

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÍNTESE DE COPOLÍMEROS DE ENXERTIA  
DE POLI (METACRILATO DE METILA) EM AMIDO

LEONILDE GOMES DA SILVA AGRA

LEONILDE GOMES DA SILVA AGRA

SÍNTESE DE COPOLÍMEROS DE ENXERTIA  
DE POLI (METACRILATO DE METILA) EM AMIDO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CURSO  
DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA,  
EM CUMPRIMENTO ÀS EXIGÊNCIAS  
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Área de Concentração: TECNOLOGIA DE MATERIAIS NÃO METÁLICOS

Professor Orientador: LAURA HECKER DE CARVALHO

Campina Grande - Paraíba

Janeiro de 1992



A277s

Agra, Leonilde Gomes da Silva

Síntese de copolímeros de enxertia de poli (metacrilato de metila) em amido / Leonilde Gomes da Silva Agra. - Campina Grande, 1992.

98 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia.

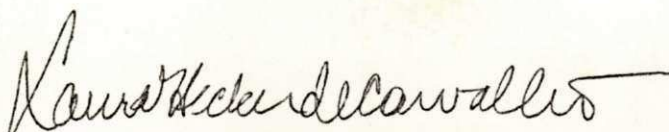
1. Polissacarídeos 2. Copolímeros de Enxertia de Poli 3. Dissertação I. Carvalho, Laura Hecker, Profa. II. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB) III. Título

CDU 66.095.26-922.3(043)

SINTESE DE COPOLÍMEROS DE ENXERTIA  
DE POLI (METACRILATO DE METILA) EM AMIDO

LEONILDE GOMES DA SILVA AGRA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 24 / 01 / 92



LAURA HECKER DE CARVALHO  
Orientadora



ARIOSVALDO ALVES BARBOSA SOBRINHO  
Componente da Banca



KEPLER BORGES FRANÇA  
Componente da Banca

Campina Grande - Paraíba

Janeiro de 1992

## DEDICATÓRIA

Dedico em particular, a duas pessoas especiais: uma que cultivei em silêncio, como modelo de minha vida, meu pai, Josino Agra. Outra, minha filha Clarissa, que me mostrou o amor nas coisas mais simples.

## AGRADECIMENTOS

- À orientadora, Professora Laura Hecker de Carvalho, pela atenção dispensada à este trabalho;
- Ao Coordenador de Pós-Graduação em Engenharia Química, na pessoa do Professor Kepler Borges França, pelas condições oferecidas para a execução desta dissertação;
- Aos colegas de curso, pelo apoio e companheirismo no decorrer do curso;
- Aos amigos, que ao longo dos anos estiveram comigo, compartilhando grandes momentos;
- Ao Professor Júlio Goldfarb, com quem iniciei meu trabalho de pesquisa.
- Odair Otávio Corte e Dirce Matsumura, da Refinaria de Milho Brasil, pela doação da amostra de amido de milho (Maizena) e bibliografia específica;
- Metacril, pela doação do monômero;
- A CPB pela doação do iniciante;
- A Marcelo e Lucio pelo trabalho de digitação.

A você, mestre e amigo, que me fortaleceu e deu-me sabedoria e conhecimento, para fazer e concluir este trabalho, que traz conhecimento ao mundo, a você, DEUS forte, muito obrigada.

## RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados copolímeros de Enxertia de Poli (metacrilato de metila) e amido, usando o Azo-bis-iso-butironitrila (AZDN) como iniciante.

Investigou-se a influência das concentrações de amido de milho e de AZDN nos percentuais de conversão e de enxertia e no peso molecular do homopolímero obtido em reações de enxertia, feitas em massa e desprovidas de agitação, após 4 horas de reação a 70° C.

Os resultados indicam que, maiores quantidades de substrato causam um pequeno decréscimo na conversão e percentuais de enxertia e de adição, e um leve aumento na eficiência de enxertia e peso molecular dos homopolímeros produzidos, enquanto que maiores concentrações de iniciante causam um decréscimo nos parâmetros de enxertia e peso molecular dos homopolímeros obtidos.



## ABSTRACT

This work deals with the synthesis of graft copolymers of Poly (methyl metacrylate) onto corn starch, using Azo-bis-isobutylnitrile (AZDN) as an initiator.

The influence of the concentrations of starch and AZDN on the extent of conversion, graft content and molecular weight of the homopolymer obtained in unstirred bulk reactions, after four hour of reaction at 70° C were investigated.

The results showed that higher quantities of starch result in decreased conversions, percent grafting and add-on, percentales and small increases in grafting efficiency and molecular weight of the homopolymers produced, while higher concentrations of initiator (AZDN) caused a decrease in the grafting parameters and molecular weight of the homopolymers obtained.

## LISTA DE SÍMBOLOS

AZDN .....	Azobisisobutironitrila
PMMA .....	Poli (Metacrilato de Metila)
.....	Alfa
PAN .....	Poli (acrilonitrila)
Mrad .....	Unidade de radiação
g .....	Grama
UV .....	Ultravioleta
Vinh .....	Viscosidade inerente
Mv .....	Peso Molecular Viscosimétrico médio
C .....	Concentração (mg/ml)
K, .....	Constantes que dependem de temperatura
m .....	Massa da amostra (g)
V .....	Volume (ml)
Psi .....	Unidade de pressão
Xn .....	Peso molecular numérico médio
Rp, Ri .....	Velocidade de iniciação e propagação
Kp, Kd e Kt .....	Constantes de propagação, decomposição e terminação
M .....	Peso molecular
(I) .....	Iniciador

## ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO.....	01
2 - FUNDAMENTO TEÓRICOS.....	04
2.1 - Introdução .....	04
2.2 - Copolímeros .....	05
2.2.1 - Definição .....	05
2.2.2 - Tipos de Copolímeros .....	05
2.2.3 - Reações de Copolimerização .....	07
2.2.3.1 - Cinética da Copolimerização.	08
2.2.4 - Copolímeros de Enxertia (Graft Copolymers).....	13
3 - REVISÃO DE LITERATURA .....	14
3.1 - Introdução .....	14
3.2 - Copolimerização de Enxertia em Celulose .....	15
3.3 - Copolimerização de Enxertia em Amido .....	26
4 - MATERIAIS E MÉTODOS .....	34
4.1 - Introdução .....	34
4.2 - Materiais .....	35
4.2.1 - Equipamento Utilizados .....	35
4.2.2 - Materiais Utilizados .....	35

4.3 - Metodologia .....	36
4.3.1 - Reações em Solução.....	36
4.3.2 - Reações em Massa.....	37
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	42
6 - CONCLUSÕES .....	59
7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	61
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	63
ANEXOS.....	74

#### ANEXO I

1.1 - INFORMAÇÕES SOBRE O AMIDO	
1.1.1 - Aplicações	
1.2 - INFORMAÇÕES SOBRE O POLI (Metacrilato de Metila)	
1.2.1 - Propriedades	
1.2.2 - Polimerização	
1.2.3 - Aplicações	
1.3 - INFORMAÇÕES SOBRE O AZDN	
1.3.1 - Aplicações	

#### ANEXO II

TABELAS DOS RESULTADOS PRELIMINARES

#### ANEXO III

TABELAS DOS RESULTADOS

## ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 5.1 .....	45
Figura 5.2 .....	46
Figura 5.3 .....	47
Figura 5.4 .....	50
Figura 5.5 .....	52
Figura 5.6 .....	53
Figura 5.7 .....	54
Figura 5.8 .....	55
Figura 5.9 .....	57
Figura 5.10 .....	58

## ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela 1 .....	88
Tabela 2 .....	89
Tabela 3 .....	89
Tabela 4 .....	90
Tabela 5 .....	94
Tabela 6 .....	95
Tabela 7 .....	96
Tabela 8 .....	97

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

O estudo da modificação química de produtos naturais (polissacarídeos) tem-se constituído numa fonte inesgotável de pesquisas de interesse mundial. Estes produtos são formados por matéria-prima renovável, de fácil obtenção e de baixo custo. Pequenas alterações químicas na sua estrutura podem gerar produtos que apresentam uma considerável variação nas suas propriedades químicas, físicas e mecânicas (Carvalho, 1989).

A celulose, em particular, é uma matéria-prima frequentemente investigada, pois, através de reações químicas relativamente simples, transforma-se em produtos termoplásticos de propriedades altamente desejáveis. A celulose, como obtida "in natura", não é facilmente processada. Para obtê-la numa forma termoplástica, é usual modificá-la quimicamente, processá-la e, então, regenerá-la (Carvalho, 1989).

Na UFPb já foram desenvolvidos copolímeros enxertados à base de Poli (Metacrilato de Metila) em celuloses diversas e em fibras de sisal. As reações, apesar de quimicamente bem

sucedidas, apresentaram grandes dificuldades de processamento, devido ao tamanho das fibras empregadas e à infusibilidade do substrato (Carvalho, 1989; Seminário Tec. Sisal, 1987).

O amido, que é um isômero da celulose, também tem sido extensivamente pesquisado, e foi escolhido no presente trabalho de dissertação, já que possui um conjunto de propriedades bastante desejáveis, tais como abundância, baixo custo, relativa solubilidade em água, facilidade de processamento e, por ser matéria-prima renovável (Morrison, 1979).

Devido à sua semelhança química com a celulose, o amido pode ser submetido, com sucesso, às mesmas reações de modificação química, tradicionalmente aplicadas à celulose. Naturalmente, haverá variações de extensão de reação, visto que a celulose e o amido apresentam diferentes morfologias, solubilidade e acessibilidade de grupos funcionais. O amido, por ser amorfo e apresentar-se na forma de pó fino, de granulometria coloidal, exige menos tratamentos preliminares e é facilmente processável, quando incorporado a matrizes termoplásticas.

Esta dissertação de Mestrado teve como objetivo principal a obtenção de copolímeros de enxertia (graft copolymers) de poli (metacrilato de metila) em amido e a posterior comparação entre as propriedades mecânicas destes copolímeros com as de blendas de mesma composição. Quebras

sucessivas de equipamento nos obrigaram a fazer reações em massa (ao invés de em suspensão) e os produtos obtidos não puderam ser processados adequadamente. Por conseguinte, o objetivo do trabalho foi alterado e esta dissertação trata da investigação da influência da concentração de amido de milho (substrato) e do iniciante (AZDN) na conversão, parâmetros de enxertia (grafting parameters) e do peso molecular do homopolímero (PMMA) gerado em reações em massa de metacrilato de metila, sem agitação e sem purga de gás inerte, na presença de amido de milho durante quatro horas a 70 °C.



## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 2.1 - INTRODUÇÃO

As reações de copolimerização por enxertia têm sido bastante utilizadas como técnica na modificação das propriedades físicas e químicas de polímeros naturais e sintéticos, e isto tem atraído muito interesse do ponto de vista prático e fundamental (Okieimen and Eghavevda, 1989).

O objetivo do presente capítulo é fornecer um embasamento teórico para um melhor entendimento do que seja um copolímero, dos tipos existentes, da maneira como eles são gerados, ou seja, as reações de copolimerização. (em especial a copolimerização de enxertia) e da influência da estrutura, conteúdo e distribuição dos monômeros nos copolímeros e de suas principais aplicações.

## 2.2 - COPOLÍMEROS

### 2.2.1 - Definição

Copolímeros são polímeros que contêm duas ou mais espécies de unidades monoméricas numa mesma molécula. As reações de copolimerização envolvem dois ou mais monômeros de diferentes estruturas polimerizadas simultaneamente (copolímeros estatísticos e alternados), sequencialmente ou unidos como prepolímeros (em bloco) ou na polimerização de um monômero na presença de um substrato polimérico (copolímero enxertado). Os copolímeros podem ter estruturas lineares, ramificadas ou reticuladas. Quando dois monômeros estão envolvidos, usa-se o termo copolímero; se três monômeros estão envolvidos, tem-se um terpolímero e, quando quatro ou mais monômeros estão envolvidos, usa-se o termo polímero multicomponente (Rodríguez, 1984; Young, 1987).

### 2.2.2 - Tipos de Copolímeros

Os copolímeros são classificados em quatro tipos principais. Copolímeros cujas unidades químicas não seguem qualquer ordenação, dispendo-se ao acaso, são chamados copolímeros aleatórios, estatísticos ou ideais. Quando há perfeita regularidade de constituição, dispendo-se as diferentes

unidades químicas alternadamente, são chamados de copolímeros alternados. Se, ao invés de uma unidade química de cada tipo, alternam-se sequências longas de uma mesma unidade química, o produto é denominado copolímero em bloco. No caso particular destes blocos existirem como ramificações poliméricas do esqueleto principal da macromolécula, fala-se de um copolímero de enxertia (graft copolymer) Rodriguez, 1984).

Para facilitar a visualização destes conceitos, tome-se duas unidades poliméricas representadas como e , respectivamente. De acordo com o arranjo assumido na cadeia, serão gerados copolímeros:

- a) ideais
- b) alternados
- c) em bloco
- d) de enxertia

Note-se que nos copolímeros de enxertia, nem a frequência, nem o comprimento dos "ramos" (enxertos) são fixos (Rodriguez, 1984; Young, 1987).

### 2.2.3 - Reações de Copolimerização

Copolímeros são gerados a partir da polimerização de dois ou mais monômeros e sofrem reações idênticas às dos seus homopolímeros. Assim sendo, pode-se obter copolímeros por reações em massa, solução, dispersão ou emulsão. Tal como nos homopolímeros, a funcionabilidade dos monômeros e da reação deve ser, no mínimo, igual a dois e a espécie ativa ou propagante pode ser um radical livre, um ânion ou um cátion. A cinética das copolimerizações segue a mesma dependência da cinética das homopolimerizações, no que se refere à concentração de monômero, iniciante, agentes de transferência e influência de temperatura (Rodrigues, 1984; Odian, 1970).

As diferenças cinéticas surgem devido à presença do comonômero e ao fato de que diferentes pares de monômeros terão reatividades e dependências de temperatura distintas (O dian, 1970, Young, 1987). A diferença de reatividade dos comonômeros faz com que a composição dos copolímeros seja, geralmente, diferente da composição dos monômeros alimentados no reator.

A distribuição dos monômeros no copolímero (e não somente a sua composição) tem um efeito marcante nas propriedades do produto final. Tome-se por exemplo um copolímero 50% de poliestireno e de butadieno. Considerando que o

poliestireno é um plástico rígido e quebradiço, e que o butadieno é tenaz e macio como uma borracha, de imediato, vê-se a vantagem de copolimerizá-los, a fim de se obter um material mais resistente, principalmente ao impacto. As propriedades físicas e mecânicas deste copolímero, obviamente, serão bastantes distintas, se o arranjo for ideal, alternado, em bloco ou de enxertia (Morrison, 1979; Odian, 1970; Young, 1987).

Em outras palavras, as reações de copolimerização permitem não só a obtenção de produtos com propriedades distintas das dos seus homopolímeros individuais, como são uma ferramenta importante na obtenção de produtos destinados a uma aplicação específica (tailor-made), pois permitem alterar as propriedades destes produtos, não só em função de sua composição, como também pelo arranjo (distribuição) dos monômeros no copolímero. O tipo de copolímero gerado, e sua composição, podem ser controlados em grande parte, de acordo com o método de síntese empregado, conforme veremos a seguir.

#### 2.2.3.1 - Cinética da Copolimerização

Os principais copolímeros industriais são gerados a partir de reações em cadeia de monômeros vinílicos, por iniciação via radicais livres e, em alguns casos, iônicas. As copolimerizações por etapas não têm tanta importância industrial. Assim sendo, desenvolveremos a seguir, a cinética de

copolimerização em cadeia, enfocando a reação de propagação, que é a que determina a composição do produto final (Rodriguez, 1984; Young, 1987).

A reação de propagação numa copolimerização pode ser representada por:



onde:

....  $M_{x,y}$  representa as concentrações de monômeros.

....  $M^*$  representa o centro ativo no monômero terminal, que se propaga, podendo ser um íon ou radical; e

$K_{xy}$  é a constante de propagação que representa a probabilidade de um centro ativo  $x$  adicionar o monômero  $y$ .

As razões de reatividade dos monômeros 1 e 2, portanto, são dadas por:

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}} \quad \text{e} \quad r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}, \quad (2.5)$$

ou seja, a razão entre as probabilidades de um monômero reagir consigo mesmo ou com o outro monômero. A reatividade relativa dos monômeros faz com que na grande maioria dos casos, a composição dos monômeros adicionados seja diferente da composição dos monômeros no copolímero (Rodriguez, 1984; Young, 1987).

