



Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química

**PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E
ESTABILIDADE DE FILMES DE PECTINA CÍTRICA E
POLI(4-ESTIRENOSSULFONATO DE SÓDIO).**

Relatório final de estágio realizado no Grupo de Estudos em Materiais
Poliméricos (POLIMAT).

Acadêmica: Larissa Andreani
Orientador: Prof. Dr. Valdir Soldi

Florianópolis, Novembro de 2005.

LARISSA ANDREANI

**PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E ESTABILIDADE DE
FILMES DE PECTINA CÍTRICA E POLI(4-ESTIRENOSSULFONATO
DE SÓDIO).**

Trabalho de Conclusão de Curso de Química
Bacharelado, semestre de 2005-2. Disciplina
QMC 5510 – Estágio Supervisionado.

Coordenadora de estágio: Prof^a Dra. Iolanda
da Cruz Vieira.

Orientador de Estágio: Prof. Dr. Valdir Soldi.

Semestre 2005-2

Florianópolis, Novembro de 2005

“Que mundo é esse em que vivemos...

Onde é mais fácil quebrar o núcleo de um átomo do que um preconceito.”

Albert Einstein

Agradecimentos

Durante a realização deste trabalho tive o apoio e ajuda de muitas pessoas, às quais sou muito grata. Em especial gostaria de agradecer:

Aos meus pais, Zeli e Odair, e ao meu irmão, Denis, que sempre me incentivaram e apoiaram durante minha vida.

Aos amigos que me acompanharam durante minha vida acadêmica, por todos estes anos de estudos, festas, conversas e incentivo.

A mestre Marly S. Soldi, pela dedicação e auxílio nas análises.

Ao professor Valdir Soldi, pela orientação, oportunidade, atenção e dedicação durante estes três anos.

À doutoranda Aline Margarete Furuyama Lima pela amizade e auxílio inestimável.

A todos os colegas e amigos do POLIMAT pela companhia e apoio na realização deste trabalho.

A todas estas pessoas e às demais que, por ventura, tenha me esquecido, meus mais sinceros agradecimentos.

Sumário

	Pág.
I. Índice de Figuras	iii
II. Índice de Tabelas	iv
III. Siglas e Abreviaturas	v
IV. Resumo	vi
1. Introdução	
1.1. Polímeros	01
1.2. Blendas Poliméricas	02
1.3. Biofilmes	02
1.4. Pectina Cítrica	03
1.5. Poli(4-estirenosulfonato de sódio)	04
1.6. Sorbitol	05
1.7. Justificativa	06
1.8. Objetivos	06
2. Materiais e Métodos	
2.1. Materiais	07
2.2. Preparação dos Filmes	07
2.3. Métodos	08
2.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial	09
2.3.2. Termogravimetria	09
2.3.3. Espectroscopia de Infravermelho	10
2.3.4. Ensaio de Degradação Térmica	10
2.3.5. Ensaio Mecânico	11
2.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura	12

3. Resultados e Discussão	
3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial	14
3.2. Termogravimetria	16
3.3. Espectroscopia de Infravermelho	18
3.4. Ensaio de Degradação Térmica	20
3.5. Ensaio Mecânico	21
3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura	24
4. Conclusões	26
5. Referências Bibliográficas	27

I. Índice de Figuras

	Pág.
Figura 1. Fórmula estrutural da pectina.	04
Figura 2. Fórmula estrutural do poli(4-estirenosulfonato de sódio).	05
Figura 3. Fórmula estrutural do sorbitol.	05
Figura 4. Procedimento para a preparação e caracterização dos filmes.	08
Figura 5. Curva genérica de um gráfico de Tensão de Resistência (N mm^{-2}) x Deformação Relativa (%).	12
Figura 6. Curvas de DSC obtidas para filmes sem sorbitol.	14
Figura 7. Curvas de DSC obtidas para os filmes com adição de 20% de sorbitol.	15
Figura 8. Curvas de TG para filmes puros e blendas de P e PSS.	17
Figura 9. Curvas de TG para filmes com adição de 20% de sorbitol.	18
Figura 10. Espectro IV para filmes puros e blendas sem adição de sorbitol.	19
Figura 11. Espectro IV para a degradação a várias temperaturas do filme P/PSS 60/40.	20
Figura 12. Ensaio mecânico realizado em filmes puros e blendas.	22
Figura 13. Ensaio mecânico em filmes com adição de 20% de sorbitol e UR de 43%.	23
Figura 14. Ensaio mecânico em filmes com adição de 20% de sorbitol e UR de 75%.	23
Figura 15. Micrografias para filmes de pectina pura (A) e pectina com sorbitol (B).	25
Figura 16. Micrografias para as blendas P/PSS 50/50 (A) e P/PSS 50/50 com sorbitol (B).	25

II. Índice de Tabelas

	Pág.
Tabela I. Valores de DSC obtidos para filmes sem adição de sorbitol.	14
Tabela II. Valores de DSC obtidos para filmes com adição de 20% de sorbitol.	14

III. Siglas e Abreviaturas

GP	Grau de Polimerização
P	Pectina
GE	Grau de Esterificação
PSS	Poli(4-estirenosulfonato de sódio)
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
TG	Termogravimetria
IV	Espectroscopia de Infravermelho
Tg	Temperatura de Transição Vítreá
Tm	Temperatura de Fusão
Tc	Temperatura de cristalização
ASTM	Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting
UR	Umidade Relativa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
LabMat	Laboratório de Materiais
Polimat	Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos

IV. Resumo

O interesse pelo estudo de polímeros e pela obtenção de novos materiais, resultantes da mistura física de dois ou mais polímeros, tem aumentado nos últimos anos. Tendo isso em vista, no presente trabalho foram preparadas e analisadas as propriedades térmicas, mecânicas e espectroscópicas de filmes formados pela mistura física de pectina cítrica e poli(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS) com adição ou não de plastificante (sorbitol). Os dados obtidos por calorimetria exploratória diferencial indicam miscibilidade parcial entre o PSS e a pectina, com a diminuição das temperaturas de transição vítrea (T_g) das misturas comparadas com a dos polímeros puros. Nos filmes com sorbitol houve o surgimento de uma nova T_g relacionada ao sorbitol e devido à presença de diferentes eventos térmicos nas blendas, não se observou nenhuma alteração significativa na T_g comparada com as blendas sem adição de sorbitol. Nos resultados de termogravimetria observou-se que a adição de PSS aumentou proporcionalmente a estabilidade térmica da pectina, enquanto a presença de sorbitol teve um efeito contrário. Na espectroscopia de infravermelho foi possível observar que ocorreram interações entre a pectina e o PSS, entretanto com a adição de sorbitol não se observou alterações significativas. O espectro infravermelho a várias temperaturas demonstrou que a degradação do filme acontece através da cisão de ligações fracas. Os ensaios mecânicos indicam que com o aumento da quantidade de PSS ocorre uma diminuição no módulo de Young (elasticidade) em relação ao filme de pectina puro diminuindo, portanto, a rigidez do sistema. A água tem um efeito plastificante nos filmes com sorbitol, aumentando a elongação da amostra e diminuindo seu módulo de elasticidade. O estudo da morfologia mostrou que os filmes com os componentes pectina, PSS e sorbitol são mais homogêneos quando comparados com filmes contendo apenas dois dos componentes acima.

Os resultados sugerem que blendas de pectina/PSS/sorbitol podem ser aplicadas em embalagens ou coberturas de alimentos. A utilização de pectina como matéria-prima, além de baixar o custo do produto final devido a sua abundância principalmente no Brasil, tem característica biodegradável e não é tóxica.

