



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**  
**CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO**

**JÉSSICA PEREIRA QUINTO**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS**

**FORTALEZA**

**2019**

# **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS**

Monografia apresentada ao curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Orientador Pedagógico: Prof. Dr<sup>a</sup>. Maria Elenir Nobre Pinho Ribeiro

Orientador Profissional: Dr<sup>a</sup>. Maria do Socorro Rocha Bastos

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

Q75d      Quinto, Jéssica Pereira.  
Desenvolvimento e caracterização de blendas poliméricas / Jéssica Pereira Quinto. – 2019.  
56 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2019.

Orientação: Profa. Dra. Maria Elenir Nobre Pinho Ribeiro.

Coorientação: Profª. Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos.

1. Blendas poliméricas. 2. Agaricus brasiliensis. 3. Biomaterial. I. Título.

CDD 540

---

JÉSSICA PEREIRA QUINTO

## DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS

Monografia apresentada ao curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_\_.

### BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Elenir Nobre Pinho Ribeiro (Orientadora Pedagógica)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr<sup>a</sup>. Maria do Socorro Rocha Bastos (Orientadora Profissional)

Embrapa Agroindústria Tropical

---

Dr<sup>a</sup>. Marília de Albuquerque Oliveira (Examinadora)

Embrapa Agroindústria Tropical

A Deus.

Aos meus pais, Maria e Geová.

## AGRADECIMENTOS

À minha família, que é a base de tudo, que me guia e me faz apreciar a vida como ela é.

Às minhas amigas, Madylenne Rabelo, Carolina Carlos, Jéssika Damasceno, Luana Lemos e Sayonara Teixeira, por estarem sempre nos bons e maus momentos ao meu lado.

Aos meus amigos, Nice Moraes, Kelly Cintra, Ana Pimenta, Jeferson Magalhães, Suelen dos Santos, minha segunda família, na qual palavras não descrevem o sentimento que tenho por vocês, onde vocês estiverem, estarei enviando amor.

Aos meus amigos, Gustavo Botelho, Kamyla (mestre kami), Willian Eduard, Marcos Schimit, Lidiana Ferreira, Robson Moreira, João Vyctor, Maria Luíza, Rebeca Felipe e Matheus Campelo, que estiveram presentes na minha caminhada universitária, com vocês os meus dias foram melhores.

Ao Brunno Ferreira, por estar sempre presente, por todas as conversas, ter paciência e carinho, guardo no coração.

Ao meu primo Lucas Gomes, por ser uma das pessoas mais gentis que já conheci, obrigada por tudo.

À minha orientadora pedagógica, Maria Elenir Nobre Pinho Ribeiro, pela oportunidade, paciência e profissionalismo.

À minha orientadora Profissional, Maria do Socorro Rocha Bastos, por me receber e ter confiança no desenvolvimento deste trabalho.

À Maria Leônia e Marília Oliveira, pela atenção e todos os ensinamentos, sou muito grata.

À Universidade Federal do Ceará, que antes era um sonho distante e agora sinto que dei o primeiro passo de muitos.

À Embrapa Agroindústria Tropical, por todo o suporte e recursos que fizeram a diferença nesse trabalho.

Ao grupo PET Química UFC, que me acolheu e me engrandeceu tanto no pessoal, como profissionalmente.

À Aiêrta Cristina e João Francisco (Neto), por toda a paciência e toda a orientação que me deram.

Aos integrantes do Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais (LabPIM), obrigada por sempre estarem dispostos a tirar minhas dúvidas.

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender.”

- Marie Curie

## RESUMO

Desenvolveu-se quatro formulações de blendas poliméricas, onde a matriz das blendas é composta por um polímero sintético (Álcool Polivinílico – PVOH) e por um polímero natural (Alginato de Sódio – NaAlg), ambos biodegradáveis e biocompatíveis. Efetuou-se a incorporação do polissacarídeo isolado do cogumelo *Agaricus brasiliensis* à matriz das blendas (P1 e P2) e analisou-se o comportamento das interações intermoleculares comparadas às blendas sem o incremento do polissacarídeo (B1 e B2). Verificou-se ainda o desempenho do uso do ácido ferúlico como agente reticulador em todas as blendas objetivando melhorar a interação entre cadeias poliméricas a fim de superar desvantagens específicas, como o alto potencial de permeação. A caracterização dos constituintes dos sistemas foi determinada pelo parâmetro da espessura final e por técnicas de Permeação ao Vapor de Água (PVA), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e ensaios mecânicos para avaliar a resistência à tração, alongação na ruptura e módulo elástico ou de Young. Os resultados obtidos para o perfil morfológico das blendas através da microscopia eletrônica de varredura, da permeabilidade ao vapor de água e ensaios mecânicos mostraram que a interação entre os componentes das blendas favorece uma superfície de contato homogênea, com baixa porosidade, compactas e ordenadas, minimizando a troca gasosa. O método *casting*, segundo o Teste de Tukey, não apresentou diferença significativa para a espessura das blendas, possibilitando a padronização das espessuras obtidas para as blendas, sendo um fator substancial que possibilita validar a comparação dos resultados obtidos das técnicas utilizadas entre as blendas produzidas. De acordo com os resultados obtidos para a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, foram observadas modificações tênues na região de número de onda entre 2750 a 3250  $\text{cm}^{-1}$  e 1500 a 1750  $\text{cm}^{-1}$  para as blendas que foram reticuladas, B2 e P2, essas alterações podem ser justificadas pela interação da matriz com o agente reticulante, indicando uma reticulação branda.

**Palavras-chave:** Blendas poliméricas. *Agaricus brasiliensis*. Biomaterial.

## ABSTRACT

Four formulations of polymeric blends were developed, where the matrix of blends is composed of a synthetic polymer (polyvinyl alcohol – PVOH) and a natural polymer (sodium alginate – NaAlg), both biodegradable and biocompatible. The incorporation of the polysaccharide isolated from the *Agaricus brasiliensis* mushroom to the matrix of the blends (P1 and P2) was performed and analyzed the behavior of intermolecular interactions compared to the blends without the increase of the polysaccharide (B1 and B2). It was also verified the performance of the use of ferulic acid as a reticulator agent in all the blends aiming to improve the interaction between polymeric chains in order to overcome specific disadvantages, such as the high potential for permeation. The characterization of the constituents of the systems was determined by the parameter of the final thickness and by the techniques of Water Vapor Permeation (WVP), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and mechanical assays to evaluate tensile strength, rupture elongation and elastic modulus or Young. Through the results obtained for the morphologic profile of the blends through SEM, WVP and mechanical assays it was evidenced that the interaction between the components of the blends favors a homogeneous contact surface, with low porosity, compact and ordinated. The results obtained for the morphologic profile of the blends through scanning electron microscopy, water vapor permeability and mechanical assays showed that the interaction between the components of the blends favors a contact surface. Favors a homogeneous contact surface, with low porosity, compact and orderly, minimizing gas exchange. The *casting* method, according to the Tukey test, showed no significant difference for the thickness of the blends, allowing the standardization of the thicknesses obtained for the blends, being a substantial factor that allows to validate the comparison of the results obtained from the techniques used between the blends produced. According to the results obtained for the spectroscopy. For Fourier transform infrared spectroscopy, slight modifications were observed in the wave number region in the region of wave number between for the blends that have been reticulated,

Keywords: Polymeric blends. *Agaricus brasiliensis*. Biomaterial.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Interações intermoleculares existentes entre PVOH e NaAlg .....	2
Figura 2	– Representação das estruturas de cogumelos e o <i>Agaricus brasilensis</i> .....	4
Figura 3	– Estrutura das principais glucanas de cogumelos com atividade terapêutica.	5
Figura 4	– Método de obtenção do PVOH .....	6
Figura 5	– Estrutura do ácido $\beta$ -D-manurônico (M) e do ácido $\alpha$ -L-gulurônico (G) .....	7
Figura 6	– Diagrama esquemático das interações intermoleculares presentes na blenda polimérica reticulada com ácido ferúlico oxidado .....	8
Figura 7	– Aparatos utilizados e espalhamento da solução filmogênica pelo método <i>casting</i> .....	9
Figura 8	– Morfologia das blendas poliméricas .....	10
Figura 9	– Comportamento de um corpo de prova tracionado .....	11
Figura 10	– Composição da blenda polimérica .....	18
Figura 11	– Corpo de prova fixado ao instrumento de ensaios mecânicos .....	20
Figura 12	– Corpo de prova submetido a uma força crescente resultando na deformação	20
Figura 13	– Células utilizada na análise de permeabilidade ao vapor d'água .....	21
Figura 14	– Espectro na região do infravermelho para o alginato de sódio (NaAlg), para o álcool polivinílico (PVOH) e para o polissacarídeo isolado <i>do Agaricus brasilensis</i> .....	26
Figura 15	– Espectro na região do infravermelho para as blendas – B1, B2, P1, P2 e para o AF .....	27
Figura 16	– Comportamento térmico dos componentes das blendas (PVOH, NaAlg e Poli) .....	31
Figura 17	– Micrografias da superfície da blendas: B1 com aumento de 2000x (a), 5000x (b); B2 com aumento de 2000x (c), 5000x (d); P1 com aumento de 2000x (g), 5000x (h); P2 com aumento de 2000x (e), 5000x (f) .....	32

Figura 18 – Difratoograma obtidos para as amostras de PVOH, NaAlg e polissacarídeo isolado do cogumelo <i>Agaricus brasiliensis</i> .....	34
Figura 19 – Difratoogramas obtidos para as blendas: B1, B2, P1 e P2.	35

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das blendas .....	17
Tabela 2 – Resultados da espessura, resistência à tração, alongação na ruptura e módulo elástico das blendas obtidas .....	23
Tabela 3 – Resultados de permeabilidade ao vapor de água das blendas formuladas ....	24
Tabela 4 – Classificação da permeabilidade ao vapor de água em materiais presentes no mercado .....	25
Tabela 5 – Atribuições das bandas de absorção na região de infravermelho para o AF .	28
Tabela 6 – Atribuições das bandas de absorção na região de infravermelho para o PVOH .....	28
Tabela 7 – Atribuições das bandas de absorção na região de infravermelho para o NaAlg .....	29
Tabela 8 – Atribuições das bandas de absorção na região de infravermelho para o polissacarídeo isolado do cogumelo <i>Agaricus brasiliensis</i> .....	29

## LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1 – Etapas de extração, isolamento e purificação dos polissacarídeos .....	18
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PVOH	Alcol polivinílico
NaAlg	Alginato de sódio
AF	cido ferúlico
PVA	Permeabilidade ao vapor de gua
T <sub>g</sub>	Transição vítrea
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
EtOH	Etanol
δ	Deformação angular
v	Deformação axial
rpm	Rotação por minuto
B1	Blenda produzida com matriz PVOH + NaAlg
B2	Blenda produzida com matriz PVOH + NaAlg reticulada
P1	Blenda produzida com matriz PVOH + NaAlg + Polissacarídeo
P2	Blenda produzida com matriz PVOH + NaAlg + Polissacarídeo reticulada

## LISTA DE SÍMBOLOS

® Marca Registrada

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
2.1	Blendas Poliméricas .....	2
2.2	<i>Agaricus brasiliensis</i> .....	3
2.3	Álcool Polivinílico (PVOH) .....	5
2.4	Alginato de Sódio .....	6
2.5	Reticulação de Blendas .....	8
2.6	Método de obtenção <i>casting</i> .....	9
2.7	Espessura .....	9
2.8	Resistência à tração, alongação na ruptura e Módulo elástico ou de Young	10
2.9	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) .....	12
2.10	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ...	12
2.11	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	12
2.12	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	13
2.13	Difração de raios X (DRX) .....	13
3	OBJETIVOS .....	14
3.1	Objetivo Geral .....	14
3.2	Objetivos Específicos .....	14
4	MATERIAL E MÉTODOS .....	15
4.1	Matéria Prima .....	15
4.1.2	<i>Metodologia</i> .....	15
4.1.2.1	<i>Extração e isolamento e purificação dos polissacarídeos</i> .....	15
4.2	Produção das Blendas .....	17
4.3	Reticulação das Blendas .....	18
4.4	Caracterização das Blendas .....	19
4.4.1	<i>Espessura</i> .....	19
4.4.2	<i>Resistência à tração, alongação na ruptura e Módulo elástico ou de Young</i> ...	19
4.4.3	<i>Permeação ao Vapor de Água (PVA)</i> .....	21
4.4.4	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	21
4.4.5	<i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i> .....	22
4.4.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	22

4.4.7	<i>Difração de Raios X (DRX)</i> .....	22
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	23
5.1	<b>Espessura</b> .....	23
5.2	<b>Resistência à tração, alongação na ruptura e Módulo elástico ou de Young</b> .....	23
5.3	<b>Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)</b> .....	24
5.4	<b>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ...</b> .....	25
5.5	<b>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</b> .....	30
5.6	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	31
5.7	<b>Difração de Raios X (DRX)</b> .....	33
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	36
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	37

## 1 INTRODUÇÃO

Blendas poliméricas podem ser desenvolvidas a partir de polímeros naturais e sintéticos e a proporção de ambos irá determinar as características da blenda, bem como a sua aplicabilidade. O álcool polivinílico (PVOH) e o Alginato de sódio (NaAlg) são em sequência, um polímero sintético e um polímero provindo de uma fonte natural e renovável, ambos foram utilizados para a formação da base polimérica em estudo neste projeto.

Analisar a incorporação do polissacarídeo extraído do cogumelo *Agaricus brasiliensis*, a reticulação e a caracterização das blendas poliméricas produzidas teve como finalidade verificar as interações moleculares presentes entre os componentes das blendas, visando um biomaterial homogêneo e compacto.

