



ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DE N-VINIL-2-PIRROLIDONA PARA APLICAÇÕES EM COSMÉTICOS

Ariane Souza Abreu

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Helen Conceição Ferraz

Rio de Janeiro
Abril de 2017

ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DE N-VINIL-2-PIRROLIDONA PARA APLICAÇÕES
EM COSMÉTICOS

Ariane Souza Abreu

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof^a. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Prof. Fernando Gomes de Souza Júnior, D.Sc.

Dr. Jorge Guimarães França dos Santos Júnior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2017

Abreu, Ariane Souza

Estudo da polimerização de N-vinil-2-pirrolidona para aplicações em cosméticos/ Ariane Souza Abreu. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XVII, 105 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Helen Conceição Ferraz

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 97-105.

1. N-Vinil-2-pirrolidona. 2. Polimerização. 3. Cosméticos. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Aquele que habita no abrigo do altíssimo e descansa a sombra do Todo poderoso pode dizer ao Senhor: Tu és o meu refúgio e a minha fortaleza, o meu Deus, em quem confio.”

Salmo 91: 1-2

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, Pai todo poderoso, que em sua infinita bondade me guiou até aqui.

A meus pais, Jerian e Alípio, por todo amor dedicado a mim e a minha irmã, pelo apoio e incentivo dado durante a graduação e o mestrado e por fazerem de tudo para me verem feliz e realizada.

A minha irmã, Ana Karolina, por ser, além de irmã, uma grande amiga, confidente, psicóloga, companheira, parceira de *rock*, barzinhos e cervejas, e por ser um dos meus grandes amores.

Ao amor da minha vida, Pedro, por todo amor, carinho, paciência, preocupação e compreensão, pelo suporte que me deu em Niterói durante todo o mestrado e por sonhar e planejar um futuro ao meu lado.

A todos os meus familiares e familiares do Pedro que sempre me apoiaram, principalmente a minha sogra Iná que sempre torceu muito pelo meu sucesso.

Aos amigos, Markão, Jamili, Natali, Andinho, Rayani, Patricia e as minhas “amogas lundas” que sempre estiveram ao meu lado, me incentivando, me dando carinho, apoio e momentos de leveza e alegria.

A Tamara, Mabel, Samanta, Julia, Jaci e Hugo por terem tornado a minha estadia em Niterói muito mais divertida e tranquila.

Ao melhor amigo que o mestrado me deu, Marcel, por todo carinho, apoio, generosidade e por todos os áudios de 3 a 4 minutos. Agradeço por ter me ajudado na interpretação e escrita de alguns resultados e por ter lido depois toda a explicação, por estar sempre disposto a transferir seus conhecimentos e a me ajudar em tudo que eu precisar.

A todos os colegas do LMSCP, EngePol e GRIFT Luciana, Rayani, Letícia, Gustavo, Rafael, Débora Way, Débora Vaz, Dayriane, Maíra, Izabella, Jorge, Ricardo e Amanda que me auxiliaram durante o desenvolvimento do trabalho e, em especial, a Thamirixx, pela sua animação contagiante, generosidade e paciência e por ter se revelado uma amiga, companheira e professora e ao João por toda a ajuda no uso de equipamentos e interpretação de resultados sempre com um sorriso no rosto.

Aos amigos feitos ao longo do mestrado, principalmente a Morgs, Eyleen e Nayher pelo afeto e carinho de sempre; ao Maurício e a Fran, por todas as conversas leves e descontraídas na carona; ao Humberto pelo carinho e por salvar meu notebook e celular inúmeras vezes durante esses anos; a Camilinha, Daniel, Thiago, Guilbert, Luluch e Daniel Tinoco pelo carinho e preocupação que demonstram todas as vezes que nos encontramos.

A Larissa, Nathalie, Natasha, Thais, Rosana, Alessandro, Carla, Roberta e Beth, pelo auxílio dado nas análises realizadas durante todo o trabalho.

A dona Rose por todas as conversas descontraídas no laboratório e pelos corredores.

A todos os caroneiros que eu conheci pelos caminhos Niterói-fundão ou fundão-niterói, que me transportaram com segurança.

Ao meu orientador José Carlos, por todo apoio, por ter compartilhado todo seu conhecimento e sua experiência comigo e pelos puxões de orelha também.