1. Introdução

1.1. Polímeros

Os polímeros são moléculas de cadeia longa e geralmente de alta massa molar. Em virtude de seu tamanho, são geralmente chamadas de macromoléculas. Sua estrutura é formada por unidades químicas simples repetidas chamadas de unidades monoméricas. Dentro de cada molécula, os átomos estão ligados entre si através de ligações interatômicas covalentes. Na maioria dos polímeros essas moléculas se encontram na forma de cadeias longas e flexíveis, cujo esqueleto principal consiste em uma série de átomos de carbono.¹ As macromoléculas podem ter características diferentes das características dos meros que as constituem. Essas propriedades são decorrentes de interações inter ou intramoleculares como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo ou forças de Van der Waals.²

Os polímeros apresentam um grande número de repetições de unidades monoméricas definidas como grau de polimerização (GP). Quando todas as unidades repetidas ao longo de uma cadeia são do mesmo tipo (mesma unidade monomérica), o polímero resultante é chamado de homopolímero e no caso das cadeias serem compostas por duas ou mais unidades diferentes, são chamadas de copolímeros.¹ A utilidade da maioria dos polímeros depende de suas propriedades elétricas, óticas, térmicas e principalmente mecânicas. As propriedades mecânicas estão relacionadas com a estrutura e cristalinidade do material. A cristalinidade dos polímeros é o empacotamento de cadeias moleculares de modo a produzir uma matriz atômica ordenada.² Como conseqüência dos seus tamanhos e da sua freqüente complexidade, as moléculas de polímeros são geralmente semicristalinas, possuindo regiões cristalinas que se encontram dispersas no interior do material amorfo restante. Polímeros com maior grau de cristalinidade são em geral mais fortes e mais resistentes à dissolução e ao amolecimento pelo calor.¹

As moléculas de polímeros dissolvem-se mais lentamente que as moléculas de baixa massa molar devido a sua alta massa molar, conformação espacial e força de interação. O processo de dissolução de um polímero ocorre em duas etapas: o intumescimento (restringindo a sua mobilidade na solução) e a posterior dissolução.

1.2. Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros. As blendas têm a vantagem de poder combinar propriedades dos componentes, chegando a propriedades intermediárias ou superiores às dos componentes puros presentes na sua constituição.

A formulação de uma blenda depende da presença de um componente capaz de produzir uma matriz estrutural com coesividade adequada, enquanto sua eficiência funcional depende da natureza de todos os componentes da blenda.³

As blendas poliméricas podem ser miscíveis, apresentando homogeneidade na mistura (apenas uma fase) ou imiscíveis, com a presença de duas ou mais fases. A miscibilidade é favorecida por interações do tipo ligação de hidrogênio ou dipolo-dipolo entre os componentes.

1.3. Biofilmes

Os polímeros de ocorrência natural (derivados da biomassa) têm sido permanentemente utilizados. São exemplos: a madeira, a borracha, o algodão, a lã, o couro e a seda. Outros polímeros naturais, como as proteínas, as enzimas e os polissacarídeos são importantes em processos biológicos e fisiológicos como por exemplo nas plantas e nos animais.¹

Biofilmes são filmes produzidos a partir de polímeros naturais. Dentre os biopolímeros utilizados para a fabricação de embalagens encontram-se polissacarídeos tais como a pectina, alginato, amido, quitosana e celulose. O material a ser utilizado é escolhido de acordo com suas características e dependendo do tipo de alimento a ser recoberto.

Filmes constituídos de componentes naturais, além de serem biodegradáveis, podem ajudar na estabilidade e qualidade de alimentos. Biofilmes podem também ser aplicados diretamente sobre os produtos, reduzindo significativamente a quantidade de embalagens descartáveis.³

Filmes de polissacarídeos geralmente são boas barreiras ao oxigênio devido ao empacotamento das moléculas, formando uma rede estrutural ordenada através de ligações de hidrogênio. Esta é uma característica que possibilita a utilização de biopolímeros como embalagens. Por outro lado, em comparação com os filmes sintéticos, a maior limitação no

uso como embalagem de alimentos é a solubilidade em água e a alta permeabilidade ao vapor de água, devido a sua hidrofiliçidade.²

1.4. Pectina Cítrica

A pectina (P) é um constituinte natural de todas as plantas terrestres, sendo juntamente com a celulose responsável pelas propriedades estruturais de frutas e vegetais. Portanto, sempre foi consumida em quantidades significativas por humanos. É um complexo polissacarídeo heterogêneo, solúvel em água, biodegradável e comestível.⁴

A pectina cítrica é obtida de frutas cítricas, como o limão e a laranja. O principal constituinte da seqüência linear é o ácido α -D-galacturônico unido por ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$ ⁵ (Figura 1) com alguns grupos carboxílicos esterificados com metanol. A proporção de subunidades de ácido galacturônico que é metil esterificada determina as propriedades funcionais da pectina. Também estão presentes na molécula açúcares neutros como galactose, glucose, ramnose, arabinose e xilose.⁴

Comercialmente, a pectina é dividida em pectina de alto grau de esterificação (GE) (ou alto grau de metoxilação) e pectina de baixo grau de esterificação (ou baixo grau de metoxilação). O GE é definido como a porcentagem de unidades galacturônicas que são metil-esterificadas. Pectina de alto grau de esterificação contém GE maior ou igual a 50% e as de baixo grau de esterificação apresentam GE abaixo de 50 %. O seu grau de esterificação varia de acordo com a sua origem e condições de processamento.⁶ A extração da pectina é determinada de acordo com o campo de aplicação previsto. Por exemplo, para sua aplicação como agente gelificante deve ser extraída com ácido. Já para o uso da pectina como agente espessante, deve ser extraída com bases.⁷ Seu peso molecular varia da mesma forma que o grau de esterificação.

Comercialmente, a pectina é usada na indústria de alimentos como espessante ou estabilizante. As características espessantes e estabilizantes da pectina cítrica são dependentes da estrutura, composição e propriedades físicas da mesma. A habilidade espessante da pectina depende da sua solubilidade e viscosidade, que são medidas do seu peso molecular.⁸ Uma importante característica da pectina é a sua resistência à hidrólise pelas enzimas digestivas do corpo humano⁴ e por isso é bastante aplicada na indústria

farmacêutica, principalmente na área de liberação de fármacos. Pode ser usada também como embalagem de alimentos, onde tem a função de inibir a migração lipídica.³

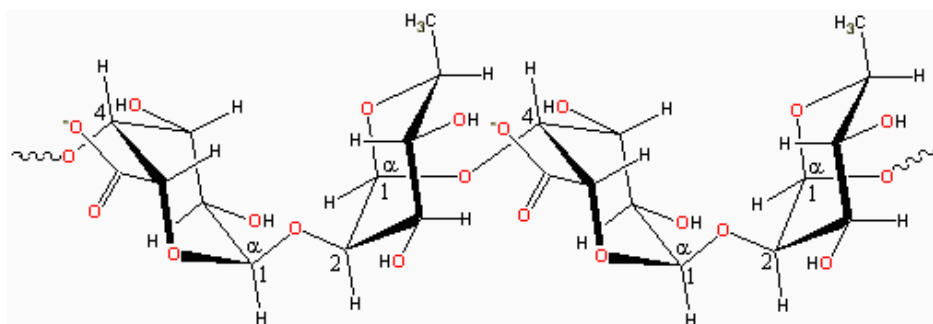


Figura 1. Fórmula estrutural da pectina.

1.5. Poli (4-estirenosulfonato de sódio)

O poli (4-estirenosulfonato de sódio) (PSS), mostrado na Figura 2, é um polieletrólito aniônico solúvel em água e em alguns glicóis.⁹ Tem estrutura isotática, isto é, sua cadeia polimérica está configurada de tal forma que todos os grupos laterais estão posicionados do mesmo lado da molécula na cadeia.¹

Em geral, polieletrólitos em soluções aquosas dissociam-se em poliíons e contraíons. Portanto, soluções de polieletrólitos têm propriedades duplas, apresentando as características gerais tanto de um polímero neutro quanto de uma solução de eletrólitos. Recentemente, os polieletrólitos têm se tornado cada vez mais importantes em indústrias químicas, processos biológicos e no estudo de ciência de materiais. No entanto, o entendimento de suas propriedades está longe de estar completo, principalmente devido às complexas interações eletrostáticas entre poliíon-poliíon e poliíon-contraíon.¹⁰

Particularmente, o PSS é um bom dispersante para o carbonato de cálcio e óxidos metálicos. Pode ser também um agente de controle para o tratamento de água.⁹ Na indústria, este material é muito utilizado como dispersante em meio aquoso, agente floculante para coagulação de pastas e em manufaturas têxteis e de papéis.¹¹

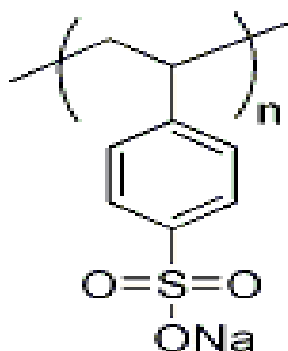


Figura 2. Fórmula estrutural do poli (4-estirenosulfonato de sódio).