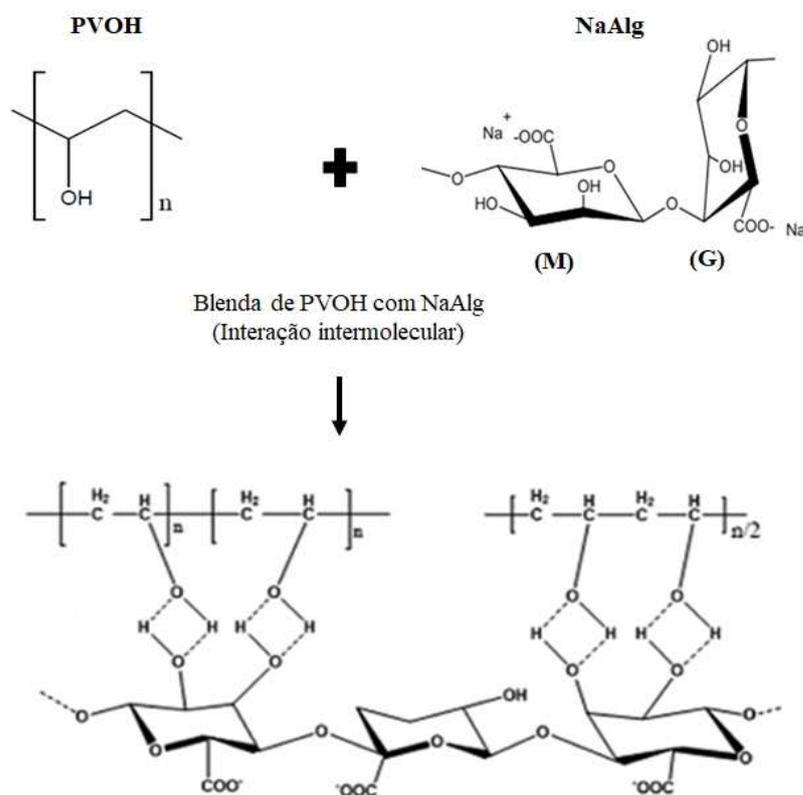
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Blendas Poliméricas

O estudo do desenvolvimento de blendas poliméricas para aplicações na área da medicina, farmacologia e odontologia como um biomaterial é de grande importância devido às suas propriedades múltiplas originadas por associações entre polímeros, que quando combinados, otimizam suas propriedades biológicas e mecânicas (TONHI e PLEPIS, 2002).

A natureza da interação entre as macromoléculas de dois ou mais polímeros não configura-se como uma reação química (CASSU e FELISBERTI, 2004) podendo interagir por ligações de hidrogênio, estabilizadas por ligações iônicas ou decorrentes de forças de van der Waals (SIQUEIRA, 2015). A **Figura 1** mostra a interação entre as moléculas do PVOH e NaAlg, onde:  $\beta$ -D-manurônico (M) e ácido  $\alpha$ -L-gulurônico (G).

**Figura 1:** Interações intermoleculares existentes entre PVOH e NaAlg.



Fonte: WANG et al, 2017. Adaptado.

A conjugação dos polímeros desenvolve novas condições de ambiente químico na qual as moléculas interagem, atribuindo melhorias para a matriz polimérica de acordo com a aplicação almejada. Nestas condições, a utilização de associações entre polímeros naturais e sintéticos oferecem funcionalidades para especificidades, ganhando destaque sobre produtos convencionais (SIQUEIRA, 2015).

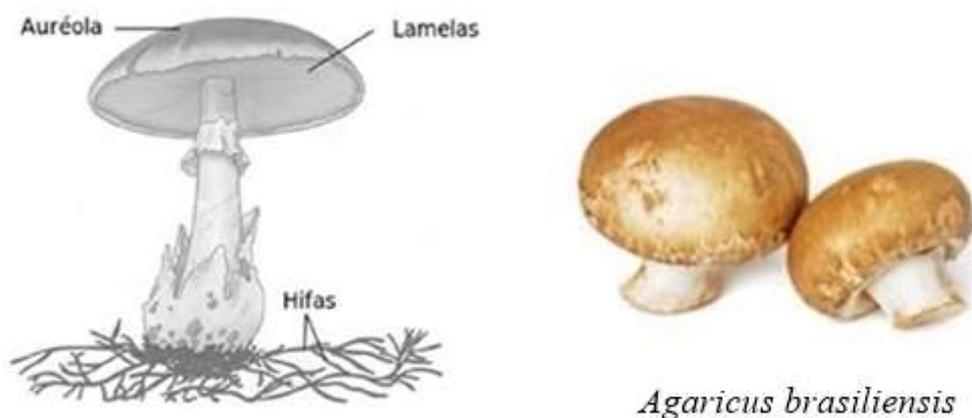
Materiais desenvolvidos para auxiliar no processo de tratamento cutâneo como as blendas poliméricas são empregados por exibirem componentes que expresse função antibacteriana, que acelere multiplicação celular, que apresente baixa resposta imunológica quando absorvido pelo organismo, bem como função protetora contra agentes patógenos presentes no ambiente, consistindo em um substituto dérmico (GOMES, 2016).

## **2.2 *Agaricus brasiliensis***

*Agaricus brasiliensis* é um cogumelo conhecido popularmente como cogumelo do sol, cogumelo princesa e cogumelo piedade (GONZAGA, 2006). No Japão é conhecido como himematsutake, agarikusutake ou kawarhiratake e na China como Ji Song Rong. Consiste em um cogumelo comestível com aplicabilidade terapêutica na alimentação funcional, na qual substâncias distintas possuem funções moduladoras, capazes de alterar a fisiologia do organismo, obtendo efeitos favoráveis à saúde (ISHII, 2011).

O *Agaricus brasiliensis* possui auréolas que apresentam pigmentação marrom, as lamelas com pigmentação bege e hifas brancas (MENEZES, 2014). Seu cultivo implica em condições características de climas equatoriais, isto é, pluviosidade alta favorecendo a umidade local e temperaturas elevadas, provocando um amplo índice de evaporação (KUROZAWA, 2005). A morfologia do *Agaricus brasiliensis* é representada na **Figura 2**.

**Figura 2:** Representação das estruturas de cogumelos e o *Agaricus brasiliensis*.

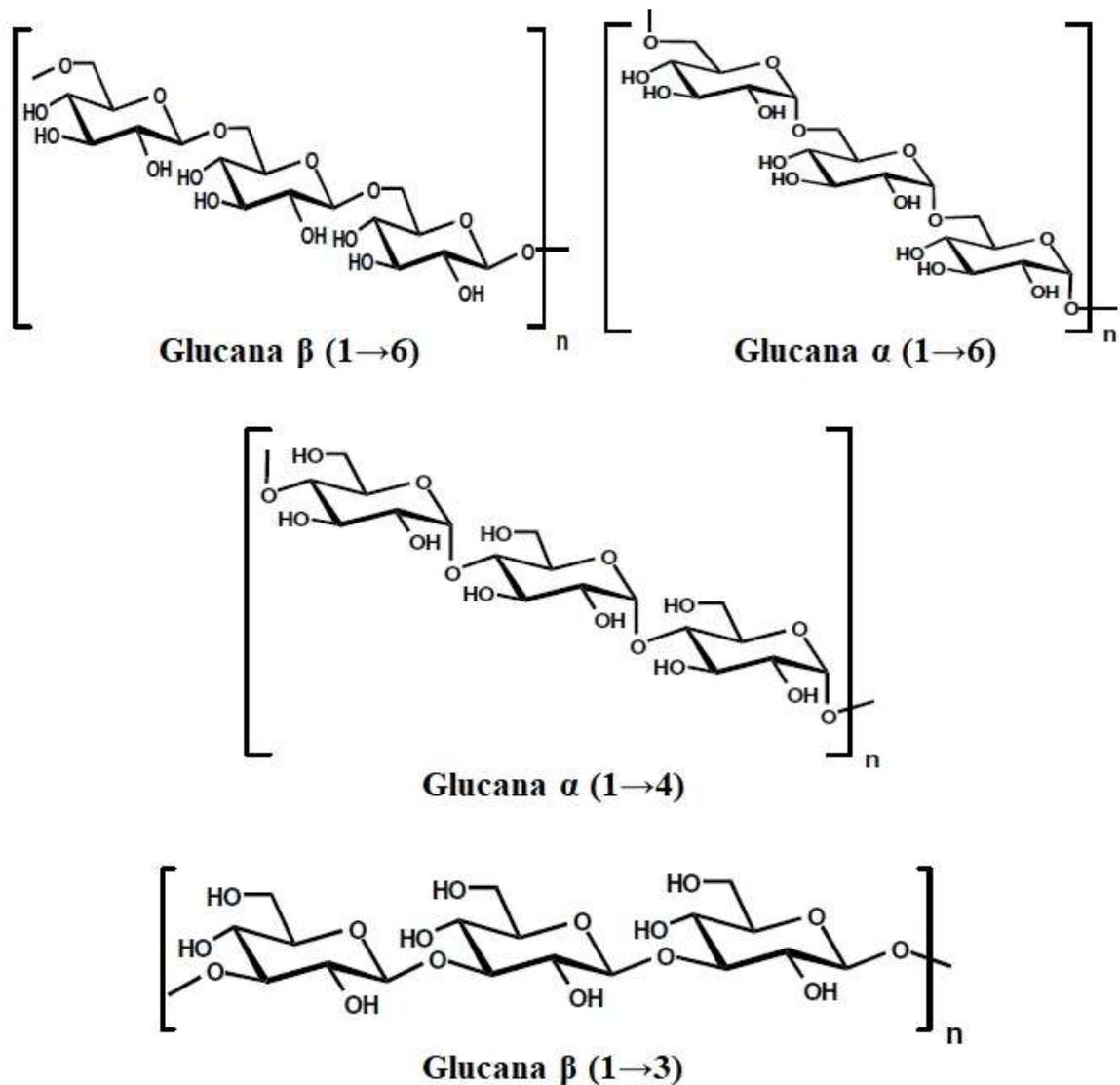


Fonte: MENEZES, 2014. Adaptado.

A espécie *Agaricus brasiliensis* foi apresentado pelo micologista americano William Alphonso Murrill há 50 anos atrás, porém descrições sobre suas propriedades terapêuticas datam de 121 anos, presentes no tratado científico Botânica Brasileira, de Joaquim Monteiro Caminhoá, pesquisador da Faculdade de Zoologia e Botânica Médica do Rio de Janeiro. Após estudos iniciais acerca de suas propriedades anticancerígenas, pesquisas científicas oriundas da Universidade de Mie e Universidade de Shizuoka descrevem o polissacarídeo  $\beta$ -glucana existente no *Agaricus brasiliensis* atividade anti-tumoral. Em paralelo, análises realizadas no Japão descrevem o comportamento de  $\beta$ -glucanas, em que a população de macrófagos, células decorrentes de uma resposta imunitária, é aumentada, favorecendo a imunogenicidade (HERRERA, 2001).

A presença de ligações  $\beta$ -glicosídicas em polissacarídeos é uma das características conferidas a cogumelos que dispõem de funcionalidades farmacológicas. A **Figura 3** mostra as principais estruturas das glucanas estudadas com atribuições terapêuticas.

**Figura 3:** Estrutura das principais glucanas de cogumelos com atividade terapêutica.



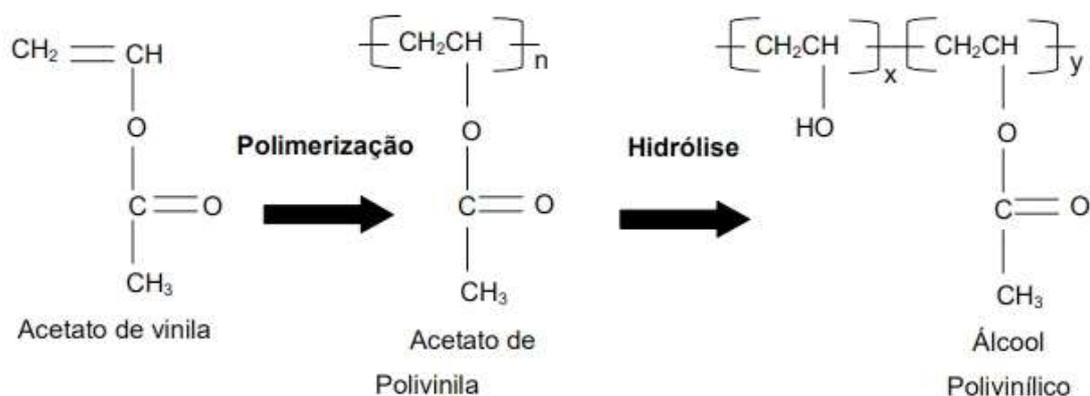
Fonte: GONZAGA, 2006.

### 2.3 Álcool Polivinílico (PVOH)

O álcool polivinílico (PVOH) é um polímero sintético, biocompatível e biodegradável (SEOK et al, 2019). Sua formação é promovida pela hidrólise da polimerização do acetato de vinila (COSTA JR e MANSUR, 2008), como mostra a **Figura 4**. O grau desta hidrólise e da polimerização do PVOH fomenta suas propriedades básicas, bem como sua baixa permeabilidade de troca gasosa (CESCONETO, 2009).

Muito empregado na área da biomedicina, com propriedade hidrofílica, é um notável componente para formação de blendas com Alginato de Sódio (NaAlg) devido à formação de uma satisfatória estabilidade estrutural (SEOK et al, 2019).

