é retirado de seu estado de equilíbrio. Após a retirada do campo de r.f., este núcleo tende a voltar ao seu estado fundamental de equilíbrio emitindo energia no domínio das radiofrequências através dos processos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2). O momento magnético, $\vec{\mu}$, é diretamente proporcional ao momento angular $\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$, sendo que \vec{L} é definido como $\vec{L} = \hbar \vec{l}$ e $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{l}$, onde a constante de proporcionalidade é chamada de razão giromagnética γ . Esta constante de proporcionalidade é a identidade de cada núcleo em análise por Ressonância Magnética Nuclear. Veja na Figura abaixo o esquema de um espectrômetro de RMN.

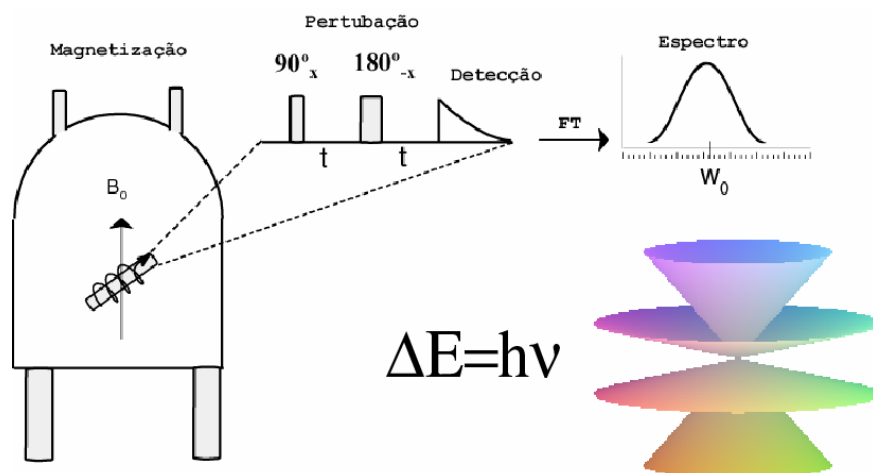


Figura 2.1: Esquema de um espectrômetro, onde a amostra é mergulhada no campo magnético B_0 , obtendo níveis de energia como mostrado e assim perturbada com uma seqüência de pulso desejada. Após a perturbação obtêm-se o espectro com a frequência de RMN definida[3].

2.2 Interações de RMN do Estado Sólido

Experimentos de Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido apresentam resultados diretamente relacionados com as propriedades físicas de sistemas sólidos. Normalmente a representação de energia de experimentos de Ressonância Magnética Nuclear é expresso pelo operador Hamiltoniano. Assim, o Hamiltoniano de spin nuclear que descreve as interações que definem a posição e a forma da linha espectral pode ser decomposta em uma soma de várias interações e assumindo o seguinte formalismo:

$$\hat{H}_{RMN} = \hat{H}_z + \hat{H}_{RF} + \hat{H}_D + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_Q + \hat{H}_J \quad [2.1]$$

Sendo H_z e H_{RF} as interações Zeeman e de rádio frequência respectivamente, consideradas interações externas. O primeiro Hamiltoniano H_z é conservativa e tem um efeito pouco importante na escala de interação Nucleares[4], mas de muita importância para a espectroscopia de RMN. A segunda interação externa H_{RF} é de poder do instrumentista, causando a transição ($|a\rangle$ para o estado $|b\rangle$) entre estados excitados do sistema de spins. As demais interações são interações internas da amostra e são tratadas quanto ao estudo de conformação ou dinâmica de moléculas.

Estas interações provocam o alargamento dos sinais de RMN em sólidos e tem dependência geométrica do tipo $3\cos^2\theta-1$ (causa anisotropia), uma vez que as moléculas no estado sólido não possuem movimentos moleculares rápidos que poderiam promediar (anular) esta dependência geométrica[1].

2.2.1 Interação Zeeman

O Hamiltoniano Zeeman, representa o acoplamento do momento magnético nuclear $\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I}$ com o campo magnético externo estático $\vec{B}_0 = B_0\hat{z}$, é dada por[5]:

$$E = -\sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_0 = -\sum_i \hbar(\gamma_i B_0) = -\hbar \sum_i \omega_0^i I_z^i \quad [2.2]$$

sendo esta a equação fundamental de RMN, uma vez que sem o efeito Zeeman não pode haver espectroscopia de RMN [6, 7].

2.2.2 Interação dos Sistemas de Spin RF

Transições entre níveis de energias de um sistema de spins podem ser realizadas excitando os núcleos de um dado sistema por meio da aplicação de um campo magnético oscilante com frequência adequada (faixa de MHz ou r.f.) para promover transições de spins entre os níveis de energia Zeeman.

Sendo ω_1 a frequência de oscilação do campo \vec{B}_1 , temos que H_{RF} é dado por:

$$H_{RF} = -\sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_{RF} \quad [2.3]$$

O efeito de H_{RF} é induzir transições entre os auto-estados de H_z , com probabilidades por unidade de tempo dada pela “regra de ouro de Fermi”:

$$P_{m \rightarrow n} = P_{n \rightarrow m} \cong \gamma^2 B_1^2 \left| \langle m | I_x | n \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_L) \quad [2.4]$$

A expressão da probabilidade é tanto maior quanto maiores forem o fator giromagnético do núcleo em questão e a intensidade do campo de r.f. de excitação; a função δ , centrada na frequência de Larmor, garante que o campo \vec{B}_1 deve oscilar com frequência exatamente igual ao espaçamento, em frequência, dos níveis de H_z , para que ocorra a absorção de energia pelo sistema de spins.

2.2.3 Interação Dipolar

O acoplamento entre os spins nucleares através dos seus momentos dipolares magnéticos, é representado pelo hamiltoniano dipolar que é expresso pela seguinte equação:

$$H_D = \sum_{i < k} (-2\gamma^i \gamma^k \hbar) \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \vec{I}_\alpha^i \cdot \vec{D}_{\alpha\beta} \cdot \vec{I}_\beta^k \quad [2.5]$$

onde $\tilde{D}_{\alpha\beta}$ é o tensor de segunda ordem, simétrico e de traço nulo, que representa a interação dipolar magnética[5, 8].

2.2.4 Interação Quadrupolar

As interações quadrupolares estão presentes somente quando núcleos com spin $I > 1/2$ estão envolvidos. Tais núcleos possuem uma distribuição assimétrica de cargas elétricas (Figura 2.2) e interagem com os gradientes de campo elétrico presentes na amostra. A interação elétrica entre este quadrupolo e o ambiente eletrônico encurta o tempo de vida dos estados magnéticos (α e β) de spin nuclear[9], resultando também no alargamento da linha de ressonância[10].

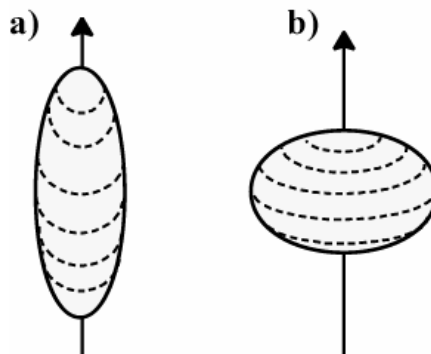


Figura 2.3: Visão clássica de núcleos quadrupolares: distribuição elipsoidal Prolata (A) e Oblata (B) de carga. Figura adaptada da referência [9].

Sendo esta interação importante se o núcleo tiver spin $I > 1/2$, com um momento quadrupolar eQ . Neste caso o hamiltoniano para um só spin I quadrupolar será[9]:

$$\hat{H}_Q = \tilde{I}^i \cdot \tilde{Q} \cdot \tilde{I}^k \quad [2.6]$$

Onde \tilde{Q} é o tensor quadrupolar, $\tilde{Q} = [eQ/(2I-1)h] \tilde{V}$, e \tilde{V} é o tensor gradiente de campo elétrico no local do núcleo.