1.6. Sorbitol

Plastificantes são adicionados a filmes de polímeros de modo a reduzir sua fragilidade, melhorar a flexibilidade e aumentar a resistência ao impacto.¹² As pequenas moléculas de plastificantes ocupam posições entre as grandes cadeias de polímeros, aumentando efetivamente a distância entre as cadeias com uma redução na ligação intermolecular secundária.¹

O sorbitol (Figura 3) é um álcool polihídrico natural encontrado em muitas frutas e plantas, mas pode também ser produzido sinteticamente a partir da glucose. É usado comercialmente como substituto do açúcar para a população diabética ou em alimentos dietéticos, sendo metabolizado lentamente pelo corpo humano.¹³

Este poliálcool é higroscópico, polar, solúvel em água, não volátil e apresenta-se na forma de um pó branco cristalino. Seu ponto de fusão está entre 93 e 97°C.¹⁴

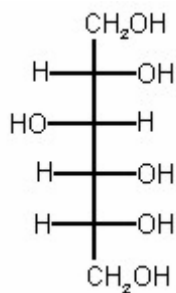


Figura 3. Fórmula estrutural do sorbitol.

1.7. Justificativa

Atualmente, há um grande interesse nas propriedades físico-químicas de novos polímeros devido ao crescimento comercial e sua aplicação em indústrias especializadas. Estes sistemas podem ser utilizados na formação de géis, liberação controlada de drogas, embalagens de alimentos, entre outras aplicações.

A utilização de embalagens de polímeros sintéticos tem efeitos negativos no meio ambiente, devido ao longo tempo necessário para a sua degradação. Para reduzir o impacto ambiental causado por embalagens de polímeros sintéticos existe um interesse crescente na pesquisa para a utilização total ou parcial de biopolímeros, que além de serem biodegradáveis podem ser digeridos sem qualquer dano para a saúde.

1.8. Objetivos

Objetivo geral:

Preparação e caracterização de filmes de pectina de frutas cítricas e poli(4-estirenosulfonato de sódio) com aplicação na área de embalagens ou recobrimento de alimentos. Pretende-se avaliar a interação entre os polímeros pectina cítrica e poli (4-estirenosulfonato de sódio) e o efeito do plastificante sorbitol nas blendas de P e PSS.

Objetivos específicos:

- Avaliar a miscibilidade das blendas formadas pela mistura de pectina cítrica e poli (4-estirenosulfonato de sódio) em diferentes composições utilizando-se análises de DSC, TG, ensaio mecânico, IV e MEV.
- Avaliar o efeito do uso do plastificante sorbitol nas blendas dos polímeros estudados.
- Estudar o mecanismo da reação de degradação térmica dos filmes.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Pectina cítrica fornecida pela VETEC Química Fina LTDA (Rio de Janeiro, Brasil) foi utilizada sem qualquer purificação adicional e possui massa molar média 32395 g mol^{-1} (determinada por viscosimetria). PSS fornecido pela Sigma-Aldrich (St. Louis, USA) também foi utilizado sem qualquer purificação e apresenta massa molar de $70\,000 \text{ g mol}^{-1}$ de acordo com o fabricante. Sorbitol, sais carbonato de potássio (K_2CO_3) e cloreto de sódio (NaCl) foram fornecidos pela NUCLEAR (São Paulo, Brasil).

2.2. Preparação dos Filmes

Os filmes foram preparados através da solubilização dos polímeros em água destilada (Figura 4). As amostras foram preparadas variando-se a composição de 0 a 100% (m/m) dos componentes P e PSS. Nos ensaios com sorbitol foram preparadas amostras com 20% de sorbitol em relação à massa total dos polímeros. Todas as amostras foram pesadas em uma balança analítica Bioprecisa FA2104N.

As soluções foram deixadas sob agitação durante 24 horas a temperatura ambiente em um agitador magnético. Após este período, a solução foi depositada em placas de poliestireno permanecendo dois dias na capela, tempo necessário para a evaporação do solvente e conseqüente formação do filme. Os filmes foram mantidos em umidade relativa de 43 ou 75% até as análises serem efetuadas.

Para manter a umidade relativa de 43% foi preparada uma solução saturada de K_2CO_3 . Para atingir 75% de umidade relativa, foi preparada uma solução saturada de NaCl. Estas soluções foram colocadas juntamente com os filmes a serem analisados em um dessecador, e deixadas em repouso para atingir-se o equilíbrio na umidade relativa dos filmes.

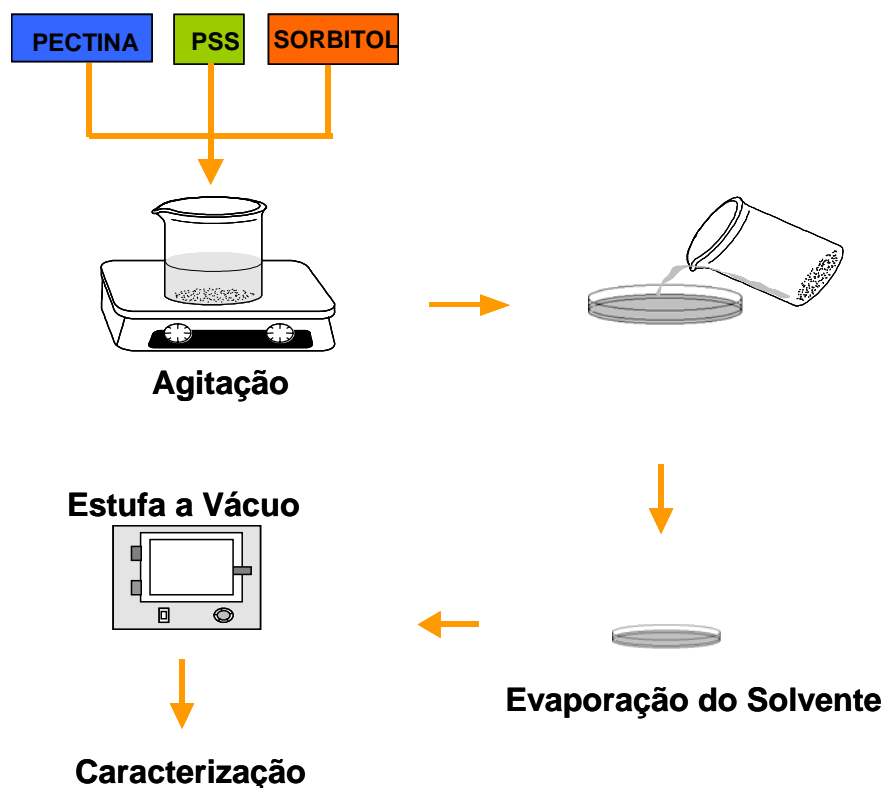


Figura 4. Procedimento para a preparação e caracterização dos filmes.

2.3. Métodos

Uma embalagem deve ser capaz de proteger e preservar um produto. A proteção mecânica é importante durante a manipulação e trânsito da embalagem. Também há a necessidade de controlar o balanço de gás ou vapor de água dentro de uma embalagem, para aumentar a duração do produto.² Estas funções necessárias em uma embalagem são dependentes das propriedades físico-químicas dos filmes.

Algumas das características mecânicas e térmicas dos polímeros dependem da habilidade dos segmentos da cadeia em experimentar uma rotação em resposta a aplicações de tensões ou a vibrações térmicas. A flexibilidade rotacional depende da estrutura e da química da unidade monomérica.¹

As propriedades físico-químicas das blendas preparadas foram analisadas através das técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial, Termogravimetria, Espectroscopia de Infravermelho, Ensaio Mecânico e Microscopia Eletrônica de Varredura.

2.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial fornece valores de propriedades térmicas como a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de cristalização (T_c). Portanto, esta técnica é muito utilizada para a caracterização dos filmes e também para a avaliação da miscibilidade das blendas poliméricas.

As curvas de DSC foram obtidas em um aparelho DSC 50 SHIMADZU pertencente à Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. As amostras previamente secas durante 24 horas em estufa a vácuo a 40°C foram inicialmente aquecidas até 110°C para a eliminação de sua história térmica e então resfriadas a -50°C com nitrogênio líquido. Após, foi feita uma segunda varredura até 200°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Foram analisadas amostras de em média 10 mg utilizando-se um fluxo de nitrogênio de $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Para a obtenção dos valores de transição foi utilizada apenas a segunda varredura.

2.3.2. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma técnica utilizada para medir as mudanças na massa de uma amostra em função da temperatura e do tempo.