**Figura 4:** Método de obtenção do PVOH.



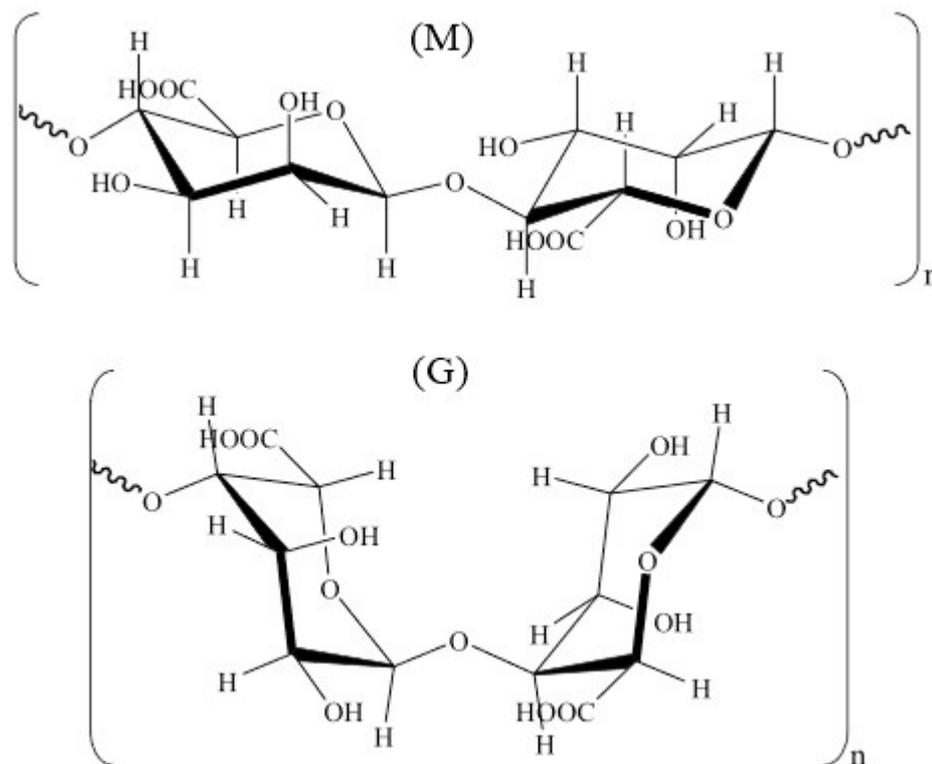
Fonte: SADAHIRA, 2007.

Blendas com PVOH formam hidrogéis com propriedades elásticas entumescentes favoráveis à aplicação tecidual, assemelhando-se a tecidos orgânicos (JODAR, 2014). Suas características físicas significativas surgem da presença de grupos hidroxila e da formação de ligações de hidrogênio (GHADERI et al, 2019). A presença de grupos funcionais OH torna propício o uso de constituintes reticulantes e elementos que favoreçam suas propriedades adesivas (JAYADEVAN, 2017).

## 2.4 Alginato de Sódio (NaAlg)

O alginato é um polímero extraído da parede celular de algas marinhas marrons e/ou bactérias, na qual ocupa função estrutural com a finalidade de fomentar maleabilidade e rigidez a estas. Provindo de uma fonte natural e renovável, o alginato é constituído de uma cadeia linear composta por ligações 1 → 4 glicosídicas de ácido β-D-manurônico com conformação maleável linear de ácido α-L-gulurônico, com conformação rígida. Tais ácidos são mostrados na **Figura 5**. Estes monômeros são enantiômeros, onde suas imagens especulares não são sobreponíveis (MORAES, 2010).

**Figura 5:** Estrutura do ácido  $\beta$ -D-manurônico (M) e do ácido  $\alpha$ -L-gulurônico (G).



Fonte: KAWAGUTI, SATO, 2008.

A extração, em grande parte, não é feita em algas derivadas de cultivos, pois a quantidade existente de alginato nas algas não é suficiente para a produção industrial (MORAES, 2010).

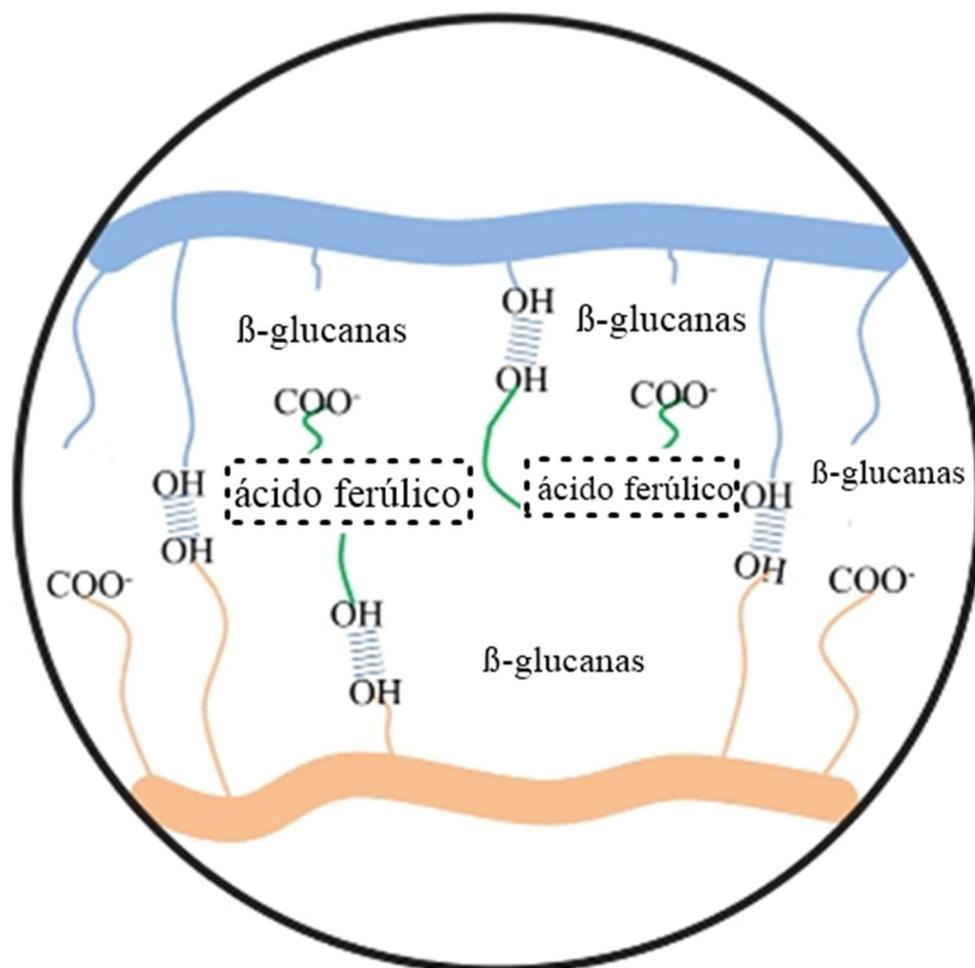
É observado três formas de arranjos sequenciais presentes na rede integrada do alginato pelos dois monômeros, sequências que integrem apenas ácido  $\beta$ -D-manurônico ou apenas ácido  $\alpha$ -L-gulurônico ou sequências alternadas entre ambos. O grupamento dos monômeros determinarão as propriedades maleáveis desta rede polimérica.

Por ser um material formador de filmes e géis e possuir por propriedades biocompatíveis, é bastante utilizado como componente de matrizes poliméricas nas indústrias biomédica e alimentícia (RODRIGUES, 2008). Desta forma, o modo como monômeros se integram na rede polimérica afetará suas características de flexibilidade ou rigidez (GOMES, 2016).

## 2.5 Reticulação de Blendas

A utilização de hidrogéis para a formação de blendas poliméricas a base de PVOH é bastante estudada devido a sua possibilidade de reticulação por vários métodos (SIMÕES, 2011). A **Figura 6** mostra o diagrama de interações intermoleculares entre os componentes da blenda polimérica de PVOH, NaAlg contendo  $\beta$ -glucanas após a reticulação esperada com o ácido ferúlico.

**Figura 6:** Diagrama esquemático das interações intermoleculares presentes na blenda polimérica reticulada com ácido ferúlico oxidado.



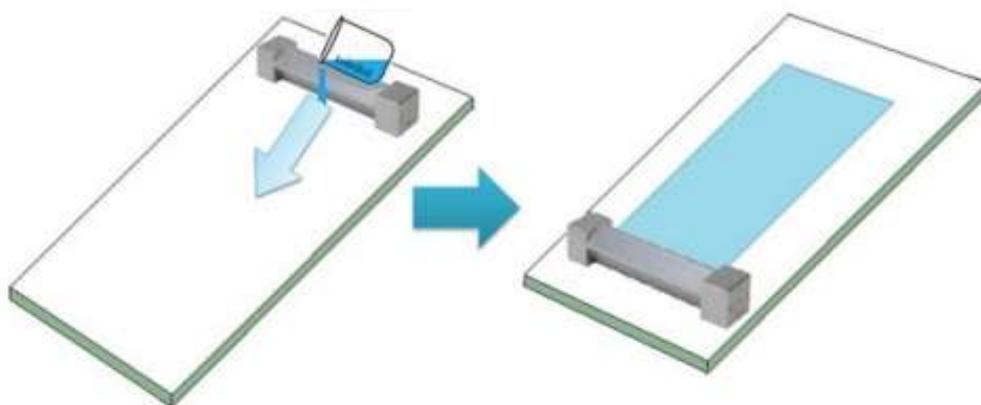
Fonte: LI, 2019. Adaptado.

## 2.6 Método de obtenção *casting*

Para a formação de filmes de soluções poliméricas, é usual o método *casting*, no qual um dado volume da solução polimérica é espalhado em um filme de poliéster (Mylar®) sobre um suporte laminar com o auxílio de uma barra niveladora utilizada para possibilitar a padronização da espessura dos filmes após a evaporação do solvente (GALDEANO, 2007). A **Figura 7** mostra como ocorre o método *casting*.

Durante a secagem do solvente, as moléculas presentes pela composição heterogênea de polímeros da solução, bem como a presença de outros componentes, como agentes reticulantes, irão interagir conforme as forças de coesão entre si, tais forças determinam a organização das cadeias poliméricas, dito isto, a formação de filmes utilizando o método *casting* dependerá de parâmetros que o favoreçam, como o tempo, a temperatura e a umidade necessária para uma ordenação satisfatória das moléculas (SAKANAKA, 2007).

**Figura 7:** Aparatos utilizados e espalhamento da solução filmogênica pelo método *casting*.



Fonte: PARIKH et al, 2015.

## 2.7 Espessura

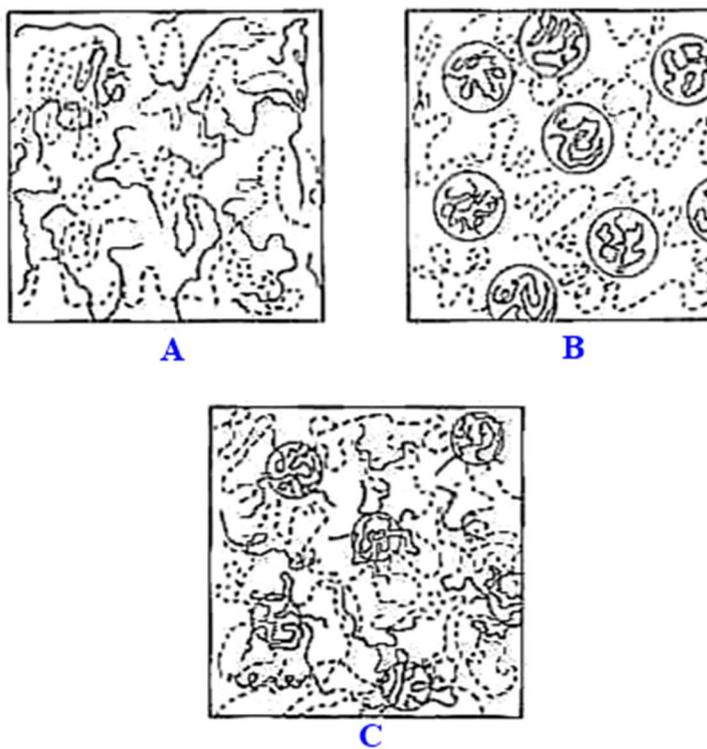
A padronização da espessura possui valor substancial, na qual é possível associar as informações do material e qual a sua provável aplicação, pois a reprodução da espessura de uma amostra reforça os demais resultados de análises que complementam a caracterização do material (OLIVEIRA, 1996).

## 2.8 Resistência à tração, alongação na ruptura e Módulo elástico ou de Young

É possível descrever a incompatibilidade de polímeros nas blendas de acordo com resultados de análises, como é o caso de ensaios mecânicos, que relacionam Tensão *versus* Deformação da blenda examinando o seu comportamento elástico (GONELLA, 2001). O perfil morfológico das blendas poliméricas é comumente classificado em relação à miscibilidade dos polímeros que as formam (JACOB, 2006).

As blendas podem ser totalmente compatíveis ou miscíveis (A), com características imiscíveis, o que tende a fornecer blendas quebradiças (B) ou parcialmente miscíveis, onde a inclusão de um agente compatibilizante diminuirá a incompatibilidade entre os polímeros (C), como mostra a **Figura 8**, exibindo dois tipos de polímeros, o primeiro é representado pela linha tracejada e o segundo pela linha cheia.

**Figura 8:** Morfologia das blendas poliméricas.



Fonte: GONELLA, 2001.

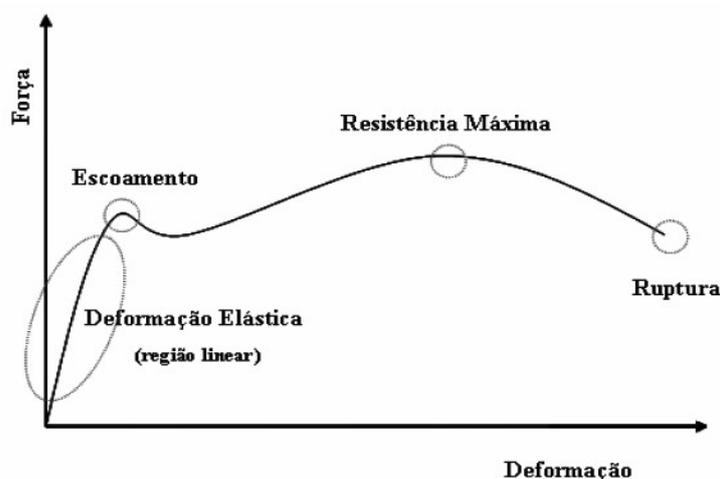
Quando os componentes da blenda resultam em uma mistura homogênea, a blenda considerada miscível, antagonicamente, quando os componentes expressam independência, a blenda é imiscível (RODRIGUES, D. DA C., 2012). Em blendas parcialmente miscíveis, a pequena porcentagem de um dos polímeros que formam a blenda torna a solução homogênea, porém com o aumento desta porcentagem, evidencia-se o isolamento dos polímeros presentes (GONELLA, 2001).

