

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DOUTORADO EM QUÍMICA

Nelson Luis Gonçalves Dias de Souza

Estudo da degradação de polímeros e blendas aplicados à bovinocultura

Juiz de Fora

2015

Nelson Luis Gonçalves Dias de Souza

Estudo da degradação de polímeros e blendas aplicados à bovinocultura

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Doutor em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Co-orientador: Dr. Humberto de Mello Brandão

Juiz de Fora

2015

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Souza, Nelson Luis.
Estudo da degradação de polímeros e blendas aplicados à bovinocultura / Nelson Luis Souza. -- 2015.
166 f.

Orientador: Luiz Fernando de Oliveira
Coorientador: Humberto Brandão
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

1. Blendas poliméricas. 2. Raman. 3. Infravermelho. 4. Análise térmica . 5. Toxicidade. I. de Oliveira, Luiz Fernando, orient. II. Brandão, Humberto, coorient. III. Título.

Trabalho dedicado a toda minha família e amigos que estiveram ao meu lado me incentivando e apoiando e de alguma forma fizeram possível à conclusão desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

À *minha mãe Patrícia*, pela dedicação, incentivo, paciência e amor que teve durante toda minha vida, que fez com que pudesse crescer e realizar meus sonhos, objetivos e concluir mais essa etapa.

Ao meu pai Severino, pelo amor e por ter tornado possível a conclusão dos meus estudos, serei imensamente grato.

À *minha irmã Clarissa*, que sempre esteve presente e me incentivou, sendo além de irmã amiga, ajudando na obtenção dos meus objetivos, agradeço de coração.

À *avó, Zulca, Tia Cláudia e Prima Fernanda*, pelo amor e apoio dado durante minha trajetória, que a tornou mais fácil.

Ao meu Tio Hélio, pelo carinho, ajuda e apoio que por diversas vezes fez ser possível a conclusão dos meus estudos.

À *amiga Stephane*, por ter feito parte da minha vida desde oitava série, agradeço pelos inúmeros momentos de alegria e felicidade que passamos juntos e pela amizade e compreensão incondicional.

À *amiga Vanessa*, um agradecimento especial, pela ajuda científica e amizade que fez com que o trabalho no laboratório tornasse sempre agradável.

Às *amigas Carol e Maria Edwiges*, pela amizade incondicional, paciência, por sempre estarem dispostas a me ouvir e pelos momentos essenciais de descontração.

Ao amigo Kelber, pela amizade e carinho e que apesar de estar distante sempre estará presente na minha vida.

Aos alunos amigos e alunos iniciação científica, Tamyres Fourax, Fernanda Sousa, Monique Costa e Ana Luisa Amaral pela colaboração no trabalho realizado durante o doutorado.

Aos orientadores *Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira e Dr. Humberto de Mello Brandão*, pela excelente orientação, pela paciência, incentivo, compreensão, amizade. Pelo exemplo que é como pessoa e pesquisador. Muito obrigado por ter me dado esta oportunidade.

A Universidade Federal de Juiz de Fora e a EMBRAPA Gado de Leite por possibilitar a realização deste trabalho.

Aos órgãos (CNPQ/CAPES/FAPEMIG) pelo financiamento.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química da UFJF, que contribuíram para minha formação.

Aos parceiros e todos os colegas do NEEM e do NUPEQ, pelos necessários momentos de descontração.

A Deus, por permitir o cumprimento de mais uma etapa.

"Obstáculo é aquilo que você enxerga, quando tira os olhos do seu objetivo."

Henry Ford

RESUMO

Os polímeros constituem um grupo particular de macromoléculas (moléculas de alto peso molecular constituídas por grandes cadeias de átomos) caracterizado pela repetição de um ou mais grupos atômicos (monômero), que são responsáveis pela formação da cadeia polimérica e, conseqüentemente, suas características físico-químicas. Suas propriedades derivam principalmente das interações que ocorrem entre os elementos da sua macroestrutura (interações intramoleculares) ou com outros compostos (interações intermoleculares). As blendas poliméricas são formadas a partir da mistura de dois ou mais polímeros com o intuito de obter um novo material com propriedades diferentes dos polímeros que os originaram. A produção de blendas é uma maneira simples e barata de se obter novos materiais poliméricos, pois não há a necessidade de realizar sínteses. No estudo de uma blenda polimérica dois fatores devem ser avaliados: a miscibilidade e a compatibilidade, sendo a preparação e o estudo das blendas uma parte importante da ciência dos polímeros. Apesar das blendas já serem amplamente usadas e estudadas, os efeitos da mistura de polímeros nos processos de estabilização e degradação não são compreendidos. Os polímeros podem ser divididos em diversas classes sendo uma delas relacionada com os polímeros biodegradáveis que fazem parte de um campo emergente de pesquisa. Um grande número de polímeros biodegradáveis tem sido sintetizado recentemente, e alguns microrganismos e enzimas são capazes de degradá-los. Assim nesse trabalho estudou-se num primeiro momento a compatibilidade de miscibilidade de blendas poliméricas envolvendo mistura de polímeros não biodegradáveis e biodegradáveis, através da utilização de técnicas espectroscópicas (infravermelho e Raman) e análises térmicas (TG e DSC). Em seguida a degradação desses polímeros foi realizada estudando sua estabilidade ao serem submetidos a ação de enzimas proteolíticas do rúmen (análise por Raman e infravermelho) e ao serem submetidos a degradação no solo, que nesse caso além das análises vibracionais estudou-se a perda da massa desses matérias ao decorrer do tempo. Por fim o estudo da toxicidade celular de algumas blendas foram realizados a fim de avaliar a possibilidade de sua aplicação em medicina veterinária.

Palavras-chave: Blendas poliméricas, Raman, infravermelho, análise térmica e toxicidade.

ABSTRACT

The polymers are a particular group of macromolecules (high molecular weight molecules formed by long chains of atoms) characterized by the repetition of one or more atomic groups (monomer), which are responsible for the formation of the polymeric chain and consequently its physicochemical characteristics chemical. Its properties are principally derived from interactions among the elements of its macrostructure (intramolecular interactions) or other compounds (intermolecular interactions). The polymer blends are formed from a mixture of two or more polymers in order to obtain a new material with different properties of the polymers originated. The production of polymer blends is a simple and inexpensive way to obtain new polymeric materials, since there is no need to perform syntheses. In the study of a polymer blend two factors must be evaluated, the miscibility and compatibility the study of a polymer blend two factors must be evaluated, the miscibility and compatibility, and the preparation and study of the blends are an important part of polymer science. Although the blends are already widely used and studied the effects of polymer mixture in the degradation and stabilization processes are not understood. The polymers can be divided into several classes including biodegradable polymers that are part of an emerging field research; a great many biodegradable polymers have been synthesized recently and some microorganisms and enzymes are capable of degrading them. Thus this work we studied at first compatibility miscibility of polymer blends involving mixing of non-biodegradable and biodegradable polymers, using spectroscopic techniques (infrared and Raman) and thermal analysis (TG and DSC). Then the degradation of these polymers was carried out by studying their stability when subjected to the action of proteolytic enzymes in the rumen (by Raman and infrared analysis) and undergoing degradation in the soil, in this case in addition to analysis by Raman and infrared spectroscopy it is study loss of mass of the material over time. In order to study the cellular toxicity of some blends were conducted to evaluate the possibility of its application in veterinary medicine.

Keywords: Polymer blends Raman, infrared, thermal analysis and toxicity.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 POLÍMEROS.....	12
1.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	14
1.3 DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA.....	16
1.4 BLENDS POLIMÉRICAS.....	17
1.5 APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS NA BOVINOCULTURA	18
1.6 ESPECTROSCOPIA VIRACIONAL	19
1.6.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho	20
1.6.2 Espectroscopia Raman	22
2 OBJETIVOS	27
3 METODOLOGIA.....	28
3.2 PREPARAÇÃO DAS BLENDS POLIMÉRICAS.....	29
3.3 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DO POLÍMEROS.....	30
3.3.1 Modificações químicas do PMIA	30
3.3.2 Modificações químicas da quitosana	30
3.3.3 Modificação do PCEH.....	31
3.4 EXTRAÇÃO DAS ENZIMAS PROTEOLÍTICAS RUMINAIS.....	32
3.5 INCUBAÇÃO <i>IN VITRO</i>	33
3.6 ENSAIO DE DEGRADAÇÃO NO SOLO	33
3.7 ENSAIO DE TOXICIDADE CELULAR.....	33
3.8 INSTRUMENTAÇÃO	34
3.8.1 Espectroscopia vibracional	34
3.8.2 Análise termogravimetria e diferencial termogravimétrica	34
3.8.3 Calorimetria Diferencial Exploratória	34
3.8.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1 BLENDS POLIMÉRICAS.....	36
4.1.1 Blenda Quitosana/ PMMA-co-BMA	36
4.1.2 Blenda polimérica PMIA/ PECH	46

4.1.3 Blenda PMIA/ PMMA-CO-BMA	51
4.1.4 Blenda PCEH/ PMMA-co-BMA	56
4.1.5 Blenda PLA/ PMMA-CO-BMA	60
4.1.6 Blenda PLA/ PCEH	64
4.1.7 Blenda PLC/ PMMA-CO-BMA	67
4.1.8 Blenda PMIA/ PCL-b-PPy	72
4.1.9 Blenda Quitosana/ PCL-b-PPy	75
4.1.10 Blenda PMMA-CO-BMA/ PCL-B-PPy	79
4.1.11 Blenda PCEH-SQ/ Quitosana.....	83
4.1.12 Blenda PCL/ PCL-b-PPy	88
4.1.13 Blenda PCL/ PCEH	92
4.1.14 Blenda PLA/ PCL-b-PPy	96
4.1.15 Blenda PMIA/ PLA	100
4.1.16 Blenda PMIA/ PCL	102
4.1.17 Blenda PCEH/ PCL-b-PPy	106
4.1.18 Blenda PMIA/ Quitosana - anidrido ftálico	110
4.1.19 Blenda PMIA/ Quitosana - anidrido maleico.....	116
4.1.20 Blenda PSSNa/ PDADMAC.....	119
4.1.21 Blenda PSSNa/ Quitosana.....	123
4.2 DEGRADAÇÃO ENZIMÁTICA.....	126
4.3 DEGRADAÇÃO NO SOLO	130
4.3.1 Análise espectroscópica das blendas poliméricas degradadas no solo	135
4.4 ENSAIO DE TOXICIDADE CELULAR.....	141
5 CONCLUSÕES.....	145
6 PERSPECTIVAS.....	146
ANEXOS	164
REFERÊNCIAS	147
ANEXOS	159

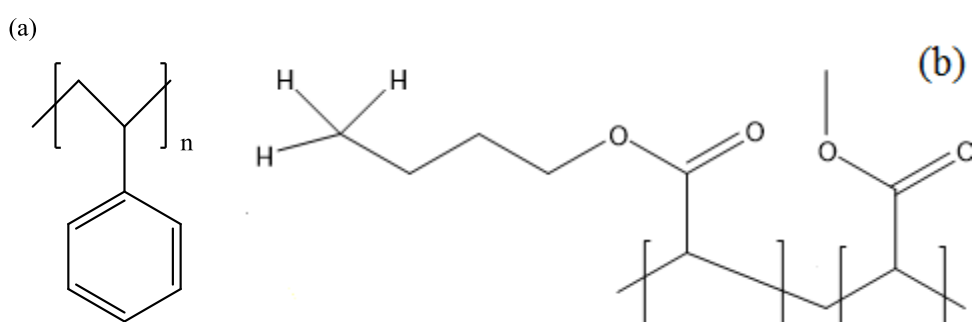
1 INTRODUÇÃO

1.1 POLÍMEROS

A palavra polímero vem do grego *poli* (muitos) + *meros* (partes). Estes constituem um grupo particular de macromoléculas (moléculas de alto peso molecular constituídas por grandes cadeias de átomos) caracterizado pela repetição de um ou mais grupos atômicos (monômero), que são responsáveis pela formação da cadeia polimérica e, conseqüentemente, suas características físico-químicas. Suas propriedades derivam principalmente das interações que ocorrem entre os elementos da sua macroestrutura (interações intramoleculares) ou com outros compostos (interações intermoleculares). As macromoléculas podem ser encontradas na natureza como proteínas e polissacarídeos, ou podem ser sintetizadas como o ácido polifosfórico (MANO; MENDES, 1999).

Os polímeros inicialmente podem ser classificados de acordo com sua unidade de repetição. Aqueles formados apenas por uma unidade monomérica são classificados como homopolímeros (Figura 1(a)). Já os constituídos por duas ou mais unidades monoméricas que se repetem alternadamente são classificados como copolímeros (Figura 1(b)).

Figura 1 - Estrutura química do homopolímero poliestireno (PS) (a) e do copolímero poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de butila) (b).

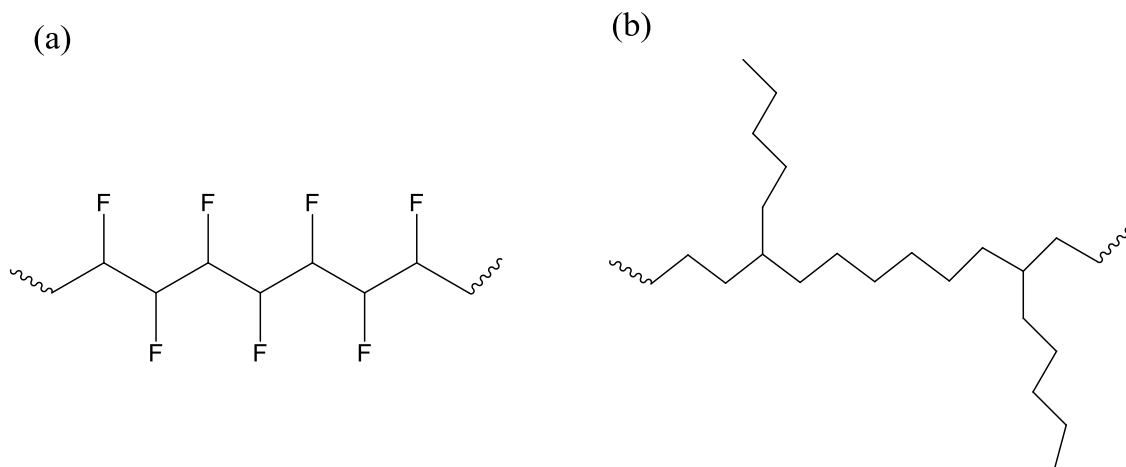


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os homopolímeros ainda podem ser classificados como lineares ou ramificados. Os lineares são simplesmente cadeias nas quais todos os monômeros ficam em uma única linha (Figura 2(a)). Os ramificados ocorrem quando grupos de unidades se

ramificam da cadeia longa (Figura 2(b)). As ramificações implicam na existência de átomos de carbono terciários na cadeia polimérica principal (DE PAOLI, 2009).

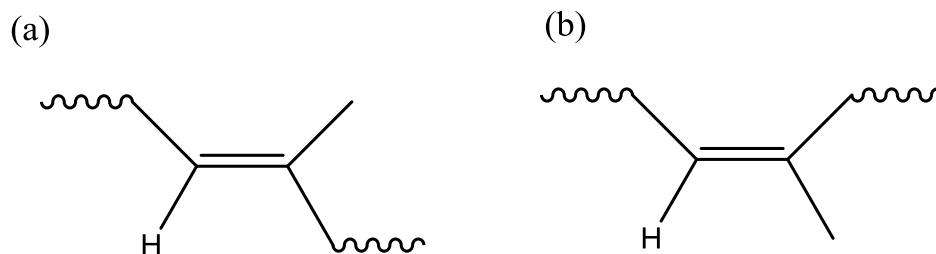
Figura 2 - Estrutura química de um polímero ramificado, polietileno (PE) (a) e de um polímero linear, politetrafluoretileno (PTFE) (b).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os homopolímeros lineares, cuja unidade repetitiva tem substituintes, ainda podem ser classificados de acordo com sua configuração estereoquímica. Na configuração isotática o substituinte está sempre na mesma posição ao longo da cadeia polimérica. Na sindiotática eles estão em posições alternadas. Já na atática os substituintes estão em posições aleatórias ao longo da cadeia polimérica. Os homopolímeros poderão ainda ter isômeros conformacionais (*cis* ou *trans*) (Figura 3).

Figura 3 - Estrutura química do poli(*trans*-isopreno) (a) e do poli(*cis*-isopreno) (b).

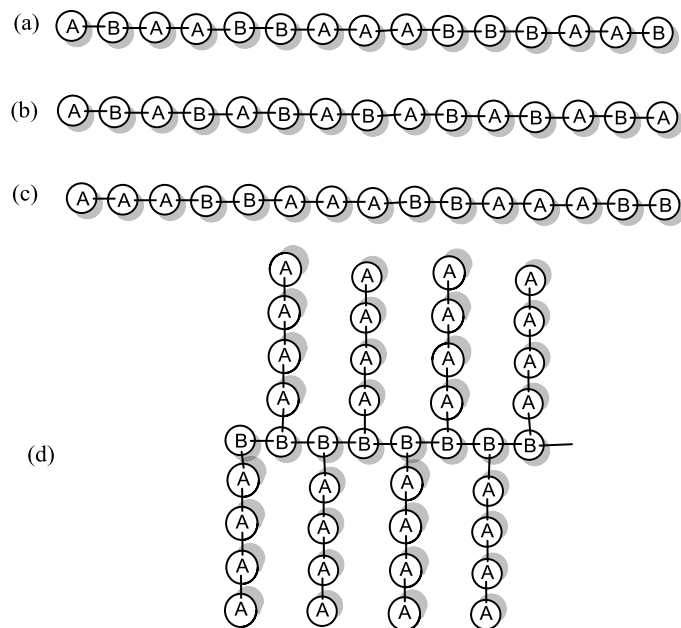


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os copolímeros ainda podem ser classificados: em aleatórios ou estáticos, alternados, em bloco e grafitizados ou enxertados. Nos copolímeros aleatórios os monômeros estão ordenados de forma alternada na cadeia do copolímero (Figura 4(a)).

Os copolímeros alternados possuem seus monômeros dispostos de forma desordenada na cadeia do polímero (Figura 4(b)). O copolímero em bloco é formado por sequências de meros iguais de comprimentos variáveis (Figura 4(c)). No copolímero enxertado a cadeia principal é formada por um tipo de unidade repetida, enquanto o outro monômero forma a cadeia lateral (Figura 4(d)) (AKCERLURUD, 2007).

Figura 4 - Esquema de um polímero com cadeia alternada (a), aleatória (b), em bloco (c) e em enxertado (d).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

1.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polímeros biodegradáveis fazem parte de um campo emergente de pesquisa. Um grande número de polímeros biodegradáveis tem sido sintetizado recentemente, e alguns microrganismos e enzimas são capazes de degradá-los. Nos países em desenvolvimento, a poluição ambiental por polímeros sintéticos tem assumido proporções perigosas. Como resultado, tentativas têm sido feitas para resolver estes problemas, incluindo o uso de polímeros biodegradáveis no cotidiano (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

Nas duas últimas décadas do século XX observou-se uma mudança de paradigma, não havendo mais o debate sobre materiais bioestáveis, e sim sobre materiais biodegradáveis (PISKIN, 1995). A tendência atual prevê que nos próximos anos, muitos dos dispositivos utilizados, como por exemplo, no tratamento terapêutico,

serão substituídos por dispositivos biodegradáveis, como os que podem ajudar a reparar ou regenerar os tecidos danificados (NAIR; LAURENCIN, 2007).

Os polímeros biodegradáveis podem ser agrupados em duas classes principais: naturais e sintéticos (CHANDRA; RUSTGI, 1998). Os polímeros naturais são formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos; sua síntese envolve, geralmente, reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados, que são formados dentro das células por processos metabólicos complexos. Dentre esses se enquadram os polissacarídeos (quitosanas, quitinas e xantanas), ácidos algínicos, polipeptídios naturais e poliésteres bacterianos (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Os polímeros sintéticos biodegradáveis são obtidos a partir de sínteses e apresentam a propriedade de serem biodegradáveis. Exemplos desses polímeros são o poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido glicólico-ácido láctico) (PGLA), poli(ϵ -caprolactona) (PCL) (AMASS; AMASS; TIGHE, 1998).

Os polímeros biodegradáveis também podem ser classificados de acordo com seu modo de degradação: (1) enzimaticamente degradável ou (2) hidroliticamente degradável (KATTI *et al.*, 2002). Polímeros hidroliticamente biodegradáveis são polímeros que tem ligações químicas lábeis. Os grupos funcionais suscetíveis a hidrólise incluem ésteres, ortoéster, anidrido, carbonatos, aminas, etc (LI, 1999).

As propriedades físico-químicas, mecânicas e biológicas de um material biodegradável variam com o seu tempo de degradação e os materiais produzidos como produto da sua degradação. Algumas das propriedades de um polímero biodegradável e biocompatível podem ser resumidas da seguinte forma: (1) o material não pode provocar inflamação ou ser tóxico, (2) deve ter prazo de validade aceitável, (3) o tempo de degradação deve ser compatível com o tempo do seu uso na terapia, (4) os produtos de degradação não devem ser tóxicos e devem ser eliminados pelo metabolismo e (5) o material deve ter permeabilidade adequada para aplicação pretendida (LLOYD, 2002).

Materiais poliméricos biodegradáveis têm sido investigados no desenvolvimento de dispositivos terapêuticos, tais como próteses temporárias, e para aplicações farmacológicas, como a entrega controlada de drogas (NAIR; LAURENCIN, 2007). Algumas das aplicações biomédicas de materiais poliméricos biodegradáveis incluem: (1) implantes de grande porte, como parafusos ósseos, placas ósseas e anticoncepcional

(2), implantes de pequeno porte, tais como grampos (3), membranas planas para regeneração tecidual e (4) estruturas porosas para engenharia tecidual (VERT, 2004).

1.3 DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA

O termo degradação designa o processo de clivagem da cadeia polimérica o que leva a uma perda do peso molecular. A degradação induz a subseqüente erosão do material que é definido como perda à massa do material devido ao processo de clivagem da cadeia polimérica (BURKERSRODA; SCHEDL; GÖPFERICH, 2002).

Para os polímeros degradáveis dois mecanismos de erosão têm sido propostos: homogêneo ou erosão em massa e heterogêneo ou erosão de superfície. Na degradação homogênea o polímero se degrada em toda sua secção transversal porque a penetração da água é maior do que a degradação do polímero, já na degradação heterogênea a degradação do polímero é mais rápida do que a penetração da água e como consequência esses polímeros se degradam mais em sua superfície. No entanto na maioria dos polímeros são observados os dois tipos de mecanismos. O mecanismo de erosão tem consequências para os mecanismos de entrega liberada por difusão, inchamento do polímero e erosão (WINZENBURG *et al.*, 2004) .

Polímeros biodegradáveis são materiais degradáveis, nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO₂, CH₄, componentes celulares e outros produtos (LEE; CHOI, 1998).

A biodegradação de um material acontece quando este é usado como nutriente por um determinado conjunto de microrganismos (bactérias, fungos ou algas) que existe no meio ambiente onde o material está exposto. Para que esses microrganismos cresçam utilizando o material como fonte de nutriente é necessário que esses microrganismos sejam capazes de produzir enzimas que possam quebrar algumas ligações químicas presentes no material polimérico, permitindo a reprodução microbiana. Além disso, algumas condições de temperatura, umidade, acidez e disponibilidade de oxigênio são necessárias. A velocidade de crescimento da colônia de microrganismos vai determinar à velocidade com a qual o material é biodegradado, sendo essa a variável mais importante quando se estuda a biodegradação. De um modo geral, a escala de tempo adequada é da ordem de semanas ou meses (DE PAOLI, 2009).

1.4 BLENDA POLIMÉRICAS

As blendas poliméricas são formadas a partir da mistura de dois ou mais polímeros com o intuito de obter um novo material com propriedades diferentes dos polímeros que os originaram. A produção de blendas é uma maneira simples e barata de se obter novos materiais poliméricos, pois não há a necessidade de realizar sínteses. A preparação e o estudo das blendas constituem uma parte importante da ciência dos polímeros. Apesar das blendas já serem amplamente usadas e estudadas, os efeitos da mistura de polímeros nos processos de estabilização e degradação não são compreendidos (DE PAOLI, 2009).

Na produção de uma blenda dois fatores devem ser avaliados: a miscibilidade e a compatibilidade. Assim, é importante definir estes dois termos para um melhor estudo deste material. Polímeros termodinamicamente miscíveis misturam-se a nível molecular e esse processo deve resultar em uma energia livre de Gibbs negativa (Equação 1). Sendo T a temperatura absoluta, P a pressão e ΔG_m , ΔH_m e $T\Delta S_m$ são as variações na energia livre, entropia e entalpia da mistura, respectivamente (GONZALEZ-NUNEZ *et al.*, 1993).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (\text{Equação 1})$$

A condição imposta pela equação 1 não é a única necessária para se obter a miscibilidade. Misturas monofásicas são estáveis termodinamicamente se a seguinte condição também for obedecida (equação 2). Sendo ϕ_i a fração volumétrica do polímero “i” na mistura. Se a condição estabelecida pela equação 2 também for satisfeita para toda a faixa de composição, então a blenda é miscível, caso contrário ela é imiscível. Porém alguns autores consideram que sendo esta condição satisfeita somente para algumas composições, a blenda pode ser considerada parcialmente miscível (GONZALEZ-NUNEZ *et al.*, 1993).

$$\left(\frac{d^2\Delta G_m}{d\phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (\text{Equação 2})$$

Uma blenda miscível apresenta uma única fase, trata-se de uma mistura homogênea com propriedades dependentes da composição e fatores externos (como a temperatura e pressão). Poucas blendas poliméricas são miscíveis e em sua maioria formam misturas heterogêneas. Em blendas poliméricas miscíveis ocorrem interações

específicas e fortes entre os componentes, como interações do tipo ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, interações iônicas. Estas interações reduzem a entalpia de mistura (ΔH_m), por consequência, a energia livre de mistura, uma vez que a variação na entropia de mistura de macromoléculas é praticamente nula. Em blendas miscíveis as propriedades finais representam uma média das propriedades de ambos os componentes da blenda. Em blendas imiscíveis, tem-se um sistema heterogêneo, onde as propriedades dos componentes que constituem a blenda estão presentes (OLABISI; ROBESON; SHAW, 1979).

O termo compatibilidade tem várias interpretações na literatura. Alguns autores definem polímeros compatíveis como aqueles que não exibem uma significativa separação de fases quando misturados. Outros, que compatibilidade ocorre quando se alcança propriedades físicas desejadas. Portanto, o termo miscibilidade é objetivo enquanto a compatibilidade é subjetivo.

1.5 APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS NA BOVINOCULTURA

Polímeros biodegradáveis têm sido utilizados na entrega controlada de medicamentos para o tratamento de inúmeras doenças que afetam a produtividade dessa atividade econômica. Os carrapatos e ácaros influenciam de forma negativa essa atividade, pois causam sofrimento ao animal afetando sua produtividade (TAYLOR, 2001). Com objetivo de realizar o tratamento desses parasitas foi desenvolvido um sistema contendo os polímeros PLGA e PLA para realizar a entrega controlada da droga ivermectina (MILLER; OEHLER; POUND, 1998).

Microesferas biodegradáveis também tem sido estudadas para o uso de entrega controlada de vacinas (O'HAGAN; SINGH; GUPTA, 1998), como exemplo pode-se citar o PLGA que tem sido estudado para a entrega controlada de vacina contra o *parainfluenza-3 vírus* (WINZENBURG *et al.*, 2004). Polímeros biodegradáveis ainda têm sido utilizados para a entrega controlada de agentes anti-infecciosos (BAHK *et al.*, 2000), antieméticos (SCHWACH-ABDELLAOUI *et al.*, 2002) e agentes citostáticos (VERRIJK *et al.*, 1992).

1.6 ESPECTROSCOPIA VIRACIONAL

A espectroscopia molecular estuda a interação entre a radiação eletromagnética e matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Os espectros fornecem as transições (diferença de energia entre os níveis), sendo que a partir dessas medidas pode-se determinar as posições relativas dos níveis energéticos (Sala, 2008). No caso de moléculas, a região espectral onde as transições são realizadas depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônico, rotacional ou vibracional. Dessa forma a energia pode ser representada por:

$$E(n, v, J)$$

onde J , n e v representam respectivamente a energia rotacional, eletrônica e vibracional.

Os níveis de energia derivam dessa expressão e são razoavelmente simples para moléculas diatômicas. Entretanto, podem ser extremamente complexos para moléculas que possuem mais átomos. Assim nesse caso devem-se considerar as propriedades de simetria e teoria de grupo, a fim de prever o número de modos normais de vibração correspondentes à molécula. Para isso basta considerar que:

$$V = 3N - 6 \text{ (para moléculas não lineares)}$$

$$V = 3N - 5 \text{ (para moléculas lineares)}$$

onde o número 3 refere-se aos graus de liberdade, ou seja, coordenadas (x , y e z) e N o número de átomos presentes na molécula. Assim numa molécula de N átomos haverá $3N$ graus de liberdade. Para as moléculas não lineares descarta-se 3 graus translacionais e 3 rotacionais, já para moléculas lineares descarta-se 3 graus translacionais e somente 2 rotacionais, pois considerando os núcleos pontuais não ocorrerá rotação no eixo da molécula (Holla, 2004).

Normalmente as transições vibracionais estão situadas na região do infravermelho e a rotacional na região de microondas. As diferentes regiões espectrais exigem diferentes espectrômetros com elementos dispersivos e detectores apropriados. Assim cada tipo de espectroscopia tem uma tecnologia própria (Sala 2008).

No estudo das transições vibracionais duas técnicas se destacam: a espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia Raman. Através destas é possível obter informações sobre as ligações químicas através das constantes de força e os valores das frequências de vibração, além disto, podem-se obter informações sobre a geometria da molécula investigando o número de modos vibracionais presentes no infravermelho e Raman

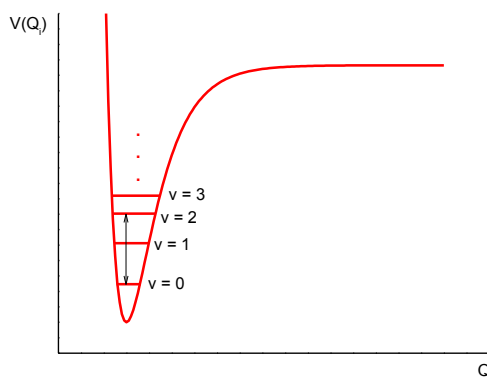
1.6.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A radiação no infravermelho não é suficiente para causar uma transição eletrônica. A absorção no infravermelho está muito restrita às espécies moleculares que têm diferenças de energia pequenas entre os vários níveis vibracionais. Assim, na espectroscopia de absorção no infravermelho radiação policromática com diferentes frequências interage com a amostra (Skoog, 2002). Porém para haver uma absorção do fóton da radiação é necessário que este esteja em ressonância com os diferentes níveis de energia vibracional da molécula, ou seja, para que ocorra a transição vibracional (Figura 5) é necessário que a energia do fóton absorvido seja igual à diferença de energia entre dois estados vibracionais da molécula, como mostra a equação 1.

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1)$$

A equação 1 envolve uma aproximação estabelecida pelo modelo do oscilador harmônico, situação na qual o tratamento quântico impõem que as transições permitidas em princípio, envolvem níveis de energia vibracionais separados por $\Delta v = \pm 1$.

Figura 5 - Transição vibracional.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A absorção ou emissão de radiação por um sistema é devido à variação periódica do seu momento de dipolo elétrico. O momento de dipolo elétrico é determinado pela sua configuração nuclear, assim quando uma molécula vibra seu momento de dipolo pode sofrer variações.

As componentes do momento de dipolo ao longo dos eixos de um sistema de coordenadas normais (x, y e z) é, em geral, função das coordenadas normais Q. A utilização das coordenadas normais permite fazer uma expansão em série de Taylor para cada um dos componentes (x, y e z) ou de foram condensada (Equação 2).

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 q + \dots \quad (2)$$

A equação 2 nos fornece a primeira condição para que haja uma absorção no infravermelho. Deve haver uma variação no momento de dipolo em pelo menos um dos eixos das coordenadas (x, y e z), ou seja, $(d\mu/dq) \neq 0$.

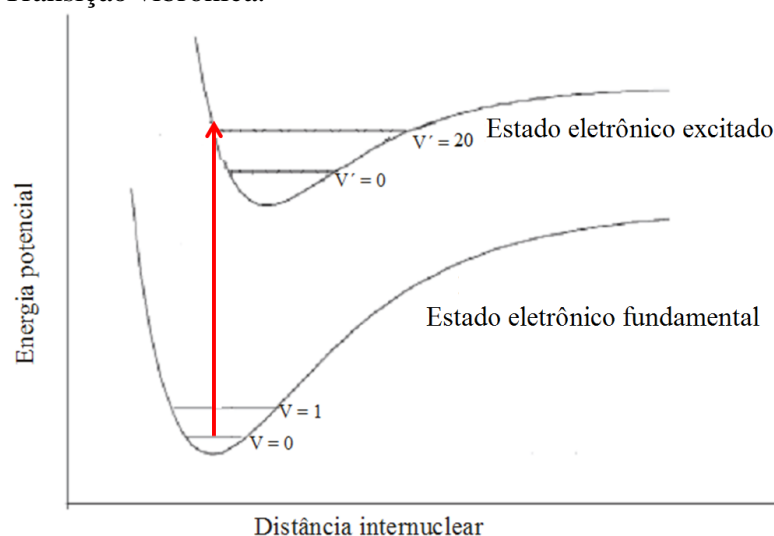
A probabilidade de transição entre dois estados depende dos estados vibracionais inicial (Ψ_i) e final (Ψ_f), e do momento de dipolo elétrico (μ); essa relação é descrita pela equação 3:

$$\mu_{mn} = \int \psi_m \mu \psi_n d\tau \quad (3)$$

O valor dessa integral está relacionado com a intensidade no infravermelho, que é proporcional à probabilidade de transição ($|\mu_{nm}|^2$). Assim para que a transição seja permitida é necessário que a integral da equação 3 seja diferente de zero, pelo menos para uma das dimensões (x, y ou z).

Para um dado nível vibracional existem níveis rotacionais, com separações energéticas muito pequenas. O espectro eletrônico envolve transições entre estados vibracionais e rotacionais do estado eletrônico fundamental para um estado eletrônico excitado. Para algumas moléculas, a banda de absorção eletrônica (geralmente muito larga e sem estrutura) mostra uma estrutura mínima devida às transições vibracionais, e o espectro é denominado vibrônico (Figura 6).

Figura 6 - Transição vibrônica.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As transições rotacionais (observadas somente no estado gasoso, devido ao impedimento destes movimentos nos estados líquido ou sólido) em geral têm frequências muito próximas, não resolvidas, só contribuindo para um alargamento dos componentes vibracionais da banda eletrônica (Sala 2008).

1.6.2 Espectroscopia Raman

Em um espectrômetro Raman, a amostra é irradiada com uma fonte intensa de radiação monocromática, na região do infravermelho próximo ou visível ou ultravioleta. Normalmente a frequência desta radiação é muito maior do que a frequência vibracional, porém bem menor do que a frequência requerida para ocorrer a transição eletrônica. A radiação espalhada pela amostra é então analisada pelo equipamento (de Oliveira 2009).

Assim como no espectro de absorção no infravermelho, o espectro Raman também fornece informações vibracionais. A aproximação do oscilador harmônico, utilizada anteriormente na discussão da espectroscopia no infravermelho, é análoga para a espectroscopia Raman (cujas regras de seleção fornecem $\Delta v = \pm 1$). A regra de seleção específica para essa técnica pode ser descrita pela equação 4:

$$(d\alpha/dq) \neq 0 \quad (4)$$

No efeito Raman, a atividade está ligada à variação do momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente, diferentemente do infravermelho, onde se considera o momento do dipolo intrínseco. O vetor do momento de dipolo pode ser descrito matematicamente pela equação 5, que é a base do modelo clássico, ou teoria clássica de Placzek:

$$\bar{P} = \alpha \cdot \bar{E} \quad (5)$$

sendo α a polarizabilidade da molécula e \bar{E} o vetor campo elétrico da radiação incidente.

A polarizabilidade é uma propriedade intrínseca da molécula e está relacionada com a facilidade que a molécula tem em deformar sua nuvem eletrônica ao estar em contato com radiação eletromagnética. Em geral \bar{P} e \bar{E} não são paralelos, e como consequência α não é uma quantidade escalar, podendo então ser desenvolvida em uma série de Taylor em função de uma coordenada interna q .

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \dots \quad (6)$$

Considerando tanto \bar{E} como q funções periódicas, podemos escrever que:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (7)$$

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (8)$$

onde ν_0 e ν_v são respectivamente as frequências da radiação incidente e da espalhada. Substituindo as equações 7 e 8 na equação 5, o momento de dipolo induzido ficará:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_v t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (9)$$

Usando a relação matemática $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, temos que:

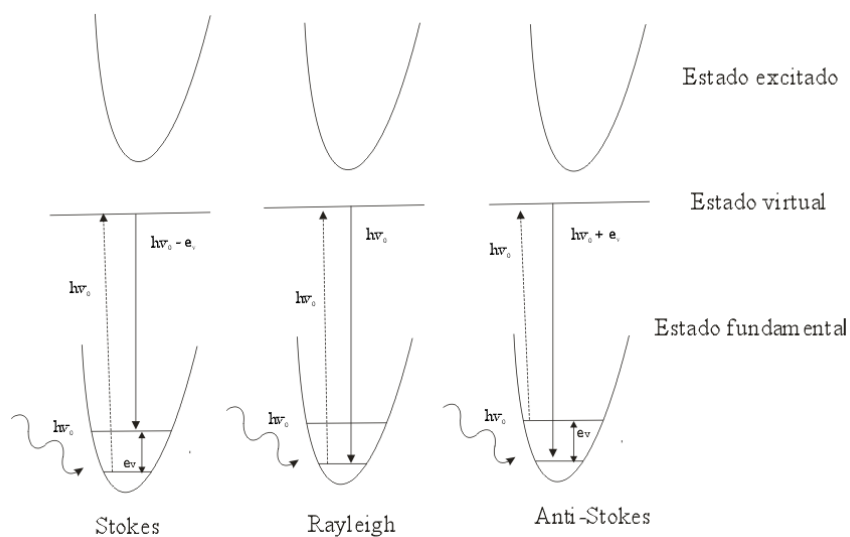
$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_v t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (10)$$

Pode-se observar que a equação 9 pode ser dividida em 2 termos:

$$\begin{aligned} & \checkmark \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_v t) \\ & \checkmark \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \end{aligned}$$

O primeiro contém apenas a frequência da radiação incidente e corresponde ao chamado espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). O segundo apresenta radiação espalhada inelasticamente nas frequências $\nu_0 - \nu_v$, denominado espalhamento Raman Stokes e $\nu_0 + \nu_v$, denominado espalhamento anti-Stokes. Os mecanismos dos espalhamentos Raman podem ser representados esquematicamente pela Figura 7.

Figura 7 - Esquema dos mecanismos de espalhamento.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

No espalhamento Raman Stokes a molécula no estado fundamental sofre uma colisão com o fóton de energia $h\nu_0$ passa para um estado virtual, que só existe durante a interação entre a radiação e a molécula, em seguida há o decaimento para um estado excitado de energia $h\nu_0 - e_0$ (fóton espalhado tem uma energia menor do incidente). Já no espalhamento Rayleigh ocorre a interação do fóton com a molécula, então esse volta ao mesmo nível de energia inicial (fóton é espalhado com a mesma frequência que incidiu).

No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton interage com a molécula que já está num estado excitado, e após a interação com a molécula ocorre o decaimento para o estado fundamental, e o fóton é espalhado com energia $h\nu_0 + e_v$. Os espectros Raman serão simétricos em relação à linha Rayleigh: uma região de menor frequência, relacionada com o espalhamento Stokes, e uma região de maior frequência, referente ao espalhamento anti-Stokes.

O momento de transição induzido pode ser escrito, de modo similar à equação 11:

$$\mathbf{P} = \mathbf{E}(\alpha_{ij})_{mn} \quad (11)$$

onde $(\alpha_{ij})_{mn}$ são os componentes do tensor polarizabilidade.

Na transição entre os estados vibracionais m e n devem ser considerados os componentes $(\alpha_{ij})_{mn}$, onde i e j representam x , y e z . Assim, para haver atividade no espalhamento Raman pelo menos um dos componentes das integrais do momento de transição (Equação 12) deve ser diferente de zero, ou seja, $\int \psi_m \alpha_{ij} \psi_n d\tau \neq 0$.

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \psi_m \alpha_{ij} \psi_n d\tau \quad (12)$$

O efeito Raman, como mencionado anteriormente, está relacionado com os estados vibracionais inicial, final e também com um conjunto de estados virtuais cujas energias não têm qualquer valor limite. Isto inicialmente poderia representar uma dificuldade para a avaliação da intensidade Raman, pois precisaríamos inicialmente expressar a contribuição de infinitos estados virtuais para a polarizabilidade eletrônica durante os cálculos. Essa dificuldade pode ser contornada utilizando uma aproximação que permite reduzir esse problema, que envolve apenas a polarizabilidade do estado eletrônico fundamental. Esta aproximação foi desenvolvida por Placzek em 1934 e passou a ser conhecida como aproximação de Placzek ou teoria da polarizabilidade do efeito Raman. A principal condição imposta por essa aproximação é considerar que a energia do fóton de excitação seja muito menor do que a energia correspondente à energia da transição eletrônica mais baixa da molécula. Essa condição pode ser satisfeita quando é utilizada excitação na região visível, e a transição da molécula em questão está na região do ultravioleta.

Para uma transição Raman entre dois estados inicial ($|i\rangle$) e final ($|f\rangle$), a intensidade Raman pode ser expressa pela equação 13:

$$I_{fi} = \frac{\pi^2}{\varepsilon_0^2} (v_0 \pm v_{fi})^4 E_0 [\alpha_{\rho\sigma}]_{fi} [\alpha_{\rho\sigma}]_{fi}^* \quad (13)$$

onde E_0 é a amplitude do campo elétrico da radiação incidentes, v_0 e v_{fi} são os números de onda das radiações incidente e espalhada, respectivamente, ε_0 é a permissividade do espaço livre e $[\alpha_{\rho\sigma}]_{fi}$ é o $\rho\sigma$ ésimo elemento do tensor polarizabilidade de transição, que pode ser expresso pela equação 14:

$$[\alpha_{\rho\sigma}]_{fi} = \frac{1}{hc} \sum_r \frac{[\mu_\rho]_{fr} [\mu_\sigma]_{ri}}{v_{ri} - v_0 + i\Gamma_r} + \frac{[\mu_\rho]_{fr} [\mu_\sigma]_{ri}}{v_{ri} + v_0 + i\Gamma_r} \quad (14)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, r refere-se a qualquer nível de um conjunto completo de estados pertencentes à molécula não perturbada, v_{ri} e v_{rf} são as frequências correspondentes aos s estados definidos pelos subscritos, e $[\mu_\rho]_{fr}$ e $[\mu_\rho]_{ri}$ são os correspondentes momentos de dipolo de transição caracterizada pelos subscritos e $i\Gamma_r$ é definido como um fator de amortecimento relacionado com o tempo de meia vida do estado virtual $|r\rangle$. A equação 14, conhecida como equação de Kramers-Heisenberg-Dirac, é a teoria fundamental para o entendimento dos efeitos Raman normal e ressonante.

A espectroscopia Raman tem sido amplamente aplicada no estudo de diversos tipos de sistemas. As vantagens dessa técnica incluem a exigência de pequena quantidade de amostra e uma sensibilidade mínima no tocante à interferência da água, que é um péssimo espalhador, pois possui baixa secção de choque de espalhamento. A análise é realizada de forma não destrutiva, conservando e preservando o material a ser analisado, além de que a amostra pode estar em qualquer estado de agregação (líquido, sólido ou gasoso). Pode-se posicionar a amostra em recipientes de vidro, uma vez que estes são virtualmente transparentes à radiação na faixa do visível, ou apresentam sinais em uma região diferente daquelas regiões onde a maioria dos compostos de interesse apresenta.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste projeto foi a obtenção de blendas poliméricas formadas a partir de polímeros naturais, sintéticos e biocompatíveis, a fim de estudar a compatibilidade entre seus constituintes. Para isso foi utilizado a espectroscopia no infravermelho e Raman, microscopia Raman e análises térmicas (TG e DSC). O segundo objetivo foi o estudo da biodegradação de polímeros e suas blendas em diferentes ambientes (solo e enzimas proteolíticas do rumem) e o estudo da toxicidade desses materiais em relação a células de fibroblastos bovino. O estudo da degradação das blendas e o ensaio de citotoxicidade poliméricas foi realizado com o intuito de vislumbrar o uso das blendas como matriz para a entrega controlada de medicamentos para bovinocultura.

3 METODOLOGIA

3.1 POLÍMEROS UTILIZADOS

Os polímeros utilizados para a obtenção das blendas poliméricas foram adquiridos da Sigma Aldrich[®]. Suas estruturas e nomenclaturas estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Polímeros utilizados na obtenção das blendas.

Polímero	Estrutura	Abreviatura
Poli (cloreto de dialildimetilamônio)		PDADMAC
Poli(4-estirenosulfonato de sódio)		PSSNa
Poli(ácido láctico)		PLA
Poli(isoftalamida <i>m</i> -fenileno)		PMIA
Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de butila)		PMMA-co-BMA
Poli(ε-caprolactona)		PCL
Policaprolactona-b-polipirrol		PCL-b-PPy
Poliepicloridrina		PECH
Quitosana		

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

3.2 PREPARAÇÃO DAS BLENDA POLIMÉRICAS

As blendas dos polímeros foram preparadas através da solubilização dos materiais poliméricos em solventes adequados sob agitação durante tempo determinado seguido da evaporação do solvente em temperatura ambiente ou precipitação (ROJANAPITAYAKORN *et al.*, 2001; LEITE *et al.*, 2009). As blendas obtidas, bem como o solvente, tempo de agitação e o método de obtenção estão resumidos na Tabela 2. Cada blenda foi obtida em três proporções diferentes em relação aos polímeros utilizados. Considerando os polímeros genéricos A e B foram obtidas as blendas 75% de A e 25% de B, 50% de A e 50% de B e 25% de A e 75% de B. A fim de simplificar os códigos as blenda foram nomeadas utilizando a seguinte forma 75 A/ 25 B, 50 A/ 50 B e 25 A/ 75 B.

Tabela 2 - Blendas obtidas e método de preparo

Blenda	Tempo de agitação/ h	Solvente utilizado	Método de obtenção
PCL/ PCL-b-PPy	48	Diclorometano	Evaporação do solvente
PCL/ PECH	48	Diclorometano	Evaporação do solvente
PCL/ PMMA-co-BMA	48	Diclorometano	Evaporação do solvente
PECH/ PCL-b-PPy	48	Diclorometano	Evaporação do solvente
PLA/ PCL-b-PPy	48	Diclorometano	Evaporação do solvente
PLA/ PECH	48	Diclorometano	Evaporação do solvente
PLA/ PMMA-co-BMA	48	Diclorometano	Evaporação do solvente
PMIA / PCL-b-PPy	72	Solução 2% de LiCl em DMF	Precipitação com água
PMIA/ PECH	72	Solução 2% de LiCl em DMF	Precipitação com água
PMIA/ PLA	72	Solução 2% de LiCl em DMF	Precipitação com água
PMIA/ PLC	72	Solução 2% de LiCl em DMF	Precipitação com água
PMIA/ PMMA-co-BMA	72	Solução 2% de LiCl em DMF	Precipitação com água
PMMB-co-BMA/ PCL-b-PPy	48	Diclorometano	Evaporação do solvente
PMMB-co-BMA/ PECH	48	Diclorometano	Evaporação do solvente
PSSNa/ PDMAAC	24	Água	Precipitação com metanol
Quitosana/ PCL-b-PPy	48	Ácido fórmico	Evaporação do solvente
Quitosana/ PMMA-co-BMA	48	Ácido fórmico	Evaporação do solvente
Quitosana/ PSSNa	24	Solução de ácido acético 1%	Precipitação com metanol

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

3.3 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DO POLÍMEROS

Para que seja possível a obtenção da blenda polimérica pelo método de solubilização é necessário que ambos os polímeros sejam solúveis em um mesmo solvente ou mistura de solventes. A quitosana apenas se solubiliza em meio aquoso ácido, porém o PMIA e o PECH não são solúveis nessas condições. Com o intuito de obter blendas poliméricas utilizando esses polímeros, algumas modificações em suas estruturas foram realizadas a fim de torna-los solúveis em um mesmo solvente.

3.3.1 Modificações químicas do PMIA

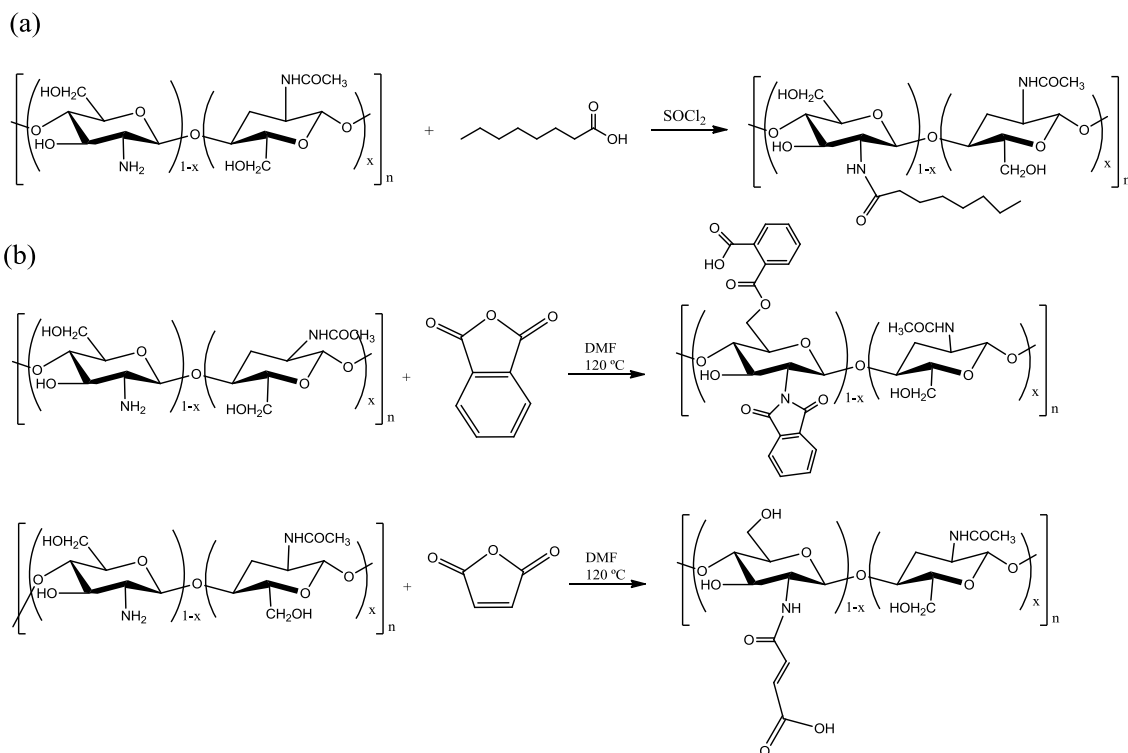
A primeira modificação química realizada foi a nitração do anel benzênico utilizando ácido sulfúrico e nítrico com posterior redução do grupo nitro a amino utilizando NaHS/NaOH. Porém essa alteração na estrutura não alterou a solubilidade (QU *et al.*, 2012). Tentou-se utilizar uma maior quantidade de HNO₃/HSO₄ a fim de se ter uma maior formação de grupos amino na cadeia principal e uma possível solubilização em meio aquoso. Entretanto, ocorria a degradação da cadeia polimérica.

A segunda modificação realizada foi a *N*-acilação utilizando NaH/DMSO e ácido monocloroacético, a fim de adicionar grupos carboxílicos na estrutura (RUSSO *et al.*, 2000). No entanto esse procedimento não tornou o PMIA solúvel em água.

3.3.2 Modificações químicas da quitosana

Uma das modificações realizadas foi a acetilação da quitosana utilizando o ácido caprílico e cloreto de tionila a fim de obter o cloreto do ácido. Este então reagiu com a quitosana acetilando-a (FAN *et al.*, 2013) (Figura 8(a)). Essa modificação não fez com que a quitosana se tornasse solúvel em DMF. A segunda modificação realizada foi utilizando anidrido maleico e anidrido ftálico (PARK *et al.*, 2002; ZHAO *et al.*, 2012) (Figura 8(b)). Essa por sua vez também tornou a quitosana solúvel em DMF. As amostras resultantes foram denominadas respectivamente de quitosana – anidrido ftálico e quitosana – anidrido maleico.

Figura 8 - Modificação da quitosana utilizando ácido caprílico (a) e anidridos (b).

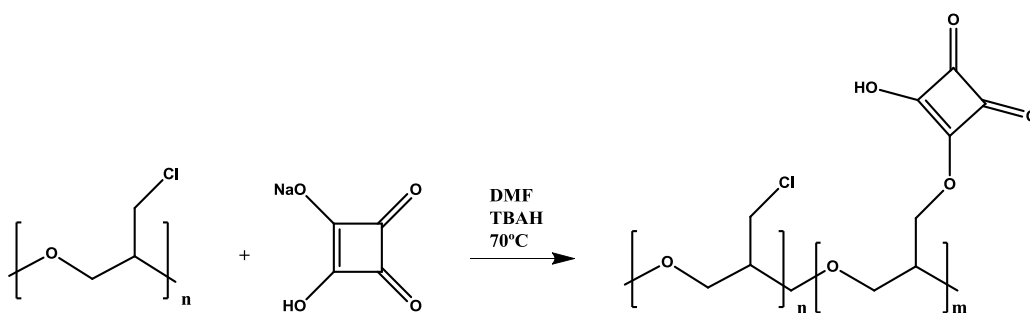


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

3.3.3 Modificação do PCEH

A modificação realizada nesse polímero foi uma substituição nucleofílica utilizando o monohidrogênio esquarato de sódio como agente nucleofílico e TBAH como transferidor de fase (Figura 9) (PENN; MILANOVICH, 1979). Essa modificação fez com que o polímero tornasse solúvel em meio ácido aquoso. A amostra obtida foi nomeada de PECH-SQ.