A minha orientadora Helen, pelo carinho, pela paciência, por ter sido uma mãezona e por toda contribuição dada ao longo do trabalho.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada a COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DE N-VINIL-2-PIRROLIDONA PARA APLICAÇÕES EM COSMÉTICOS

Ariane Souza Abreu

Abril/2017

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Helen Conceição Ferraz

Programa: Engenharia Química

A Indústria de produtos de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC) é o 2º setor industrial que mais investe em inovação no país, retornando cerca de 2% da sua receita em P&D. Dentre os HPPC mais comercializados, incluem-se os xampus, produtos cujas funções, além de limpar, são evitar danos causados por agentes externos e deixar o cabelo com uma aparência saudável. O uso de polímeros formadores de filme, nestas formulações, garante a correção das imperfeições das cutículas do cabelo e a diminuição da perda de água, deixando-os mais macios e espessos. Nesta pesquisa, foram estudadas propriedades de sistemas de polimerização e copolimerização relevantes para formação de filmes poliméricos com aplicação cosmética capilar. Os resultados da polimerização em solução indicaram que foi possível obter um filme de poli(vinilpirrolidona) - PVP, com alta massa molar ($1,4 \times 10^6$ Da) e alta Tg (162 °C), interagindo satisfatoriamente com a queratina. Os resultados de copolimerização sugeriram que os ácidos acrílico e metacrílico foram incorporados na cadeia de PVP durante a reação, melhorando as propriedades mecânicas do filme, porém diminuindo a interação polímero-queratina.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF THE POLYMERIZATION OF N-VINYL-2-PYRROLIDONE FOR
APPLICATIONS IN COSMETICS

Ariane Souza Abreu

April/2017

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Helen Conceição Ferraz

Department: Chemical Engineering

The Personal Hygiene, Perfumery and Cosmetics Industry (HPPC) is the 2nd industrial sector that invests most in innovation in the country, returning about 2% of its revenues in P&D. Among the most popular commercially available HPPC, shampoos are used to prevent damage caused by external agents and provide a healthy appearance to hair. The use of film-forming polymers in these formulations ensures the correction of hair cuticle imperfections and the reduction of water loss, making hair softer and thicker. In the present work, properties of polymerization and copolymerization systems relevant to the formation of polymeric films with capillary cosmetic application were studied. The results of solution polymerization indicated that it was possible to obtain poly(vinylpyrrolidone) – PVP film, with high molar mass ($1,4 \times 10^6$ Da) and high Tg (162 °C), interacting satisfactorily with keratin. The copolymerization results suggested that acrylic and methacrylic acids were incorporated into the PVP chain during the reaction, improving the mechanical properties of the film, but decreasing the polymer-keratin interaction.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Geral.....	3
1.2.2 Específicos	4
1.3 Estrutura da dissertação	4
CAPÍTULO 2	6
2.1 Anatomia e fisiologia do cabelo	6
2.1.1 Ciclo capilar.....	7
2.1.2 Composição da haste capilar	8
2.1.3 Queratina	10
2.2 Química dos xampus.....	11
2.3 Polímeros	16
2.3.1 Poli(vinilpirrolidona) - PVP	18
2.4 Polimerização.....	19
2.4.1 Polimerização em solução.....	20
2.5 Copolimerização	22
2.5.1 Ácido acrílico e ácido metacrílico	24
2.5.2 Acetato de vinila.....	28
2.6 Comentários finais.....	30
CAPÍTULO 3	32
3.1 Materiais	32
3.1.1 Polimerização e copolimerização de NVP	32
3.1.2 Caracterização dos polímeros sintetizados	34
3.2 Métodos.....	37
3.2.1 Reações	37
3.2.1.1 Polimerização de NVP.....	37
3.2.1.2 Copolimerização	38