Ao tracionar um material como mostra a **Figura 9**, ocorre a sua deformação. Inicialmente, a deformação entre 0 e 1% de alongação é considerada uma região de linearidade e deformação elástica, nessa região, quando a tensão aplicada é anulada, o material volta imediatamente ao seu formato original. Nessa região elástica, determina-se o Módulo elástico ou de Young (E), que indica a rigidez do material. Se a tensão aplicada no material é continuada, o material entra em sua região plástica, onde a sua deformação será permanente.

A resistência à tração indica o limite de resistência do material, após esse limite, o material sofre transformações elásticas não uniformes até o seu rompimento. A alongação na ruptura é o ponto final de máxima deformação do corpo de prova que está sendo submetido a uma determinada tração. Blendas que apresentam elevados valores de alongação na ruptura, necessitam valores mínimos de tração aplicada, pois são considerados filmes flexíveis, visto pela equação:

$$\frac{\text{Tensão}}{\text{Deformação}} = \text{Módulo elástico}$$

**Figura 9:** Comportamento de um corpo de prova tracionado.



Fonte: RODRIGUES, A. P., 2008.

## **2.9 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)**

A permeabilidade ao vapor de água (PVA), é uma propriedade de barreira de materiais que estuda a difusão de gases. A migração dos gases pelo material depende de vários parâmetros como a concentração do plastificante utilizado, a morfologia dos filmes, as características das moléculas dos constituintes do filme, as interações entre cadeias poliméricas e, se presente algum agente reticulador, o grau de reticulação (TURBIANI, 2007).

## **2.10 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A absorção da luz infravermelha por moléculas em uma amostra é possível de ser quantizada devido a transições vibracionais que ocorrem do estado fundamental para estados excitados gerando um momento de dipolo na molécula. Assim, cada tipo de ligação possui uma determinada faixa de frequência de vibração e na hipótese dois tipos de ligações iguais estarem presentes em compostos diferentes, seus padrões de absorção serão diferentes por estarem em ambientes químicos diferentes (PAVIA, 2010).

Desse modo, a espectroscopia de infravermelho é uma das técnicas amplamente utilizadas para a identificação de materiais poliméricos (MAGNO, 2013).

## **2.11 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

A análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) mede a variação entre o fluxo de calor da amostra comparada a uma amostra de referência no qual esta amostra é termicamente inerte. Esta variação do fluxo de calor é registrada em função da temperatura e os picos observados podem ser associados com as transições decorridas na amostra (MORAES, 2010).

Para examinar o caráter miscível de blendas poliméricas, frequentemente utiliza-se a análise da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da amostra (RODRIGUES, D. DA C., 2012). A  $T_g$  é evidenciada quando a cadeia polimérica apresenta um aumento na sua mobilidade, suspendendo o seu estado vítreo (JACOB, 2006).

### **2.12 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite observar informações morfológicas da estrutura superficial de materiais através de micrografias geradas pela interação de um feixe incidente de elétrons emitidos pelo microscópio obtendo um espalhamento elástico e inelástico pela superfície da amostra (JODAR, 2014).

### **2.13 Difração de Raios X (DRX)**

A difração de raios X é uma técnica utilizada para estudos de caracterização morfológica em materiais, verificando o índice de cristalinidade das fases cristalinas presentes por efeito da difração de feixes de raios X incidentes em um plano cristalino ordenados pelos átomos da amostra (SILVA, 2014).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Desenvolver formulações de blendas poliméricas com características homogêneas e com posterior reticulação para avaliar o perfil de suas propriedades físico-químicas.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver blendas a base de polímeros que sejam miscíveis;
- Estudar a interação da matriz com o incremento do polissacarídeo isolado do *Agaricus brasiliensis*;
- Desenvolver uma metodologia de reticulação adequada à matriz polimérica;
- Caracterizar as blendas quanto as suas propriedades físico-químicas.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Matéria Prima

O cogumelo *Agaricus brasiliensis* foi obtido através da empresa especializada na plantação de cogumelos em Paulo - Blazei Murril® DEC Entreprises Comercial Ltda. Para submeter à extração do polissacarídeo, o cogumelo foi previamente pesado, seco em estufa a aproximadamente 40°C e submetido à maceração para obtenção do pó do material.

#### 4.1.2 Metodologia

##### 4.1.2.1 Extração, isolamento e purificação dos polissacarídeos

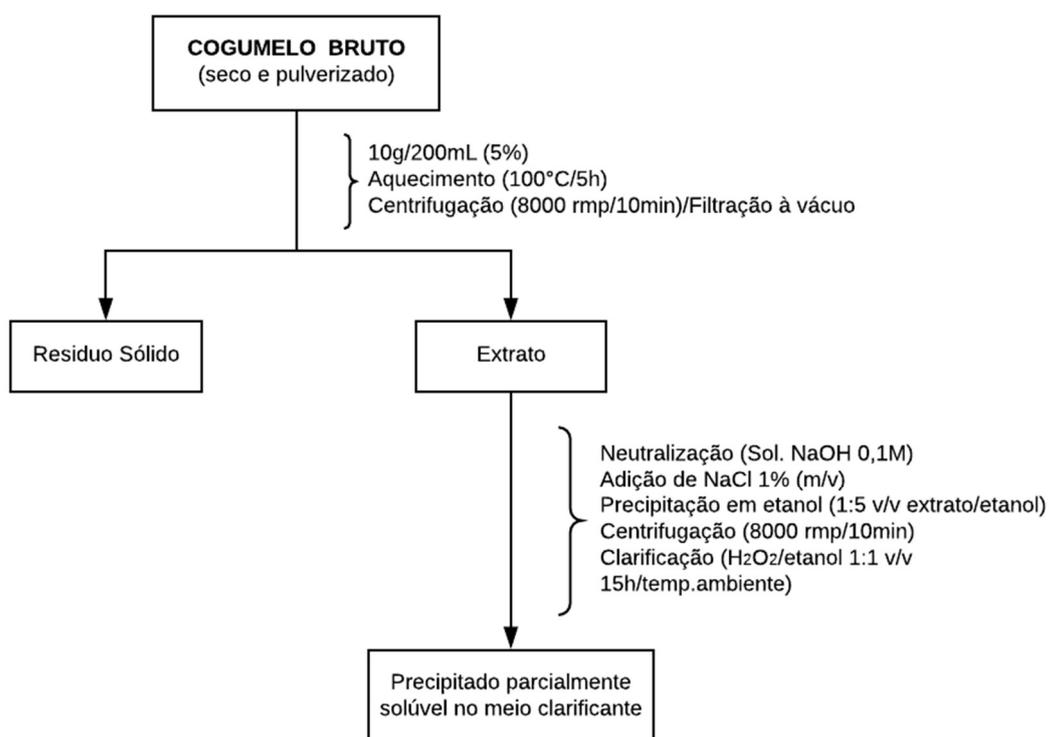
Do cogumelo seco e pulverizado, iniciou-se a extração dos polissacarídeos através de uma suspensão aquosa a 5% (m/v) (10g de cogumelo em 200mL de água destilada), sob agitação e aquecimento a 100°C durante 5 horas. Decorrido o tempo determinado, a suspensão foi resfriada em temperatura ambiente, centrifugada (8000 rpm/10min) e filtrada à vácuo, removendo os resíduos presentes no extrato. O filtrado de coloração alaranjada e com pH ~ 5 foi neutralizado com uma solução de NaOH 0,1M. Com o extrato neutralizado, adicionou-se 1% ( $m_{\text{sal}}/v_{\text{extrato}}$ ) de NaCl com a finalidade de favorecer a precipitação dos polissacarídeos, visto que a solubilidade destas macromoléculas altera-se em meio salino beneficiando a precipitação.

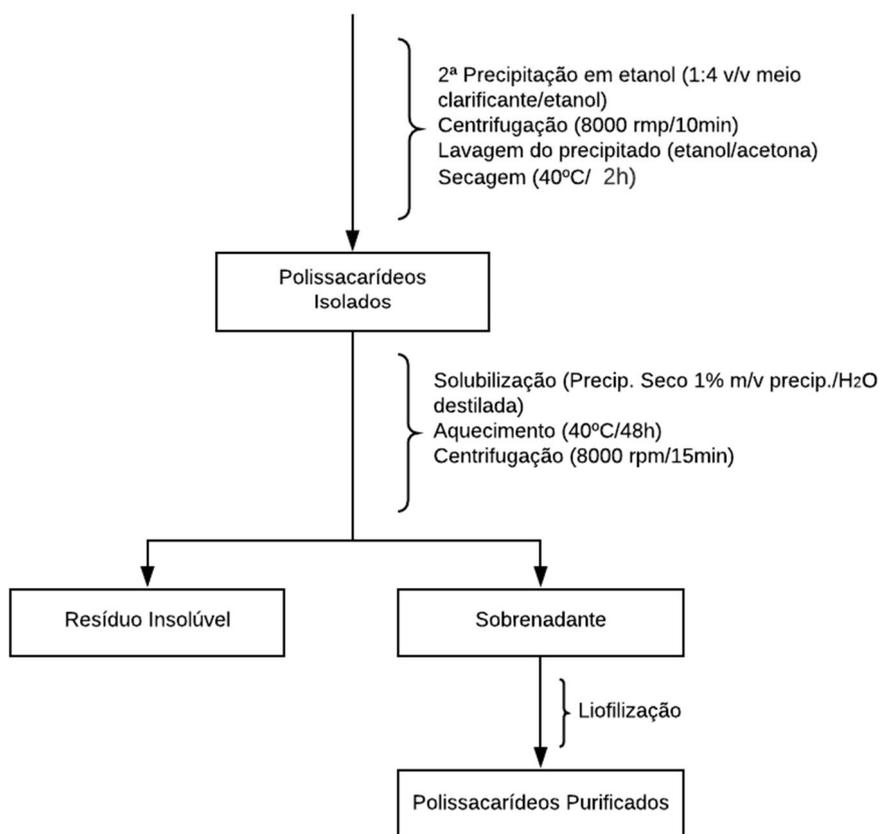
Nesta sequência, o etanol foi adicionado ao extrato na proporção de 1:5 ( $v_{\text{extrato}}/v_{\text{EtOH}}$ ), sob agitação moderada, para promover a precipitação dos polissacarídeos e/ou do complexo proteoglicano. A solução extrato/etanólica ficou sob refrigeração em *overnight*. Por centrifugação (8000 rpm/10min) o precipitado foi isolado do meio etanólico e lavado com acetona para evitar possíveis traços de ácidos graxos. Em virtude do precipitado obtido possuir coloração marrom, foi realizada uma clarificação utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 40% e etanol, em uma mistura com proporção 1:1 ( $v_{\text{H}_2\text{O}_2}/v_{\text{etanol}}$ ) por aproximadamente 15 horas à temperatura ambiente, evitando que exceda o tempo de 48

horas, em decorrência de possíveis modificações químicas estruturais das glicoproteínas pelo peróxido.

A etapa de clareamento é efetuada para prevenir que a pigmentação presente interfira em análises que serão realizadas. O precipitado apresentou parcial solubilização no meio clarificante, sendo necessária uma segunda precipitação em etanol em proporção 1:4 ( $v_{\text{meio clarif.}}/v_{\text{etanol}}$ ) para que as perdas do material fossem minimizadas. A solução meio clarif./etanólica ficou sob refrigeração em *overnight*. Por centrifugação (8000 rpm/10min) o precipitado foi isolado do meio clarif./etanólico, lavado com pequenas alíquotas sequenciais de etanol e acetona e submetido a secagem em banho de areia (40°C) por aproximadamente 2 horas. O material seco foi quantificado e para evitar a presença de eventuais porções insolúveis, foi realizada sua remoção através da solubilização em água destilada a 1% (m/v) sob agitação e aquecimento a 40°C por 48 horas. Presume-se que o resíduo insolúvel decorra de aglomerados proteoglicanos formados ao longo do período de secagem. A solução foi centrifugada (8000 rpm/15min), sendo a porção solúvel liofilizada e quantificada. O fluxograma de todos os procedimentos descritos é mostrado no **Fluxograma 1**

**Fluxograma 1:** Etapas de extração, isolamento e purificação dos polissacarídeos.





Fonte: Autora.

## 4.2 Produção das Blendas

Foram produzidas quatro formulações de blendas poliméricas, conforme a **Tabela 1** mostra:

**Tabela 1:** Composição das blendas.

Composição	PVOH+NaAlg	PVOH+NaAlg+Poli	PVOH+NaAlg Reticulada	PVOH+NaAlg+Poli Reticulada
Blenda	B1	B2	P1	P2

Fonte: Autora.