As principais aplicações da termogravimetria no estudo de polímeros são as análises de estabilidade e decomposição térmica, bem como a indicação da presença de água e impurezas no material analisado.¹⁵

Neste trabalho, a TG foi utilizado com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos componentes puros e como esta estabilidade é afetada na mistura dos polímeros. Para estas medidas foi utilizado um aparelho TGA 50 SHIMADZU pertencente à Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, partindo da temperatura ambiente e aquecendo até 600°C . A taxa de aquecimento usada para todas as amostras foi de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Estes

estudos de análise térmica foram feitos com fluxo de nitrogênio de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ com amostras de no máximo 10 mg.

2.3.3. Espectroscopia de Infravermelho (IV)

A maior parte da energia das vibrações moleculares está localizada na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os átomos ou grupos funcionais têm vibrações características¹⁶, o que possibilita a sua identificação.

A espectroscopia de infravermelho pode ser utilizada para caracterizar a estrutura molecular de um polímero (identificando seus grupos funcionais), para apontar interações dipolares e ligações de hidrogênio, além de possibilitar a avaliação da miscibilidade entre os polímeros.

Os espectros vibracionais foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR modelo 16 PC com resolução de 4 cm^{-1} pertencente à Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. Para todas as medidas, foram utilizados filmes com concentração 0,3%.

2.3.4. Ensaio de Degradação Térmica:

O estudo da degradação térmica da blenda P/PSS 60/40 com adição de 20% de sorbitol foi realizado utilizando as técnicas de termogravimetria e espectroscopia de infravermelho. A partir da derivada das curvas obtidas por TG, foram determinadas as temperaturas dos principais estágios de degradação para o filme. Foram considerados os resíduos sólidos provenientes da reação de decomposição dos filmes às temperaturas determinadas acima, de acordo com as curvas TG.

Para as medidas dos resíduos sólidos foi utilizado um forno com temperatura controlada e fluxo constante de nitrogênio. Os resíduos sólidos foram resfriados a temperatura ambiente e as medidas de IV foram feitas em KBr.

2.3.5. Ensaio Mecânico

Inúmeros fatores influenciam as características mecânicas dos materiais poliméricos. Diversos fatores estruturais e de processamento, por exemplo, possuem influências marcantes sobre o comportamento mecânico dos polímeros. Esses fatores são: peso molecular, grau de cristalinidade, pré-deformação (estiramento) e tratamentos térmicos.¹

A tensão de ruptura, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade (módulo de Young) foram as propriedades mecânicas investigadas neste ensaio. O módulo de Young é o coeficiente angular da região elástica de um gráfico de tensão *versus* deformação. Foi utilizada para este ensaio uma máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 2000, com separação inicial das garras de 50 mm e velocidade de afastamento de 25 mm min⁻¹ pertencente ao POLIMAT.

Para as medições, foram cortadas tiras dos filmes (90 mm x 20 mm) com as diferentes composições, sendo testados 10 corpos de prova para cada mistura. Para a padronização dos corpos de prova, foi utilizado o método ASTM D882-95a (*Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*), que compreende a determinação de propriedades de tensão em forma de folhas delgadas, para filmes com menos de 1,0 mm de espessura.

Os corpos de prova foram deixados durante 15 dias sob umidade relativa controlada antes de efetuarem-se os ensaios. Para tanto, procedeu-se conforme já descrito anteriormente na preparação dos filmes.

A espessura dos filmes foi medida momentos antes da realização dos ensaios com um micrômetro de mão com divisões de 0,01 mm. Após esta etapa, cada filme foi preso nas garras da máquina EMIC e submetido a uma força uniaxial de tração. Os resultados representam uma média aritmética dos dados obtidos para os 10 corpos de prova, com o respectivo desvio padrão. Após o ensaio foram determinadas as tensões máximas de ruptura, deformação relativa na ruptura e módulo de elasticidade (Young), conforme representado na figura abaixo:

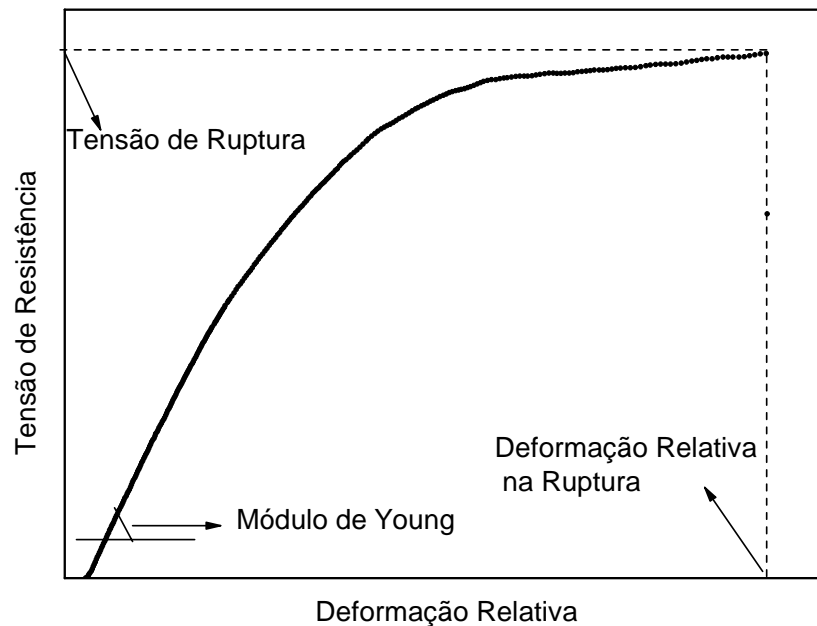


Figura 5. Curva genérica de um gráfico de Tensão de Resistência (N mm^{-2}) x Deformação Relativa (%).

2.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nesta técnica, a superfície de uma amostra a ser examinada é rastreada com um feixe de elétrons, e o feixe de elétrons refletido (ou retroespalhado) é coletado e então mostrado à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos (semelhante à tela de uma TV). A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra. O material analisado deve ser condutor de eletricidade, caso contrário um revestimento metálico muito fino deve ser aplicado sobre a superfície do material. São possíveis, por esta técnica, ampliações entre 10 e 50 000 diâmetros, e profundidades de campo muito grandes.¹

No presente estudo, a MEV foi utilizada para avaliar a miscibilidade entre os polímeros da blenda e sua interação com o plastificante sorbitol. Foi utilizado um microscópio Philips modelo XL 30 com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários e

retroespalhados pertencente ao Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

Foram analisadas as superfícies e fraturas (em nitrogênio) dos filmes, que foram colocadas sob suportes metálicos e cobertas com ouro por *sputtering*, com um metalizador modelo D2 Diode Sputtering System, antes de efetuar-se a análise.

3. Resultados e Discussão

3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

A transição vítrea pode ser de difícil identificação por DSC mesmo para polímeros sintéticos. Em polissacarídeos sua caracterização torna-se mais difícil devido à quantidade de água adsorvida e principalmente ligada. O principal evento térmico registrado em muitos casos em polissacarídeos é um largo pico endotérmico. Alguns autores têm relatado a existência de um pico endotérmico acima de 100 °C em experimentos de DSC com biopolímeros.

A Figura 6 mostra as curvas de DSC para os filmes puros e blendas. A temperatura de transição vítrea encontrada para a pectina foi -5°C e para o PSS, 108°C . Aumentando a quantidade de PSS na blenda, a Tg da pectina se deslocou para valores mais baixos, sendo igual a -19°C na blenda P/PSS 60/40. A Tg do PSS também deslocou para valores menores (99°C) na blenda P/PSS 80/20. Esses valores (Tabela I) sugerem miscibilidade parcial entre os polímeros pectina e poli(4-estirenosulfonato de sódio).

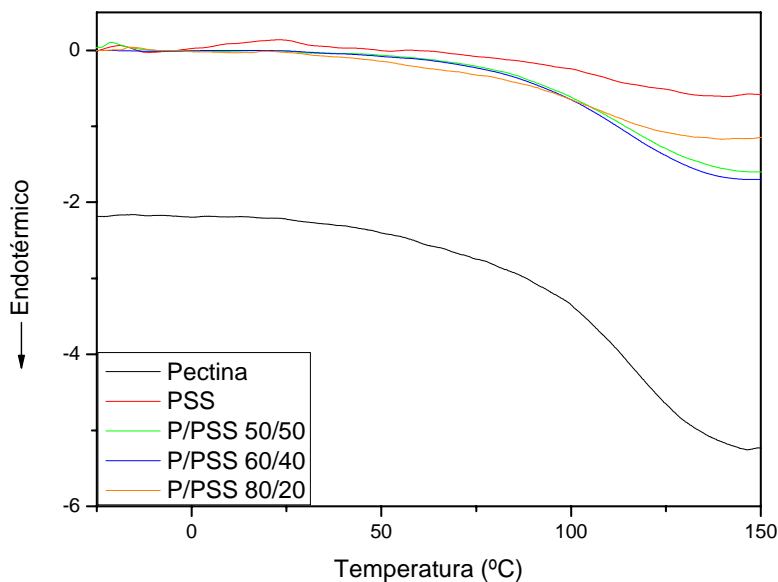


Figura 6. Curvas de DSC obtidas para filmes sem sorbitol.