No desenvolvimento cinético simples de uma copolimerização, assume-se que (Rudin, 1982; Odian, 1970)

- (a) - a concentração da espécie propagante não varia apreciavelmente em função do tempo, ou seja,

$$\frac{d [\text{espécie propagante}]}{dt} = 0. \quad (2.6)$$

Isto equivale a assumir o estado estacionário, ou seja, as velocidades de interconversão devem ser iguais e, portanto,

$$K_{12} \cdot M_1 \cdot M_2 - K_{21} \cdot M_2 \cdot M_1 = 0, \quad (2.7)$$

ou seja,

$$K_{12} \cdot M_1 \cdot M_2 = K_{21} \cdot M_2 \cdot M_1; \quad (2.8)$$

- (b) - a reatividade é independente do peso molecular e do monômero que precede o centro ativo;
- (c) - a reação de propagação é a única que tem importância. Baseando-se nestas suposições, e utilizando-se o conceito de razões de reatividade, chega-se à equação de copolimerização:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1 \cdot (r_1 \cdot M_1 + M_2)}{M_2 \cdot (M_1 + r_2 \cdot M_2)} \quad (2.9)$$

onde  $dM_x$  indica a variação da concentração do monômero  $x$  em função do tempo,  $M_x$  é a concentração inicial (alimentada ao reator) do monômero  $x$  e  $r_x$  é a razão de reatividade do monômero  $x$ .

Esta mesma equação é mais convenientemente expressa em termos de fração molar e, neste caso, é dada por:

$$F_1 = \frac{r_1 \cdot f(1)^2 + f_1 \cdot f_2}{r_1 \cdot f(1)^2 + 2 \cdot f_1 \cdot f_2 + r_2 \cdot f(2)^2} \quad (2.10)$$

onde

$$F_1 = \dot{1} - F_2 = \frac{d[M_1]}{d([M_1] + [M_2])} \quad (2.11)$$

e

$$f_1 = \dot{1} - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (2.12)$$

$F_1$  e  $F_2$  são as frações molares dos monômeros  $M_1$  e  $M_2$  no copolímero e  $f_1$  e  $f_2$  são frações molares do monômeros  $M_1$  e  $M_2$  adicionadas ao reator.

Assim sendo, serão gerados copolímeros:

- a) ideais: quando  $r_1 \cdot r_2 = \dot{1}$ , com  $r_1 = \dot{1}$  e  $r_2 = \dot{1}$ ;
- b) alternados: quando  $r_1 \cdot r_2 = 0$ , com  $r_1 = 0$  e  $r_2 = 0$ .



Neste caso,  $F_1 = f_1 = 0.5$ ;

c) em bloco: quando  $r_1 \cdot r_2 > 1$ , com  $r_1$  e  $r_2 > 1$ .

Há casos especiais quando:

1)  $r_1 \gg 1$  e  $r_2 \gg 1$

Neste caso, tem-se uma homopolimerização simultânea e independente;

2)  $r_1 \gg r_2$ , com  $r_1 \gg 1$  e  $r_2 \ll 1$

Neste caso, tem-se uma homopolimerização consecutiva.

3)  $r_1 < 1$  e  $r_2 < 1$

Neste caso, existe uma composição azeotrópica, onde  $f_1 = F_1$ .

É importante notar que as razões de reatividade dependem do par de monômeros polimerizados e não podem ser previstas a partir de homopolimerizações. As razões de reatividade dependem da estabilidade dos monômeros e seus centros ativos, ou seja, são influenciadas pelos grupos substituintes das ligações vinílicas, o que implica em efeitos de ressonância, efeitos polares e efeitos estéricos e variam de acordo com o método de iniciação (Billmeyer, 1978).

#### 2.2.4 - Copolímeros de Enxertia (Graft Copolymers)

Na síntese de copolímeros de enxertia, faz-se reagir um monômero ( $M_1$ ), na presença de um polímero ( $P_2$ ) ou substrato. Neste processo, é comum a coexistência de homopolímero gerado durante a polimerização do monômero 1 ( $P_1$ ), substrato que não foi atacado ( $P_2$ ) e produto de enxertia gerado pela polimerização do monômero ( $M_1$ ) com o substrato ( $P_2$ ), ou seja,  $P_1 - g - P_2$ .

Uma vez que a tendência é sintetizar copolímeros a partir de estruturas distintas, (o que implica em diferentes solubilidades), o que geralmente se faz é, por meio de solvente, extrair pelo menos um dos homopolímeros. A separação do produto de enxertia dos homopolímeros ( $P_1$  e  $P_2$ ) é bastante difícil, e, em muitos casos, impossível. Geralmente, é fácil separar um dos homopolímeros, mas não o outro, pois o copolímero de enxertia terá solubilidade intermediária entre os dois polímeros que o geraram e, dependendo da sua composição, tende a aproximar-se de um dos homopolímeros. Normalmente, é mais fácil extrair o homopolímero  $P_1$ .

Assim sendo, o teor de enxertia é, na grande maioria dos casos, determinado de maneira indireta, por diferença de peso entre o produto obtido, o produto após a extração e a quantidade de  $P_1$  produzida e  $P_2$  adicionado ao reator. Nos casos onde o teor de enxertia é significativo, pode-se determiná-lo através de métodos espectroscópicos (Rudin, 1982; Young, 1987).

## CAPÍTULO 3

### REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo será feita uma revisão da literatura sobre copolímeros de enxertia, tendo como substrato polímeros naturais. Para facilitar a leitura, a revisão bibliográfica foi dividida em duas partes: a) Enxertia em celulose e b) Enxertia em amido.

Celulose e amido são polímeros que ocorrem na natureza e são matéria-prima barata e renovável. A utilização destes polímeros como substrato para a copolimerização de enxertia de monômeros vinílicos é bastante investigada, pois os copolímeros gerados têm aplicações e propriedades muito interessantes.

Os métodos de iniciação e monômeros mais frequentemente utilizados, a influência das condições de reação e as propriedades e aplicações de alguns destes produtos serão apresentados a seguir.

### 3.2 - COPOLIMERIZAÇÃO DE ENXERTIA EM CELULOSE

As reações de enxertia de polímeros sintéticos em celulose começaram a ser sistematicamente estudadas a partir de 1950 e, hoje em dia, permanecem sendo um campo de pesquisa extremamente fértil. Isto pode ser facilmente comprovado no livro de Hebeish e Guthrie, publicado em 1981, que é exclusivamente dedicado a esta área, e que inclui mais de mil referências.

Há vários métodos de enxertia em celulose, sendo que a grande maioria utiliza a iniciação por radicais livres. Os métodos mais tradicionais utilizam sistemas de oxidação-redução (redox), oxidação direta ou irradiação de alta energia, enquanto que os mais recentes incluem reações de xantato (Kokta, 1982), radiações ultra-violeta para modificações superficiais (Garnett, 1982; Artur, 1982), e em menor escala, plasma (Stannett, 1982).

A maioria destas reações é feita convenientemente em meio heterogêneo, mas há pesquisas onde as reações ocorrem em meio homogêneo, e que utilizam solventes para a celulose. Cada um destes métodos tem suas vantagens e desvantagens e, o maior desafio técnico para os pesquisadores está justamente no controle da reação, de modo a permitir maior reprodutibilidade dos parâmetros de enxertia, do peso molecular e diminuir ou reduzir a formação de homopolímeros (Stannett, 1982; Hebeish, 1981).

As reações de enxertia envolvem a polimerização de um

monômero na presença de um substrato (ex.: a celulose), de modo que o polímero formado esteja quimicamente unido ao substrato. É muito difícil evitar a ocorrência de homopolimerização nestas condições. Para se diminuir a concentração de homopolímero, é interessante que a etapa de iniciação esteja atrelada à formação de macrorradicais celulósicos. Mesmo assim, é comum ocorrer reações de transferência, o que torna quase impossível impedir a formação de homopolímero. Dentre os vários métodos de enxertia de monômeros vinílicos em celulose (Heibeish, 1981), o mais popular e amplamente pesquisado, é o método redox com íon cério (nitrato, ou sulfato cério amoniacal). Este método foi primeiramente proposto por Mino e Kaizerman em 1958 para tióis, glicóis, aldeídos e aminas e estendido por Schwab a substratos celulósicos (Heibeish, 1981; Kokta, 1982). A popularidade deste método se deve justamente ao fato do mecanismo de iniciação envolver os grupos hidroxila da celulose, gerando macrorradicais diretamente no substrato e diminuindo a formação de homopolímero. Além disto, estas reações são feitas em meio aquoso, à temperaturas relativamente baixas (30 - 40 °C) e se completam em tempos razoavelmente curtos (3 a 5 horas), ou seja, são reações rápidas, baratas e de fácil controle térmico e viscoso. Apesar de todas estas vantagens, o normal é se obter cerca de 20 a 50% de eficiência de enxertia em reações bem comportadas. Estudos demonstram que há alguma degradação do substrato sob as condições normais de reação, mas, que este, em geral, não é um fator limitante nas possíveis aplicações industriais destes produtos

(Gagneux, 1976).

A maioria das reações de enxertia em celulose ocorrem em meio heterogêneo, e isto gera um problema técnico no que se refere à reprodutibilidade das reações em larga escala, que se torna bastante difícil. Além disto, os pesos moleculares dos polímeros enxertados em geral são muito altos e a frequência de enxertia é larga, o que implica dizer que as cadeias enxertadas são poucas e longas. Isto foi atribuído à heterogeneidade das reações, levando à oclusão de radicais livres e à ocorrência de um efeito gel (efeito Trommsdorff) substancial, que implica em elevado peso molecular com larga distribuição e difícil controle e reprodutibilidade das reações. Há poucos casos em que os enxertos têm baixo peso molecular. Em geral, isto ocorre em reações homogêneas ou em presença de um solvente para o homopolímero. Estudos mostram que estas reações são controladas por difusão (Stannett, 1982).

As propriedades mecânicas dos copolímeros de enxertia em celulose não têm sido tão boas quanto o esperado. Pouca melhoria tem sido obtida e isto tem sido atribuído à natureza semi-cristalina do substrato, que é pouco alterado em condições heterogêneas, onde somente as regiões amorfas participam das reações (Stannett, 1982; Hon, 1982).

Mesmo sem alterar substancialmente as propriedades mecânicas do substrato, a copolimerização por enxertia em celulose provoca uma grande alteração das outras propriedades que

tornam o produto bastante atraente. Este é o caso de propriedades superficiais como a resistência à abrasão, adesão e molhabilidade, ou propriedades como a diminuição da absorção de água, retardamento de chama, estabilidade dimensional, capacidade de troca iônica, propriedades bactericidas, hemostáticas, repelência ao óleo e à água, e até mesmo biodegradabilidade. A maioria dos produtos comerciais é de natureza têxtil, e na União Soviética fabricam-se fibras à base de celulose com algumas das propriedades acima mencionadas, bem como fibras de troca iônica para usos especiais, como a recuperação de metais preciosos pesados e fixação de enzimas por mecanismo de enxertia por xantato e redox. As pesquisas na enxertia de fibras têxteis continuam, mas as perspectivas de industrialização para aplicações em larga escala e a curto prazo são remotas (Gagneux, 1976).

A enxertia em polpa e papel também tem sido estudada, mas, em menor escala. Estudos demonstram que a enxertia de polímeros em papel gera um produto com resistência a úmido superior à de produtos em que o polímero foi unicamente depositado na sua superfície. Assim, os produtos enxertados são fortes, tenazes, flexíveis e com boa resistência a seco e a úmido. Além disto, pode-se enxertar, sem alterar substancialmente a porosidade, o que levou ao desenvolvimento de papéis de filtro com cargas iônicas e que podem ser extremamente úteis em filtros de ar. O material, apesar de termoplástico e, portanto,

facilmente processável, não resultou num produto comercial (Hebeish, 1981).

O problema da falta de industrialização em larga escala destes produtos parece ser, principalmente, econômico. Pode-se obter produtos bastante semelhantes pelo recobrimento do substrato por polímeros ou pela formação de blendas e compósitos. Estas técnicas eliminam a necessidade de reação, isolamento e purificação dos produtos, reduzindo, assim, os custos de produção.

Talvez as aplicações mais promissoras sejam as que utilizam cadeias enxertadas iônicas, como as do ácido poliacrílico (ou acrílicos) para aplicações em membranas por osmose inversa, hiper-filtração ou troca iônica, filtros de ar super absorventes no campo da higiene pessoal, fraldas descartáveis e agricultura (Hebeish, 1981).

As polpas enxertadas são produzidas em larga escala para aplicações como agentes espessantes e dispersantes, removedores de corantes e outras impurezas de efluentes têxteis, além de serem capazes de destruir emulsão de água-óleo pela remoção dos surfactantes (Kebeish, 1981).

Kokta e colaboradores (1982) investigaram a enxertia de acrilonitrila em polpa de madeira pelo chamado método de xantato. A reação é de oxidação-redução e o sistema é o sulfato ferroso /  $H_2O_2$ . A polpa de madeira foi condicionada por mercerização e xantação antes de entrar em contato com o sistema de iniciação.



Neste trabalho, os efeitos do pH, concentração de  $H_2O_2$ , tempo, temperatura e concentração relativa de polpa/monômero, bem como o efeito de diferentes concentrações residuais de lignina nos parâmetros de enxertia foram analisados. Os autores puderam então propor um conjunto ótimo de condições de reação e altíssimas conversões capazes de gerar eficiências próximas a 100%.

Ang e colaboradores, (1984) investigaram o efeito da concentração de ácido ( $H_2SO_4$  e  $H_3PO_4$ ) em reações de enxertia de estireno em celulose, por irradiação com luz UV e por raios - . Ficou comprovado que o ácido aumenta o número de cadeias enxertadas e diminui o seu tamanho. Variáveis importantes que alteram a quantidade de homopolímero formado são a dose de radiação, taxa de dosagem e concentração de monômero.

Nos últimos anos, foram desenvolvidos trabalhos inovadores, como os de Artur e colaboradores, (1982) que estudaram a obtenção de copolímeros em bloco e de enxertia, obtidos pela reação de macrorradicais celulósicos com monômeros vinílicos.

Nestes casos, o monômero (em fase vapor em solução) entra em contato com a celulose e a iniciação pode ser feita por processo iônico, por irradiação ou via radicais livres. Os autores indicam que são gerados macrorradicais celulósicos nos dois últimos casos e que nestas reações heterogêneas fundamentais, a meia-vida e acessibilidade dos radicais formados,

bem como as interações do monômero com as fibras de celulose. A formação de copolímeros causaram alterações morfológicas do substrato. (Stannett, 1982; Arthur, 1982).

Alguns exemplos relevantes de utilização de sistemas de iniciação são mostrados à seguir:

Stannet e colaboradores, (1981) estudaram a reação de enxertia do ácido acrílico em celulose utilizando o sistema redox de íon cério. O método foi modificado, de modo a promover um aumento na eficiência de enxertia. Foi feito um pré-tratamento das fibras com sulfato cério amoniacal, seguido de lavagem para remover o excesso. A reação foi realizada usando tolueno como solvente para reduzir a formação de homopolímeros. Sob estas condições, pode-se obter até 92% de enxertia. Estudou-se o efeito da concentração de iniciante, monômero, tempo e temperatura nos parâmetros de enxertia e peso molecular dos polímeros obtidos.

Habibuddowla, (1981) estudou as propriedades mecânicas dos produtos resultantes da copolimerização de enxertia de metacrilato de metila em fibras de juta branqueada ou desengordurada e de rayon, iniciadas por sulfato cério amoniacal na presença de ar.

A enxertia de metacrilato de metila nestas fibras, diminuiu sensivelmente a tenacidade dos produtos, enquanto que o seu efeito no módulo tênsil na ruptura ( $I_{rup} = \text{tenacidade na ruptura} / \text{alongação na ruptura}$ ) não foi muito claro. O decréscimo

na tenacidade é dependente do tipo de substrato e temperatura de reação mas, em geral, maiores decréscimos foram observados em temperaturas de reação mais elevadas.

O tipo de substrato (juta desengordurada, juta branqueada ou rayon) tem um efeito no teor de enxertia e portanto na tenacidade e módulo na ruptura dos produtos gerados.

Lin e colaboradores, (1982) estudaram a polimerização de acrilonitrila em bambú, usando o método de iniciação do íon cério e os produtos foram analisados por espectroscopia no infravermelho e por gravimetria. Ficou evidente que a eficiência de enxertia depende fortemente da temperatura e concentração de íon cério e da concentração de lignina das amostras. Há um valor ótimo de temperatura (40°C) e concentração de iniciante (0,15 mol/l), onde a eficiência de enxertia é máxima. À concentrações de íon cério superiores a este valor, a homopolimerização começa a predominar.

Outros métodos de iniciação para a obtenção de polímeros de enxertia em celulose são os que utilizam radiação.

Fouassier, (1981) investigou as reações de foto-enxertia de monômeros vinílicos em celulose de madeira, utilizando radiação no ultravioleta e iniciantes como a fenil acetofenona e beazofenona que absorvem na região do UV e geram radicais livres.