A composição das blendas foi estabelecida com a preparação inicial da dissolução de PVOH 5% (m/v) a 90°C sob agitação por aproximadamente 1 hora, sendo “m” a massa de PVOH e “v” o volume de água destilada. Para as blendas preparadas com polissacarídeo, adicionou-se 0,5% (m/v) à solução de PVOH 5% a 40°C ~ 30 minutos

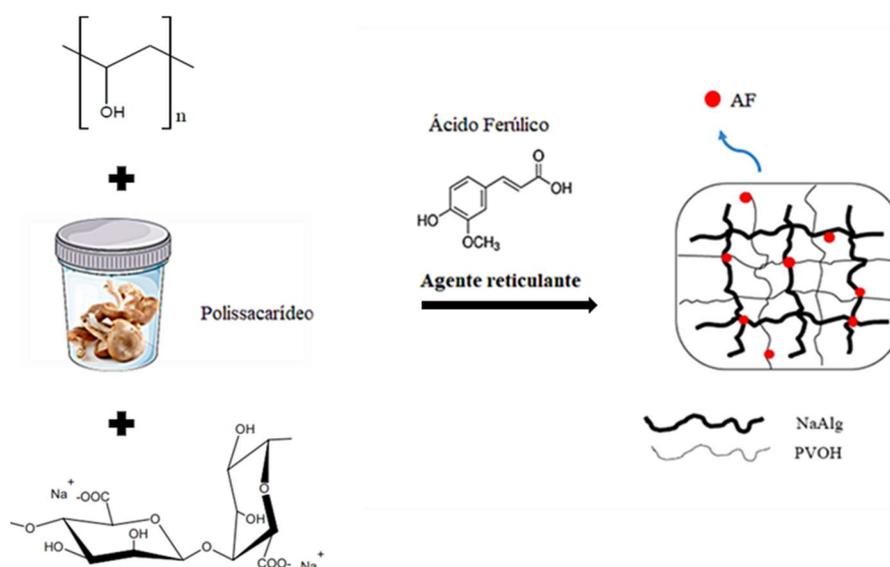
(observando total homogeneidade). A estas soluções foi adicionado 2,5% de alginato de sódio ( $m_{\text{alginato}}/v_{\text{solução PVOH}}$ ) a 40°C ~ 45 min sob leve agitação para evitar o aparecimento de bolhas.

Após a elaboração das soluções, as mesmas são espalhadas com o auxílio de uma barra niveladora contendo 1,2 mm utilizada para propiciar a padronização das espessuras das blendas após a evaporação do solvente. As soluções são vertidas em um filme de poliéster (Mylar®), aderido a um suporte laminar de vidro com 42x29 cm<sup>2</sup> de comprimento e largura. Estes suportes são dispostos em uma estufa com circulação e renovação de ar (modelo SL102 SOLAB), em temperatura de 32,7°C por aproximadamente 15 horas para a total evaporação do solvente. Com as blendas formadas e unidas ao Mylar®, o material foi acondicionado em envelopes selados para evitar a higroscopicidade.

### 4.3 Reticulação das Blendas

Preparou-se uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1% para oxidar 75 mg de AF sob agitação por aproximadamente 30 minutos. Após oxidação, o pH é ajustado para 9,0 utilizando uma solução de NaOH 0,1 M. Esta solução final é adicionada às soluções das blendas sob agitação por 10 minutos. A **Figura 10** ilustra os constituintes presentes para a formação da blenda polimérica.

**Figura 10:** Composição da blenda polimérica.



Fonte: Autora.

## 4.4 Caracterização das Blendas

### 4.4.1 Espessura

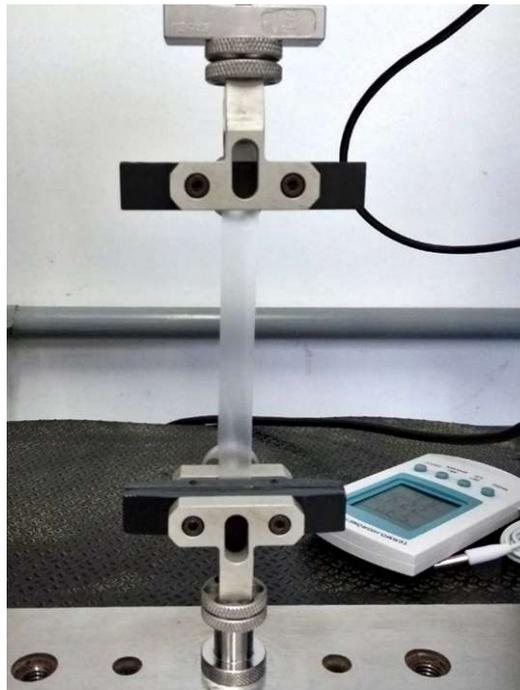
O micrômetro digital modelo Digimatic Micrometer Mitutoyo com escala de 0 a 25 mm e precisão de  $\pm 0,01$  mm foi utilizado para aferir a espessura de todas as amostras utilizadas para as caracterizações que se fez necessário. A espessura de cada amostra foi calculada a partir da média aritmética de 8 medidas aleatórias.

### 4.4.2 Resistência à tração, alongação na ruptura e Módulo elástico ou de Young

As análises foram realizadas no laboratório de Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical, na qual obteve-se os corpos de prova através do uso de uma prensa estampadora pneumática efetuando o corte padronizado de geometria retangular com dimensões 128 x 12 cm de comprimento e largura. Para cada formulação, 10 corpos de prova foram cortados e acondicionados em um dessecador a uma temperatura estimada de  $23 \pm 2$  °C, com umidade relativa controlada de  $50 \pm 5\%$ , durante 48 horas. O ensaio mecânico de tração foi realizado em ambiente com umidade controlada com intuito de prevenir possíveis erros associados à absorção de vapor de água atmosférico.

Cada corpo de prova foi fixado, como mostra a **Figura 11**, às garras do instrumento universal (modelo DL-3000 da EMIC) e o ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D882-09 (ASTM, 2009), com célula de carga de 5 kN e velocidade de tensão de  $10 \text{ cm.min}^{-1}$ .

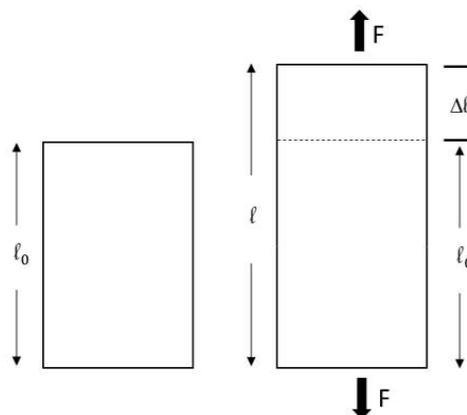
**Figura 11:** Corpo de prova fixado ao instrumento de ensaios mecânicos.



Fonte: Autora.

Submetidos a uma carga axial em suas extremidades até seu rompimento, como mostra a **Figura 12**, os corpos de prova são tracionados e simultaneamente o equipamento registra a força aplicada e sua deformação resultante em função do tempo. A resistência à tração, a elongação na ruptura e o módulo elástico ou de young foram determinados a partir das curvas tensão *versus* deformação geradas pelos dados obtidos do equipamento EMIC

**Figura 12:** Corpo de prova submetido a uma força crescente resultando na deformação.



Fonte: Autora.

#### 4.4.3 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

As análises foram realizadas no laboratório de Embalagens da Embrapa Agroindústria Tropical. O experimento foi realizado de acordo com o método ASTM-E96-05 (ASTM, 2005). Os filmes, de 30 mm de diâmetro cada, em sextuplicata, foram colocados entre os acessórios da célula de permeação acrílica (**Figura 13**), com uma abertura circular (diâmetro = 25 mm), correspondente à área de película exposta à migração. Cada célula continha no seu interior 2 mL de água destilada. As células foram colocadas em um dessecador (temperatura de  $25 \pm 5$  °C e  $30 \pm 5\%$  de umidade relativa), contendo sílica gel. O peso das células foi obtido, sequencialmente, nas quatro primeiras e quatro últimas horas, em um período de 24 h, utilizando uma balança analítica.

**Figura 13:** Células utilizadas na análise de permeabilidade ao vapor d'água.



Fonte: Autora.

#### 4.4.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas na Central Analítica da Pós-Graduação em química da Universidade Federal do Ceará (UFC). As amostras foram analisadas no equipamento FT-IR 8300 da Shimadzu e preparadas em pastilhas de KBr sob pressão de 6 toneladas (prensagem), numa janela espectral de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.4.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

O comportamento térmico de blendas poliméricas foi avaliado com a técnica de DSC. As análises foram realizadas no laboratório de Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical. Para a análise de DSC, o material é analisado por sua diferença de energia com uma amostra de referência que possui comportamento inerte. A curva de DSC fornece a variação de entalpia em função do tempo ou temperatura. As propriedades térmicas das amostras foram analisadas com um calorímetro da TA instruments, modelo Q20, na taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  com vazão de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e faixa de temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $300^{\circ}\text{C}$ .

#### **4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Física, da Universidade Federal do Ceará (UFC). Na análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi utilizado um microscópio MEV TESCAN, sob uma voltagem de aceleração de 15 kV. As amostras foram fixadas em *stends* com fita dupla-face de carbono e metalizadas com uma fina camada de ouro de 5 nm. Foi avaliada a morfologia das blendas em todas as formulações.

#### **4.4.7 Difração de Raios X (DRX)**

As análises foram realizadas no laboratório de Raios X do Departamento de Física, da Universidade Federal do Ceará. Para as amostras em pó, as que ultrapassavam 230 mesh foram maceradas. As blendas foram padronizadas com  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  de área.

Os resultados foram obtidos por um difratômetro X'Pert Pro Multipurpose Diffractometer (MPD) da PANalytical, com tubo de Co (radiação  $\text{Co K}\alpha$ ,  $\gamma = 1,78901 \text{ \AA}$ ) operando em uma voltagem de 40 kV sob corrente de 40 mA. Para a caracterização das amostras, utilizou-se uma velocidade de varredura de  $0,5^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$  em um intervalo  $2\theta$  de  $5^{\circ}$  a  $40^{\circ}$  e  $\Delta\theta$  de  $0,013^{\circ}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Espessura

O uso do método *casting* para possibilitar a padronização da espessura das blendas após a evaporação do solvente apresentou significativa eficiência de acordo com o Teste de Tukey, como mostra na **Tabela 2**. As quatro formulações mostram um material bastante homogêneo.

### 5.2 Resistência à tração, alongação na ruptura e Módulo elástico ou de Young

A **Tabela 2** apresenta os resultados obtidos da espessura, da Resistência à tração, da alongação na ruptura e do Módulo elástico ou de Young das blendas produzidas.

**Tabela 2:** Resultados da espessura, resistência à tração, alongação na ruptura e módulo elástico das blendas obtidas.

Blenda	Espessura (mm)*	$\sigma_m$ (MPa)*	$\epsilon_r$ (%)*	E (MPa)*
B1	0,042 ± 0,0049 <sup>a</sup>	11,3 ± 0,51 <sup>a</sup>	10,5 ± 0,86 <sup>a,c</sup>	591,3 ± 0,645 <sup>a</sup>
B2	0,036 ± 0,0029 <sup>a</sup>	14,7 ± 0,55 <sup>a</sup>	13,2 ± 0,43 <sup>a</sup>	599,5 ± 0,242 <sup>a</sup>
P1	0,043 ± 0,0018 <sup>a</sup>	26,1 ± 1,4 <sup>c</sup>	4,42 ± 0,47 <sup>b</sup>	1449,0 ± 0,987 <sup>b</sup>
P2	0,050 ± 0,0063 <sup>a</sup>	21,4 ± 1,1 <sup>d</sup>	8,34 ± 1,8 <sup>c</sup>	1197,0 ± 0,571 <sup>c</sup>

Fonte: Autora.

Média ± erro padrão (análises em quintuplicata);  $\sigma_m$  = resistência à tração,  $\epsilon_r$  = alongamento na ruptura, E = módulo elástico.

\*Diferentes letras na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as formulações ( $p < 0,05$ ) através do Teste de Tukey.

De acordo com o Teste de Tukey, os valores de resistência à tração para as blendas B1 e B2 não apresentaram diferenças significativas. Para as blendas P1 e P2, houve distinção entre os valores, podendo estar relacionados às interações intermoleculares dos dois polímeros na matriz com o polissacarídeo. A blenda P2 apresenta um menor valor de resistência à tração em relação à blenda P1, esse comportamento pode ser justificado pela reticulação que aumenta a força de interação da rede polimérica.

Os resultados para a elongação na ruptura das blendas B1 e B2 não apresentam diferenças significativas, segundo o Teste de Tukey. Houve um aumento no valor obtido da blenda P1 para a blenda P2, o que corrobora com os resultados de resistência à tração, pois elevados valores de elongação na ruptura podem ser observados quando o material possui baixa resistência à tração.

De acordo com o Teste de Tukey, os valores do módulo elástico para as blendas B1 e B2 não apresentaram diferenças significativas. O valor observado para a blenda P1 decresce em relação à blenda P2, indicando que a blenda P1 possui maior comportamento linear elástico que a blenda P2.

### 5.3 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A **Tabela 3** mostra os resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água das blendas produzidas. A blenda B1 apresenta maior valor de permeabilidade em relação à blenda B2, podendo ser justificadas pela interação do agente reticulante com a matriz polimérica, porém tal valor pode ter sofrido interferência devido à variação de umidade presente na célula de permeação.

De acordo com o Teste de Tukey, não houve diferença relevante para os valores da umidade presente na célula de permeação para as blendas P1 e P2. Portanto, a baixa permeação da blenda P2 em relação à blenda P1 pode ser justificada tanto pela influência do agente reticulante, quanto pela presença do polissacarídeo. A interação entre esses componentes viabilizaria uma superfície de contato homogênea e com baixa porosidade, minimizando a troca gasosa.

**Tabela 3:** Resultados de permeabilidade ao vapor de água das blendas formuladas.

Blenda	Espessura (mm)*	PVA (g.mm/kPa.h.m <sup>2</sup> )*	Umidade (%)
B1	0,058 ± 0,003 <sup>a</sup>	1,93 ± 0,014 <sup>a</sup>	78,6 ± 0,48 <sup>a</sup>
B2	0,027 ± 0,003 <sup>b,c</sup>	1,11 ± 0,096 <sup>b</sup>	76,2 ± 0,63 <sup>b</sup>
P1	0,031 ± 0,001 <sup>b</sup>	1,13 ± 0,043 <sup>b</sup>	77,6 ± 0,44 <sup>a,b</sup>
P2	0,021 ± 0,001 <sup>c</sup>	0,861 ± 0,021 <sup>c</sup>	75,5 ± 0,45 <sup>b</sup>

Fonte: Autora.