2.2.5 Interação de Deslocamento Químico

A posição da linha de RMN para qualquer núcleo depende estritamente do ambiente eletrônico [11]. Sabe-se que o movimento dos elétrons na nuvem eletrônica induzida pelo campo estático B_0 do

espectrômetro pode alterar o campo local do núcleo ($B_{\text{eff}} = (1-\sigma) B_0$ [12], onde σ é o tensor proteção magnética. Este efeito de proteção nuclear produzida pode ser descrito pelo Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{DQ} = -\sum_i \vec{\mu}^i \cdot (\vec{\sigma}^i \cdot \vec{B}_0) = -\gamma \hbar \sum_i \vec{I}^i \cdot \vec{\sigma}^i \cdot B_0 \quad [2.7]$$

onde $\vec{\sigma}^i$ representa um tensor simétrico de segunda ordem, denominado tensor de deslocamento químico que caracteriza a blindagem do i-ésimo sítio nuclear por sua nuvem eletrônica. As constantes \vec{I}^i , \vec{B}_0 e γ^i representam, respectivamente, o operador de spin nuclear, o vetor campo magnético e o fator magnetogírico nuclear.

2.3 Utilização de Três Técnicas Básicas de RMN

A combinação das três técnicas abaixo permite o estreitamento de linha do sinal de RMN em estado sólido:

1. Rotação das amostras em torno do Ângulo Mágico (Magic Angle Spinning - MAS)
2. Polarização Cruzada (Cross Polarization - CP)
3. Desacoplamento (Decoupling - DEC)

2.3.1 Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico

Em 1959, I. J. Lowe divulgou na *Physical Review Letters* [13], uma experiência de RMN utilizando amostras de Teflon e CaF_2 sob rotações rápidas. Através deste experimento Lowe conseguiu observar as linhas de RMN das amostras sólidas rodando a uma certa velocidade angular ω_s . Ele observou que as linhas de RMN apresentavam bandas laterais “aguçadas ou finas como ele dizia”, separadas pela mesma frequência de rotação ω_s . Estas bandas laterais provêm da modulação temporal causada pela rotação em torno do ângulo mágico na componente anisotrópica da interação de Desvio Químico[14].

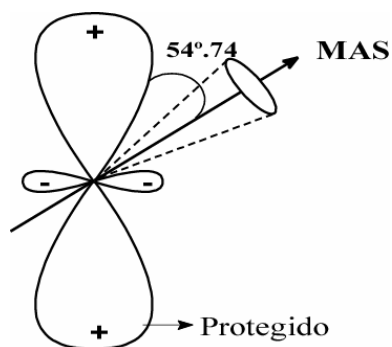


Figura 2.4: Demonstração da proteção magnética do núcleo em estudo, o ângulo mágico é 54,47°. O ângulo mágico está entre o campo magnético externo e o eixo de qualquer amostra que está sob rotação. Figura Adaptada da referência [1].

A técnica MAS consiste em girar a amostra em torno de um eixo que forma um ângulo de 54,74° em relação à direção do campo magnético externo aplicado B_0 (Figura #), para que anule a dependência geométrica ($3\cos^2 \theta - 1$) das interações magnéticas (Desvio Químico, Dipolar). Os espectros de ^1H são muito largos devido ao acoplamento homonuclear da ordem de 50 kHz, quando comparado aos obtidos do núcleo de ^{13}C sob MAS. Já os espectros com alta resolução de ^{13}C são mais informativos, podendo inclusive fornecer informações quantitativas em estado sólido [1, 2, 9, 10, 15-19].

2.3.2 Polarização Cruzada

Em 1973 Pines, Gibby e Waugh divulgaram um trabalho no *Journal of Chemical Physics* 59, o qual tratava em relatar o ganho de sensibilidade de um dado núcleo raro S através da transferência de polarização de um núcleo abundante I [6]. A técnica Polarização Cruzada - CP, consiste em otimizar os problemas relacionados com baixa abundância natural de núcleos raros. O efeito do CP é provocar um aumento da magnetização de núcleos raros do tipo ^{13}C em favor de núcleos abundantes, ^1H , facilitando (diminuindo) a relaxação spin-rede (T_1) e melhorando (aumentando) a relação sinal/ruído num fator $\gamma_H / \gamma_C \approx 4$ [1, 2, 9, 10, 15, 17-19]. Neste caso os núcleos abundantes I aproximam-se de um reservatório térmico, e a sua transferência de polarização para o núcleo raro S se dá por processo favorável, de natureza termodinâmica. Favorecendo um sistema de alta magnetização alinhada a um baixo campo magnético B_0 [1, 9]. Este contato térmico é estabelecido no chamado sistema girante de coordenadas, quando a condição de Hartmann-Hahn, $\gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C}$ é satisfeita através da

aplicação de campos de r.f. para o núcleo I e S simultaneamente [20]. A Figura 2.5 apresenta uma demonstração hipotética deste reservatório térmico.

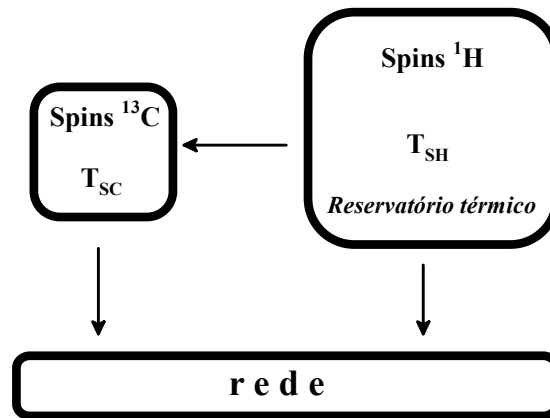


Figura 2.5: Representação de um reservatório térmico nuclear de prótons

Quando ambos os sistemas de spins apresentarem as mesmas frequências angulares $\omega_1 (= \gamma B_1)$, obtidas através do ajuste da intensidade B_1 no sistema de coordenadas girantes, a condição de Hartmann-Hahn é satisfeita, e a transferência de polarização é permitida[20]. O sistema girante de coordenadas é um sistema que gira com a frequência de ressonância de cada núcleo em particular em torno de \vec{B}_0 . Em tal sistema, a frequência de precessão de Larmor γB_0 é eliminada, o que significa o desaparecimento de \vec{B}_0 . O único campo magnético que age sobre cada spin é o campo de RF estático, neste referencial, e tem o mesmo papel de \vec{B}_0 no sistema de referência do laboratório. Neste caso, pode-se observar que a condição de Hartmann-Hahn significa que os dois núcleos terão a mesma frequência de Larmor em seus respectivos sistemas girantes de coordenadas, $\omega_{1H} = \omega_{1C}$. Veja a ilustração deste processo na Figura 2.6.

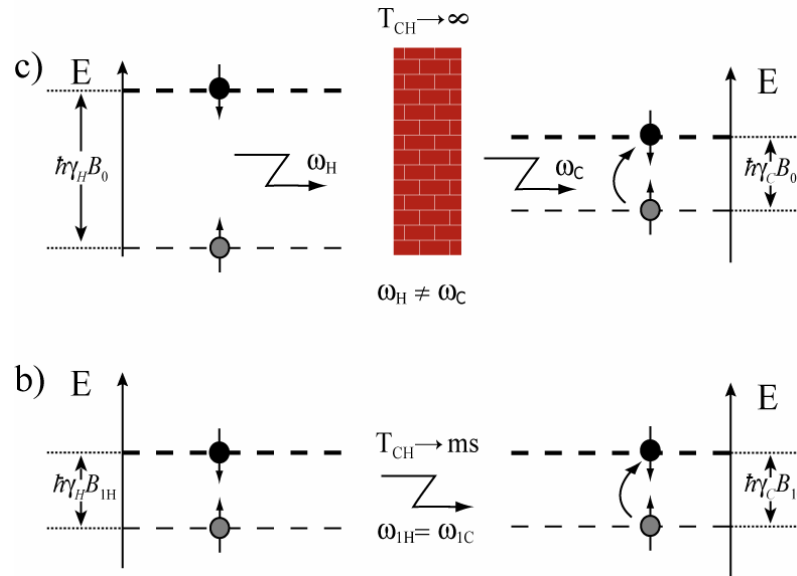


Figura 2.6: Polarização cruzada estabelecimento da relação entre o hidrogênio e o carbono no eixo rotatório, condição de Hartmann-Hahn. Níveis de energia: a) Referencial de Laboratório e b) Referencial Girante .