Figura 9 - Reação de substituição nucleofílica do PCEH.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As blendas poliméricas obtidas a partir dos polímeros modificados e seu método de obtenção estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Blendas obtidas a partir dos polímeros modificados.

Blenda	Tempo de agitação/ horas	Solvente utilizado	Método de obtenção
Quitosana/ PCEH-SQ	48	Ácido fórmico	Evaporação do solvente
Quitosana - anidrido ftálico/ PMIA	72	Solução 2% de LiCl em DMF	Precipitação com água
Quitosana - anidrido maleico/ PMIA	72	Solução 2% de LiCl em DMF	Precipitação com água

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

3.4 EXTRAÇÃO DAS ENZIMAS PROTEOLÍTICAS RUMINAIS

Para extração das enzimas foi utilizado 1 litro de líquido ruminal, o qual foi filtrado em dupla camada de gaze, seguido de centrifugação por 30 minutos a 13000 xg (onde g é a gravidade) em 4 °C. Em seguida, o sobrenadante foi descartado, com cuidado de manter o sedimento menos denso verificado na interface do precipitado. Adicionou-se 250 mL de butanol (Proquímica[®]) e 250 mL de água a 4 °C ao sedimento obtido e agitou-se nesta temperatura por 1 hora. Em seguida a essa mistura foi adicionado 1 L de acetona (Nuclear[®]) a 4 °C sob fluxo contínuo e agitação durante 45 minutos. Agitou-se por mais 15 minutos mantendo a mesma temperatura, e em seguida realizou-se a filtragem em papel filtro sob sucção moderada. O precipitado foi lavado com 500 mL de acetona a 4 °C e armazenado em dessecador sob refrigeração até a secagem. O precipitado seco foi novamente solubilizado em 150 mL de água sob agitação durante 1 hora a 4 °C. A solução foi centrifugada novamente por 30 minutos a 2600 xg e 4 °C e recolhido o sobrenadante (1) juntamente com os sedimentos menos densos. Adicionou-se mais 100 mL de água ao precipitado e novamente agitou-se por 1 hora em 4 °C centrifugou-se e retirou-se o sobrenadante (2). Os sobrenadantes (1) e (2) foram misturados resultando em uma solução enzimática, conservada entre -10 e -5°C (KOHN; ALLEN, 1995).

Antes de ser usada a solução contendo as proteases ruminais, a mesma foi descongelada e centrifugada por 30 minutos a 4 °C. O sedimento mais denso foi utilizado para a incubação *in vitro*.

3.5 INCUBAÇÃO *IN VITRO*

A incubação *in vitro* foi realizada pesando em béqueres separados 0,400 g de cada polímeros; em seguida foram adicionados 10 mL de água destilada e 0,04 g das enzimas proteolíticas extraídas do rúmen. Os sistemas foram deixados em repouso por sete dias em temperatura ambiente após esse período a solução foi trocada adicionando mais água destilada e enzima proteolítica, esse procedimento foi realizado até se completar 1 mês. Após esse período as amostras foram filtradas e secas para análises futuras.

3.6 ENSAIO DE DEGRADAÇÃO NO SOLO

Testes de degradação no solo foram realizados através da adaptação de um método descrito na literatura (LEHMANN; MILLER; KOZERSKI, 2000). Numa série de recipientes cilíndricos (8 cm de raio e 15 cm de altura) foi adicionado solo comercial até a metade de sua altura, acomodado o filme polimérico e completado o volume com solo. Em seguida foram adicionados 50 mL de água nos recipientes que foram tampados e acomodados em ambiente escuro. A cada 2 meses as amostras eram retiradas, lavadas, secas e pesadas, para a análise de perda de massa, e em seguida acomodadas novamente nos recipientes; esse procedimento foi realizado até se completar 8 meses de ensaio. A análise da perda de massa foi realizada em quadruplicatas sendo os filmes poliméricos de cada blenda cortada fim de possuírem o mesmo tamanho.

3.7 ENSAIO DE TOXICIDADE CELULAR

O teste de citotoxicidade das blendas poliméricas foi realizado de acordo com a norma ISSO 10993-5 com algumas modificações necessárias. Inicialmente as amostras foram cortadas em quadrados de 0,5 cm de comprimento, esterilizadas e colocadas no centro dos poços da placa de cultura. Foi utilizada uma linhagem celular de fibroblastos

bovino coletados a partir de vacas da raça e cultivados em Eagle modificado de Dulbecco Medium (DMEM) com suplemento de 10% de soro fetal de vitelo (FCS), 100 UI/ml penicilina-estreptomicina e incubadas 37°C a 37, 5% de CO₂ e 95% de humidade. As amostras foram cobertas com meio de cultura e aproximadamente 1×10^4 células foram colocadas na superfície de cada amostra e em um poço vazio como controle. Após 24 horas foram obtidas micrografias através de um microscópio invertido da interface membrana/placa de cultura (PEREIRA *et al.*, 2013).

3.8 INSTRUMENTAÇÃO

3.8.1 Espectroscopia vibracional

Os espectros no infravermelho dos polímeros foram obtidos em um espectrômetro FT-IR ALPHA utilizando o modo ATR, na região de 4000-600 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹ e média de 64 acumulações. As medidas Raman foram realizadas em um equipamento Bruker RFS 100 equipado com um laser Nd³⁺/YAG operando em 1064 nm, no infravermelho próximo e um detector Ge resfriado com nitrogênio líquido, resolução espectral de 2 cm⁻¹, média de 1024 acumulações e com potência variando de 50 a 150 mW. As imagens Raman foram obtidas equipamento Bruker SENTERRA acoplado ao microscópio utilizando uma lente de 50x, laser de excitação em 785 nm, média de 25 coadições e 3 segundos de exposição para cada ponto e uma potência variando de 10 mW.

3.8.2 Análise termogravimetria e diferencial termogravimétrica

As análises térmicas (TG e DTA) foram realizadas em um TG-60 Shimadzu, em atmosfera de nitrogênio, num fluxo de 50 mL/min com taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 25 a 600 °C.

3.8.3 Calorimetria Diferencial Exploratória

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento DSC-60 Shimadzu em atmosfera de nitrogênio num fluxo de 50 mL/min com taxa de aquecimento de 10

°C/min, de 25 a 200 °C. O teste foi realizado tal como especificado na norma ASTM D 3418-03.

3.8.4 Microscopia eletrônica de varredura

A micrografia das amostras foram obtidas através de sua deposição em placas de silício com posterior revestimento com prata, utilizando uma FEI Quanta 400, sistema de microanálise equipado com espectrometria de raios-X (EDS) Bruker XFlash 4030 com detector SDD (Silicon deriva Detector) com aumento de 20.000, 10 kV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

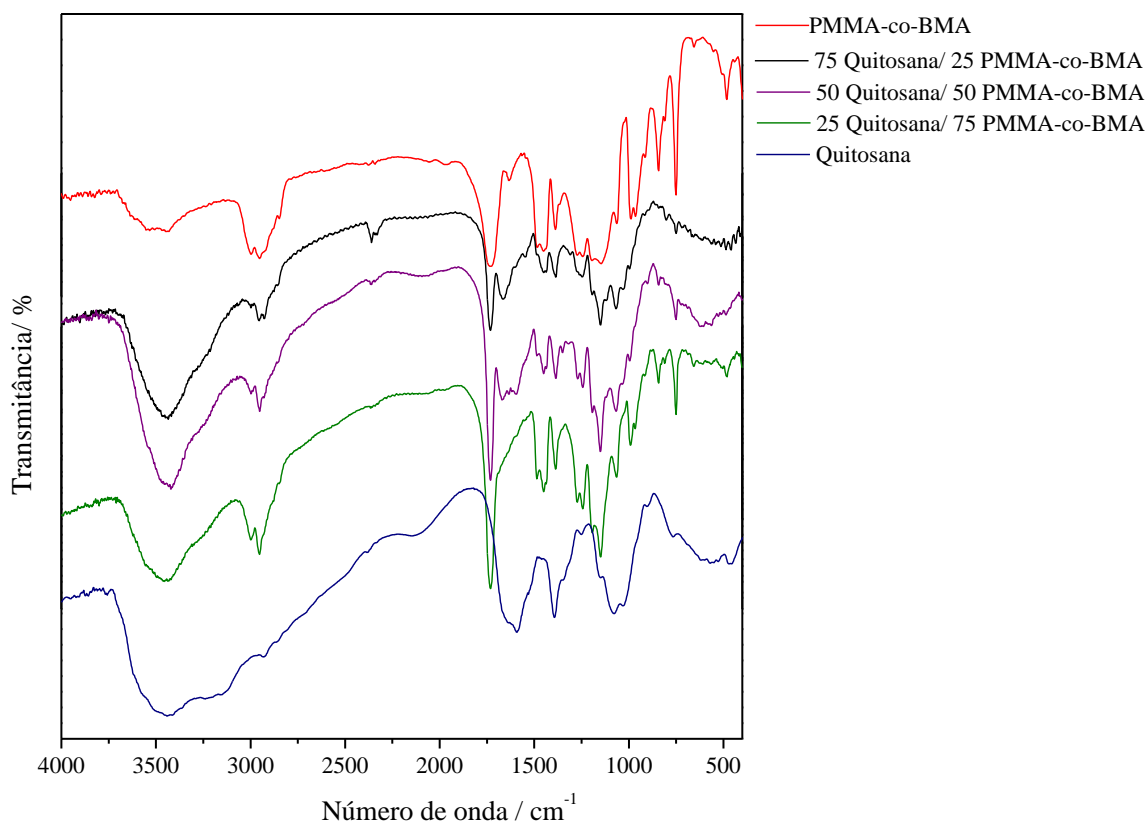
4.1 BLENDA POLIMÉRICAS

4.1.1 Blenda Quitosana/ PMMA-co-BMA

Os espectros de infravermelho dos polímeros são mostrados na Figura 10, e as bandas principais vibracionais são relatados na Tabela 4, juntamente com a tentativa de atribuição com base na literatura (ZHANG *et al.*, 2003; HUANG *et al.*, 2004; SOUZA; BRANDÃO; DE OLIVEIRA, 2011; 2013)

Analisando as bandas referentes a estrutura química da quitosana é possível verificar alterações nas bandas em 1640, 1592 e de 1350 cm^{-1} , atribuídas ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ do grupo amida, $\delta(\text{NH}_2)$ e $\nu(\text{CN})$ de grupo amina, respectivamente. A banda em 1640 cm^{-1} desloca-se para 1668 cm^{-1} e torna-se mais intensa do que a banda a 1592 cm^{-1} no espectro das amostras; 75 Quitosana/25 PMMA-co-BMA e 50 Quitosana/50 PMMA-co-BMA. A banda em 1592 cm^{-1} desloca-se para 1635 cm^{-1} na amostra 75 Quitosana/25 PMMA-co-BMA e um ombro em 1618 cm^{-1} aparece na amostra 50 Quitosana/50 PMMA-co-BMA. Por outro lado, a banda a 1350 cm^{-1} é deslocada para números de onda mais baixos, com o aumento da proporção de quitosana na blenda polimérica. Todas estas perturbações observadas nos modos vibracionais sugerem fortemente a existência de interações entre os polímeros, provavelmente devido à presença dos grupos amina e amida na estrutura de quitosana. Em relação ao PMMA-co-BMA é possível verificar mudanças nas faixas sobre os modos de vibração de grupos metil e éster. Há um aumento da intensidade relativa da banda em 1243 cm^{-1} quando comparado a em 1273 cm^{-1} e o surgimento de um ombro a 1262 cm^{-1} . As bandas a 1243 a 1273 cm^{-1} são atribuídas ao $\nu_s(\text{C-C-O})$. Na região de 1100-1200 cm^{-1} , atribuído ao modo de $\nu_a(\text{C-O-C})$ pode se observar o aparecimento de um ombro em 1119 cm^{-1} . Todas as mudanças espectroscópicas observadas sugerem fortemente a formação de ligações de hidrogênio com os grupos éster, o que está de acordo com trabalhos que estudaram blendas semelhantes (GUO; HUANG; LI, 1996; CHEUNG *et al.*, 2000).

Figura 10 - Espectro de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros quitosana e PMMA-co-BMA.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Há também uma alteração de posição e intensidade relativa das bandas na região $3100-2800\text{ cm}^{-1}$ (atribuída ao estiramento CH), bem como um deslocamento da banda de 989 cm^{-1} , atribuída à deformação (CH) do grupo O-CH₃, para um valor de número de onda maior. Mais uma vez, todas estas modificações nos espectros é indicativo da presença de interações entre os polímeros, que envolvem principalmente o grupo metilo da estrutura PMMA-co-BMA (ELLIS, 1995).

O espectro Raman das amostras estão dispostos na Figura 11, e as principais bandas estão relatadas na Tabela 4, juntamente com a tentativa de atribuição com base na literatura (PENN; MILANOVICH, 1979; HAYASHI.; KAKIMOTO.; IMAI., 1994; ZHAO *et al.*, 2012). Diferenças entre os espectros de polímeros puros e suas misturas podem ser observadas nos espectros de Raman. As bandas em 1383 e 895 cm^{-1} , atribuídas respectivamente a $\delta(\text{CH}_3)$ da amida e $\delta(\text{NH}_2)$ do polímero quitosana, são deslocados para maiores números de onda. As bandas a 1123 e 811 cm^{-1} referente ao polímero PMMA-co-BMA e atribuídos respectivamente ao $\nu_a(\text{C-O-C})$ e $\nu(\text{CC}_4)$ são

deslocadas para números de onda mais baixos. Outra alteração refere-se as bandas em 1720 e 1729 cm^{-1} , atribuídas ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ amida da quitosana e $\nu(\text{C}=\text{O})$ do PMMA-co-BMA, respectivamente. Estas apresentam-se alteradas no espectro das blends poliméricas e encontram-se em um valor de número de onda que é intermediário aos dos polímeros puros.

Tabela 4 - Principais valores de números de onda (cm^{-1}) obtidos no espectro de absorção no infravermelho e Raman para os polímeros quitosana e Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de butila), com as respectivas atribuições.

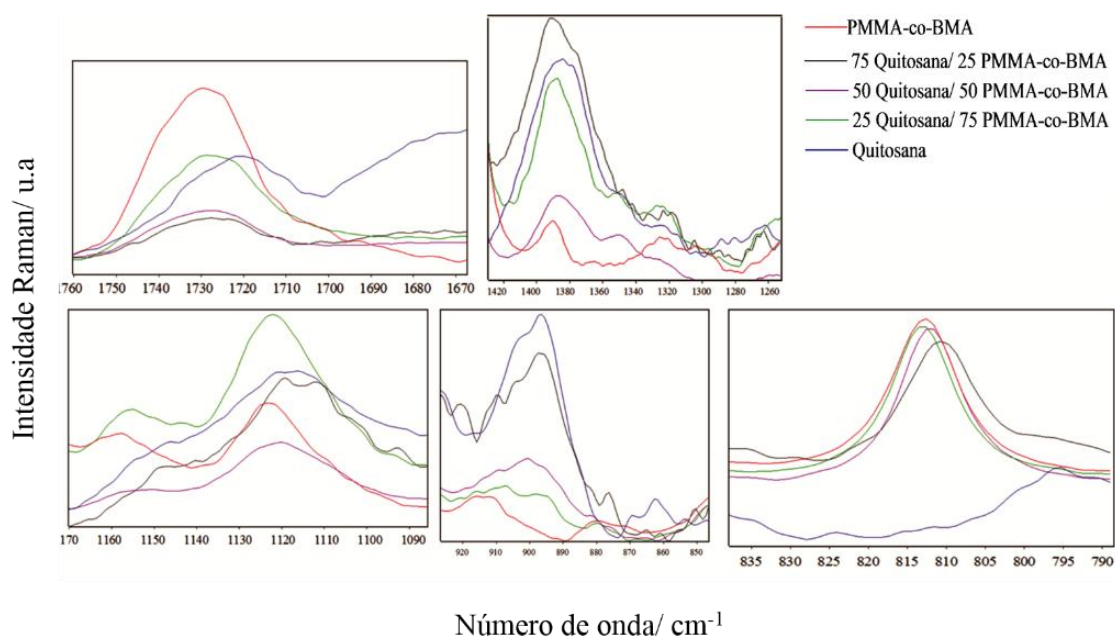
PMMA-co-BMA			Quitosana		
FT-IR	Raman	Atribuição	FT-IR	Raman	Atribuição
2996	3000	$\nu_a(\text{C-H})$ of O- CH ₃ e C-CH ₃	3731-2999		$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH})$
2950	2951	$\nu_s(\text{C-H})$ o O- CH ₃ e C-CH ₃ + $\nu_a(\text{CH}_2)$	2930/2859	2936/2893	$\nu(\text{CH}_2)$
2927		$\nu(\text{C-H})$			
2847	2844	$\nu_a(\text{CH}_2)$	1640	1720	$\nu(\text{C=O})$ de amida
1719	1729	$\nu(\text{C=O})$	1592		$\delta(\text{NH}_2)$
1486	1485	$\delta(\text{CH}_2)$	1393	1383	$\delta(\text{CH}_3)$
1450	1450	$\delta_a(\text{C-H})$ de CH ₃	1347		$\nu(\text{C-N})$ de amida
1387/1366	1390	$\delta_s(\text{C-H})$ de CH ₃	1250		$\delta(\text{OH})$ for a do plano
1437		$\delta_s(\text{C-H})$ de O- CH ₃	1150		$\nu(\text{C-O-C})$ da ligação $\beta(1-4)$
1273/1243		$\nu_s(\text{C-C-O})$	1078	1118	$\nu(\text{C-O-C})$ do anel glicosídico
	1239	$\nu(\text{C-C})$			
1194/1146	1123	$\nu_a(\text{C-O-C})$	903		$\nu(\text{C-O-C})$ da ligação $\beta(1-4)$
1063	983/966	$\nu(\text{C-C})$		895	$\delta(\text{NH}_2)$
	1062	$\delta(\text{CH}_2)$			
986		$\delta(\text{C-H})$ de O- CH ₃			
964		$\delta(\text{C-H})$ de C- CH ₃			
843		$\delta(\text{CH}_2)$			
809	812	$\nu(\text{CC}_4)$			
	601	$\delta(\text{C-C=O})$			
	482/365	$\delta(\text{CC}_4)$			

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Como discutido antes para os dados de infravermelho, as alterações observadas no espectro de Raman das misturas são indicativas da presença de interações

intermoleculares entre os grupos metil e éster de PMMA-co-BMA e os grupos amina e amida da quitosana. Trabalhos utilizando espectroscopia Raman e polímeros semelhantes ao estudado aqui, também mostram uma relação entre a formação de ligações de hidrogênio e a miscibilidade dos polímeros (PENN; MILANOVICH, 1979; GUO; HUANG; LI, 1996).

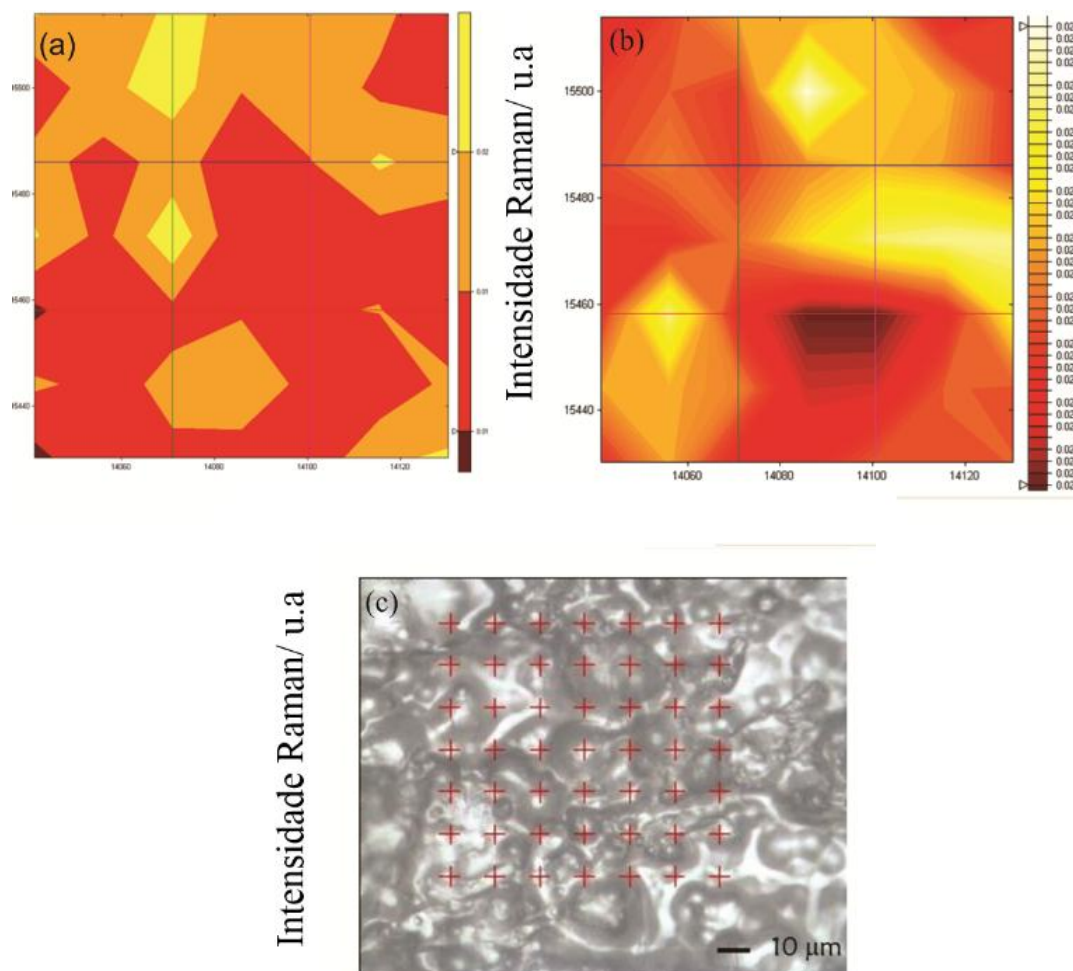
Figura 11 - Espectro Raman das blends poliméricas envolvendo os polímeros quitosana e PMMA-co-BMA.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A análise de imagem Raman também pode ser aplicada ao estudo da distribuição espacial das espécies moleculares de misturas de polímeros (SCHAEBERLE *et al.*, 1995). A imagem óptica e Raman das amostras são mostrados na Figura 12. A banda Raman em 1383 cm^{-1} foi utilizada para a visualização do polímero quitosana, enquanto a banda de 812 cm^{-1} foi utilizada para a visualização do polímero PMMA-co-BMA. Estas bandas são atribuídas a $\delta(\text{CH}_3)$ de amida e $\nu(\text{C}-\text{C}_4)$. Pode-se observar a partir da Figura 9, a presença de ambas as bandas em toda a superfície polimérica analisada, sendo este resultado indicativo de homogeneidade na mistura polimérica que está relacionada com a compatibilidade entre os polímeros (SHIRAHASE *et al.*, 2006).

Figura 12 - Imagem Raman obtida através da banda 1383 cm^{-1} (a) e 812 cm^{-1} (b) e imagem ótica da blenda (c).



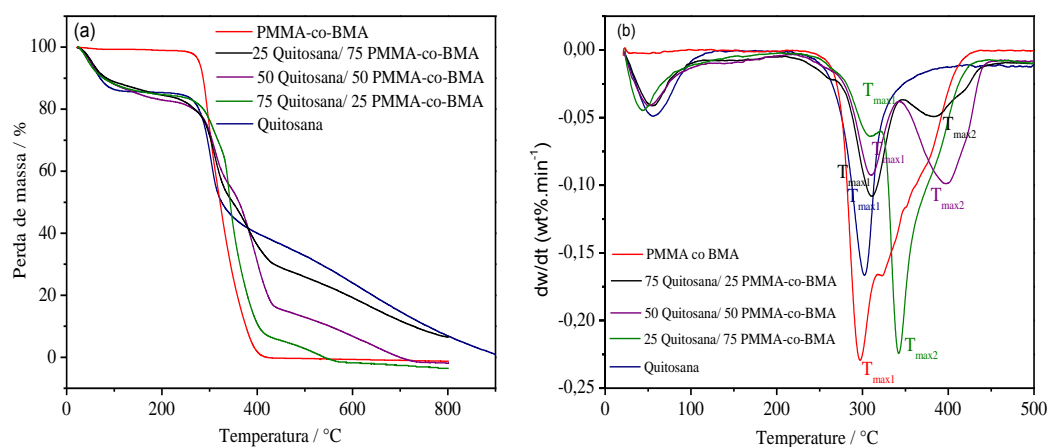
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os mesmos resultados podem ser alcançados com a análise de outras bandas Raman, tais como os de 600 cm^{-1} (PMMA-co-BMA) e 1118 cm^{-1} (quitosana). Vale a pena de menção o número muito baixo de investigações sobre o mapeamento Raman de superfícies de polímeros, indicando uma lacuna na informação sobre este assunto específico.

A Figura 13 (a) mostra as curvas termogravimétricas de PMMA-co-BMA, quitosana e as blendas formadas a partir desses polímeros. A partir da Figura 13 pode-se observar que o polímero de PMMA-co-BMA degrada-se completamente em uma única etapa, que se inicia em $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e termina em $430\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em relação a quitosana pode-se verificar a perda de massa em três estágios (NETO *et al.*, 2005). A primeira etapa relaciona-se com a perda de água absorvida e/ou a perda de ácido fórmico dentro da

estrutura do polímero. A segunda etapa é típica da degradação térmica da quitosana e a perda de material volátil, começando com a ruptura aleatória da cadeia polimérica dando origem a unidades de monômeros, que em seguida se decompõem para produzir ácido acético, ácido butírico e uma série de ácidos graxos inferiores; este evento começa em 235 °C e termina em 350 °C. O terceiro estágio refere-se a degradação dos produtos gerados na segunda etapa de termo decomposição, e estende-se a temperaturas acima de 900 °C (LÓPEZ *et al.*, 2008).

Figura 13 - Curva TG (a) e DTG (b) das blendas poliméricas envolvendo os polímeros quitosana e PMMA-co-BMA.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Todas as blendas poliméricas apresentaram comportamento de degradação em três estágios. O primeiro, entre 40 e 200 °C, que pode ser associado com a perda de água e/ou a eliminação dos eventuais vestígios de ácido fórmico presentes na amostra. O segundo e o terceiro eventos térmicos estão relacionadas com a degradação da quitosana e do PMMA-co-BMA. As curvas TG das misturas poliméricas mostram um comportamento diferente quando comparado com os polímeros puros. Esta diferença é verificada através da análise da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) das blendas poliméricas, que são resumidos na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados térmicos dos polímeros quitosana e Poli(metacrilato de metilco-metacrilato de butila) e da blendas obtidas a partir deles.

Amostra	TG	DTG		DSC	
	T_{onset} (°C)	T_{dmax1} (°C)	T_{dmax2} (°C)	Experimental T_g (°C)	Teórico T_g (°C)
Quitosana	280	302		37	
75 PMMA co BMA/25 quitosana	292	310	384	73	73
50 PMMA co BMA/50 quitosana	292	310	397	63	55
25 PMMA co BMA/75 quitosana	288	309	342		44
PMMA co BMA	281	297		107	

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Para as blendas poliméricas é possível observar um aumento da T_{onset} com o aumento da proporção de PMMA-co-BMA na blenda, sendo indicativo de uma melhoria da estabilidade térmica. Este aumento de estabilidade pode ser devido a existência de algumas interações supramoleculares entre os componentes da blenda polimérica, descartando a possibilidade de apenas mistura mecânica entre os polímeros (KATARZYNA, 2009).

As curvas TG foram derivadas para melhor análise, gerando as curvas DTG. As curvas DTG estão representados na Figura 13(b) e os dados recolhidos são resumidos na Tabela 5. Cada valor de temperatura para os picos na Figura 13 (b) é marcado como T_{dmax} , que corresponde à taxa máxima de degradação. Todas as misturas poliméricas apresentam dois picos de degradação térmica, sendo estas típicas de componentes. Para cada amostra picos a uma temperatura inferior é designado como T_{dmax1} e superior como T_{dmax2} . De um modo geral, num sistema de mistura binária, uma melhor estabilidade térmica é alcançada quando a temperatura T_{dmax1} do componente que possui o menor T_{dmax1} se desloca para uma temperatura maior que a temperatura T_{dmax1} de outro componente. Essa alteração pode ser relacionada às várias interações entre supramoleculares entre ambos os componentes (KATARZYNA, 2009).

Através da Figura 13 (b) a temperatura T_{dmax1} da quitosana se move de forma significativa para valores maiores que a temperatura T_{dmax1} do polímero PMMA-co-BMA. Essa mudança não está relacionada com o aumento da concentração de PMMA-

co-BMA, mas parece estar relacionada com o grau das fortes interações supramoleculares entre os dois polímeros.

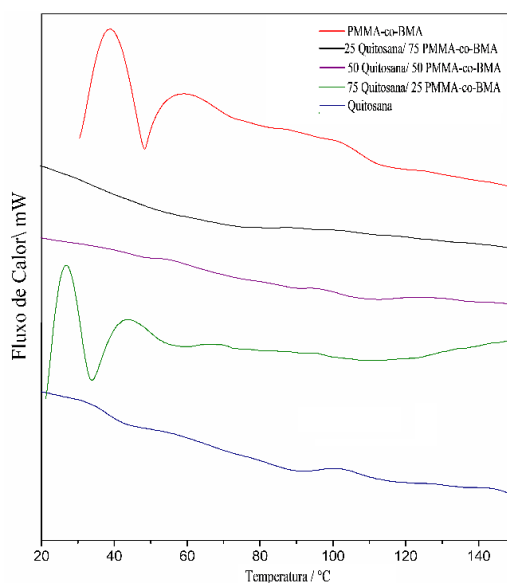
As misturas poliméricas podem ser consideradas miscíveis se apenas uma nova T_g (temperatura de transição de vítrea) for observada, entre a T_g inicial dos componentes puros. Poderá ser parcialmente miscível, se a blenda polimérica apresentar dois valores de T_g , mas com valores diferentes dos polímeros puros (MOHAN MISRA *et al.*, 2004). Os valores T_g podem ser previstos utilizando a equação de Fox.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X_1}{T_{g1}} + \frac{X_2}{T_{g2}} \quad (\text{Equação de Fox})$$

sendo, X_1 e X_2 (frações em massa) e T_{g1} e T_{g2} (temperaturas de transição de vítrea) do polímero 1 e do polímero 2, respectivamente (M'BARECK *et al.*, 2004).

As curvas de DSC para os polímeros e suas blends são apresentados na Figura 14 e os valores de T_g teórico e experimental estão dispostos na Tabela 5. As curvas DSC correspondentes aos polímeros puros possui uma única mudança na inclinação em 37 °C para a quitosana e em 107 °C para o polímero PMMA-co-BMA. No caso das blends 25 chitosan/75 PMMA-co-BMA e 50 chitosan/50 PMMA-co-BMA, pode ser observada uma única transição que ocorre a uma temperatura intermediária entre aquelas dos componentes puros. Esses valores são semelhantes aos valores teoricamente esperados.

Figura 14 - Curva DSC das blends poliméricas envolvendo os polímeros quitosana e PMMA-co-BMA.

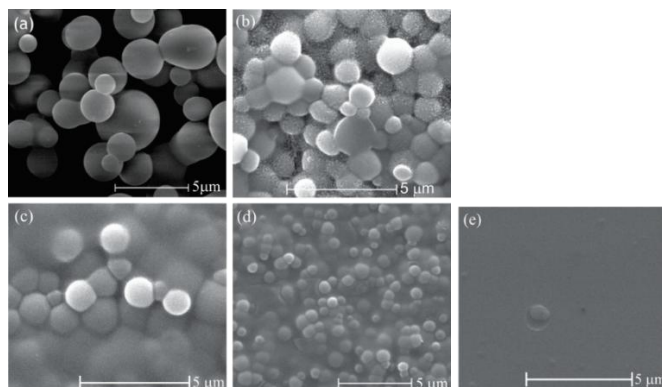


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Na curva DSC da blenda 75 chitosan/25 PMMA-co-BMA não foi possível observar uma temperatura de transição intermediária, mas também não há a presença do evento de transição vítrea relacionado com os polímeros puros. A não observação de transição do vidro nesta blenda, pode ser devido a uma pequena alteração na capacidade calorífica, que é provavelmente pequena para ser detectada por meio da técnica DSC (LEE; KIM; LEE, 2000). Os resultados obtidos através da técnica DSC indicam uma miscibilidade entre os polímeros, o que relaciona às interações intermoleculares entre os mesmos (KUMARASWAMY *et al.*, 2006).

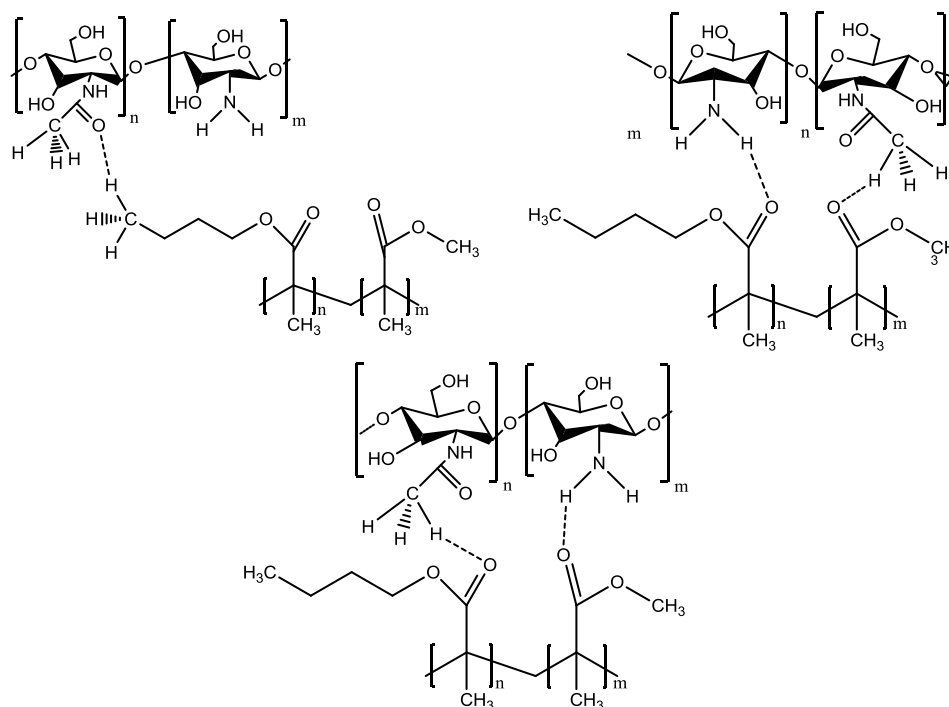
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica qualitativa comum para identificação visual e estimativa de compatibilidade de blendas poliméricas. A Figura 12 mostra as imagens de SEM dos polímeros assim como as misturas poliméricas, onde é possível observar uma alteração na morfologia das misturas com o aumento da concentração de quitosana. A Figura 15 (a) corresponde à imagem SEM de PMMA-co-BMA, e Figura 15 (e) corresponde a quitosana pura; Figuras 15 (b), (c) e (d) correspondem aos diferentes misturas: 25, 50 e 75 quitosana. Análise das imagens SEM mostram claramente uma diminuição no tamanho das partículas, quando a concentração de PMMA-co-BMA diminui. Além disso existe uma boa homogeneidade de todas as misturas, pelo menos na ampliação da medição, e nenhum limite de separação de fases evidente pode ser visto. Este último dado também sugerem fortemente uma boa miscibilidade entre os dois polímeros, o que é um bom acordo com a literatura (JIMENEZ-MOLERO; DIETRICH-BUCHECKER; SAUVAGE, 2003).

Figura 15 - MEV do PMMA-co-BMA (a), 75 PMMA-co-BMA /25 quitosana (b), 50 PMMA-co-BMA /50 quitosana (c), 25 PMMA-co-BMA /75 quitosana (d) e quitosana (e)



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 56 - Possíveis interações entre a quitosana e o PMMA-co-BMA.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.1.2 Blenda polimérica PMIA/ PECH

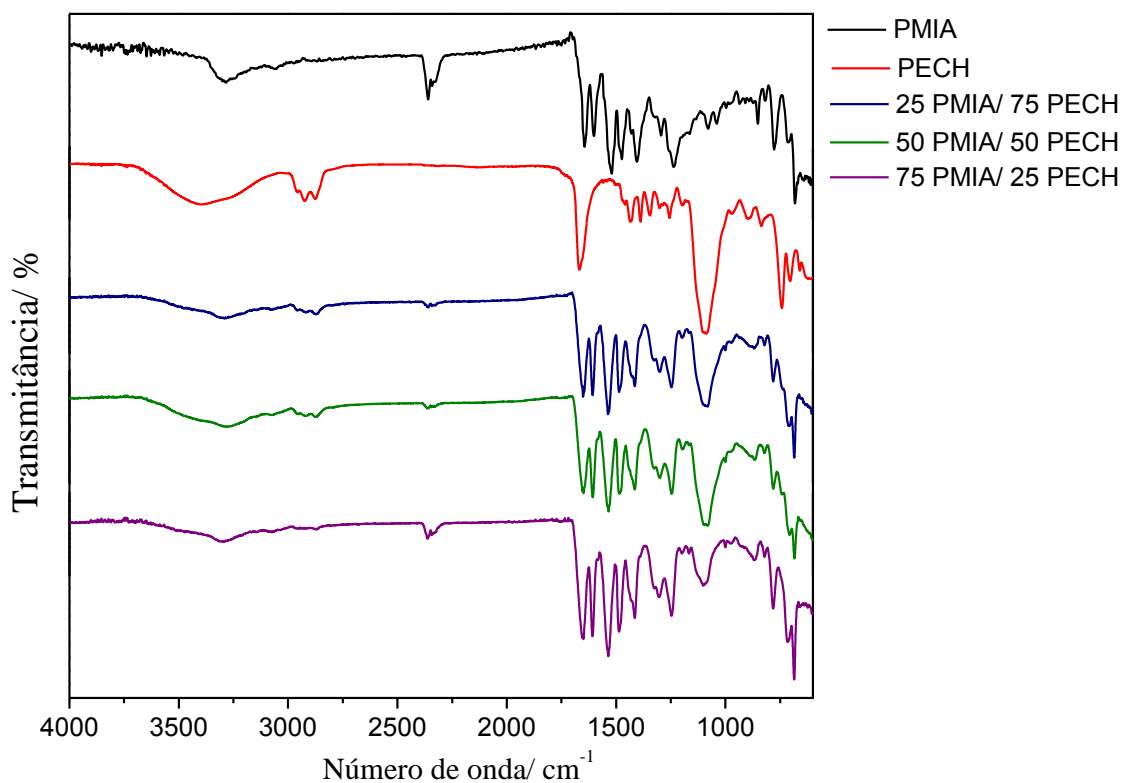
Os espectros de infravermelho dos polímeros são mostrados na Figura 17 e as principais bandas estão relatadas na Tabela 6, juntamente com a tentativa de atribuição com base na literatura (PENN; MILANOVICH, 1979; MOSQUERA *et al.*, 1994; LEE; HUR; DURIG, 1998; PARK *et al.*, 2002; GUANAES *et al.*, 2007; GUO *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2012; FAN *et al.*, 2013). A banda em 1670 cm^{-1} associado ao PECH é devido sua decomposição e a formação do grupamento aldeído ou cetona em sua estrutura (MAJID; GEORGE; BARRIE, 1982).

Tabela 6 - Principais valores de números de onda (cm^{-1}) obtidos no espectro de absorção no infravermelho e Raman para os PMIA e PECH, com as respectivas atribuições.

PMIA			PECH		
FT-IR	Raman	Atribuição	FT-IR	Raman	Atribuição
3287	3072	$\nu(\text{N-H})$	3399		$\nu(\text{O-H})$
1647	1649	$\nu(\text{C=O})$	2874/2925/2962	3012/2965/2881	$\nu(\text{C-H})$
1600		$\nu(\text{C=C})$	1670		$\nu(\text{C=O})$
				1431/1463	$\delta(\text{CH}_2)$
1520	1581/1542	$\nu(\text{C-N})$	1086		$\nu(\text{C-O-C})$
	1339	$\nu(\text{C-H})$			
1472	1247/1004/	$\nu(\text{C-C})$ do anel	741/704/	748/707/660	$\nu(\text{C-Cl})$
1323		$\nu(\text{Ph-N})$			
817		$\delta(\text{C-H})$			
851/778		$\delta(\text{N-H})$			

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 67 - Espectros de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e PECH.

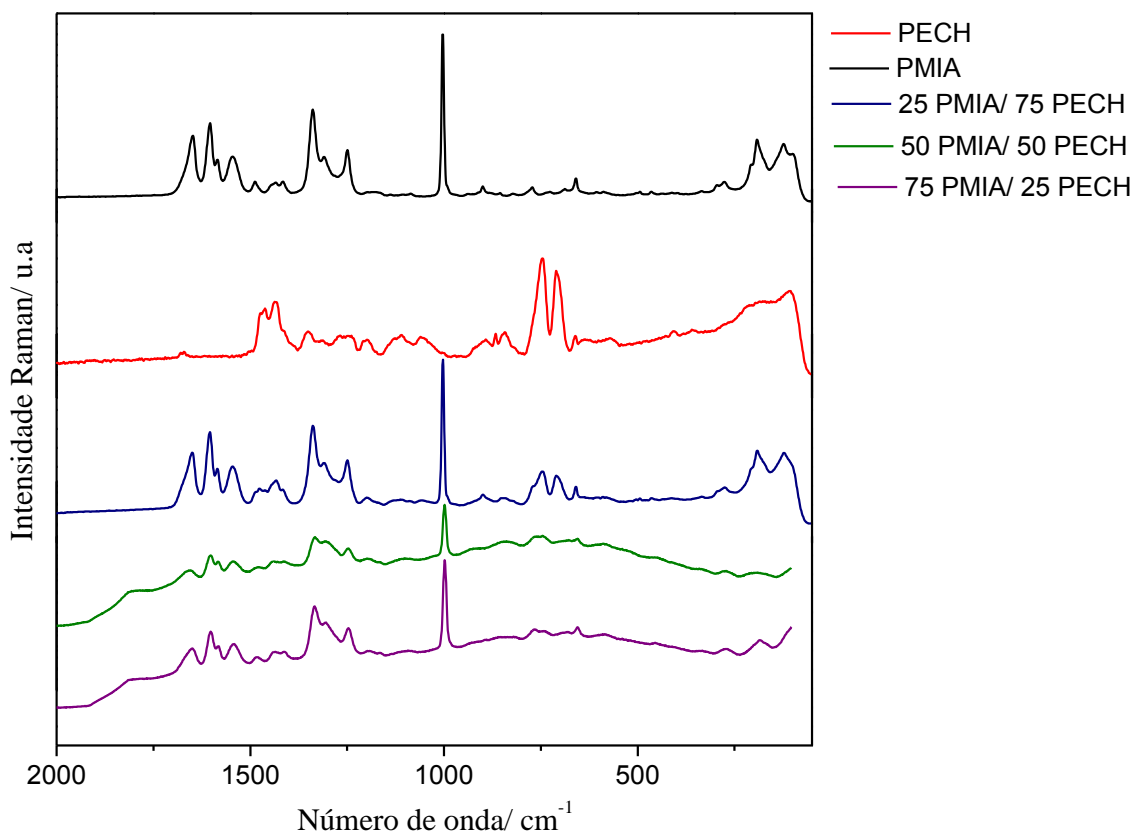


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Na análise dos espectros de absorção no infravermelho das amostras é possível verificar alterações nas bandas em 1601, 1520, 1473 e 851 cm^{-1} . A banda em 1601 cm^{-1} , atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{C})$, se deslocada em 6 cm^{-1} para todas as blendas obtidas. A banda em 1520 cm^{-1} atribuída ao $\nu(\text{C}-\text{N})$, se desloca cerca de 18 cm^{-1} para maior número de onda para todas as blendas obtidas. A bandas em 1473 cm^{-1} , atribuída $\nu(\text{C}-\text{C})$ do anel, também se desloca 12 cm^{-1} para maiores números de onda. Por fim a banda em 851 cm^{-1} , atribuída a $\delta(\text{N}-\text{H})$, se desloca 16 cm^{-1} para maior número de onda. As alterações espectrais observadas indicam a existência de uma interação intermolecular através do grupamento amina do polímero PMIA que por sua vez altera os modos vibracionais do anel benzênico.

Em relação as bandas referentes ao polímero PECH não é possível verificar mudanças espectrais significativas. A única alteração considerável com na blenda 75 PMIA/ 25PECH. A banda em 704 cm^{-1} é deslocada 12 cm^{-1} para maiores números de onda. Isso pode indicar uma não modificação nas interações intermoleculares nesses polímeros.

Figura 78 - Espectros Raman das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e PECH.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Em relação ao espectro Raman das amostras não se pode observar alterações significativas nas bandas (Figura 18). A única banda que teve uma alteração significativa foi a em 1004 cm^{-1} , que se deslocou 6 cm^{-1} para menores números de onda. Em relação as bandas Raman do polímero PECH também não foi possível verificar alterações espectrais significativas.

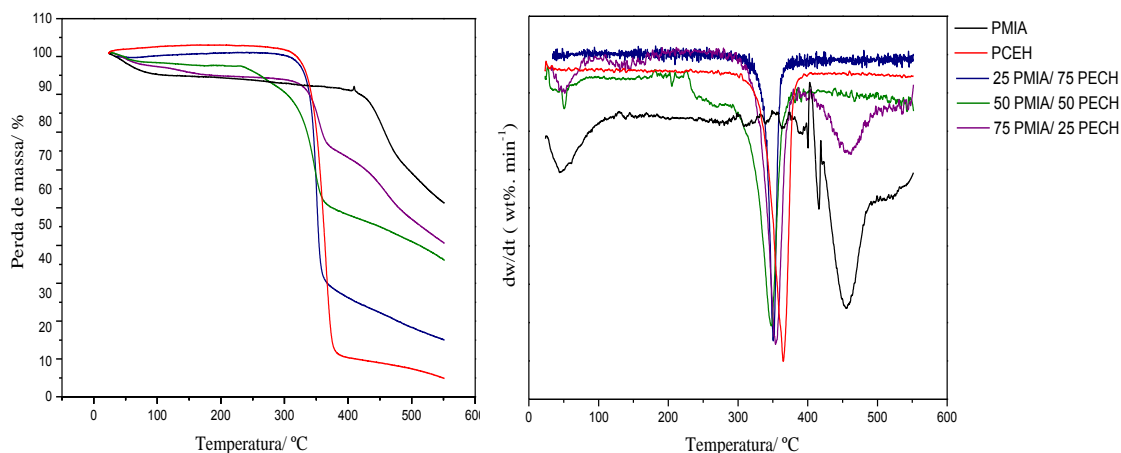
Tabela 7 - Dados térmicos dos PMIA e PECH e da blendas obtidas a partir deles.

Amostra	TG	DTG	
	$T_{\text{onset}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$T_{\text{dmax1}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$T_{\text{dmax2}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$
PMIA	414	455	
75 PMIA/ 25 PECH	339	353	458
50 PMIA/ 50 PECH	329	347	
25 PMIA/ 75 PECH	341	350	
PECH	348	365	

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 19 (a) mostra as curvas termogravimétricas dos polímeros PMIA, PECH e das blendas formadas a partir dos mesmos. A curva TG do polímero mostra um processo de decomposição que se inicia em $414\text{ }^{\circ}\text{C}$, que está relacionado a produção do ácido benzóico e a 1,3 fenilenodiamina devido a termodecomposição. Além desses dois compostos pode ocorrer a formação de benzonitrilo, anilina, benzanilida, *N*-(3-aminofenil) benzamida, benzeno e isoftalonitrilo (BROWN; POWER, 1982).

Figura 89 - Curva TG (a) e DTG (b) blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e PECH.

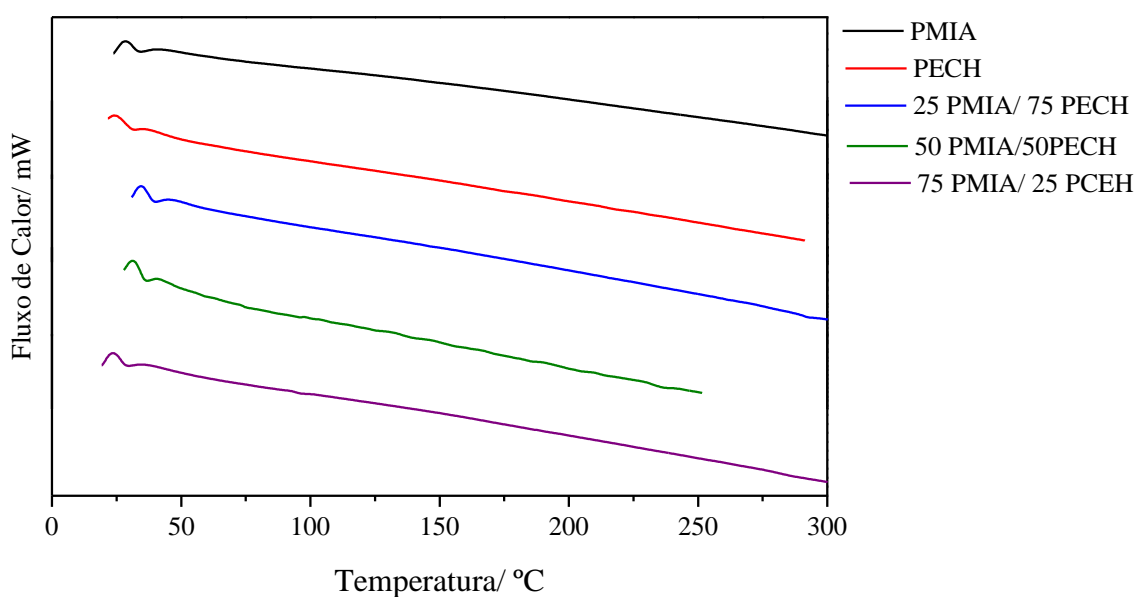


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Em relação a curva TG do polímero PECH a principal perda de massa inicia-se em 348 °C e vai até 405 °C. Esta etapa de decomposição termina está relacionada a perda dos radicais de cloro e a formação do ácido clorídrico (GHAMOISS *et al.*, 2012). Comparando as temperaturas de T_{onset} das blendas formadas e dos polímeros (Figura 19(b)) nota-se que a T_{onset} das blendas possui um valor de temperatura um pouco menor que o do polímero PECH. O mesmo ocorre com a T_{dmax1} das blendas poliméricas, seu valor é um pouco menor que o T_{dmax1} do polímero PECH. Esses dados indicam que as blendas poliméricas formadas não possuem uma estabilidade térmica maior do que um dos seus componentes (PECH). Isso pode ser devido a não existência de interações entre esses dois materiais.

A Figura 20 mostra a curva DSC das amostras poliméricas, porém não é possível verificar a transição vítrea, já que não ocorre nenhuma inflexão na curva DSC. A determinação do valor da Tg algumas vezes torna-se difícil devido a complexidade das amostras e a baixa variação de energia relacionado a esse processo. Uma modo de superar essa dificuldade seria a utilização da técnica Análise Térmica, Dinâmica e Mecânica (TDMA), que possui uma sensibilidade três vezes maior que a técnica DSC (PAIVA *et al.*, 2006).

Figura 20 - Curva DSC das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e PECH.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Para a análise da imagem Raman obtida de cada blenda foi utilizada a banda em 741 cm^{-1} , para analisar a presença do polímero PECH, e a banda em 1004 cm^{-1} , para a investigação do polímero PMIA. As imagens Raman das blendas analisadas mostram a presença da banda em toda a área da amostra verificada. Há pequenas alterações de intensidade que pode ser devido a amostra não ser totalmente plana e conseqüentemente interferir na focalização durante a análise e na intensidade das bandas.

Na literatura existem alguns trabalhos que estudam a compatibilidade e miscibilidade dos polímeros PCEH envolvendo outros polímeros, que demonstraram ser miscíveis (GUO; HUANG; LI, 1996; SILVA; DE PAOLI; ISABEL FELISBERTI, 1998; KIM *et al.*, 1999; CHEUNG *et al.*, 2000). Em relação ao polímero PMIA não há na literatura a descrição de muitas blendas envolvendo o mesmo (HAYASHI.; KAKIMOTO.; IMAI., 1994; ELLIS, 1995).

Os dados espectroscópicos e térmicos indicam uma não compatibilidade entre esses dois polímeros. Apesar de haver algumas alterações significativas nas bandas de absorção no infravermelho do polímero PMIA não há alterações referentes ao polímero PCEH. O mesmo acontece quando se analisa as bandas Raman das blendas. A análise térmica TG e DTG também contribuem com essa interpretação, pois não há modificações na sua termodecomposição. A imagem Raman apesar de indicar certa homogeneidade da blenda pode indicar um resultado errôneo, pois pode haver a formação de fases numa área menor que a o laser pode analisar.