Estes estudos são interessantes, pois as reações de

foto-enxertia degradam menos o substrato e têm aplicações comerciais potencialmente valiosas. A foto-enxertia por ultravioleta é mais limitada, pois a sua penetração é baixa e serve unicamente para tratamentos superficiais durante ou após a confecção do papel. Fouassier demonstrou que os teores de enxertia e homopolímero produzidos dependem fortemente da concentração de monômero e iniciante e que há um valor ótimo de concentração de iniciante acima do qual o teor de enxertia decresce devido à reações secundárias.

Hon e Chan (1981) investigaram reações de enxertia foto-induzidas de metacrilato de metila em celulose e derivados de celulose (metil, etil, acetil, hidroxietil e carboximetil celulose). Seus estudos comprovam que os enxertos na celulose ocorreram na cadeia principal, enquanto que, nos derivados de celulose, foram nas cadeias laterais. Altos graus de enxertia foram obtidos com luz ultra-violeta em meio homogêneo. Menores teores de enxertia foram obtidos em meio heterogêneo. Comprimentos de onda maiores do que 280nm favorecem a enxertia, enquanto que os de cerca de 254nm (mais enérgicos) acabam por gerar mais homopolímero.

Akira e Shiró, (1981) estudaram a foto-enxertia de metacrilato de metila em derivados celulósicos aldeídicos e carboxílicos. Seus estudos demonstraram que estas reações são facilitadas em relação às de monocarboxil celulose, e que o teor de enxertia e número de cadeias enxertadas variam com o tipo e

posição do grupo carbonila, comprimento de onda e solvente empregados.

Srinivasam e Colaboradores, (1982) investigaram as reações de enxertia de metacrilato de metila em nitrato de celulose, iniciadas em meio heterogêneo por íon cério e por peróxido de benzoíla (BPO) ou por azobis isobutironitrila (AZDN) em meio homogêneo. Os efeitos da concentração de iniciante, de monômero e de substrato bem como o efeito do tempo de reação no teor de enxertia e peso molecular das cadeias enxertadas foram analisados. Os copolímeros foram caracterizados por espectroscopia no infra-vermelho, cromatografia por permeação em gel (GPC), ressonância magnética nuclear (RMN) e por viscosimetria. O estudo conclui que o mecanismo de iniciação por íon cério envolve a formação de um complexo entre o iniciante e o substrato, enquanto que o dos iniciados por BPO ou AZDN em meio homogêneo não ocorrem por abstração de hidrogênio da celulose, e sim pelo ataque a uma insaturação produzida no substrato após a remoção de um grupo nitrato, seguido de enolização da celulose.

Os resultados indicam que, nas reações iniciadas por íon cério em meio heterogêneo, o percentual de enxertia e o peso molecular dos produtos sofrem um aumento inicial e estabilizam com o tempo, que o percentual de enxertia aumenta com a concentração de iniciante e de nitrato de celulose até um certo valor, após o que decrescem e conforme o esperado, o peso molecular das

cadeias enxertadas diminuí com a concentração de iniciante (Srinivan, 1982).

As reações de enxertia de metacrilato de metila em nitrato de celulose iniciadas por AZDN apresentaram percentuais de enxertia mais elevados dos que as iniciadas por BPO que, reconhecidamente, é um iniciante com capacidade de abstração de hidrogênio bastante superior à do AZDN. O percentual de enxertia:

- a) aumenta com a concentração de iniciante até um valor crítico, após o qual tende a diminuir;
- b) aumenta com o peso molecular;
- c) diminui e o peso molecular aumenta com o aumento na concentração de monômero.

Segundo Srinivasan, (1982) a baixas concentrações de monômeros, os radicais formados são preferencialmente utilizados nas reações de enxertia, enquanto que, a concentrações mais elevadas, há um predomínio da homopolimerização. As reações de enxertia em meio homogêneo foram mais eficientes do que as em meio heterogêneo, devido à precipitação e interferência do homopolímero durante a reação em meio heterogêneo.

### 3.3 - COPOLIMERIZAÇÃO DE ENXERTIA EM AMIDO

Vários são os trabalhos que versam sobre copolímeros de enxertia em amido. As pesquisas nestas áreas procedem de maneira análoga às que utilizam a celulose como substrato. Isto ocorre devido à semelhança entre as estruturas químicas da celulose e do amido (Weaver, 1976).

Encontra-se na literatura várias descrições de reações que utilizam amidos no estado natural como os amidos de milho, trigo, mandioca, batata e tapioca ou amidos processados ou modificados como a dextrana, amido, amido oxidado, etc... (33). Estas reações, conforme ilustradas anteriormente para as copolimerizações de enxertia em celulose, utilizam principalmente métodos de iniciação via radicais livres geradas por reações de oxidação-redução, homólise térmica (AZDN, peróxidos) e irradiação (Weaver, 1976).

O método de iniciação mais empregado é o de oxidação-redução com sistemas à base de íon cério amoniacal (sais nitrato ou sulfato) e ácidos ( $\text{HNO}_3$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), que favorecem a formação de copolímeros enxertados. Os monômeros mais utilizados são: acrilonitrila, acrilamidas e metacrilatos. O uso de comonômeros também ocorre, mas em menor escala (Ogiwara, 1967; Weaver, 1976).

Os produtos resultantes destes processos têm inúmeras aplicações, tais como: materiais plásticos biodegradáveis,

agentes flocculantes, adesivos, retentores de pigmentos e coberturas brilhantes para a indústria de papel, espessantes e dispersantes de pigmentos para a indústria de tintas, e, principalmente, materiais absorventes para uso em higiene feminina, fraldas descartáveis, esponjas cirúrgicas, guardanapos descartáveis, lentes de contato flexíveis e como barreiras contra a umidade para cabos subterrâneos e fundações de edifícios, para controle de erosão e para condicionamento de solos. (Weaver, 1976).

Fanta e colaboradores, (1967) investigaram a copolimerização de enxertia de acrilonitrila em amido gelatinizado, iniciada pelo sistema nitrato cérico amoniacal/ácido nítrico. Entre os aspectos abordados, ressalta-se a influência das condições de reação, o uso de modificadores de cadeia na composição do copolímero e efeitos de diluição na frequência de enxertia e pesos moleculares das cadeias enxertadas. Os resultados indicam que estes parâmetros são fortemente dependentes das concentrações dos reagentes e que maiores quantidades de PAN de menor peso molecular são enxertadas à altas diluições; que a origem do amido não afeta o peso molecular e frequência dos enxertos, que os grãos de amido são enxertados externamente e que modificadores de cadeia como o cianeto cúprico, reduzem fortemente o peso molecular e diminuem a frequência das cadeias enxertadas.



A saponificação destes produtos (amido-g- PAN) converte os grupos nitrila a uma mistura de carboxilato e carbamida e leva à formação de um gel insolúvel capaz de absorver quantidades de água deionizada superiores a mil vezes o seu peso em poucos minutos. Estes produtos encontram largo potencial de aplicação na agricultura e em produtos descartáveis, destinados à absorção de fluidos corporais. Ficou comprovado que produtos gerados pela adição de iniciante de forma sequenciada, tinham propriedades absorventes superiores (Weaver, 1976; Fanta, 1966).

Castel e colaboradores, (1988) também investigaram copolímeros de enxertia de acrilolnitrila em amido, usando o ion cério como iniciante. A influência do tipo de amido no teor, frequência e peso molecular das cadeias enxertadas, bem como as relações entre as condições de hidrólise alcalina e absorção de líquidos foram analisadas. Ficou evidente que o tipo de amido influencia o peso molecular do PAN enxertado e, portanto, a capacidade de retenção de líquidos (ao contrário do que foi reportado por Fanta, (1966). Absorções mais elevadas foram obtidas em amostras com baixo teor de amilose, e há condições ótimas de hidrólise, onde a absorção é máxima. Estes produtos são utilizados como super-absorventes na indústria de higiene feminina, fraldas descartáveis e esponjas dentais e cirúrgicas.

Bagley e colaboradores, (1977) desenvolveram compósitos à base de uma carga rígida (amido) enxertada com um termoplástico e obtiveram produtos com biodegradabilidade melhorada. O amido

serve também como carga ao termoplástico, diminuindo os custos. Os copolímeros foram obtidos por irradiação de uma mistura de 40g de amido/40 g de monômero/ 10ml de água com raios - (1 Mrad em 62 min). Estes produtos são facilmente estrusados, gerando plásticos uniformes e de boa qualidade. Blendas destes materiais com seus homopolímeros ou com plastificantes geram produtos de baixa qualidade.

Masuda e colaboradores, (1978) obtiveram resinas absorventes (até 500 vezes o seu peso) biodegradáveis, utilizando celulose ou amido como substrato, pelo menos um monômero hidrossolúvel (ou que se torne hidrossolúvel quando hidrolizado) contendo uma ligação dupla e um agente de reticulação iniciados pelo sistema nitrato cério amoniacal/ácido nítrico a 35°C em meio aquoso.

Reid, (1977) demonstrou que o tratamento superficial utilizando soluções diluídas de glioxal em copolímeros de enxertia de acrilamidas-g-amido levemente reticulado por monômero divinílico hidrossolúvel, aumentatou em até 5 vezes a capacidade absorvente destes produtos. As suas principais aplicações são na área de higiene (absorvents), médica (esponjas) e agricultura.

Um dos problemas dos copolímeros de amido-g-PAN é a sua incapacidade de absorção em posição estacionária (fraldas, absorventes femininos, tampões, bandagens, etc...), o que invibializa o seu uso. Jones e Elmquist, (1977), solucionaram

este problema pela mistura de um cloreto amônio quaternário graxo (10 a 20%) ao copolímero de enxertia.

Fanta e Burr, (1976) desenvolveram um método de enxertia em amido a seco, eliminando as etapas de isolamento e secagem dos produtos finais. Neste método, a uma solução aquosa concentrada (20 a 50%) de um monômero hidrossolúvel (ex., acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, etc...) adiciona-se amido suficiente para absorver toda a solução monomérica, de modo que a massa pareça seca ou levemente úmida (em geral a relação amido/monômero varia de 1:1 a 20:1. A massa é purgada com nitrogênio e irradiada com raios de cobalto-60 com dose total de irradiação de 0,1 Mrad. As conversões são quase quantitativas, e o produto obtido, com cerca de 17% de adição e 93% de eficiência de enxertia, pronto para o uso. É um método ideal para um processo contínuo. Os pesos moleculares obtidos são baixos mas, mesmo assim, os produtos são úteis como floculantes para remoção de sólidos suspensos em água e como aditivos na manufatura de papel.

Sosa, (1978) propôs um método para acelerar e controlar a degradação de celulose ou amido em solução na presença de monômeros vinílicos. Os radicais formados durante a degradação são os responsáveis pela iniciação dos monômeros vinílicos. As vantagens deste método se devem à facilidade de controlar a degradação; da reação ser homogênea, o que facilita a purificação e caracterização dos produtos, e ser um processo relativamente

barato, e rápido de polimerização. Os produtos obtidos por este método são copolímeros em bloco gerados em soluções aquosas de hidróxido cúprico amoniacal  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$  utilizados como trocadores de íons, agentes de dispersão e como aditivos para papel. Os monômeros mais empregados para estes fins são metacrilato de metila, acrilonitrila, ácido acrílico e ácido metacrílico.

Okieimen e Egharevba, (1989) estudaram a copolimerização de enxertia de acrilato de etila em amido em meio aquoso, utilizando o íon cério como iniciante. A dependência dos parâmetros de enxertia, peso molecular e frequência das cadeias enxertadas em função das concentrações de monômero e iniciante foram investigadas. Os resultados indicam que o teor de enxertia aumenta com a concentração de iniciante, alcança um máximo e decresce a altas concentrações de iniciante; o peso molecular diminui com um aumento na concentração de iniciante, enquanto que o número de cadeias enxertadas aumenta com a concentração de iniciante e diminui com a de monômero. Estes resultados foram atribuídos à complexação entre o iniciante e o substrato, à dificuldade de iniciação por parte dos macrorradicais formados no amido e à uma possível formação de copolímeros em bloco sob as condições experimentais empregadas.

Os mesmos autores, (1989) investigaram a copolimerização de enxertia de uma mistura de acrilato de etila e acrilonitrila em amido na presença de íon cério. Os resultados

indicam que o teor de enxertia de acrilato de etila é acentuado por pequenas quantidades de acrilonitrila, e que o monômero acrilato de etila é mais reativo do que o acrilonitrila em relação à reação de enxertia.

Vasquez e colaboradores, (1987) estudaram o efeito do tempo de reação na enxertia de acrilato de butila em amilose, iniciada por íon cério. Os resultados indicam um aumento e posterior estabilização dos parâmetros de enxertia em função do tempo de reação. Isto foi atribuído à formação do copolímero de enxertia dificultar o acesso das moléculas de acrilato de butila a outros centros ativos do carboidrato.

Onishi e colaboradores, (1978) pesquisaram a preparação e as características de copolímeros de enxertia de metacrilato de metila com dextrana, usando nitrato cério amoniacal como iniciante. Os produtos obtidos são mais higroscópicos do que o PMMA e podem ser moldados em lentes de contato transparentes, com compatibilidade para lágrimas. Estudos de microscopia eletrônica de varredura indicaram que a superfície destas lentes tinham estrutura meio heterogênea, com grãos de 0,2mm distribuídos uniformemente.

Kamya e colaboradores, (1976) produziram copolímeros de enxertia de alquil metacrilato em dextrana, com excelentes propriedades óticas, adequadas à confecção de lentes de contato. As reações podem ser feitas em solução, emulsão ou suspensão por

sistema de iniciação redox (íon cério); por peróxido ou por compostos AZO, ou mesmo omitindo o catalizador e os produtos termo-polimerizados ou por irradiação com raios  $\gamma$ , feixe de elétrons ou por raios UV.

As temperaturas empregadas variaram de 0°C a 75°C, de acordo com o sistema de iniciação utilizado.

Brockway, (1964) investigou a eficiência e frequência de enxertia de metacrilato de metila em amido de milho, iniciado por peróxido de hidrogênio. Os resultados indicaram que, neste sistema, o peso molecular das cadeias formadas é alta, e que a frequência é bastante baixa (poucas cadeias enxertadas) mas que tanto o comprimento das cadeias quanto a frequência de enxertia podem ser bastante alterados por mudanças nas concentrações relativas dos reagentes. A frequência mais alta obtida foi de uma cadeia enxertada a cada 250 unidades de glicose do amido. Em amido oxidado, a enxertia foi mais frequente e a adição gradual de monômero e iniciante também aumentou esta frequência. Concentrações mais elevadas de iniciante causaram decréscimo no peso molecular e aumento na frequência de enxertia do metacrilato de metila em amido.

Ficou evidente nesta pequena amostra das pesquisas de copolímeros de enxertia em amidos, que o principal método é o que utiliza o sistema redox de íon cério, e que os produtos obtidos têm amplas aplicações, principalmente devido à sua capacidade de absorção e retenção de fluídos.

## CAPÍTULO 4

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 - INTRODUÇÃO

Este capítulo encontra-se subdividido em duas partes: Materiais e Métodos. Em materiais trataremos dos componentes utilizados, ou seja, o substrato, o monômero e o iniciante empregados no trabalho experimental e algumas de suas características principais. Em Métodos, descreveremos os experimentos realizados com os componentes mencionados anteriormente, as condições nas quais estes ensaios foram realizados e as técnicas utilizadas.

Inicialmente foi feito um estudo comparativo do efeito da concentração de diversos iniciantes (Peróxido de Benzofila, AZDN e sistema redox  $Ce^{+4}/HNO_3$ ) na polimerização de enxertia do Metacrilato de Metila em Amido de Milho (Maizena), analisando-se os seguintes parâmetros: Percentual de Conversão, Teor de enxertia (grafting), Eficiência de enxertia (Eff of grafting) e de Adição (Add-on), bem como o Peso Molecular do homopolímero (PMMA) produzido.

Devido à quebras sucessivas de equipamentos, o que inviabilizou as reações em solução, foram finalmente feitas as reações de copolimerização em massa.

## 4.2 - MATERIAIS

### 4.2.1 - Equipamentos Utilizados

Além da aparelhagem comum aos laboratórios de pesquisas, foram usados os seguintes equipamentos especiais;

- Estufa à vacuo, modelo 099EV; procedência : Fanem, SP;
- Balança de Precisão modelo Sartorius, 2462, fabricado por Sartorius GMGH, Alemanha;
- Viscosímetro de Ubbelohde, 50.

### 4.2.2 - Materiais Utilizados

#### a) Monômero

O monômero Metacrilato de Metila (MMA), foi purificado do seguinte modo: o monômero (250 ml) foi lavado sucessivamente com três alíquotas de 50 ml de solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) a 10% e outras três vezes com alíquotas de 50ml de água destilada para remover os inibidores (hidroquinonas) e o pH verificado. A seguir, o monômero (Metacrilato de Metila) foi seco sobre Sulfato de Sódio Anidro, filtrado por gravidade e destilado sob vácuo para evitar que o



monômero polimerize durante a destilação. O monômero, livre de inibidores, foi então mantido no freezer em frasco vedado até sua utilização.