3.2.2 Planejamento experimental	40
3.2.3 Caracterização.....	41
3.2.3.1 Conversão	42
3.2.3.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	43
3.2.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	44
3.2.3.4 Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	44
3.2.3.5 Massa molar viscosimétrica.....	45
3.2.3.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	47
3.2.3.7 Ressonância magnética nuclear (RMN).....	47
3.2.3.8 Tensão superficial.....	47
3.2.3.9 Ângulo de contato (θ)	48
3.2.3.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
3.2.3.11 Potencial Zeta (ζ).....	49
CAPÍTULO 4	51
4.1 Poli(vinilpirrolidona)	51
4.1.1 Reação de polimerização.....	51
4.1.1.1 Conversão	51
4.1.2 Caracterização do homopolímero	52
4.1.2.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	53
4.1.2.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	55
4.1.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	57
4.1.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	58
4.1.2.5 Ressonância magnética nuclear (RMN).....	61
4.1.2.6 Potencial Zeta (ζ).....	65
4.1.2.7 Comentários finais	67
4.2 Copolímeros	68
4.2.1 Reação de copolimerização.....	68
4.2.2 Caracterização dos copolímeros	70

4.2.2.1	Análise estatística	70
4.2.2.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	82
4.2.2.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	83
4.2.2.4	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	84
4.2.2.5	Ângulo de contato (θ)	88
4.2.2.6	Tensão superficial das soluções de PVP	89
4.2.2.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	91
CAPÍTULO 5		94
5.1	Conclusões	94
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	96
CAPÍTULO 6		97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da composição da haste capilar (Adaptado de EVOLUXE, acesso em 10 out. 2015).	2
Figura 2 - As três fases características do ciclo capilar (Adaptado de ABRAHAM <i>et al.</i> , 2009a).	8
Figura 3 – Representação do interior das células corticais (Adaptado de EVOLUXE, acesso em 10 out. 2015).	10
Figura 4 – Representação da molécula de surfactante e como o composto age no couro cabeludo (Adaptado de RINALDI <i>et al.</i> , 2007).....	13
Figura 5 – Representação esquemática da molécula de N-vinil-2-pirrolidona.	18
Figura 6 - Polímero de PVP e o efeito de complexação.	19
Figura 7 - Esquema ilustrativo do mecanismo de reação do NVP a PVP (Adaptado de HAAF, SANNER e STRAUB, 1985).	22
Figura 8 – Representação esquemática da molécula de ácido acrílico.	24
Figura 9 – Representação esquemática da molécula de ácido metacrílico.	25
Figura 10 – Representação esquemática da reação de copolimerização entre NVP e AA (Adaptado de HEMALATHA <i>et al.</i> , 2014).	26
Figura 11 – Representação esquemática da reação de copolimerização entre NVP e AMA (Adaptado de HEMALATHA <i>et al.</i> , 2014).	26
Figura 12 – Representação esquemática da molécula de acetato de vinila.	28
Figura 13 – Representação esquemática da reação de copolimerização entre NVP e AV (Adaptado de MATHAKIYA e RAKSHIT, 1998).	29
Figura 14 - Unidade experimental utilizada para a síntese de PVP e dos copolímeros.	34
Figura 15 - Roteiro esquemático da reação de polimerização de NVP.	38
Figura 16 - Roteiro esquemático das reações de copolimerização.	40
Figura 17 - Unidade experimental utilizada para obtenção de PVP para caracterização.	42
Figura 18 - Viscosímetro capilar Ubbelohde (BÜHLER, 2008).	46
Figura 19 - Definição de ângulo de contato (WOLF, SANTOS e PHILIPPI, 2006)	48
Figura 20 – Conversão de NVP nas reações de polimerização conduzidas em tubo de ensaio e na reação de polimerização realizada por Machado (2014).	52
Figura 21 - Estágios de secagem do PVP sintetizado: (a) 1 dia; (b) 20 dias; (c) 30 dias.	53
Figura 22 - Distribuição de massas molares para o PVP comercial e para o PVP sintetizado.	54