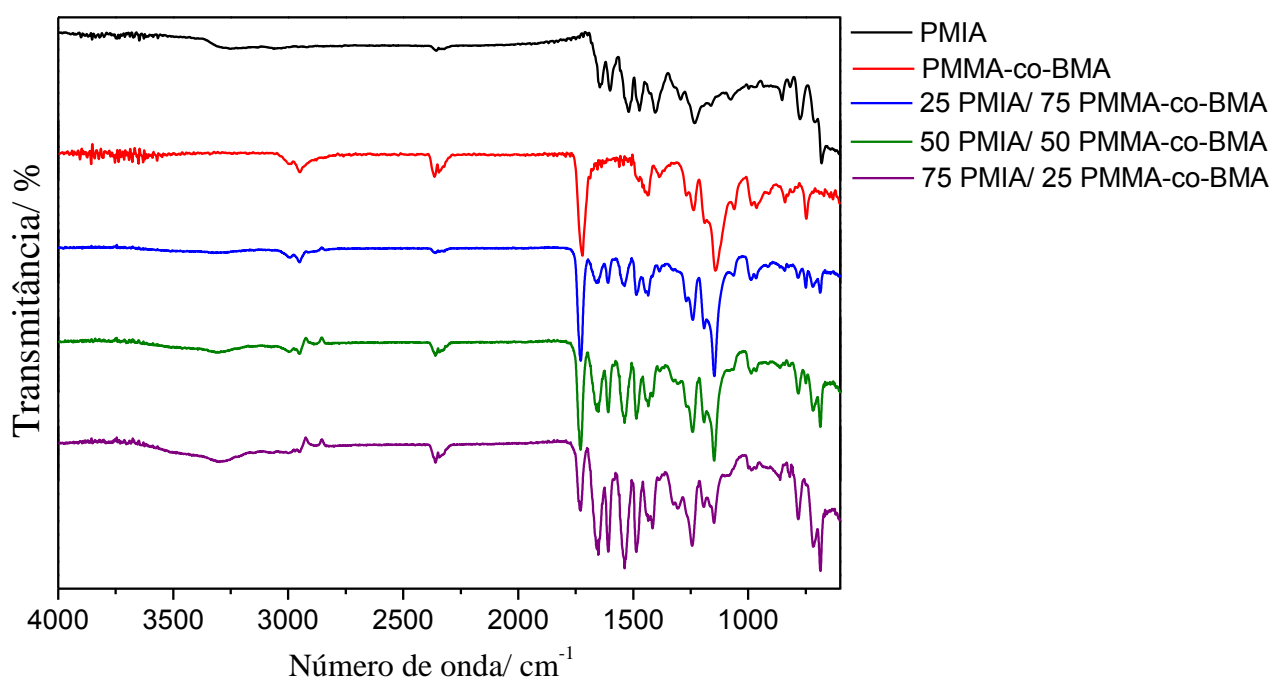
4.1.3 Blenda PMIA/ PMMA-CO-BMA

Os espectros de absorção no infravermelho dos polímeros e blendas estão representados na Figura 21 e as principais bandas, juntamente com a tentativa de atribuição com base na literatura, já foram relatados nas Tabelas 4 e 6. Os espectros no infravermelho das blendas poliméricas mostram diferenças nas posições das bandas quando comparado ao espectros dos polímeros puros. Em relação as bandas referentes ao polímero PMMA-co-BMA a banda em 1719 cm^{-1} , atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{O})$, se desloca cerca de 10 cm^{-1} para maior número de onda. O mesmo ocorre com a banda em 1141 cm^{-1} , atribuída ao $\nu_a(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, que se altera cerca de 8 cm^{-1} para todas as blendas. Para a

blenda 75 PMIA/ 25 PMMA-co-BMA em especial também há a formação de um ombro em 1166cm^{-1} .

Analisando as banda referente ao polímero PMIA pode-se observar que as bandas em 1646 , 1601 , 775 cm^{-1} , atribuídas respectivamente ao $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\delta(\text{N}-\text{H})$, se deslocam cerca de 8 cm^{-1} para maiores números de onda. Outras alterações mais pronunciadas podem ser verificadas nas bandas em 1521 e 1471 cm^{-1} , atribuídas respectivamente ao $\nu(\text{C}-\text{N})$ e $\nu(\text{C}-\text{C})$, se deslocam cerca de 15 cm^{-1} para maiores números de onda.

Figura 21 - Espectro de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e PMMA-co-BMA.

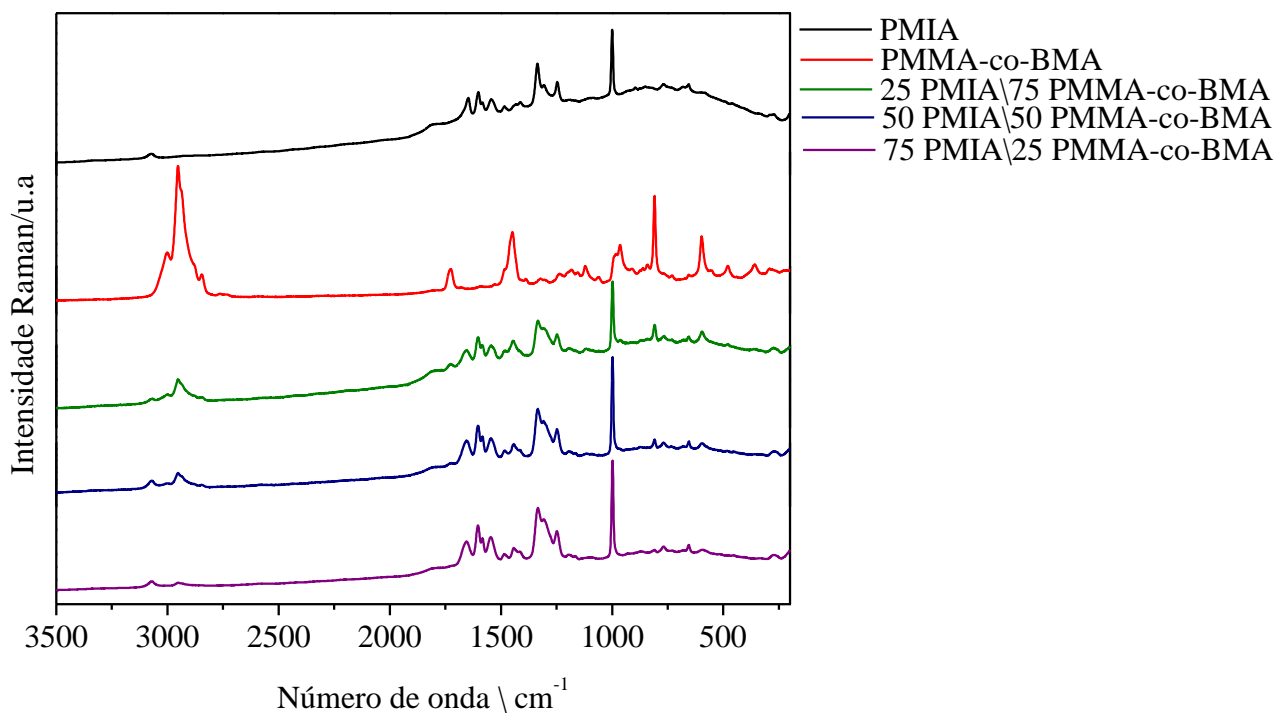


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os espectros Raman das amostras estão representados na Figura 22 e as principais bandas, juntamente com a tentativa de atribuição com base na literatura, já foram relatados nas Tabelas 4 e 6. A banda em 1448 cm^{-1} atribuída a $\delta_a(\text{C}-\text{H})$ de CH_3 relacionado ao polímero PMMA-co-BMA, sofre um leve deslocamento para menor número de onda (6 cm^{-1}) para as blendas 50 PMIA/ 50 PMMA-co-BMA e 25 PMIA/ 75 PMMA-co-BMA. Além desse deslocamento a banda em 1448 cm^{-1} se torna menos intensa quando comparado ao ombro em 1480 cm^{-1} , que torna mais definido nas blendas.

Em relação as bandas referentes ao polímero PMIA a banda em 1646 cm^{-1} , atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{O})$, se desloca cerca de 10 cm^{-1} para maiores números de onda nos espectros das blendas poliméricas. Além disso a intensidade relativa da banda em 1308 cm^{-1} aumenta em comparação as bandas 1246 e 1339 cm^{-1} .

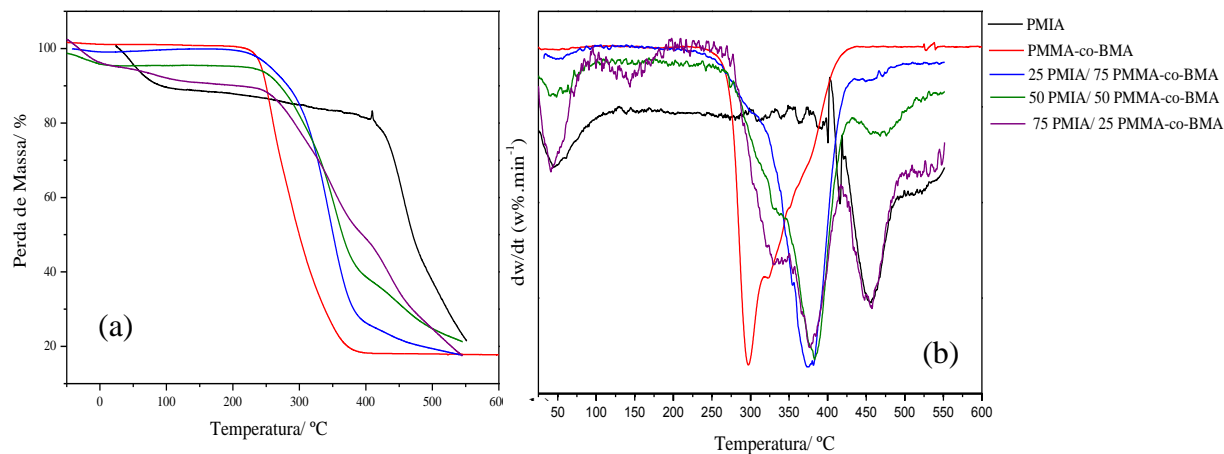
Figura 22 - Espectros Raman das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e PMMA-co-BMA.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 23 (a) mostra as curvas TG e a Figura 23 (b) a curva DTG dos polímeros PMIA, PMMA-co-BMA e das blendas formadas a partir dos mesmos. Na Tabela 8 está listado os dados térmicos. As curvas TG das misturas poliméricas mostram um comportamento diferente quando comparado com os polímeros puros. Ocorre um aumento na temperatura T_{onset} entre $40\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$, que indica um aumento na estabilidade térmica devido a interação entre esses dois materiais. O mesmo é possível verificar analisando a curva DTG. A temperatura T_{dmax1} das blendas poliméricas são cerca de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ maior que a do polímero PMMA-co-BMA, o que indica uma maior temperatura de decomposição máxima.

Figura 93 - Curva TG (a) e DTG (b) das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e PMMA-co-BMA.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

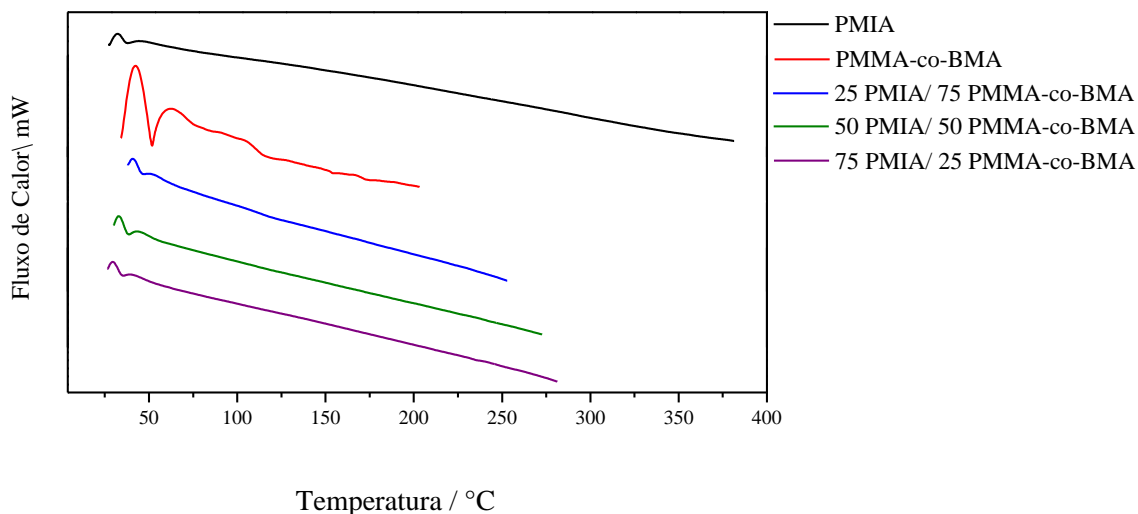
Tabela 8 - Dados térmicos dos PMIA e PMMA-co-BMA e da blendas obtidas a partir deles

Amostra	TG		DTG	
	T_{onset} (°C)	T_{dmax1} (°C)	T_{dmax2} (°C)	
PMIA	414	455		
75 PMIA/ 25 PMMA-co-BMA	326	375	456	
50 PMIA/ 50 PMMA-co-BMA	338	383	468	
25 PMIA/ 75 PMMA-co-BMA	344	376		
PMMA-co-BMA	281	296		

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 24 mostra a curva DSC das amostras poliméricas. No entanto da mesma forma que para a blenda PMIA/ PMMA-co-BMA não é possível se visualizar a transição vítrea. A única transição observada foi em 107 °C para o polímero PMMA-co-BMA.

Figura 104 - Curva DSC das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e PMMA-co-BMA.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

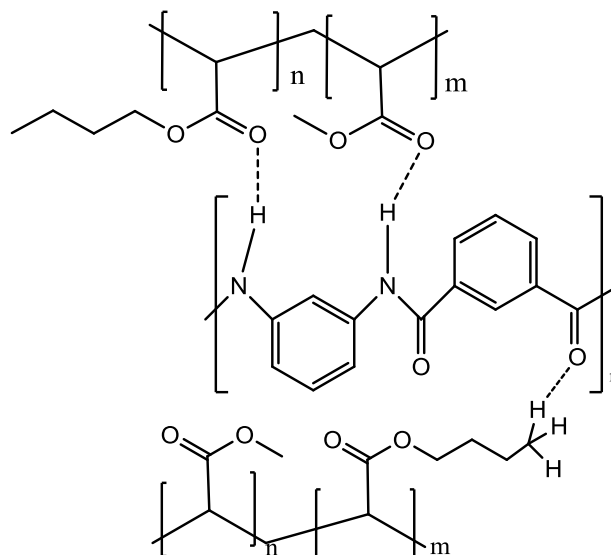
Para a análise da imagem óptica e Raman das amostras foi utilizado a banda Raman em 1004 cm^{-1} para a visualização do polímero PMIA, enquanto a banda de 812 cm^{-1} foi utilizada para a visualização do polímero PMMA-co-BMA. Estas bandas são atribuídas a $\delta(\text{CH}_3)$ de amida e $\nu(\text{C-C})$. Pode-se observar a partir das mesmas, a presença de ambas as bandas em todas as superfícies poliméricas analisadas, sendo este resultado um indicativo de homogeneidade que está relacionada com a compatibilidade entre os polímeros.

Os dados espectroscópicos indicam a ocorrência de interações entre esses dois polímeros. Essas interações ocorrem provavelmente devido aos grupamentos carbonila, metila e butila do polímero PMMA-co-BMA e aos grupamentos carbonila e amida do polímero PMIA. Algumas mudanças das vibrações da cadeia principal foi alterada devido essas interações. Os dados térmicos para essas blendas também indicam uma compatibilidade entre esses materiais.

Em relação a esses polímeros usados não há na literatura blendas poliméricas que utilizam o polímero PMMA-co-BMA. Algo semelhante foi estudado utilizando o polímero PMMA, que possui uma estrutura parecida ao do PMMA-co-BMA. Na literatura há estudos da compatibilidade entre o PMMA com polímeros contendo grupos carboxílicos (SHIRAHASE *et al.*, 2006), poliolefinas (SONG *et al.*, 2012), polifenóis

(HUANG *et al.*, 2004) e com grupamentos nitrilas (KUMARASWAMY *et al.*, 2006). No entanto nenhum estudo utilizando polímero com grupamento amida foi encontrado.

Figura 115 - Possíveis interações entre o PMIA e o PMMA-co-BMA.



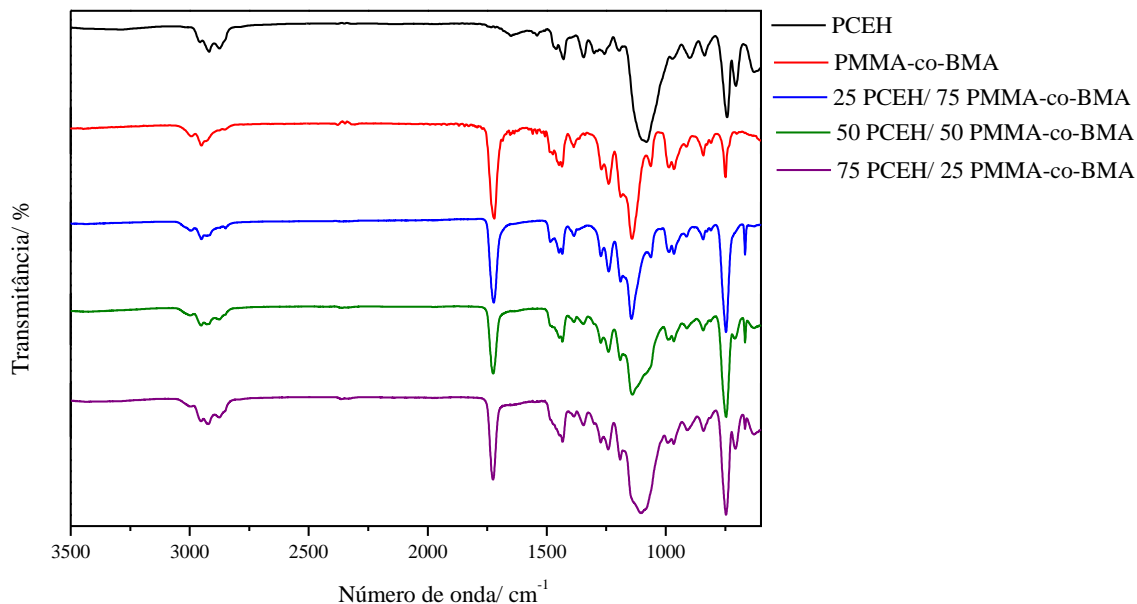
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.1.4 Blenda PCEH/ PMMA-co-BMA

Os espectros de absorção no infravermelho dos polímeros e blendas estão representados na Figura 26 e as principais bandas, juntamente com a tentativa de atribuição com base na literatura, já foram relatados nas Tabelas 4 e 6. A análise do espectro de absorção no infravermelho das amostras é possível verificar pequenas alterações nas bandas em 2993 e 1078 cm^{-1} , referentes ao polímero PECH. Esta banda atribuída ao $\nu(\text{C-H})$ desloca-se para maiores números de onda para as blendas formadas, sendo que o maior deslocamento ocorre para as blendas 50 PECH/ 50 PMMA-co-BMA e 75 PECH/ 25 PMMA-co-BMA. Em relação a banda em 1078 cm^{-1} seu ponto máximo se desloca para 1104 cm^{-1} para a blenda 75 PECH/ 25 PMMA-co-BMA. Em relação as bandas do polímero PMMA-co-BMA percebe-se alterações em duas bandas. A primeira delas está relacionada a banda em 1720 cm^{-1} , atribuída ao $\nu(\text{C=O})$, essa se desloca 5 cm^{-1} para maiores números de onda para as blendas 50 PECH/ 50 PMMA-co-BMA e 75 PECH/ 25 PMMA-co-BMA e para a blenda 25 PECH/ 75 PMMA-co-BMA o deslocamento é irrelevante. De forma semelhante a banda em 986 cm^{-1} , atribuída ao

$\delta(\text{C-H})$ de O-CH_3 , se desloca significativamente apenas para a blenda 75 PECH/ 25 PMMA-co-BMA.

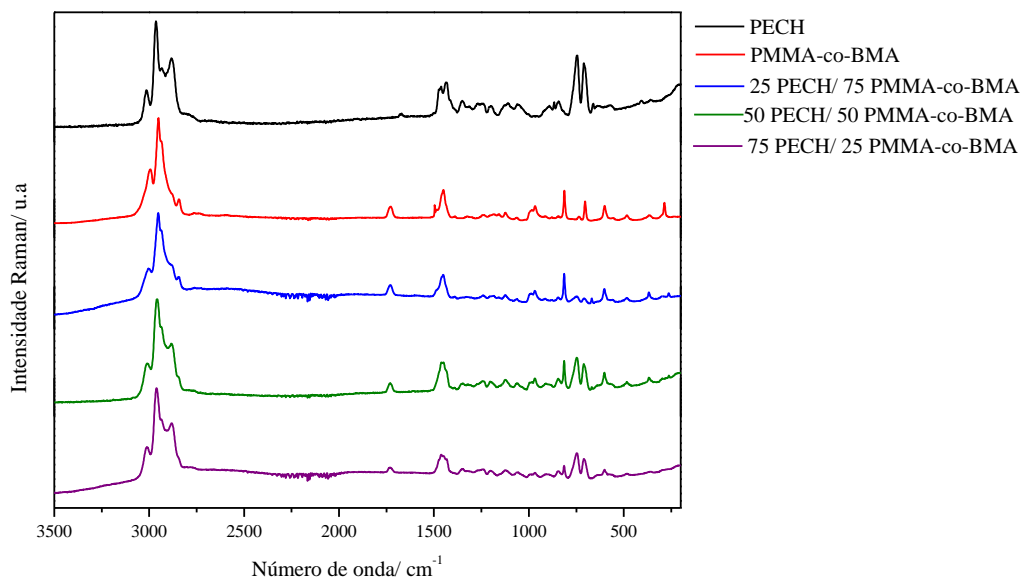
Figura 126 - Espectro de absorção no infravermelho das blends poliméricas envolvendo os polímeros PECH e PMMA-co-BMA.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os espectros Raman dos polímeros e suas blends estão representados na Figura 27 e as principais bandas, juntamente com a tentativa de atribuição com base na literatura (Tabelas 4 e 6). Em relação as bandas Raman referente ao polímero PECH a principal modificação espectral está relacionado a banda em 660 cm^{-1} , atribuída ao $\nu(\text{C-Cl})$, que se desloca 8 cm^{-1} para maiores números de onda. O mesmo ocorre com a banda em 1727 cm^{-1} , relacionada ao polímero PMMA-co-BMA, que se desloca 5 cm^{-1} para maior número de onda para as blends 75 PECH/ 25 PMMA-co-BMA e 50 PECH/ 50 PMMA-co-BMA. Além disso algumas alterações relacionadas a região do $\nu(\text{C-H})$ de ambos os polímeros pode ser observado. Para os polímeros PECH e PMMA-co-BMA o máximo das bandas ocorrem em 3014 e 2993 cm^{-1} respectivamente. Já para as blends poliméricas o valor máximo é 2993 , 3003 e 3010 cm^{-1} , respectivamente para 25 PECH/ 75 PMMA-co-BMA, 50 PECH/ 50 PMMA-co-BMA e 75 PECH/ 25 PMMA-co-BMA.

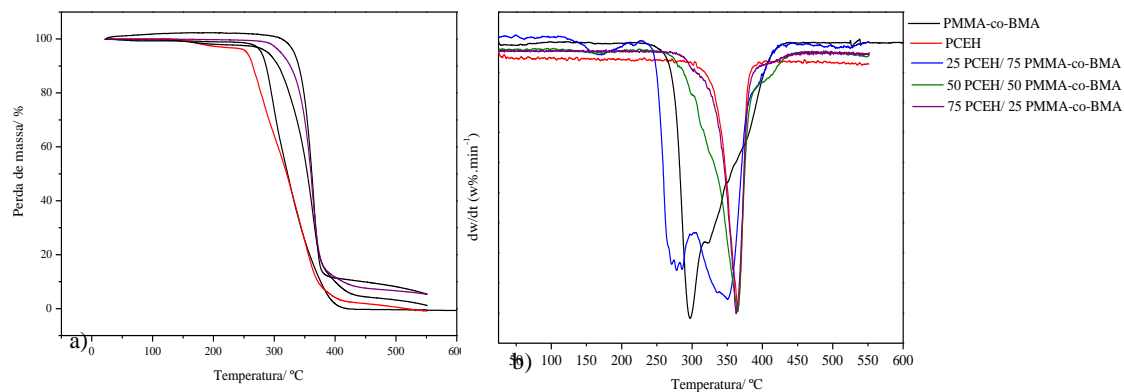
Figura 137 - Espectro Raman das das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PECH e PMMA-co-BMA.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 28 (a) mostra as curvas TG e a Figura 28 (b) a curva DTG dos polímeros PECH, PMMA-co-BMA e das blendas formadas a partir dos mesmos. Na Tabela 9 está listado os dados térmicos dos mesmos. As curvas TG das misturas poliméricas mostram um comportamento diferente quando comparado com os polímeros puros. Ocorre um aumento na temperatura T_{onset} em cerca de 60 °C para as amostras 50 PECH/ 50 PMMA-co-BMA e 75 PECH/ 25 PMMA-co-BMA, esse aumento indica um aumento na estabilidade térmica devido a interação entre esses dois materiais. No entanto para a blenda 25 PECH/ 75 PMMA-co-BMA ocorre uma diminuição da T_{onset} .

Figura 148 - Curva TG (a) e DTG (b) das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PECH e PMMA-co-BMA.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

O mesmo é possível verificar analisando a curva DTG. A temperatura $T_{d_{max1}}$ das blendas poliméricas 50 PECH/ 50 PMMA-co-BMA e 75 PECH/ 25 PMMA-co-BMA são cerca de 80 °C maior que a do polímero PMMA-co-BMA, o que indica uma maior temperatura de decomposição máxima. Porém para a blenda 25 PECH/ 75 PMMA-co-BMA a os valores de de $T_{d_{max1}}$ e $T_{d_{max2}}$ diminuem em comparação ao valor referente aos polímeros puros.

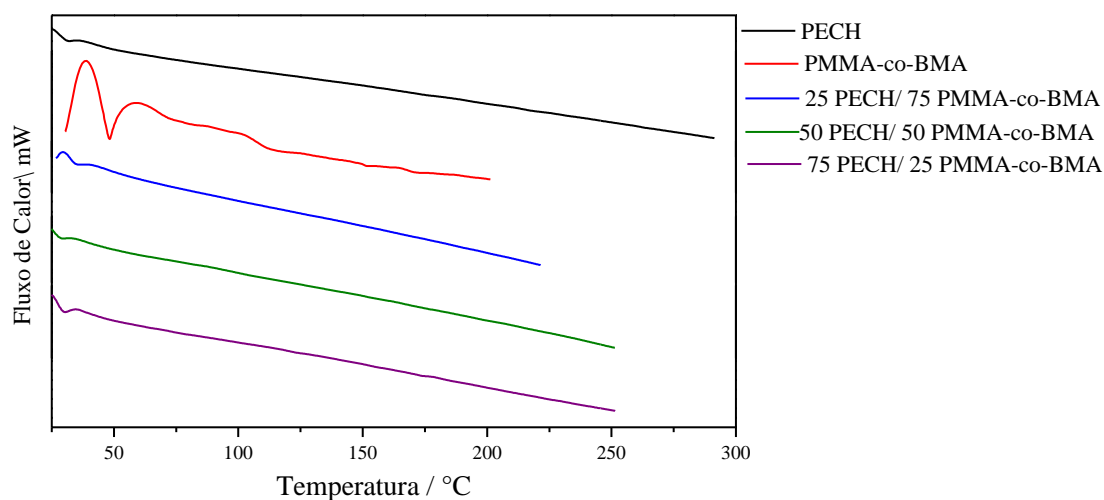
Tabela 9 - Dados térmicos dos polímeros PECH, PMMA--co-BMA e suas blendas.

Amostra	TG	DTG	
	T_{onset} (°C)	$T_{d_{max1}}$ (°C)	$T_{d_{max2}}$ (°C)
PECH	348	365	
75 PECH/ 25 PMMA-co-BMA	345	362	
50 PECH/ 50 PMMA-co-BMA	329	363	
25 PECH/ 75 PMMA-co-BMA	260	278	351
PMMA-co-BMA	281	297	

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 29 mostra a curva DSC das amostras poliméricas. No entanto da mesma forma que para a blenda PMIA/ PMMA-co-BM não é possível visualizar a transição vítrea. A única transição observada foi em 107 °C para o polímero PMMA-co-BMA.

Figura 159 - Curva DSC das das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PECH e PMMA-co-BMA.



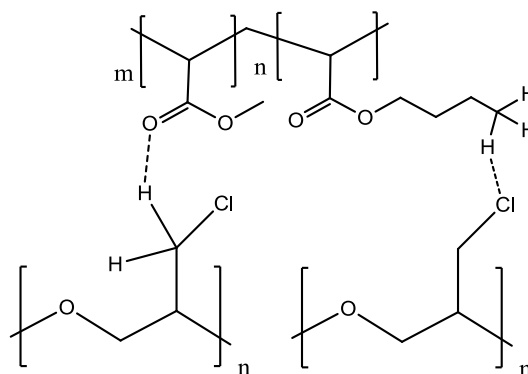
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Para a análise da imagem óptica e Raman das blendas foi utilizado a banda Raman em 750 cm^{-1} para a visualização do polímero PCEH, enquanto a banda de 812 cm^{-1} foi utilizada para a visualização do polímero PMMA-co-BMA. Pode-se observar a partir das mesmas, a presença de ambas as bandas em todas as superfícies poliméricas analisadas, sendo este resultado indica a homogeneidade na mistura polimérica que está relacionada com a compatibilidade entre os polímeros.

Os dados espectroscópicos indicam a ocorrência de interações entre esses dois polímeros. Essas interações ocorrem provavelmente devido aos grupamentos carbonila, metila e butila do polímero PMMA-co-BMA e os átomos de cloro e os grupos CH_2 presentes no polímero PECH. No entanto, a partir dos dados térmicos para essas blendas só é possível verificar aumento da estabilidade para blendas 50 PECH/ 50 PMMA-co-BMA e 75 PECH/ 25 PMMA-co-BMA o que nos indica que a compatibilidade entre eles só não ocorre na blenda 25 PECH/ 75 PMMA-co-BMA.

Na literatura encontra-se trabalho que estudam a miscibilidade e compatibilidade do polímero PECH com polímeros que possuem em sua estrutura funções éster (SILVA; DE PAOLI; ISABEL FELISBERTI, 1998; KIM *et al.*, 1999; CHEUNG *et al.*, 2000). Esses se mostraram miscíveis entre si, logo era de se esperar que as blendas aqui estudadas também fossem compatíveis em alguma proporção.

Figura 30 - Possíveis interações entre o PECH e o PMMA-co-BMA.



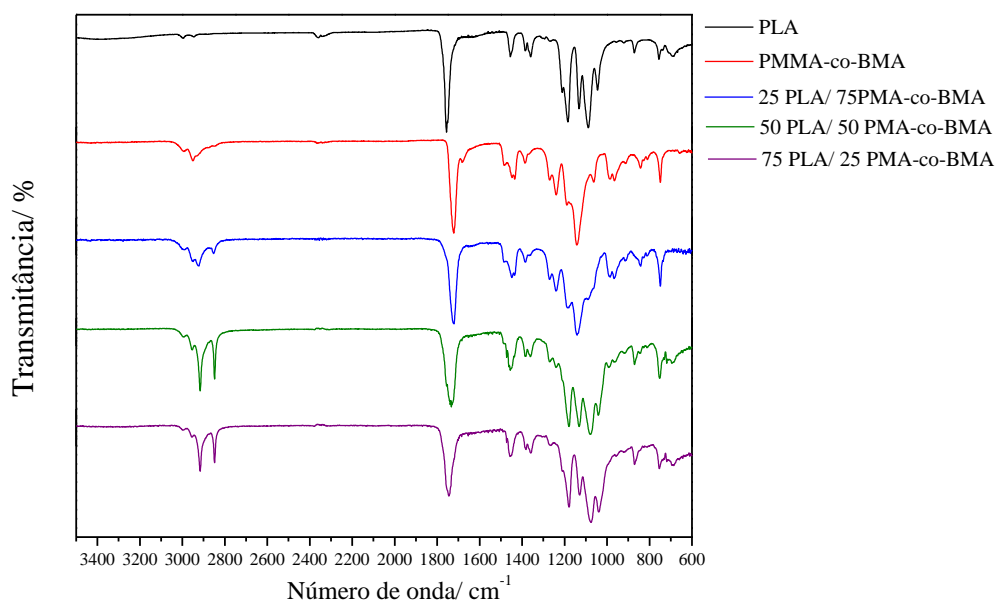
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.1.5 Blenda PLA/ PMMA-CO-BMA

Os espectros de infravermelho dos polímeros PLA e PMMA-co-BMA e as blendas poliméricas formadas a partir dos mesmos são mostrados na Figura 31, e as

bandas principais vibracionais são relatados na Tabela 10 e 4, juntamente com a tentativa de atribuição com base na literatura (HIDAYAT; TACHIBANA, 2012; TORRES-HUERTA *et al.*, 2014). Analisando as bandas e o perfil espectroscópico é possível notar modificações nos espectros das blendas em relação aos polímeros. A banda em 1756 e 1722 cm^{-1} , atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{O})$, dos polímeros PLA e PMMA-co-BMA respectivamente para as blendas encontram-se num valor de número de onda intermediário ao dos polímeros puros. Nas blendas poliméricas ocorrem mudanças expressivas na região de 2950 cm^{-1} , há a presença de bandas em 2843 e 2915 cm^{-1} , que não haviam no espectros dos polímeros puros. Por fim a bandas 1088 cm^{-1} , atribuído ao $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ do polímero PLA é deslocada cerca de 10 cm^{-1} para menores números de onda para as blendas 50 PLA/ 50 PMMA-co-BMA e 70 PLA/ 25 PMMA-co-BMA. Estas mudanças espectroscópicas observadas indicam uma interação intermolecular (ligação de hidrogênio) entre a carbonila e os grupamentos CH de ambos polímeros.

Figura 31 - Espectro de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PLA e PMMA-co-BMA.

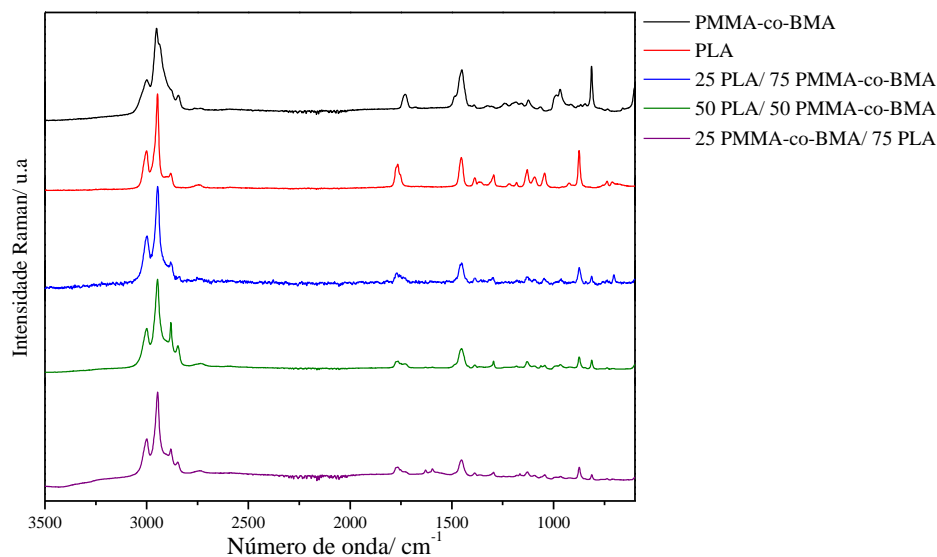


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os espectros Raman (Figura 32) diferentemente do espectro no infravermelho apresenta apenas uma alteração espectral perceptível; a banda em 1766 cm^{-1} , referente ao polímero PLA, se desloca para maior número de onda e se torna mais larga indicando que o grupamento carbonila está envolvido na interação supramolecular entre ambos

polímeros. Os dados referentes bandas principais Raman do PLA são relatados na Tabela 10 (WESEŁUCHA-BIRCZYŃSKA *et al.*, 2014).

Figura 32 - Espectro Raman das das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PLA e PMMA-co-BMA.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 10 - Principais valores de números de onda (cm^{-1}) obtidos no espectro de absorção no infravermelho e Raman para o polímero PLA, com as respectivas atribuições.

PLA		
FT-IR	Raman	Atribuição
2995/2944	3001/2946/2881	$\nu(\text{CH})$
1756	1766	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1455/1384/1358		$\delta(\text{CH}_2)$
	1452/1129	$\delta(\text{CH}_3)$
1268/1184/1088/1044		$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
871		$\nu(\text{C}-\text{C})$
	873	$\nu(\text{C}-\text{COO})$

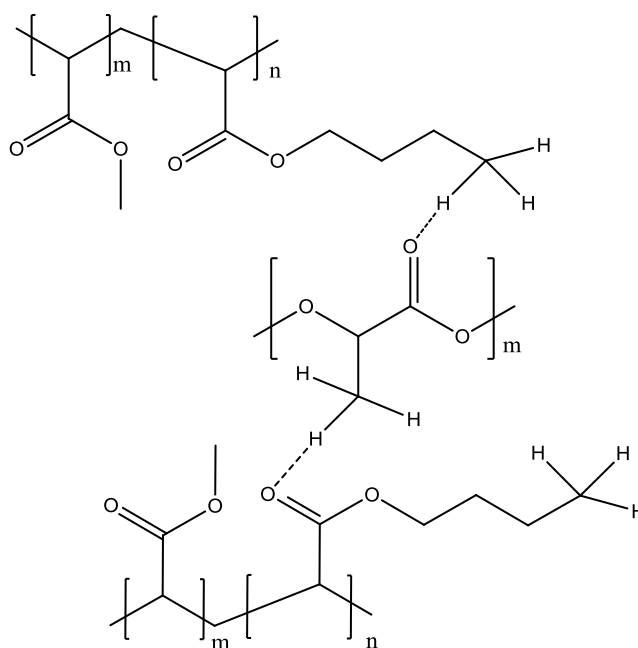
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Nas imagens Raman das blendas analisadas nota-se a presença das bandas referentes aos dois polímeros em toda a área da amostra verificada. Há pequenas alterações de intensidade que podem ser devido a planaridade da amostra que

consequentemente interfere na focalização; contudo as intensidades estão na mesma ordem de grandeza.

Os dados espectroscópicos e térmicos sugerem uma compatibilidade entres os dois polímeros, e deve-se as interações de hidrogênio que pode ocorrer entre os grupamentos carbonila e os hidrogênios presentes na cadeia carbônica dos polímeros. As interações propostas estão representadas na Figura 33.

Figura 33 - Possíveis interações entre o PLA e o PMMA-co-BMA.



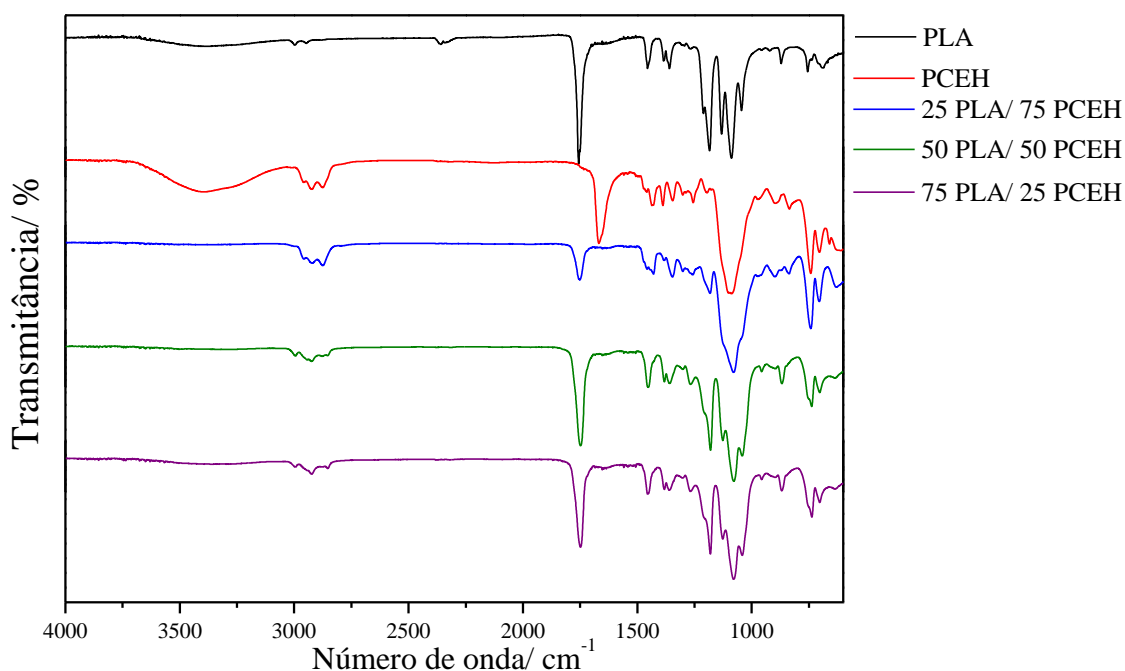
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Na literatura existe um grande número de trabalhos estudando o comportamento de blendas obtidas a partir do PLA e, como é esperado, a maioria delas são imiscíveis (AKCERLURUD, 2007; SU *et al.*, 2009; JIAO *et al.*, 2012; UNGER *et al.*, 2014). No entanto em um trabalho semelhante utilizando o PLLA, um polímero semelhante ao PLA que só se diferem nos grupamentos finais da cadeia polimérica, e o PMMA que também tem sua estrutura parecida ao PMMA-co-BMA por possuírem os mesmos monômeros são miscíveis. Dessa forma é de se esperar que a blenda formada entre o PLA e o PMMA-co-BMA seja também compatível, como foi verificado nesse estudo (ZHANG *et al.*, 2003).

4.1.6 Blenda PLA/ PCEH

O espectro de absorção no infravermelho das blendas formadas pelos polímeros PCEH e PLA estão representados na Figura 34 e suas principais bandas e atribuições estão dispostos nas Tabelas 4 (PCEH) e 10 (PLA). A análise dos espectros mostram algumas alterações que indicam a presença de interações entre esses polímeros. Na região referente ao estiramento CH ocorre o deslocamento da banda em 2874 cm^{-1} , presente no espectro dos dois polímeros, para cerca de 2850 cm^{-1} nas blendas 50 PLA\ 50 PCEH e 75 PLA\ 25 PCEH. A banda em 1755 cm^{-1} referente ao estiramento C=O para o polímero PLA se desloca para 1747 cm^{-1} . Outras pequenas alterações ocorrem; na banda em 742 cm^{-1} referente ao estiramento C-Cl forma-se um ombro em 752 cm^{-1} nos espectros das blendas 50 PLA\ 50 PCEH e 75 PLA\ 25 PCEH e a banda em 1086 cm^{-1} referente ao $\nu(\text{C-O-C})$ se desloca para menores números de onda em todas as blendas.

Figura 164 - Espectro de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PLA e PCEH. .

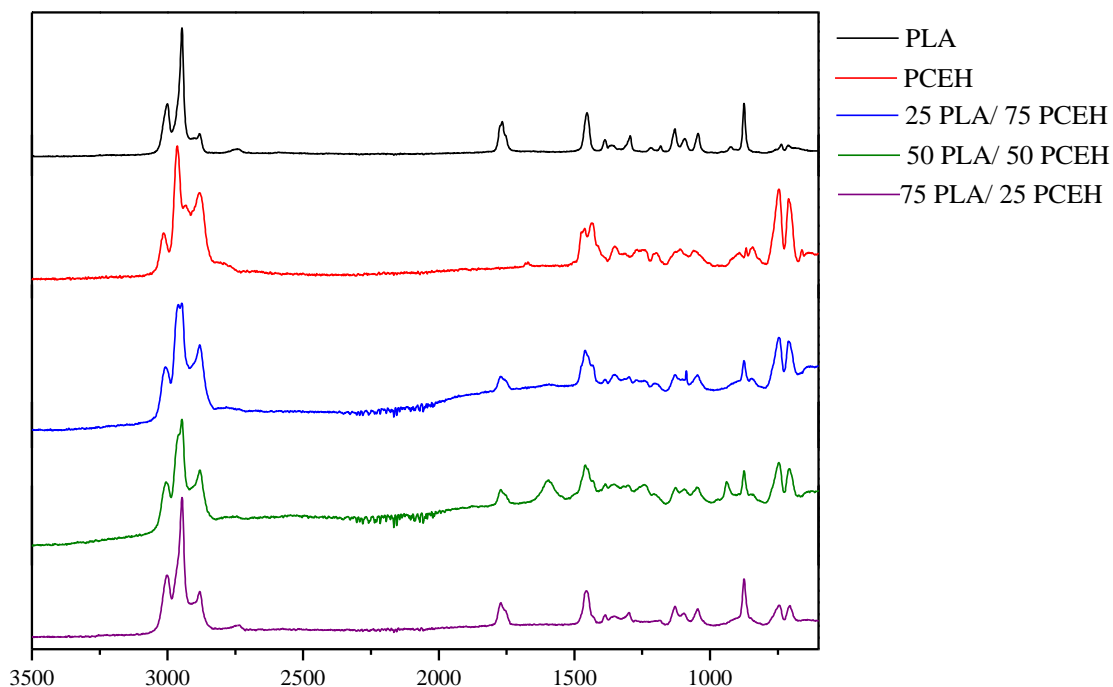


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Em relação aos espectros Raman também nota-se mudanças significativas nos espectros; a banda em 1766 cm^{-1} , atribuída ao $\nu(\text{C-O-C})$ é deslocada para maior número de onda no espectro das três blendas. Além disso no espectro da blenda 50 PLA\ 50

PCEH verifica-se a presença de duas bandas que não há nos espectros dos polímeros puros; em 1594 e 938 cm^{-1} , estas podem estar relacionadas com a presença de $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{C})$ de energia diferente dos polímeros puros. O espectro Raman referente a essas amostras são representados pela Figura 35 e os dados espectroscópicos e atribuição estão dispostos nas Tabelas 4 (PCEH) e 10 (PLA).

Figura 175 - Espectro Raman das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PLA e PCEH.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

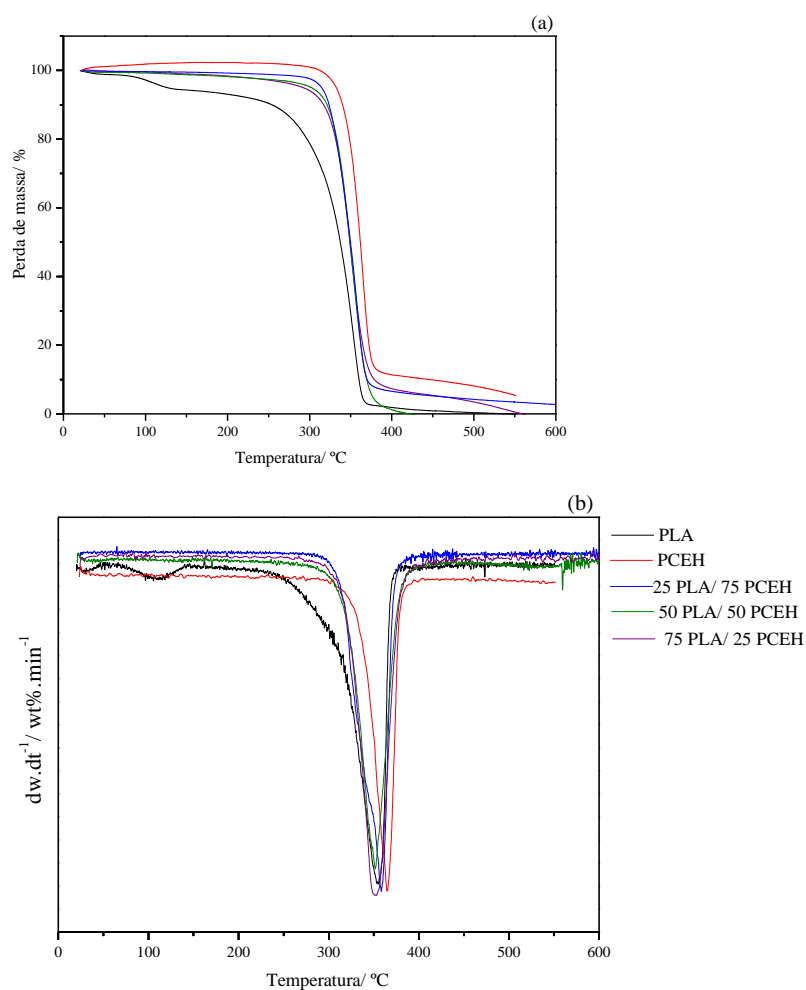
As imagens Raman das blendas analisadas mostram a presença das bandas referentes aos dois polímeros em toda a área da amostra analisada. Há pequenas alterações de intensidade, porém encontram-se na mesma escala de grandeza.

A Figura 36 (a) mostra as curvas TG e a Figura 36 (b) a curva DTG dos polímeros PCEH, PLA e das blendas formadas a partir dos mesmos. Na tabela 12 estão listados os dados térmicos dos mesmos. A curva TG do PLA possui duas perdas de massa; uma em torno de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ referente a perda de água presente no interior do polímero e outra que se inicia em $339\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerando como produto final da termodecomposição oligômeros cíclicos, acetaldeído, monóxido de carbono e anidrido láctico (YILDİRIM; ORAL, 2014). As curvas TG das misturas poliméricas mostram um comportamento diferente quando comparado com os polímeros puros. Ocorre um aumento na temperatura T_{onset} 50 PLA/ 50 PCEH e 75 PLA/ 25 PCEH, indicando um

aumento na estabilidade térmica devido a interação entre esses dois materiais. No entanto, para a blenda 25 PLA/ 75 PCEH não se observa alteração na T_{onset} .

O mesmo é possível verificar ao analisar a curva DTG. A temperatura T_{dmax1} das blendas poliméricas 50 PECH/ 50 PMMA-co-BMA e 25 PLA/ 25 PCEH são ligeiramente maiores que a do polímero PLA, o que indica uma maior temperatura de decomposição máxima.

Figura 186 - Curva TG (a) e DTG (b) das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PLA e PCEH.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

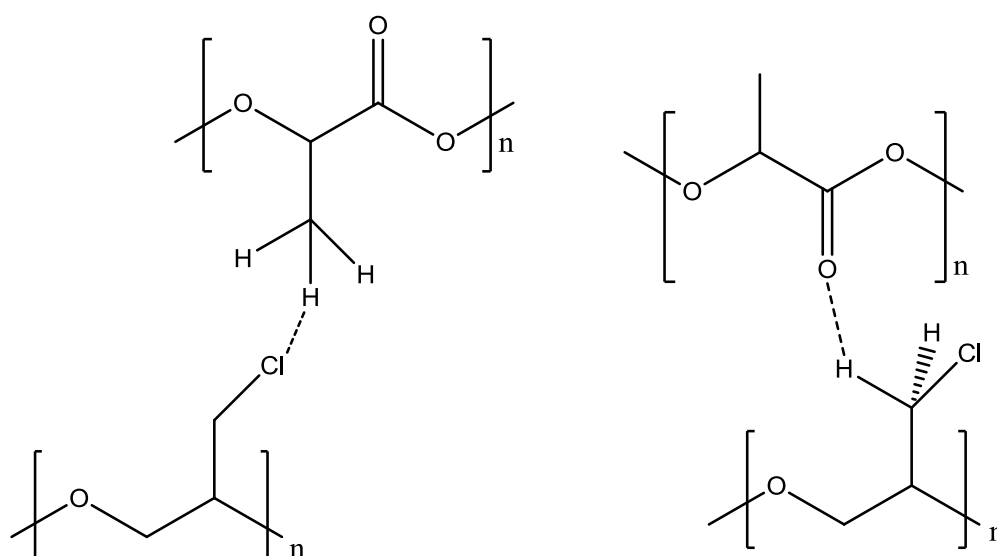
Tabela 11 - Dados térmicos dos polímeros PLA e PECH.

Amostra	TG	DTG
	T _{onset} (°C)	Td _{max1} (°C)
PECH	359	364
25 PLA/ 75 PCEH	340	358
50 PLA/ 50 PCEH	347	354
75 PLA/ 25 PCEH	349	355
PLA	339	355

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os dados obtidos a partir das técnicas térmicas e espectroscópicas mostram uma compatibilidade entre os polímeros, devido as possíveis interações de hidrogênio que ocorre entre as duas estruturas, essas interações estão representadas na Figura 37. Na literatura também é possível encontrar estudos de blends compatíveis envolvendo o polímero PCEH e outros com estrutura química semelhante ao do PLA o que colabora com o resultado obtido nesse estudo (SONG *et al.*, 1997; GOH; NI, 1999).

Figura 197 - Possíveis interações entre o PLA e o PCEH.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

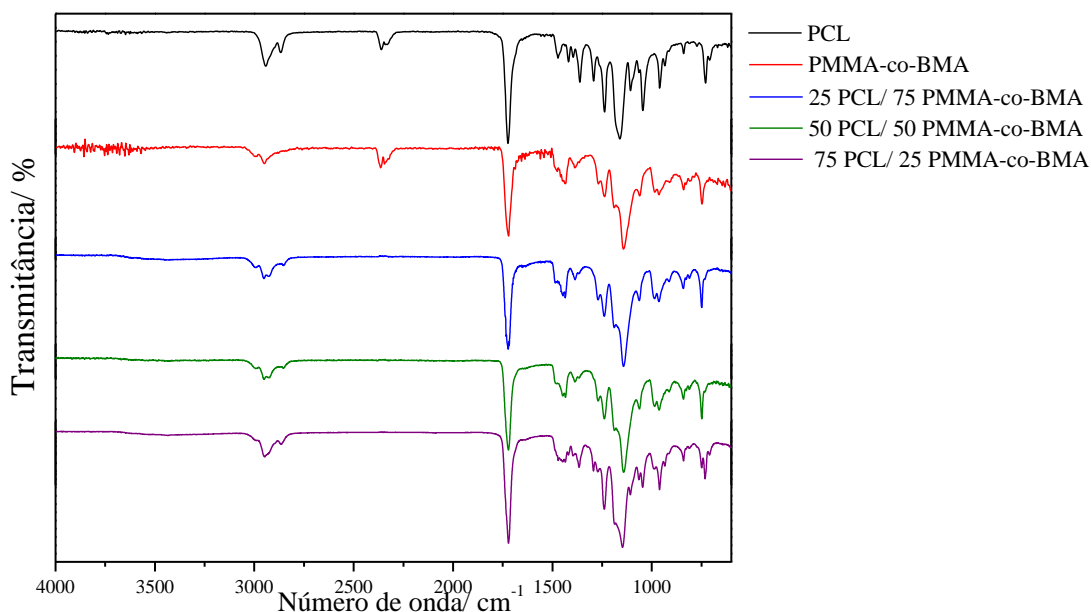
4.1.7 Blenda PLC/ PMMA-co-BMA

As principais bandas e atribuições referentes aos espectros de absorção no infravermelho (Figura 38) e Raman (Figura 39) estão dispostos na Tabela 12 (MOHAN

MISRA *et al.*, 2004). A análise dos espectros de absorção no infravermelho mostram modificações nas bandas referentes ao grupamento CH_2 ; a banda em 2867 cm^{-1} , referente ao movimento de estiramento, é deslocado para menores números de onda (cerca de 13 cm^{-1}) e a banda em 1361 cm^{-1} , relacionado a deformação, é ligeiramente deslocada para maiores números de onda.