A Figura 7 mostra as curvas de DSC para o sorbitol e filmes com adição de 20% de sorbitol. O sorbitol puro apresenta duas transições vítreas, uma em -3°C e outra em 42°C , e uma temperatura de fusão em 93°C . No filme de pectina com sorbitol, além da Tg encontrada para a pectina houve o surgimento de uma nova Tg em 46°C , relacionada ao sorbitol. Não foi possível ver a primeira Tg do sorbitol, que foi provavelmente sobreposta pela Tg da pectina, bem como sua fusão, que foi sobreposta pelo início da evaporação de água ligada.

A blenda P/PSS 60/40 com 20% de sorbitol apresentou três transições vítreas: relativa a pectina em -5°C , em 48°C devido ao sorbitol e em 121°C para o PSS. No filme composto apenas por PSS e sorbitol, a Tg referente ao PSS praticamente não se alterou.

Na Tabela II observou-se que a Tg do PSS deslocou-se para valores maiores. Em geral, a adição de um agente plastificante diminui a temperatura de transição vítrea dos polímeros¹, o que não foi observado neste caso. Este aumento no valor de Tg para o PSS pode ser justificado devido à sobreposição de diferentes eventos térmicos: fusão do sorbitol, evaporação de água e transição vítrea do PSS.

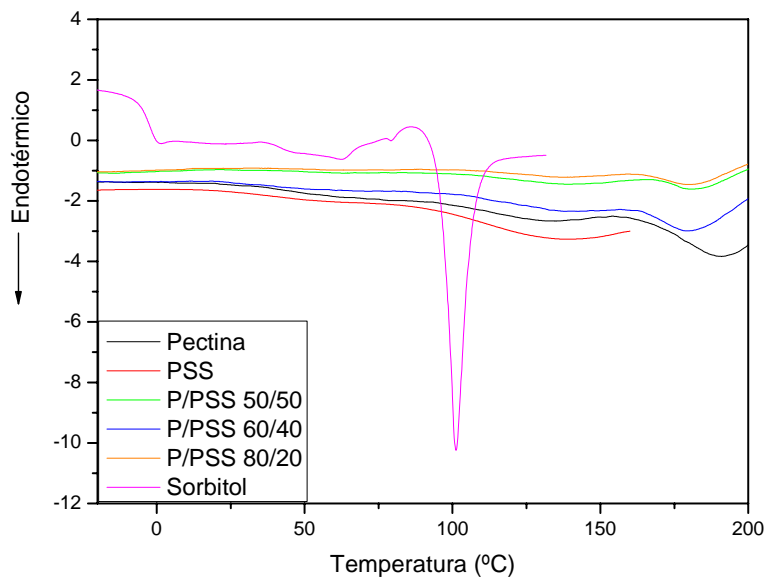


Figura 7. Curvas de DSC obtidas para os filmes com adição de 20% de sorbitol.

Tabela I. Valores de DSC obtidos para filmes sem adição de sorbitol.

Filme	Tg Pectina (°C)	Tg PSS (°C)
Pectina	-5	-----
P/PSS 80/20	-13	99
P/PSS 60/40	-19	105
P/PSS 50/50	-12	107
PSS	-----	108

Tabela II. Valores de DSC obtidos para filmes com adição de 20% de sorbitol.

Filme	Tg Pectina (°C)	Tg PSS (°C)
Pectina	-5	-----
P/PSS 80/20	-11	116
P/PSS 60/40	-15	121
P/PSS 50/50	-9	116
PSS	-----	108

3.2. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas obtidas para os componentes puros e blendas sem adição de sorbitol estão representadas na Figura 8. Para a pectina, observaram-se dois estágios de perda de massa principais: o primeiro relacionado à perda de moléculas de água ligada e adsorvida e o segundo relativo à degradação da pectina. A pectina tem sua degradação térmica começando em 227°C. Esta degradação acontece até a temperatura de 275°C, e a perda de massa representa 52% da massa total.

Para o PSS, foram encontrados três estágios principais de perda de massa: o primeiro relacionado à perda de moléculas de água e os dois últimos com a degradação do PSS. O primeiro estágio de degradação do PSS encontra-se entre 458 e 479°C, com uma perda de massa de 10%. O segundo estágio da degradação inicia-se em 530°C e termina em 577°C, representando uma perda de massa de 8,5%. Baseado nestes valores pode-se afirmar que o PSS é mais estável termicamente que a pectina.

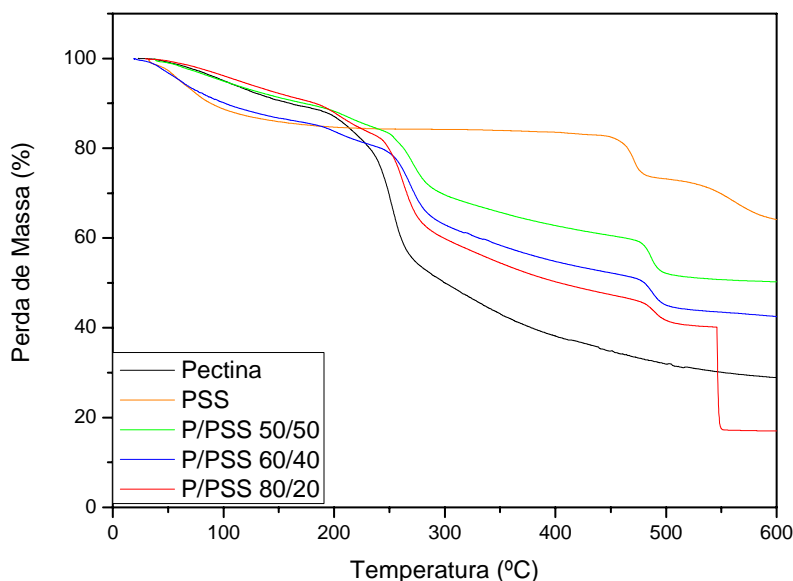


Figura 8. Curvas de TG para filmes puros e blends de P e PSS.

Já para as blends, foram encontrados quatro estágios principais: o primeiro relativo à perda de moléculas de água, o segundo relacionado à degradação da pectina e os dois últimos à degradação do PSS. O primeiro estágio de perda de massa foi mais acentuado para os filmes de PSS e P/PSS 50/50. A grande percentagem de água nestes dois filmes deve-se à maior hidrofiliabilidade do PSS.

Comparando-se os resultados, observou-se que a adição do PSS aumentou proporcionalmente a estabilidade térmica dos filmes. Por exemplo, para um filme preparado com 20% de PSS, a principal degradação térmica (relativamente à pectina) ocorre na temperatura inicial de 246°C. Já para uma blend que contém em sua composição 50% de PSS, esta acontece na temperatura inicial de 253°C.

A percentagem de massa residual a 600°C aumentou com a quantidade de PSS na blend, sendo aproximadamente 27% para a blend P/PSS 80/20 e 50% para a blend P/PSS 50/50. Villetti et al.¹⁷ já haviam constatado que existe mais massa residual para poliânions em comparação com polissacarídeos neutros, devido a presença de Na⁺ na estrutura, que pode formar subprodutos inorgânicos na reação de degradação.

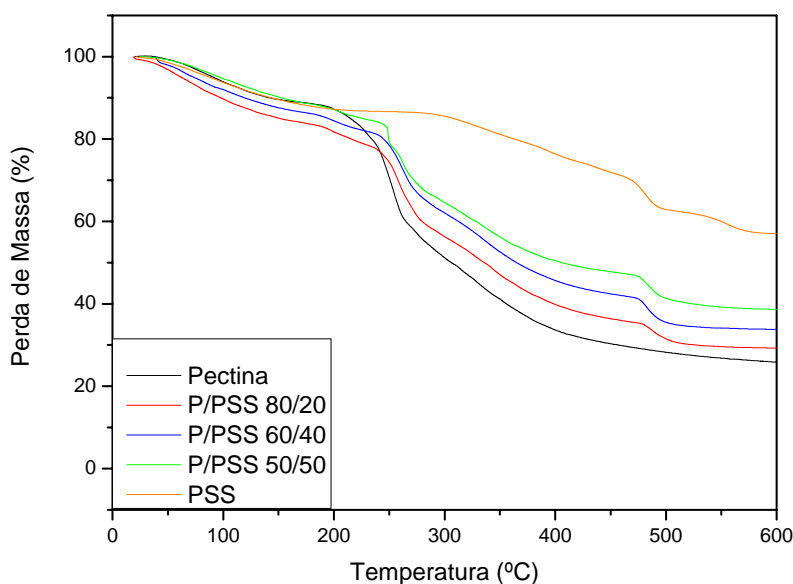


Figura 9. Curvas de TG para filmes com adição de 20% de sorbitol.