Figura 23 – Curvas termogravimétricas comparativas do PVP comercial de referência e do PVP sintetizado.....	56
Figura 24 - Curvas de DSC para amostras de PVP comercial e de PVP sintetizado... 58	58
Figura 25 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de PVP comercial, PVP sintetizado e NVP.	59
Figura 26 – Provável estrutura polimérica do PVP sintetizado.	61
Figura 27 - Espectro de ¹ H-RMN da amostra de PVP sintetizado.	62
Figura 28 - Estruturas possíveis formadas com a abertura do anel.....	63
Figura 29 - Espectro de ¹ H-RMN de NVP (simulado no <i>software</i> MestReNova).	64
Figura 30 - Espectro de ¹ H-RMN da amostra de PVP comercial.....	64
Figura 31 - Amostra de cabelo caucasiano castanho escuro, obtida de uma doadora.65	65
Figura 32 - Potencial Zeta da amostra de cabelo como função do pH em solução de KCl 0,001 M.....	66
Figura 33 - Conversão de monômero nas copolimerizações com ácido acrílico, ácido metacrílico e acetato de vinila.....	69
Figura 34 - Relação entre os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo empírico de conversão para o [P(VP-co-AA)]......	75
Figura 35 - Relação entre os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo de conversão para o [P(VP-co-AV)].	80
Figura 36 - Curvas termogravimétricas relativas aos copolímeros [P(VP-co-AA)], [P(VP-co-AMA)] e [P(VP-co-AV)], comparadas com o PVP sintetizado.	82
Figura 37 – Curvas de DSC do PVP sintetizado e dos copolímeros [P(VP-co-AA)] e [P(VP-co-AMA)].	84
Figura 38 - Espectros de absorção na região do infravermelho para o copolímero [P(VP-co-AA)] e para os homopolímeros.	85
Figura 39 - Espectros de absorção na região do infravermelho para o copolímero [P(VP-co-AMA)] e para os homopolímeros.	86
Figura 40 - Espectros de absorção na região do infravermelho para o copolímero [P(VP-co-AV)] e para os homopolímeros.	87
Figura 41 - Ângulo de contato da água e do PVP sintetizado sobre a superfície do filme de queratina.....	89
Figura 42 - Morfologia das amostras de queratina recoberta com as soluções de: (a) PVP comercial, (b) PVP sintetizado, (c) [P(VP-co-AA)] e (d) [P(VP-co-AMA)]......	92
Figura 43 – Comparação entre amostras de cabelo puro e recoberta com solução de PVP sintetizado.	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de surfactantes (Adaptado de Abraham <i>et al.</i> , 2009b).....	14
Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese de poli(vinilpirrolidona).	37
Tabela 3 – Reagentes usados na síntese dos copolímeros.	39
Tabela 4 - Intervalo das variáveis experimentais.	40
Tabela 5 - Planejamento experimental fatorial a dois níveis.....	41
Tabela 6 - Massas molares médias e índices de polidispersão do PVP comercial e do PVP sintetizado.	55
Tabela 7 - Atribuições dos principais modos vibracionais do PVP (PERIOTTO, 2012; LOPES e FASCIO, 2004).	60
Tabela 8 - Deslocamentos químicos referentes aos picos do polímero sintetizado (PAVIA, LAMPMAN e KRIZ, 2001).	62
Tabela 9 - Potencial Zeta de amostra de cabelo virgem em soluções de PVP sintetizado em pH igual a 5,5.....	67
Tabela 10 - Resultados obtidos do planejamento experimental fatorial para o copolímero [P(VP-co-AA)].....	72
Tabela 11 - Matriz de correlações referente ao copolímero [P(VP-co-AA)].	72
Tabela 12 - Parâmetros e coeficiente de correlação do modelo de conversão para [P(NVP-co-AA)].....	74
Tabela 13 - Resultados obtidos do planejamento experimental para o copolímero [P(VP-co-AMA)].	76
Tabela 14 - Matriz de correlações referente ao copolímero [P(VP-co-AMA)].	77
Tabela 15 - Resultados obtidos do planejamento experimental para o copolímero [P(VP-co-AV)].	78
Tabela 16 - Matriz de correlações referente ao copolímero [P(VP-co-AV)].	79
Tabela 17 - Parâmetros e coeficiente de correlação do modelo de conversão para o [P(VP-co-AV)].	79
Tabela 18 – Valores de Tonset dos respectivos polímeros produzidos: PVP sintetizado, [P(VP-co-AA)], [P(VP-co-AMA)] e [P(VP-co-AV)].	83
Tabela 19 - Ângulo de contato das soluções poliméricas sobre o filme de queratina. .	88
Tabela 20 - Tensão superficial e pH da água e das soluções poliméricas.	91

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURA

AA: Ácido acrílico

ABIHPEC: Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal Perfumaria e Cosméticos

ACVA: 4,4-azo-bis-ácido-4-cianoaléxico

AIBN: 2,2-azo-bis-iso-butironitrila

AMA: Ácido metacrílico

AV: Acetato de vinila

CI: Carga de iniciador

CM: Carga de monômero

CMC: Concentração micelar crítica

CONV: Conversão

COPPE: Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

EngePol: Laboratório de Engenharia de Polimerização

FTIR: Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GPC: Cromatografia de permeação em gel