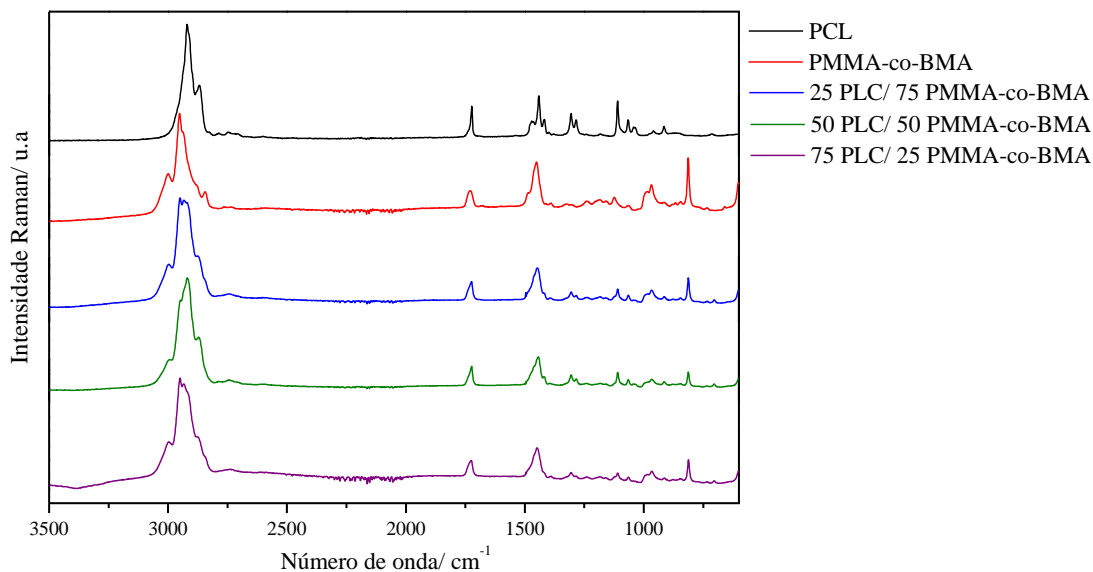
Nos espectros Raman também notam-se mudanças; as bandas em 1722 e 1729 cm^{-1} , atribuídas ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ do PCL e PMMA-co-BMA respectivamente, apresentam-se alteradas no espectro das blendas poliméricas, encontrando-se em um valor de número de onda que é intermediário aos dos polímeros puros. O mesmo pode ser verificado para as Bandas em 1441 e 1449 cm^{-1} , atribuído a $\delta(\text{CH}_2)$ do PCL e PMMA-co-BMA respectivamente.

Figura 208 - Espectro de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PCL e PMMA-co-BMA



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 219 - Espectro Raman das das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PCL e PMMA-co-BMA.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 12 - Principais valores de números de onda (cm^{-1}) obtidos no espectro de absorção no infravermelho e Raman para o polímero PCL, com as respectivas atribuições.

PCL		
FT-IR	Raman	Atribuição
2942/2867	2919/2866	$\nu(\text{CH}_2)$
1722	1722	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1471/1418	1441/1417	Deformação angular simétrica no plano (CH_2).
1395/1361	1307	Deformação angular assimétrica fora do plano (CH_2).
1238/1160	1283	Deformação angular simétrica fora do plano (CH_2).
1106	1110	$\nu(\text{C}-\text{O})$
932/960	913	$\nu(\text{C}-\text{C})$

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Apartir das imagem Raman das blendas poliméricas integradas em relação ao polímero PMMA-co-BMA é possível notar a presença da banda analisada em toda a área da amostra verificada. Contudo pequenas alterações de intensidade que podem ocorrer devido a não planaridade da amostra que consequentemente interfere na focalização durante a análise e na intensidade das bandas. Contudo, a intensidades estão na mesma ordem de grandeza. A análise da imagem Raman através de bandas referentes

ao polímero PCL não foi realizado, pois não há no espectro uma banda com uma boa intensidade em uma região onde só exista bandas referentes ao polímero PCL.

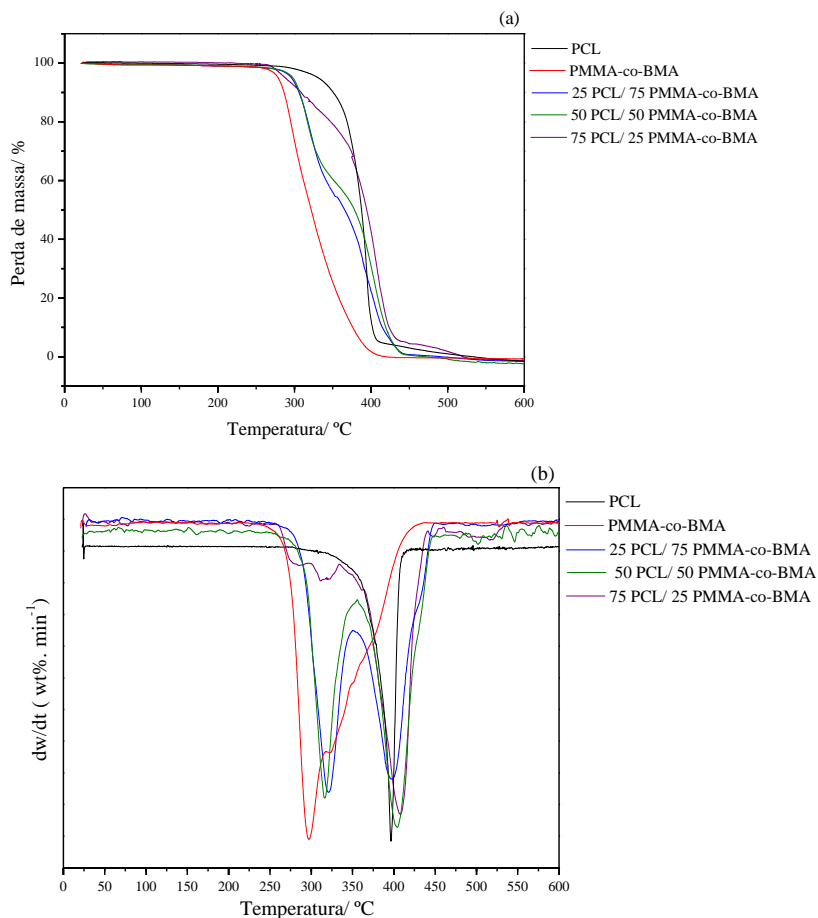
A Figura 40 (a) e Figura 40 (b) representam as curvas TG e DTG respectivamente dos polímeros PCL, PMMA-co-BMA e das blendas formadas; na Tabela 13 está listado os dados térmicos dos mesmos. A curva TG do PCL apresenta uma única etapa de decomposição típica desse composto, relacionada a cisão aleatória da cadeia seguido da formação de CO₂, H₂O, ácido 5-hexenóico e ε-caprolactona (SIVALINGAM; MADRAS, 2003). A análise dos dados térmicos das blendas poliméricas mostram um comportamento diferente quando comparado com os polímeros puros; a temperatura T_{onset} de todas as blendas possuem um valor mais elevado do que o polímero que possui a menor T_{onset} (PMMA-co-BMA), de modo que essa diferença está diretamente relacionada as interação intermolecular entre esses dois materiais. De forma semelhante os mesmos resultados podem ser obtidos através da curva DTG; a temperatura T_{dmax1} para as blendas poliméricas são maiores do que a do polímero PMMA-co-BMA e a T_{dmax2} das blendas possui um valor ligeiramente maior que a T_{dmax1} do PCL. Esse aumento nos valores da temperatura de decomposição máxima também está relacionado a compatibilidade entre esses dois polímeros e a existência de interações intermoleculares.

Tabela 13 - Dados térmicos dos polímeros PCL e PMMA-co-BMA.

Amostra	TG	DTG	
	T _{onset} (°C)	T _{dmax1} (°C)	T _{dmax2} (°C)
PMMA-co-BMA	296	297	
25 PCL / 75 PMMA-co-BMA	365	320	397
50 PCL / 50 PMMA-co-BMA	378	316	403
75 PCL / 25 PMMA-co-BMA	368	312	407
PCL	386	396	

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

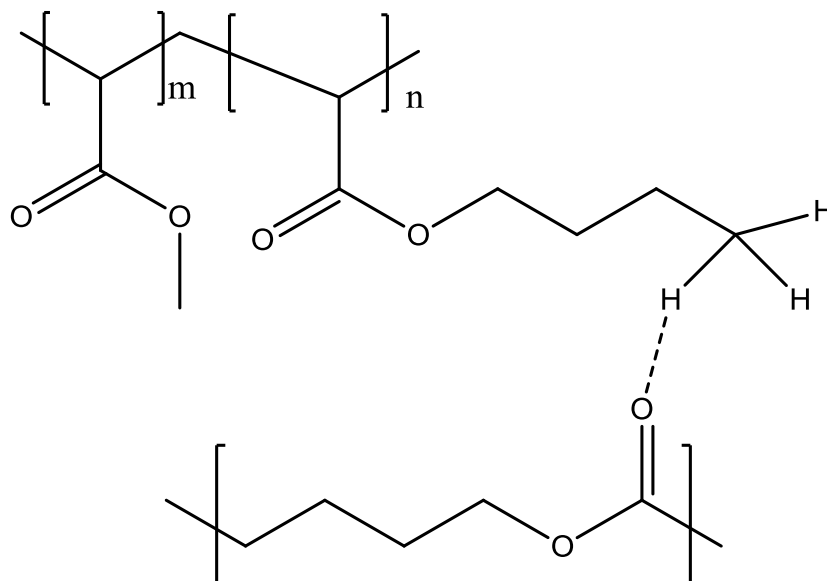
Figura 40 - Curva TG (a) e DTG (b) das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PCL e PMMA-co-BMA



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os dados térmicos e espectroscópicos indicam que as blenda formadas entre o PCL e PMMA-coBMA são compatíveis, devido as possíveis interações de hidrogênio que ocorrem entre as duas estruturas, essas interações estão representadas na Figura 41.

Figura 41 - Possíveis interações entre o PCL e o PMMA-co-BMA.

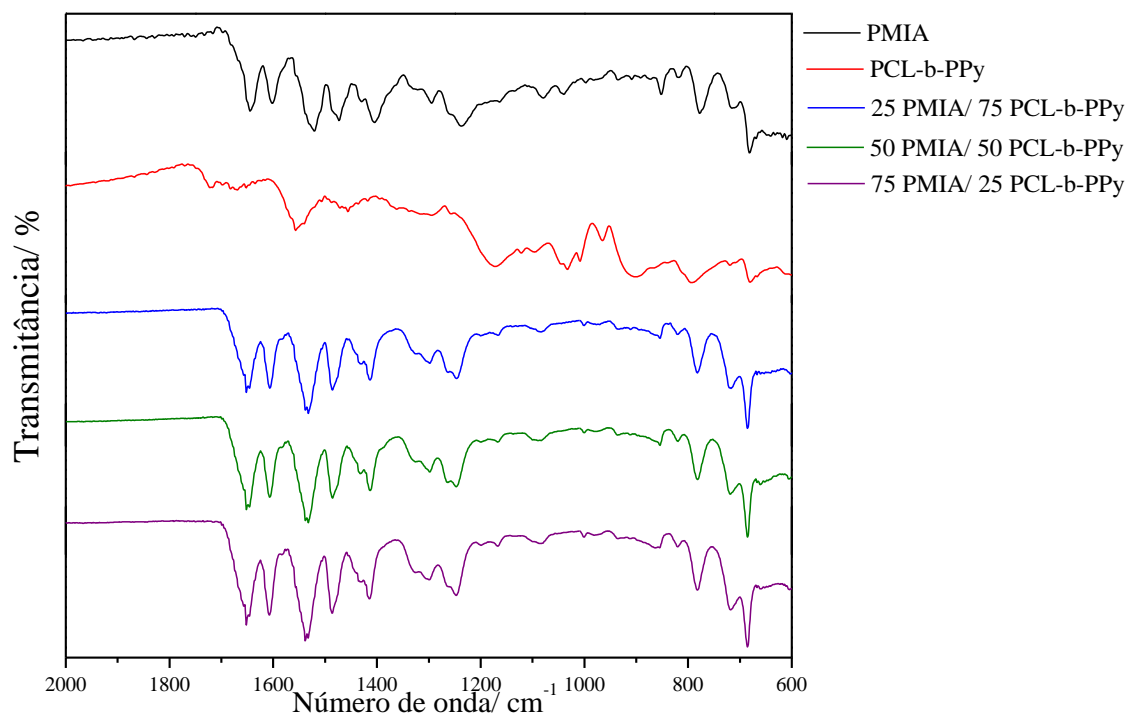


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.1.8 Blenda PMIA/ PCL-b-PPy

O espectro de absorção no infravermelho das blendas formadas pelos polímeros PMIA e PCL-b-PPy estão representados na Figura 42 e suas principais bandas e atribuições estão dispostos na Tabela 6 (PMIA) e 14 (PCL-b-PPy) (ARJOMANDI *et al.*, 2011; OURARI; AGGOUN; OUAHAB, 2014). A análise dos espectros de absorção no infravermelho mostram modificações nas bandas referentes aos dois polímeros; as bandas em 1644, 1601, 1472 e 778 cm^{-1} relacionado as bandas do polímero PMIA atribuídas respectivamente ao $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$ do anel e $\delta(\text{N}-\text{H})$, são deslocadas para maiores números de onda. Outra alteração refere-se as bandas em 1556 e 1520 cm^{-1} , atribuídas ao $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ do PMIA e $\nu(=\text{C}-\text{H})$ do PCL-b-PPY, respectivamente; estas encontram-se em um valor de número de onda intermediário aos dos polímeros puros. Em relação aos espectros Raman (Figura 43) das blendas só é possível verificar o deslocamento da banda em 1587, atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{C})$, para 1605 cm^{-1} .

Figura 42 - Espectro de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e PCL-b-PPy.



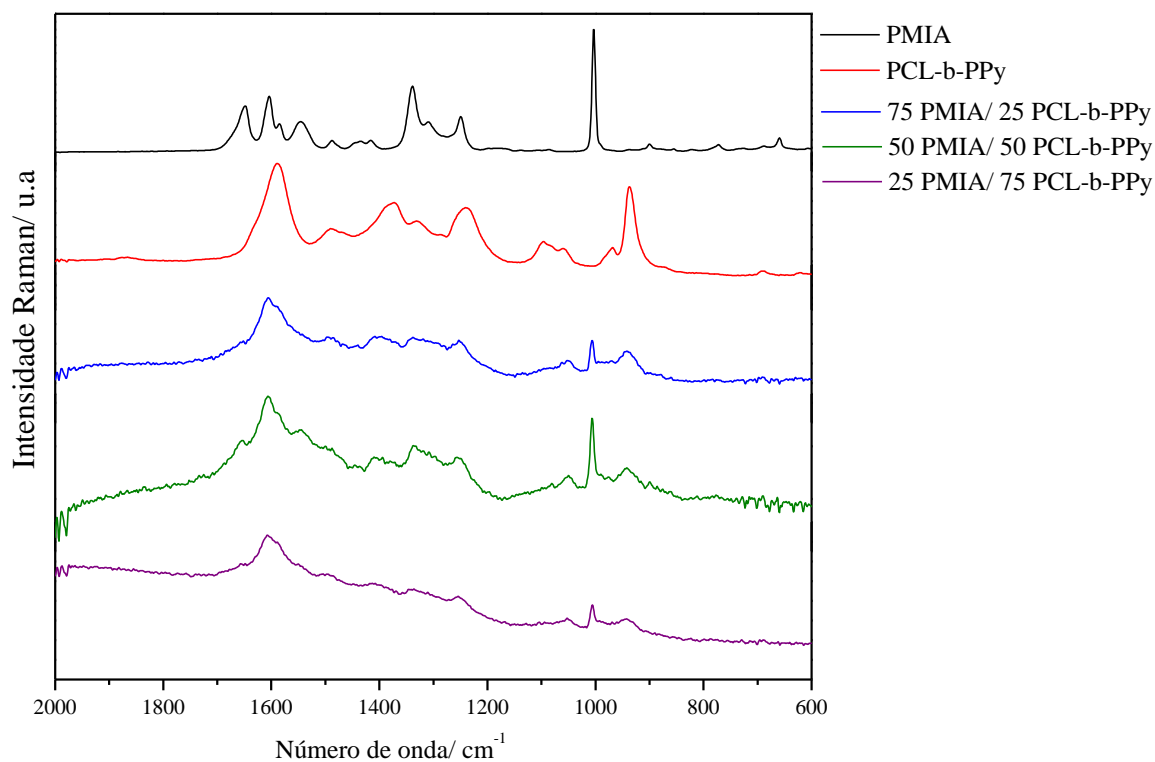
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 14 - Principais valores de números de onda (cm^{-1}) obtidos no espectro de absorção no infravermelho e Raman para o polímero PCL-b-PPy, com as respectivas atribuições.

PLC-b-PPy		
FT-IR	Raman	Atribuição
1720		$\nu(\text{C}=\text{O})$
1670	1588	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1556		$\nu(\text{C}-\text{H})$
1454	1489/1380	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1170	1239	$\delta(\text{CH}_2)$ e $\delta(\text{NH}_2)$
1096	1096	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
	1058	$\delta(\text{C}-\text{H})$
	936	δ do anel pirrólico

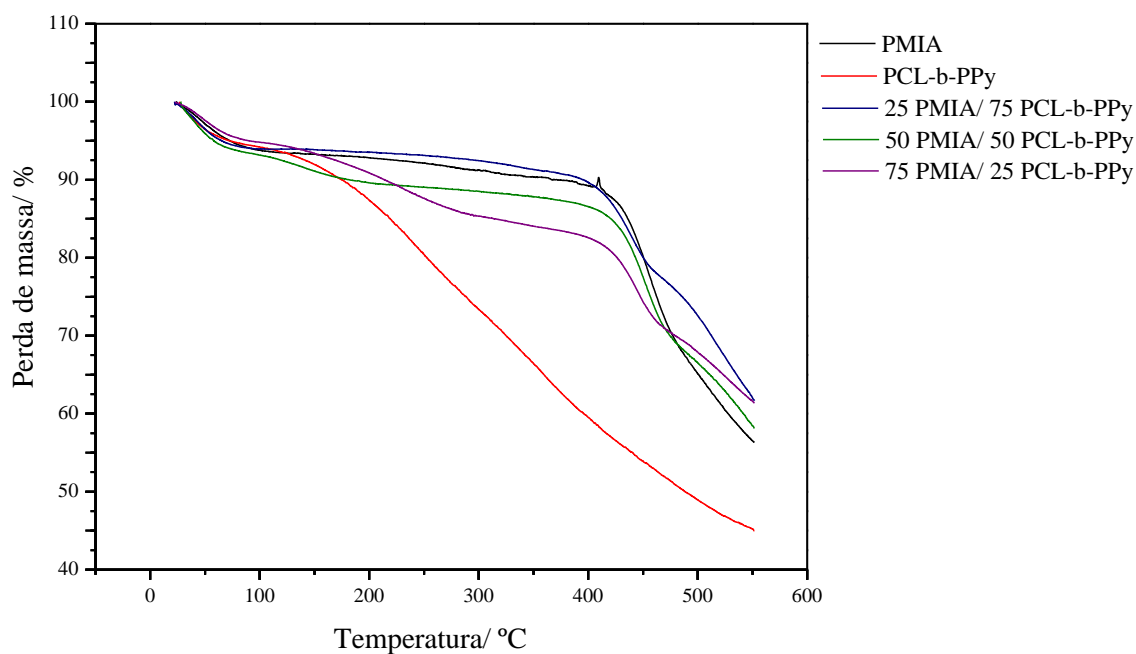
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 43 - Espectro Raman das das blends poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e PCL-b-PPy.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 224 - Curva TG das das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e PCL-b-PPy



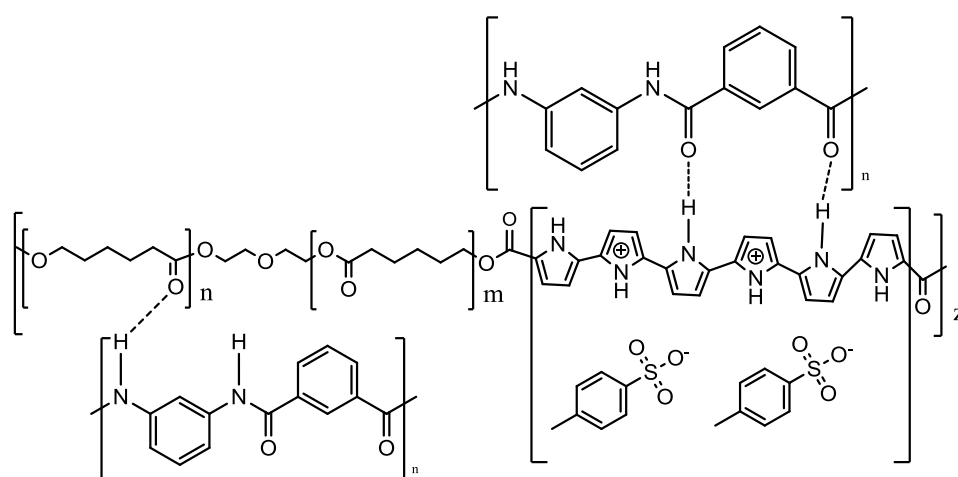
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A curva TG (Figura 44) apresenta o perfil de decomposição térmicas dos polímeros e suas blendas, a análise das curvas é possível observar claramente a maior

estabilidade das blendas em comparação ao polímero PCL-b-PPy. A obtenção das curvas DTG não foi realizada pois até 600 °C não houve a decomposição total do polímero PCL-b-PPy. A imagem Raman também não foi realizada, pois a qualidade dos espectros obtidos não foi suficiente para realização da integração do espectros.

A Figura 45 representa as possíveis interações presentes entre os grupos funcionais dos dois polímeros, essas são responsáveis pelas compatibilidade e aumento da resistência térmica dos materiais e foram concebidas a partir dos dados espectroscópicos.

Figura 45 - Proposta de interações intermoleculares entre os polímeros PMIA e PCL-b-PPy.



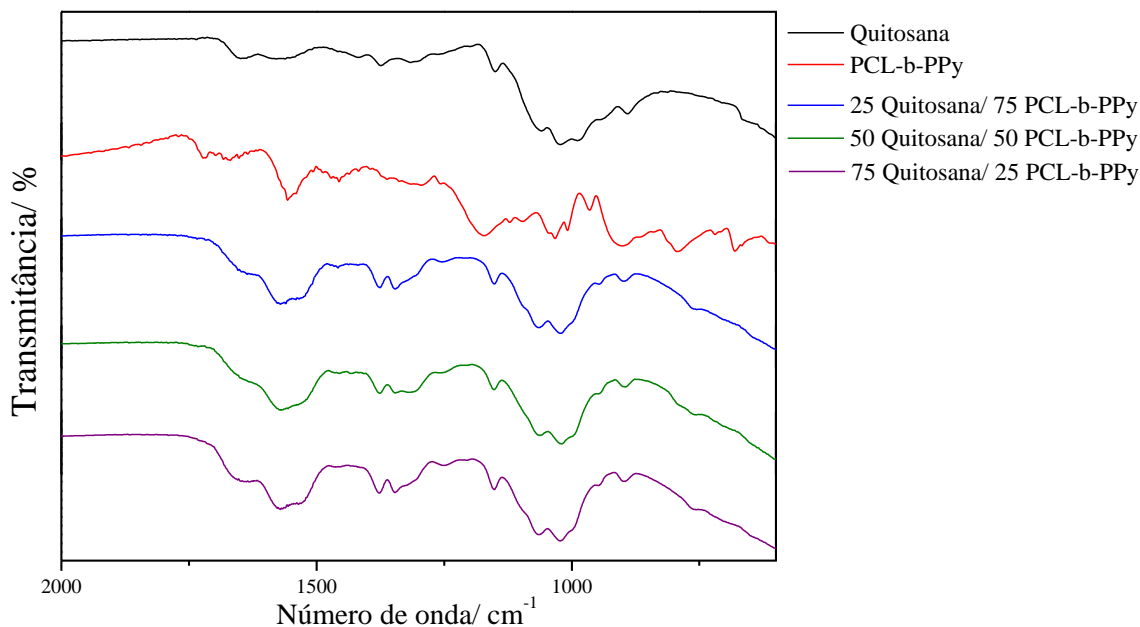
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.1.9 Blenda Quitosana/ PCL-b-PPy

A figura 46 representa o espectro no infravermelho das amostras poliméricas, suas blendas e suas principais bandas e atribuições estão dispostos nas Tabelas 4 (Quitosana) e 14 (PCL-b-PPy). As mudanças espectrais referentes as bandas da quitosana estão relacionadas mudança dos modos de $\nu(\text{C-O-C})$ do anel glicosídico e $\nu(\text{C-N})$ de amida. A banda em 1059 cm^{-1} , relacionada ao $\nu(\text{C-O-C})$, se desloca cerca de 6 cm^{-1} para maiores números de onda e a banda em 1346 cm^{-1} que não estava presente nos espectros dos polímeros puros é visualizada nos espectros das blendas. Isso pode estar relacionado a nova interação intermolecular que gera novas energias para a vibração da ligação C-N. Por fim a banda em 1556 cm^{-1} , referente ao polímero PCL-b-

PPy, também se desloca para maiores números de onda (cerca de 12 cm^{-1}), indicando a participação do grupamento amina nas interações intermoleculares.

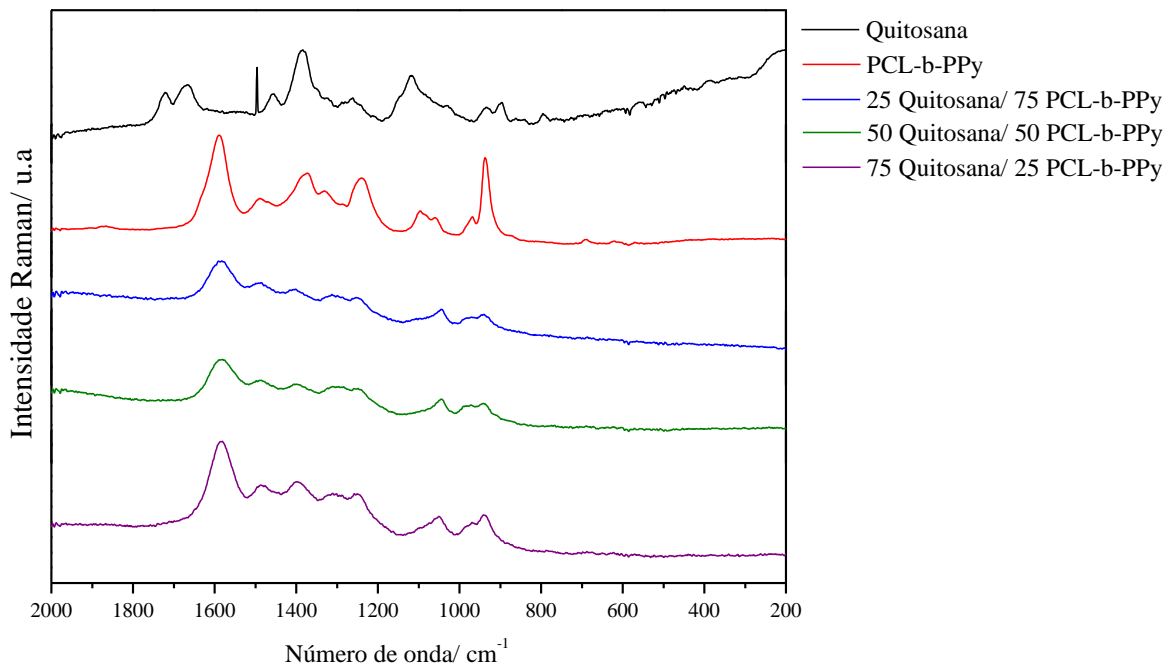
Figura 236 - Espectros de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros Quitosana e PCL-b-PPy.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os espectros Raman dos polímeros e blendas (Figura 47) também indicam a formação de interação entre os polímeros, devido a alterações presentes nos espectros das blendas. As bandas em $1370\text{ e }1238\text{ cm}^{-1}$, atribuídas respectivamente ao $\nu(\text{C-N})$ e $\delta(\text{CH}_2)/\delta(\text{NH}_2)$, são deslocadas cerca de 10 cm^{-1} para a primeira e 30 cm^{-1} para a segunda banda citada. A banda em 1058 cm^{-1} se desloca para 1043 cm^{-1} . Não é possível analisar as bandas Raman da quitosana a partir do espectro obtido, pois o polímero PCL-b-PPy é sensível a grandes valores de potência do laser. Assim para a obtenção dos espectros foi utilizado uma potência do laser baixa, que não fornece dados sobre as bandas Raman da quitosana. Pelo mesmo motivo não foi possível obter imagens Raman para essas amostras.

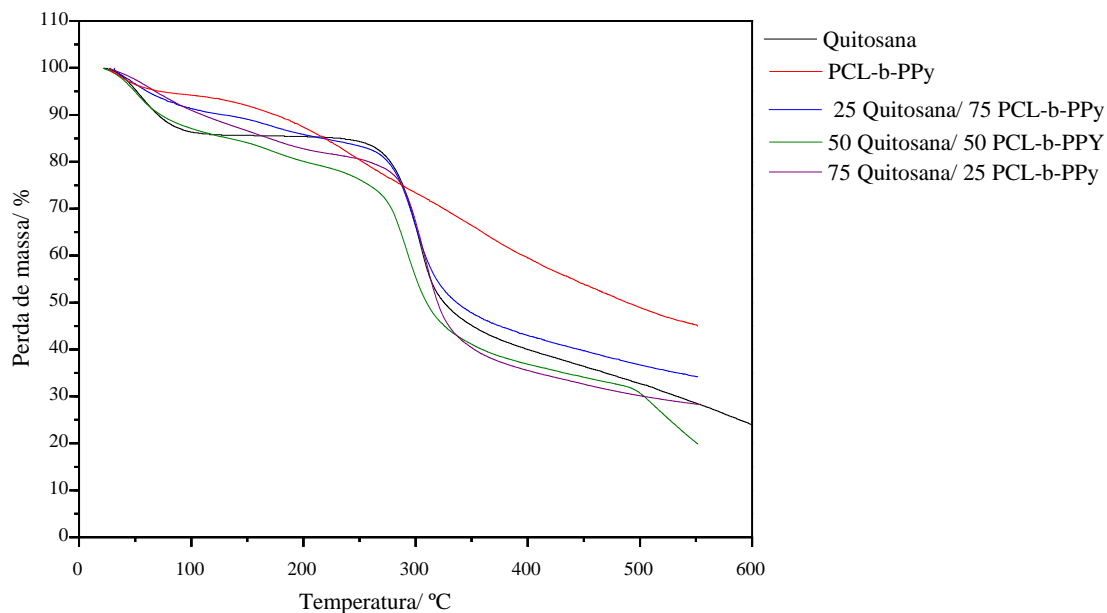
Figura 247 - Espectro Raman das das blendas poliméricas envolvendo os polímeros Quitosana e PCL-b-PPy.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A curva TG (Figura 48) apresenta a curva TG dos polímeros e suas blendas. Ao analisar as curvas é possível observar claramente a maior estabilidade das blendas em comparação ao polímero PCL-b-PPy. Isso pode ser observado através da temperatura T_{onset} que aumentou de 207 °C para 280, 275 e 298 °C para as blendas 25 Quitosana/ 75 PCL-Py-b-PPy, 50 Quitosana/ 50 PCL-Py-b-PPy, 75 Quitosana/ 25 PCL-Py-b-PPy, respectivamente. A Obtenção das curvas DTG não foi realizada pois até 600 °C não houve o término do evento de decomposição do polímero PCL-b-PPy.

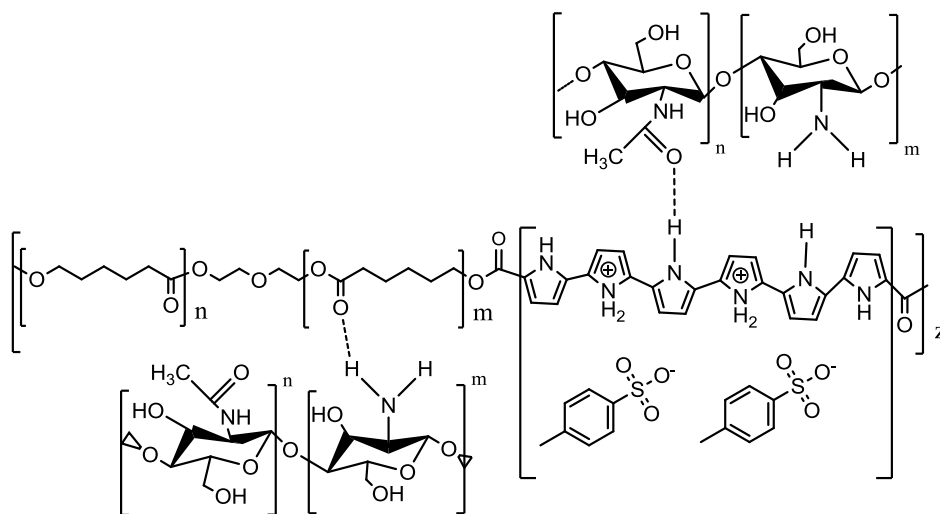
Figura 258 - Curva TG das das blendas poliméricas envolvendo os polímeros Quitosana e PCL-b-PPy.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Tanto os dados espectroscópicos como térmicos indicam a compatibilidade entre os dois polímeros e apesar de não se observar alterações na banda referente ao grupamento carboxila no espectro no infravermelho ocorrem mudanças na banda referente ao estiramento C-N de amidas. Assim é possível propor a formação de ligação de hidrogênio entre os dois polímeros, representadas na Figura 49.

Figura 269 - Interações propostas entre PCL-b-PPy e quitosana.

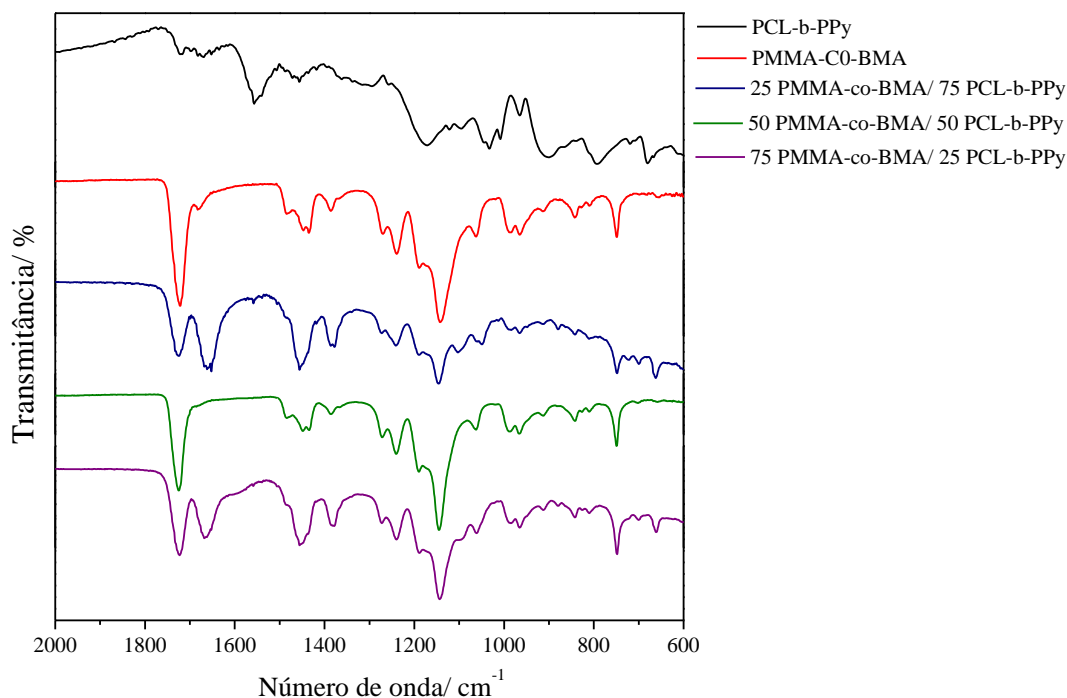


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.1.10 Blenda PMMA-co-BMA/ PCL-b-PPy

Os espectros de absorção no infravermelho e Raman dos polímeros e blendas estão representados na Figura 50 e 51 e as principais bandas, juntamente com a tentativa de atribuição com base na literatura, já foram relatados na Tabelas 4 e 14. Os espectros no infravermelho apenas das blendas 25 PMMA-co-BMA/ 50 PCL-b-PPy e 75 PMMA-co-BMA/ 25 PCL-b-PPy mostram diferenças nas posições das bandas quando comparado aos espectros dos polímeros puros; indicando que na blenda 50 PMMA-co-BMA/ 50 PCL-b-PPy não existe compatibilidade entre os polímeros. Nas blendas onde há mudanças espectroscópicas observa-se a presença de uma banda em 1650 cm^{-1} para a blenda 25 PMMA-co-BMA/ 50 PCL-b-PPy e em 1666 cm^{-1} para a blenda 75 PMMA-co-BMA/ 25 PCL-b-PPy. A banda em 1447 cm^{-1} se desloca para maiores números de onda cerca de 10 cm^{-1} e também é possível verificar a presença de uma banda em torno de 1102 cm^{-1} para ambas as blendas. Essas alterações estão relacionadas com o modos de vibração das ligações C=O, C-C e C-H do CH_3 respectivamente.

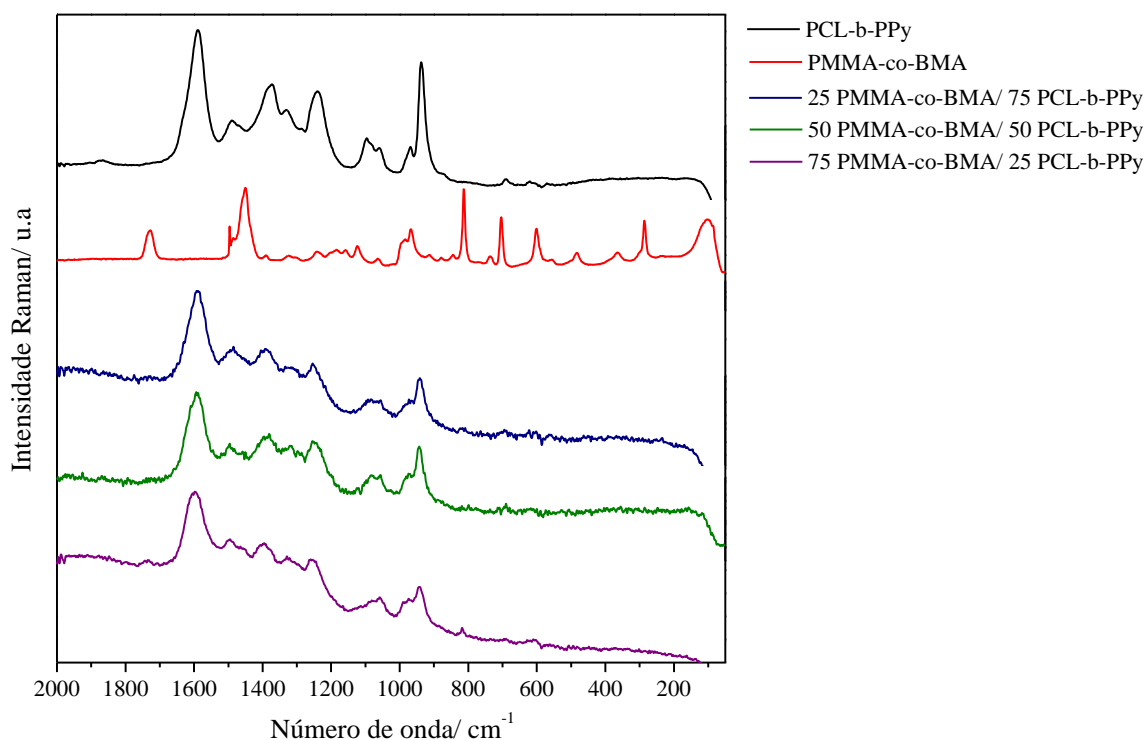
Figura 50 - Espectro de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMMA-co-BMA e PCL-b-PPy.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Em relação aos espectros Raman das amostras só é possível analisar as bandas referentes ao PCL-b-PPy devido sua susceptibilidade a altas potências do laser. No entanto, é possível observar mudanças em suas bandas; a banda em 936, 1239 e 1372 cm^{-1} são deslocadas para maiores números de onda cerca de 6, 13 e 15 cm^{-1} respectivamente. Essas alterações estão relacionadas as mudanças dos modos vibracionais; do anel pirrólico $\delta(\text{CH}_2)$ e $\delta(\text{NH}_2)$ $\delta(\text{CH}_2)$ e $\delta(\text{NH}_2)$ respectivamente.

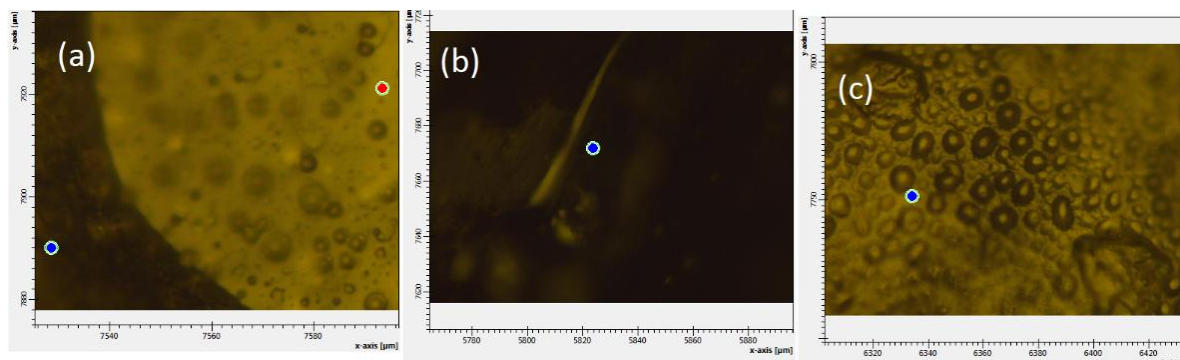
Figura 51 - Espectro Raman das das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMMA-co-BMA e PCL-b-PPy.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

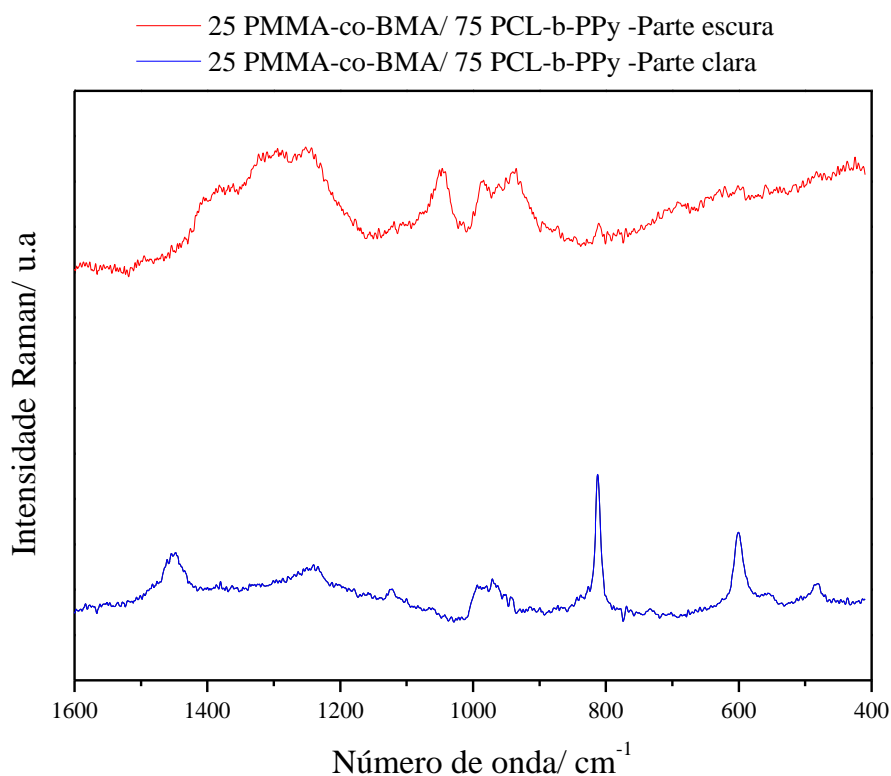
Na imagem ótica das blendas poliméricas formadas por PMMA-co-BMA e PCL-b-PPy observa-se a presença de duas regiões com colorações diferentes indicando a formação de duas fases. Essa diferença é mostrada na Figura 52 b região escura e 52 c região clara. A formação de fases indicam que as blendas formadas por esses dois polímeros não são miscíveis. Os espectros Raman de cada região está representado na Figura 53 e mostra a diferença de composição entre as regiões; na região escura é possível observar a predominância das bandas referentes ao polímero PCL-b-PPy e na região clara a predominância das bandas do PMMA-co-BMA.

Figura 52 - Imagem ótica da blendas 75 PMMA-co-BMA/ 25 PCL-b-PPy.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 273 - Espectro Raman das regiões da amostra indicada.

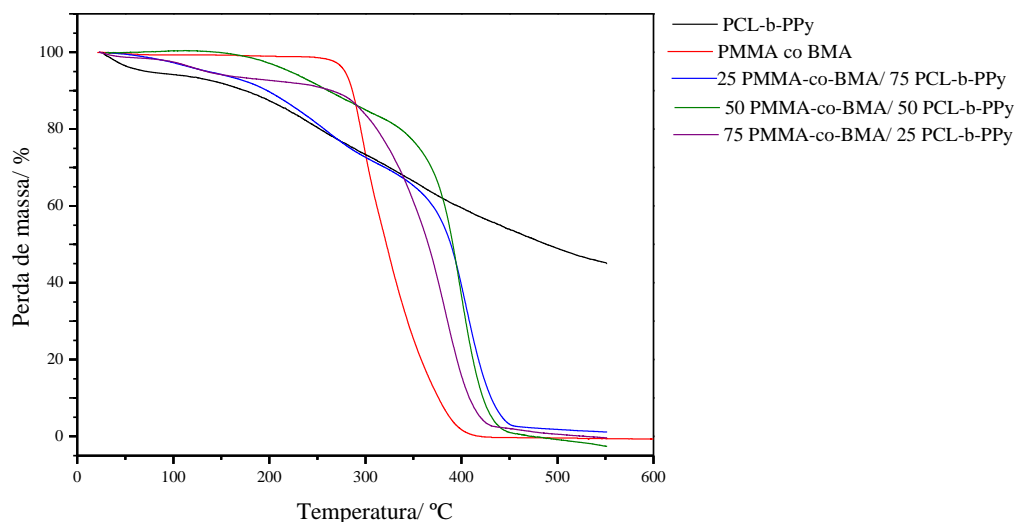


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A curva TG (Figura 54) apresenta a curva TG dos polímeros e suas blendas. Na análise das curvas é possível observar claramente que o processo de decomposição referente a perda de massa do polímero PMMA-co-BMA ocorre em uma temperatura superior nas blendas quando comparado ao polímero puro. Esse aumento de

estabilidade pode ser justificado pela compatibilidade e interação existente entre esses dois polímeros.

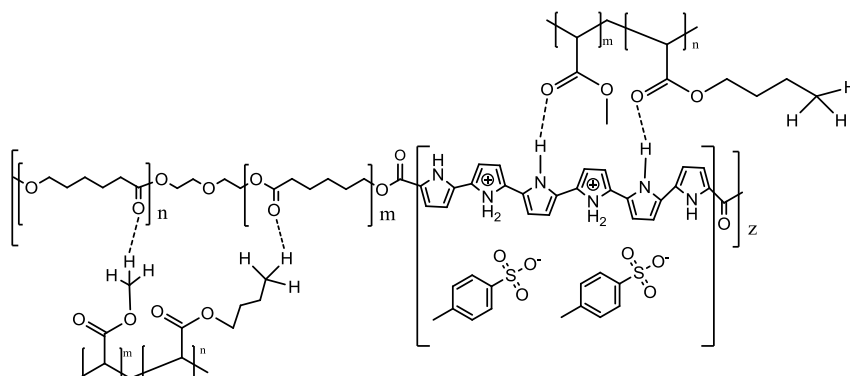
Figura 284 - Curva TG das das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMMA-co-BMA e PCL-b-PPy.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As alterações no perfil espectroscópico e térmico das amostras indicam a compatibilidade entre os dois polímeros, no entanto para essas blendas específicas é possível verificar a formação de fases através da microscopia ótica e a análise de cada região pela espectroscopia Raman indicando que apesar das blendas serem compatíveis não são miscíveis. As possíveis interações existentes entre esses dois polímeros obtidas através dos dados espectroscópicos estão representadas na Figura 55 e estão relacionadas aos grupos carbonila e CH_3 do polímero PMMA-co-BMA e do grupamento amina do PCL-b-PPY.

Figura 295 - Possíveis interações intermoleculares entre os polímeros PMMA-co-BMA e PCL-b-PPy.

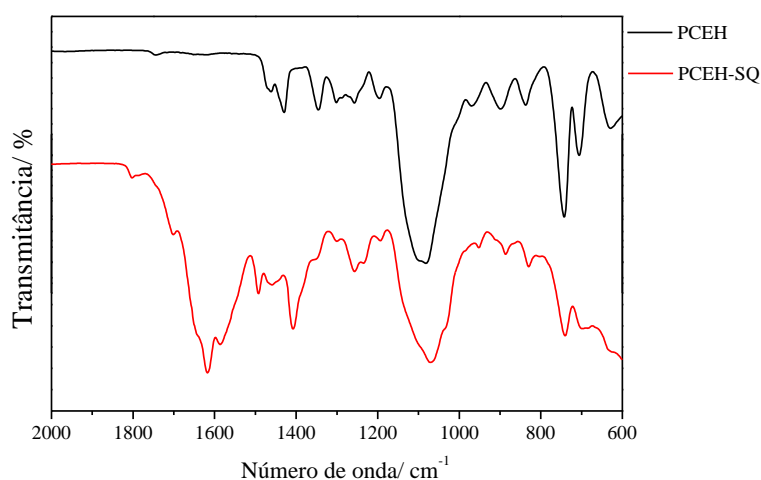


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.1.11 Blenda PCEH-SQ/ Quitosana

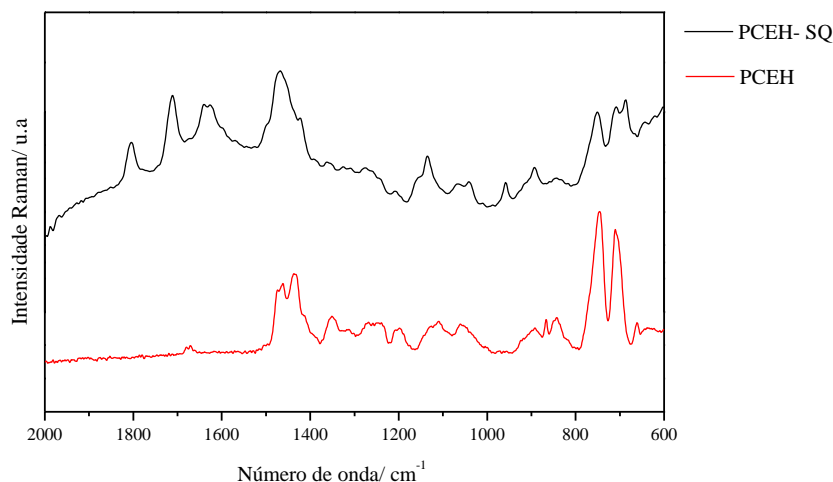
As figuras 56 e 57 mostram o espectro de absorção no infravermelho e Raman respectivamente do polímero PCEH modificado (sessão 3.3.3); essa modificação pode ser comprovada pela presença de bandas referentes ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}=\text{C})$ tanto no espectro no infravermelho quanto no Raman e pela diminuição das intensidades das bandas referentes ao $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ (GEORGOPOULOS *et al.*, 2006).