Média ± erro padrão (análises em sextuplicata); PVA= permeabilidade ao vapor de água.

\*Diferentes letras na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as formulações ( $p < 0,05$ ) através do Teste de Tukey.

Turbiani (2007) relata que os materiais, como filmes em estudo, podem ser classificados quanto à sua propriedade de barreira de vapor de água comparando a outros materiais presentes no mercado, como mostra a **Tabela 4**. Verifica-se que as blendas obtidas se enquadram de acordo com materiais que possuem baixa permeação.

**Tabela 4:** Classificação da permeabilidade ao vapor de água em materiais presentes no mercado.

<b>Propriedade</b>	<b>PVA*</b> <b>(g.mm/kPa.h.m<sup>2</sup>)</b>
Baixa	0,417 – 4,167
Moderada	$4,17 \cdot 10^{-3}$ – 0,417
Alta	$4,17 \cdot 10^{-4}$ – $4,17 \cdot 10^{-3}$

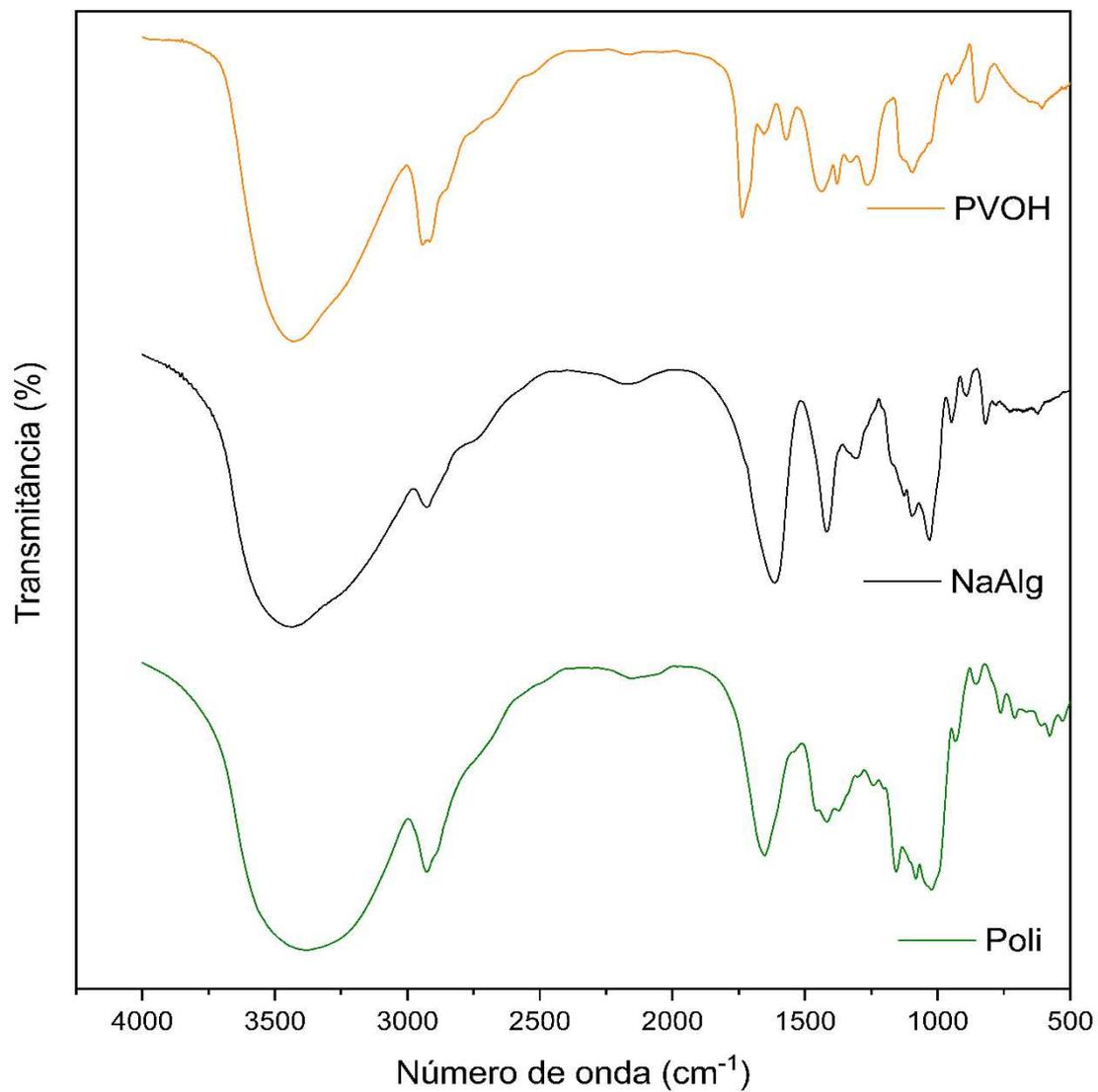
\* 38°C e 90% de UR.

Fonte: Turbiani, 2007. Adaptado.

#### **5.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

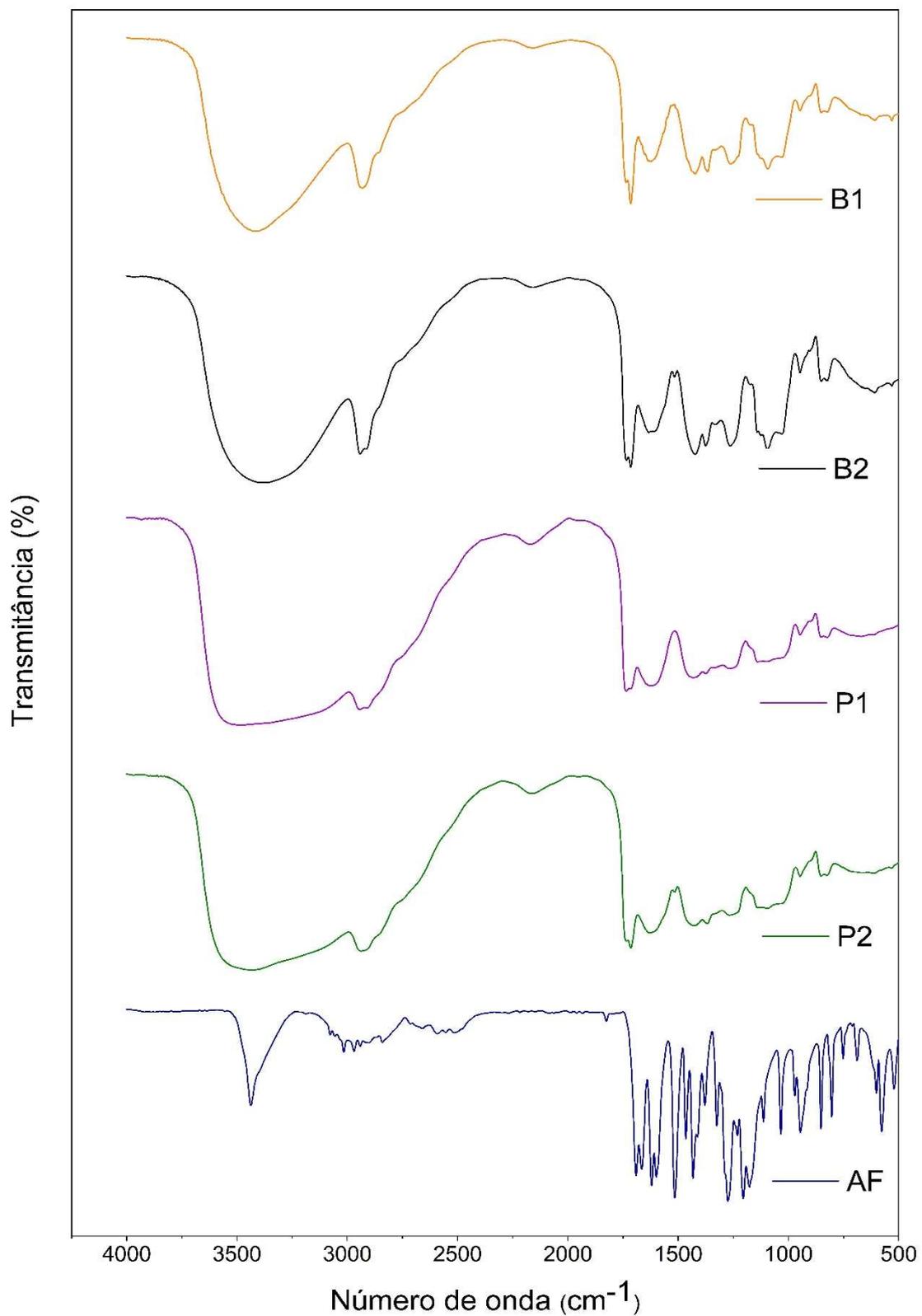
A **Figura 14** mostra os espectros na região do infravermelho para os componentes que formam as blendas com suas respectivas tabelas de atribuições de grupos funcionais para cada número de onda encontrado nos espectros, sendo a **Tabela 5** com atribuições ao AF, a **Tabela 6** com atribuições ao PVOH, a **Tabela 7** com atribuições ao NaAlg e a **Tabela 8** com atribuições ao polissacarídeo isolado do cogumelo *Agaricus brasiliensis*. A **Figura 15** mostra os espectros referentes às quatro formulações utilizadas.

**Figura 14:** Espectro na região do infravermelho para o NaAlg, para o PVOH e para o polissacarídeo isolado do *Agaricus brasiliensis*.



Fonte: Autora.

**Figura 15:** Espectro na região do infravermelho para as blendas – B1, B2, P1, P2 e para o AF.



Fonte: Autora.

**Tabela 5:** Atribuições das bandas de absorção na região de infravermelho para o AF.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições	Referências
3437,4	v O – H	(VASHISTH, 2015)
3015,8	v C – H	(VASHISTH, 2015)
1690,2	v – C = O	(VASHISTH, 2015)
1664,7	Grupo alceno	(VASHISTH, 2015)
1617,4 – 1431,9	v – C = C	(VASHISTH, 2015)
1272,0 – 1232,2	v C – O – C	(VASHISTH, 2015)
900 – 650	v – C – H	(VASHISTH, 2015)

Fonte: Autora.

**Tabela 6:** Atribuições das bandas de absorção na região de infravermelho para o PVOH.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições	Referências
3426,9	v O – H das ligações de hidrogênio inter/intramoleculares	(JUVENCIO, 2017)
2931,4	v C – H de grupos alquila	(SADAHIRA, 2007)
1741,6	v C = O	(SADAHIRA, 2007)
1644,5	δ CH <sub>2</sub>	(MANSUR, 2008)
1571,2	vibração de flexão do OH do grupo hidroxila	(JUVENCIO, 2017)
1260,8	v C = O e C – O	(SADAHIRA, 2007)
1085,9	v C – O – C	(MANSUR, 2008)
944,5	Deformação da ligação (CH) – CH <sub>2</sub>	(CARVALHO, 2010)
842,9	v C – C	(JUVENCIO, 2017)

Fonte: Autora.

**Tabela 7:** Atribuições das bandas de absorção na região de infravermelho para o NaAlg.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições	Referências
3441,8	v O – H	(LIMA, 2017), (PIRES, 2016)
2923,1	v C – H	(LIMA, 2017), (PIRES, 2016)
1611,8	v assimétrica COO <sup>-</sup>	(LIMA, 2017), (PIRES, 2016)
1414,6	v simétrica COO <sup>-</sup>	(LIMA, 2017), (PIRES, 2016)
1307,5	Deformação C – CH	(LIMA, 2017)
1128,6	v C – C	(LIMA, 2017)
1092,5	v assimétrica C – O	(LIMA, 2017)
1025,6	v C – O e Na – O	(PIRES, 2016)
945,1	Deformação vibracional C – H	(LIMA, 2017)
891,1	Deformação vibracional C – H	(LIMA, 2017)
815,4	v C – O e Na – O	(PIRES, 2016)

Fonte: Autora.

**Tabela 8:** Atribuições das bandas de absorção na região de infravermelho para o polissacarídeo isolado do cogumelo *Agaricus brasiliensis*.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições	Referências
3000 – 3500	v O – H e N – H	(GONZAGA et al, 2005)
2929,1	v C – H	(GONZAGA et al, 2005)
1653,5	v assimétrica COO <sup>-</sup>	(GONZAGA et al, 2005)
1418,6	v simétrica COO <sup>-</sup>	(GONZAGA et al, 2005)
1366,0	Deformação C – CH	(GONZAGA et al, 2005)
1154,6	v C – O – C éter da ligação glicosídica	(GONZAGA et al, 2005)
1082,9	nC <sub>1</sub> –H carbono anomérico	(GONZAGA et al, 2005)
1020,7	v C – O	(GONZAGA et al, 2005)
927,5	β – glucana	(GONZAGA et al, 2005)

Fonte: Autora.

Na região de número de onda entre 2750 a 3250  $\text{cm}^{-1}$  e 1500 a 1750  $\text{cm}^{-1}$  observa-se que houveram pequenas modificações nas bandas das blendas que foram reticuladas, B2 e P2. Essas modificações tênues podem indicar uma branda reticulação.