GRIFIT: Laboratório de Fenômenos Interfaciais

HPPC: Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos

ICTAC: International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry

IP: Índice de polidispersão

LABRMN-IQ: Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química

LADEQ-EQ: Laboratório de Engenharia Química da Escola de Química

LMSCP: Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos

MAPS: Síntese de polímero assistida por microondas

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MMA: Metacrilato de metila

MM: Massa molar

\bar{M}_n : Massa molar numérica média

\bar{M}_v : Massa molar média viscosimétrica

\bar{M}_w : Massa molar ponderal média

MSDS: N,N-metileno-bis-acrilamida

NMP: N-metil-2-pirrolidona

NVP: N-vinil-2-pirrolidona

PAA: Poli(ácido acrílico)

PAM: Laboratório de Processos com Membranas

PAMA: Poli(ácido metacrílico)

[P(AN-AA-VP)]: Poli (acrilonitrila-ácido acrílico-vinilpirrolidona)

p.c.z.: Ponto de carga zero

PEQ: Programa de Engenharia Química

PES: Polietersulfona

pH: Potencial hidrogeniônico

P.I: Ponto isoelétrico

PMMA: Poli(metacrilato de metila)

[P(NVP-co-AA)]: Poli(vinilpirrolidona-co-ácido acrílico)

[P(NVP-co-AMA)]: Poli(vinilpirrolidona-co-ácido metacrílico)

[P(NVP-co-AV)]: Poli(vinilpirrolidona-co-acetato de vinila)

PVA: Álcool polivinílico

PVAc: Poli(acetato de vinila)

PVP: Poli(vinilpirrolidona)

RMN: Ressonância magnética nuclear

SEC: Cromatografia por exclusão de tamanho

T: Temperatura

TBMA: Terc-butil metacrilato

Tg: Temperatura de transição vítrea

TGA: Termogravimetria

THF: Tetrahidrofurano

THPS: Síntese de polímero por aquecimento tradicional

Tm: Temperatura de fusão

UFRJ: Universidade Federal do Espírito Santo

VP-TBMA-AMA: N-vinil-2-pirrolidona-terc-butil metacrilato-ácido metacrílico

η_{rel} : Viscosidade

γ : Tensão superficial

θ : Ângulo de contato

ζ : Potencial Zeta

δ : Deslocamento químico

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Motivação

Os produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (HPPC) são constituídos por substâncias de origem natural ou sintética, para uso externo em diversas partes do corpo humano, como pele, unhas, lábios e cabelos. Esses produtos têm como objetivos principais perfumar, limpar, proteger ou manter as partes do corpo em bom estado. Os HPPC constituem um segmento da indústria química cuja atividade básica é a manipulação de fórmulas e podem ser classificados como: (i) produtos de higiene pessoal, que incluem sabonetes, papel higiênico, desodorantes, absorventes, etc; (ii) cosméticos, incluindo os produtos para coloração e tratamentos de cabelos, fixadores e modeladores, maquiagem, protetores solares e cremes e loções para a pele; e (iii) produtos de perfumaria, que incluem perfumes e extratos, águas de colônia e produtos pós-barba (BNDES, 2014).

O setor de HPPC é caracterizado pela presença de grandes empresas internacionais, com atuação global, e pequenas e médias empresas nacionais, focadas principalmente na produção de cosméticos. Segundo a ABIHPEC, Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal Perfumaria e Cosméticos, esse setor teve um faturamento de 42,6 bilhões de reais em 2015, investe 2 % da receita em P&D e é o 2º setor industrial que mais investe em inovação atualmente no país (ABIHPEC, 2016). O Brasil, conforme dados Euromonitor de 2015, é o 4º maior consumidor mundial de HPPC, perdendo para Estados Unidos, China e Japão, representando 7,1 % do consumo mundial. Dentre as principais categorias, em que o Brasil figura como o 3º maior consumidor mundial, estão os produtos para cabelos, que constituem o alvo do presente trabalho (ABIHPEC, 2016).