2.3.3 Desacoplamento Dipolar

A técnica de Desacoplamento Dipolar Heteronuclear (DEC) foi proposta originalmente por Sarles e Cotts [21]. O desacoplamento é feito através da redução do B_{eff} produzido pelo dipolo magnético do núcleo I (abundante) ao longo da direção z , a partir da aplicação de uma r.f. (seletiva). A interação para o caso do ^{13}C (abundância $\sim 1\%$) é do tipo heteronuclear $^1H-^{13}C$ diretamente ligados ou próximos. O desacoplamento de núcleos diretamente ligados $^1H-^{13}C$ (da ordem de 100-300 kHz) é incompleta, mas é total para núcleos separados (da ordem de 1-10 Hz).

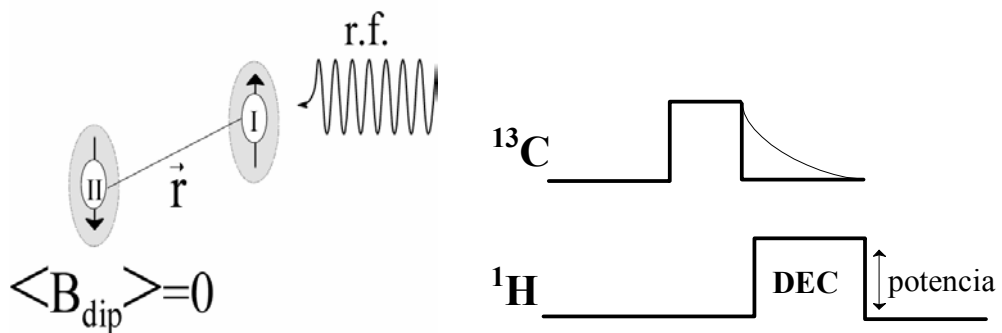


Figura 2.6: Figura ilustrativa do desacoplamento dipolar campo médio produzido pelo núcleo abundante rotulado como I, levando o campo médio do núcleo raro II a zero.

2.4.4 Combinação das Três Técnicas

Em 1977 Schaefer e Stejskal utilizaram a combinação de três técnicas, CP, DEC e MAS em apenas um experimento de alta resolução em sólidos[5, 19]. A problemática da combinação das técnicas convencionais de RMN do estado sólido, é quando utilizamos o CP e MAS juntos num mesmo experimento, pois precisamos ficar atentos quanto a velocidade de rotação ω_R , a qual pode influenciar na condição de Hartmann-Hahn e influenciar na temperatura da amostra[1, 3]. Por outro lado, esta combinação resulta na espectroscopia de RMN de alta resolução do estado sólido[2].

Referências:

1. Stejskal, E.O. and J.D. Memory, *High Resolution NMR in the Solid State*. 1994, New York. 189.
2. Silvestri, R.L. and J.L. Koenig, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry to Solid Polymers*. Analytica Chimica Acta, 1993. **283**: p. 997-1005.
3. Bathista, A.L.B.S., *Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido CP/MAS/DEC* - <http://geocities.yahoo.com.br/andrebatista/>. 2003.
4. Eisberg, R. and R. Resnick, *Física Quântica*. 15 ed. 1979, Rio de Janeiro: Ed. Campus.
5. Bonagamba, T.J., *Supressão de Bandas Laterais em Experimentos de RMN com Rotação em Torno do ângulo Mágico*, in *Departamentode Física e Informática*, Universidade de São Paulo: São Carlos -SP. p. 82.
6. Bathista, A.L.B.S. and J.S. Nogueira. *Elementos Históricos da Ressonância Magnética Nuclear*. in *VII Jornada Brasileira de Ressonância Magnética Nuclear*. 2002. Maringá-PR.
7. Figueroa Villar, J.D., *Aspectos Quânticos da Ressonância Magnética Nuclear*. Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear. Vol. 2. 2000, Rio de Janeiro: AUREMN. 85.
8. deAzevedo, E.R., *Novas Metodologias de Ressonância Magnética Nuclear para o Estudo da Dinâmica Lenta em Materiais Orgânicos no Estado Sólido: Aplicações em Polímeros e Proteínas*, in *Instituto de Física de São Carlos*. 2001, Universidade de São Paulo: São Carlos. p. 197.
9. Gil, V.M.S. and C.F.G.C. Geraldés, *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*. 1987, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1012.
10. Bonagamba, T.J., *Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear*, in *Instituto de Física de São Carlos*. 1991, Universidade de São Paulo: São Carlos.
11. McWeeny, R., *Spins in Chemistry*. 1970, New York: Academic Press.
12. Lamb, W.E., *Internal Diamagnetic Fields*. Physical Review, 1941. **60**: p. 817-819.
13. Lowe, I.J., *Free Induction Decays of Rotating Solids*. Physical Review Letters, 1959. **2**: p. 285-287.
14. Lowe, I.J. and R.E. Norberg, Physical Review, 1957. **107**: p. 46.

15. Chandrakumar, N. and S. Subramanian, *Modern Techniques in High-Resolution FT-NMR*. 1987, New York: Springer-Verlag. 388.
16. de Souza, P.H., *A Espectroscopia de Alta Resolução e Relaxação em Sólidos por RMN Aplicada ao Estudo de Compostos Híbridos Sílica-Poli(propileno glicol)-LiClO₄ Condutores Iônicos e do Polímero Condutor Eletrônico Poli(parafenileno) Dopado com FeCl₃*, in *Instituto de Física de São Carlos*. 1998, Universidade de São Paulo: São Carlos.
17. Freitas, J.C.C., *Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Multinuclear aplicada ao Estudo de Zeólitas*, in *Instituto de Física de São Carlos*. 1994, Universidade de São Paulo: São Carlos.
18. Koenig, J.L., *Spectroscopy of Polymer*. 1992, Washington: American Chemical Society. 328.
19. Stejskal, E.O., J. Schaefer, and J.S. Waugh, *Magic-Angle Spinning and Polarization Transfer in Proton-Enhanced NMR*. *Journal of Magnetic Resonance*, 1977. **28**: p. 105-112.
20. Hartmann, S.R. and E.L. Hahn, *Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame*. *Physical Review*, 1962. **128**(5): p. 2042-2053.
21. Sarles, L.R. and R.M. Cotts, *Double Nuclear Magnetic Resonance and the Dipole Interactions in Solids*. *Physical Review*, 1958. **111**(3): p. 853-859.

6 RESINAS E GOMAS NATURAIS

6.1 INTRODUÇÃO

Atualmente, com a internacionalização da economia e as crescentes pressões por legislação ambiental, é cada vez maior a procura de soluções alternativas para o uso de tecnologia com menor comprometimento com o ambiente.

O esgotamento das reservas petrolíferas tem feito com que a pesquisa por materiais que não são derivados do petróleo aumentasse nos últimos anos. É desejado que esses novos materiais possuam propriedades semelhantes ou superiores aos dos produtos derivados do petróleo. Além disso, é também desejado que esses novos produtos sejam biodegradáveis para minimizar o impacto ambiental.

Uma das alternativas é a utilização de polímeros naturais como substituintes dos derivados do petróleo. Entre esses polímeros naturais encontram-se as resinas e as gomas provenientes de exsudatos naturais dos troncos de árvores.

O Brasil situa-se em uma posição privilegiada, geograficamente, por possuir em seu território vários ecossistemas distintos, como o pantanal, o cerrado e a floresta amazônica. Com isso, a diversidade vegetal é muito grande e as possibilidades da existência de resinas e gomas naturais sem estudo científico e com potencial utilidade econômica nessa área é alta. Mas para que as resinas e gomas naturais possam ser tecnologicamente úteis, é necessário que se conheça a sua composição e propriedades físico-químicas.