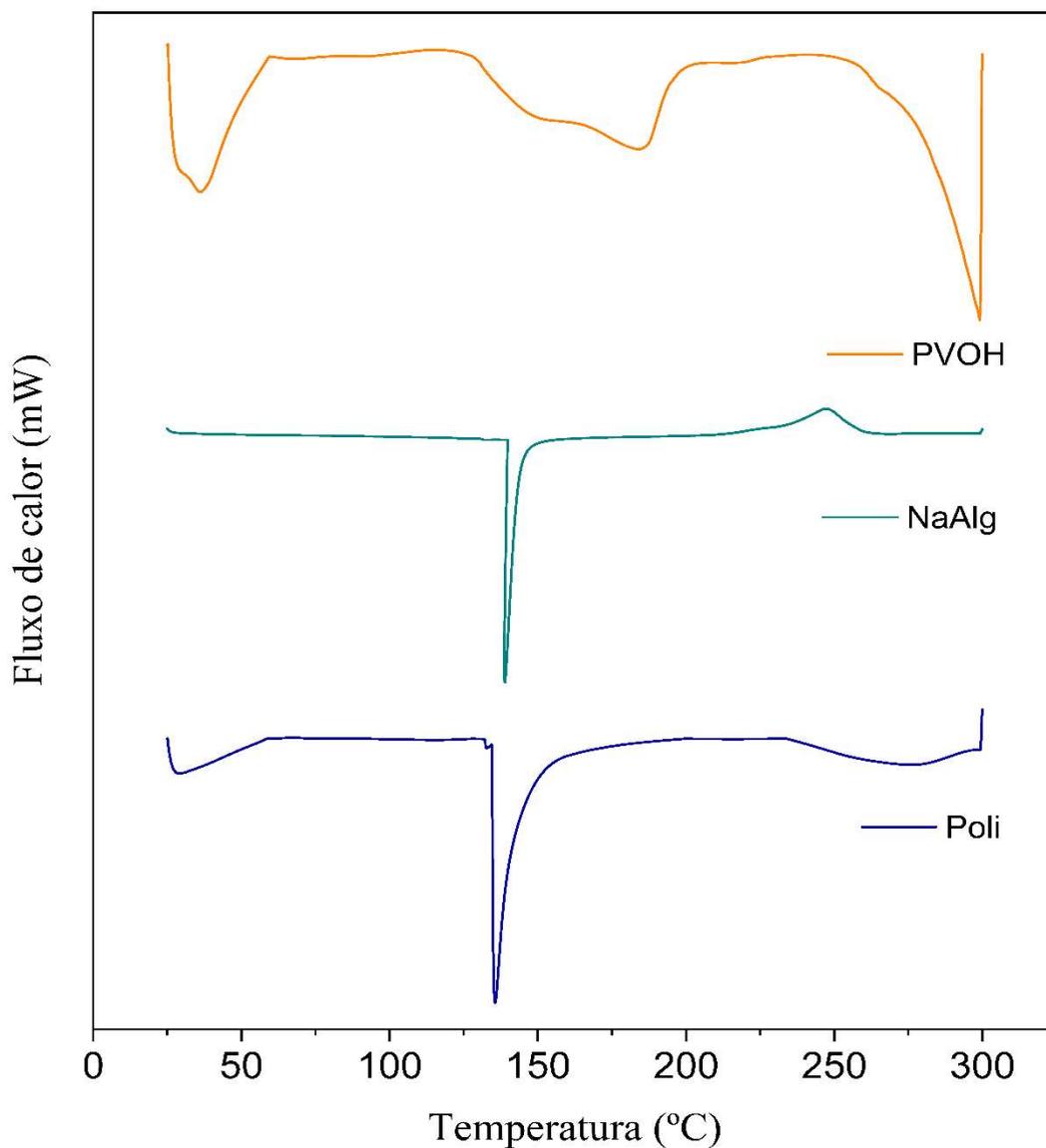
### 5.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A **Figura 16** apresenta os termogramas da análise de DSC. No termograma encontra-se a região evidenciada em 39°C na curva para o álcool polivinílico, que pode ser relacionada à região de transição vítrea. Em 185°C, nota-se um pico endotérmico sendo associado à temperatura de fusão. Ghaderi et al (2019) observou o pico endotérmico para o PVOH puro em 197,8 °C e sua a degradação por volta de 318°C.

Para a curva do alginato de sódio, observa-se a presença de um pico endotérmico por volta de 140,6°C e um pico exotérmico em 247,5°C referente a degradação deste material. Sun (2019) observou um pico referente a perda de peso entre 50 e 150 °C, causada pela perda de água presente no alginato de sódio, com posterior pirólise entre 220 e 250 °C.

É observado que o polissacarídeo apresenta um pico endotérmico em 135,5 °C que pode estar associado à perda de água e entre 200 a 320°C é observada a sua degradação.

**Figura 16:** Comportamento térmico dos componentes das blendas (PVOH, NaAlg e Poli).



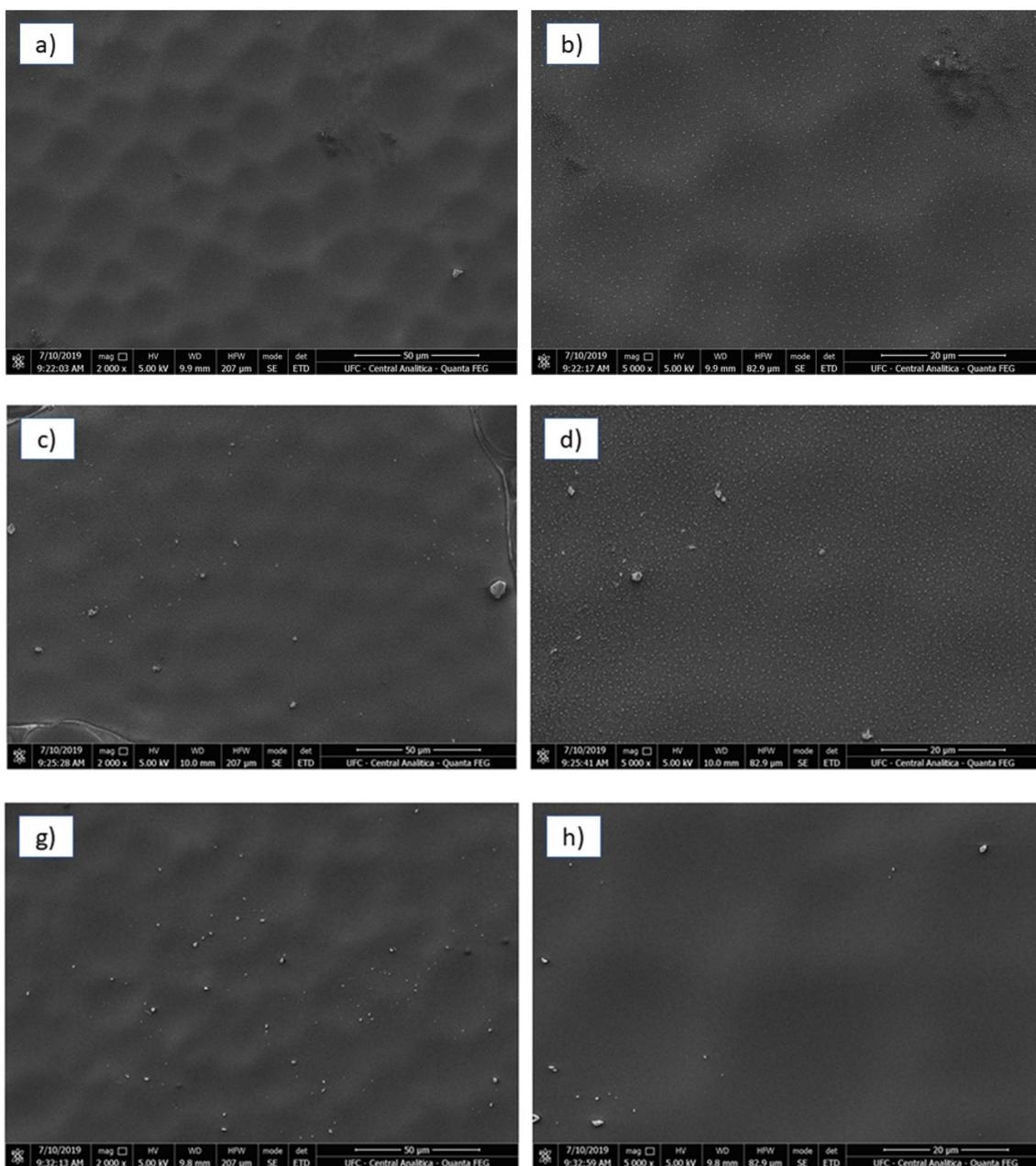
Fonte: Autora.

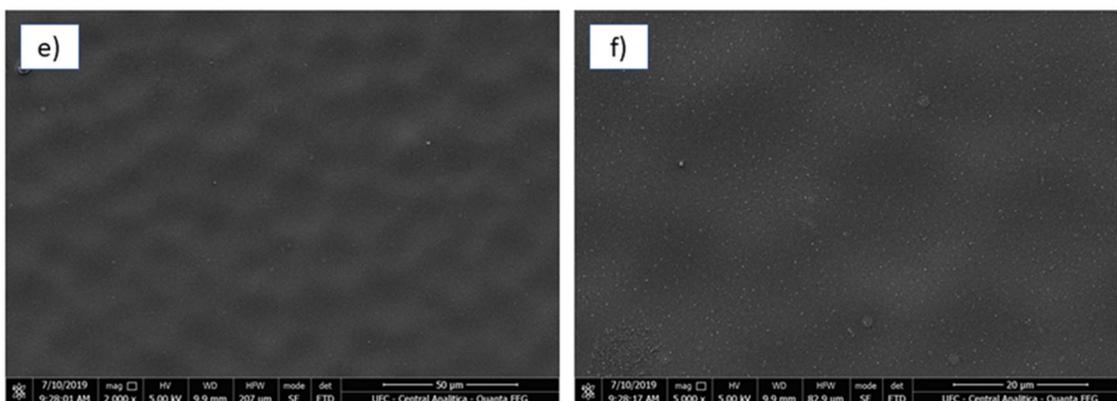
## 5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A **Figura 17** mostra as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície das blendas poliméricas com aumento de 2000x e 5000x para as quatro formulações. As micrografias apresentaram superfícies morfológicas semelhantes. A morfologia das blendas mostra que os polímeros PVOH e NaAlg que compõe a matriz das blendas são miscíveis, portanto, apresentam compatibilidade, assim como as blendas na qual houve o incremento do polissacarídeo. Com perfil uniforme, os

resultados da MEV corroboram com os resultados dos ensaios mecânicos e PVA, na qual foi possível observar seu caráter homogêneo e sem porosidade, também evidenciando a eficiência do método *casting* para a elaboração de blendas compactas e ordenadas.

**Figura 17:** Micrografias da superfície da blendas: B1 com aumento de 2000x (a), 5000x (b); B2 com aumento de 2000x (c), 5000x (d); P1 com aumento de 2000x (g), 5000x (h); P2 com aumento de 2000x (e), 5000x (f).





Fonte: Autora.

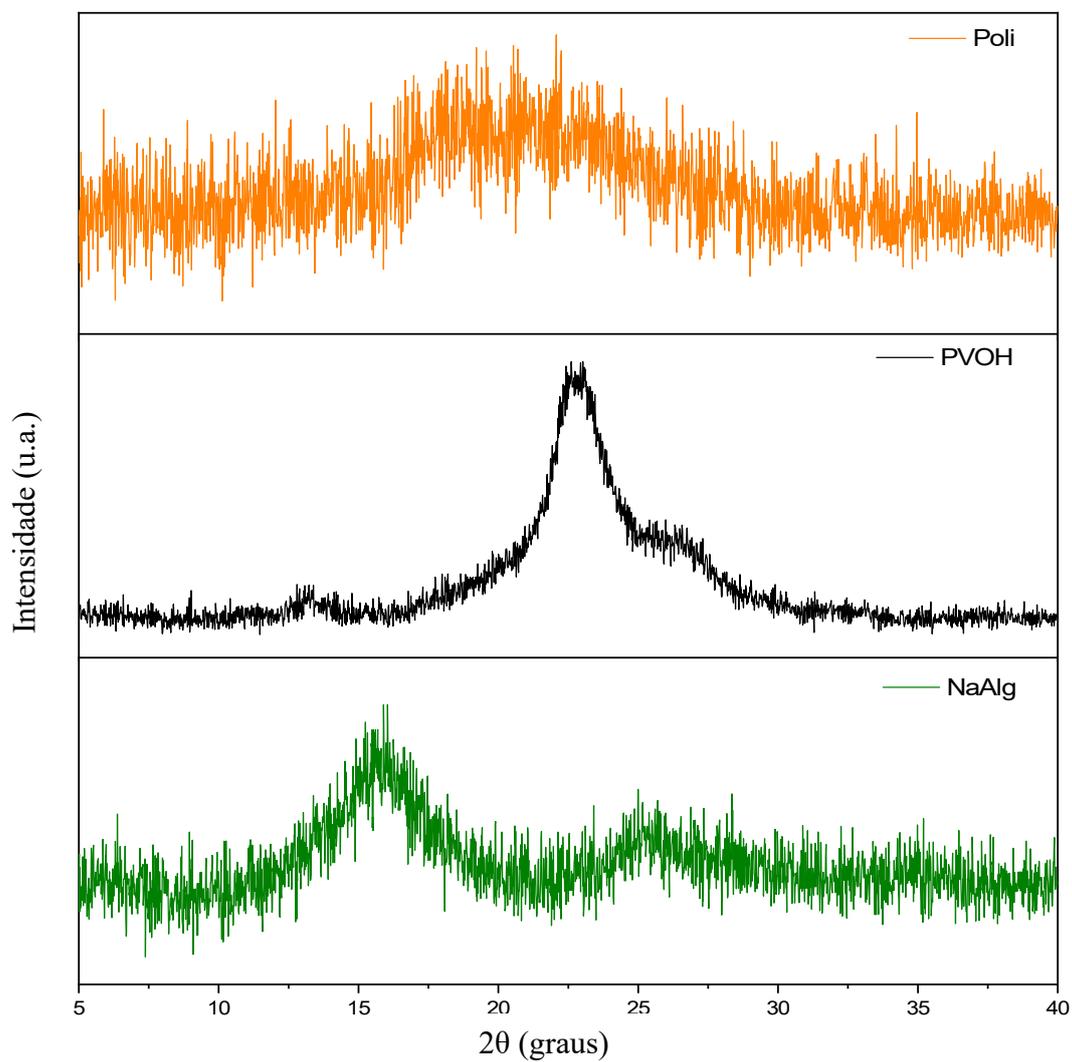
## 5.7 Difração de Raios X (DRX)

A **Figura 18** mostra os difratogramas de raios X para as amostras de PVOH, NaAlg e polissacarídeo isolado do cogumelo *Agaricus brasiliensis*. O PVOH apresenta um pico de difração em  $2\theta = 22,8^\circ$ . Os resultados corroboram com Aziz (2017), que observou um pico de difração em  $2\theta = 20^\circ$  que é atribuído à natureza semicristalina do PVOH puro.