Na Figura 9 são mostradas as curvas de TG relativas à pectina e blendas com adição de 20% de sorbitol. Para a pectina com sorbitol observaram-se os dois estágios anteriores: perda de água ligada e adsorvida e degradação da pectina. A presença de sorbitol diminuiu a estabilidade térmica da pectina. Enquanto o filme de pectina puro inicia sua degradação a 227°C, a degradação da blenda P/PSS 80/20 ocorre a 242°C e 246°C na presença e ausência do sorbitol, respectivamente. Aparentemente, o sorbitol afetou a interação diminuindo, em consequência, a estabilidade térmica dos sistemas.¹²

3.3. Espectroscopia de Infravermelho

Na Figura 10 são mostrados os espectros de infravermelho obtidos para os filmes de pectina e PSS puros e para as blendas formadas por estes dois polímeros.

No espectro da pectina, as principais bandas estão relacionadas com o estiramento –OH na região de 3600 – 3200 cm^{-1} , -C-H por volta de 2935 cm^{-1} e carbonila (-C=O) em 1745 cm^{-1} .¹⁸ Também são observadas bandas em 1624 cm^{-1} e 1423 cm^{-1} relacionadas respectivamente com o estiramento de carboxilato assimétrico e simétrico, estiramento de

ligação $-C-O-C-$ em 1151 cm^{-1} , devido a presença de ligação glicosídica, e uma banda em 830 cm^{-1} relacionada a hidrogênios anoméricos equatoriais.¹⁶

Para o PSS, as principais bandas encontradas estão relacionadas com o estiramento $-OH$ na região de $3600-3200\text{ cm}^{-1}$, $-C-H$ por volta de 2925 cm^{-1} , $-C=C-$ em 1641 cm^{-1} e a presença dos grupos $-SO_2-O$ e $-S=O$ na região de $1400 - 1000\text{ cm}^{-1}$.¹⁹ O espectro também apresenta uma banda em 1050 cm^{-1} devido à ligação simples $-C-C-$.

Observou-se um deslocamento na banda relacionada ao estiramento $-OH$ quando são comparados os filmes de pectina pura com as misturas. A banda de $-OH$ livre (3390 cm^{-1}) deslocou para valores superiores com a adição de PSS, devido à hidrofiliçidade deste. Por exemplo, numa blenda com 20% de PSS, a banda relacionada com o estiramento $-OH$ aparece em 3415 cm^{-1} .

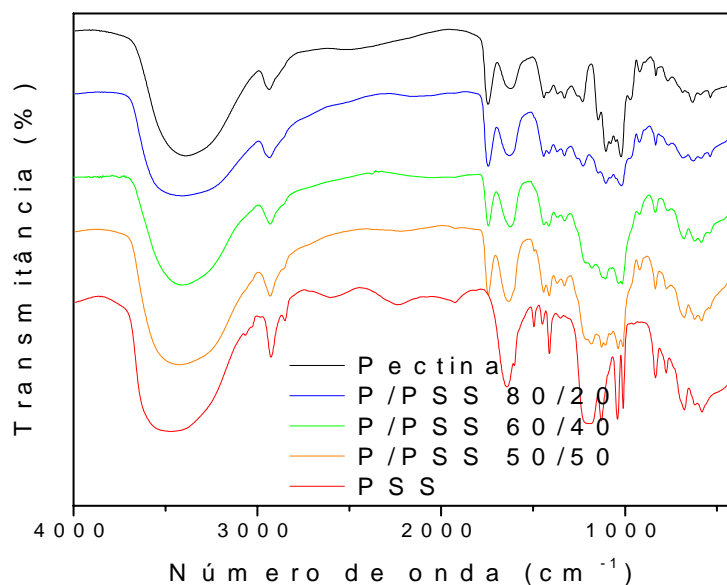


Figura 10. Espectro IV para filmes puros e blends sem adição de sorbitol.

No filme P/PSS 50/50, o estiramento relacionado com a carbonila da pectina diminuiu em intensidade se comparado com a banda em 1624 cm^{-1} . Ao mesmo tempo, existe um aumento nas bandas relacionadas às vibrações $-SO_2-O$ e $-S=O$. Este efeito é devido à maior concentração de PSS na blenda P/PSS 50/50, quando comparada com o filme P/PSS 80/20.

Nos filmes com adição de 20% de sorbitol, não se observou nenhuma mudança significativa.

No espectro da pectina (não mostrado), a banda relacionada ao estiramento -OH deslocou-se para valores mais baixos, indicando que com a adição de sorbitol aumentou ligeiramente o número de ligações de hidrogênio presentes no filme. A mesma tendência ocorre com o filme de PSS e com todas as blendas com adição de sorbitol.

3.4. Ensaio de Degradação Térmica

O mecanismo de degradação térmica foi analisado por espectroscopia de infravermelho considerando os resíduos sólidos relacionados à reação de degradação da blenda P/PSS 60/40 com 20% de sorbitol. As temperaturas para as análises de IV foram definidas considerando-se as curvas TG e os principais estágios de degradação para o filme. Os espectros obtidos estão mostrados na Figura 11.

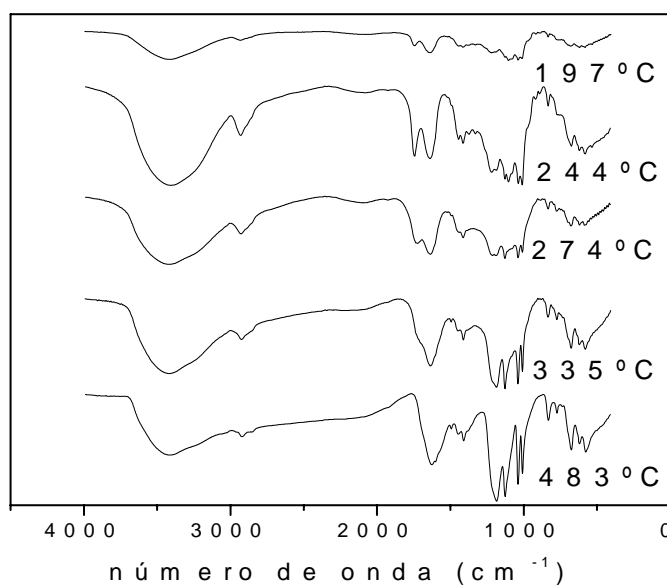


Figura 11. Espectro IV para a degradação a várias temperaturas do filme P/PSS 60/40.

A blenda P/PSS 60/40 com adição de sorbitol, à temperatura ambiente, apresentou bandas relacionadas com o estiramento -OH em 3391 cm^{-1} , -C=O em 1744 cm^{-1} , -C-H em 2933 cm^{-1} e bandas correspondentes a grupos exocíclicos em 1125 , 1079 e 1035 cm^{-1} . A

197°C, os picos relacionados às estruturas exocíclicas diminuíram em intensidade, e em 335°C praticamente já não existiam. Isto indica clivagem da ligação glicosídica α 1 \rightarrow 4. Ocorreram também algumas mudanças na banda relacionada ao estiramento -OH, que a 197°C deslocou-se para valores mais altos. Aparentemente, com o aumento de temperatura, mais grupos -OH livres estão presentes, o que faz sentido se considerarmos que a água adsorvida está sendo eliminada, diminuindo, portanto a ligação hidrogênio na blenda.

Acima de 250°C, observou-se uma diminuição dos picos relacionados ao estiramento dos grupos -SO₂-O e -S=O na região de 1400 - 1000 cm⁻¹, indicando a formação de SO₂. A 335°C, a banda relacionada ao estiramento da carbonila praticamente desapareceu, restando apenas um ombro em 1711 cm⁻¹, indicando a formação de CO₂. Acima de 350°C, a banda de absorção associada com o estiramento -C-H de alcano (3000 - 2800 cm⁻¹) começou a diminuir em intensidade, sugerindo que a cisão da cadeia principal está acontecendo.