As resinas naturais são, geralmente, muito duras e transparentes podendo ser também translúcidas. Mesmo assim são materiais fusíveis, com ponto de fusão relativamente baixo (entre 30 e 60°C). São insolúveis em água, mas solúvel em alguns solventes orgânicos. Do ponto de vista químico, as resinas apresentam estrutura amorfa e altamente complexa. São compostos basicamente de terpenóides de maior peso molecular, como os di e triterpenóides, oxidados e polimerizados. Quando aquecidas, as resinas apresentam-se como misturas complexas de ácidos resínicos, álcoois resínicos, resinotanóis, ésteres e resenos.

As gomas naturais são polissacarídeos que podem ser obtidos de exsudatos de algas, do tronco de árvores, de sementes ou por fermentação microbológica. O que

propõe-se discutir aqui são as gomas provenientes do tronco de árvores. As gomas, em geral, têm uma composição tipicamente heterogênea. São solúveis em água e insolúveis na maioria dos solventes orgânicos. Após hidrólise, os componentes mais frequentemente observado são arabinose, galactose, glicose, manose, xilose e vários ácidos urônicos. Estes últimos podem formar sais com cálcio, magnésio e outros cátions. As gomas também funcionam como reserva alimentar de algumas plantas. As impurezas mais comuns das gomas naturais são os sais inorgânicos, outras substâncias de baixo peso molecular, proteínas, ligninas e ácidos nucleicos.

É importante ressaltar que os exsudatos tanto resínicos quanto gomosos são uma espécie de defesa natural da planta contra investidas contra seu tronco. Estas investidas podem ser ocasionadas por insetos, por movimentos da próprias plantas durante uma ventania, etc. A produção de exsudatos é maior durante a época da seca e visa vedar algum corte ocasional para evitar a perda de água para o meio. Devido a essa origem, os exsudatos obtidos geralmente contém várias impurezas como insetos mortos, pedaços de madeira, poeira, etc., e precisam, portanto, de serem submetidos a processos de purificação.

A metodologia do isolamento, purificação e caracterização dos componentes poliméricos de resinas e gomas naturais, está distribuída em alguns tópicos que constituem a base deste capítulo. O roteiro inicia-se no trabalho de coleta e se estende até a determinação estrutural dos constituintes poliméricos existentes.

6.2 Coleta e Preparação da Amostra

As resinas e gomas deverão ser coletadas de exsudados naturais do tronco de suas respectivas árvores para serem submetidas a um processo de secagem em estufa, a temperatura de cerca de 60°C, até peso constante, para que seja eliminada a umidade e os possíveis componentes voláteis contidos nas amostras (Dependendo da amostra, a temperatura de secagem pode ser maior ou menor). Após a secagem, as amostras deverão passar por um processo de pulverização, de modo a possuir somente partículas de dimensão reduzida e uniforme, com o intuito de se aumentar a superfície de contato.

6.3 Teste de Solubilidade

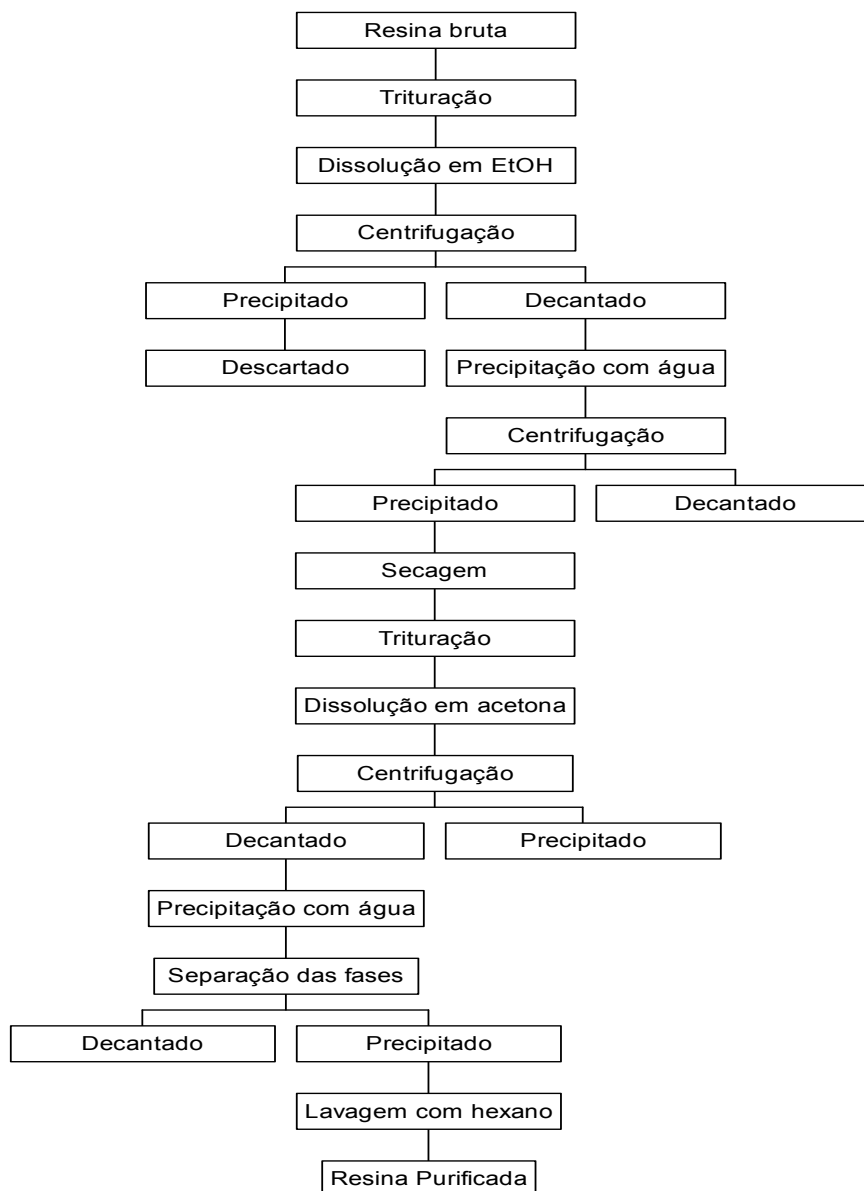
A solubilidade é uma das propriedades mais utilizadas na caracterização de compostos orgânicos, inclusive em polímeros, porque, além de fornecer informações sobre ausência ou presença de grupos funcionais, através da possibilidade de interação destes com moléculas do solvente, informa sobre a forma estrutural da cadeia, pois somente os polímeros lineares e ramificados podem solubilizar, enquanto que os que apresentam ligação cruzada são insolúveis. Através da solubilidade pode-se prever se o polímero é capaz de formar filmes, característica importante para a preparação de materiais compósitos.

Após a secagem e a pulverização, deve-se realizar testes de solubilidade nas amostras com o objetivo de se desenvolver um processo de pré-purificação baseado na separação por solubilização e na extração por precipitação. Além disso, deve-se conhecer a solubilidade dos materiais porque parte das análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) serão realizadas em solução. Este teste será realizado da seguinte maneira: Amostras de 100 mg de resina ou goma pulverizada serão colocadas em tubos de ensaio. Em seguida, adiciona-se 1,0 mL de solvente. Agita-se o tubo de ensaio vigorosamente durante alguns minutos, acompanhando o comportamento da mistura. Estes ensaios serão realizados, preferencialmente, a temperatura ambiente. No entanto, pode-se ir variando a temperatura do sistema para determinar-se em que condições a amostra é mais ou menos solúvel.

Nos ensaios de solubilidade de resinas e gomas forma-se, inicialmente, uma substância muito viscosa que se dissolve após agitação. Com o passar do tempo pode vir a formar um líquido sobrenadante viscoso (dependendo da natureza da amostra) e outra parte que não se dissolve. Geralmente, as resinas e gomas naturais perdem a sua cor característica quando dissolvida em solventes distintos, provavelmente pela perda de sua porção volátil (unidades terpênicas) que é despreendida com os solventes orgânicos empregados na uma purificação da mesma.

6.4 Isolamento e Purificação

A partir da análise dos dados obtidos com o ensaio de solubilidade, pode-se desenvolver um processo de isolamento e purificação para as amostras. Esse processo consiste, basicamente, na separação por solubilização e na extração por precipitação. O Fluxograma 2 mostra o esquema de isolamento e purificação para amostras de resinas (material insolúvel em água).