O NaAlg apresenta característica amorfa, com um pico largo em  $2\theta = 16,9^\circ$  e  $2\theta = 25,4^\circ$ . Tais resultados corroboram com Lisboa (2011) que observou um pico largo em torno de  $2\theta = 14^\circ$ , Silva (2014) observou picos em  $2\theta = 14,2^\circ$ ,  $2\theta = 22,1^\circ$  e  $2\theta = 37,1^\circ$  e Nardi (2015) observou picos em  $2\theta = 13,6^\circ$ ,  $2\theta = 21,2^\circ$  e  $2\theta = 37,8^\circ$ .

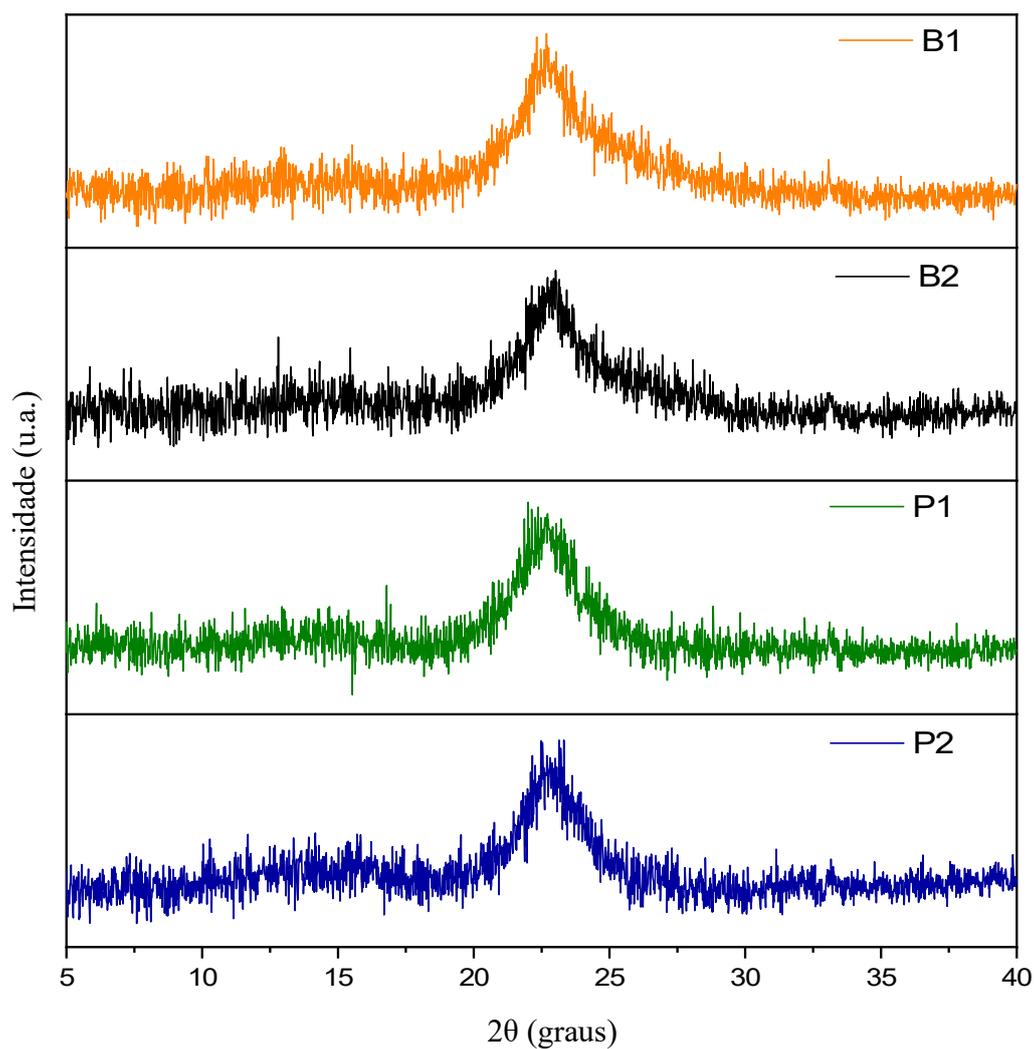
O polissacarídeo isolado não apresentou picos de difração, portanto é uma amostra amorfa.

**Figura 18:** Difratoogramas obtidos para as amostras de PVOH, NaAlg e polissacarídeo isolado do cogumelo *Agaricus brasiliensis*.



Fonte: Autora.

**Figura 19:** Difratomogramas obtidos para as blendas: B1, B2, P1 e P2.



Fonte: Autora.

A **Figura 19** mostra os difratogramas obtidos para as blendas formuladas, que apresentaram padrões semelhantes de difração. Observa-se um pico largo em  $2\theta = 22,8^\circ$  característico do PVOH presente. Pelos difratogramas apresentados pode-se considerar que as blendas produzidas são predominantemente amorfas.

## 6 CONCLUSÃO

As blendas desenvolvidas mostraram que as interações entre os componentes favorecem uma morfologia homogênea, com baixa porosidade, compacta e ordenada. O incremento do polissacarídeo extraído do cogumelo *Agaricus brasiliensis* às blendas P1 e P2 alterou as propriedades de resistência à tração, alongação na ruptura e módulo elástico e permeabilidade ao vapor de água quando comparadas às blendas sem o incremento. A banda reticulação com o ácido ferúlico não foi satisfatória para diminuir a elevada capacidade hidrofílica das blendas. No entanto, a incorporação do polissacarídeo será estudada em projetos futuros visando a eficiência das blendas para tratamento cutâneo afim de corroborar com a literatura, que descreve o comportamento terapêutico do polissacarídeo no qual promove o aumento da população de macrófagos, células decorrentes de uma resposta imunitária, favorecendo a imunogenicidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-09. **Annual book of ASTM standards**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2009.

ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of materials. E96-05. **Annual book of ASTM standards**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2005.

AZIZ, S. B. et al. Fabrication of polymer blend composites based on [PVA-PVP](1-x):(Ag<sub>2</sub>S) x (0.01 ≤ x ≤ 0.03) with small optical band gaps: Structural and optical properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 71, p. 197-203, 2017.

CARVALHO, E. P. **Preparação e caracterização de filmes compósitos de quitosana/poli (álcool vinílico) com nanopartículas de óxido de cobre (II)**. 2010. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Polystyrene and polyester polyurethane elastomer blends compatibilized by SMA. **Journal of applied polymer science**, v. 93, n. 5, p. 2297-2304, 2004.

CESCONETO, F. R. **Preparação de Membranas de Quitosana/Poli (vinil álcool)/Poli (β-hidroxibutirato) e Aditivos para Aplicação na Engenharia de Tecidos**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

COSTA JR, E. DE S.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1460-1466, 2008.

GALDEANO, M. C. **Filmes e laminados biodegradáveis de amido de aveia com diferentes plastificantes, produzidos por casting e extrusão**. 2007. 170 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

GHADERI, J. et al. Polymer blending effects on the physicochemical and structural features of the chitosan/poly (vinyl alcohol)/fish gelatin ternary biodegradable films. **Food Hydrocolloids**, v. 95, p. 122-132, 2019.

GOMES, D. DO N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes de Alginato incorporados com extratos de Anadenanthera colubrina (Vell.) Brenan visando o desenvolvimento de substituto temporário de pele**. 2016. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

GONELLA, L. B. **Compatibilização de blendas de polipropileno/nylons**. 2001. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

GONZAGA, M. L. C. et al. Isolation and characterization of polysaccharides from *Agaricus blazei* Murill. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 1, p. 43-49, 2005.

GONZAGA, M. L. C. **Agaricus blazei Murill: Isolamento, Caracterização Estrutural e Atividades Biológicas dos Polissacarídeos e/ou Glicoconjugados Presentes**. 2006. 155 f. Tese (Doutorado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

HAN, X.; CHEN, S.; HU, X. Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating. **Desalination**, v. 240, n. 1-3, p. 21-26, 2009

HERRERA, O. M. **Produção, economicidade e parâmetros energéticos do cogumelo *Agaricus blazei*: um enfoque de cadeia produtiva**. 2001. 200 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2001.

ISHII, P. L. et al. Evaluation of *Agaricus blazei* in vivo for antigenotoxic, anticarcinogenic, phagocytic and immunomodulatory activities. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 59, n. 3, p. 412-422, 2011.

JACOB, R. F. **Estudo das propriedades das blendas de amido termoplástico e látex natural**. 2006. 137 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

JAYADEVAN, J.; ALEX, R.; GOPALAKRISHNAPANICKER, U. Chemically modified natural rubber latex-poly (vinyl alcohol) blend membranes for organic dye release. **Reactive and Functional Polymers**, v. 112, p. 22-32, 2017.

JODAR, K. DOS S. P. **Desenvolvimento e caracterização de hidrogel de pva (álcool polivinílico) e dextrana com sulfadiazina de prata para aplicação tópica**. 2014. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade de Sorocaba, Sorocaba, 2014.

JUVENCIO, L. R. F. **Preparação e caracterização de filme de PVA/Quitossana/Colágeno visando a aplicação como curativo cutâneo**. 2017. 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2017.

KAWAGUTI, H. Y.; SATO, H. H. "Produção de isomaltulose, um substituto da sacarose, utilizando glicosiltransferase microbiana." **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 134-143, 2008.

KUROZAWA, L. E. **Efeito das condições de processo na cinética de secagem de cogumelo (*Agaricus blazei*)**. 2005. 141 f. Dissertação de Mestrado. (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

LIMA, E. J. DE. **Síntese de eletrólitos poliméricos baseados em blendas poliméricas de POE/NaAlg modificadas com LiClO<sub>4</sub>**. 2017. 99 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

LISBOA, M. S. **Obtenção e caracterização do sistema compósito alginato de sódio - dióxido de titânio em forma de pó e de membrana**. 2011. 175 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

MAGNO, L. N. **Látex de mangabeira para aplicações biomédicas e tecnológicas**. 2013. 87 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.

MANSUR, H. S. et al. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science and Engineering: C**, v. 28, n. 4, p. 539-548, 2008.

MENEZES, T. M. F. **Isolamento dos polissacarídeos dos cogumelos *Agaricus blazei* e *Lentinus edodes*: caracterização estrutural, estudo reológico e potencial para uso terapêutico**. 2014. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

MORAES, M. A. DE. **Obtenção e caracterização de blendas e compósitos poliméricos de fibroína de seda e alginato de sódio**. 2010. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

NARDI, S. Q. W.; TEIXEIRA, S. D.; PARABOCZ, C. R. B. Incorporação de fonte de nitrogênio em partículas de PVA e alginato de sódio e estudo da influência de ciclos de congelamento/descongelamento na caracterização do produto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 25, n. 6, p. 606-613, 2015.

OLIVEIRA, T.M.; ALVES, R.M.V.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; PADULA, M.; GARCIA, E.E.C.; CAOLTRO, L. Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem/ **ITAL**, 1996, 216P.

PARIKH, T. et al. Application of film-casting technique to investigate drug-polymer miscibility in solid dispersion and hot-melt extrudate. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 104, n. 7, p. 2142-2152, 2015.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.

PIRES, V. G. A. **Incorporação de nanoemulsões de óleos essenciais de melaleuca, copaíba e limão em filmes de alginato de sódio para utilização como curativo**. 2016. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2016

RODRIGUES, A. P. **Preparação e caracterização de membranas de quitosana e alginato para aplicação na terapia de lesões**. 2008. 173 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

RODRIGUES, D. DA C. **Influência de amido de mandioca e cera de carnaúba sobre as Propriedades físicas de filme à base de goma de cajueiro**. 2012. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

SADAHIRA, C. M. **Síntese, caracterização e avaliação do perfil de liberação" in vitro" de hidrogéis do álcool polivinílico pH sensitivos processados por métodos físico-químico**. 2007. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

SAKANAKA, L. S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 2007. 139 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SEOK, J. M. et al. Fabrication and characterization of 3D scaffolds made from blends of sodium alginate and poly (vinyl alcohol). **Materials Today Communications**, v. 19, p. 56-61, 2019.

SILVA, C. M. L. DA. **Modificação de filmes do compósito alginato de sódio-poli (etileno glicol)-glicerol com óxidos de tungstênio e titânio: interações físicas que influenciam no transporte de carga**. 2014. 127 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

SIMÕES, M. M. DE S. G. **Filmes sólidos de PVA eluidores de GSNO para aplicações tópicas e para o revestimento de stents**. 2011. 140 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011.

SIQUEIRA, N. M. **Desenvolvimento e caracterização de biomateriais contendo galactomanana associada a polímeros hidrofílicos para uso em engenharia tecidual**. 2015. 172 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

SUN, F. et al. Preparation, characterizations and properties of sodium alginate grafted acrylonitrile/polyethylene glycol electrospun nanofibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 137, p. 420-425, 2019.

TONHI, E.; PLEPIS, A. M. DE. G. Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 943-948, 2002.

TURBIANI, F. R. B. **Desenvolvimento e caracterização de filmes ativos de alginato de sódio reticulados com benzoato de cálcio**. 2007. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

VASHISTH, P. et al. Biomedical applications of ferulic acid encapsulated electrospun nanofibers. **Biotechnology Reports**. v. 8, p. 36-44, 2015.

WANG, Y. et al. Preparation of a novel sodium alginate/polyvinyl formal composite with a double crosslinking interpenetrating network for multifunctional biomedical application. **Composites Part B: Engineering**, v. 121, p. 9-22, 2017.