#### b) Iniciante

O iniciante, azo-bis-isobutironitrila (AZDN) foi recristalizado com solução saturada de Metanol à temperatura ambiente e os demais iniciantes - nitrato cérico amoniacal e peróxido de benzoila (lucidol) - foram utilizados diretamente como fornecidos, sem qualquer purificação subsequente.

#### c) Substrato

O amido de milho (Maizena), utilizado como substrato, foi fornecido pela Refinações de Milho Brazil (São Paulo - SP) e usado como recebido.

### 4.3 - METODOLOGIA

#### 4.3.1 - Reações em solução

No caso das reações preliminares feitas em solução, a metodologia foi a seguinte: Água (350 ml) e amido (5,0g) foram mantidos sob agitação e purga de gás inerte num banho termostático por 30 minutos, antes que monômero e iniciante fossem adicionados ao sistema. As reações prosseguiram

por 4 horas e as temperaturas empregadas variaram de acordo com o sistema de iniciação do seguinte modo: 35°C para as reações com íon cério; 70°C com peróxido de benzoica e com AZDN.

O restante da metodologia empregada foi idêntica e independe do sistema ter reagido em massa ou em solução.

#### 4.3.2 - Reações em massa

O monômero, purificado e deaerado por quinze minutos com gás argônio; amido e iniciante em quantidades pré-determinadas, foram adicionados em frascos de polietileno de 50ml de capacidade providos de tampas e colocados em banho termostaticado à 70°C. As reações prosseguiram por quatro horas. Os frascos foram removidos do banho, as reações interrompidas pela adição de metanol e os produtos resfriados em geladeira por vinte e quatro horas. O líquido foi então decantado e o produto seco em estufa à 70°C por três dias, efetuando pesagens até peso constante, observando intervalos de vinte e quatro horas entre cada pesagem.

A conversão foi então determinada como:

$$\% \text{ CONV.} = \frac{X - \text{AMIDO(g)}}{\text{MONOMERO(g)}} \times 100 \quad (4.1)$$

onde X é o peso do produto obtido.

O % de conversão fornece a porcentagem de monômero que polimerizou.

Os parâmetros de enxertia (grafting) foram determinados por gravimetria, ou seja, variação de peso entre o produto obtido e o peso do produto após a extração do homopolímero (PMMA) produzido durante a reação. Inicialmente as extrações do homopolímero (PMMA) foram feitas em extrator de Soxhlet com clorofórmio. Este procedimento foi bastante eficiente para misturas de PMMA/Amido à diversas concentrações. Contudo, a sua utilização com os produtos enxertados não foi viável, pois o produto gelificava durante a extração e entupia os poros dos cartuchos, invalidando os resultados da extração. Optou-se então pela adição de 500ml de clorofórmio ao produto. Esta solução foi aquecida a 60°C por vinte minutos e deixada em repouso por vinte e quatro horas à temperatura ambiente, sendo então filtrada sob vácuo. O homopolímero de PMMA dissolvia no clorofórmio, enquanto que o amido não reagido e o copolímero enxertado não dissolviam sob as condições empregadas. Este procedimento, se bem que não livre de problemas, foi bem mais eficiente e os resultados mais reprodutíveis. O produto extraído (amido + copolímero enxertado) foi seco à 70°C por três dias.

A solução de iodeto de potássio ( $KI_{0.2}$ ) tem sido muito utilizada para detectar a presença de amidos (Chrastil, 1978). Estas soluções quando em contato com grânulos ou

dispersões de amido produzem uma característica coloração azul, que desaparece por aquecimento e reaparece com resfriamento. Os grânulos dos vários amidos diferem em termos de coloração, quando observados ao microscópio. As cores do amido de batata é fortemente azul, as das sementes de cereais de azul para violeta, do trigo é vermelha. A coloração da amilose é azul intenso e da amilopectina é de violeta fraco para vermelho.

O teste com solução de Iodeto de potássio foi feito em todas as amostras examinadas após a extração com solvente (clorofórmio). Ficou comprovado que a fração solúvel (PMMA) não estava contaminada por amido. Isto indica que o método de separação empregado é adequado e que não houve perdas na quantidade de amido por solubilização total ou parcial do copolímero enxertado (Chrastil, 1987).

Os parâmetros de enxertia (grafting) foram então calculados como: (Onishi, 1978; Mukherjee, 1985).

$$\% \text{ Enxertia} = \frac{W(g) - \text{amido}(g)}{\text{amido}(g)} \times 100 \quad (4.2)$$

O percentual de enxertia é o aumento em peso, devido ao PMMA enxertado.

$$\% \text{ Ef Enxertia} = \frac{W(g) - \text{amido}(g)}{X - \text{amido}(g)} \times 100 \quad (4.3)$$

O percentual de eficiência de enxertia (Eff Grafting) é a porcentagem de PMMA produzido que foi enxertado.

$$\% \text{ Adição} = \frac{W(g) - \text{amido}(g)}{W(g)} \times 100 \quad (4.4)$$

O percentual de adição (add-on) é a quantidade de PMMA no copolímero puro.

$W = \text{produto extraído} = X(\text{produto}) - \text{PMMA extraído}$ , ou seja, é o peso do produto recuperado após filtragem com clorofórmio e portanto corresponde à massa de Amido + PMMA enxertado.

O peso molecular viscosimétrico do homopolímero PMMA foi determinado em benzeno à 25°C, fazendo-se várias diluições. O tempo de escoamento da solução (t) no viscosímetro de Ubbelohde foi comparado com o tempo de escoamento do solvente (t<sub>0</sub>) sob as mesmas condições.

Ficou comprovado que, neste sistema, é possível utilizar uma única concentração para determinar  $\eta_{sp}/c$ , portanto, Mv. Assim sendo, utilizou-se o método do Ponto Único de Solomon. (SOLOMON, 1962; RUBIN, 1982).

Equação de Solomon;

$$= \frac{2}{C} \left( \frac{t}{t_0} - 1 \right) - \ln \left( \frac{t}{t_0} \right) \quad (4.5)$$

- Cálculo de peso Molecular do homopolímero (Mv):

Relação de Mark-Howink

$$= K (Mv) \quad (4.6)$$

Constantes para o benzeno (Tabela), (46).

$$K = 5,5 \times 10^{-6} \text{ ml/g} \\ = 0,76$$

Cálculo da concentração (c):

$$C = \frac{m(g)}{V(ml)} \quad (4.7)$$

Para garantir a precisão deste resultados, aplicou-se este método para duas concentrações de cada solução.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados referentes ao estudo preliminar da influência de vários tipos e concentrações de iniciantes nos percentuais de conversão e enxertia obtidos em reações de dispersão em meio aquoso de metacrilato de metila na presença de uma quantidade fixa (5g) de amido de milho estão apresentados nas Tabelas de 01 a 03. Estes resultados não podem ser propriamente analisados por não estarem completos. Primeiramente foram investigadas as reações iniciadas pelo sistema redox íon cério amoniacal/ácido nítrico (Tabela 01) (Anexo II), após 3 horas de reação e à 35° C. As concentrações de amido foram mantidas constantes. Maiores concentrações de iniciante causam um aumento inicial seguido de estabilização de todos os parâmetros de enxertia, enquanto que a conversão após 3h de reação praticamente não é alterada. Isto é atribuído a um ataque mais eficaz dos radicais livres gerados ao substrato com o aumento na concentração de iniciante, até um valor máximo, à partir do qual, maiores concentrações de iniciante não levam à formação de outros centros ativos no substrato, devido à dificuldades de acesso a estas posições. Estes resultados estão de acordo com os reportados por Okieimen, e colaboradores (1989). Valores bastante satisfatórios para os parâmetros de enxertia foram obtidos deste modo.

Os resultados preliminares obtidos para os mesmos sistemas iniciados por peróxido de benzoíla (Tabela 2) e AZDN

(Tabela 3) à 70° C, (Anexo II) são escassos e insuficientes para que se possa chegar a alguma conclusão. A variação acentuada dos teores de conversão obtidos, impede a análise mais detalhada destes dados. Não faz sentido comparar os percentuais de enxertia de reações com proporções idênticas de amido/monômero a conversões muito diferentes. Os teores de enxertia são calculados por gravimetria e portanto, à conversões distintas, a proporcionalidade amido/polímero será diferente para cada sistema. Estudos mostraram que (Okieimen, 1989), a enxertia ocorre com maior frequência nos estágios iniciais de reação e que, à conversões mais elevadas, a homopolimerização tende a predominar. Portanto, é fundamental que os dados sejam comparados à conversões semelhantes.

Iniciou-se então um estudo sistemático da influência da concentração de iniciante e substrato nos percentuais de conversão, enxertia e peso molecular dos homopolímeros produzidos em reações de copolimerização de enxertia de metacrilato de metila em amido de milho, feitas em massa e iniciadas por AZDN, após 4 horas de reação à 70° C. (Tabela 4) os dados médios obtidos desta tabela, estão apresentados nas Tabelas de 05 a 09 (Anexo III) puderam ser comparados para facilitar a análise. Estes dados estão mostrados graficamente nas Figuras 5.1 a 5.10 e serão discutidos a seguir.

A Figura 5.1 mostra a influência da concentração de amido nos percentuais de conversão à várias concentrações de



iniciante. Ficou evidente a tendência, para todas as concentrações de iniciante investigadas, de um decréscimo na conversão à maiores quantidades de amido, gerando macrorradicais com velocidade de reiniciação mais lenta, ou mesmo incapazes de reiniciar a polimerização, de acordo com o que foi relatado por Srinivasam (1982).

A Figura 5.2 mostra a influência da concentração de iniciante nos percentuais de conversão obtidos para várias concentrações de amido. Os resultados mostram um aumento muito discreto da conversão com a concentração de iniciante. Numa polimerização iniciada por radicais livres, a velocidade de polimerização aumenta com a raiz quadrada da concentração de iniciante e, portanto, maior quantidade de polímero é produzida num mesmo intervalo de tempo. A relativa independência dos teores de conversão em função da concentração de iniciante após 4 horas de reação, mostram que, sob as condições experimentais, este período é suficiente para a polimerização quase que total do PMMA, mesmo à baixas concentrações de AZDN (Rodriguez, 1984; Rudin, 1982; Billemeier, 1978).

A Figura 5.3 evidencia um decréscimo no percentual de enxertia com aumento da concentração do substrato para todas as concentrações de iniciante investigadas, e que este efeito é mais acentuado à baixas concentrações de AZDN. O percentual de enxertia é definido como a razão entre os pesos do

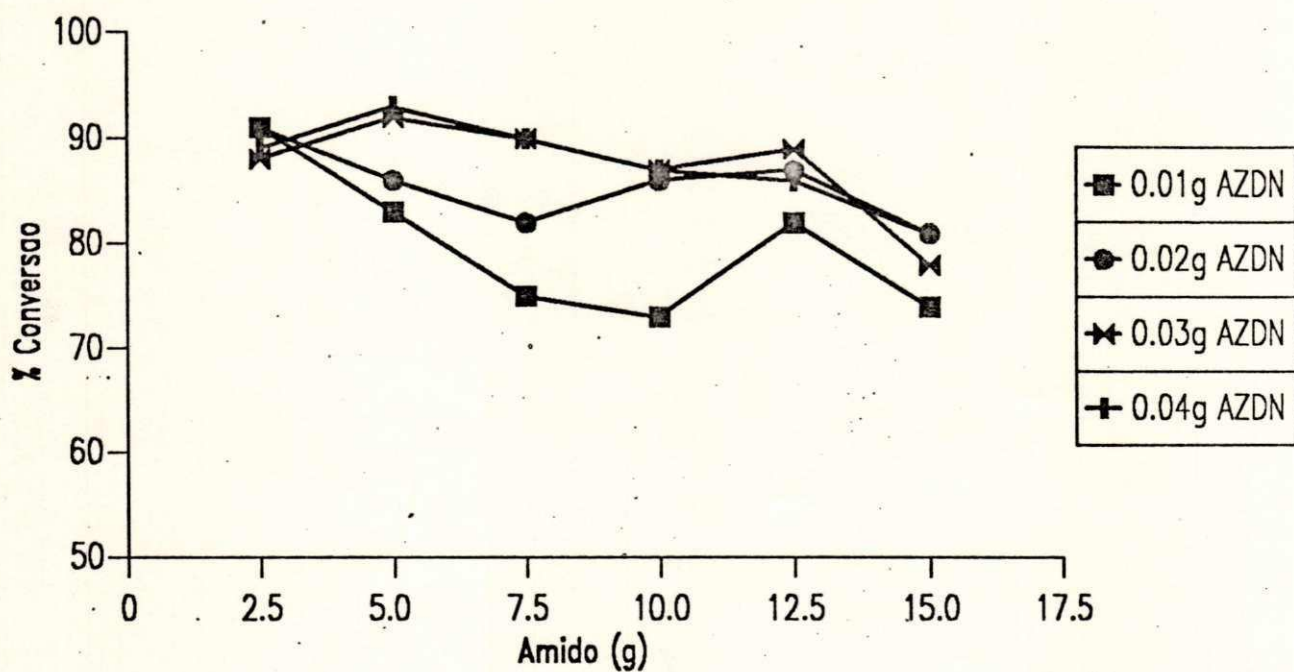


Figura 5.1 - Influência da concentração de amido na conversão de polímeros para várias concentrações de iniciante.

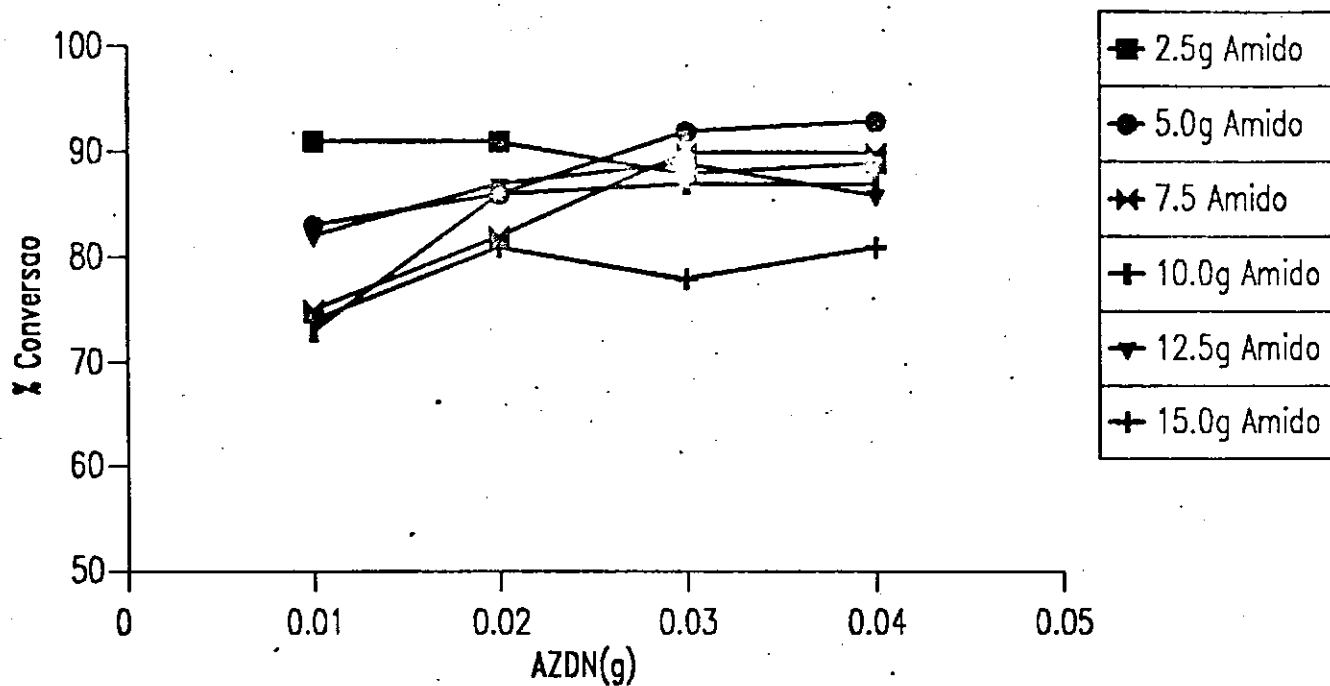


Figura 5.2 - Influência da concentração de iniciante (AZDN) na conversão de polímeros para várias concentrações de substrato.