Fluxograma 2: Método das resinas

Através desse método, ocorre o separação da maior parte das impurezas, como poeira, pedaços de madeira, resíduos de insetos etc., além de eliminar as substâncias de baixo peso molecular como os resíduos de óleo das óleo-resinas.

O método das gomas é semelhante ao das resinas, mas levando-se em conta solubilidade das gomas em água.

6.5 Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear

A determinação da estrutura molecular dos compostos isolados é feita principalmente através de várias espectroscopias como a de infravermelho (IV) e a de ressonância magnética nuclear. Neste ocasião será sugerida a espectroscopia de ressonância magnética nuclear por ser uma espectroscopia de ponta e por permitir analisar materiais em solução, estado sólido e estado gasoso. Mesmo que a amostra não se vaporize, como é o caso das gomas e resinas, pode-se adsorver um gás, como por exemplo o xenônio-129, e a análise deste gás gera informações sobre a região amorfa do material e infere resultados sobre sua dinâmica molecular.

Ressonância magnética nuclear, como todas as formas de espectroscopia, trata-se da interação de radiação eletromagnética com a matéria. Entretanto, RMN diferencia da espectroscopia ótica em vários aspectos fundamentais. Primeiro, a separação entre os níveis de energia $\Delta E = h\nu$ é um resultado da interação do momento magnético de um núcleo atômico com um campo magnético aplicado. Segundo, a interação é com a componente magnético da radiação eletromagnética em vez da componente elétrica e terceiro, vários aspectos desta interação pode ser descrita numa forma clássica. Na espectroscopia de RMN, é possível controlar a frequência, e descrever a interação da radiação com os spins nucleares. Isto contribui em grande parte ao desenvolvimento de várias técnicas empregadas na RMN.

Por causa da complexidade de suas estruturas moleculares dos polímeros naturais ou por causa da pequena diferença entre unidades isoméricas (polímeros sintéticos) a investigação da macromolécula requer boa resolução espectral. Os picos no espectro de RMN são muito sensíveis a estrutura e conformação da molécula, às interações intermoleculares e à troca química e mudanças de conformação, e os tempos de relaxação são sensíveis a dinâmica molecular. Por estes motivos, RMN é uma técnica muito útil.

LEITURA RECOMENDADA

- Robbers, J. E., Speedie, M. K., Tyler, V. E. *Farmacognosia e Farmacobiotechnologia*. Tr. Bastos, J. K. São Paulo: Premier, 1997.
- Barcellos, M. T. F. C., Veiga Jr., V. F., San Gil, R. A. S., Souza, L. A. C., Pintos, A. C. *Caracterização Estrutural de Resinas por RMN ¹³C no Estado Sólido*, in: Anais do VII Encontro de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear p. 17, Angra dos Reis, 1999.
- De Bussy, J.H. *Materials and Technology*. **5**, p.129 (1972)
- Costa, S. M. O., Rodrigues, J. F., Paula, R. C. M. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, n.º 2, 49 (1996).
- Silva, A. G., Rodrigues, J. F., Paula, R. C. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. n.º 2, 34 (1998).
- Silva, E. O., Nogueira, J. S. *Caracterização Estrutural da Resina do Jatobá para o Emprego como Impregnante em Madeira de Densidades Baixa e Média*, in: Anais do VIII Encontro de Iniciação Científica – UFMT, p65, Cuiabá, 2000
- Bathista, A. L. B. S., Silva, E. O., Tavares, M. I. B., Nogueira, J. S. *Métodos Básicos de Obtenção Multidisciplinar de Porções Polimérica de Resinas Naturais*, in: Livro de Resumos dos Trabalhos do III Encontro Regional de Polímeros da Regional Leste Abpol p. 79, Rio de Janeiro 2000
- Rodrigues, J. F.; Paula, R. C. M.; Costa, S. M. O. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, n.º 1,31 (1993)
- Scaff, Luiz Alberto. Bases físicas da radiologia. São Paulo: SARVIER, 1979.
- Alfrey, T. Gurnee, E.F. *Polímeros Orgânicos em materiais compostos (composites) Polímeros expandidos*. In: *Polímeros Orgânicos*, Tr.: Júlio Buschinelli. São Paulo: Edgard Blucher, 1971.
- David, J. M., David, J. P., Souza, G. L. S., López, I. *Estudo de RMN de ¹³C de derivados químicos de diterpenos do tipo labdâmico*, in: Anais do VIII Encontro de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear & I Encontro Luso-Brasileiro de Ressonância Magnética Nuclear. p101-102
- Bathista, A. L. B. S., Silva, E. O., Tavares, M. I. B., Nogueira, J. S. *Métodos Básicos de Obtenção Multidisciplinar de Porções Polimérica de Resinas Naturais*, in: Livro de Resumos dos Trabalhos do III Encontro Regional de Polímeros da Regional Leste Abpol p. 79, Rio de Janeiro 2000

- Mano, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. Edição 2. São Paulo– SP: Edgard Blucher Ltda. 1991. P. 193.
- Tavares, M. I. B., *Polymer Testing*, **19**, 899 (2000)
- Bovey, F.A., Mirau, P.A., “NMR of Polymers”, Academic Press, New York, 1996.
- Tonelli, A. E. “NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection”, VCH, New York, 1991.
- Harris, R.K, NMR studies of solid polymer, in *Polymer Spectroscopy*, Ed., A.H. Fawcell, John Wiley & Sons, England, 1996
- VAN DEN BERG, M. E. Contribuição à flora medicinal do Estado Mato Grosso. In: VI Simpósio de Plantas Medicinais do Brasil, Fortaleza – CE: SBPC, 1980.
- BATHISTA, A. L. B. S., MILLIOMEN, W. C. C. Estudo da resina de *Hymenaea courbaril* por Espectroscopias de Raios-X, Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear. VIII Encontro de Iniciação Científica – Universidade Federal de Mato Grosso, 2000, Cuiabá: EdUFMT.
- ARAÚJO, R. C., NOGUEIRA, J. S. **Determinação da variação da umidade das espécies de madeira do estado de Mato Grosso impregnadas e não impregnadas com Polímero natural.** Cuiabá, MT. VII Encontro de Iniciação Científica - Universidade Federal de Mato Grosso, *Anais*, 16 a 18 Junho. 1999.

ALFREY, T., GURNEE, E.F. Polímeros Orgânicos em materiais compostos (cposites) Polímeros expandidos. In: Polímeros Orgânicos, Tr.: Júlio Buschinelli. São Paulo: Edgard Blucher, 1971.

- ROBBERS, J. E., SPEEDIE, M. K., TYLER, V. E. *Farmacognóia e Farmacobiocnologia*. Tr. Bastos, J. K. São Paulo: Premier, 1997.
- REY, A. B. *Física/Química modernas. Química Fundamental*. São Paulo - SP: Edições Fortaleza, 1970. Vol. 2.

GARY, D. Christian - 5 th ed. p. cm. Analytical Chemistry - Quantitative I. Title. Q. D. 101.2.C57. 1994

COLLINS, H. Carol e BRAGA, L. Gilberto. 2º ed. - Campinas. ED. da Unicamp 1997. Série Manuais

- FREITAS, P. C. D., BACCHI, E. M. *Práticas de Farmacognóia*. 3d. São Paulo: Faculdade de Ciências Farmacêuticas Da Universidade de São Paulo, 1992.

- MATTOS, E. J. A. *Introdução a fitoquímica Experimental*. 2d. Fortaleza: Edições UFC, 1997.
- UGAZ, ° L. *Investigación Fitoquímica*. 2d. Perú: Fondo Editorial PUC Perú, 1994.
- MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. Edição 2. São Paulo– SP: Edgard Blucher Ltda. 1991. P. 193.
- CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 39, 1999, Goiás. Livro de Resumos, Goiania-Go,1999 . p. 445.
- WILLIAMS,W.S.C. *Nuclear and Particle Physics*. New York: OXFORD, 1991.
- OKUNO, Emiko. *Radiação, riscos e benefícios*. São Paulo: HARBRA, 1988
- TAUHATA, Luiz et. all. *Radiação Nuclear – Usos e Cuidados*. Rio de Janeiro: CNEN, 1984.
- SCAFF, Luiz Alberto. *Bases físicas da radiologia*. São Paulo: SARVIER, 1979.