O cabelo humano é composto principalmente pela proteína queratina. Esta proteína é constituída por uma cadeia polipeptídica, formada por cerca de 20 aminoácidos, que forma estruturas poliméricas complexas de baixa polaridade. Estas estruturas podem interagir com outros polímeros, causando alterações superficiais do cabelo (MONTEIRO *et al.*, 2003). Dessa forma, o estudo do comportamento da superfície do cabelo humano é de grande importância para a ciência cosmética.

O fio de cabelo, como pode ser observado na Figura 1, é constituído por cutícula, córtex e medula. A cutícula é a parte externa da haste capilar, sendo responsável pela proteção das células corticais. O córtex é o interior do fio do cabelo e é responsável pela sustentação da haste capilar. A medula é a parte central do fio do cabelo, sem função definida e nem sempre está presente (ABRAHAM *et al.*, 2009a; BHUSHAN, 2010).

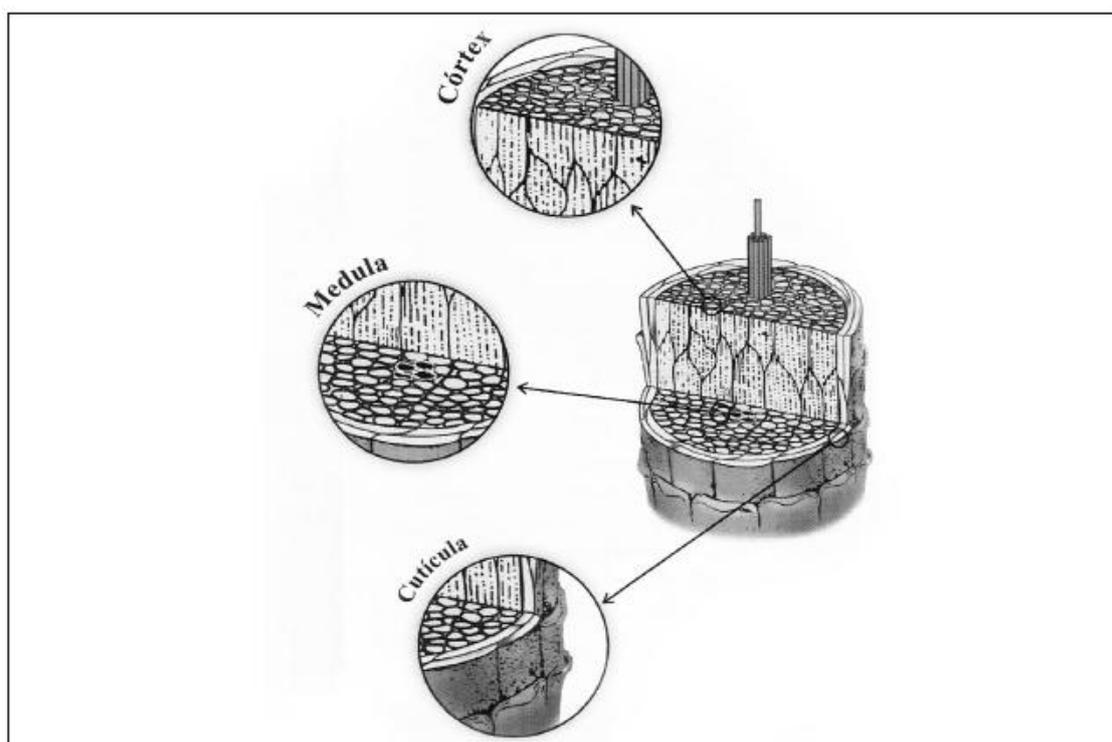


Figura 1 – Representação da composição da haste capilar (Adaptado de EVOLUXE, acesso em 10 out. 2015).

O couro cabeludo gera uma gordura denominada sebo, constituída basicamente por glicérides. Essa gordura reveste a cutícula, prevenindo a perda de água no interior do fio e o desenvolvimento de bactérias. Porém, quando em excesso, confere ao cabelo uma aparência oleosa e acumula impurezas. Os xampus, mistura de água, surfactantes, óleos, agentes condicionantes, polímeros, entre outros ingredientes, são produtos utilizados na limpeza do couro cabeludo. Dependendo da composição, esses produtos podem limpar ou condicionar o cabelo em vários níveis, devido à interação com a fibra, à adsorção e dessorção de surfactantes, polímeros e outros compostos complexos e pela deposição de óleos (LISBÔA, 2007; MELO, 2010).