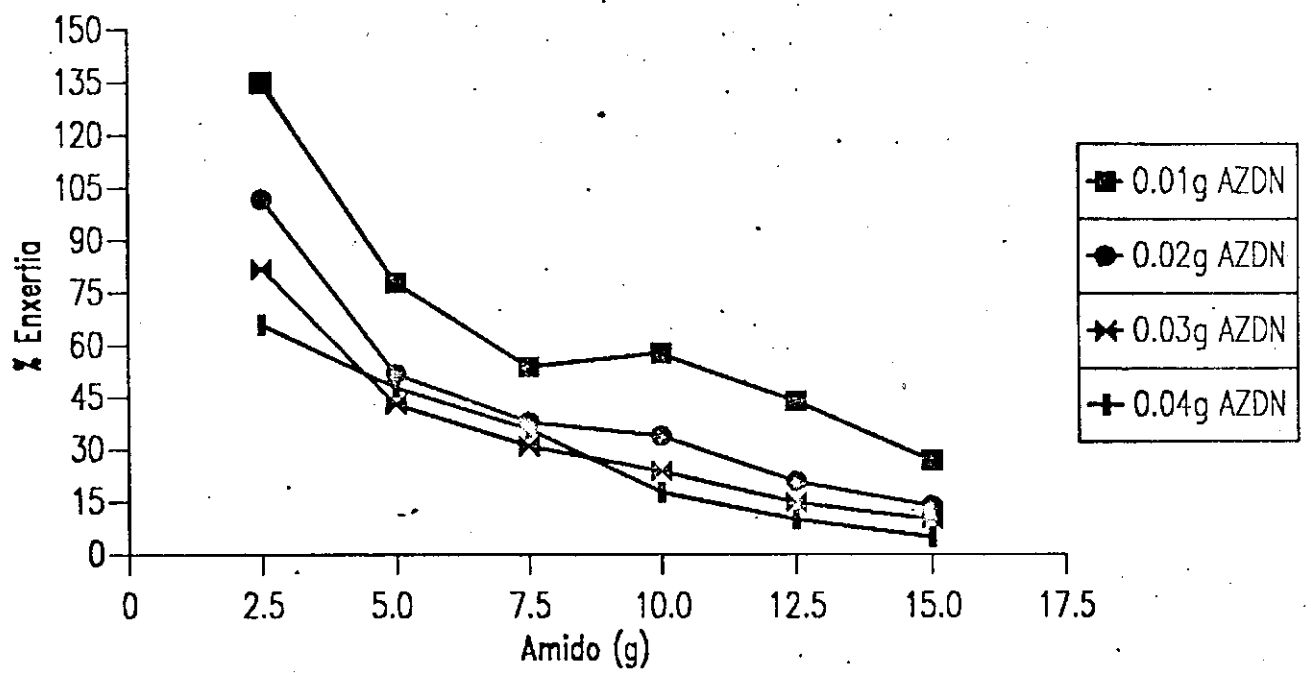


Figura 5.3 - Influência da concentração de amido no percentual de enxertia.

poli (metacrilato de metila) enxertado e do amido adicionado ao reator. Esta quantidade pode ter valores superiores a 100%. Para que o percentual de enxertia fosse mantido estacionário, seria necessário que cada aumento na concentração de amido fosse seguido de igual aumento na quantidade de poli (metacrilato de metila) enxertado. Não há razão teórica para que isso ocorra. Os resultados aqui obtidos, mostram que a quantidade de polímero enxertado não aumentou na mesma proporção no aumento na quantidade de substrato.

O percentual de eficiência de enxertia é definido como a razão entre os pesos de poli (metacrilato de metila) enxertado e produzido, ou seja, é a fração de poli (metacrilato de metila) que foi enxertado. As variações deste parâmetro em função da concentração de iniciante e de substrato são apresentadas nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente.

Observa-se um discreto aumento no teor de eficiência de enxertia até 10 gramas de substrato enquanto que, para quantidades maiores de amido, esta tendência reverte. Este comportamento é mais acentuado para baixas concentrações de iniciante. Isto é interpretado como sendo reflexo do aumento da probabilidade da eficiência de enxertia à concentrações mais elevadas de substrato e a menores concentrações de iniciante. A partir do momento em que se tem maiores concentrações de iniciante em contato íntimo com o monômero, a homopolimerização torna-se predominante, portanto menores concentrações de

iniciante favorecem a reação de enxertia.

A Figura 5.5 mostra um decréscimo do percentual de eficiência de enxertia para todas as concentrações de amido. Concentrações mais elevadas de amido, aumentam a probabilidade de ataque ao substrato. Contudo, como visto anteriormente, os macrorradicais gerados são pouco eficientes para reiniciar a polimerização e portanto, o teor de enxertia decresce. Um outro fator importante é que, o sistema investigado é desprovido de agitação e, deste modo, o contato entre os reagentes não é favorecido, o que diminui a eficiência do processo de enxertia.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram o efeito da concentração de iniciante e monômero no percentual de adição.

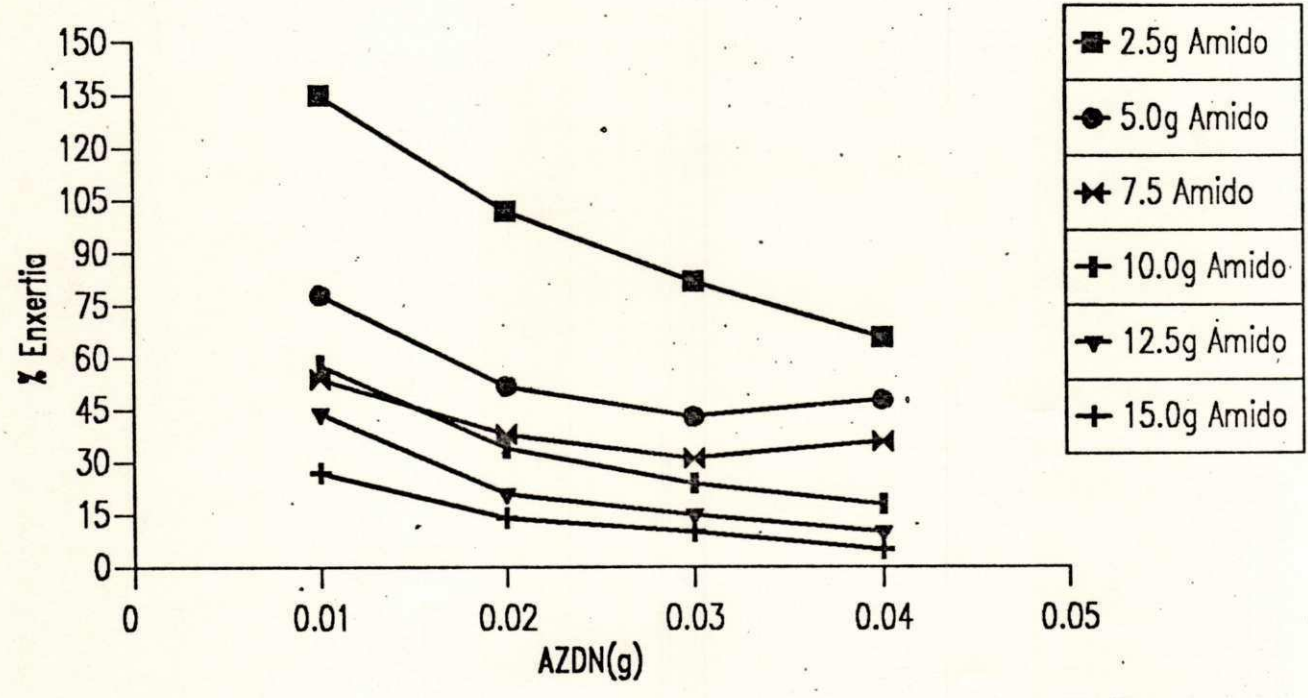


Figura 5.4 - Influência da concentração de iniciante no percentual de enxertia.

A Figura 5.7 evidencia o decréscimo no percentual de adição em função da concentração de amido para todas as quantidades de iniciante empregadas. O percentual de adição é definido como a razão entre os pesos de PMMA enxertado e do copolímero puro, e varia de 0 a 100%. A razão para o decréscimo deste parâmetro em função da concentração de substrato é a mesma exposta para a variação do teor de enxertia. Maiores quantidades de substrato, aumentam a probabilidade de enxertia, mas a proporcionalidade não é a mesma.

As Figuras 5.4, 5.6 e 5.8 mostram que todos os parâmetros de enxertia (percentual de enxertia, percentual de eficiência de enxertia e percentual de adição) diminuíram com o aumento na concentração de iniciante. Acredita-se que dois efeitos opostos estejam ocorrendo simultaneamente. Por um lado, o aumento na concentração de iniciante gera um maior número de radicais livres e portanto, aumenta a probabilidade de ataque efetivo ao substrato, devendo então aumentar a quantidade de poli (metacrilato de metila) enxertado. Por outro lado, maiores concentrações de radicais livres tendem a aumentar a taxa de homopolimerização em detrimento da enxertia, conforme já reportado em sistemas semelhantes (Srinivan, 1982). Neste trabalho, maiores concentrações de iniciante levaram ao predomínio da reação de homopolimerização em relação à de enxertia.



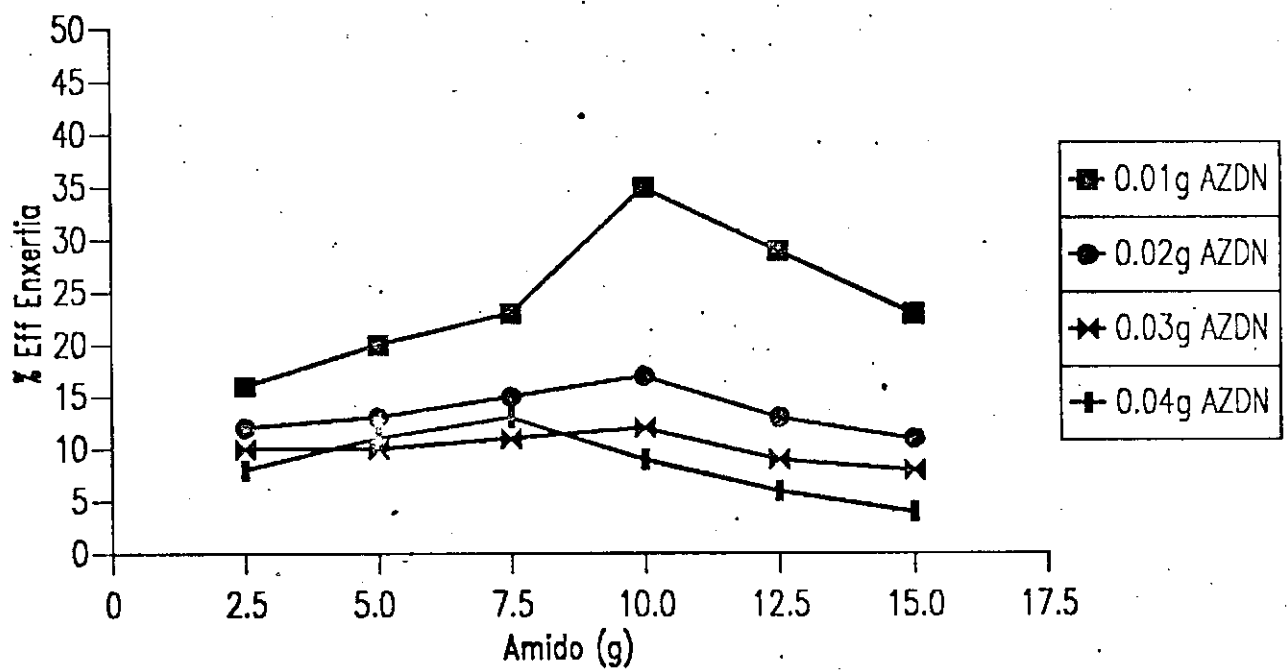


Figura 5.5 - Influência da concentração de amido no percentual de eficiência de enxertia.

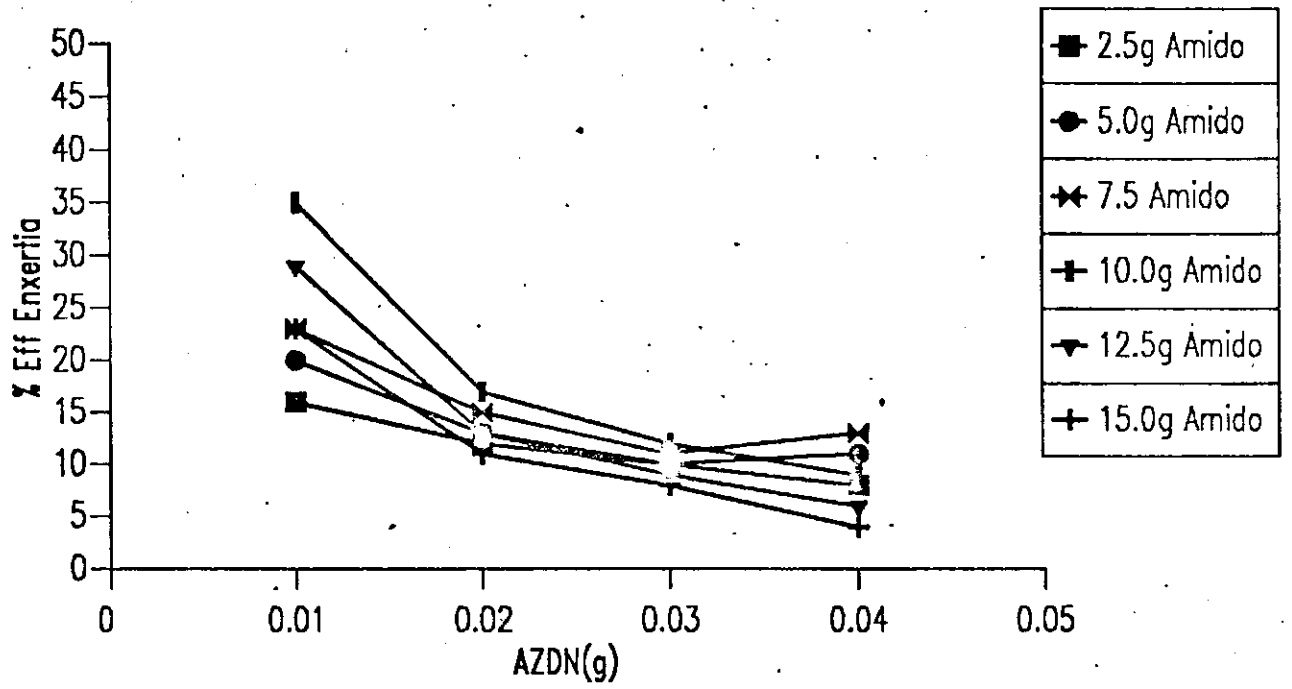


Figura 5.6 - Influência da concentração de iniciante no percentual de eficiência de enxertia.

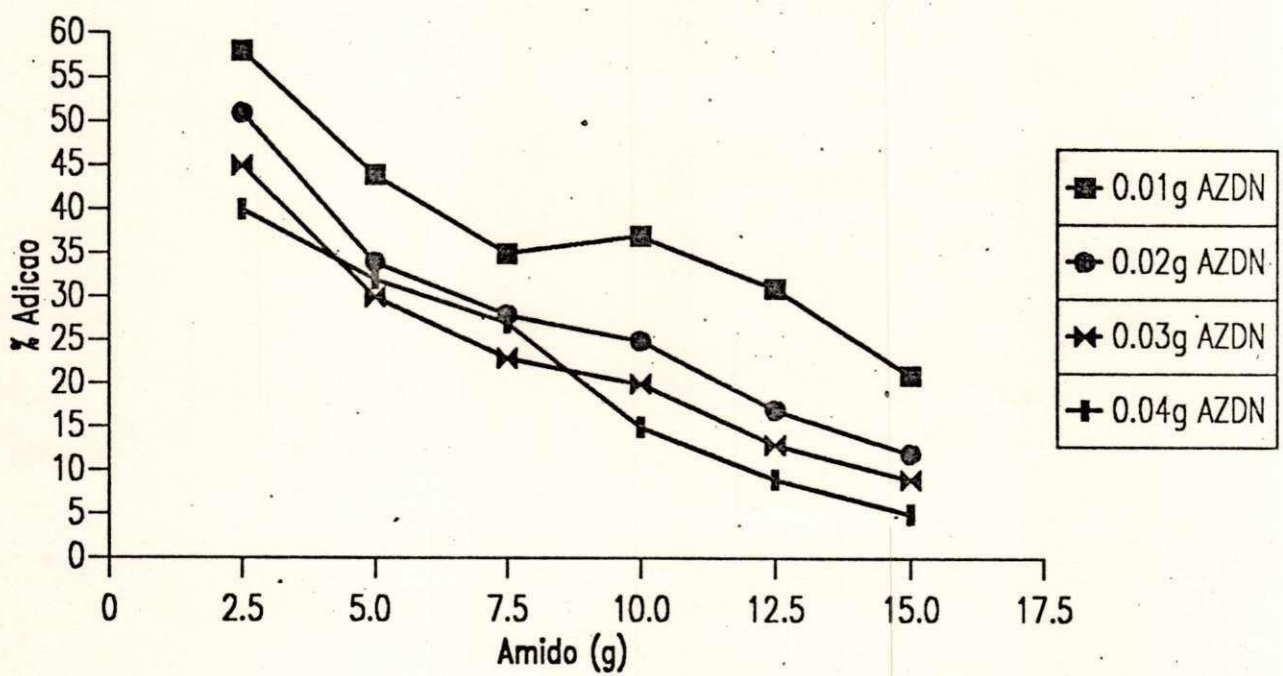


Figura 5.7 - Influência da concentração de amido no percentual de adição.