7 PRÁTICA DE POLÍMEROS

Prática nº 1

Título: Síntese de um polímero – Formação de espuma

Materiais:

- Copo de plástico descartável;
- Palito de picolé;
- Etilenoglicol;
- Diisocianato de parafenileno.

Procedimento:

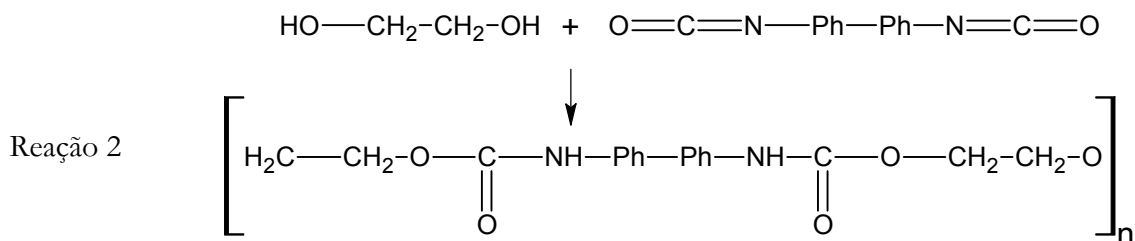
Colocar no copo de plástico cerca de 5 mL de etilenoglicol e cerca de 5 mL de diisocianato de parafenileno. Homogeneizar com o palito. Observar a evolução da reação.

Interpretação Microscópica:

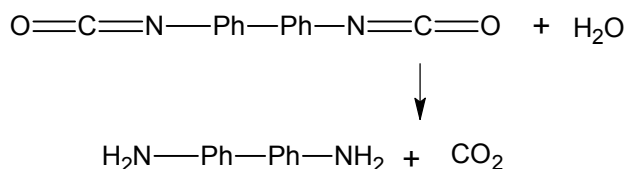
O etilenoglicol, ao reagir com o diisocianato de parafenileno produz um polímero; ao mesmo tempo, uma segunda reação ocorre e nesta um gás é produzido. A saída do gás promove a expansão do polímero sobre a forma de uma espuma.

Expressão Representacional:

Reação 1



Prática nº 2



Título: Síntese de um tipo de polímero – Borracha natural

Materiais:

- Copo de plástico descartável;
- Palito de picolé;
- Látex;
- Ácido acético (vinagre).

Procedimento:

Interpretação Microscópica:

No látex, as moléculas do hidrocarboneto 1,3-metilbutadieno estão agregados em partículas, com tamanho médio de 0,5 micrometros, sendo algumas só perceptíveis através da microscopia eletrônica. As partículas em forma de pérolas estão em constante agitação (movimento browniano). Elas tendem a coalescer quando o látex (que é neutro,

pH entre 7,0 e 7,2) fica exposto ao ar por um período entre 12 e 24 horas. Neste período, acontece naturalmente a reação de produção do ácido láctico que reduz o pH para 5,0, ocorrendo a polimerização espontânea, isto é, a formação da borracha. A estrutura da borracha pode ser representada por $(C_5H_8)_n$, onde n é da ordem de 10.000 e apresenta massa molar média de 600.000 a 950.000 g/mol. As propriedades mais importantes da borracha são a elasticidade e a impermeabilidade.

Expressão Representacional:

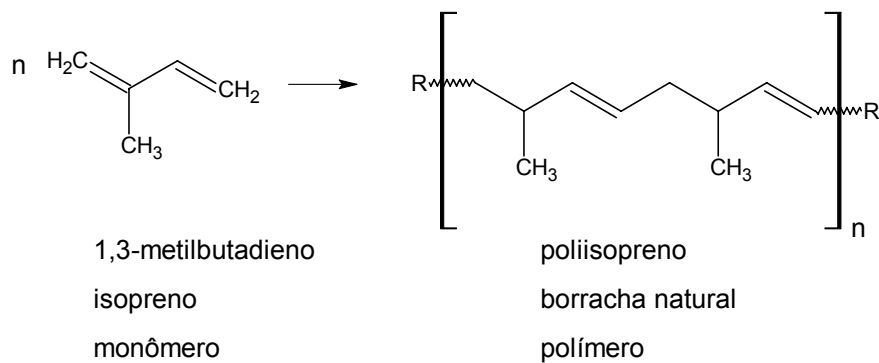
Prática nº 3

Título: Elasticidade da borracha

Materiais:

- Dois balões de borracha;
- Uma agulha de tric.;

Procedimento:

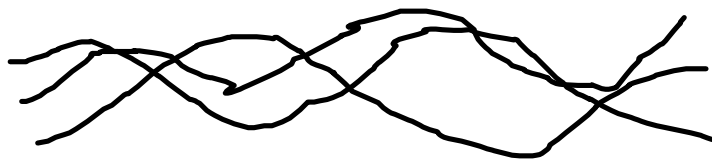


Inflar com ar os balões tendo o cuidado de deixar um com volume de ar próximo ao limite de elasticidade da borracha (cheio) e outro com pouco ar, longe de estar no limite de elasticidade. Com agulha tentar atravessar cada um dos balões, de forma a conseguir reter o ar no interior do balão.

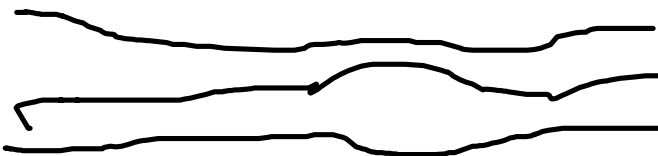
Interpretação Microscópica:

A borracha não é um polímero linear. Entre as diversas cadeias do polímero ocorrem ligações cruzadas criando assim uma estrutura tridimensional que toma grande número de conformações diferentes originando formas torcidas e enroladas. Isto explica a propriedade de estiramento da borracha. Na estrutura da borracha, as moléculas grandes e flexíveis tendem a se enrolar de maneira desordenada e quando o material é esticado as moléculas ficam desenroladas. Quando um material esticado é solto, a desordem aumenta e a borracha se contrai. Essa situação particular do polímero permite que ele possa conter um fluido e adaptar-se as transformações provocadas pelas mudanças de forma deste fluido.

Expressão Representacional:



Borracha solta



Borracha esticada

Prática nº 4

Título: Cristalização da borracha – Temperatura vítrea

Materiais:

- Bolinhas de borracha;
- Nitrogênio líquido.

Procedimento:

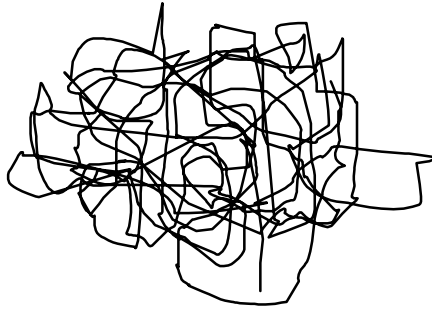
Verificar a flexibilidade da bolinha de borracha. A seguir mergulhar a bolinha no nitrogênio líquido por alguns minutos e lança-la contra a parede

Interpretação Microscópica:

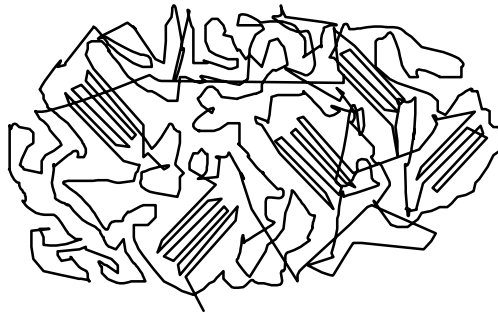
Um polímero como a borracha, submetido a uma temperatura suficientemente elevada, torna-se um material fundido amorfo, extremamente pegajoso. Quando a borracha é resfriada ocorre a formação de regiões chamadas cristalinos, mas ainda

persiste muito material amorfo onde o enrodilhamento acentuado confere aos polímeros flexibilidade. A 25°C, as cadeias podem enrodilhar-se de uma forma a outra, milhares de vezes, porém tal movimento é extremamente lento a -100°C. Com o resfriamento a -196°C (nitrogênio líquido) o enrodilhamento torna-se cada vez mais lento, a mobilidade da cadeia é insignificante e o polímero é um sólido duro, vítreo e quebradiço.