Os materiais poliméricos podem estar presentes em formulações cosméticas capilares na forma de surfactantes poliméricos, espessantes, conservantes e agentes

condicionantes. Uma categoria importante de agentes condicionantes que pode ser encontrada nesses produtos são os polímeros formadores de filme, tal como a poli(vinilpirrolidona) (PVP). Estes materiais permanecem na haste capilar por longo tempo, até a completa remoção, formando uma película protetora e oclusiva ao redor de cada haste e criando uma superfície lisa que corrige as imperfeições das cutículas do cabelo, engrossa os fios e diminui a perda de água, deixando os cabelos mais macios, brilhantes e espessos (DRAELOS, 2013).

A poli(vinilpirrolidona) é um polímero amorfo, obtido principalmente pela polimerização vinílica em solução, via radicais livres, em meio aquoso ou em solventes orgânicos, do monômero N-vinil-2-pirrolidona (MACHADO, 2014). Segundo Goddard e Gruber (1999) e Martiny (2002), o PVP é um polímero anfifílico, eletricamente neutro, mas que apresenta uma separação de carga parcial definida, com centro positivo no nitrogênio e centro negativo no oxigênio. A presença do centro positivo no nitrogênio faz com que o polímero interaja fortemente com a pele e com o cabelo. Quando presente em formulações cosméticas capilares, o PVP forma um filme pegajoso e quebradiço, sendo este um aspecto negativo do ponto de vista do consumidor. Dessa forma, o PVP é incorporado em formulações cosméticas como copolímero, garantindo a inserção de um novo grupo funcional, responsável pela estabilidade mecânica do filme (MARTINY, 2012).

O lançamento constante de produtos que atendem cada vez mais às necessidades do mercado, a crescente participação da mulher brasileira no mercado de trabalho, o aumento da expectativa de vida e a cultura cada vez mais voltada ao cuidado com a saúde e bem-estar fazem do mercado de HPPC um potencial em crescimento no Brasil, gerando pesquisas na área, empregos e capital para o país (ABIHPEC, 2016). Sendo assim, fica evidente a relevância do estudo e investigação de novos compostos poliméricos aplicados à ciência cosmética, em busca de produtos inovadores que atendam satisfatoriamente às demandas dos consumidores.

1.2 Objetivos

1.2.1 Geral

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar a polimerização em solução, via radicais livres, do monômero N-vinil-2-pirrolidona, para síntese do homopolímero PVP, que é um polímero formador de filme, capaz de formar uma película protetora e oclusiva ao redor dos fios do cabelo. Além disso, investiga-se a produção de

copolímeros, com monômeros hidrofílicos, que sejam aplicáveis em formulações cosméticas capilares.

1.2.2 Específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Avaliar a polimerização de N-vinil-2-pirrolidona por meio de um estudo cinético da reação;
- Caracterizar o polímero sintetizado de acordo com suas propriedades estruturais, térmicas e de superfície;
- Investigar a produção de copolímeros de N-vinil-2-pirrolidona, utilizando o ácido acrílico, o ácido metacrílico e o acetato de vinila como comonômeros;
- Caracterizar os copolímeros produzidos de acordo com suas propriedades estruturais, térmicas e de superfície;
- Compreender como as variáveis de processo interferem na copolimerização do monômero N-vinil-2-pirrolidona com comonômeros hidrofílicos, por meio de um planejamento experimental;
- Avaliar as propriedades interfaciais e de superfície do polímero e copolímeros sintetizados;
- Caracterizar o efeito formador de filme dos materiais produzidos.

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação de mestrado está estruturada em seis capítulos, como descrito brevemente a seguir. No Capítulo 1 foi apresentada uma breve introdução sobre os temas relacionados à pesquisa, bem como a motivação para condução do presente trabalho. Além disso, foram discutidos os principais objetivos a serem alcançados neste estudo. No Capítulo 2, a revisão teórica e bibliográfica descreve a anatomia e fisiologia do cabelo, bem como a química dos xampus, destacando-se os principais trabalhos relacionados à polimerização da N-vinil-2-pirrolidona e a copolimerização com ácido acrílico, ácido metacrílico e acetato de vinila. No Capítulo 3, a metodologia experimental adotada no decorrer do trabalho é apresentada. São descritos também neste capítulo as técnicas de caracterização empregadas para análise de conversão (por gravimetria), propriedades térmicas (por termogravimetria, TGA, e calorimetria exploratória diferencial, DSC), distribuição de massas molares (por cromatografia de permeação em gel, GPC, e viscosidade intrínseca), estrutura química (por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, e ressonância magnética nuclear, RMN), propriedades de superfície e hidrofiliabilidade das