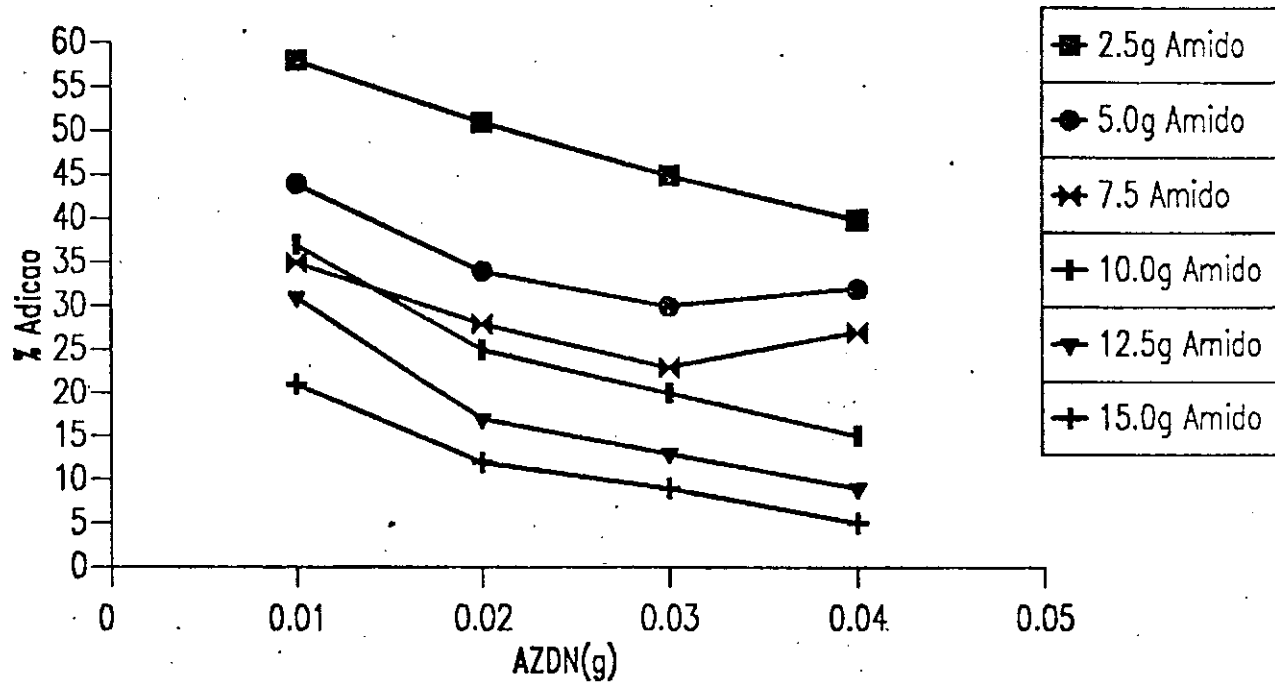


Figura 5.8 - Influência do percentual de iniciante (AZDN) no percentual de adição.

As Figuras. 5.9 e 5.10 mostram que o peso molecular do homopolímero produzido (poli (metacrilato de metila)) aumentou levemente com o acréscimo da concentração de amido (Figura 5.9) e diminuiu com o acréscimo da concentração de iniciante (Figura 5.10), o que era esperado.

O peso molecular diminui à concentrações mais elevadas de iniciante, já que, em polimerizações iniciadas por radicais livres, (Rodriguez, 1984; Odian, 1970).

$$X_n = \frac{R_p}{R_i}, \quad \text{ou seja:}$$

$$X_n = \frac{K_p M \sqrt{f K_d (I) / K_t}}{2 f K_d I} = \frac{K_p M}{2 K_t \sqrt{f K_d (I)}}$$

Portanto, quanto maior a concentração de iniciante (mantidas as outras condições), menor o peso molecular.

O aumento no peso molecular em função da concentração de amido (Figura 5.9), pode ser explicado pela maior participação do substrato, quando em concentrações mais elevadas, e à menor velocidade de reiniciação dos macroradicaís gerados. Isto faz com que a concentração efetiva de radicais empregados na homopolimerização diminua e, por conseguinte, que o peso molecular aumente.

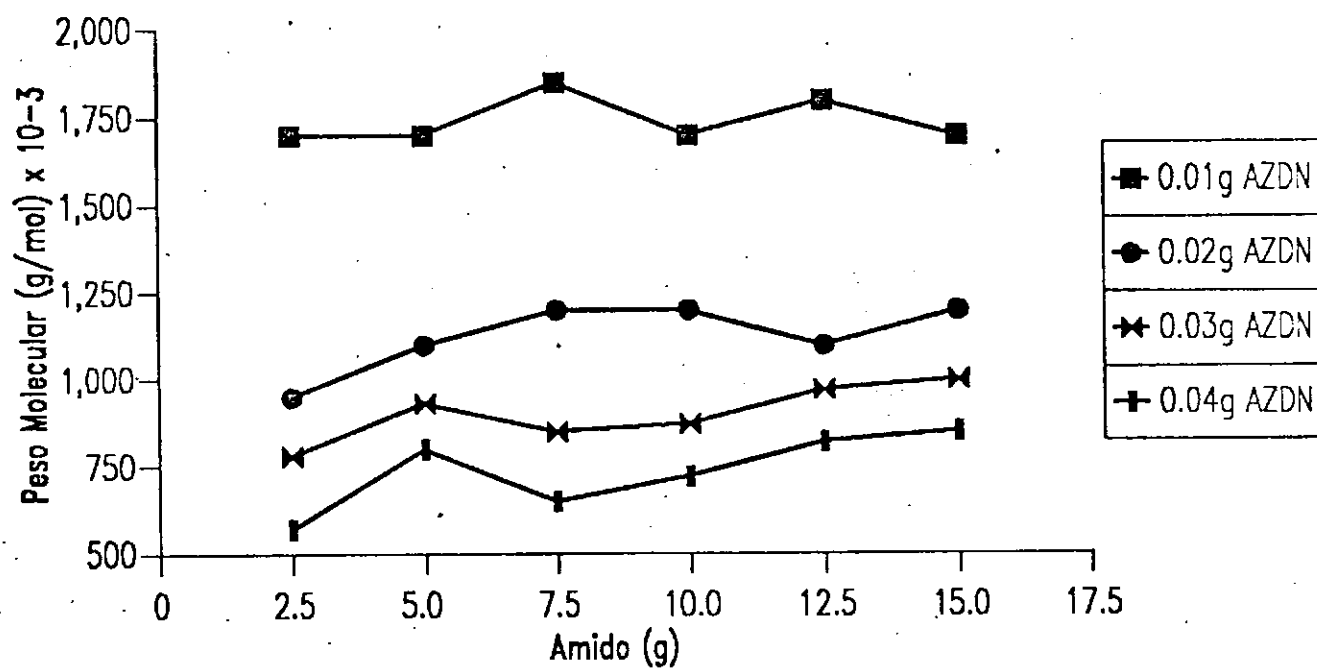


Figura 5.9 - Influência da concentração de amido no peso molecular do homopolímero (PMMA) produzido.

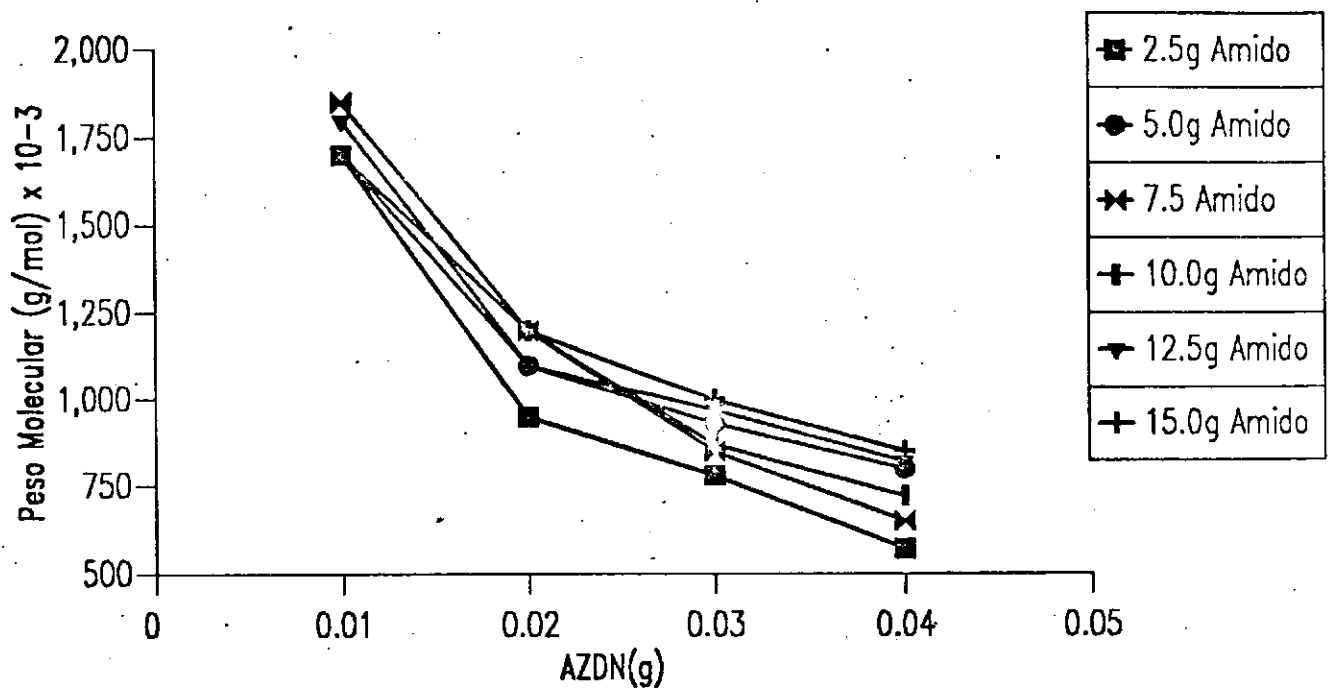


Figura 5.10 - Influência da concentração do iniciante (AZDN) no peso molecular do homopolímero (PMMA) produzido.

## CONCLUSÃO

Neste trabalho foram obtidos copolímeros de enxertia através de reações em massa de poli (metacrilato de metila) em amido, iniciadas por AZDN.

Foram analisadas a influência da concentração de amido (substrato) e do iniciante (AZDN) na conversão, parâmetros de enxertia e do peso molecular dos homopolímeros (PMMA) gerados. Foram mantidas constantes as concentrações de monômero, variando-se as concentrações do substrato e do iniciante, mantendo-se também constantes as condições de reação ( 4 horas à 70° C).

A partir dos resultados obtidos com os materiais e condições experimentais utilizadas, concluiu-se que:

1. Houve um decréscimo na conversão à polímero com maiores quantidades de amido;
2. Houve um discreto aumento na conversão com o aumento na concentração de iniciante;
3. A quantidade de polímero enxertado (% graft) não aumentou na mesma proporção de aumento na quantidade do substrato;



4. A eficiência de enxertia aumentou discretamente com a concentração de substrato até um valor ótimo, após o qual esta tendência reverte;
5. A eficiência de enxertia foi favorecida à menores concentrações de iniciante;
6. Houve um decréscimo no percentual de adição, em função da concentração de amido para todas as quantidades de iniciante empregadas;
7. Verificou-se uma diminuição em todos os parâmetros de enxertia com a concentração de iniciante;
8. O peso molecular diminuiu com maiores concentrações de iniciante e aumentou com a concentração de amido.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tomando por base os dados e as conclusões obtidas, apresentamos algumas sugestões para o prosseguimento do trabalho desenvolvido.

A nosso ver, seria interessante investigar:

1. A cinética da reação em função da temperatura e concentração de iniciante e substrato;
2. O efeito da temperatura nos parâmetros de enxertia e peso molecular dos polímeros obtidos;
3. A frequência e peso molecular das cadeias enxertadas;
4. As propriedades mecânicas dos copolímeros de enxertia e compará-las com as de blendas de mesma composição;
5. As propriedades térmicas e solubilidade dos produtos obtidos;
6. Os teores de enxertia por técnicas, como o infra-vermelho e ressonância magnética nuclear;

7. A influência da temperatura e tempo de reação no tipo de processo de polimerização (se por suspensão, dispersão, emulsão ou solução) na conversão, parâmetros de enxertia, peso molecular e frequência das cadeias enxertadas;
8. O efeito de modificações químicas do substrato nos parâmetros mencionados;
9. O efeito de séries homólogas de monômeros (ex. PMMA, PEMA, PPMA, PBMA, PEA, PPA, PBA) nos parâmetros mencionados;
10. A eficácia da utilização de copolímeros de enxertia de PMMA/amido como agentes de compatibilização de blendas de PMMA com amido.

Em outras palavras, o trabalho aqui apresentado pode e deve ser ampliado. As linhas de atuação a serem seguidas são muito amplas e as possíveis aplicações destes produtos são interessantes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - AKIRA, T. & SHIRO, T. - Photoinduced Graft Copolymerization of Cellulose Derivates - Annal of Symposium Grafting Reaction on Lignocellulosic Materials, , pp. 119-140 (1981).
- 02 - ARTHUR, J. C. J. - Free-Radical Initiated Graft Polymerization of Vinyl Monomers onto Cellulose. - Annal of the American Chemical Symposium on Grafting Reaction of Lignocellulosic Materials, pp. 21-31 (1982).
- 03 - BAGLEY, E. B.; FANTA, G. F.; DONE, W. M. & RUSSEL, C. R. - Graft Polymerized Starch Resin Compositions. - U. S Patent 4,026,849; May 31, 1977.
- 04 - BILLMEYER, JR. F. W. - Ciência de los Polímeros - Ed. Reverté, S. A. 975; 1978.
- 05 - BODE, H. E. eds., Starch Chemistry and Technology, Vol. I, "Fundamental Aspect", Academic Press Inc., New York, pp. 11 (1965).

- 06 - BRANDRUP, J. and IMMERGUT, E. M. - Polymer Handbook - Editor  
Wiley - Interscience, NY, 1975.
- 07 - BROCKWAY, C. E.; - Efficiency and Frequency of Grafting of  
Methacrylate to Granular Corn Starch. - Journal of  
Polymer Science; Part A. Vol. 2, pp. 3721 - 373 (1964).
- 08 - CAROTHERS, W. H., MARK, H. and Whitby, G. S. ed., Collected  
Papers of W. H. Carothers on High Polymers, Interscience  
Publishers Inc., New York, (1940).
- 09 - CARVALHO, L. H; LIMA, L.M.A & LIMA, M.L.C. Modificação de  
Fibras e Celulose de Sisal via Grafting de Monômeros  
Vinílicos - Anais do VIII Congresso Brasileiro de  
Engenharia e Ciências de Materiais, Campinas, pp 315-  
317 (1989).
- 10 - CASTEL, D. ; RICARD, A & AUDEBERT, R. - Preparation of  
Starch Copolymers; Influence of Several Parametres on  
Structure and Properties. - J. Macromol. Sci - Chemcol,  
Part 25 (3), pp. 235 - 246 (1988).
- 11 - CHRASTIL, J. - Improved Colorimetric Determination of  
Amylose in Starches of Flours - Carbohydrate Research,  
159 (1987) 154 - 158.

- 12 - COMPTON, JACK and MARTIN, W. H. - Starch in the Textile Industry (Ed) Roy L. Whistler, Starch: Chemistry and Technology, Academic Press, New York, Vol. II, pp. 147 - 161 (1967).
- 13 - EVANS, R. B. and WARZBURG, O. B. - Production and use of Starch Dextrins - (Ed) Roy L. Whistler, Starch; Chemistry and Technology, Academic Press, New York, Vol. II, pp. 253 - 277 (1967).
- 14 - FANTA, G. F.; BURR, R. C.; RUSSEL, C. R. & RIST, C. E. - Graft Copolymers of Starch. I Copolymerization of Gelatinized Wheat Starch with Acrylonitrile. Fractionation of Copolymer and Effect of Solvent on Copolymer Composition - Journal of Applied Polymer Science. Vol. 10, pp. 929 - 937 (1966).
- 15 - FANTA, G.F.; BURR, R. C.; RUSSEL, C. R. & RIST, C. E. - Graft Copolymers of Starch III. Copolymerization of Gelatinized wheat Starch with Acrylonitrile. Influence of Chain Modifiers on Copolymer Composition. - Journal of Applied Polymer Science. Vol. 11; pp. 457-463 (1967).
- 16 - FANTA, G.F.; BURR, R. C.; RUSSEL, C. R. & RIST, C. E. - Copolymers of Starch and Polyacrylonitrile; The Dilution Effect. - Journal of Applied Polymer Science. Vol. 13; pp. 133-140 (1969).