Expressão Representacional:



Polímero a temperatura ambiente



Polímero submetido a baixas temperaturas

Prática nº 5

Título: Termoplásticos e termorrígidos

Materiais:

- Placa metálica;
- Fonte de aquecimento;
- Plásticos: garrafas de refrigerantes, saquinhos de supermercado, pedaços de bateria, cabo de panela, etc.

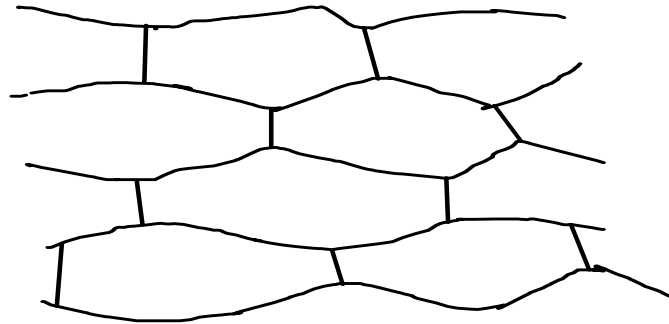
Procedimento:

Executar testes de aquecimento com os diversos materiais, com o intuito de identificar quem é termoplástico e quem é termorrído.

Interpretação Microscópica:

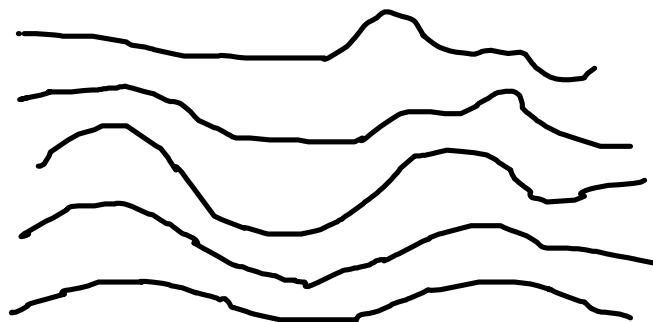
Um material termoplástico pode ser refundido (transformação física) muitas vezes. Isto é possível porque as cadeias não são interligadas e podem deslizar uma sobre as outras. Nos plásticos termorrígidos este movimento não é possível por causa das ligações cruzadas (entre cadeias) e o sólido não pode ser moldado.

Expressão Representacional:



Estrutura de um polímero termorrígido

Estrutura de um polímero termoplástico



Prática nº 6

Título: Solubilidade de um polímero

Materiais:

- Béquer ou copo grande incolor;
- Acetona, acetato de etila, terebentina, clorofórmio, diclorometano, etc.
- Isopor.

Procedimento:

Colocar em um recipiente de vidro incolor aproximadamente 200 mL do solvente, em seguida adicionar ao sistema o isopor até formar uma pasta viscosa.

Interpretação Microscópica:

Plástico, fibras e borrachas são insolúveis em água, que é um solvente polar, mas dependendo da estrutura do polímero ela pode ser solúvel em outros solventes apolares.

Polímeros orgânicos podem ser: polares ou apolares; cristalinos ou amorfos, lineares ou com ligações cruzadas.

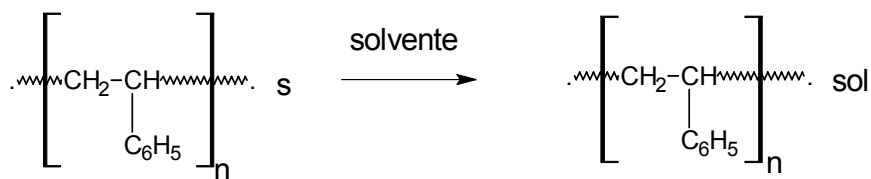
Um polímero amorfo, não polar e linear é miscível em todas as proporções com um solvente orgânico desde que haja coincidência entre as respectivas polaridades.

O isopor, poliestireno expandido, é completamente miscível com benzeno, tolueno, tetracloreto de carbono, mas é apenas inchado parcialmente por hexano e por acetona.

Um polímero cruzado e amorfo, como a espuma de poliuretano, ou a borracha natural, não pode dissolver-se em nenhum solvente, mas seu grau de inchamento é uma medida de afinidade pelo solvente.

Polímeros cristalinos são muito menos solúveis que polímeros amorfos.

Expressão Representacional:



Prática nº 7

Título: Utilização de um polímero como gel absorvente

Materiais:

- Copo de plástico descartável (transparente);
- Palito de picolé;
- Poliacrilato de sódio;
- Água.

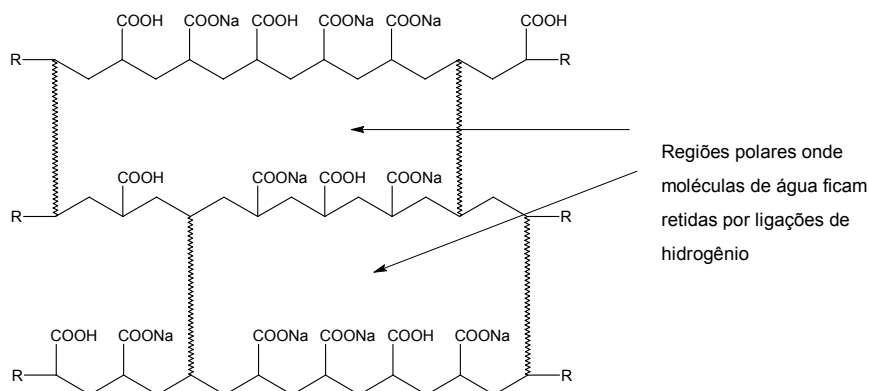
Procedimento:

Ao copo de plástico adicionar cerca de 1,0 g de poliacrilato de sódio. Adicionar 200 mL de água. Agitar com o palito. Deixar em repouso. Observar a consistência do material.

Interpretação Microscópica:

O poliacrilato de sódio possui ao longo da cadeia grande quantidade de grupos polares hidrofílicos. Esses grupos formam ligações de hidrogênio (pontes de hidrogênio) com a água e retém a água nos interstícios da rede polimérica.

Expressão Representacional:



Prática nº 8

Título: Formação de uma geléia

Materiais:

- Solução saturada de ácido bórico;
- Cola à base de álcool polivinílico (PVA);
- Copo de vidro ou plástico;
- Corante (azul de metileno ou anilina)
- Palito de picolé.

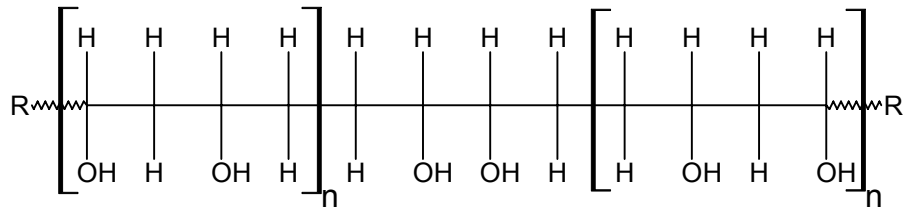
Procedimento:

Ao copo de plástico adicionar aproximadamente 5 mL de cola e 5 mL de água. Homogeneizar e adicionar lentamente com agitação constante 5 mL da solução de ácido bórico. Caso queira que o material tenha uma melhor aparência, adicione corante antes de colocar a solução de ácido bórico.