Figura 306 - Espectro de absorção no infravermelho das amostras PECH-SQ e PCEH.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 317 - Espectro Raman das amostras PECH-SQ e PCEH.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

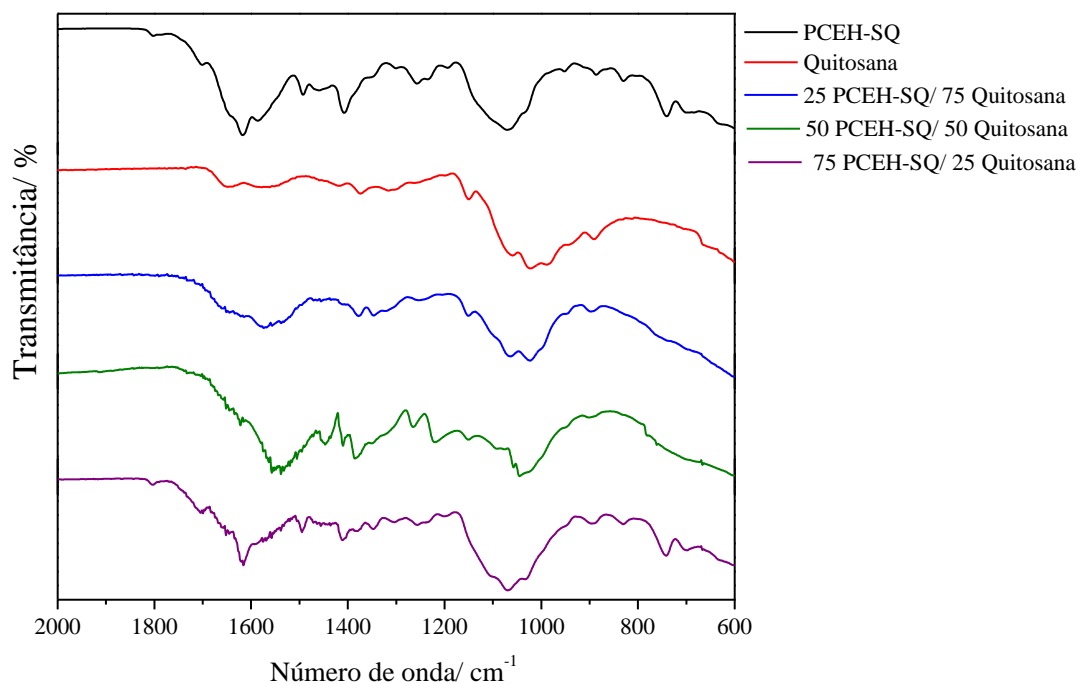
Tabela 15 - Principais valores de números de onda (cm^{-1}) obtidos no espectro de absorção no infravermelho e Raman para o polímero PCEH-SQ, com as respectivas atribuições.

PECH		
FT-IR	Raman	Atribuição
1701	1804/1712	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1618	1630	$\nu(\text{C}=\text{C})$
	1468	$\delta(\text{CH}_2)$
1067		$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
740	750/707/686	$\nu(\text{C}-\text{Cl})$

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os espectros de absorção no infravermelho das blendas formadas pelo polímero PCEH-SQ e a quitosana estão representados pela Figura 58, cujas principais alterações observadas estão relacionadas com o deslocamento para menores números de onda da banda em 1615 cm^{-1} , atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{C})$ da estrutura do esquarato.

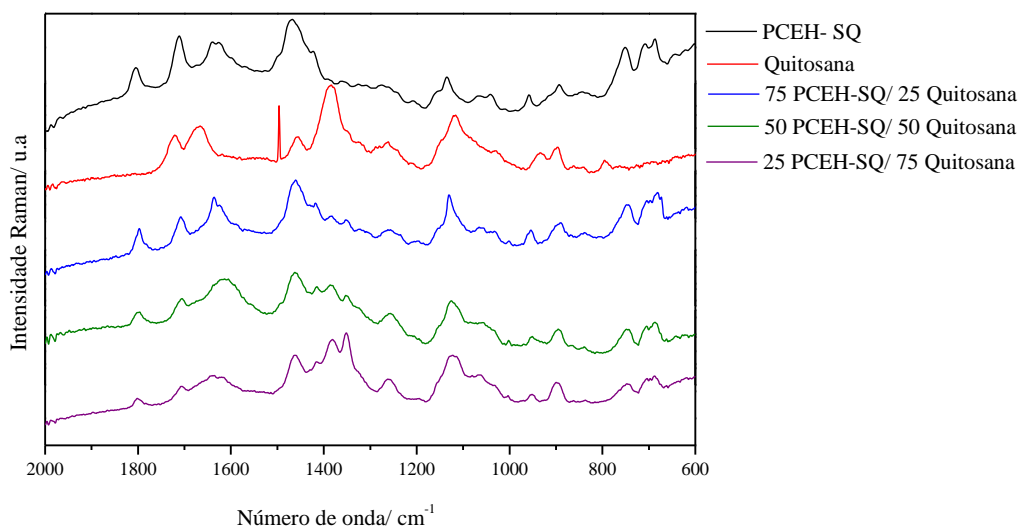
Figura 328 - Espectro de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros quitosana e PCEH.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 59 mostra os espectros Raman dos polímeros e blendas. Através da sua análise é possível verificar algumas mudanças. As bandas em 1805 e 1712, 1467 cm⁻¹ são deslocadas para menor número de onda, cerca de 6 cm⁻¹ cada uma. Em relação as bandas referentes a quitosana só é possível observar a mudança na banda em 1384 cm⁻¹, atribuída ao $\delta(\text{CH}_3)$, essa se desdobra em outras duas bandas (1383 e 1351 cm⁻¹).

Figura 339 - Espectro Raman das blendas poliméricas envolvendo os polímeros quitosana e PCEH.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

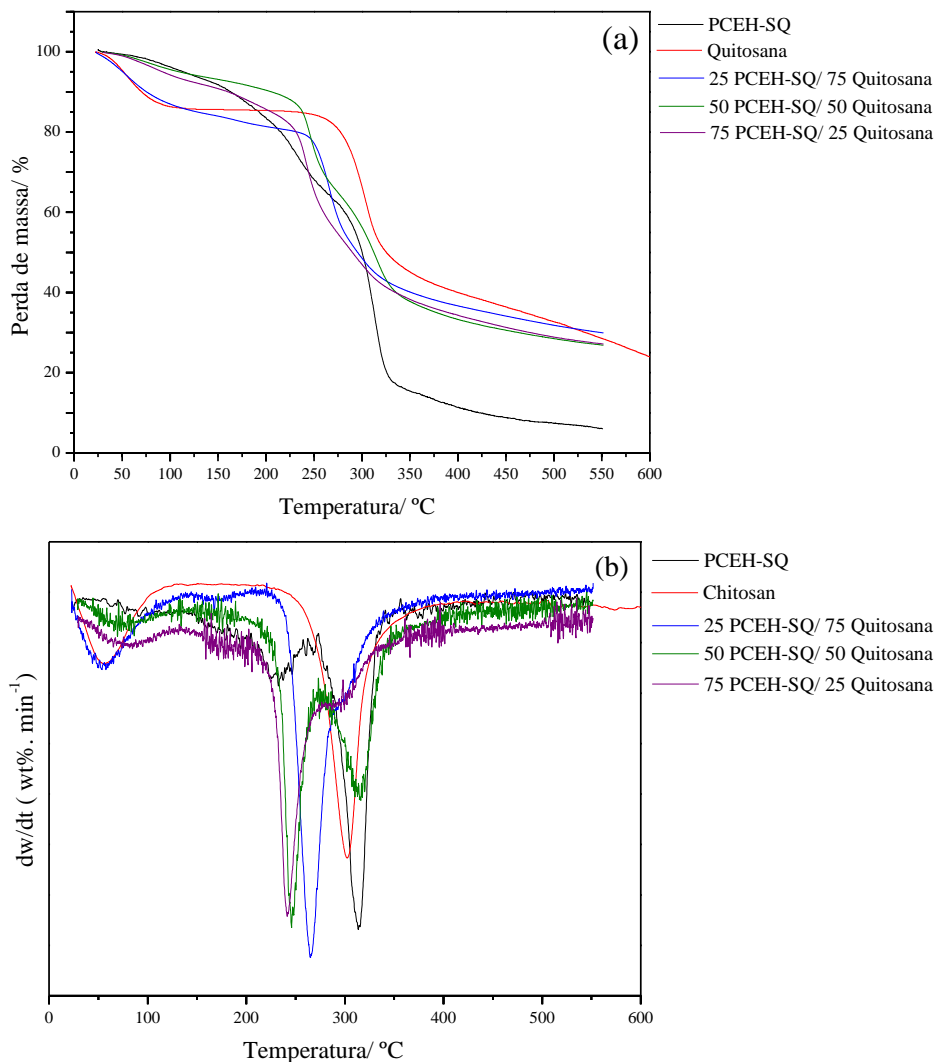
As Figuras 60 (a) e (b) mostram as curvas TG e DTG das misturas poliméricas, e mostram um comportamento diferente das blendas quando comparado com os polímeros puros. Esta diferença é verificada através da análise da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) das blendas poliméricas, que são resumidos na Tabela 16. Para as blendas poliméricas é possível observar um aumento da T_{onset} com o aumento da proporção do polímero quitosana na blenda, sendo indicativo de uma melhoria da estabilidade térmica. Este aumento de estabilidade pode ser devido a existência de algumas interações supramoleculares entre os componentes da blenda polimérica. Através da figura 60 (b) é possível observar um aumento dos valores da temperatura T_{dmax1} . Essa mudança não está relacionada com o aumento da concentração do polímero quitosana, mostrando novamente o aumento da estabilidade das blendas poliméricas.

Tabela 16 - Dados térmicos dos polímeros PCEH-SQ e Quitosana.

Amostra	TG		DTG	
	T_{onset} (°C)	T_{dmax1} (°C)	T_{dmax2} (°C)	
PCEH-SQ	193	232	313	
25 PCEH-SQ/ 75 Quitosana	252	364		
50 PCEH-SQ/ 50 Quitosana	234	246	316	
75 PCEH-SQ/ 25 Quitosana	227	241		
Quitosana	280	302		

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

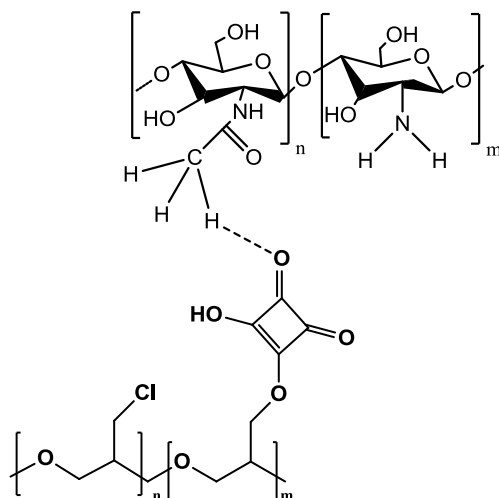
Figura 60 - Curva TG (a) e DTG (b) das das blendas poliméricas envolvendo os polímeros quitosana e PCEH.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os dados espectroscópicos indicam a existência de interações intermoleculares entre os grupamentos C=O do polímero PCEH-SQ e CH₃ da quitosana. Esse tipo de interação foge do esperado visto que a quitosana tem grupamentos amina que interagem mais com os grupos carbonilas, porém como não é possível verificar mudanças nas bandas referentes ao grupo amina da quitosana não pode-se afirmar que ela esteja envolvida em interações com polímero PCEH-SQ. No entanto, as interações observadas são responsáveis pelo aumento da estabilidade térmica das blendas. A interação entre esses dois materiais está representada pela Figura 61.

Figura 61 - Proposta de interação entre os polímeros quitosana e PCEH-SQ.

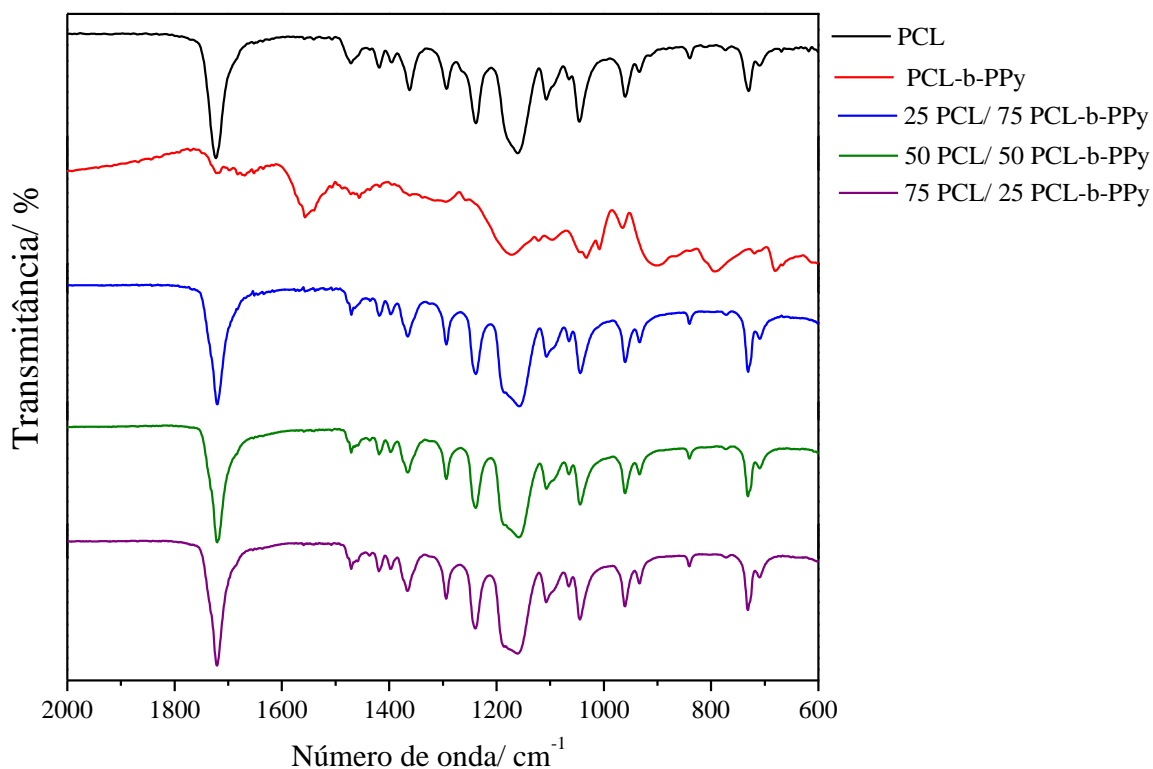


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.1.12 Blenda PCL/ PCL-b-PPy

Os espectros de infravermelho e Raman dos polímeros são mostrados na Figura 62 e 63 respectivamente, cujos dados sobre as bandas e suas atribuições foram descritas nas Tabelas 12 (PCL) e 14 (PCL-b-PPy). Em relação aos espectros no infravermelho das blendas poliméricas não se observam mudanças significativas no espectro, a única alteração perceptível é o alargamento da banda em 1160 cm^{-1} , atribuída a deformação angular simétrica fora do plano (CH_2).

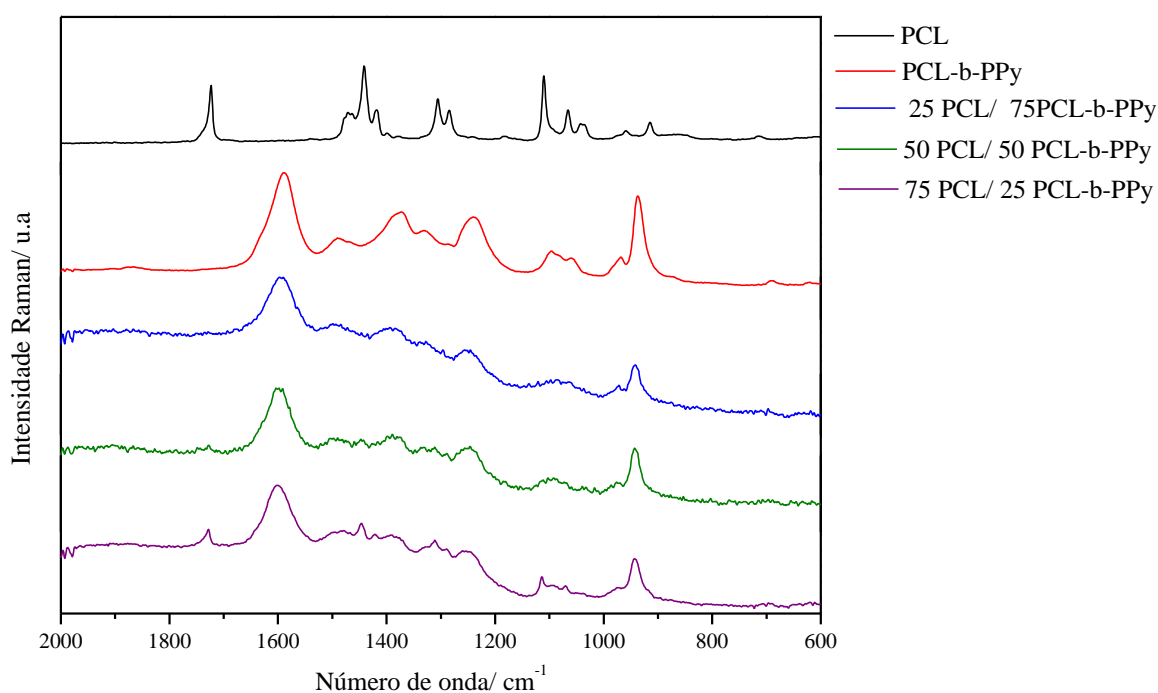
Figura 61 - Espectro de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PCL e PCL-b-PPy.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os espectros Raman das blendas mostram maiores alterações espectrais que os no infravermelho; a bandas em 1587, 1237 e 936 cm⁻¹, referente ao polímero PCL-b-PPY, se deslocam para maiores números de onda. Essas bandas são atribuídas ao $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{CH}_2)/(\text{NH}_2)$ e a δ do anel pirrólico. Por fim, a banda em 1722 cm⁻¹ referente ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ do polímero PCL apresenta-se deslocada para 1728 cm⁻¹ para a blenda 75 PCL/ 25 PCL-b-PPy.

Figura 343 - Espectro Raman das das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PCL e PCL-b-PPy.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As imagens Raman das blendas analisadas mostram a presença das bandas analisadas em toda a área da amostra verificada, indicando uma homogeneidade nas amostras para a resolução utilizada. Há pequenas alterações de intensidade que podem ser devido a amostra não ser totalmente plana e conseqüentemente interfere na focalização durante a análise e na intensidade das bandas.

A Figura 64 (a) e TG e a Figura 64 (b) representam as curvas TG e DTG respectivamente dos polímeros PCL, PCL-b-PPy e das blendas formadas; na Tabela 16 está listado os dados térmicos dos mesmos. A análise dos dados térmicos das blendas poliméricas mostram um comportamento diferente quando comparado com os polímeros puros; a temperatura T_{onset} de todas as blendas possuem um valor mais elevado do que o polímero que possui a menor T_{onset} (PCL-b-PPy), esse essa diferença está diretamente relacionado as interação intermolecular entre esses dois materiais. De forma semelhante os mesmos resultados podem ser obtidos através da curva DTG; a temperatura T_{dmax1} para as blendas poliméricas são maiores do que a do polímero PCL. Esse aumento nos valores da temperatura de decomposição máxima também está

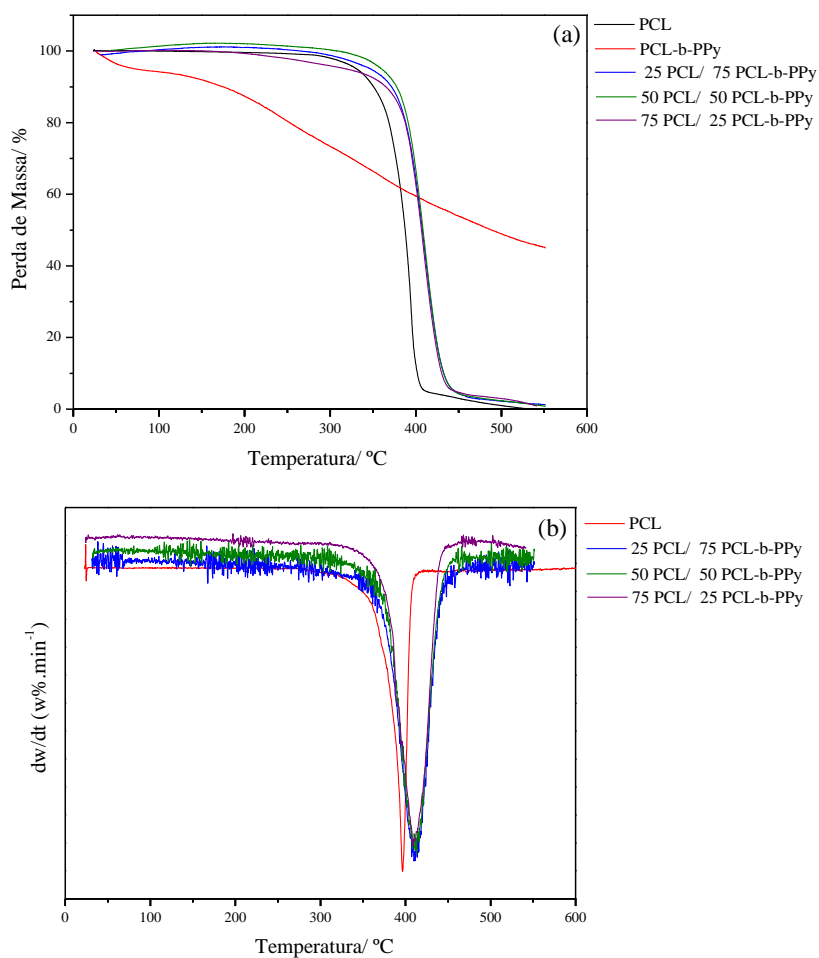
relacionado a compatibilidade entre esses dois polímeros e a existência de interações intermoleculares.

Tabela 17 - Dados térmicos dos polímeros PCL e PCL-b-PPy e blendas.

Amostra	TG	DTG
	T_{onset} (°C)	$T_{d_{\text{max1}}}$ (°C)
PCL	386	396
25 PCL/ 75 PCL-b-PPy	382	409
50 PCL/ 50 PCL-b-PPy	386	413
75 PCL/ 25 PCL-b-PPy	383	408
PCL-b-PPy	207	

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

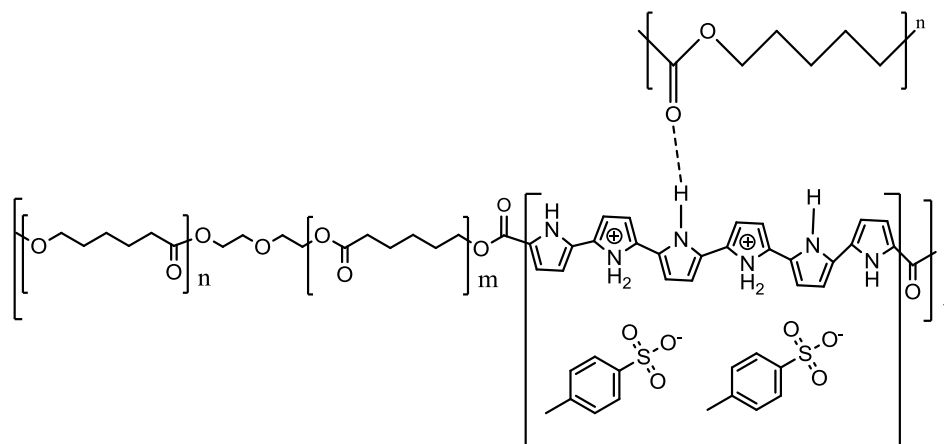
Figura 354 - Curva TG (a) e DTG (b) das das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PCL e PCL-b-PPy.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os dados espectroscópicos indicam a existência de interações intermoleculares entre os grupamentos C=O do polímero PCL e NH₂ do PCL-b-PPy, devido as mudanças nas bandas referentes a esses grupamentos. As interações observadas estão representadas na Figura 65 e são responsáveis pelos aumento da estabilidade térmica das blendas observada pelos dados térmicos.

Figura 365 - Proposta de interação entre os polímeros PCL e PLC-b-PPy.

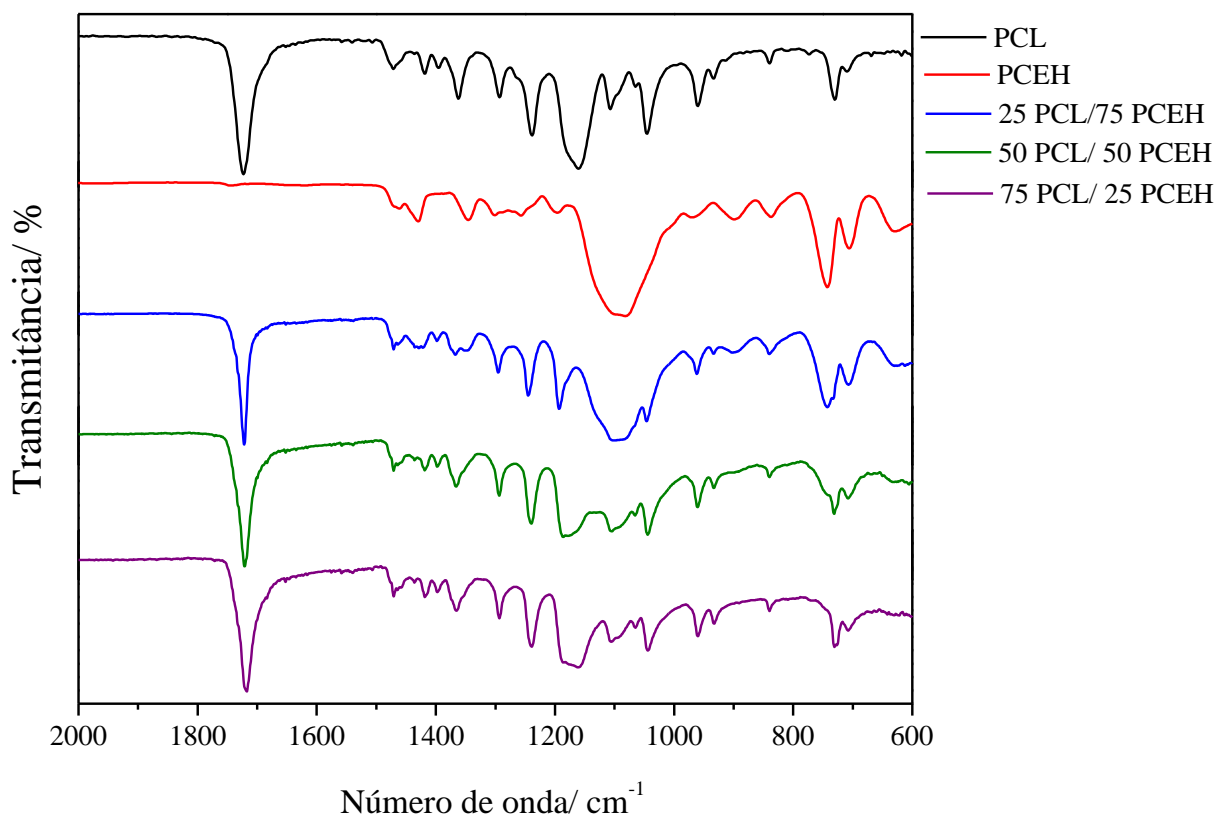


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.1.13 Blenda PCL/ PCEH

Os espectros de absorção no infravermelho dos polímeros e blendas estão representados na Figura 66 e as principais bandas, juntamente com a tentativa de atribuição com base na literatura, já foram relatados nas Tabelas 12 (PCL) e 6 (PCEH). Os espectros no infravermelho das blendas poliméricas mostram diferenças nas posições das bandas quando comparados aos espectros dos polímeros puros. Em relação as bandas referentes ao polímero PCL; as bandas em 1361 e 1238 cm⁻¹ se deslocam cerca de 5 cm⁻¹ para maior número de onda e a banda em 1160 cm⁻¹ se desloca para 1181 cm⁻¹ para a blenda 50 PLC/ 50 PCEH e para 1173 cm⁻¹ para a blenda 75 PCL/ 25 PCEH, todas elas atribuídas a δ(CH₂). Em relação as bandas do polímero PCEH a banda em 1089 se desloca cerca de 10 cm⁻¹ para maiores números de ondas em todas as blendas obtidas, banda atribuída ao ν(C-O-C).

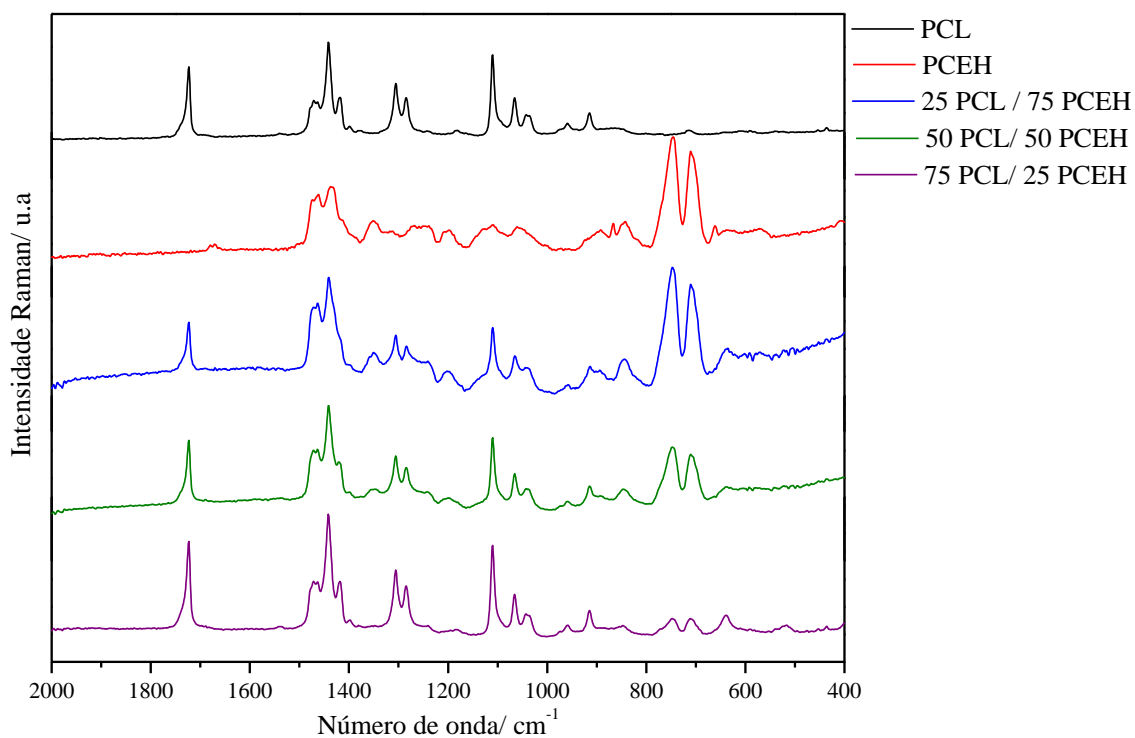
Figura 376 - Espectros de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PCL e PCEH.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Em relação ao espectro Raman das blendas poliméricas (Figura 67), não se observou nenhuma alteração espectral significativa das bandas referentes aos polímeros. Os dados espectrais referente a esses polímeros já foram descritos e se encontram nas Tabelas 12 (PCL) e 6 (PCEH).

Figura 387 - Espectro Raman das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PCL e PCEH.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As imagens Raman das blendas mostram a presença das bandas analisadas de ambos polímeros em toda a área da amostra verificada. Contudo há pequenas alterações de intensidade, que pode ser devido a não planaridade da amostra e conseqüentemente a perda de foco durante a obtenção dos espectros de cada ponto.

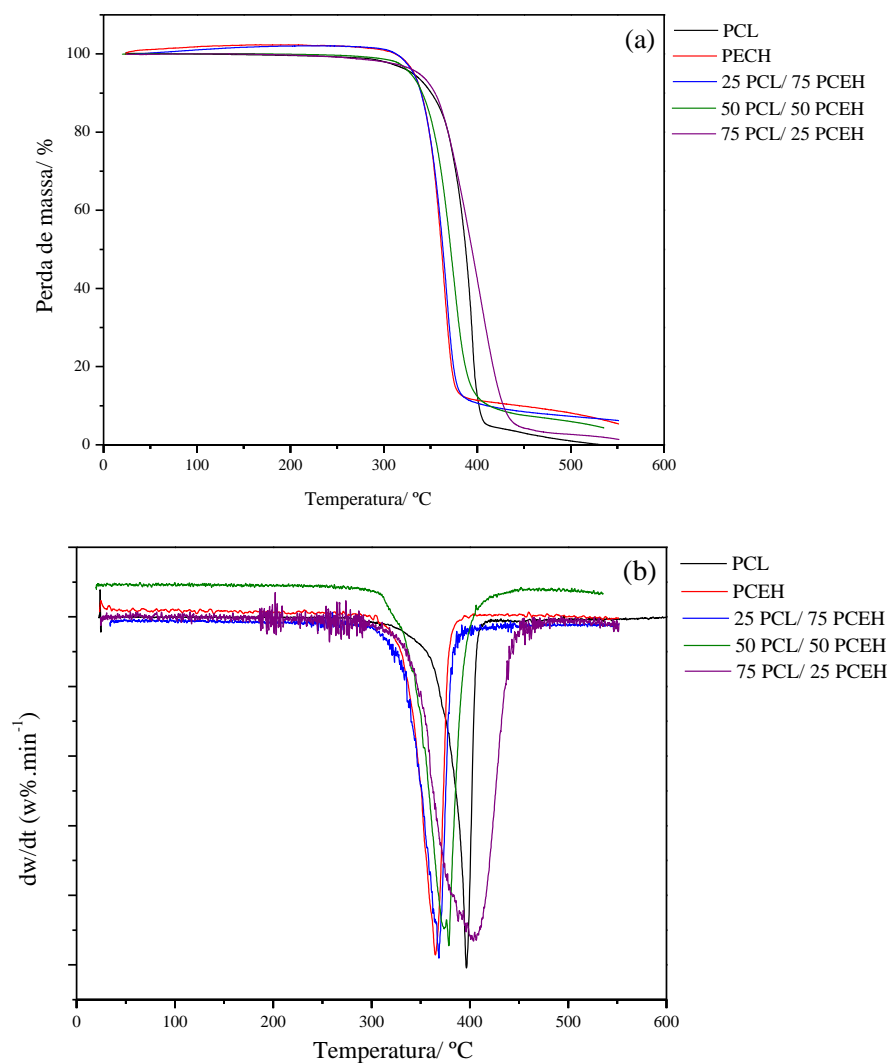
Os dados térmicos referentes as blendas formadas pelos polímeros PCL e PCEH estão dispostos na Tabela 18 e representados na Figura 68. Apesar dos dados referentes a T_{dmax1} ter um valor maior nas blendas que no polímero PCEH a temperature inicial de decomposição das blendas não se alteraram ou ficaram menores, isso indica uma perda da estabilidade térmica e uma não compatibilidade entre os polímeros.

Tabela 18 - Dados térmicos dos polímeros PCL e PECH e suas blendas.

Amostra	TG	DTG
	T_{onset} (°C)	$T_{\text{d}_{\text{max}1}}$ (°C)
PCL	386	396
25 PCL/ 75 PCEH	348	368
50 PCL/ 50 PCEH	349	378
75 PCL/ 25 PCEH	359	403
PECH	359	364

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 398 - Curva TG (a) e DTG (b) das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PCL e PCEH.



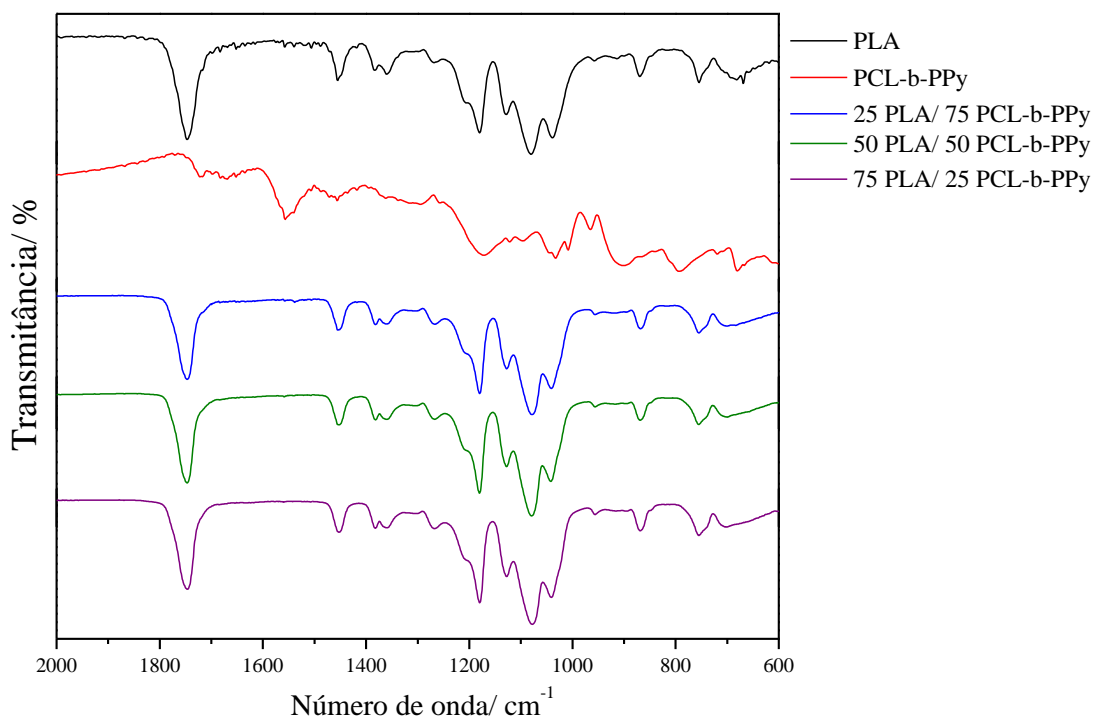
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os dados espectroscópicos e térmicos indicam uma não compatibilidade entre esses dois polímeros. Apesar de haver algumas alterações significativas nas bandas de absorção no infravermelho, essas só se referem aos grupamentos CH_2 do polímero PCL e ao $\nu(\text{C-O-C})$ do polímero PCEH o que não indica a formação de interações os polímeros. Em relação aos espectros Raman não é observada nenhuma alteração e a análise térmica TG também contribuem com essa interpretação, pois não há aumento na temperatura inicial de decomposição. Apesar da imagem Raman indicar certa homogeneidade da blenda isso pode ter sido devido a formação de fases numa área menor que o laser pode analisar.

4.1.14 Blenda PLA/ PCL-b-PPy

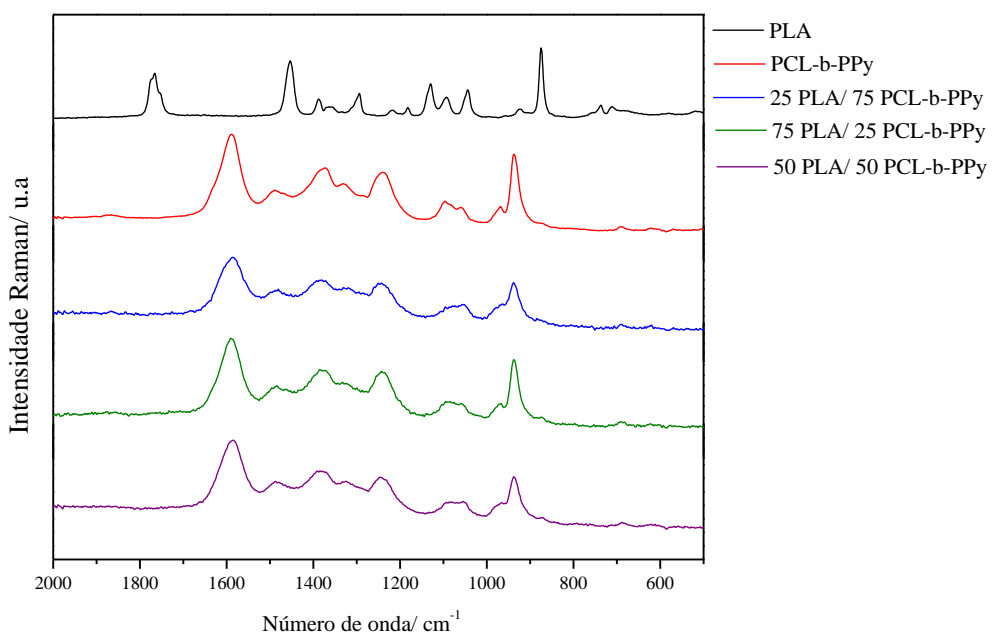
As figuras 69 e 70 mostram respectivamente os espectros no infravermelho e Raman dos polímeros e suas blendas; os dados de atribuição das bandas se encontram nas Tabelas 14 (PCL-b-PPy) e 10 (PLA). Em relação ao espectro no infravermelho não se observa nenhuma alteração nas bandas ao se comparar os espectros dos polímeros com as blendas. No entanto, nos espectros Raman as bandas em 1380 e 1238 cm^{-1} se deslocam para maiores números de onda, cerca de 10 e 5 cm^{-1} respectivamente. Essas bandas são atribuídas ao $\nu(\text{C-N})$ e $\delta(\text{CH}_2)/\delta(\text{NH}_2)$ respectivamente.

Figura 409 - Espectros de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PLA e PCL-b-PPy.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 70 - Espectro Raman das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PLA e PCL-b-PPy.

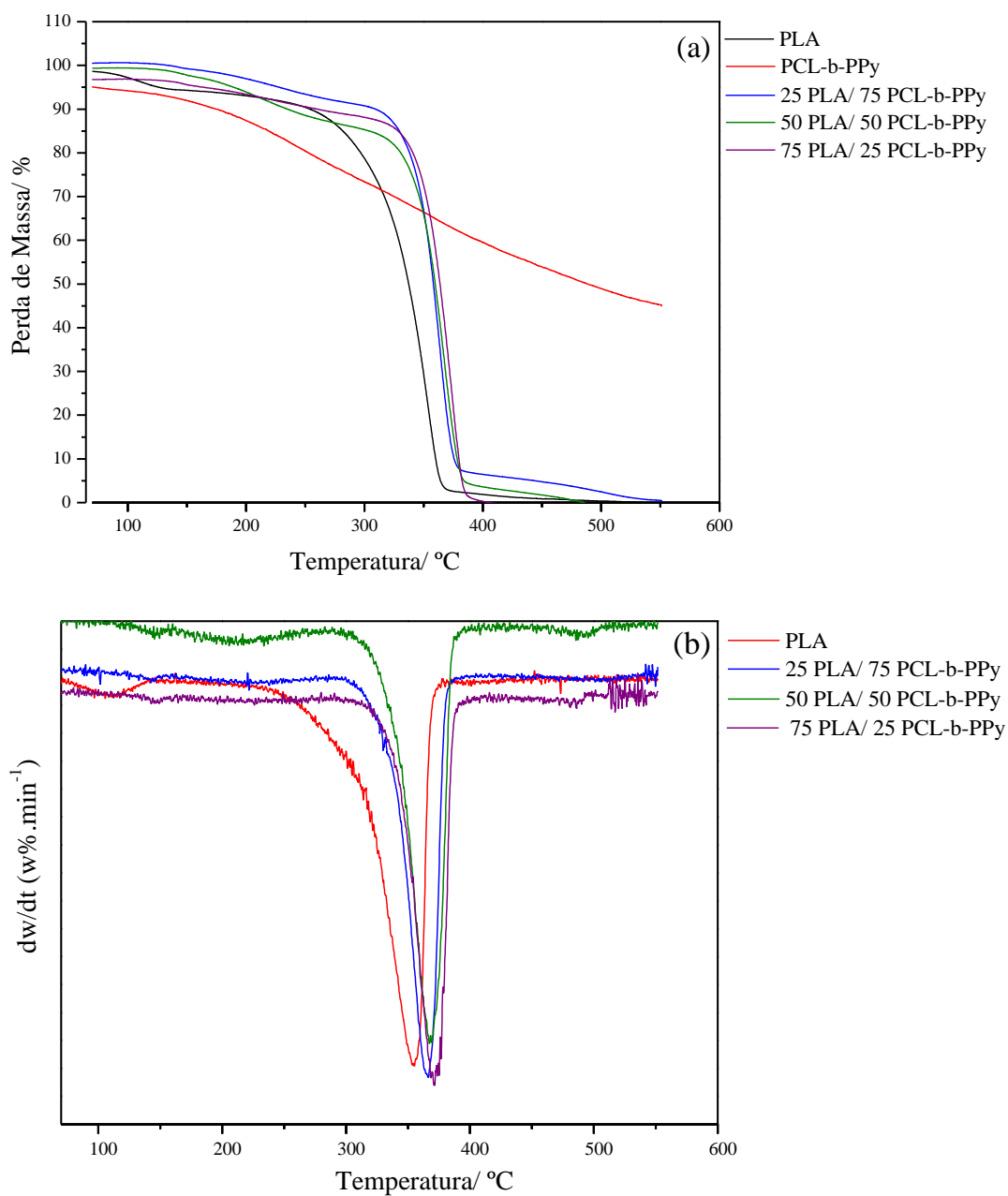


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As imagens Raman das blendas mostram a presença da banda referente ao polímero PCL-BPPy em toda a área da amostra verificada. Contudo há pequenas alterações de intensidade, que pode ser devido a não planaridade da amostra e conseqüentemente a perda de foco durante a obtenção dos espectros de cada ponto. A integração utilizando a banda do PCL não foi possível, pois a potência do laser utilizada foi baixa o que não permite a obtenção das bandas referentes a esse polímero.

A Figura 71 (a) Figura 71 (b) mostram as curvas TG e DTG respectivamente dos polímeros PLA, PCL-b-PPy, suas blendas formadas e na tabela 19 estão listados os dados térmicos dos mesmos. Comparando os dados térmicos observa-se um aumento tanto da temperatura T_{onset} quanto da T_{dmax1} para todas as blendas. O aumento nos valores dessas temperaturas indica um aumento da estabilidade térmica o que pode ser relacionado a compatibilidade entre esses dois polímeros e a existência de interações intermoleculares.

Figura 71 - Curva TG (a) e DTG (b) das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PLA e PCL-b-PPy.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 19 - Dados térmicos dos polímeros PLA, PCL-b-PPy e suas blendas.

Amostra	TG	DTG
	T _{onset} (°C)	Td _{max1} (°C)
PCL-b-PPy	207	
25 PLA/ 75 PCL-b-PPy	346	366
50 PLA/ 50 PCL-b-PPy	348	367
75 PLA/ 25 PCL-b-PPy	350	371
PLA	339	355

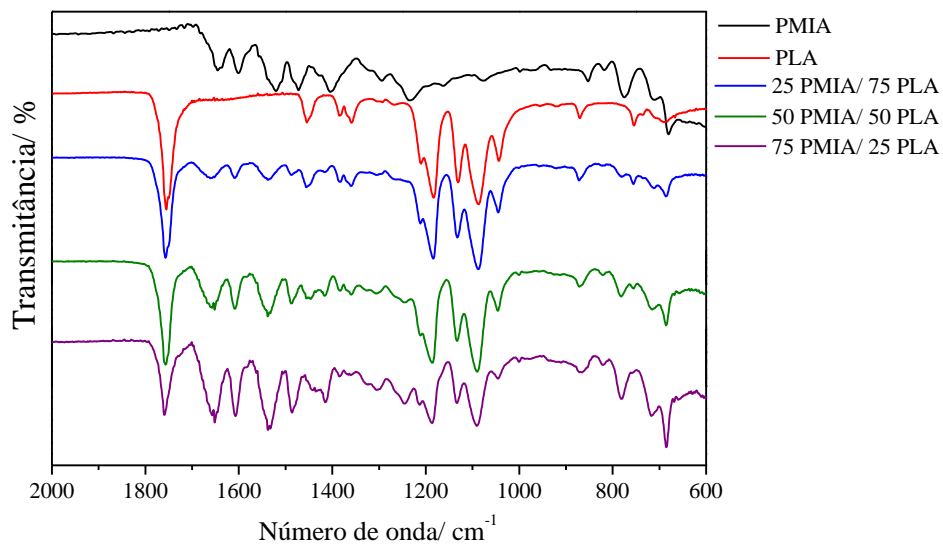
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Em relação a blendas analisadas neste item os dados térmicos indicam uma compatibilidade entre os polímeros devido as alterações nas temperaturas de decomposição. No entanto, não é possível determinar as interações existentes e quais grupos estão envolvidos, pois não ocorre alterações espectrais no espectro no infravermelho e no Raman as alterações está relacionado apenas as bandas do polímero PCL-b-PPy.

4.1.15 Blenda PMIA/ PLA

O espectro de absorção no infravermelho das blendas formadas pelos polímeros PMIA e PLA estão representados na Figura 72 e suas principais bandas e atribuições estão dispostos nas Tabelas 6 (PMIA) e 10 (PLA). A análise dos espectros mostram algumas alterações nas bandas referentes apenas ao polímero PMIA; as bandas em 1645, 1600, 1520, 1472 cm⁻¹ referente ao polímero PMIA, atribuídas respectivamente aos modos de $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$ do anel se deslocam para maiores números de onda cerca de 10, 8, 15 e 15 cm⁻¹.

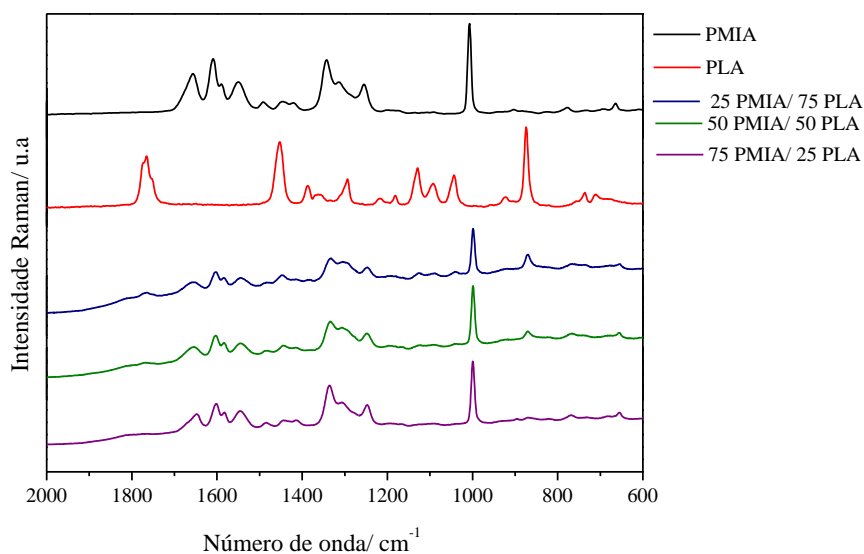
Figura 72 - Espectro de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e PLA.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os espectros Raman (Figura 73) assim como no espectro de absorção no infravermelho apresenta apenas uma alteração nas bandas referentes ao PMIA; as banda em 1445 e 1255/1006 cm^{-1} se deslocam para menores número de onda. Essas são atribuídas respectivamente ao $\nu(\text{C}=\text{C})$ e, $\nu(\text{C}-\text{C})$ do anel.

Figura 413 - Espectro Raman das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e PLA.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

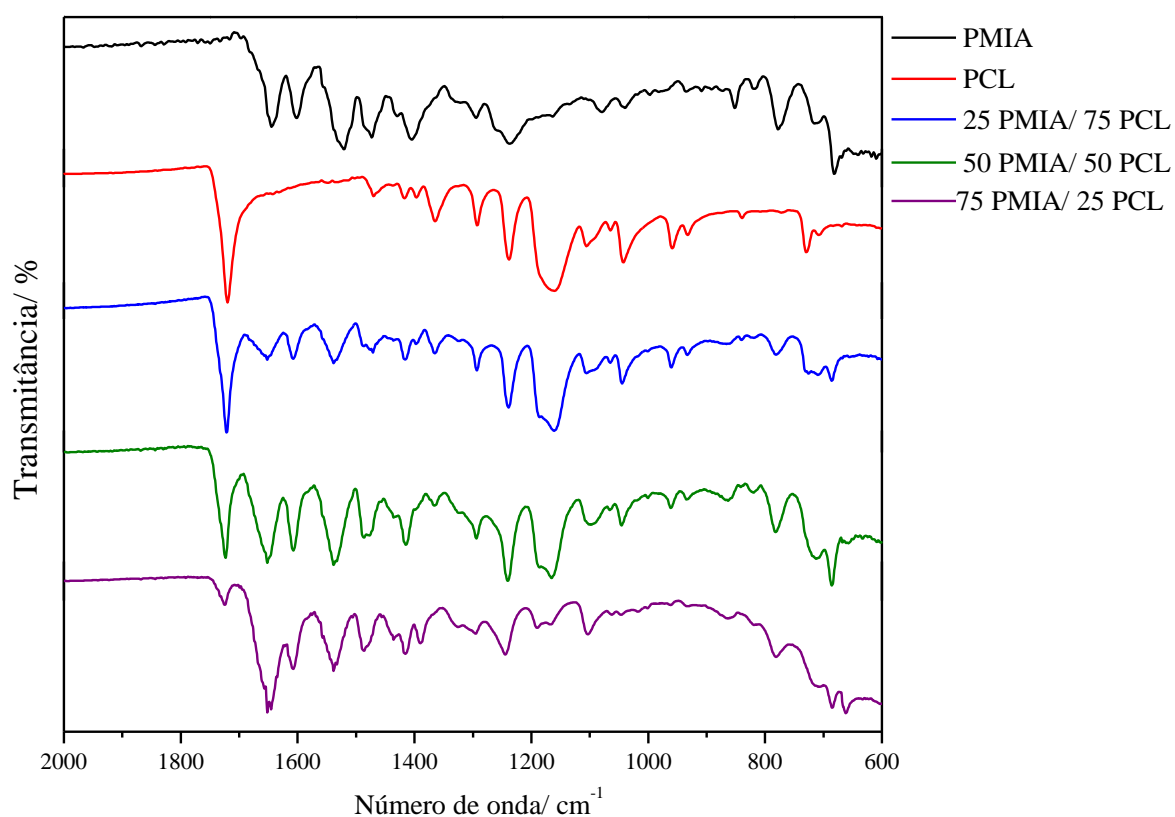
As imagens Raman das blendas analisadas mostram a presença das bandas referentes a ambos os polímeros em toda a área da amostra analisada. Há pequenas alterações de intensidade, porém se encontram na mesma escala de grandeza.

Os dados obtidos para a blenda PMIA e PLA indicam uma não compatibilidade entre esses dois polímeros, pois só houve mudanças espectroscópicas referentes as bandas de um polímero e como não foi realizado a análise térmica para essas blendas não é possível obter conclusões mais concretas sobre essas blendas.