- 17 - FANTA, G. F. & BURR, R. C. - Radiation Grafting of Acrylic Monomers. - U. S. Patent 3,976,552; August 24, 1976.
- 18 - FOVASSIER, J. P. - Photochemical Grafting on wood Cellulose. - Annals of Symposium Grafting Reaction on Lignocellulosic Materials, , pp. 83-100 (1981).
- 19 - GAGNEUX, A; WATTEZ, D. & MARECHAL, E. - Synthèse D'une Cellulose Gréffée par des Chaines Poly (Acide Acrylique) et D'une Cellulose Renfermant des Fonctions Ammonium Quaternaire - European Polymer Journal, Vol 12, pp. 535-541 (1976).
- 20 - GAGNEUX, A; WATTIEZ, D. & MARCECHAL, E. - Traitment des eaux Residuairees de Lindustrie Textile par une Cellulose Greffee par des Cellulose Renfermant des Fonctions Ammonium quatermaire - Europan Polywer Journal, Vol. 12, pp. 551-557 (1976).
- 21 - GARNETT, J. L.; ANG, C. H; JANKIEWIZ, S. V. & LANGS. D. - Acid Effects in UV and Radiation - Induced Grafting of Styrene to Cellulose. - Annals of the American Chemical Society Symposiun on Grafting of Lignocellulosic Materials, pp. 141-154 (1982).

- 22 - Grafting de MMA em Fibras de Sisal - I Seminário Nacional sobre a Tecnologia do Sisal, Salvador, pp 11 (1987).
- 23 - Grafting de MMA em Celulose de Sisal - I Seminário Nacional sobre a Tecnologia do Sisal, Salvador, pp 13 (1987).
- 24 - HABIDHODOWLA, M. D. - Grafting of Methyl Methacrylate onto KPM Rayon and Jute Fiber; Effect on the Properties of Grafted Fibers. - Annals of American Chemical Symposium Grafting Reaction on Lignocellulosic Materials, pp. 73-82 (1981).
- 25 - HEBEISH, A. & GRUTHRIE, J. T. - The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers; Springer - Verlag, New York (1981).
- 26 - HON, D. N. & CHAN, H.C. - Photoinduced Grafting Reactions in Cellulose and Cellulose Derivates. - Annals of the American Chemical Symposium on Grafting of Lignocellulosic Materials, pp. 101-118 (1982).
- 27 - HON, N. S. D. & CHAN, H. C; - Photoinduced Grafting Reactions in Cellulose and Cellulose Derivates - Annals of Symposium Grafting Reaction on Lignocellulosic Materials, , pp. 101-118 (1981).



- 28 - KAMIYA, S.; YAMAMOTA, T.; ONISHI, Y and HOKKOKU, S. -  
Starch - Methacrylate Grafts in Contact Lens. - U. S.  
Patent 3, 989, 656; November 2, 1976.
- 29 - KOKTA, B. V. & DANEULT, L. R. C. - The Xanthate Method of  
Grafting Part IX: Grafting of Acrylonitrile onto High -  
Yield Hardwood Pulp - Annals of the American Chemical  
Society Symposium on Grafting of Lignocellulosic  
Materials, pp 269 - 283 (1982).
- 30 - LIN, KC; WN, S. Y; TAN, T. H. and TAI, T. L. - Graft  
Copolymerization of Acrylonitrile onto Bamboo Using Ir  
Spectroscopic Technique as a Probe - Annals of American  
Chemical Symposium Grafting Reaction on Lignocellulosic  
Materials, pp. 231-249 (1982).
- 31 - MARK, H. F. and GAYLORD, N. G. (Ed). - Encyclopedia of  
Polymer Science and Technology - Interscience Publishers  
a division of John Wiley & Sons, Inc. New York, Vol. 12.  
pp. 787 - 854 (1970).
- 32 - MASUDA, F.; NISHIDA, K. & NAKAMURA, A. - Biodegradable  
Starch Graft Polymers. - U. S. Patent 4,076,663; February  
28, 1978.

- 33 - MILES, D. C. and Briston, J. H. - Tecnologia dos Polímeros - Ed. Universidade de São Paulo, Editora Polígono S. A., pp. 268 - 282 (1975).
- 34 - MORRISON, R. T & BOYD, R. N. - Química Orgânica - Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- 35 - MUKHERJEE, A. K. and GUPTA, B. D. - Radiation - Induced Graft Copolymerization of Methacrylic Acid onto Polypropylene Fibers I. Effect of Synthesis Conditions - Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, pp. 2643 - 2653 (1985).
- 36 - ODIAN, G. - Principles of Polymerization - Mc Graw-Hill, Ny (1970).
- 37 - OGIWARA, Y; & KUBOT, H. - Effects of Carbonyl and Aldehyde Groups in the Graft Copolymerization of Methacrylate on Cellulose with a Ceric Salt. - Journal of Polymer Science: Part A-J Vol. 5, 2791-2805 (1967).
- 38 - OKIEIMEN, F. E. and EGHAREUBA, F. - Graft Copolymerization of Ethyl Acrylate on Starch - Eur. Polym. J. Vol. 25, No. 1, pp. 99-102, 1989.

- 39 - OKIEIMEN, F. E. & EGHAVEUBA, F. - Graft Copolymerization of Mixtures of Ethyl Acrylate and Acrylonitrile on Starch in the Presence of Ceric Ion - Makromolec Chem Rapid Commun 10, 575-579 (1989).
- 40 - ONISHI, Y. and Maruno, S. - Preparation and Characteristics of Dextran - Methyl Methacrylate Graft Copolymer - Polymer, - 1978, Vol. 19, November, 1325 - 1328.
- 41 - OSMAN, E. M., - Starch in the Food Industry (Ed) Roy L. Whistler, Starch: Chemistry and Technology, Academic Press, New York, Vol. II, pp. 163 - 215 (1967).
- 42 - RADLEY, J. A., ed. Starch and Its Derivates, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 4 (1954).
- 43 - REICHERT, E. T. - The Differentiation and Specificity of Starches, Parts I and II, Carnegie Institution, Washington, D. C. (1913).
- 44 - REID, A. R. - Glyoxal Treatment to Improve Absorbency; - U. S. Patent 4,051,086; September 27, 1977.
- 45 - ROBERTS, H. J. - Starch Derivatives - (Ed) Roy L. Whistler, Starch; Chemistry and Technology, Academic Press, New York, Vol. II, pp. 293 - 335 (1967).

- 46 - RODRIGUEZ, F. - Principios de Sistemas de Polímeros -  
Editora El Manual Moderno S. A.; México (1984).
- 47 - RUDIN, A. - The Elements of Polymer Science and Engineering  
Orlando, Academic Press (1982).
- 48 - Societé Francaise d'Oregano - Synthese, AZDN, JE/DG,  
26-10-78, pág. 1 - 9.
- 49 - SOLOMON, D. F. - Single Point Detection of Viscosity of  
Average Molecular wight - Journal Applied Polymer,  
Science, 6, 683 (1962).
- 50 - SOSA, J. M.; - Block Copolymers with Acrylic Monomers; -  
U. S. Patet 4,072, 640; February 7, 1978.
- 51 - SRINIVAN, K. S. V. ; HON, D, N. S. & SANTAPPA, M. - Graft  
Copolymes of Cellulose Nitrate Annals of Symposium  
Grafting Reaction on Lignocellulosic Materials, , pp.  
155-178 (1982).
- 52 - STANNETT, V. - Some Challenges in Grafting to Celulose and  
Celulose Derivates - Annals of the American Chemical  
Society Symposinm on Grafting Reactions of  
Lignocellulosic, 1 - 20 (1982).

- 53 - STANNETT, V; GUPTA, B. S. & Mc DOWALL, D.J. - The Ceric Ion Method of Grafting Acrylic Acid to Cellulose. - *Anal. of American Chemical Symposium on Grafting Reaction of Lignocellulosic Materials*, pp. 45-55 (1981)
- 54 - STAUDINGER, H. - *Die Hochmolekulare, Organische Verbindungen, Kautschuk und Cellulose*, Springer - Verlag, Berlin, Germany, (1932).
- 55 - *Story of Starches*, National Starch Products, Inc., 1953 (Now National Starch and Chemical Corporation).
- 56 - VASQUEZ, M. B.; GÖNI, I.; GURRUCHAGA, M.; VELERO, M. and GUZMAN, G. M.; - Graft Polymerization of Acrylic Monomers onto Starch Fractions IV. Effect of Reaction Time on the Grafting of Butyl Acrylate onto Amylose. - *Journal of Polymer Science; Part A; Polymer Chemistry*, Vol. 25, 719-725 (1987).
- 57 - WEAVER, M. D; BAGLEY, E. B.; FANTA, G. F. & MORTON, W. M. D. - Saponified Starch - Polyacrylonitrile Graft Polymers - U. S. Patent 3, 997, 484; December 14, 1976.
- 58 - WHISTLER, R. L. and Smart, C. L. - *Polysaccharide Chemistry*, Academic Press Inc., New York, pp. 229, (1953).

59 - WHISTLER, R. L., and PASCHALL, E. F., eds., Starch: Chemistry and Technology, Vol. I, "Fundamental Aspects", Academic Press Inc., New York, pp. 1 (1965).

60 - YOUNG, NG, R. J. - Introduction to Polymer - Ed. Shapman and Holl, Nova York (1987).

A N E X O S

## ANEXO I

### 1.1 - INFORMAÇÕES SOBRE O AMIDO

A hidrólise do amido realizada por Kirchhoff, (1970) em um moinho Têxtil em Dublin (1821), levou ao descobrimento das piroxidextrinas e funcionou como incentivo para o desenvolvimento das indústrias baseadas em amido, produzindo a dextrose e a dextrina (Whistler, 1965; Radley, 1954).

Nos Estados Unidos e na Europa, a indústria do amido foi inicialmente sedimentada no uso do trigo, mas logo em seguida outros tipos foram introduzidos no mercado, tais como o arroz e a batata. A industrialização do amido de cereal, baseada no processo de extração alcalina, foi iniciada em torno de 1844 e teve um aumento de produção rápida (Bode, 1965).

Leluwenhock, (1970), o descobridor da microscopia ótica, deu-nos a primeira descrição dos grãos de amido. Reichert (51) descreveu e caracterizou os grãos de vários amidos em 1931. O baixo ponto de congelamento de soluções aquosas de amido, foi interpretado como indicativo da natureza polimérica deste polissacrídeo, posteriormente confirmado por Staudinger e Carothers (Staudinger, 1932; Carothers, 1940).



Quando examinado em um microscópio ótico, os grãos de amido de espécies vegetais diferentes, apresentam formas distintas, sempre constante para cada espécie vegetal (Mark, 1970).

Estes polissacarídeos podem ser hidrolizados a um grande número de monossacarídeos.

A sua fórmula geral é:  $(C_6 H_{10} O_5)_n$

Amidos são formados pelo processo de fotossíntese, à partir de  $CO_2$  e  $H_2O$  e constituem a reserva alimentar das plantas. Apresentam-se como grânulos brancos de dimensões microscópicas (entre 3 e 100 $\mu$ ). As formas dos grânulos, dependendo do vegetal que o originou, pode apresentar as seguintes características; esférica, oval, lenticular ou irregular (Mark, 1970).

Quando tratados com solução de iodo contendo iodeto de potássio, produzem cor azul profunda, que desaparece por aquecimento e reaparece por resfriamento. Com água quente, o amido incha produzindo uma pasta coloidal, que pode ser um sol ou um gel, dependendo da origem (Mark, 1970).

O amido é constituído essencialmente de duas frações: amilose e amilopectina. A primeira, cerca de 20%, é um polímero linear, formado de pelo menos 200 unidades de glicose. A amilopectina é igualmente constituída de unidades de glicose (1000 ou mais), formando um polímero altamente ramificado (Now Nat. Stauch and Chem. Corp., 1953; Reichert, 1931).

Os amidos são insolúveis em álcool, e, parcialmente solúveis nos álcoois diluídos. Em água quente, amidos se dissolvem à temperatura variável com a espécie; estas dissoluções ocorrem por resfriamento de uma massa espessa, conhecida com o nome de "grude de amido". Amidos quando aquecidos com ácido sulfúrico muito diluído, se dissolvem completamente na água; o álcool precipita esta solução, previamente neutralizada e chamada solúvel.

Amido em presença de ácido nítrico e sob aquecimento, se transforma em óxido oxálico.

As principais reservas vegetais para a extração do amido são: milho, mandioca, batata, batata-doce, sagu, trigo e arroz. O processo de extração depende do vegetal empregado, pois o grânulo tem que ser liberado e separado dos outros constituintes (Mark, 1970).

Kirchhoff (Mark, 1970) em suas pesquisas sobre o amido, realizou as seguintes observações sobre a origem de açúcares:

- quando o amido é aquecido com ácido, forma açúcar e o ácido permanece inalterado.

- quando o amido é aquecido isoladamente, não se forma açúcar, nem quando é submetido à condições favoráveis de germinação;

Quando se acrescenta glúten ao amido previamente fervido em água, nota-se que o glúten transforma o amido fervido em açúcar;

Os cereais não germinados como a cevada, o trigo e o centeio, contém amilase, que cataliza a transformação do amido no açúcar maltose, de acordo com as necessidades de alimentação da planta. Durante a germinação, essa amilase presa se torna livre como uma enzima ativa. Dessa forma a cevada em germinação é muito mais ativa na transformação do amido em açúcar, do que seu preparado de farinha de trigo não germinada.

O amido, é circundado por uma cápsula rígida. Quando essa cápsula está intacta, a amilase não pode reagir sobre o amido nela contida. Todavia, se o amido é fervido em água, essa cápsula explode e libera as moléculas de amido (4).

#### 1.1.1 - Aplicações

Além das aplicações dos amidos na indústria de adesivos e pigmentos para revestimentos de papéis, a indústria Têxtil tem se destacado como um mercado significativo para o amido e seus derivados nas seguintes áreas:

- Como agente de adesão para fios torcidos, objetivando melhorar a resistência à abrasão durante o tear.

- No acabamento superficial, melhorando a aparência superficial do tecido após branqueamento, tintura ou impressão;
- Com a finalidade de aumentar a consistência de pastas utilizadas em impressão;
- Como agente fornecedor de brilho, no acabamento de fios de costura (Compton, 1967).

Quanto ao uso de amido na indústria alimentícia, estes são usados na forma pura, combinada (mais de um tipo de amido), ou produtos da sua modificação química e derivados. Os amidos de milho e de grão de sorgo, constituem os mais usados no Estados Unidos, devido a grande abundância e baixo custo (Osman, 1967).

O uso da dextrana do amido na indústria de adesivos, depende fundamentalmente da habilidade de suas soluções aquosas formarem filmes.

Dextranas brancas, gomas inglesas e dextranas amarelas têm sido bastante usadas na preparação de adesivos líquidos ou secos, utilizadas em larga escala na colagem de envelopes para correspondência (Evans, 1967).

As dextranas são ainda utilizadas na indústria de fibras de vidro, agindo como uma camada protetora da fibra contra à abrasão.

A indústria farmacêutica tem usado dextranas brancas como fonte nutriente de carboidratos, na preparação de antibióticos por fermentação.

Algumas novas aplicações para copolímeros de enxertia à base de amido tem sido abordadas. Dentre estas, podemos citar o par poli(acrilonitrila) e amido, usado como dispersante na flotação de minérios; copolímeros à base de acrilatos e amido, usados na fabricação do algodão hidrófilo; copolímeros enxertados de acrilamida-amido, usados como materiais eletrolíticos em pilhas secas, dentre outras (Roberts, 1967).

## 1.2 - INFORMAÇÕES SOBRE O POLI(METACRILATO DE METILA)

É um acrílico e portanto, constitui uma sub-classe das resinas poliolefinicas. Sua estrutura é derivada do ácido metacrílico.

Tem como fórmula geral:



Designações comerciais: Lucite (Dow Chemical), Plexilas (Rohm & Haas) ou Perspex (ICI).

### 1.2.1 - Características:

Possui boa combinação de propriedades óticas (brilho, estabilidade à luz e à atmosfera) e facilidade de conformação.

É um produto não cristalino, o que explica as suas propriedades óticas.