No espectro IV a 483°C, encontraram-se bandas em 1434 e 845 cm⁻¹, associadas com a formação de estruturas cíclicas, e em 1631 cm⁻¹, relacionada a estruturas insaturadas, sugerindo que está ocorrendo a cisão da cadeia. Portanto, pode-se dizer que no mecanismo de degradação da blenda analisada ocorre primeiro a cisão de ligações mais fracas, e a cisão da cadeia principal inicia-se acima de 350°C.

3.5. Ensaio Mecânico

A Figura 12 mostra a variação do módulo de elasticidade, tensão de ruptura e alongamento com a quantidade de PSS para as blendas estudadas. Para o filme de pectina pura, o módulo de elasticidade é 25,85 N mm⁻² e 6,70 N mm⁻² para o filme de PSS puro. Portanto, a pectina é um material mais rígido que o PSS.

Observou-se que com o aumento de PSS nas blendas houve uma redução no módulo de elasticidade e tensão de ruptura dos filmes, sugerindo uma diminuição na rigidez do sistema. O alongamento de ruptura não demonstrou variação significativa entre os filmes puros e blendas (todos apresentaram alongamento em torno de 5,50%).

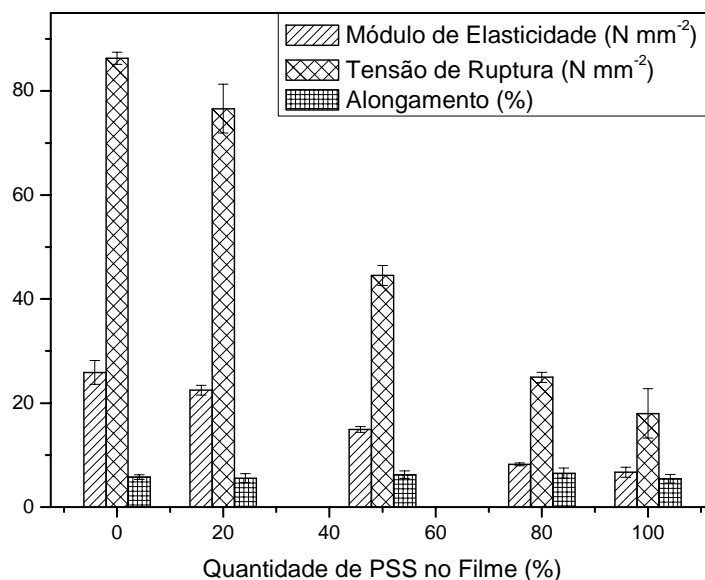


Figura 12. Ensaio mecânico realizado em filmes puros e blendas.

O sorbitol, como plastificante, tem a função de reduzir as interações polímero-polímero, aumentando o volume livre entre as cadeias e em consequência causando uma diminuição no módulo de elasticidade. A Figura 13 mostra a variação do módulo de elasticidade, tensão de ruptura e alongamento com a quantidade de PSS nas blendas para filmes com adição de 20% de sorbitol, em um ensaio feito com 43% de umidade relativa.

Observou-se que o módulo de elasticidade permaneceu praticamente constante para os filmes com a adição de sorbitol em todas as porcentagens de PSS. A tensão de ruptura apresentou comportamento semelhante, sendo que apenas a blenda P/PSS 50/50 demonstrou uma diminuição significativa de tensão quando comparada ao filme de pectina com sorbitol; para o filme de pectina, a tensão de ruptura é $22,50 \text{ N mm}^{-2}$ e para a blenda P/PSS 50/50 é $16,20 \text{ N mm}^{-2}$. O alongamento foi maior para o filme de pectina com sorbitol, com um alongamento de 3,70%, mas também não houve muita variação para estes valores. Todos os valores de módulo de elasticidade, tensão de ruptura e alongamento para os filmes com sorbitol e UR 43% foram menores se comparados aos filmes puros. Por

exemplo, o módulo de elasticidade para a blenda P/PSS 80/20 é $22,50 \text{ N mm}^{-2}$, e para a blenda P/PSS 80/20 com 20% de sorbitol e UR de 43% é $13,75 \text{ N mm}^{-2}$.

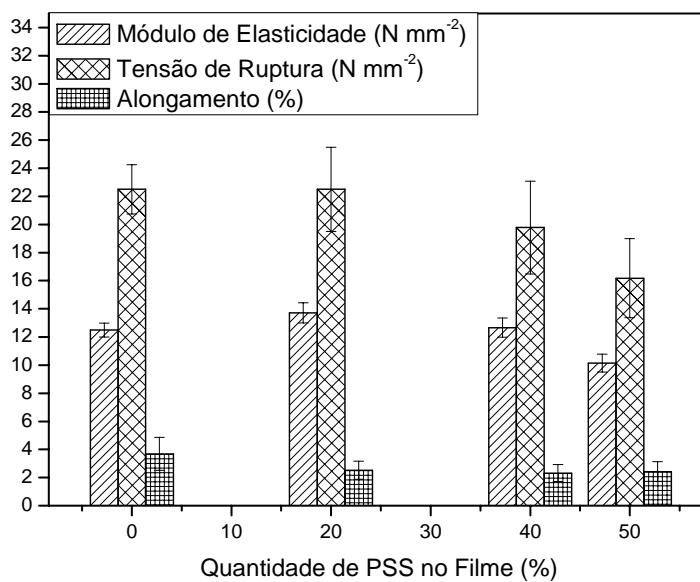


Figura 13. Ensaio mecânico em filmes com adição de 20% de sorbitol e UR de 43%.

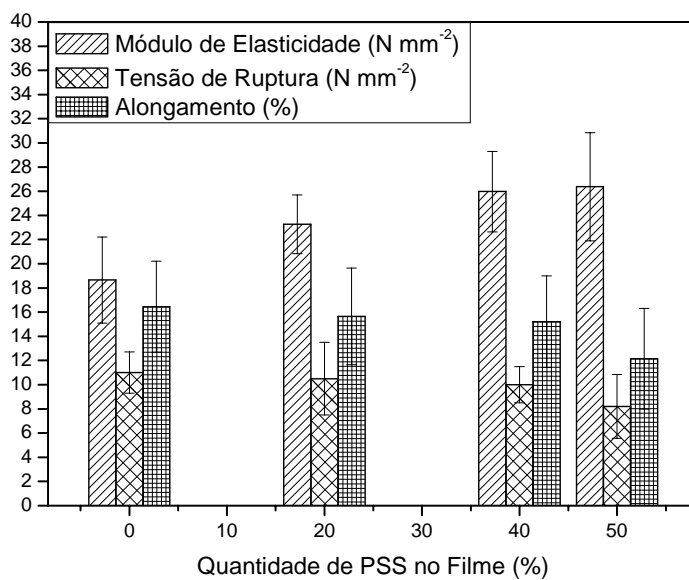


Figura 14. Ensaio mecânico em filmes com adição de 20% de sorbitol e UR de 75%.

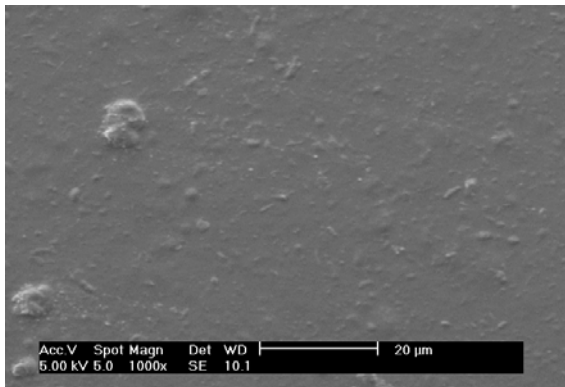
Na Figura 14 estão apresentados os resultados para o ensaio mecânico de filmes e blendas com adição de 20% de sorbitol e UR de 75%.

Para estes filmes, com o aumento da quantidade de PSS nas blendas ocorreu um aumento no módulo de elasticidade, ou seja, a rigidez do sistema aumentou. Já a tensão máxima e o alongamento nos filmes diminuem com o aumento da quantidade de PSS. O módulo de elasticidade destes filmes em UR de 75% é maior se comparado com os filmes em UR 43%, aproximando-se dos valores encontrados para os filmes sem sorbitol. Por outro lado, a tensão de ruptura é menor para na UR de 75%, e o alongamento é muito maior. Por exemplo, enquanto o filme de pectina pura tem alongamento de 6,43%, esse valor muda para 3,70 e 16,50% em UR de 43 e 75%, respectivamente. Estes resultados mostram que o alongamento aumenta quando há maior umidade relativa, sugerindo um efeito plastificante devido ao aumento da quantidade de água na amostra.