4.1.16 Blenda PMIA/ PCL

Os espectros de infravermelho dos polímeros são mostrados na Figura 74, e as bandas principais vibracionais já foram relatadas nas Tabelas 6 (PMIA) e 12 (PCL), juntamente com a tentativa de atribuição com base na literatura. Analisando as bandas referentes a estrutura química da PMIA é possível verificar alterações nas bandas em: 1644, 1601 e 1520 cm^{-1} , atribuídas aos modos $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}-\text{N})$ respectivamente. As duas primeira bandas citadas se deslocam cerca de 8 cm^{-1} para maiores números de onda e a última cerca de 18 cm^{-1} . Em relação ao polímero PCL a única alteração perceptível que ocorre é a formação de um ombro em 1189 cm^{-1} , atribuída a modificação do modo vibracional do grupamento CH_2 .

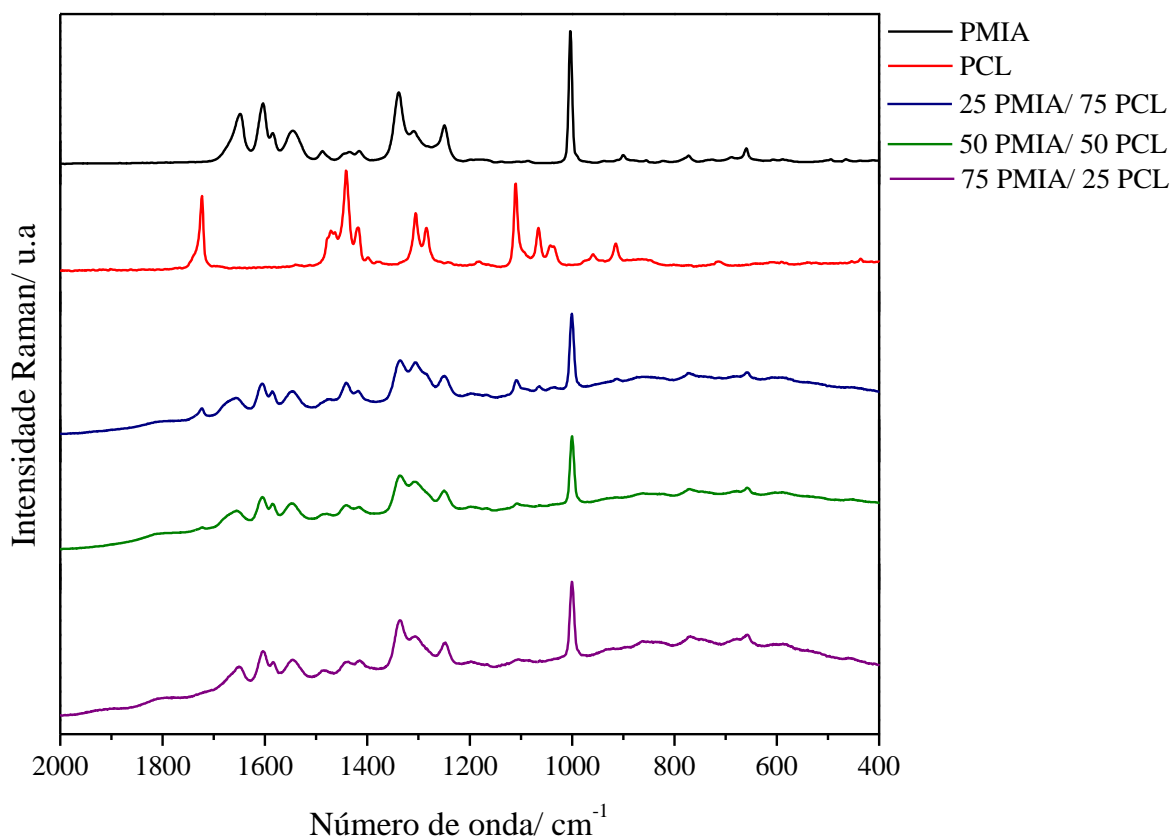
Figura 424 - Espectro de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e PCL.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Em relação ao espectro Raman (Figura 75) só ocorre alteração na posição de uma banda referente ao polímero PMIA; a banda em 1648 cm⁻¹, atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ se desloca cerca de 7 cm⁻¹ para maiores números de onda.

Figura 435 - Espectro Raman das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e PCL.

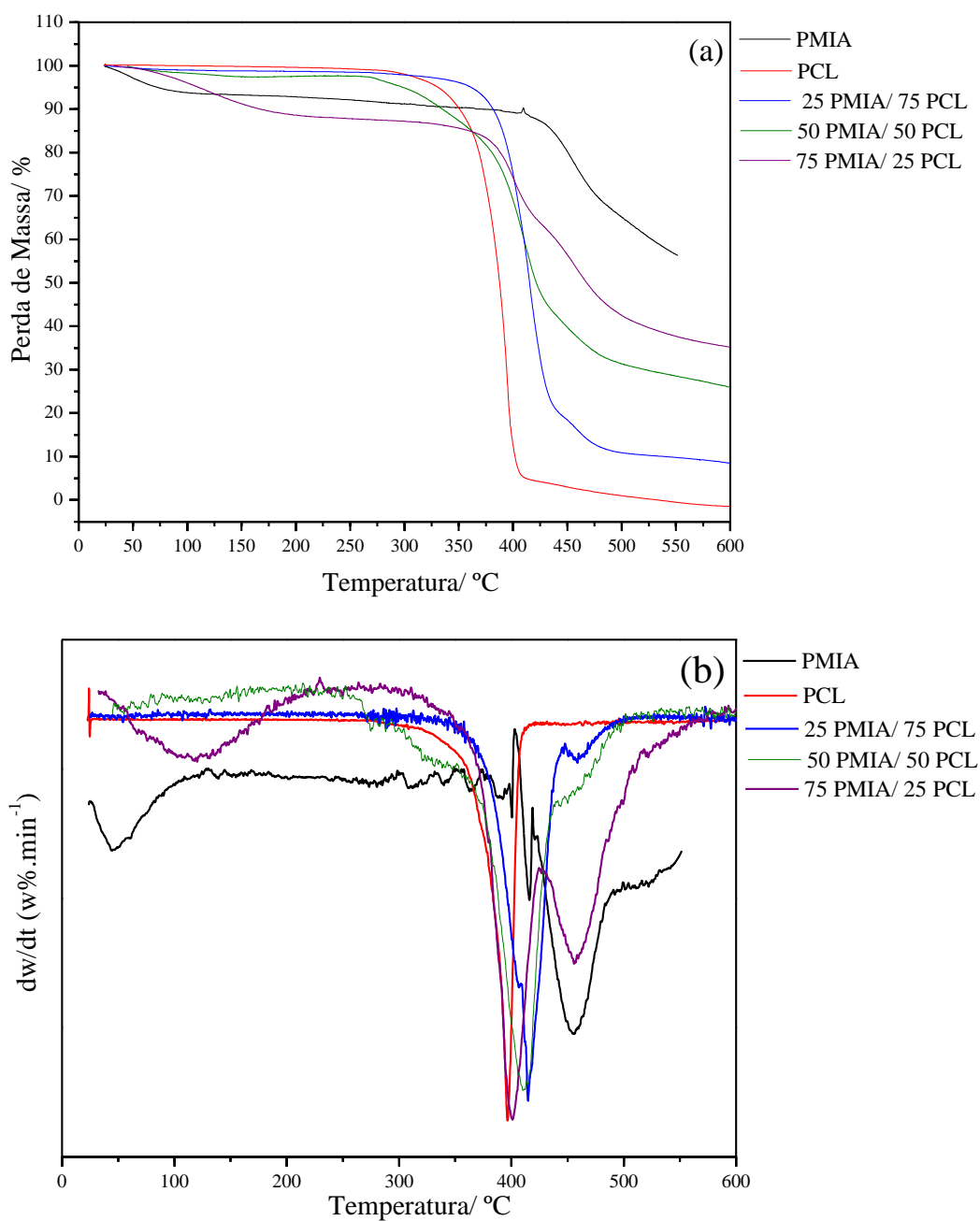


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A partir da análise das imagens ópticas e Raman das foi possível observar a presença das bandas de ambos polímeros em todas as superfície polimérica analisada indicando a homogeneidade na mistura polimérica, o que pode se relacionada com a compatibilidade entre os polímeros

Os dados térmicos referentes a essas blendas estão dispostos na Tabela 20 e as Figuras 76 (a) e 76 (b) representam as curvas TG e DTG respectivamente. Para as blendas poliméricas é possível observar um aumento da T_{onset} para as blendas. O mesmo pode ser observado quando se compara a temperatura T_{dmax1} das blendas que encontra se num valor superior a T_{dmax1} do PCL

Figura 446 - Curva TG (a) e DTG (b) das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e PCL.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

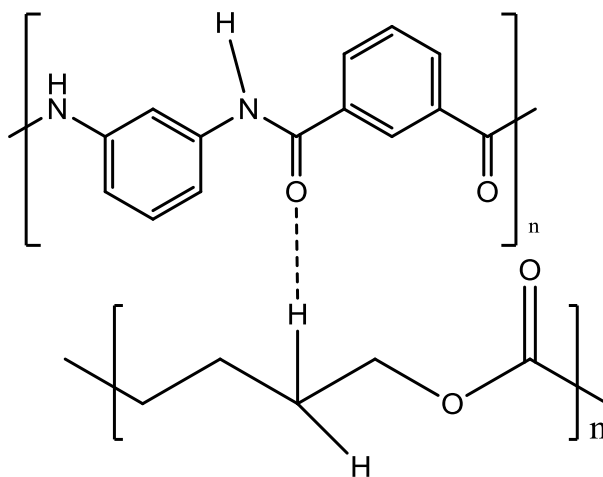
Tabela 20 - Dados térmicos dos PMIA e PCL e da blendas obtidas a partir deles.

Amostra	TG		DTG	
	T _{onset} (°C)	T _{dmax1} (°C)	T _{dmax2} (°C)	
PMIA	414	455		
75 PMIA/ 25 PCL	394	410	456	
50 PMIA/ 50 PCL	372	412		
25 PMIA/ 75 PCL	391	415		
PCL	386	396		

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os dados térmicos obtidos para essas blendas indicam a compatibilidade entres esses dois polímeros, pois há o aumento da estabilidade devido ao aumento das temperaturas T_{onset} e T_{dmax1}. Essa compatibilidade é devido as interações intermolecular que ocorre entre a carbonila do polímero PMIA e o grupamento CH₂ do polímero PCL. Essas interações são obtidas pelas alterações nos espectros vibracionais das amostras e está representada na Figura 77.

Figura 457 - Proposta de interação intermolecular entre os polímeros PMIA e PCL.



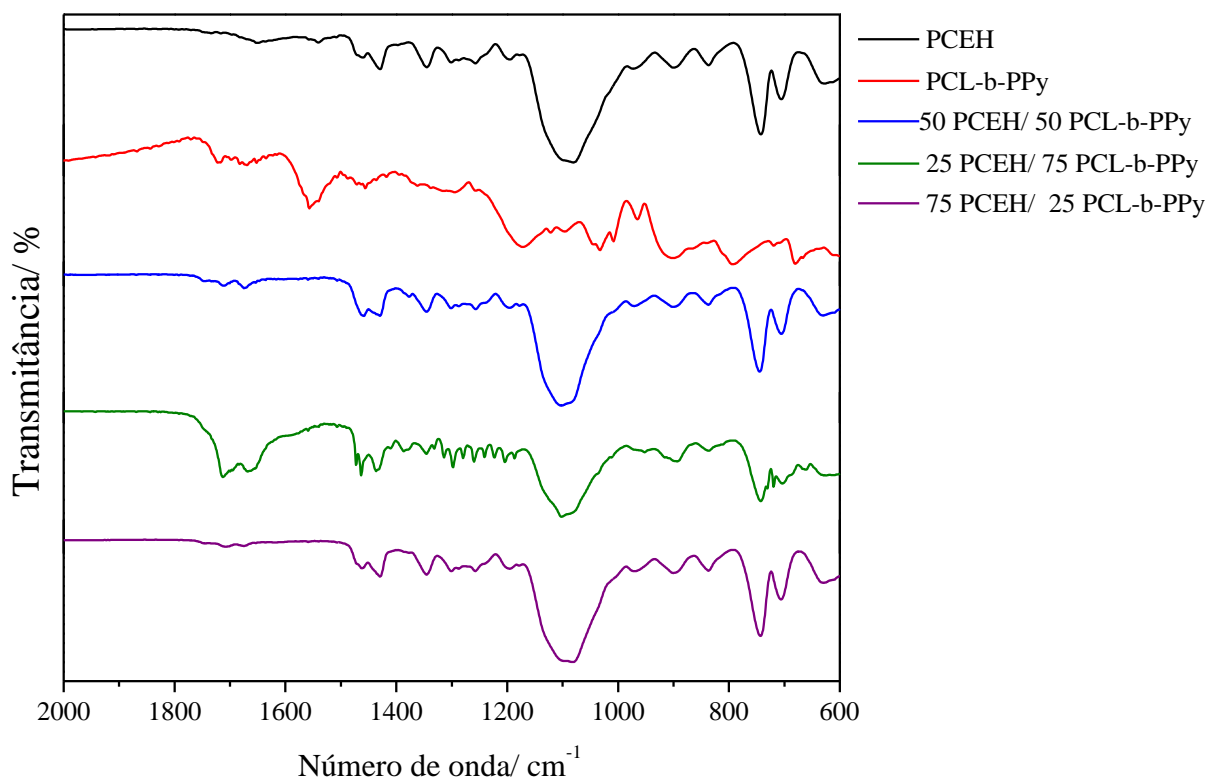
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.1.17 Blenda PCEH/ PCL-b-PPy

Os espectros no infravermelho e Raman desses polímeros e blendas estão representados nas Figuras 78 e 79 respectivamente e as atribuições referentes a esses polímeros já foram discutidos nas Tabelas 6 (PCEH) e 14 (PCL-b-PPy). O espectro no

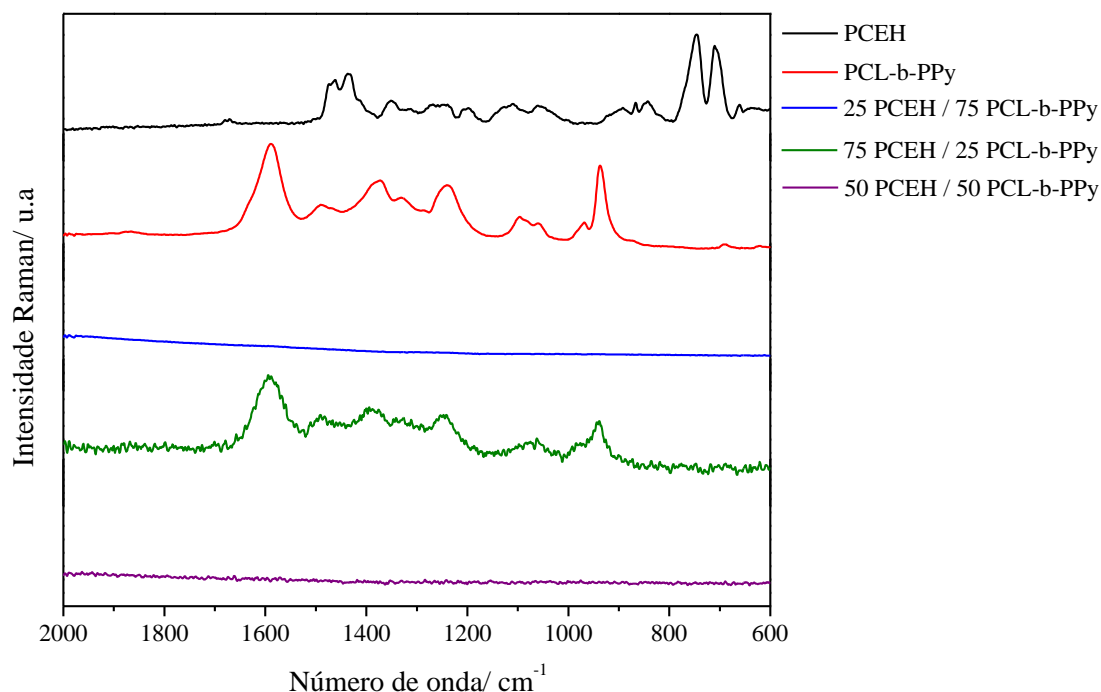
infravermelho das blendas indica apenas uma pequena mudança na banda em 1080 cm^{-1} . Em relação ao espectro Raman só foi obtido o espectro da blenda 50 PCEH/ 50 PCL-PPy, sendo que o mesmo não revela nenhum tipo de alteração que indique a formação de interações entre os dois materiais.

Figura 468 - Espectro de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PCEH e PCL-b-PPy.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 479 - Espectro Raman das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PCEH e PCL-b-PPy.

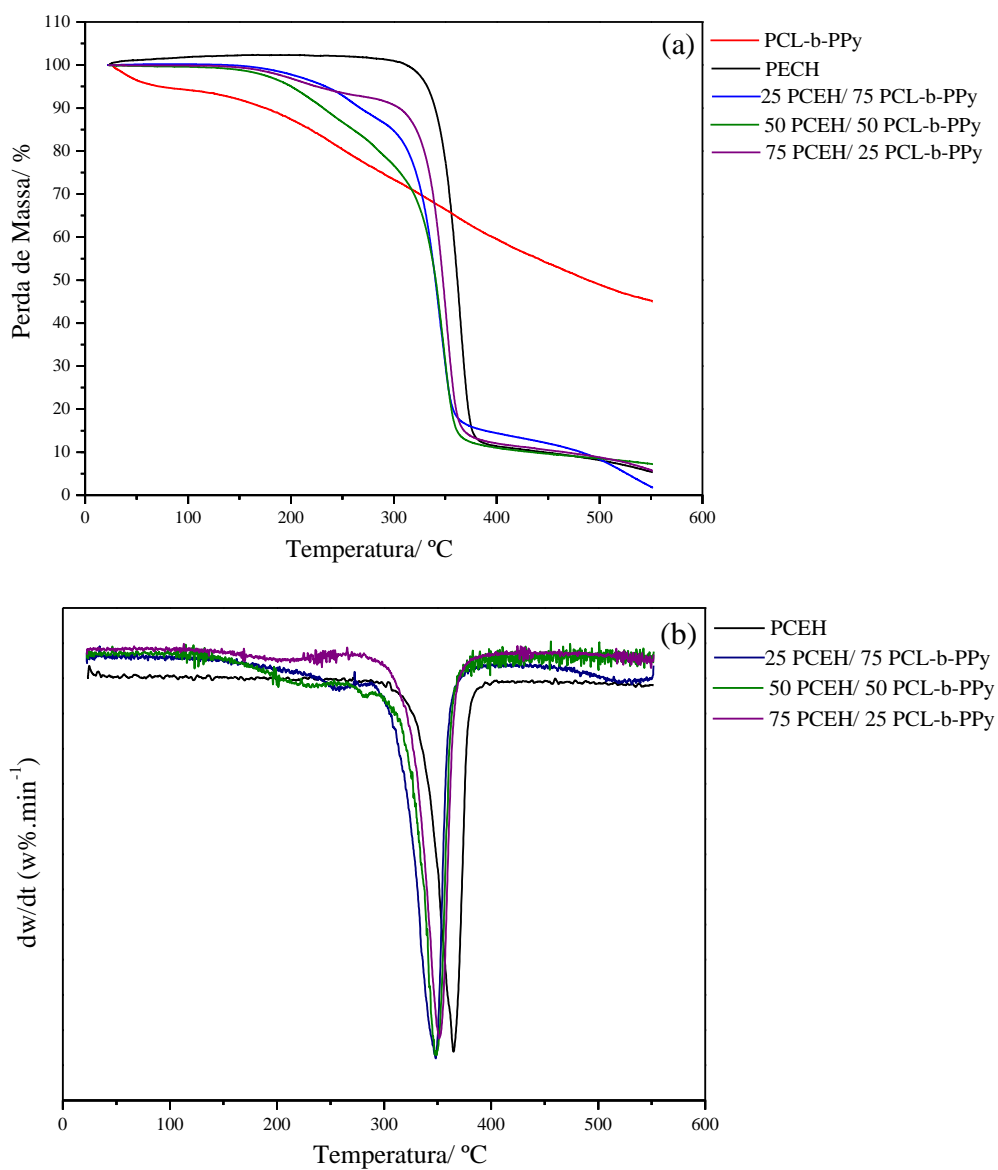


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A imagem Raman obtida de uma das blendas obtidas e foi utilizada a banda em 741 cm^{-1} para analisar a presença do polímero PCEH. A imagem Raman das blendas analisadas mostram a presença de uma região com menor concentração do polímero PCEH. A região com coloração azul mais escura tem uma intensidade numa ordem de grandeza três vezes menor que a mais intensa indicando a presença de duas fases no filme polimérico.

A Figura 80 (a) e 80 (b) mostra as curvas TG e DTG dos polímeros PCL-b-PPy, PCEH e das blendas formadas a partir dos mesmos. A curva TG indica um aumento na temperatura que se inicia o processo de decomposição e a curva DTG mostra que a temperatura T_{dmax1} para as blendas apresenta-se em uma temperatura ligeiramente inferior a T_{dmax1} do polímero PCEH.

Figura 80 - Curva TG (a) e DTG (b) das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PCEH e PCL-b-PPy.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 21 - Dados térmicos dos polímeros PCEH, PCL-b-PPy e suas blendas.

Amostra	TG	DTG
	T _{onset} (°C)	Td _{max1} (°C)
PECH	348	365
25 PECH/ 75 PCL-b-PPy	316	348
50 PECH/ 50 PCL-b-PPy	317	349
75 PECH/ 25 PCL-b-PPy	330	351
PCL-b-PPy	207	

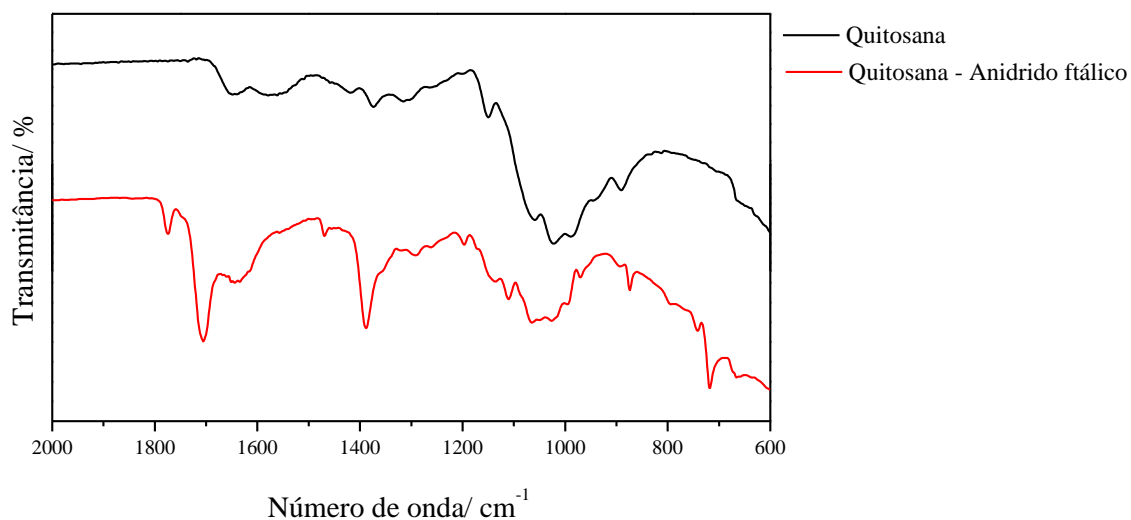
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os dados espectrais dessas blendas indicam uma não compatibilidade entre esses dois polímeros e a ausência de interações intermoleculares entre os dois polímeros e a imagem Raman indica a presença de duas fases no filme de uma blenda obtida. Apesar de se verificar o aumento na temperatura inicial de decomposição das blendas os outros resultados não comprovam a presença de interação entre os dois materiais.

4.1.18 Blenda PMIA/ Quitosana - anidrido ftálico

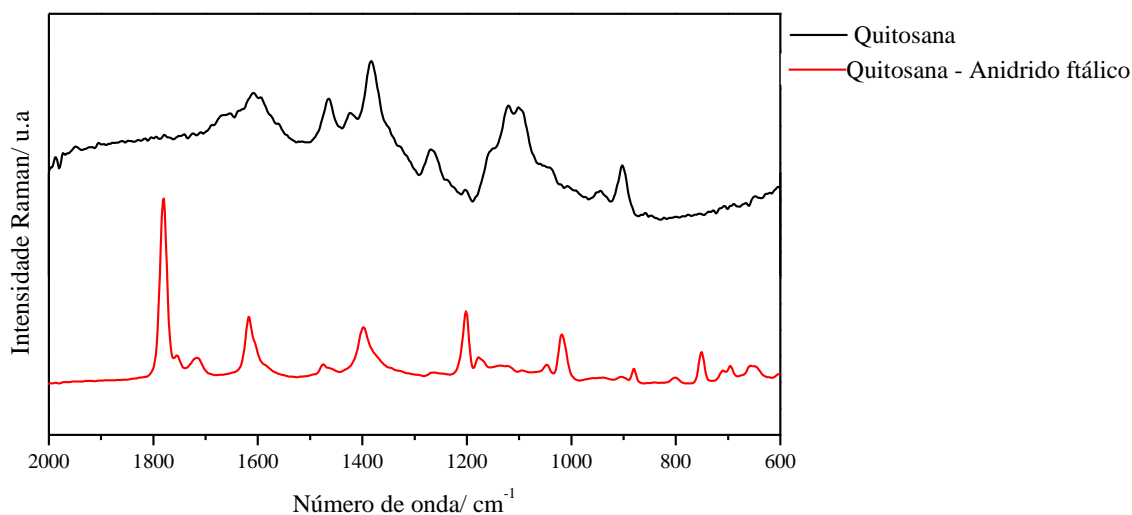
Os espectros no infravermelho e Raman dos polímeros e suas blendas são mostrados na Figura 81 e 82 respectivamente, e as principais bandas estão relatadas nas Tabelas 6 (PMIA) e 22 (Quitosana - anidrido ftálico), juntamente com a tentativa de atribuição com base na literatura (LIU *et al.*, 2004; TAO *et al.*, 2012). As modificações realizadas no polímero quitosana pode ser comprovada pela a presença de algumas bandas na amostra quitosana – Anidrido ftálico. As bandas na região de 1780-1700 cm⁻¹ tanto no espectro no infravermelho quanto no Raman, atribuídos ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ de imida e a banda em 717 cm⁻¹ atribuída a $\delta(\text{CH})$ do anel ftálico indicam a ftalação da quitosana. A ausência da banda em torno de 1590 cm⁻¹ no espectro da quitosana modificada, atribuída a $\delta(\text{NH}_2)$, também está relacionado a *N*-ftalação e a perda dos grupamentos amina da quitosana.

Figura 81 - Espectro de absorção no infravermelho das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e Quitosana - anidrido ftálico.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 82 - Espectro Raman das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e Quitosana - anidrido ftálico.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A análise do espectro de absorção no infravermelho (Figura 83) das amostras é possível verificar alterações nas bandas referentes ao polímero PMIA. A banda em 1520 cm^{-1} , atribuída ao $\nu(\text{C-N})$, se desloca cerca de 12 cm^{-1} para maiores números de onda. Ocorre a formação de ombros em 1652 e 1485 cm^{-1} indicando a mudança do valor da

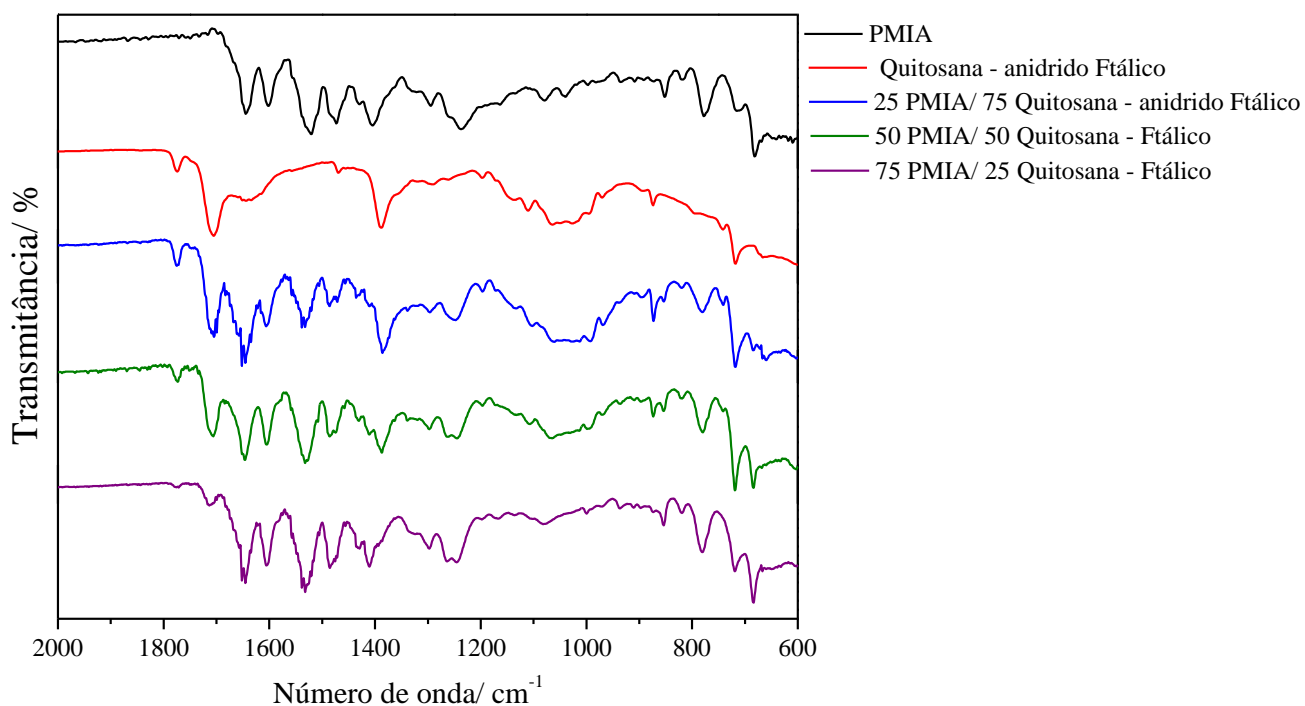
energia para os modos vibracionais $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{C})$ do anel respectivamente. Em relação ao espectro Raman (Figura 84) das blendas não observa-se nenhuma alteração no perfil espectroscópico.

Tabela 22 - Principais valores de números de onda (cm^{-1}) obtidos no espectro de absorção no infravermelho e Raman para Quitosana - anidrido ftálico, com as respectivas atribuições.

Quitosana - anidrido ftálico		
FT-IR	Raman	Atribuição
1775	1776	$\nu(\text{C}=\text{O})$ de imida
1705	1711	$\nu(\text{C}=\text{O})$ de imida
1641	1613	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1387	1393	$\delta(\text{CH}_3)$
1193	1197	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ da ligação $\beta(1-4)$
1110	1113	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ do anel glicosídico
969		$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ da ligação $\beta(1-4)$
717		$\delta(\text{CH})$ do anel ftálico

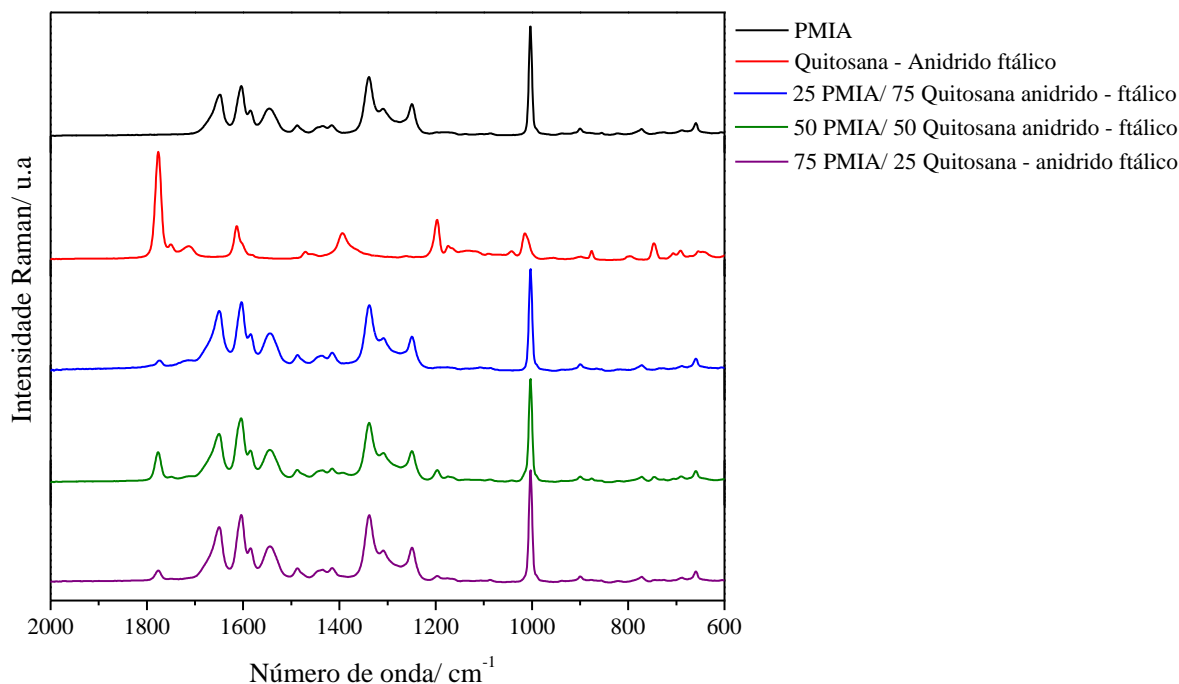
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 83 - Espectro de absorção no infravermelho das amostras indicadas.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

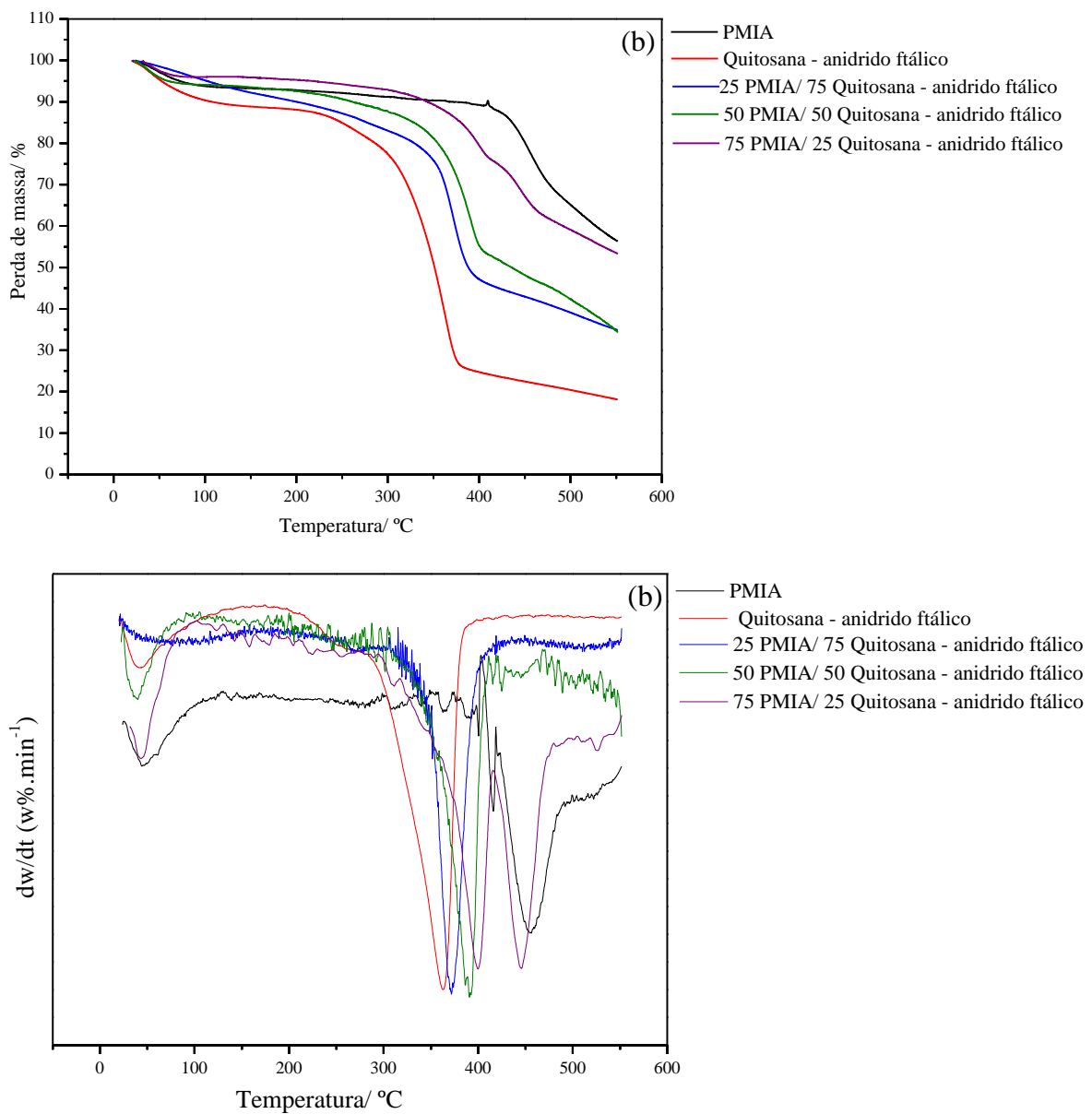
Figura 484 - Espectro Raman das amostras indicadas.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Comparando as temperaturas de T_{onset} das blendas formadas e dos polímeros (Figura 85(a)) nota-se que a T_{onset} das blendas possui um valor de temperatura maior que o do polímero quitosana – anidrido ftálico. O mesmo ocorre com a T_{dmax1} das blendas poliméricas (Figura 85(b)), seu valor é maior que o T_{dmax1} do polímero quitosana – anidrido ftálico. Esses dados indicam que as blendas poliméricas formadas possuem uma estabilidade térmica maior do que um dos seus componentes (quitosana – anidrido ftálico). Isso pode ser devido a existência de interações entre esses dois materiais.

Figura 495 - Curva TG (a) e DTG (b) das blendas poliméricas envolvendo os polímeros PMIA e Quitosana - anidrido ftálico.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

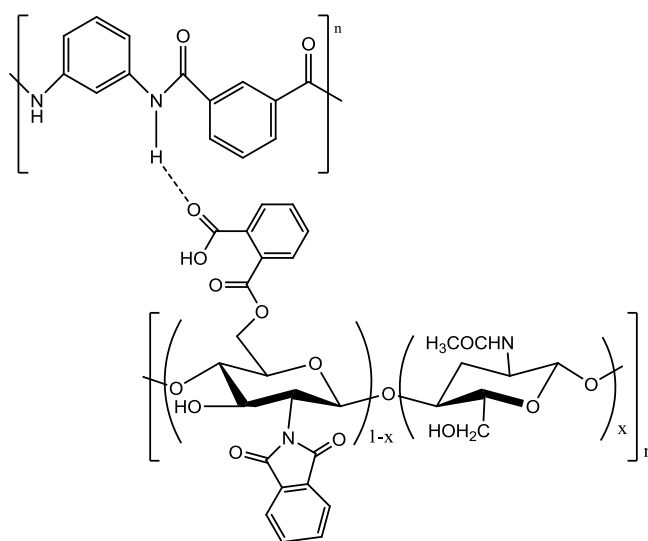
Tabela 23 - Dados térmicos dos PMIA e quitosana anidrido ftálico e da blendas obtidas a partir deles.

Amostra	TG	DTG	
	T _{onset} (°C)	T _{dmax1} (°C)	T _{dmax2} (°C)
PMIA	414	455	
75 PMIA/ 25 Quitosana anidrido ftálico	402	399	445
50 PMIA/ 50 25 Quitosana anidrido ftálico	365	391	
25 PMIA/ 75 25 Quitosana anidrido ftálico	385	371	
Quitosana anidrido ftálico	321	362	

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os dados espectroscópicos indicam a ocorrência de interações entre esses dois polímeros, apesar de não se observar alterações espectroscópicas referentes ao polímero quitosana – anidrido ftálico a banda que poderia ser analisada para verificar a presença de interações é encoberta pelas bandas do PMIA tanto no espectro no infravermelho e Raman. Essas interações ocorrem provavelmente devido aos grupamentos carbonila da quitosana modificada e o nitrogênio do grupo amida do polímero PMIA (Figura 86). A compatibilidade também foi comprovada a partir dados térmicos para essas blendas.

Figura 506 - Proposta de interação entre os polímeros PMIA e quitosana - anidrido ftálico.

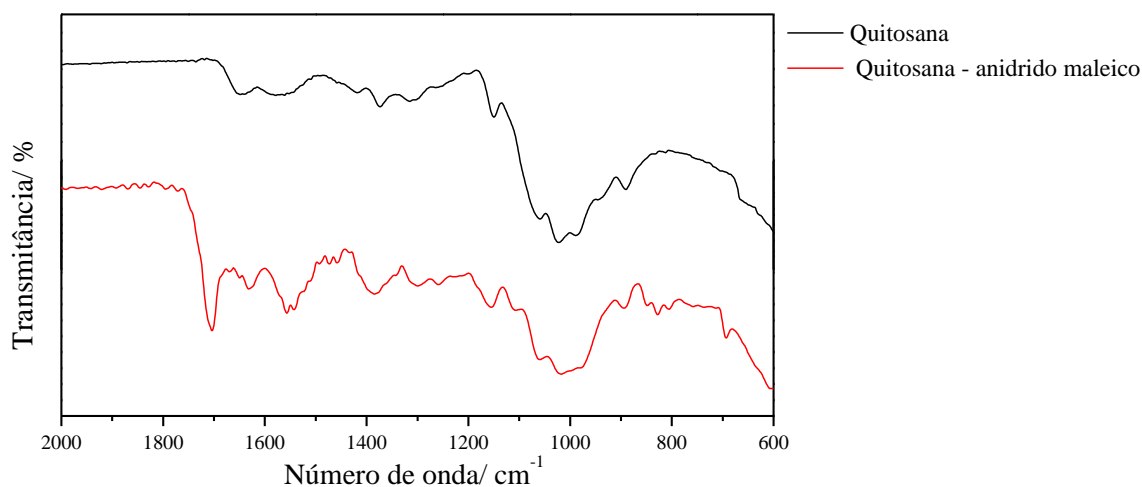


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.1.19 Blenda PMIA/ Quitosana - anidrido maleico

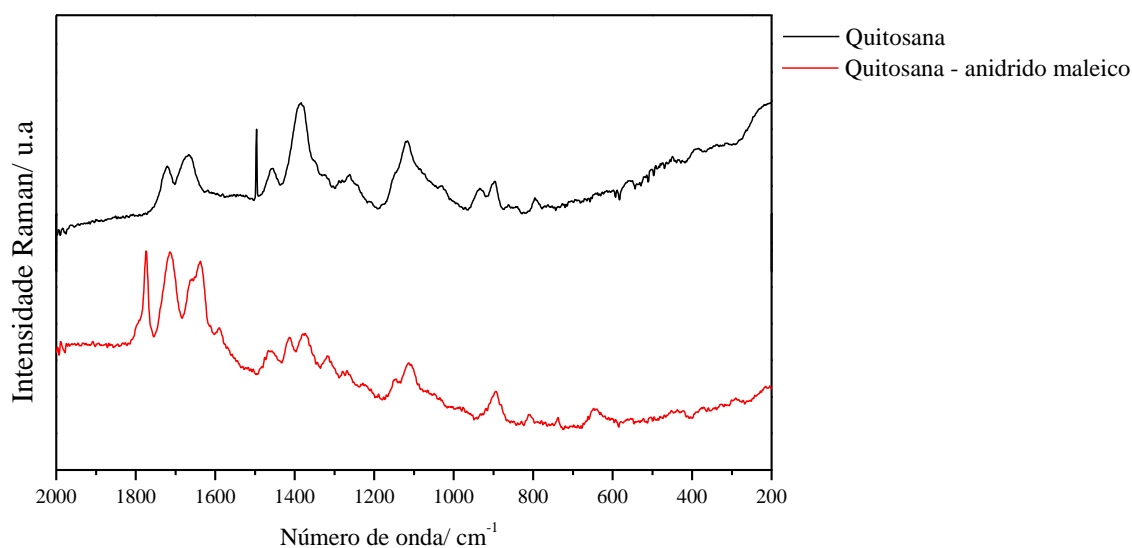
A figura 87 e 88 mostra o espectro de absorção no infravermelho e Raman respectivamente do polímero quitosana – anidrido maleico; essa modificação pode ser comprovada pela presença de bandas em 1703 cm^{-1} no espectro no infravermelho e em 1773 cm^{-1} no espectro Raman, ambas atribuídas ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ do grupamento carboxila (LIU *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2007).

Figura 517 - Espectro de absorção no infravermelho das amostras indicadas.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

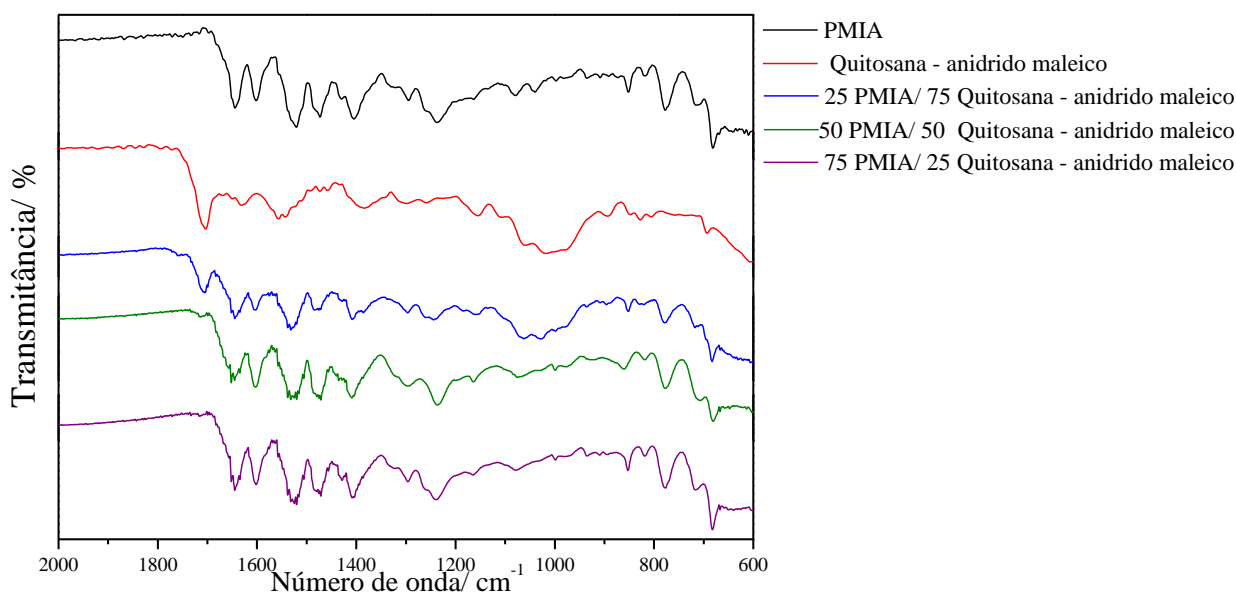
Figura 528 - Espectro Raman das amostras indicadas.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

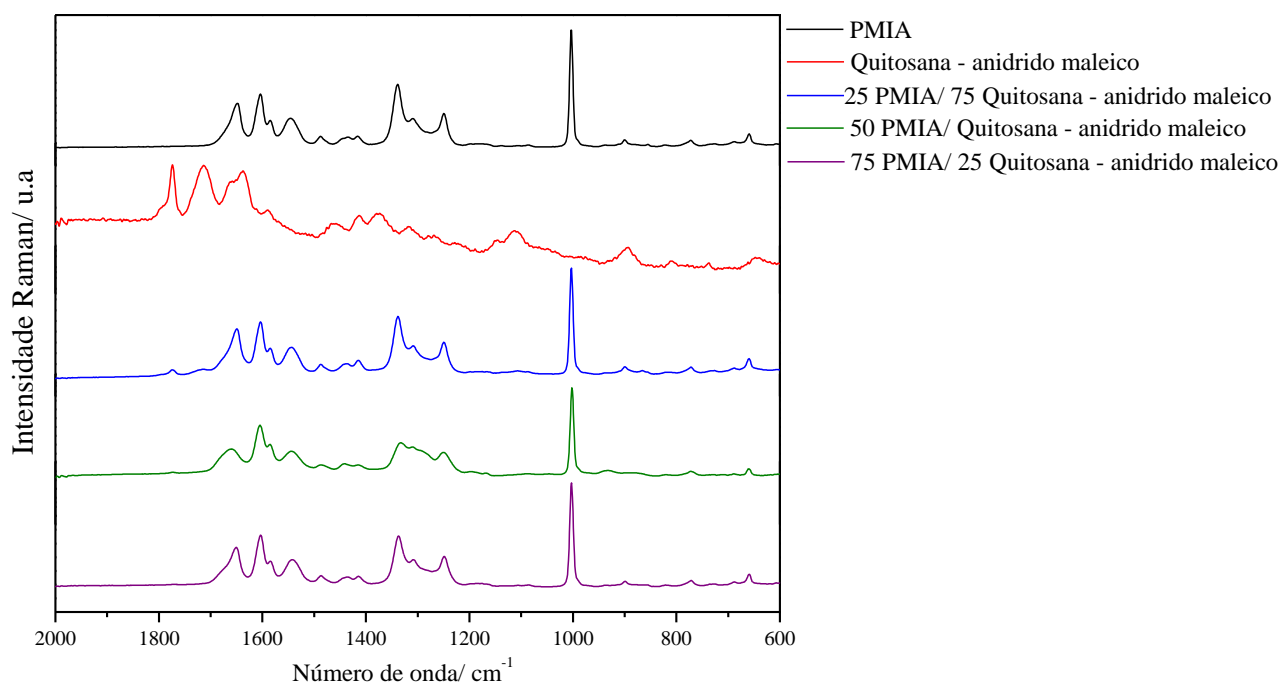
Na análise do espectro de absorção no infravermelho (Figura 89) das amostras é possível verificar alterações nas bandas referentes ao polímero PMIA. A banda em 1520 cm^{-1} se desloca para maiores números de onda nos espectros das blendas poliméricas e ocorre o aparecimento de ombros em maiores números de onda na banda em 1473 cm^{-1} . Em relação a quitosana – anidrido ftálico a maior alteração ocorre na blenda 50 PMIA/ 50 Quitosana - anidrido maleico, a banda em 1703 cm^{-1} se desloca para 1714 cm^{-1} . Em relação ao espectro Raman (Figura 90) as modificações espectrais correm também na blenda 50 PMIA/ 50 Quitosana - anidrido maleico; a banda em 1648 cm^{-1} se desloca para 1660 cm^{-1} e a banda 1338 cm^{-1} se desloca para 1332 cm^{-1} e tem a intensidade relativa diminuída.

Figura 539 - Espectro de absorção no infravermelho das blendas envolvendo PMIA e Quitosana - anidrido maleico.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 90 - Espectro Raman das blendas envolvendo PMIA e Quitosana - anidrido maleico.

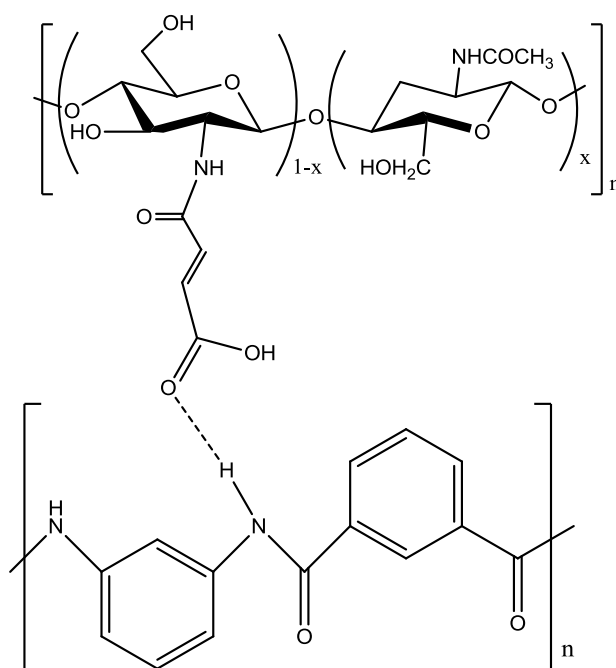


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As imagens Raman das blendas mostram a presença das bandas analisadas de ambos polímeros em toda a área da amostra verificada. Contudo há pequenas alterações de intensidade, que pode ser devido a não planaridade da amostra e conseqüentemente a perda de foco durante a obtenção dos espectros de cada ponto

Os dados espectroscópicos sugerem uma compatibilidade entres os dois polímeros apenas para a blenda 50 PMIA/ 50 Quitosana - anidrido maleico, essa deve-se as interações de hidrogênio que podem ocorrer entre os grupamentos carboxila da quitosana modificada e o grupo amina do PMIA; as interações propostas estão representadas na Figura 91.