Pode ser fabricado numa variedade de cores transparentes, translúcidas e opacas.

A moldagem por injeção requer pressões consideravelmente maiores quando comparado ao poliestireno. É mais viscoso e de fluxo mais difícil (Miles, 1975).

#### 1.2.2 - Propriedades:

É um termoplástico linear, sindiotático em 70-75%, e amorfo.

É resistente a muitos reagentes inorgânicos aquosos, incluindo os ácidos e álcalis diluídos. É bastante resistente à saponificação alcalina.

As propriedades mais importantes são a transparência ótica e ausência de cor.

Apresenta boas propriedades mecânicas e térmicas. A resistência à tração chega a 10.000 psi. Apresenta resistência ao impacto aproximadamente igual à dos copolímeros do estireno.

As temperaturas de flexão térmica são maiores que 90°C para os tipos de poli (metacrilato de metila) resistentes ao calor (Miles, 1975).

### 1.2.3 - Polimerização:

O metacrilato de metila pode ser polimerizado em massa, solução, suspensão e técnicas de emulsão. A polimerização em massa, envolvendo uma técnica de moldagem é usada para produzir lâminas, barras, tubos e outras formas.

Igualmente à síntese do poliestireno, o problema da dissipação de calor, pode ser minimizado por polimerização em estágios. A polimerização em estágios, não somente permite uma fácil dissipação de calor, como também permite aumentar o controle das dimensões do produto, visto que há uma contração de volume (em torno de 20%) durante a polimerização.

A polimerização térmica não catalisada por peróxidos é também usada para se conseguir melhor controle da reação. O xarope ou melado é resfriado à temperatura ambiente, derramado dentro de um molde (casting) apropriado, e em seguida o molde é aquecido em estufa a ar ou banho à temperaturas progressivamente mais altas. A temperatura máxima de reação usada, é de 90-95°C, uma vez que elevadas temperaturas podem resultar na formação de bolhas no produto, já que o ponto de ebulição do metacrilato de metila é de 100,5°C. Para moldagem de artigos com espessura maior do que 2cm, locais exotermos que geram bolhas são evitados, polimerizando sob pressões moderadas para aumentar o ponto de ebulição do monômero. Moléculas de alto



peso molecular, até  $10^6$  são produzidas pela polimerização em massa.

A polimerização em suspensão é usada primariamente para produzir Poli (Metacrilato de Metila) para uso em moldagem por extrusão (59).

#### 1.2.4 - Aplicações

Uma das aplicações mais conhecidas para as folhas de poli(metacrilato de metila) é no campo da iluminação ou da cobertura transparente. Durante a segunda Guerra Mundial foi usada em grande escala na indústria aeronáutica como cobertura de equipamentos e armas, como nariz de avião de caça, etc. Aplicações semelhantes apareceram na indústria naval e na indústria de aparelhos de laboratório.

Os usos industriais do poli(metacrilato de metila) são numerosos, incluindo painéis de instrumento, chapas de proteção, janela de inspeção, óculos protetores, bacias para água e na construção de maquetes.

No âmbito doméstico, é utilizado na fabricação de bacias sanitárias, banheiras de acrílicos, e pratos inquebráveis coloridos.

Os usos médicos incluem a fabricação de olhos artificiais, lentes de contato e dentaduras artificiais.

Os polímeros acrílicos, em forma de emulsão e solução, são usados em larga escala no tratamento de tecidos, papel e couro.

No campo dos adesivos, já está difundido o uso de monômeros e polímeros acrílicos. A propriedade que mais atrai em seu uso é a transparência (Miles, 1975).

### 1.3 - INFORMAÇÕES SOBRE O AZDN

Nome Oficial : Azo-bis-isobutironitrila

Estrutura Química:



Fórmula empírica:  $\text{C}_8 \text{H}_{12} \text{N}_4$

Peso molecular: 164,21

Uso: Iniciador de polimerização e agente de expansão

Outras designações: DAIB, ADIB e AIBN

Especificações: AZDNP - catalisador

AZDNA - agente de expansão

Características:

Aparência	: pó branco cristalino
Odor	: inodoro
N <sub>e</sub> disponível	: 16,6 para 17,1
Quantidade de ácido (Hcl)	: 0,1%
Solubilidade	: Solúvel em acetona, cloro- fórmio e dicloro metano à baixa temperatura. É modera- damente solúvel em benzeno, metanol, tolueno, etc.

Reatividade: decompõe-se facilmente na presença de álca-  
lis. Em geral, não reage com ácidos.

Reação de decomposição do AZDN:



O radical livre provoca a polimerização do monômero, e o nitrogênio é útil para expansão de plástico e borracha.

### 1.3.1 - Aplicações

Como iniciador, o AZDN tem sido usado com sucesso nas polimerizações em massa, solução ou suspensão de todos os polímeros vinílicos. Não é suficientemente solúvel em água, a ponto de iniciar uma polimerização em emulsão.

Em geral, a temperatura que proporciona uma máxima eficiência para o AZDN como iniciador de polimerização, situa-se entre 45 a 90°. A decomposição é estritamente uma reação de primeira ordem. A taxa de decomposição é independente da concentração do iniciador e substancialmente independente do solvente.

O AZDN é bastante usado ainda nas seguintes aplicações:

- manufatura de fibras de acrilonitrila.
- produção de laminados de metacrilato de metila (polimerização em massa) (Soc. Franc. d'Organo, 1978).

## ANEXOS II

TABELAS DOS RESULTADOS PRELIMINARES, DE REAÇÕES  
EM SOLUÇÃO, USANDO VÁRIOS SISTEMAS DE INICIAÇÃO

ION CÉRIO (g)	MONOM. (g)	CONV. (%)	ENXERTIA (%)	EF. ENXERT. (%)	ADIÇÃO -
0,0217	18.1733	80.5	68.8	23.5	40.7
0,0199	18.5415	80.2	64.8	21.8	39.3
0,0221	18.3847	81.3	75.6	25.3	43.1
0,0211	17.9987	80.8	71.8	24.7	43.1
0,0321	9.8117	92.1	71.0	39.3	41.5
0,0334	9.3418	94.7	70.6	39.9	41.4
0,0329	9.5612	93.6	66.9	37.4	40.1
0,0314	9.1189	92.8	69.2	40.9	40.9
0,0643	18.1283	78.7	120.1	42.1	54.6
0,0618	18.5431	76.9	119.8	42.0	54.5
0,0637	18.3720	77.5	124.7	43.8	55.5
0,0822	18.7443	76.3	119.3	41.7	54.4
0,0817	23.1677	83.8	160.4	41.3	61.6
0,0834	23.6235	84.7	164.5	41.1	62.2
0,0872	23.4312	86.1	168.7	40.5	64.0
0,0824	23.2935	84.2	158.9	40.5	61.4

Tabela 01 - Influência da concentração de iniciante (íon cério) nos percentuais de conversão e de enxertia (Amido = 5.0 g) após 3 horas de reação à 35°C.

INICIANTE	% CONV.	% ENXERTIA	% EF-ENXER.	% ADIÇÃO
0,01	79,79	68	20	40
0,015	74,33	160	38	61
0,05	79,29	140	23	58

Tabela 02 - Percentual de conversão à várias concentrações do iniciante Peróxido de Benzoíla (BPO) (Amido = 5.0 g) após 4 horas de reação, à 70°C.

INICIANTE	% CONV.	% ENXERTIA	% EF-ENXER.	% ADIÇÃO
0,015	77,37	68,0	24,0	40,0
0,020	90,52	180	34,0	67,0
0,025	88,93	181	44,0	64,0
0,050	91,87	276	46,0	73,0

Tabela 03 - Percentuais de conversão à várias concentrações de iniciante (AZDN) (Amido = 5.0 g), após 4 horas de reação à 70°C.

OBS: Reações realizadas em solução.

## ANEXO III

TABELA DOS RESULTADOS PRELIMINARES DE REAÇÕES EM MASSA,  
COM O AZDN COMO INICIANTE APÓS 4 HORAS DE REAÇÃO À 70°.

Amido	Iniciante	% Conversão	% Graft	% Ef. Graft	% Adção	P. Molecu- lar (10-3)
2,4975	0,0405	85,89	119,93	14,90	54,5	557
2,4997	0,0401	87,42	119,90	13,28	54,5	523
2,5008	0,0400	91,84	97,89	12,18	49,5	473
2,5068	0,0403	92,50	149,99	14,86	60,0	568
4,9957	0,040	98,79	149,97	32,41	60,00	1.008
5,0002	0,040	84,04	107,26	27,28	51,80	1.048
5,0003	0,0405	91,30	107,69	25,21	51,90	963
4,8968	0,0404	92,67	116,87	26,40	53,9	1.086
7,5021	0,040	92,06	51,86	18,06	34,20	904
7,5008	0,0411	91,09	56,69	19,95	36,2	549
7,4982	0,0407	89,34	43,70	15,67	30,4	873
7,4996	0,0409	92,03	49,40	17,20	33,1	846
9,9938	0,040	84,81	19,8	9,7	16,5	1.014
9,9998	0,0399	89,53	15,8	8,39	13,6	923
9,9945	0,0400	91,09	19,2	8,99	16,1	876
12,5011	0,0405	87,24	10,0	6,15	9,1	
12,4829	0,0411	86,32	11,1	6,88	10,0	
12,4981	0,0401	84,83	11,6	7,29	10,4	
12,4869	0,0408	88,03	12,4	7,5	11,1	
14,9937	0,0403	80,06	4,4	3,5	4,2	
14,9982	0,0402	85,33	6,6	4,99	6,2	
15,0042	0,0401	78,22	5,2	4,3	5,0	
15,0013	0,0402	86,82	5,4	3,98	5,1	

Amido	Iniciante	X Conversão	X Graft	X Ef. Graft	X Adção	P. Molecu- lar (10-3)
2,5014	0,0302	88,31	143,9	17,42	59,0	778
2,492	0,0300	87,99	138,5	16,76	58,1	778
2,499	0,0301	86,98	142,9	17,55	58,8	747
2,5001	0,0299	89,87	151,2	17,98	60,2	747
4,9983	0,0300	92,71	49,20	11,34	33,0	1.008
4,9962	0,0305	93,72	120,4	27,43	54,6	989
4,9988	0,0304	90,59	90,0	21,23	47,4	658
5,0003	0,0302	91,09	96,3	22,59	49,1	759
7,4972	0,0300	89,0	31,3	11,33	23,9	813
7,5069	0,0301	88,34	55,6	20,19	35,7	763
7,4951	0,0283	90,81	41,6	14,68	29,4	727
7,5002	0,0302	91,09	45,7	16,08	31,4	630
10,00181	0,0301	88,13	64,2	31,13	39,1	1.273
9,9965	0,0366	90,36	79,8	37,75	49,4	1.273
10,00111	0,0299	82,06	61,9	32,24	38,2	1.365
10,01181	0,0341	91,02	71,2	33,45	41,6	1.364
12,49261	0,0301	87,78	54,7	33,24	35,3	
12,49621	0,0304	82,87	45,1	29,06	31,1	
12,50451	0,0309	81,78	36,6	23,93	26,8	
12,44061	0,0298	78,89	44,6	30,06	30,8	
14,99791	0,0300	76,06	40,4	34,06	28,8	
15,00331	0,0301	77,75	121,8	47,66	54,9	
14,99811	0,030	74,22	99,6	86,04	50,8	
15,00181	0,0301	78,18	78,1	64,05	43,9	



Amido	Iniciante	% Conversão	% Graft	% Ef. Graft	% Adção	P. Molecu- lar (10-3)
2,5026	0,020	89,91	205,0	24,37	67,0	793
1,4938	0,020	90,79	203,0	23,88	67,0	779
2,499	0,020	92,79	125,0	14,55	56,0	730
2,5001	0,020	93,03	16,0	18,41	62,0	730
4,9979	0,0201	88,16	114,9	27,83	53,0	1.095
4,9985	0,0201	76,91	61,0	16,88	38,0	1.070
5,0013	0,020	83,19	103,0	26,38	51,0	1.100
5,0008	0,020	85,89	96,0	23,84	49,0	1.084
7,4999	0,0202	88,23	315	114,5	76,0	1.367
7,4989	0,0186	80,15	217	86,77	68,0	1.381
7,4967	0,0201	76,34	34,0	14,16	25,0	1.070
7,5001	0,020	83,83	42,0	16,06	30,0	1.053
9,9982	0,0201	88,24	39,0	18,80	28,0	1.569
10,02281	0,020	89,83	23,0	74,04	18,0	1.588
9,9986	0,020	82,06	141,0	73,22	58,0	1.547
10,03031	0,020	86,84	89,0	43,73	47,0	1.490
12,49581	0,0202	87,11	18,0	11,14	15,0	
12,49891	0,020	88,24	31,0	18,81	24,0	
12,50081	0,0201	90,13	30,0	17,82	23,0	
12,50061	0,0201	89,86	27,0	16,36	22,0	
15,03931	0,020	80,63	21,0	17,17	18,0	
14,99461	0,0199	80,88	21,0	16,86	17,0	
14,97681	0,020	81,61	22,0	16,95	18,0	
15,04041	0,020	81,03	22,0	17,87	18	

Amido	Iniciante	% Conversão	% Graft	% Ef. Graft	% Adção	P. Molecu- lar (10-3)
2,5503	0,01	77,10	82,3	11,66	45,20	1.686
2,5008	0,01	92,43	138,8	16,00	16,8	1.736
2,4984	0,01	89,83	40,0	14,34	54,6	1.464
2,4998	0,01	88,06	123,6	15,03	55,3	1.812
5,0013	0,01	82,65	65,2	16,68	39,50	1.771
4,9625	0,01	81,56	66,5	17,29	40,0	1.753
4,9991	0,01	84,45	78,4	19,83	43,9	1.789
5,0008	0,01	83,88	69,6	17,74	41,0	1.498
7,4944	0,01	78,78	28,2	14,45	22,0	2.030
7,4977	0,01	81,14	59,4	23,52	37,2	2.169
7,5020	0,01	80,08	30,0	12,06	23,2	2.160
9,9978	0,01	76,75	20,8	11,45	17,1	1.646
9,9983	0,01	73,95	20,8	12,04	17,2	1.667
9,9931	0,01	83,09	96,4	49,55	49,1	1.603
10,0002	0,01	82,06	30,8	16,04	23,5	1.581
12,5024	0,01	85,45	20,6	12,88	17,1	
12,5003	0,01	79,67	19,4	13,06	16,3	
12,4979	0,01	82,94	18,2	11,68	15,4	
12,5003	0,01	83,83	18,8	12,00	15,8	
14,9957	0,01	75,08	12,9	11,06	11,5	
15,0357	0,01	73,00	12,4	10,88	11,0	
14,9973	0,01	74,33	13,7	11,86	12,1	
15,0180	0,01	74,83	14,0	12,05	12,3	

Tabela 04 - Influência da concentração de amido e iniciante AZDN na conversão, parâmetros de enxertia e peso molecular. (MMA = 23,5 g).

TABELAS DOS RESULTADOS

MÉDIOS CALCULADOS A PARTIR DOS REPORTADOS  
 NA TABELA 04 DE REAÇÕES EM MASSA

AMIDO	AZDN			
	0.01	0.02	0.03	0.4
2,5	91	91	88	89
5,0	83	86	92	93
7,5	75	82	90	90
10,0	73	86	87	87
12,5	82	87	89	86
15,0	74	81	78	81

Tabela 05 - Influência da concentração de iniciante e de amido no percentual de conversão.

AMIDO	AZDN			
	0.01	0.02	0.03	0.4
2,5	135	102	82	66
5,0	78	52	43	48
7,5	54	38	31	36
10,0	58	34	24	18
12,5	44	21	15	10
15,0	27	14	10	5

Tabela 06 - Influência da concentração de iniciante e de amido no percentual de enxertia (grafting)

AMIDO	AZDN			
	0.01	0.02	0.03	0.04
2,5	16	12	10	8
5,0	20	13	10	11
7,5	23	15	11	13
10,0	35	17	12	9
12,5	29	13	9	6
15,0	23	11	8	4

Tabela 07 - Influência da concentração de iniciante e de amido percentual de eficiência de enxertia (eff grafting).

AMIDO	AZDN			
	0.01	0.02	0.03	0.04
2,5	58	51	45	40
5,0	44	34	30	32
7,5	35	28	23	27
10,0	37	25	20	15
12,5	31	17	13	9
15,0	21	12	9	5

Tabela 08 - Influência da concentração de iniciante e de amido no percentual de adição (add-on).

AMIDO	AZDN			
	0.01	0.02	0.03	0.04
2,5	1700	950	780	570
5,0	1700	1100	930	800
7,5	1850	1200	850	650
10,0	1700	1200	870	720
12,5	1800	1100	970	820
15,0	1700	1200	1000	85

Tabela 09 - Influência da concentração de iniciante e de amido no peso molecular do homopolímero.