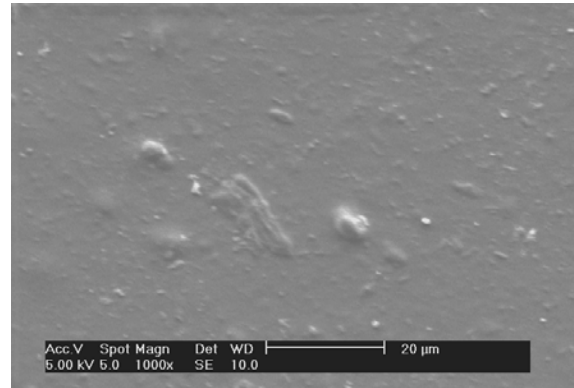
3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 15 apresentam-se as micrografias para os filmes de pectina pura (A) e com 20% de sorbitol (B). As superfícies destes filmes são bastante densas, e observa-se uma ligeira diminuição na rugosidade dos filmes com a adição de sorbitol. São observados na micrografia 15 (B) pequenos domínios de sorbitol dispersos na matriz de pectina.

Na Figura 16 são apresentadas as micrografias para as blendas P/PSS 50/50 (A) e P/PSS 50/50 com 20% de sorbitol (B). A superfície para estas amostras também é bastante densa, e comparando o filme de pectina com a blenda P/PSS 50/50, ambos com adição de sorbitol, observou-se que os domínios de sorbitol praticamente desapareceram para esta última blenda. Percebe-se um grande aumento da homogeneidade em filmes que contêm pectina, PSS e sorbitol, sugerindo uma possível interação entre estes polímeros nesta blenda. As blendas P/PSS 60/40 e P/PSS 80/20, ambas com sorbitol (micrografias não mostradas) apresentaram a mesma tendência.

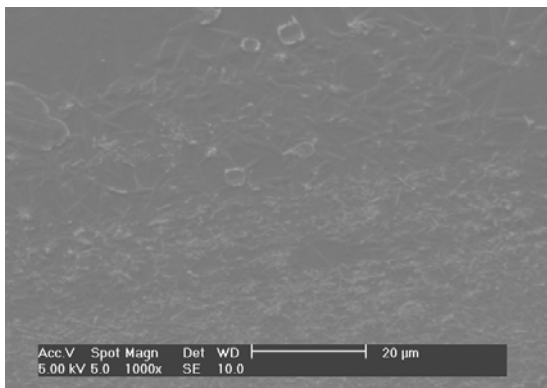


(A)

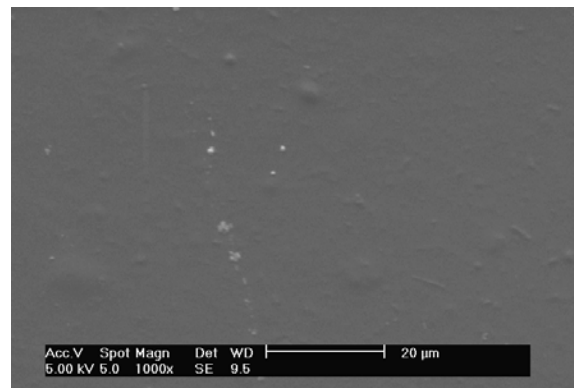


(B)

Figura 15. Micrografias para filmes de pectina pura (A) e pectina com sorbitol (B).



(A)



(B)

Figura 16. Micrografias para as blendas P/PSS 50/50 (A) e P/PSS 50/50 com sorbitol (B).

4. Conclusões

As curvas de DSC sugerem miscibilidade parcial entre os polímeros pectina e PSS e as propriedades das misturas dependem da quantidade dos polímeros nas mesmas. As blendas formadas por estes dois componentes apresentaram diminuição na Tg em relação às transições vítreas dos filmes puros. Nos filmes com sorbitol, por volta de 100°C ocorreram vários eventos térmicos, como a evaporação de água, Tg do PSS e fusão do sorbitol.

A análise termogravimétrica indicou que o PSS aumentou a estabilidade térmica da pectina, bem como sua massa residual a 600°C. Já o sorbitol diminuiu a estabilidade térmica e massa residual a 600°C do polissacarídeo.

Os espectros de IV mostraram que existem interações entre pectina e PSS, e com a adição de sorbitol o espectro praticamente manteve-se o mesmo. O mecanismo da reação de degradação do filme inicia com a quebra de ligações laterais, mais fracas, sendo que a cadeia principal começa a degradar acima de 350°C.

No ensaio mecânico, observou-se que o PSS torna os filmes de pectina menos rígidos, diminuindo seu módulo de elasticidade e tensão de ruptura, porém sem alterar significativamente o alongamento na ruptura. Com a adição de sorbitol, observou-se uma diminuição na rigidez do sistema. No ensaio com UR de 75% inverteu-se o comportamento observado para os filmes com apenas pectina e PSS: com a adição de PSS ao filme aumentou a rigidez do sistema. Com maior umidade no sistema (75%) aumentou significativamente o alongamento dos filmes com sorbitol, sugerindo que a água também possui um efeito plastificante.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que os filmes estudados são densos. As blendas contendo pectina, PSS e sorbitol são mais homogêneas quando comparadas com os filmes contendo apenas dois destes componentes.

5. Referências Bibliográficas

- 1) CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5^a Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2002.
- 2) BARRETO, P. L. M. *Propriedades físico-químicas de soluções formadoras de filmes de caseinato de sódio plastificados com sorbitol*. **Tese de Doutorado** – CFM – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- 3) MARINIELLO, L.; DI PIERRO, P.; ESPOSITO, C.; SORRENTINO, A.; MASI, P.; PORTA, R. *Preparation and mechanical properties of edible pectin-soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase*. **Journal of Biotechnology** 102, 2003, 191-198.
- 4) ROLIN, C.; NIELSEN, B. U.; GLAHN, P. E.; *Properties and food uses of pectin fractions*. In *Gums and stabilisers for the food industry*. 1996
- 5) WALTER, R.H. **The Chemistry and Technology of Pectin**. Academic Press, INC. New York, 1991.
- 6) ELIAS, H. G. **Macromolecules 2 – Synthesis, Materials and Technology**. 2^a Edição, Editora Plenum Press, New York, 1928.
- 7) MAY, C. D. *Industrial Pectins: Sources, Production and Applications*. **Carbohydrate Polymers** 12, 1990, 79-99.
- 8) KAR, F.; ARSLAN, N. *Effect of temperature and concentration on viscosity of orange peel pectin solutions and intrinsic viscosity-molecular weight relationship*. **Carbohydrate Polymers** 40, 1999, 277-284.

- 9) www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/243051, Acesso em 23/8/05, às 20 horas.
- 10) YANG, J.; LIU, N.; PENG, C.; LIU, H.; HU, Y. *Viscosity of polyelectrolyte solutions: experiment and a new model*. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 44(21), 2005, 8120-8126.
- 11) BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 2ª Edição, Editora John Wiley and Sons, New York, 1962.
- 12) BARRETO, P. L. M.; PIRES, A. T. N.; SOLDI, V. *Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere*. **Polymer Degradation and Stability** 79, 2003, 147-152.
- 13) en.wikipedia.org/wiki/sorbitol, Acesso em 20/9/05, às 14 horas.
- 14) www.chemfinder.cambridgesoft.com/result.asp, Acesso em 23/8/05 às 20:40 horas.
- 15) BARCELLOS, I. O. *Estudo de blendas poliméricas e hidrogéis com aplicações na área biomédica*. **Tese de Doutorado** – CFM – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.
- 16) SYNYTSYA, A.; COPÍCOVÁ, J.; MATEJKA, P.; MACHOVIC, V. *Fourier transform Raman ad infrared spectroscopy of pectins*. **Carbohydrate Polymers** 54, 2003, 97-106.
- 17) VILLETTI, M. A.; CRESPO, J. S.; SOLDI, M. S.; PIRES, A. T. N.; BORSALI, R.; SOLDI, V. **Journal of Thermal Analysis** 67, 2002, 295-303.

- 18) SILVERSTEIN, R. M. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 3ª Edição, Editora John Wiley and Sons, New York, 1974.

- 19) BERWIG, E. *Decomposição térmica de novos materiais poliméricos*. Relatório Final PIBIC/CNPq – CFM – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.