Figura 91 - Proposta de interação entre os polímeros PMIA e quitosana – anidrido maleico.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.1.20 Blenda PSSNa/ PDADMAC

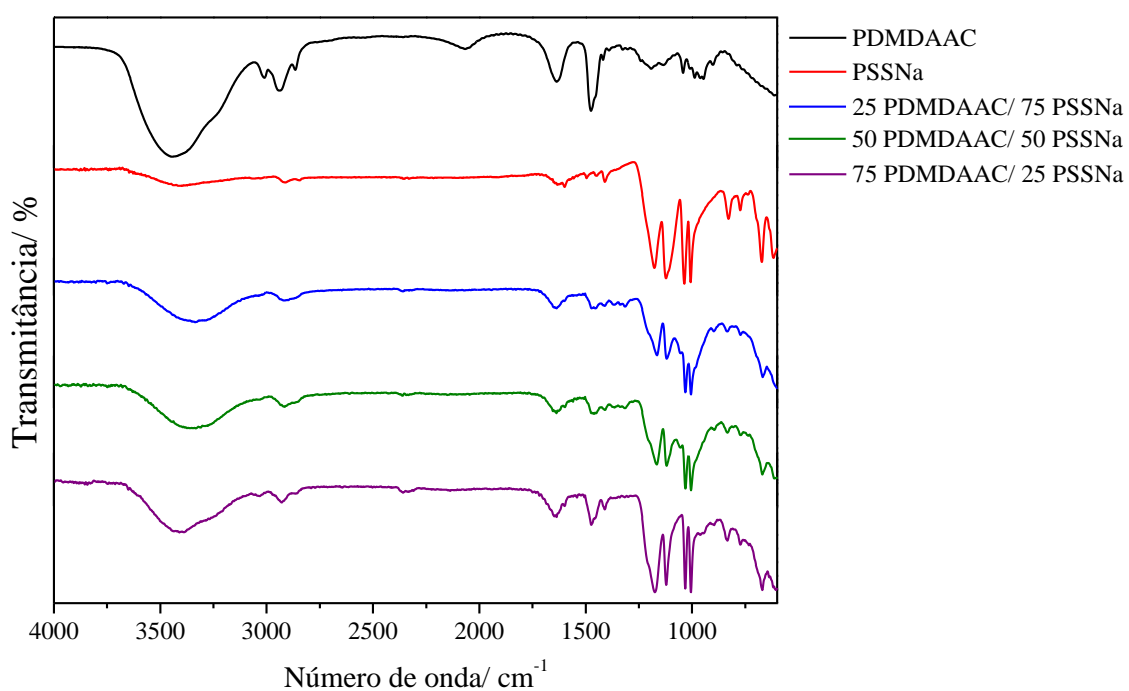
Os espectros de infravermelho e Raman dos polímeros PSSNa e PDADMAC e das blendas são mostrados na Figura 92 e 93, e as principais bandas estão relatadas na Tabela 23, juntamente com a tentativa de atribuição com base na literatura (EDWARDS *et al.*, 2000; HE *et al.*, 2008; DUMAN; TUNÇ; ÇETINKAYA, 2012; LU *et al.*, 2012; SONG *et al.*, 2014). Algumas mudanças espectrais tanto no espectro no infravermelho quanto no Raman podem ser observadas; no espectro no infravermelho a banda em 1636 cm^{-1} , referente ao polímero PDADMAC, se desloca para 1641 cm^{-1} para a amostra 75 PDAMAC/ 25 PSSNa e as bandas em 1178 e 1035 cm^{-1} , referentes ao polímero PSSNa, se deslocam para menores números de onda cerca de 9 e 5 cm^{-1} respectivamente. Em relação ao espectro Raman das blendas o ombro em 1445 cm^{-1} que ocorria no espectro do polímero PDADMAC não está presente no espectros das blendas e as bandas em 1133 e 1046 cm^{-1} , referente ao polímero PDADMAC, se deslocam cerca de 10 cm^{-1} para menores números de onda. Por fim, ainda referente ao polímero PDADMAC, a banda em 998 cm^{-1} tem sua intensidade relative diminuída.

Tabela 24 - Principais valores de números de onda (cm^{-1}) obtidos no espectro de absorção no infravermelho e Raman para os PSSNa e PDADMAC, com as respectivas atribuições.

PSSNa			PDADMAC		
FT-IR	Raman	Atribuição	FT-IR	Raman	Atribuição
			3440		$\nu(\text{OH})$
	3065/2908	$\nu(\text{C-H})$	3011/2937/2865	3036/2976/2941	$\nu(\text{CH})$
1597	1600	$\nu(\text{C=C})$	1634	1650	$\nu(\text{NC}_4)$
	1452/1326	$\delta(\text{CH})$	1473	1445	$\delta(\text{CH})$
1178/1035	1134/1047	$\nu(\text{SO}_3\text{Na})$	1192/1041	1041	$\nu(\text{C-C})$
1006	997	$\nu(\text{CC})$			
671	798	$\nu(\text{C-S})$			
	638	$\delta(\text{SO}_3\text{Na})$			

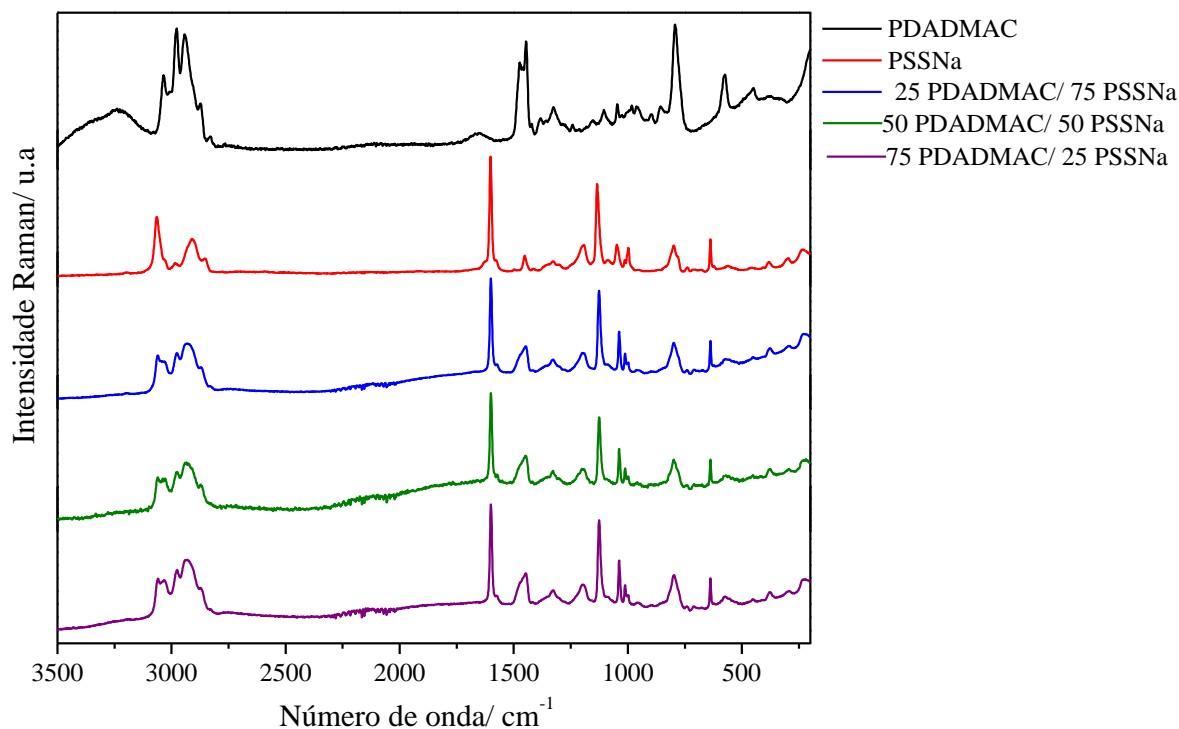
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 91 - Espectro de absorção no infravermelho das blendas envolvendo PSSNa e PDADMAC.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 543 - Espectro Raman das blendas envolvendo PSSNa e PDADMAC.

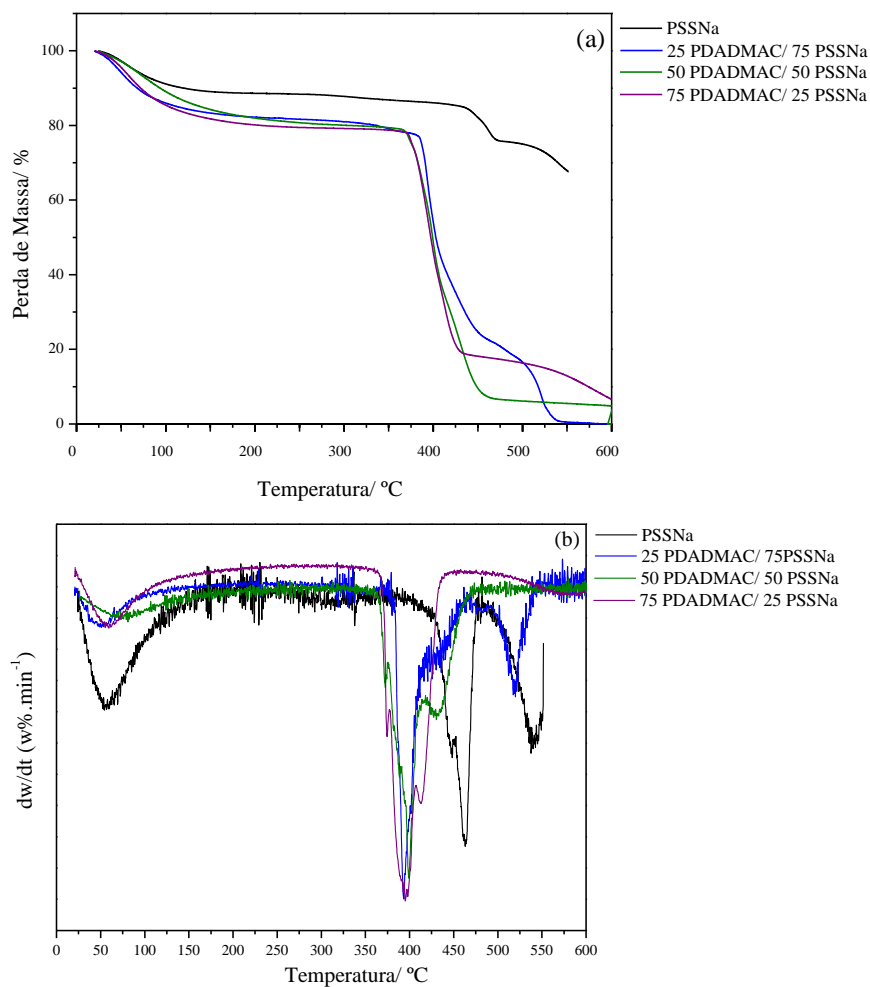


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 94 (a) mostra as curvas TG e a Figura 94 (b) a curva DTG dos polímeros PSSNa e PDADMAC e das blendas formadas a partir dos mesmos. Na tabela 24 está listado os dados térmicos dos mesmos. A curva TG do PLA possui três perdas de massa; uma entre 50 e 100 °C referente a perda de água presente no interior do polímero, outra que se inicia em 420 °C relacionada a perda do grupamento SO_3Na e a liberação do dióxido de enxofre e a terceira em 490 °C que está vinculada a carbonização do material (PUTYERA *et al.*, 1995; YAO; WILKIE, 1999). A curva TG do polímero PDADMAC não foi obtida, porém dados na literatura indicam três etapas de decomposição; a primeira de 35 a 120 °C devido à perda de água, outra de 287 a 355 °C e por fim uma entre 435 e 467 °C (FRANCIS *et al.*, 2009). As curvas TG das misturas poliméricas mostram um comportamento diferente quando comparado com os polímeros puros. Ocorre um aumento na temperatura T_{onset} , se usarmos a temperatura T_{onset} obtidas na literatura para o polímero PDADMAC como parâmetro. O aumento dessa temperatura indica maior estabilidade térmica das blendas que está relacionado a interação intermolecular formada entre esses dois polímeros. Como não foi obtido a

curva TG para o polímero PDADMAC não é possível fazer uma comparação referente as curvas DTG das amostras.

Figura 554 - Curva TG (a) e DTG (b) das blendas envolvendo PSSNa e PDADMAC.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

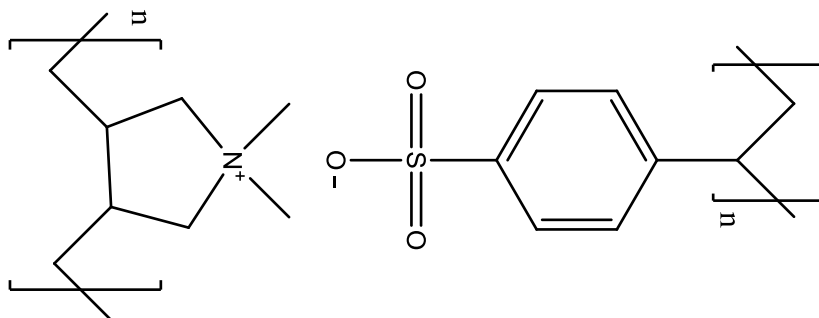
Tabela 25 - Dados térmicos dos polímeros PSSNa e PDADMAC e blendas.

Amostra	TG	DTG	
	T_{onset} (°C)	T_{dmax1} (°C)	T_{dmax2} (°C)
PDADMAC			
25 PDADMAC/ 75 PSSNa	386	393	519
50 PDADMAC/ 50 PSSNa	382	399	434
75 PDADMAC/ 25 PSSNa	378	395	413
PSSNa	442	463	538

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os dados obtidos a partir das técnicas térmicas e espectroscópicas mostram uma compatibilidade entre os polímeros, pois houve aumento da estabilidade térmica das blendas e mudanças espectrais que indicam interações que ocorrem entre os grupamentos SO_3^- do polímero PSSNa e amina quaternária do polímero PDADMAC (Figura 95).

Figura 565 - Interações entre os polímeros PSSNa e PDADMAC.

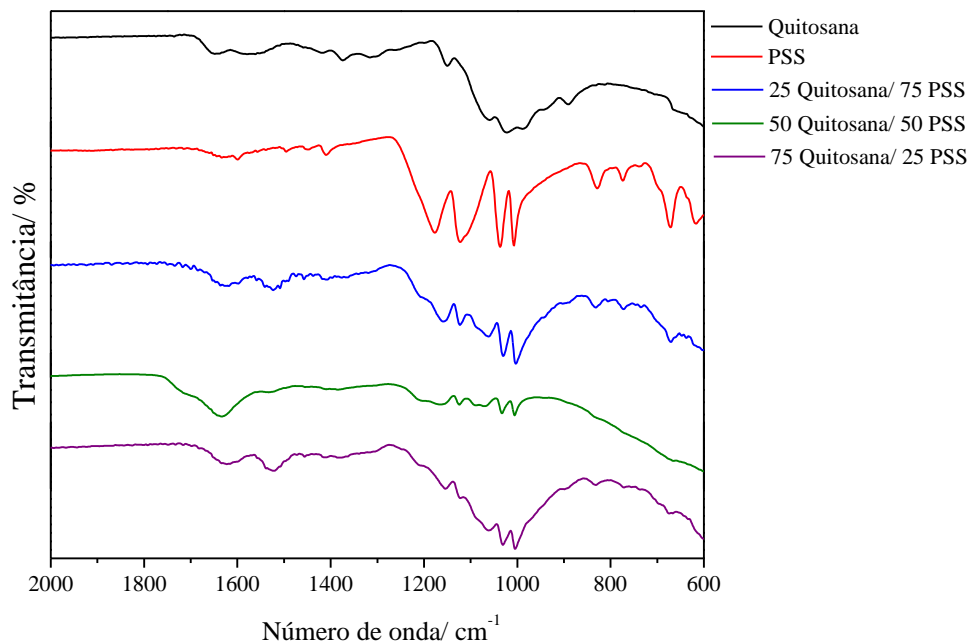


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.1.21 Blenda PSSNa/ Quitosana

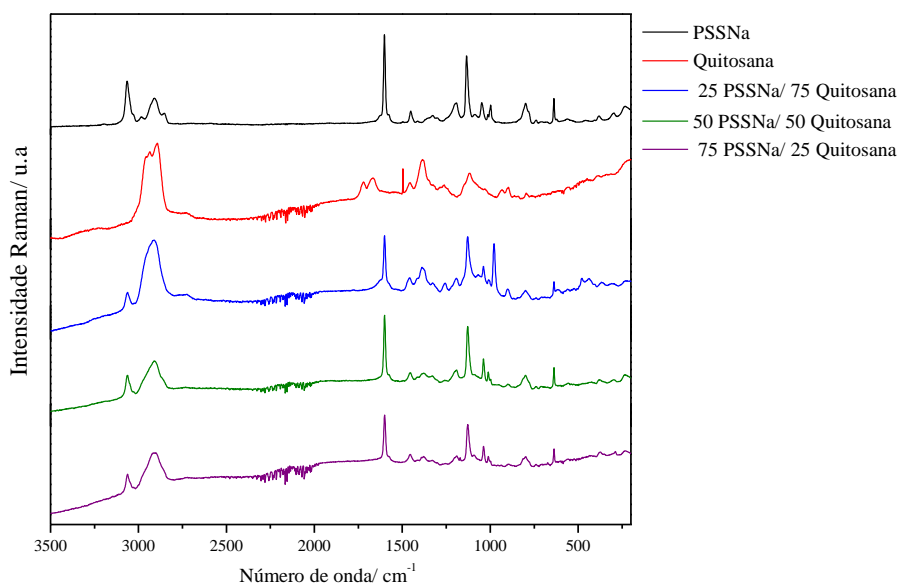
As Figuras 96 e 97 representam os espectros no infravermelho e Raman das amostras poliméricas, suas blendas respectivamente e suas principais bandas e atribuições estão dispostos nas Tabelas 4 (Quitossana) e 23 (PSSNa). As mudanças espectrais referentes as bandas da quitosana no espectro no infravermelho estão relacionadas mudança dos modos $\nu(C=O)$ de amida e a $\delta(NH_2)$, as bandas relacionadas a esses modos se deslocam para menor número de onda cerca de 20 cm^{-1} para a banda referente ao modo $\nu(C=O)$ e 40 cm^{-1} para a banda relacionada a $\delta(NH_2)$. Em relação as bandas do polímero PSSNa há alterações nas em $1176, 1137$ e 1007 cm^{-1} , e essas se deslocam para menores números de onda cerca de $18, 7$ e 5 cm^{-1} respectivamente. Em relação ao espectro Raman verifica-se alterações apenas nas bandas referentes ao polímero PSSNa; as banda em 1134 e 1046 cm^{-1} , se deslocam cerca de 6 cm^{-1} para menor número de onda, a banda em 1451 cm^{-1} se desloca 6 cm^{-1} para maior número de onda e para a blenda 25 PSSNa/ 75 Quitosana a banda em 998 apresenta-se em 977 cm^{-1} nesta blenda.

Figura 576 - Espectro de absorção no infravermelho das blendas envolvendo PSSNa e Quitosana.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 587 - Espectro Raman das blendas envolvendo PSSNa e Quitosana.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

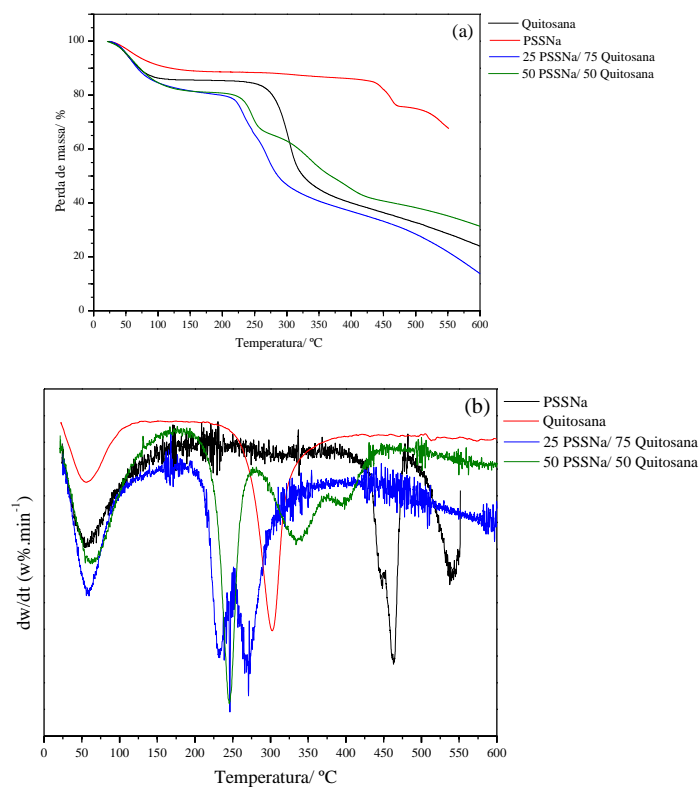
A curva TG (Figura 98) apresenta o perfil de decomposição térmica dos polímeros e suas blendas, a análise das curvas é possível observar claramente a menor estabilidade das blendas em comparação ao polímero quitosana. Tanto a temperatura T_{onset} quanto a T_{dmax} para as blendas possuem valores menores que a quitosana, indicando uma perda de estabilidade térmica e uma não compatibilidade entre esses polímeros. A curva TG para a blenda 75 PSSNa / 25 Quitosana não foi obtida.

Tabela 26 - Dados térmicos dos polímeros PSSNa e quitosana e blendas.

Amostra	TG		DTG	
	T_{onset} (°C)	T_{dmax1} (°C)	T_{dmax2} (°C)	
Quitosana	280	302		
25 PSSNa / 75 Quitosana	234	246	336	
50 PSSNa / 50 Quitosana	231	231	270	
75 PSSNa / 25 Quitosana				
PSSNa	442	463		

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

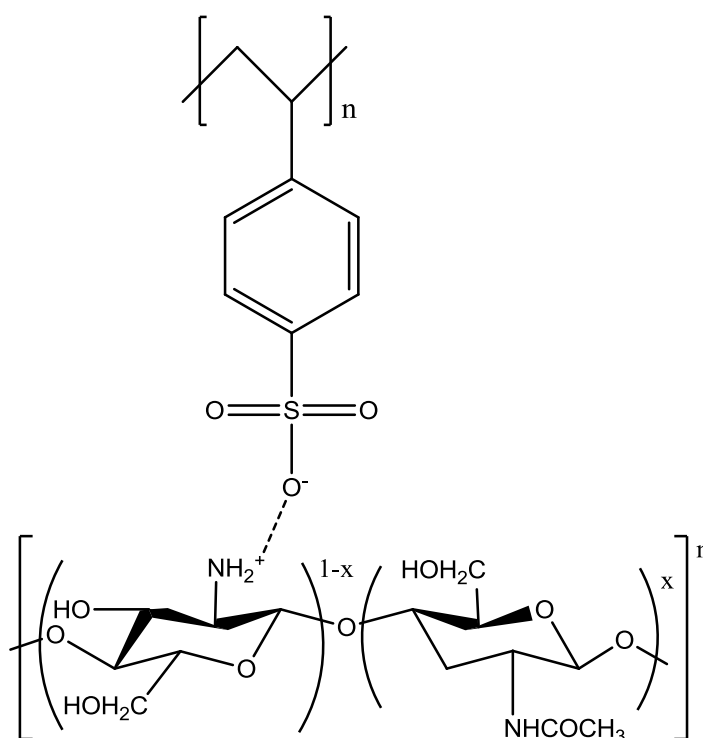
Figura 598 - Curva TG (a) e DTG (b) das blendas envolvendo PSSNa e Quitosana.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Essa blendas ao contrário dos resultados obtidos nas anteriores apresentam uma compatibilidade entre os polímeros devido as alterações espectrais que indicam interação intermolecular entre os grupamentos amina da quitosana e os grupamentos SO_3^- do polímero PSSNa. No, entando ocorre uma grande diminuição da estabilidade térmica da blenda indicando que as interações intermoleculares formadas são mais fracas que as existentes nos polímeros puros e geram uma perda da estabilidade térmica.

Figura 609 - Proposta de interação quitosana PSSNa.



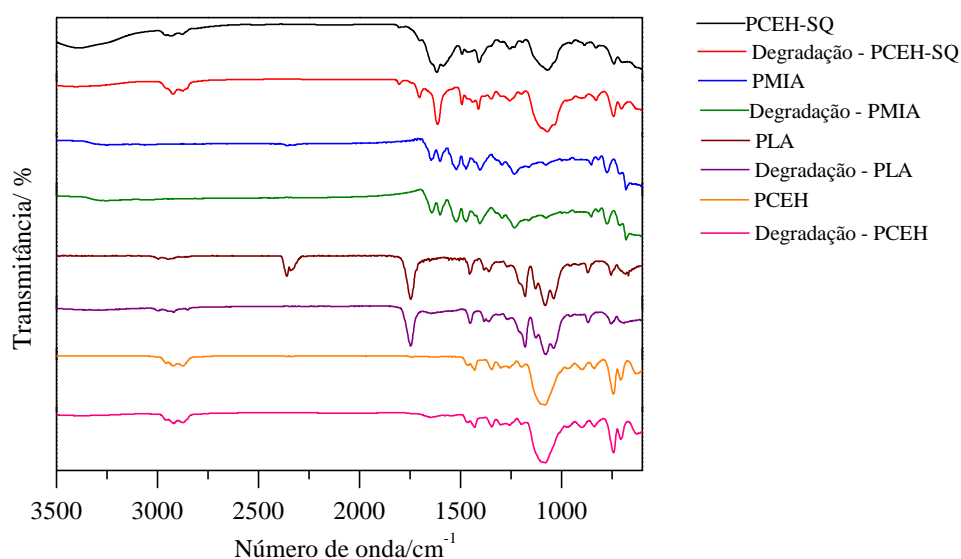
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.2 DEGRADAÇÃO ENZIMÁTICA

As Figuras 100 e 101 mostram os espectros no infravermelho dos polímeros antes e após passar pelo processo de degradação enzimática. Comparando os espectros dos polímeros PCEH, PCEH-SQ, PMIA, PMMA-co-BMA e PLA não é possível verificar nenhuma alteração significativa no perfil do espectro que indique algum tipo de decomposição da estrutura química dos mesmos. Isso indica que os polímeros em questão possuem resistência as enzimas proteolíticas do rumem bovino e provavelmente

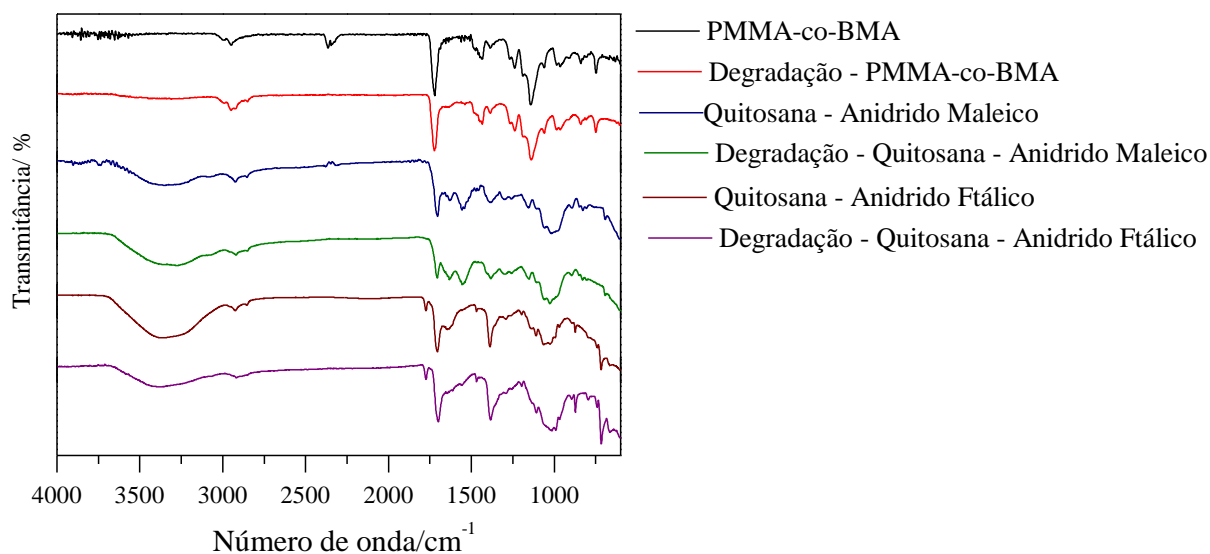
ao ambiente do rumem bovino. Em relação aos polímeros obtidos da modificação da quitosana é possível observar algumas modificações; para a amostra Quitosana – Anidrido ftálico verifica-se a diminuição da banda em 1638 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O de amida, essa alteração indica a perda dos grupamentos amidas durante o processo de degradação enzimática. Em relação ao polímero quitosana – Anidrido maleico observa-se a diminuição da banda em 1706 cm^{-1} , referente ao estiramento do grupamento COOH proveniente da acetilação da quitosana, indicando que o polímero analisado perde parte dos obtidos após sua acetilação com o anidrido maleico. Apesar dos polímeros obtidos da quitosana apresentarem modificações estruturais essas são bem menores quando comparado as decomposições que a quitosana sofre a passar pelo mesmo processo de decomposição enzimática. Em trabalhos anteriores verificou-se que a quitosana ao sofrer o mesmo processo apresenta a quebra da ligação $\beta(1-4)$, que é a ligação química existente entre as unidades monoméricas responsável pela formação da cadeia polimérica, perda dos grupamentos contendo nitrogênio (grupos amida e amina) e abertura do anel glicosídico da unidade monomérica (SOUZA; BRANDÃO; DE OLIVEIRA, 2011). Entre essas decomposições apenas ocorre a perda do grupamento amida para a Quitosana – Anidrido ftálico, indicando que a acetilação da quitosana utilizando o anidrido ftálico e maleico é um modo de aumentar a estabilidade da quitosana ao ambiente ruminal de bovinos.

Figura 100 - Espectro no infravermelho dos polímeros degradados enzimaticamente.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

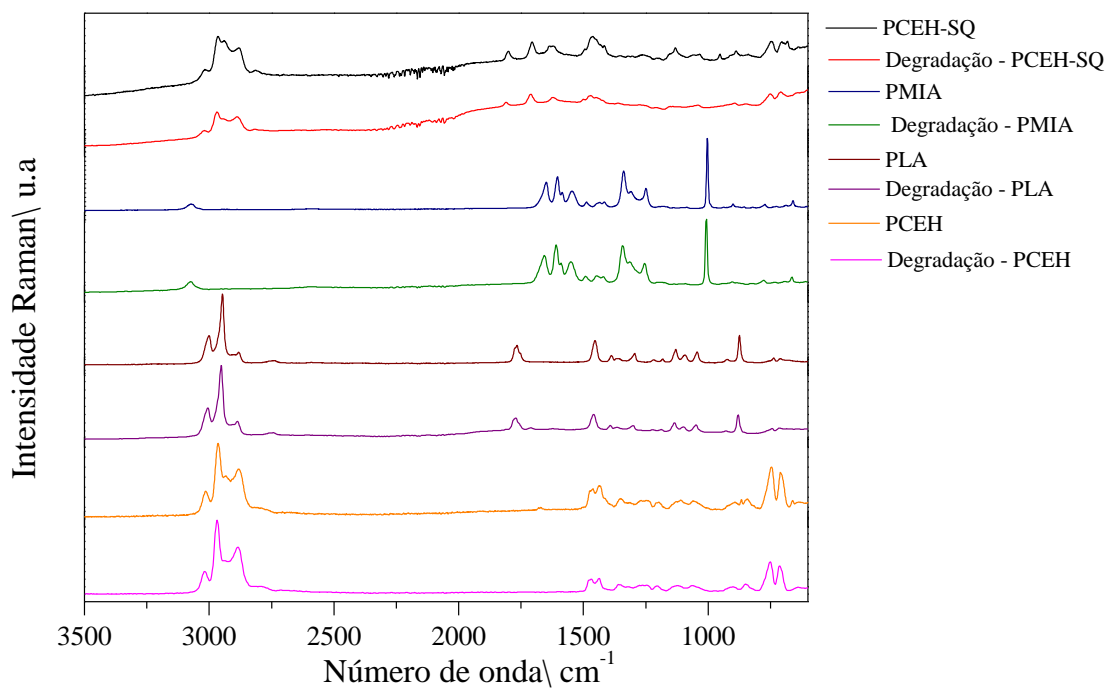
Figura 101 - Espectro no infravermelho dos polímeros degradados enzimaticamente.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

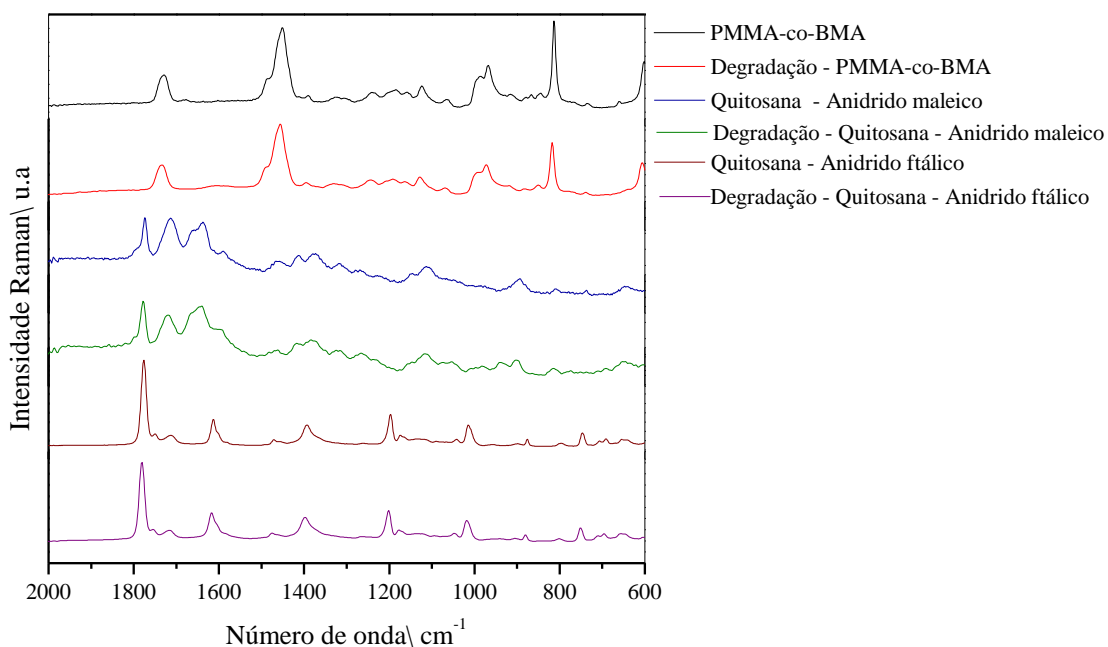
As Figuras 102 e 103 mostram os espectros Raman das amostras poliméricas antes e depois do experimento de degradação enzimática. Da mesma forma que no espectro no infravermelho os polímeros PCEH, PCEH-SQ, PMIA, PMMA-co-BMA e PLA não apresentaram mudanças espectrais, indicando assim como no infravermelho uma estabilidade desses materiais as enzimas do rumem bovino. No entanto a amostra quitosana – anidrido maleico, assim como no seu espectro no infravermelho, apresentou uma diminuição da intensidade da banda em 1720 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de COOH. Esse fato indica novamente as perdas dos grupamentos adquiridos pela quitosana ao passar pelo processo de acetilação devido a degradação enzimática. Em relação a amostra de Quitosana – Anidrido ftálico não verificou-se nenhuma alteração espectral. Assim como no infravermelho os espectros Raman mostram uma sofre o mesmo processo de degradação (SOUZA; BRANDÃO; DE OLIVEIRA, 2011).

Figura 102 - Espectro Raman dos polímeros degradados enzimaticamente.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 613 - Espectro Raman dos polímeros degradados enzimaticamente

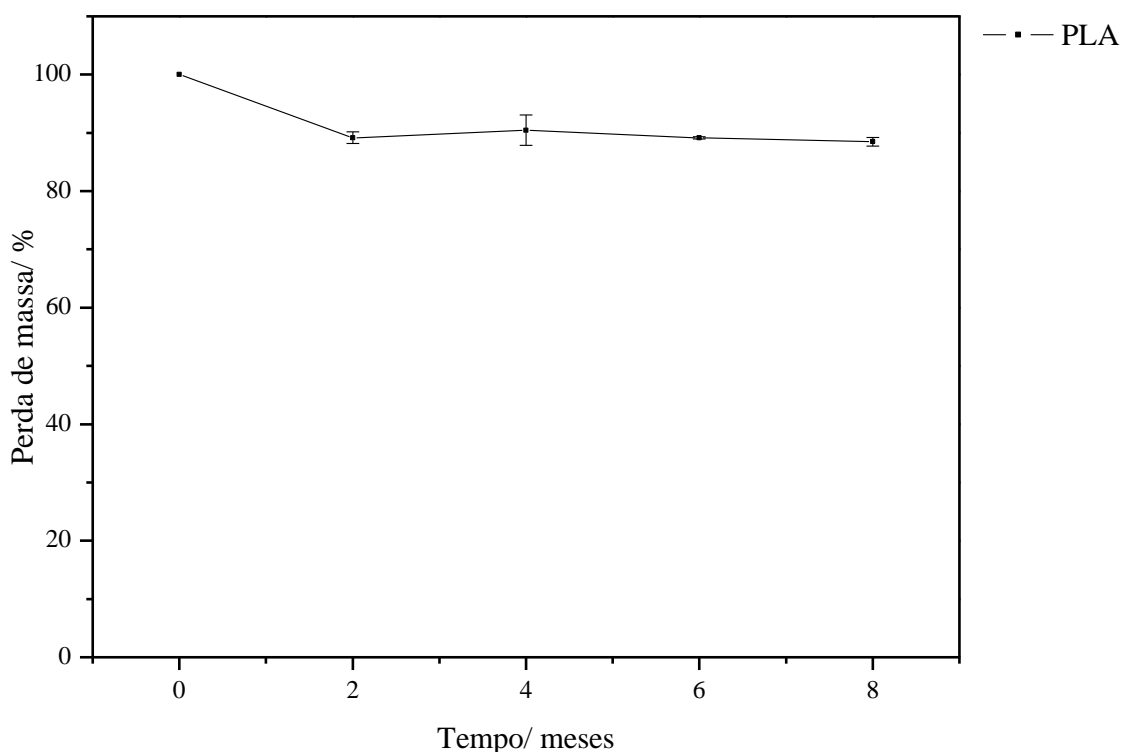


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.3 DEGRADAÇÃO NO SOLO

O estudo de degradação no solo foi realizado apenas para os polímeros em que foi possível obter um filme rígido do mesmo. Isso não foi possível de obter para os polímeros PMIA, PCEH, PCL-b-PPy, PDADMAC, PSSNa, PMMA-co-BMA e os polímeros obtidos da modificação da quitosana e do PECH. O estudo da perda de massa da quitosana e do PCL ao serem degradados no solo também não foi possível de ser realizada; pois a quitosana era totalmente decomposta antes de 7 dias de contato com o solo já o filme de PCL se desagregava dificultando a pesagem do mesmo. Assim o único polímero que foi possível realizar a análise da perda de massa em função do tempo foi o PLA. A Figura 104 mostra o gráfico de perda de massa do PLA, nele é possível verificar que após 8 meses ocorreu a perda apenas de cerca de 12% da massa do material.

Figura 624 - Gráfico perda de massa em função do tempo para o polímero indicado.

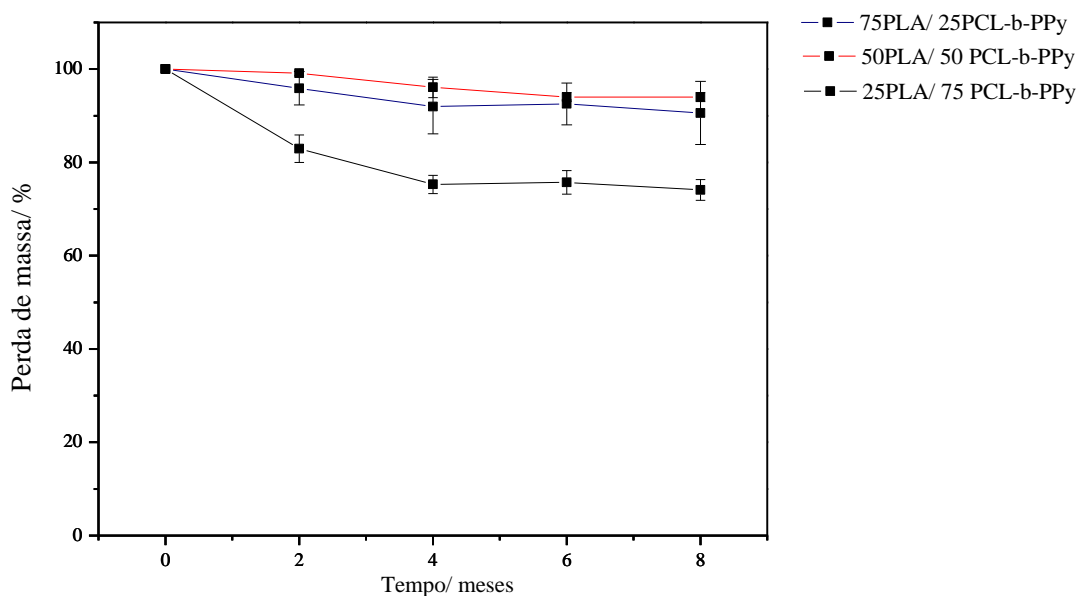


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 105 mostra o gráfico de perda de massa para as blendas formadas entre os polímeros PLA e PCL. Analisando o gráfico é possível verificar que as blendas

75PLA/ 25PCL-b-PPy e 50PLA/ 50PCL-b-PPy possuem uma variação semelhante de perda de massa e a maior diferença ocorre para a blenda 25PLA/ 75PCL-b-PPy (27%). Essa maior perda de massa está mais relacionada a perda do polímero PCL-b-PPy na estrutura da blenda, visto que o PLA está em menor quantidade na blenda e após 8 meses de decomposição no solo apenas 12% da sua massa é perdida.

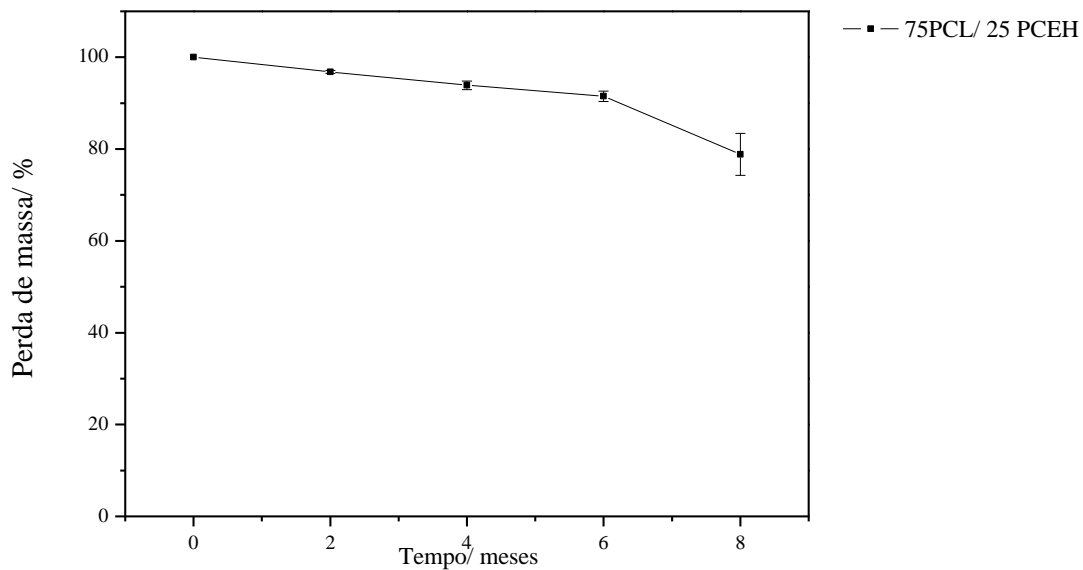
Figura 635 - Gráfico perda de massa em função do tempo para as amostras indicadas.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 106 mostra o gráfico de perda de massa para a blenda envolvendo os polímeros PCL e PCEH; para esses polímeros só foi possível analisar a perda de massa para a blenda 75PCL/ 25 PCEH pois o polímero PECH é um elastômero o que dificulta a obtenção dos filmes poliméricos nas outras duas proporções. No gráfico é possível observar uma perda de aproximadamente 21% da massa ao se completar 8 meses, porém não é possível discutir que material influencia mais na perda de massa. Essa análise será feita através das análises espectrais da blenda após 8 meses de degradação no solo.

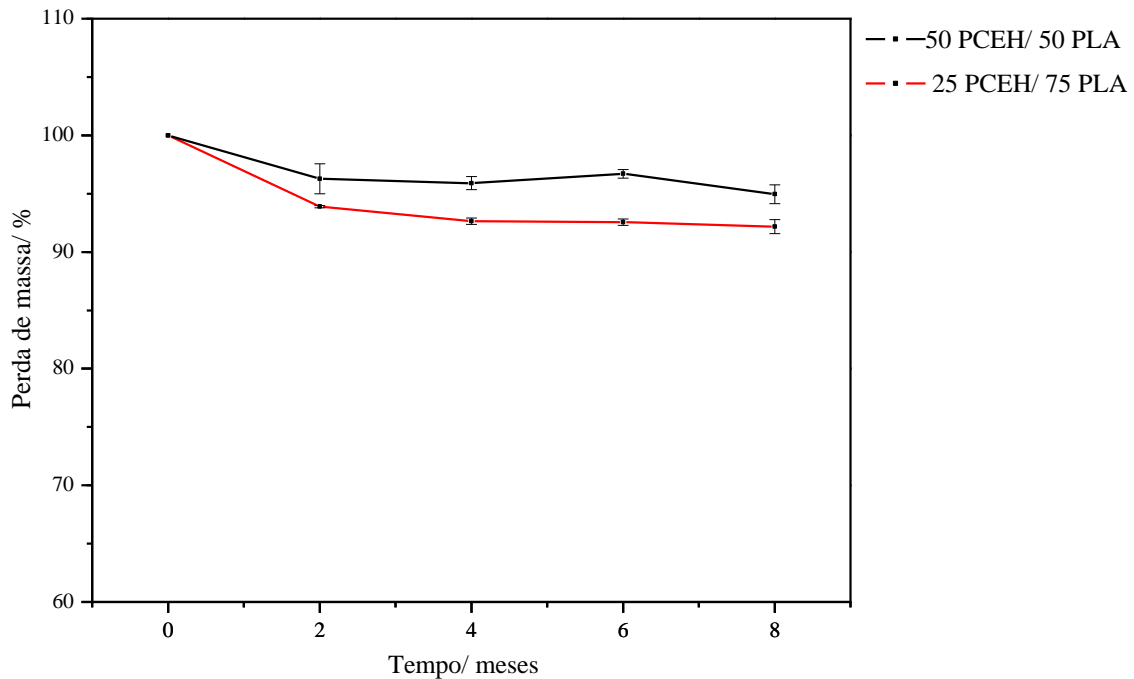
Figura 646 - Gráfico perda de massa em função do tempo para a blendas polimérica indicadas.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Em relação as blendas envolvendo os polímeros quitosana e PCL-b-PPy não foi possível fazer uma análise completa para as três proporções de polímero utilizado. A blendas 75 quitosana/ 25 PCL-b-PPy se decompôs antes de dois meses. A blenda 50 quitosana/ 50 PCL-b-PPy em dois meses perde cerca de 26,5% de sua massa, mas ao fazer a análise ao se completar 4 meses o polímero já havia sido decomposto. Essa rápida decomposição deve estar relacionada com o polímero quitosana que se decompõe em menos de 2 dias ao entrar em contato com o solo.

Figura 657 - Gráfico perda de massa em função do tempo para a blendas polimérica indicadas

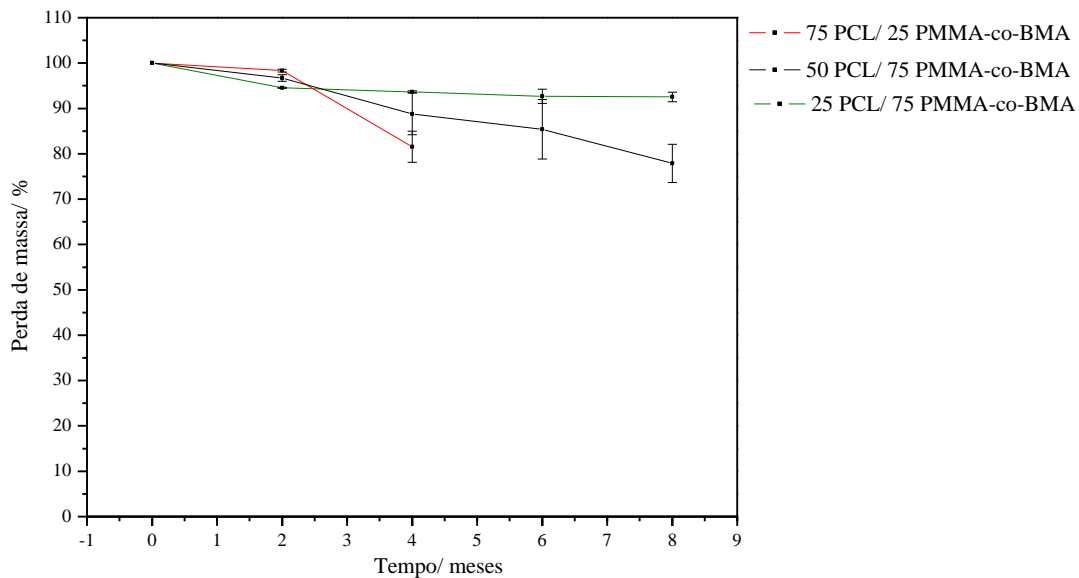


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 107 mostra o gráfico de decomposição das blendas envolvendo os polímeros PCEH e PLA; a blenda 75 PCEH/ 25 PLA não foi possível de ser obtido, pois formou-se um filme firme. Em relação a blenda 25 PCEH/ 75P PLA tem-se uma perda de cerca de 8% de massa e para a blenda 50 PCEH/ 50 PLA tem-se a perda de apenas 5,1% de massa. Essa perda de massa é bem menor que a do polímero PLA (cerca de 12%), isso indica que a presença do polímero PCHE na blenda polimérica diminui a perda de massa referente a decomposição do polímero PLA.

A Figura 108 mostra o gráfico de decomposição das blendas obtidas a partir dos polímeros PCL e PMMA-co-BMA, paras as blendas 25 PCL/ 75 PMMA-co-BMA e 50 PCL/ 50 PMMA-co-BMA tem-se uma perda de cerca de 8% e 23% de massa respectivamente ao se completar 8 meses. Na blenda 75 PCL/ 25 PMMA-co-BMA tem-se uma perda de 19% ao completar 4 meses do experimento, sendo que no sexto mês de experimento já não havia a blenda polimérica a ser pesada.

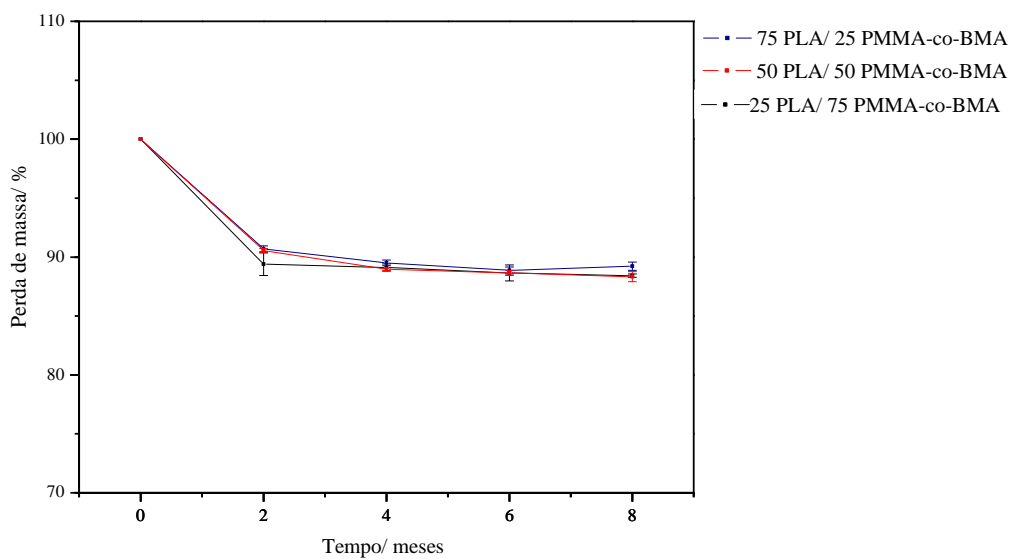
Figura 668 - Gráfico perda de massa em função do tempo para a blendas polimérica indicadas.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 109 mostra o gráfico de perda de massa das blendas envolvendo os polímeros PLA e PMMA-co-BMA; para todas as blendas é possível observar um comportamento semelhante e com perda de massas próximas. Esse resultado é semelhante aquele quando se analisa apenas o polímero.

Figura 679 - Gráfico perda de massa em função do tempo para a blendas polimérica indicadas.

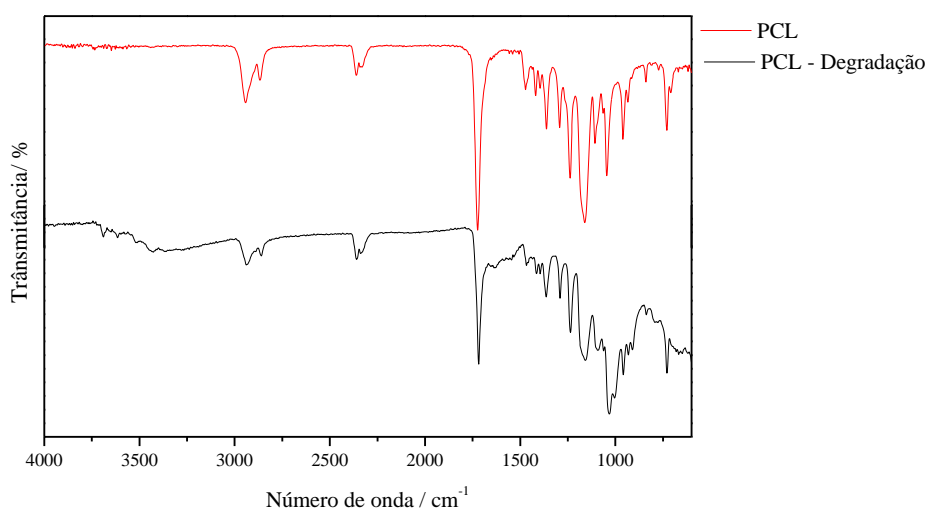


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.3.1 Análise espectroscópica das blendas poliméricas degradadas no solo

As figuras 110, 111 e 112 mostram os espectros de absorção no infravermelho dos polímeros PCL, quitosana e PLA respectivamente. Comparando os espectros mostrados na Figura 110 observam-se algumas mudanças espectrais importantes que indicam mudanças estruturais no polímero. A banda em 1104 cm^{-1} relacionada ao polímero antes de sofrer o processo de degradação é deslocada para 1091 cm^{-1} e tem sua intensidade relativa diminuída. De forma semelhante a banda em 1160 cm^{-1} também tem sua intensidade relativa diminuída. Ambas as bandas são referentes ao $\nu(\text{C-O-C})$, assim as alterações referentes as essas bandas indicam o processo de despolimerização. O processo de despolimerização ainda altera outras duas bandas; a banda em 1044 cm^{-1} , referente ao $\nu(\text{C-C-O})$, se desloca para 1032 cm^{-1} com a formação de um ombro em 1004 cm^{-1} e a formação de um ombro em 907 cm^{-1} na em 931 cm^{-1} , referente ao $\nu(\text{C-C})$. As duas últimas alterações citadas mostram que a despolimerização gera grupos químicos semelhantes ao do polímero antes de sofrer o processo de degradação porém com energia de vibração diferente devido a diminuição da cadeia polimérica (MOHAN MISRA *et al.*, 2004; YU; WU, 2007).