Interpretação Microscópica:

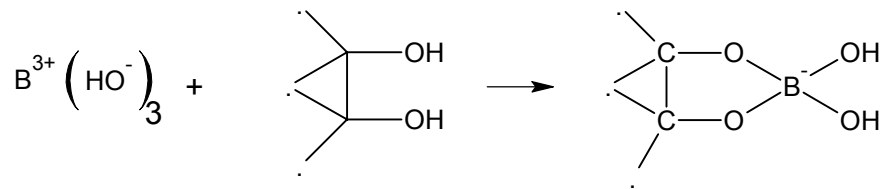
Um polímero é um material, isto é, é sempre uma mistura. A cola é um polímero contendo grupos OH polares ao longo da cadeia. Os átomos de boro do ácido bórico reagem com alguns grupos OH formando um complexo que altera a estrutura tridimensionalmente mudando as propriedades do polímero.

Expressão Representacional:



Estrutura do

álcool polivinílico



Estrutura do complexo ácido bórico – álcool polivinílico

Prática n° 9

Título: Redução na rapidez de combustão

Materiais:

- Vela;
- Tecido de algodão;
- Água.

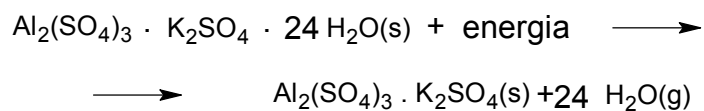
Procedimento:

Prepare uma solução de alúmen em água (10% em massa). Coloque alguns pedaços do tecido ($\cong 20$ cm) e algumas tiras de papel de filtro (de coador de café) na solução. Deixe de molho por 24 horas. Retire o tecido e o papel e deixe-os secar. Compare as velocidades de combustão dos dois materiais.

Interpretação Microscópica:

No tecido ou no papel ocorre a combustão da celulose produzindo gás carbônico, água, resíduo (cinzas) e energia. Nos mesmos materiais, agora contendo alúmen de potássio, uma parte da energia liberada na combustão, é utilizada para a vaporização da água da cristalização. Ocorre, então abaixamento da temperatura na região de combustão do tecido e do papel, retardando a velocidade de propagação da combustão.

Expressão Representacional:

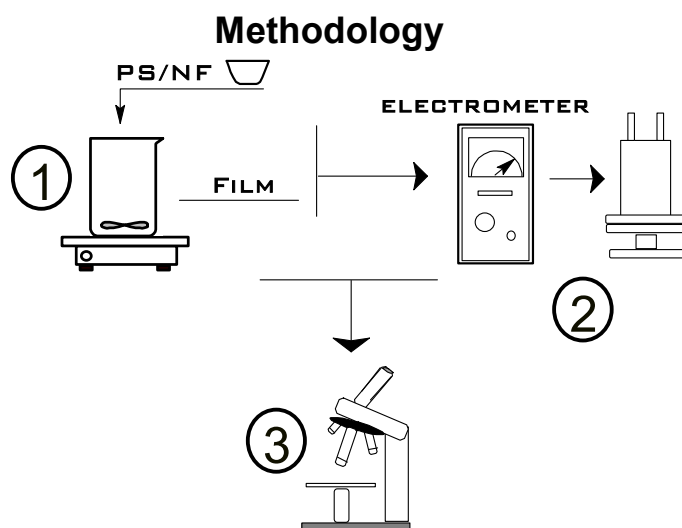


Prática 10 : Formação de compósito

A preparação do filme de PS/NF foi realizada dissolvendo-se primeiramente o NF por 1 hora em HCCl_3 , depois adicionando PS na solução por 4 horas (5%). O pó de NF dissolvido em foi 1%, 3% e 5% em massa. A solução resultante foi depositada em placas de vidro para espalhamento na superfície destas placas e deixadas em estufa a 60° até a evaporação do solvente. Os filmes produzidos tiveram uma avaliação microscopia .e condutividade veja o procedimento na figura 1 e o desempenho na tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de dissolução do Negro de fumo

| Material | Porcentagem (% massa) | Time (h) | Temperatura dissolução ($^\circ\text{C}$) |
|----------|--------------------------|----------|--|
| PS/NF | 1 | 1 | 27 |
| PS/NF | 3 | 4 | 27 |
| PS/NF | 5 | 4 | 27 |



RESULTADO DA SOLUÇÃO

O processo de dissolução do NF/PS de razão 0.01, 0.03 e 0.05, foi realizado em temperatura ambiente e proporcionou um filme flexível. Do ponto de vista macroscópico a dissolução NF/PS apresentou um novo comportamento estrutural, o compósito foi depositado em placas de vidro apresentando filmes brilhantes em ambas as faces, lisos com moderada flexibilidade e uma boa homogeneidade aparente. Com estes resultados da formação do filme, mostrou um determinado grau de compactação da massa NF em PS, a qual tem uma disposição não ordenada de moléculas de NF.

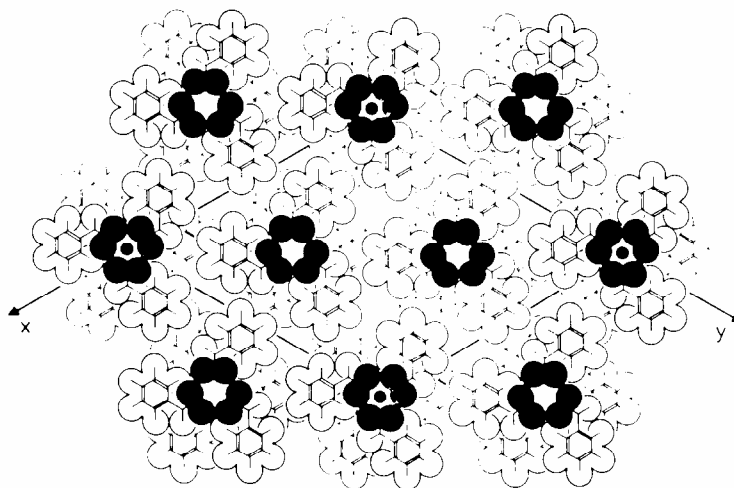
MICROSCÓPIO

NF 1% O filme de 0.05mm de espessura, está com uma fina camada de NF ,porém com partículas agrupadas do mesmo e dispersas ao longo de sua estrutura. devido pouco tempo do NF em agitação com clorofórmio. O filme não está homogêneo, se encontra com ranhuras que parecem formar colmeias. Apresentou fases quebradiça e arranhada.

NF 3% O filme de 0.05mm de espessura, mostrou-se uniforme, porém continuou com partículas agrupadas de NF; embora com grande agitação de NF e clorofórmio. Obtém ranhuras, bem definidas no formato de colmeias.

NF 5% O filme obtido de 0.04mm de espessura, não está homogêneo ,saturou, com muitas partículas de NF agrupadas, deixando espaços totalmente sem o aditivo (NF). Podemos observar que a porcentagem de NF foi muito alta.

A figura abaixo representa uma forma idealizada da estrutura do Poliestireno e a direita superior a sua segmentação molecular em forma de hélice. O negro de fumo dispersa-se não homogeneamente no poliestireno, devido aos grupos funcionais terminais (OH^- , CO^- , CO). Estes favorecendo a forças intermoleculares entre si (van der Walls) e dificultando a dissolução em poliestireno,



CONCLUSÃO

A dissolução do negro de fumo em poliestireno, não teve uma boa homogeneidade no mesmo (apesar de ter ultrapassado seu limite de 2% de aditivo) devido aos grupos funcionais terminais (OH, CO, CO). Estes favorecendo a forças intermoleculares entre si (van der Waals) e dificultando a dissolução em poliestireno.

SUGESTÃO:

REFERENCES

- [1] BOGORODITSKY, N.P. PASYNKOV, V.V. TAREEV, B.M. *Electrical Engineering Materials*. 1977, Mir Publishers.
- [2] CHADWICK, A. TOLMAN AND NANCY B. JACKSON, *The Coupling of Physical and Chemical effects*, In: *Essays in Physical Chemistry*. 1988, American Chemical Society.
- [3] MANO, Eloisa Biasotto. SEABRA, Affonso do Prado. *Práticas de química Orgânica*. 3º ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1987, p.169-170
- [4] **MANO, Eloisa Biasotto. MENDES, L. C. Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras. São Paulo: Edgard Blücher, 2000, 224p.**