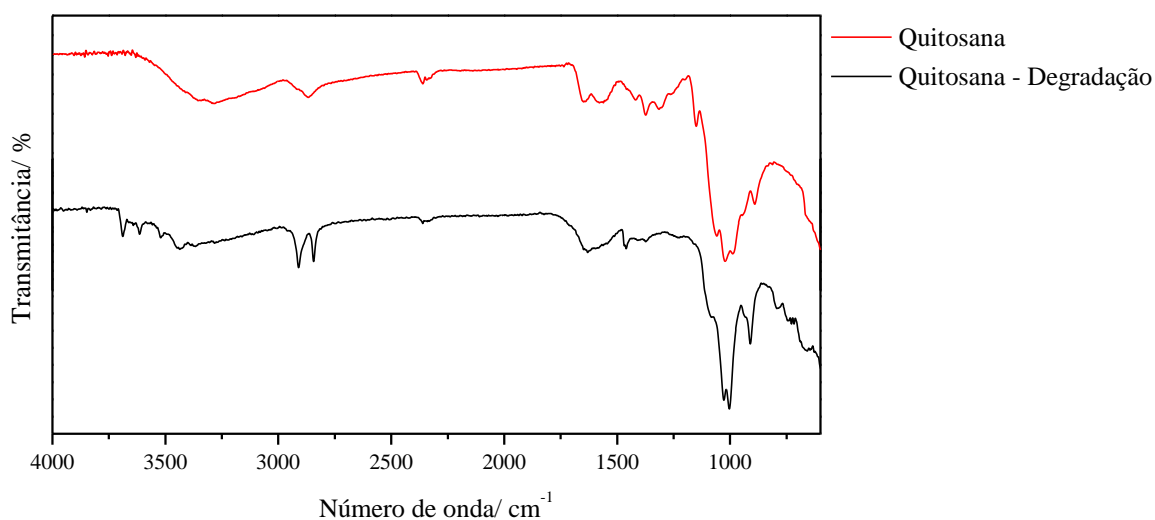
Figura 6810 - Espectro de absorção no infravermelho do polímero indicado degradado no solo.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Analisando os espectros presentes na Figura 111 pode-se observar a ausência de algumas bandas relevantes no espectro da quitosana após sofrer o processo de degradação. As bandas em 1570, 1421, 1370, 1310, e 1150 cm^{-1} atribuídas respectivamente ao $\delta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{CN})$ de amida, $\delta(\text{CH}_3)$ simétrica em amida, $\nu(\text{CN})$ de amina e $\nu(\text{C-O-C})$ referente à ligação $\beta(1-4)$. Essas alterações indicam a perda dos grupamentos amida e a despolimerização da quitosana, essas modificações indicam um processo de modificação estrutural do polímero em questão bastante intenso (SOUZA; BRANDÃO; DE OLIVEIRA, 2011).

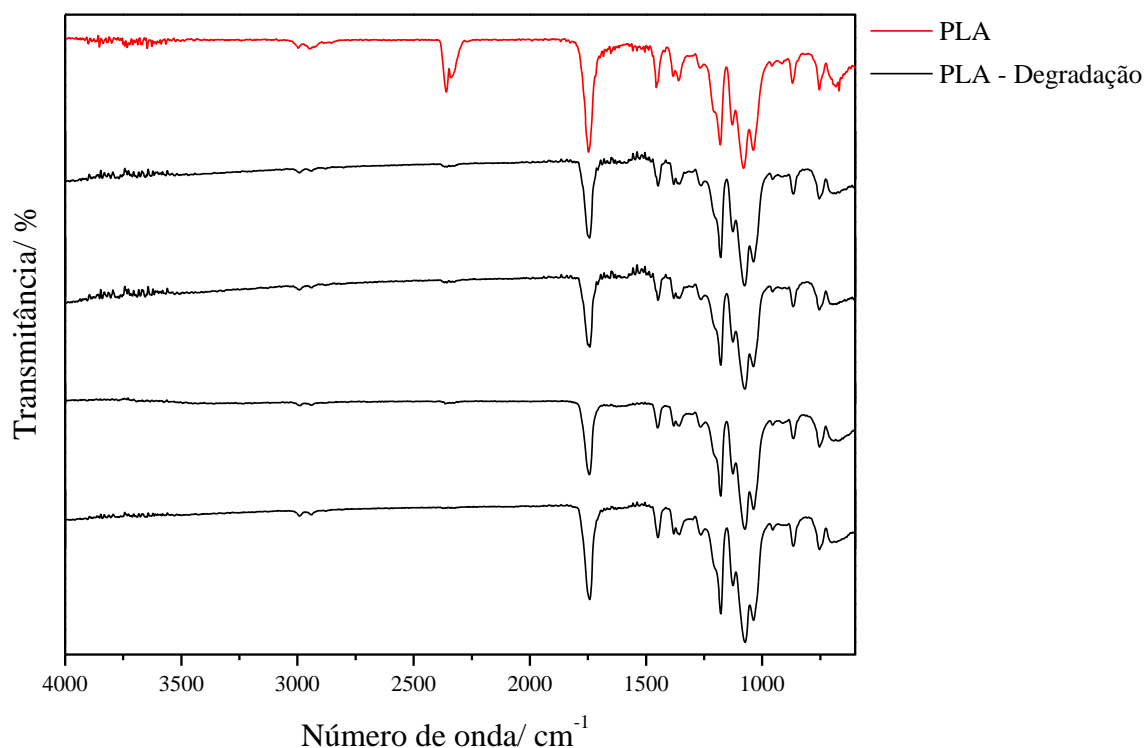
Figura 6911 - Espectro de absorção no infravermelho do polímero indicado degradado no solo.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 112 mostra os espectros referente ao polímero PLA; através da análise comparativa dos espectros não é possível observar nenhuma modificação espectral que indique alguma mudança estrutural do polímero apenas pequenas alterações nas posições de algumas bandas.

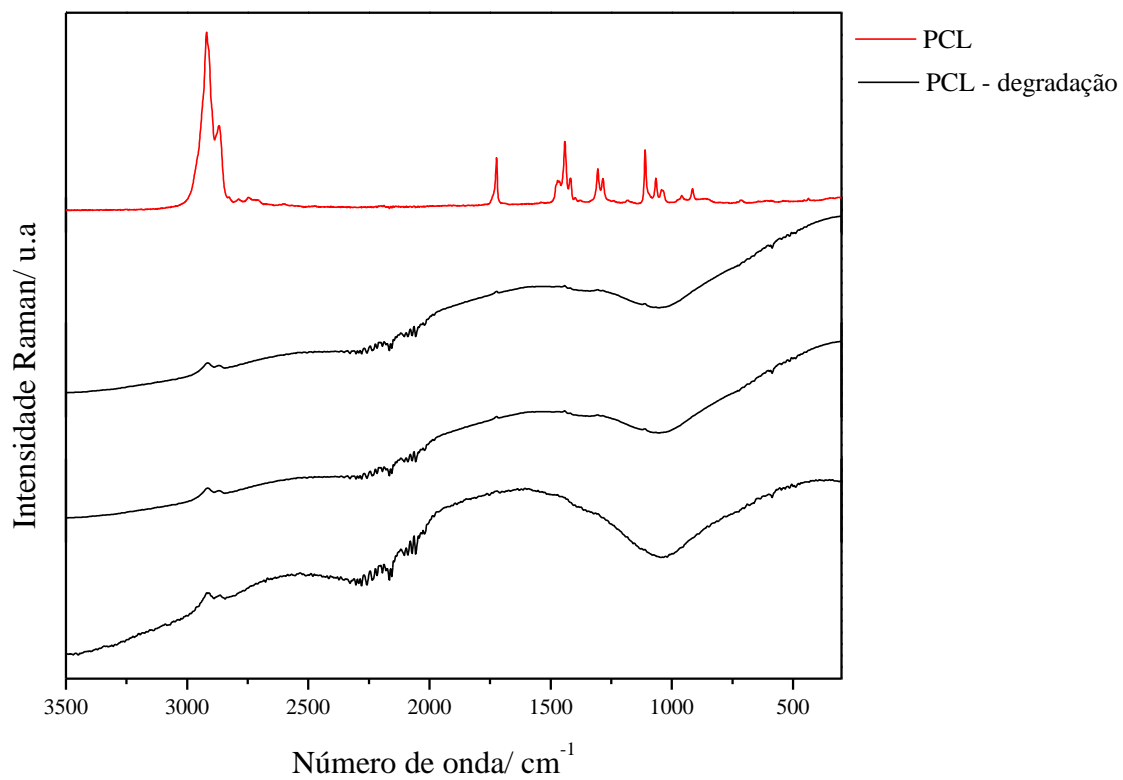
Figura 7012 - Espectro de absorção no infravermelho do polímero indicado degradado no solo.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

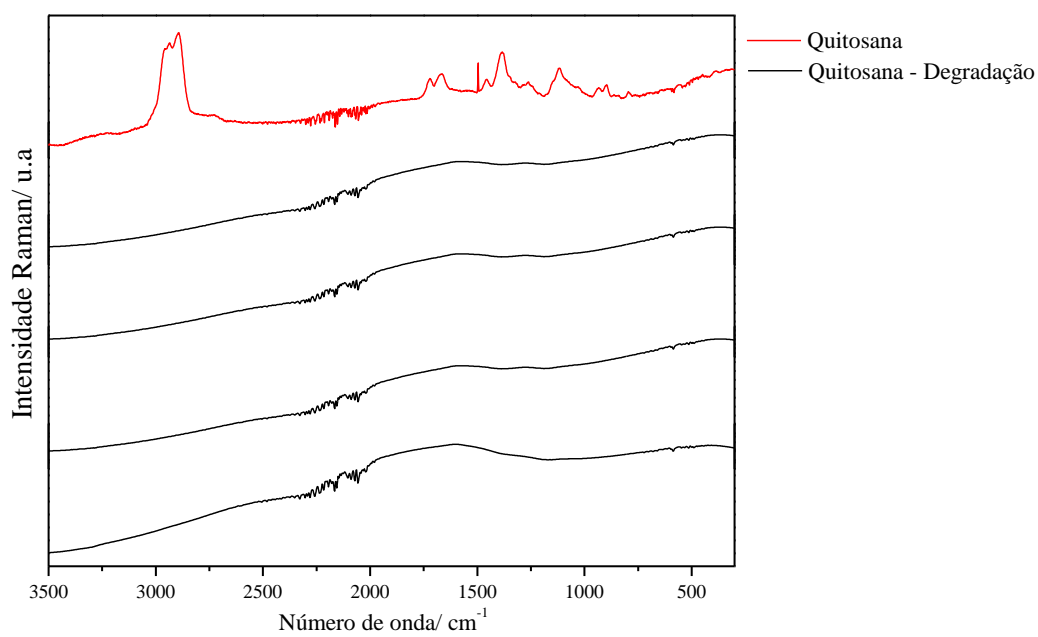
Em relação aos espectros Raman dos polímeros PCL e quitosana (Figura 113 e 114 respectivamente), observa-se que os espectros relacionados as amostras que passaram pelo processo de degradação no solo perdem totalmente seu perfil e que não se observa a presença de nenhuma banda para essas amostras. Esse fato pode ser relacionado ao processo de degradação na qual as amostras foram submetidas.

Figura 713 - Espectro Raman do polímero indicado degradado no solo.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

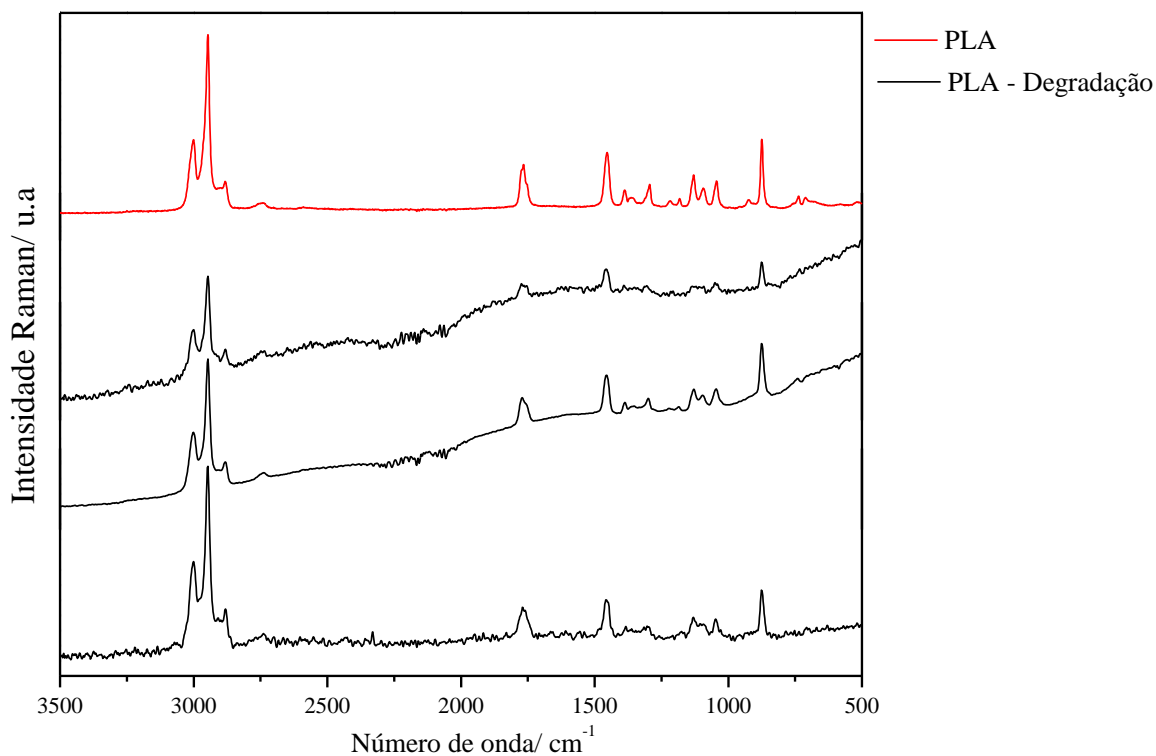
Figura 724 - Espectro Raman polímero indicado degradado no solo.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 115 mostra o espectro Raman do polímero PLA antes e depois de sofrer o processo de degradação no solo, diferentemente do PCL e quitosana, para este polímero é possível visualizar a presença das principais bandas nas amostras que sofreram degradação. Dessa forma fica evidente que o polímero PLA possui uma maior estabilidade ao processo de degradação no solo.

Figura 735 - Espectro Raman polímero indicado degradado no solo.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os resultados obtidos através da interpretação dos espectros Raman e infravermelho são condizentes e se relacionam com os dados obtidos através da análise de perda de massa. O polímero quitosana, o que se degradava mais rapidamente, foi o que mostrou maior alteração espectral e estrutural em seguida do PCL. Em relação ao PLA observou-se a perda de 12% de massa logo era de se esperar a alguma mudança espectral mesmo que pequena, como se observou apenas mudanças da nas posições das bandas e a perda de 12% da massa se deu logo na primeira análise feita após 2 meses, pode-se sugerir que a perda de massa nesse caso está relacionada com a variação de umidade no interior do polímero, trabalhos anteriores indicam que pode ocorrer esse

processo durante a degradação desse polímero no solo (RUDNIK; BRIASSOULIS, 2011).

A análise dos espectros das blendas compostas entre os polímeros PCL e PMMA-co-BMA, antes e após o processo de degradação no solo, não mostra alterações espectrais que possam sugerir alterações estruturais como foi observado para o PCL. As modificações observadas estão relacionadas com a intensidade relativa das bandas e pequenas alterações nas suas posições. Essas pequenas alterações podem estar relacionadas apenas a alteração nas interações intermoleculares que ocorrem no polímero devido a variação da concentração de água no interior do polímero ou a uma pequena perda de massa do polímero PCL. Esse resultado demonstra que a produção de uma blenda entre os polímeros PCL e PMMA-co-BMA aumenta a estabilidade físico-química quando comparado apenas a análise do PCL. A análise dos espectros Raman para as mesmas amostras obtém-se as mesmas conclusões de quando se utiliza os espectros no infravermelho. Para as blendas analisadas é possível verificar a presença das bandas referentes a ambos polímeros nos espectros Raman, indicando novamente que a produção desta blenda aumenta a estabilidade do polímero PCL as condições de degradação do solo.

A partir comparação entre os espectros no infravermelhos das blendas formada entre os polímeros PLA e PMA-co-BMA, antes e após o processo de degradação, não nota-se nenhuma modificação significativa. Em relação aos espectros Raman referentes as mesmas amostras, da mesma forma que nos espectros no infravermelho não é possível verificar alterações significativas nos espectros Raman.

A partir da comparação dos espectros no infravermelho das blendas formadas entre os polímeros PCEH e PLA não é possível observar nenhuma modificação dos espectros, ou seja, todos apresentam o mesmo perfil não podendo inferir nenhuma modificação estrutural para essas blendas. O mesmo resultado também pode ser obtido analisando os espectros Raman das amostras, apesar das intensidades das bandas na amostra 50 PLA/ 50 PCEH possuem uma intensidade menor ainda é possível verificar a presença das bandas referente aos polímeros o que indica a não modificação da sua estrutura química.

A análise dos espectros de absorção no infravermelho referentes as blendas formuladas a partir dos polímeros PLA e PCL-b-PPy não indicam nenhuma alteração

estrutural de ambos os polímeros utilizados, isso devido à ausência de alterações no espectro das amostras que foram submetidas ao processo de degradação no solo.

O estudo dos espectros no infravermelho referente das blendas formadas entre os polímeros quitosana e PLC-b-PPy indicam as mesmas mudanças espectrais observadas quando se realizou a mesma análise para o polímero quitosana. Esse fato indica que a formulação da blenda entre a quitosana e o PCL-b-PPy não aumenta a estabilidade físico-química da quitosana. Em relação aos espectros Raman não observa-se a presença de bandas nos espectros referentes as amostras que passaram pelo processo de degradação no solo o que também pode indicar a decomposição do material e a alteração da sua estrutura.

A análise dos espectros de absorção no infravermelho referentes as blendas formuladas a partir dos polímeros PCL e PCEH indica alterações no perfil espectroscópico. Ocorre a diminuição da intensidade relativa das bandas em 1084 e 1041 cm^{-1} , atribuídas ao $\nu(\text{C-O-C})$, e a formação de um ombro em 910 cm^{-1} . Ambas alterações ocorreram de forma semelhante para o polímero PCL, isso indica que a perda de massa devido a degradação no solo é principalmente devido a decomposição do PCL, já que não se observa alterações referentes ao PCEH. Os espectros Raman da blenda formada por esses dois polímeros após passarem pelo processo de degradação perdem totalmente seu perfil espectroscópico, assim como ocorreu com o PCL. Essa característica também pode indicar a degradação da blenda devido a decomposição do PCL.

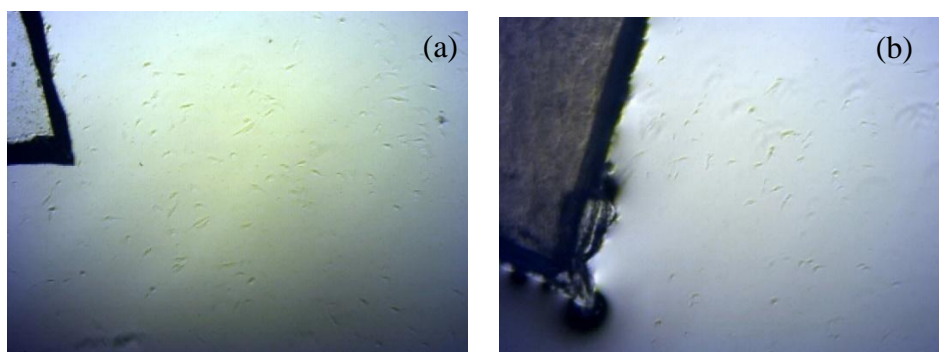
4.4 ENSAIO DE TOXICIDADE CELULAR

Os testes de citotoxicidade *in vitro* devem ser realizados inicialmente para avaliar os materiais e identificar aqueles que apresentam comportamento citotóxico. Desta maneira, é possível selecionar apenas os materiais mais adequados para a aplicação *in vivo*, minimizando assim o número de animais experimentais. O teste de citotoxicidade pelo método de contato direto tem várias vantagens; imita a condição fisiológica, mostra a zona de difusão (uma concentração gradiente de produto químico tóxico) e elimina preparação de extração. Além de ser essencial para o estudo de materiais com propósito de serem utilizados como implantes. O termo citotoxicidade significa – que causa efeito toxico (morte, alteração na permeabilidade da membrana celular, inibição de enzimas e etc). Em relação aos polímeros uma das principais razões

de eles possuírem toxicidade celular esta relacionado a presença de cargas em sua estrutura; a carga pode interagir com a membrana celular levando ao seu rompimento, inviabilizar o transporte de substâncias para o interior ou exterior da célula ou ainda quelar nutrientes essenciais para as células.

Os resultados referente as citotoxicidas das blendas encontram-se na Tabela 26 e nas Figura 116 apresenta as imagens obtidas com microscópio óptico invertido do controle negativo (a) e positivo (b) obtidas após 24 hs cultivo, utilizadas como padrões. Estas imagens mostram que no controle positivo onde se utiliza um polímero padrão tóxico padrão há a morte das células e no controle negativo em que se utiliza um polímero padrão não tóxico as células proliferaram adequadamente nos poços (NOGUEIRA *et al.*, 2010; PEREIRA *et al.*, 2013).

Figura 746 - Imagem ótica do Controle negativo (a) e positivo (b).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

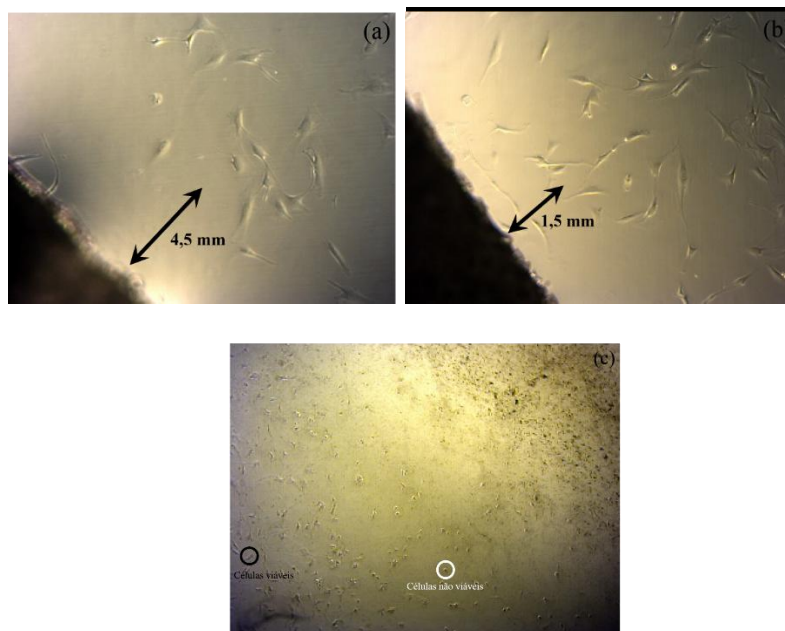
A análise da citotoxicidade é feita medindo a distancia entre as celulas viáveis e o filme polimérico e para associar a citotoxicidade das blendas com a distância medida entre o filme polimérico e as celulas viáveis utilizou as seguintes relações descritas na Tabela 27. A Tabela 28 mostra os resultados das distancias entre os filmes e as celulas viáveis e a Figura 117 encontra-se um exemplo de como é realizado a medida da zona de celular viáveis e não viáveis.

Tabela 27 - Classificação do índice de citotoxicidade pelo lise celular.

Grau de citotoxicidade	Toxicidade
0 – Nenhuma zona sob e ao redor da amostra	Sem toxicidade
1 – Zona limitada sob a amostra	Levemente tóxico
2 – Zona não maior que 2 mm	Ligeiramente tóxico
3 – Zona entre 2 mm – 10 mm	Moderadamente tóxico
4 – Zona entre 10-20 mm	Severamente tóxico

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 757 - Esquema da realização da medida entre as células viáveis e o filme polimérico 75 PCL/ 25 PCL-b-PPy(a) e (b) e avaliação das células vivas e mortas



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 28 - Resultados de toxicidade das blendas poliméricas.

Amostra	Resultado
25 PMMA-co-BMA/ 75 PCL	Sem toxicidade
50 PMMA-co-BMA/ 50 PCL	Sem toxicidade
75 PMMA-co- BMA/ 25 PCL	Sem toxicidade
25 PCL/ 75 PCL-b-PPy	Sem toxicidade
50 PCL/ 25 PCL-b-PPy	Sem toxicidade
75 PCL/ 25 PCL-b-PPy	Sem toxicidade
50 quitosana/ 50 PCL-b-PPy	Levemente toxico
75 quitosana/ 25 PCL-b-PPy	Levemente toxico
25 quitosana/ 75 PCL-b-PPy	Ligeiramente toxico
50 quitosana/ 50 PCL-b-PPy	Levemente toxico
75 quitosana/ 25 PCEH-SQ	Sem toxicidade

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A tabela 29 mostra o resultado quanto ao nível de toxicidade de cada blenda estudada. Verifica-se que apenas as blendas envolvendo os polímeros quitosana e PCL-b-PPy possui algum tipo de toxicidade, esse pode ser devido a presença de carga na estrutura do polímeros. As blendas contendo os polímeros PCL e PCL-b-PPy não apresentam toxicidade apesar do polímero PCL-b-PPy ter carga em sua estrutura, contudo deve estar bem neutralizada. Esse fato leva a crer que a toxicidade da blenda Quitosana/PCL-b-PPy provavelmente deve-se apenas ao polímero quitosana. Por fim a blenda composta pela quitosana/PCEH-SQ apesar ter possuïrem carga em sua estrutura não apresenta toxicidade, o que indica uma boa neutralização de carga entre os polímeros.

5 CONCLUSÕES

Os dados obtidos neste estudo permitiu analisar a compatibilidade de vinte e uma blendas poliméricas e miscibilidade de algumas. Através dos dados espectroscópicos (Infravermelho e Raman) pode-se analisar a compatibilidade das blendas e entender como ocorre essas interações. Utilizando os dados térmicos (TG e DTG) foi possível verificar a estabilidade térmica das blendas e associar as alterações com a compatibilidade entres esses materiais. Apenas com a utilização da técnica DSC é possível determinar a miscibilidade desses materiais, porém isso só foi possível para uma blenda, devido à dificuldade de visualizar o evento de transição vítrea. As vinte e umas blendas poliméricas foram produzidas a partir de polímeros obtidos comercialmente e através de polímeros quimicamente modificados.

Dentre as blendas analisadas a única que que foi possível verificar a miscibilidade foi a que envolveu a mistura dos polímeros quitosana e PMMA-co-BMA, dentre as restantes seis blendas indicaram não haver compatibilidade entre seus constituintes (PCEH/ PCL-b-PPy, PMIA/ PLA, PLA/ PCL-b-PPy, PCL/ PCEH, PCEH/ PMMA-co-BMA e PMIA/ PECH) tendo num total de quinze blendas compatíveis.

Em relação aos dados de degradação enzimática apenas os polímeros obtidos através da modificação da quitosana apresentaram ser sensíveis as enzimas do rúmen bovino, apesar de serem susceptíveis a degradação enzimática essa e bem menos intensa quando comparado a da quitosana antes da modificação. Em relação a degradação das blendas no solo observou-se que os polímeros PCL e quitosana se degradam com uma maior rapidez e o PLA apesar de perder massa a porcentagem é pequena e está relacionado basicamente nos primeiros 2 meses de análise e a produção de blendas modificam a taxa de como a massa é perdida ao decorrer do tempo, sendo possível obter matérias mais estáveis misturando outros polímeros a quitosana e PCL. Essa perda de massa associada a mudança estrutural através das análises espectroscópicas vibracionais.

Por fim o estudo da toxicidade celular mostra que as blendas obtidas não possuem toxicidade ou são levemente tóxicas o que indica a possibilidade do seu uso como implantes ou como veículo para entrega controlada de drogas.

PERSPECTIVAS

Pretende-se ainda através dos dados obtidos para as blendas PCL/ PCL-b-PPy e quitosana/ PCL-b-PPy redigir um artigo que envolva os resultados espectroscópicos e de citotoxicidade realizados na EMBRAPA e continuando o trabalho há o planejamento do estudo da toxicidade de “scaffold” poliméricos obtidos a partir de reticulações.

REFERÊNCIAS

- >. Acesso em: 18 dez. 2014. AKCERLURUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1. ed. Barueri: Manole Ltda, 2007. Acesso em: 18 dez. 2014.
- AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer International**, v. 47, n. 2, p. 89-144, 1998. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199810\)47:2<89::AID-PI86>3.0.CO;2-F](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199810)47:2<89::AID-PI86>3.0.CO;2-F) >. Acesso em: 18 dez. 2014.
- ARJOMANDI, J. et al. In situ Raman and UV–vis spectroscopic studies of polypyrrole and poly(pyrrole-2,6-dimethyl- β -cyclodextrin). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 78, n. 1, p. 1-6, 2011. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142509006611> >
- BAHK, J. Y. et al. Concentration of ofloxacin in canine prostate tissue and prostate fluid after intraprostatic injection of biodegradable sustained-releasing microspheres containing ofloxacin. **The Journal of Urology**, v. 163, n. 5, p. 1560-1564, 2000. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022534705676793> >. Acesso em: 18 dez. 2014.
- BROWN, J. R.; POWER, A. J. Thermal degradation of aramids: Part I—Pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry of poly(1,3-phenylene isophthalamide) and poly(1,4-phenylene terephthalamide). **Polymer Degradation and Stability**, v. 4, n. 5, p. 379-392, 1982. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141391082900441> >. Acesso em: 18 dez. 2014.
- BURKERSRODA, F. V.; SCHEDL, L.; GÖPFERICH, A. Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion. **Biomaterials**, v. 23, n. 21, p. 4221-4231,

2002. Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961202001709> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 7, p. 1273-1335, 1998. Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TX2-3V51F22-4/2/1deb1f8b28951ca6ed1571c370e19e7c> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

CHEUNG, M. K. et al. Miscibility of poly(epichlorohydrin)/poly(vinyl acetate) blends investigated with high-resolution solid-state ¹³C NMR. **Polymer**, v. 41, n. 4, p. 1469-1474, 2000. Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386199003146> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

CLARK, R. J. H; DINES, T. J. Resonance Raman Spectroscopy, and Its Application to Inorganic Chemistry. New Analytical Methods (27). **Angewandte Chemie International Edition in English** v.25, n.2, p.131-158, 1986.

DE OLIVEIRA, Gelson Manzoni. **Simetria de moléculas e cristais fundamentos da espectroscopia vibracional**. 1. Ed. São Paulo: bookman, 2009.

HOLLAS, Michael. **Modern spectroscopy**. 4.ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2.ed. São Paulo: Artliber, 2009. Acesso em: 18 dez. 2014.

DUMAN, O.; TUNÇ, S.; ÇETINKAYA, A. Electrokinetic and rheological properties of kaolinite in poly(diallyldimethylammonium chloride), poly(sodium 4-styrene sulfonate) and poly(vinyl alcohol) solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 394, n. 0, p. 23-32, 2012. Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775711007229> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

EDWARDS, H. G. M. et al. Raman spectroscopy of sulfonated polystyrene resins. **Vibrational Spectroscopy**, v. 24, n. 2, p. 213-224, 2000. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924203100000709> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

ELLIS, T. S. Miscibility of polyamide blends: effects of configuration. **Polymer**, v. 36, n. 20, p. 3919-3926, 1995. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238619599786T> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

FAN, J. et al. Kevlar nanofiber-functionalized multiwalled carbon nanotubes for polymer reinforcement. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, n. 2-3, p. 861-868, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058413004719> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, p. 811-816, 2006. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000400031&nrm=iso >. Acesso em: 18 dez. 2014.

FRANCIS, S. et al. Thermogravimetric approach for determining the degree of conversion in radiation-polymerized DADMAC. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, n. 2, p. 668-672, 2009. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.28863> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

GEORGOPOULOS, S. L. et al. Vibrational spectroscopy and aromaticity investigation of squarate salts: A theoretical and experimental approach. **Journal of Molecular Structure**, v. 794, n. 1-3, p. 63-70, 2006. Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286006000949> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

GHAMOUSS, F. et al. Long lifetime in concentrated LiOH aqueous solution of air electrode protected with interpenetrating polymer network membrane. **Journal of Power Sources**, v. 197, n. 0, p. 267-275, 2012. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775311018234> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

GOH, S. H.; NI, X. A completely miscible ternary blend system of poly(3-hydroxybutyrate), poly(ethylene oxide) and polyepichlorohydrin. **Polymer**, v. 40, n. 20, p. 5733-5735, 1999. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238619900155X> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

GONZALEZ-NUNEZ, R. et al. Factors influencing the formation of elongated morphologies in immiscible polymer blends during melt processing. **Polymer Engineering & Science**, v. 33, n. 13, p. 851-859, 1993. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760331310> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

GUANAES, D. et al. Influence of polymerization conditions on the molecular weight and polydispersity of polyepichlorohydrin. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 5, p. 2141-2148, 2007. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305707001176> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

GUO, Q.; HUANG, J.; LI, X. Miscibility of poly(vinyl methyl ketone) with poly(2-hydroxyethyl methacrylate) and poly(epichlorohydrin). **European Polymer Journal**, v. 32, n. 3, p. 321-323, 1996. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0014305796800073> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

GUO, T. Y. et al. Quaternized polyepichlorohydrin/PTFE composite anion exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 371, n. 1–2, p. 268-275, 2011. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738811000627> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

HAYASHI., H.; KAKIMOTO., M.-A.; IMAI., Y. Compatibility and Mechanical Properties of Binary Blends Composed of Aromatic Poly(ether sulfone) and Poly(m-phenyleneisophthalamide) by Solution Blending. **Polymer Journal**, v. 26, n. 5, p. 527-534 1994. Acesso em: 18 dez. 2014.

HE, X. et al. Poly(sodium 4-styrenesulfonate) modified carbon nanoparticles by a thermo-mechanical technique and its reinforcement in natural rubber latex. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 14, p. 3027-3032, 2008. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353808002480> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

HIDAYAT, A.; TACHIBANA, S. Characterization of polylactic acid (PLA)/kenaf composite degradation by immobilized mycelia of *Pleurotus ostreatus*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 71, n. 0, p. 50-54, 2012. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830512000881> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

HOLLAS, Michael. **Modern spectroscopy**. 4.ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

HUANG, C.-F. et al. Thermal properties, miscibility and specific interactions in comparison of linear and star poly(methyl methacrylate) blend with phenolic. **Polymer**, v. 45, n. 17, p. 5913-5921, 2004. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386104005294> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

JIAO, L. et al. Miscibility, crystallization and mechanical properties of biodegradable blends of poly(l-lactic acid) and poly(butylene succinate-b-ethylene succinate) multiblock copolymer. **Thermochimica Acta**, v. 539, n. 0, p. 16-22, 2012. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603112001451> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

JIMENEZ-MOLERO, M. C.; DIETRICH-BUCHECKER, C.; SAUVAGE, J.-P. Towards artificial muscles at the nanometric level. **Chemical Communications**, n. 14, p. 1613-1616, 2003. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B302326P> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

KATARZYNA, L. Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol)/chitosan mixtures. **Thermochimica Acta**, v. 493, n. 1-2, p. 42-48, 2009. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603109001890> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

KATTI, D. S. et al. Toxicity, biodegradation and elimination of polyanhydrides. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 54, n. 7, p. 933-961, 2002. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X02000522> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

KIM, J. et al. Miscibility of biodegradable synthetic aliphatic polyester and poly(epichlorohydrin) blends. **Polymer**, v. 40, n. 24, p. 6873-6876, 1999. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386199003481> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

KOHN, R. A.; ALLEN, M. S. In vitro protein degradation of feeds using concentrated enzymes extracted from rumen contents. **Animal Feed Science and Technology**, v. 52, n. 1-2, p. 15-28, 1995. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037784019400712I> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

KUMARASWAMY, G. N. et al. Miscibility and phase separation in SAN/PMMA blends investigated by positron lifetime measurements. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 10, p. 2655-2666, 2006. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305706001595> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

LEE, M. J.; HUR, S. W.; DURIG, J. R. Conformational stability, vibrational assignments, and normal coordinate analysis from FT-IR spectra of xenon solutions and ab initio calculations of epichlorohydrin. **Journal of Molecular Structure**, v. 444, n. 1-3, p. 99-113, 1998. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002228609700344X> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

LEE, S. J.; KIM, S. S.; LEE, Y. M. Interpenetrating polymer network hydrogels based on poly(ethylene glycol) macromer and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, n. 2, p. 197-205, 2000. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861799000880> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

LEE, S. Y.; CHOI, J.-I. Effect of fermentation performance on the economics of poly(3-hydroxybutyrate) production by *Alcaligenes latus*. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, n. 1-3, p. 387-393, 1998. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391097001766> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

LEHMANN, R. G.; MILLER, J. R.; KOZERSKI, G. E. Degradation of silicone polymer in a field soil under natural conditions. **Chemosphere**, v. 41, n. 5, p. 743-749, 2000. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653599004300> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

LEITE, A. M. D. et al. Obtenção de membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida 6/argila nacional. Parte 1: influência da presença da

argila na morfologia das membranas. **Polímeros**, v. 19, p. 271-277, 2009. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282009000400005&nrm=iso >. Acesso em: 18 dez. 2014.

LI, S. Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 48, n. 3, p. 342-353, 1999. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(1999\)48:3<342::AID-JBM20>3.0.CO;2-7](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(1999)48:3<342::AID-JBM20>3.0.CO;2-7) >. Acesso em: 18 dez. 2014.

LIU, L. et al. Rapid N-phthaloylation of chitosan by microwave irradiation. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, n. 1, p. 97-100, 2004. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861704001080> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

LLOYD, A. W. Interfacial bioengineering to enhance surface biocompatibility. **Medical device technology**, v. 13, n. 1, p. 18-21, 2002. Disponível em: < <http://europepmc.org/abstract/MED/11921776> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

LÓPEZ, F. et al. A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 2, p. 633-639, 2008. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-007-8321-3> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

LU, Y. et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate)-poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) interpenetrating polymer networks for improving optode-neural tissue interface in optogenetics. **Biomaterials**, v. 33, n. 2, p. 378-394, 2012. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961211011756> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

M'BARECK, C. O. et al. Poly (acrylic acid) and poly (sodium styrenesulfonate) compatibility by Fourier transform infrared and differential scanning calorimetry. **Polymer**, v. 45, n. 12, p. 4181-4187, 2004. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386104002721> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

MAJID, M. A.; GEORGE, M. H.; BARRIE, J. A. Photochemical degradation of polyepichlorohydrin and its cleavage with n-butyl lithium. **Polymer**, v. 23, n. 6, p. 919-923, 1982. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386182901586> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1999. Acesso em: 18 dez. 2014.

MILLER, A. J.; OEHLER, D. D.; POUND, M. J. Delivery of Ivermectin by Injectable Microspheres. **Journal of Economic Entomology**, v. 91, n. 3, p. 655-659, 1998. Disponível em: < <http://www.ingentaconnect.com/content/esa/jee/1998/00000091/00000003/art00014> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

MOHAN MISRA, R. et al. Phonon dispersion and heat capacity in poly(ϵ -caprolactone). **European Polymer Journal**, v. 40, n. 8, p. 1787-1798, 2004. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305704001636> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

MOSQUERA, M. E. G. et al. Thermal Transformations of Kevlar Aramid Fibers During Pyrolysis: Infrared and Thermal Analysis Studies. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 11, p. 1918-1924, 1994/11/01 1994. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cm00047a006> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biodegradable polymers as biomaterials. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 8-9, p. 762-798, 2007. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670007000664> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

NETO, C. G. T. et al. Thermal Analysis of Chitosan Based Networks. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 2, p. 97-103, 2005. Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486170500127X> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

NOGUEIRA, G. M. et al. Bovine pericardium coated with biopolymeric films as an alternative to prevent calcification: In vitro calcification and cytotoxicity results. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 4, p. 575-582, 2010. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493110000299> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

O'HAGAN, D. T.; SINGH, M.; GUPTA, R. K. Poly(lactide-co-glycolide) microparticles for the development of single-dose controlled-release vaccines. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 32, n. 3, p. 225-246, 1998. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X9800012X> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

OLABISI, O.; ROBESON, L. M.; SHAW, M. T. **Polymer - Polymer Miscibility**. Academic Press, 1979. ISBN 9780125250504. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=XgLwAAAAMAAJ> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

OSWALDO, sala. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Unesp, 2008.

OURARI, A.; AGGOUN, D.; OUAHAB, L. Poly(pyrrole) films efficiently electrodeposited using new monomers derived from 3-bromopropyl-N-pyrrol and dihydroxyacetophenone—Electrocatalytic reduction ability towards bromocyclopentane. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 446, n. 0, p. 190-198, 2014. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775714000867> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

PAIVA, J. M. F. D. et al. Avaliação da temperatura de transição vítrea de compósitos poliméricos reparados de uso aeronáutico. **Polímeros**, v. 16, p. 79-87, 2006. Disponível

em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282006000100016&nrm=iso >. Acesso em: 18 dez. 2014.

PARK, S.-J. et al. Effect of Chemical Treatment of Kevlar Fibers on Mechanical Interfacial Properties of Composites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 252, n. 1, p. 249-255, 2002. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979702984791> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

PENN, L.; MILANOVICH, F. Raman spectroscopy of Kevlar 49 fibre. **Polymer**, v. 20, n. 1, p. 31-36, 1979. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386179900387> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

PEREIRA, M. M. et al. Cytotoxicity and expression of genes involved in the cellular stress response and apoptosis in mammalian fibroblast exposed to cotton cellulose nanofibers. **Nanotechnology**, v. 24, n. 7, p. 075103, 2013. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0957-4484/24/i=7/a=075103> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

PISKIN, E. Biodegradable polymers as biomaterials. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 6, n. 9, p. 775-795, 1995/01/01 1995. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1163/156856295X00175> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

PUTYERA, K. et al. Micropore structure development in poly(sodium-4-styrenesulfonate) derived carbons. **Carbon**, v. 33, n. 8, p. 1047-1052, 1995. Disponível em: < <http://www.ingentaconnect.com/content/els/00086223/1995/00000033/00000008/art91244> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

QU, R. et al. Chemical modification of waste poly(p-phenylene terephthalamide) fibers and its binding behaviors to metal ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, n. 0, p. 458-466, 2012. Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711015191> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

ROJANAPITAYAKORN, P. et al. Effects of sample preparation method on mixing and phase separation in binary polymer blends. **Polymer**, v. 42, n. 8, p. 3475-3487, 2001. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386100007837> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

RUDNIK, E.; BRIASSOULIS, D. Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 648-658, 2011. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669010003511> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

RUSSO, S. et al. A Study on the N-Allylation Reaction of Aromatic Polyamides. 1. Poly(p-phenylene terephthalamide). **Macromolecules**, v. 33, n. 12, p. 4390-4397, 2000/06/01 2000. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ma9921605> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

SCHAEBERLE, M. D. et al. Raman Chemical Imaging: Noninvasive Visualization of Polymer Blend Architecture. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 23, p. 4316-4321, 1995/12/01 1995. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ac00119a018> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

SCHWACH-ABDELLAOUI, K. et al. Controlled delivery of metoclopramide using an injectable semi-solid poly(ortho ester) for veterinary application. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 248, n. 1-2, p. 31-37, 2002. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517302003149> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

SHIRAHASE, T. et al. Miscibility and hydrolytic degradation in alkaline solution of poly(l-lactide) and poly(methyl methacrylate) blends. **Polymer**, v. 47, n. 13, p. 4839-

4844, 2006. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106004642> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

SILVA, M. A.; DE PAOLI, M.-A.; ISABEL FELISBERTI, M. Flory-Huggins interaction parameter of poly(ethylene oxide)/poly(epichlorohydrin) and poly(ethylene oxide)/ poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) blends. **Polymer**, v. 39, n. 12, p. 2551-2556, 1998. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386197005740> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

SIVALINGAM, G.; MADRAS, G. Thermal degradation of poly (ϵ -caprolactone). **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 1, p. 11-16, 2003. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391002003762> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

SKOOG, Douglas; HOLLER, James; NIEMAN, Timothy. **Princípios da análise instrumental**. 5.ed. São Paulo: Bookman, 2002.

SONG, J. et al. Blends of polyolefin/PMMA for improved scratch resistance, adhesion and compatibility. **Polymer**, v. 53, n. 16, p. 3636-3641, 2012. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238611200482X> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

SONG, M.-J. et al. Electrochemical serotonin monitoring of poly(ethylenedioxythiophene):poly(sodium 4-styrenesulfonate)-modified fluorine-doped tin oxide by predeposition of self-assembled 4-pyridylporphyrin. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 52, n. 0, p. 411-416, 2014. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566313005897> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

SONG, M. et al. Modulated differential scanning calorimetry: 8. Interface development between films of polyepichlorohydrin and poly(vinyl acetate). **Polymer**, v. 38, n. 3, p.

503-507, 1997. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386196005472> >. Acesso em: 18
dez. 2014.

SOUZA, N. L. G. D.; BRANDÃO, H. M.; DE OLIVEIRA, L. F. C. Spectroscopic and
thermogravimetric study of chitosan after incubation in bovine rumen. **Journal of
Molecular Structure**, v. 1005, n. 1–3, p. 186-191, 2011. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286011007022> >. Acesso em: 18
dez. 2014.

SOUZA, N. L. G. D.; BRANDÃO, H. M.; DE OLIVEIRA, L. F. C. Chitosan and
Poly(Methyl Methacrylate-Co-Butyl Methacrylate) Bioblends: A Compatibility Study.
Polymer-Plastics Technology and Engineering, v. 53, n. 4, p. 319-326, 2013.
Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1080/03602559.2013.844240> >. Acesso em: 18
dez. 2014.

SU, Z. et al. Compatibility and phase structure of binary blends of poly(lactic acid) and
glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene octane). **European Polymer Journal**, v.
45, n. 8, p. 2428-2433, 2009. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305709001803> >. Acesso em: 18
dez. 2014.

TAO, S. et al. Synthesis, characterization and slow release properties of O-
naphthylacetyl chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 4, p. 1189-1194, 2012.
Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712000963>
>. Acesso em: 18 dez. 2014.

TAYLOR, M. A. Recent developments in ectoparasiticides. **Veterinary Journal**, v.
161, n. 3, p. 253-268, 2001. Disponível em: <
[http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-
0034995113&partnerID=40&md5=60798cc1c320650ca14264beab99697a](http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0034995113&partnerID=40&md5=60798cc1c320650ca14264beab99697a) >. Acesso
em: 18 dez. 2014.

TORRES-HUERTA, A. M. et al. Comparative assessment of miscibility and degradability on PET/PLA and PET/chitosan blends. **European Polymer Journal**, v. 61, n. 0, p. 285-299, 2014. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305714003681> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

UNGER, M. et al. 3D FT-IR imaging spectroscopy of phase-separation in a poly(3-hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blend. **Vibrational Spectroscopy**, v. 75, n. 0, p. 169-172, 2014. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924203114001246> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

VERRIJK, R. et al. Reduction of Systemic Exposure and Toxicity of Cisplatin by Encapsulation in Poly-lactide-co-glycolide. **Cancer Research**, v. 52, n. 23, p. 6653-6656, December 1, 1992 1992. Disponível em: < <http://cancerres.aacrjournals.org/content/52/23/6653.abstract> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

VERT, M. Aliphatic Polyesters: Great Degradable Polymers That Cannot Do Everything†. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 538-546, 2005/03/01 2004. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/bm0494702> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

WESEŁUCHA-BIRCZYŃSKA, A. et al. Application of Raman spectroscopy to study of the polymer foams modified in the volume and on the surface by carbon nanotubes. **Vibrational Spectroscopy**, v. 72, n. 0, p. 50-56, 2014. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924203114000344> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

WINZENBURG, G. et al. Biodegradable polymers and their potential use in parenteral veterinary drug delivery systems. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 56, n. 10, p. 1453-1466, 2004. Acesso em: 18 dez. 2014.

YAO, Q.; WILKIE, C. A. Thermal degradation of blends of polystyrene and poly(sodium 4-styrenesulfonate) and the copolymer, poly(styrene-co-sodium 4-styrenesulfonate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 66, n. 3, p. 379-384, 1999. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391099000907> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

YILDIRIM, Y.; ORAL, A. The influence of γ -ray irradiation on the thermal stability and molecular weight of Poly(l-Lactic acid) and its nanocomposites. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 96, n. 0, p. 69-74, 2014. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X1300501X> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

YU, J.; WU, P. Crystallization process of poly(ϵ -caprolactone)–poly(ethylene oxide)–poly(ϵ -caprolactone) investigated by infrared and two-dimensional infrared correlation spectroscopy. **Polymer**, v. 48, n. 12, p. 3477-3485, 2007. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386107003928> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

ZHANG, G. et al. Miscibility and phase structure of binary blends of polylactide and poly(methyl methacrylate). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 41, n. 1, p. 23-30, 2003. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/polb.10353> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

ZHANG, W. et al. Maleic anhydride surface-modification of crosslinked chitosan membrane and its pervaporation performance. **Journal of Membrane Science**, v. 295, n. 1–2, p. 130-138, 2007. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738807001585> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

ZHAO, S. et al. PA6 and Kevlar fiber reinforced isotactic polypropylene: Structure, mechanical properties and crystallization and melting behavior. **Materials & Design**, v. 35, n. 0, p. 749-753, 2012. Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306911007412> >. Acesso em: 18 dez. 2014.

ANEXOS

✓ Trabalhos provenientes da tese

➤ Publicados em anais de eventos.

1. **SOUZA, N. L. G. D.**, SALLES, T.F., OLIVEIRA, L.F.C. Estudo das blendas poliméricas formadas a partir do Poli[N, N'-(1,3-fenileno)isofalamida] e poliepicloridrina. Em 37º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal.
2. SALLES, T.F.O; **SOUZA, N. L. G. D.**, OLIVEIRA L.F.C Estudo da formação de blendas poliméricas de quitosana acetilada Poli[N, N'-(1,3-fenileno)isofalamida] Em: III ENBRAER, 2013, Fortaleza.
3. **SOUZA, N. L. G. D.**, de Oliveira, Luiz Fernando C. Estudo da blenda polimérica formada a partir do poli(m-fenileno isofalamida) e poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de butila) por espectroscopia vibracional. Em: XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Ouro Preto.
4. **Souza, Nelson Luis G.D.**, OLIVEIRA, L.F.C. Estudo da blenda polimérica formada a partir da quitosana e poli(metil metacrilato-co-butyl metacrilato) por imagem e espectroscopia Raman Em: II Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 2011, Belo Horizonte.

➤ Artigo Publicado

1. SOUZA, N. L. G. D.; BRANDÃO, H. M.; DE OLIVEIRA, L. F. C. Chitosan and Poly(Methyl Methacrylate-Co-butyl Methacrylate) Bioblends: A Compatibility Study. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 53, p. 319-326, 2013.

✓ **Trabalhos paralelos**

➤ **Publicados em anais de eventos.**

- Fernandes, A.L.A., **SOUZA, N. L. G. D.**, OLIVEIRA, L.F.C. Estudo por espectroscopia Raman de madeiras diversas. Em: III ENBRAER, 2013, Fortaleza.
- **SOUZA, N. L. G. D.**, SALLES, T.F., OLIVEIRA, L.F.C. Reticulação da quitosana e poli(epicloridrina): Síntese e caracterização. Em: III ENBRAER, 2013, Fortaleza.
- SALLES, T.F., **SOUZA, N. L. G. D.**, OLIVEIRA, L.F.C. Síntese e estudo espectroscópico de complexos formados a partir ácido tiofeno-2-propanoico, 1,3- Bis(4-piridil)propano e os metais Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II). Em: XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2012, OURO PRETO.
- Fernandes, A.L.A., **Souza, Nelson Luis G.D.**, OLIVEIRA, L.F.C. Síntese e Estudo Espectroscópico de Complexos Formados a Partir do Ácido Tiofeno-2-propanoico e Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) e Zn(II). Em: II Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 2011, Belo Horizonte.

➤ **Artigos Publicados e Patentes**

1. Nelson Luis G. D. S.; Humberto C. G.; Marcia C. S.; Ana Luisa A. F.; Giselle C. P.; Renata D.; Luiz Fernando C. O. Crystal architectures of copper and zinc metal complexes containing 2-thiophenepropionate and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane building blocks. *Journal of Molecular Structure*, v. 1085, p. 21-27, 2014.
2. Nelson Luis G. D. S e Luiz Fernando C. O. Composto polimérico poli(1,3-dibenzil-1H-pirrol), derivado do pirrol. Pedido de patente junto ao INPI.

3. Nelson Luis G. D. Souza, Tamyres F. Salles, Humberto M. Brandão e Luiz Fernando C. de Oliveira. Preparation and studies of oxocarbon cross-linked chitosan. **Journal of the Brazilian Chemical Society**.