soluções poliméricas (por tensão superficial e ângulo de contato), efeito formador de filme (por microscopia eletrônica de varredura, MEV) e interação do polímero com o cabelo (por potencial Zeta). No Capítulo 4, são mostrados os resultados obtidos para cada um dos sistemas de polimerização e copolimerização abordados, assim como todas as caracterizações realizadas. Ao longo da discussão são feitas análises comparativas. No Capítulo 5, as principais conclusões obtidas ao longo do trabalho e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas. Por fim, no Capítulo 6, as referências bibliográficas consultadas na presente dissertação são apresentadas.

A presente pesquisa foi realizada nas dependências do Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP), do Laboratório de Engenharia de Polimerização (EngePol) e do Laboratório de Fenômenos Interfaciais (GRIFIT), do Programa de Engenharia Química (PEQ), do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). As análises de conversão e massa molar viscosimétricas foram realizadas no LMSCP. As análises de TGA, GPC e FTIR foram conduzidas no EngePol. A análise de DSC foi realizada no Laboratório de Engenharia Química da Escola de Química (LADEQ-EQ). As medidas de tensão superficial, ângulo de contato e potencial Zeta foram conduzidas no GRIFIT. O MEV foi obtido no Laboratório de Processos com Membranas (PAM) e as análises de RMN foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química (LABRMN-IQ).

CAPÍTULO 2

Revisão Teórica e Bibliográfica

2.1 Anatomia e fisiologia do cabelo

O cabelo humano é um tipo de pelo formado por uma proteína chamada queratina e diferencia-se dos pelos comuns devido à sua elevada concentração por área de pele e por seu acelerado crescimento. Apesar de não apresentar funções vitais, o cabelo protege a cabeça dos raios solares, o que é feito pela melanina presente nele, a qual é também responsável pela sua coloração. Além disso, o cabelo pode ser um indicativo de diversas doenças que se manifestam ao modificar a sua estrutura e a sua aparência (BUFFOLI *et al.*, 2013; POZEBON, DRESSLER e CURTIUS, 1999).

O conjunto de células queratinizadas é constituído por dois domínios: o externo e o interno. O domínio externo é composto pelas hastes capilares, que por sua vez são constituídas por estruturas cilíndricas formadas por células compactadas, que se desenvolvem a partir do domínio interno. O domínio interno é formado por cavidades presentes no couro cabeludo, denominadas folículos pilosos, invisíveis a olho nu por se localizarem no interior da pele (MATEUS, 2014; POZEBON, DRESSLER e CURTIUS, 1999).

Os folículos pilosos estendem-se desde a derme, camada intermediária da pele, até a epiderme, camada externa da pele, por meio do estrato córneo¹. Esse órgão, extremamente pequeno, possui componentes musculares e glandulares, sendo constituído pela raiz do cabelo, única parte viva e formada por uma porção da papila dérmica, pelo bulbo capilar e por glândulas sebáceas, responsáveis pela oleosidade natural da pele e do cabelo. Dessa forma, cada folículo piloso está relacionado a uma glândula sebácea (BUFFOLI *et al.*, 2013; POZEBON, DRESSLER e CURTIUS, 1999).

O cabelo cresce por um processo dinâmico cíclico, em que a duração é coordenada por diversos hormônios e citocinas² e não depende apenas de onde se origina, mas também da idade e do estado de desenvolvimento do indivíduo, dos

¹ O estrato córneo é uma estrutura metabolicamente ativa que exerce funções adaptativas (ADDOR e AOKI, 2010).

² Citocinas são polipeptídios ou glicoproteínas extracelulares, hidrossolúveis, variando entre 8 e 30 kDa (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

hábitos nutricionais e alterações ambientais. As citocinas são capazes de induzir transformações no folículo, permitindo que cada fio de cabelo fique em uma fase diferente do ciclo de crescimento em comparação com os fios adjacentes (BUFFOLI *et al.*, 2013; VARELLA e FORTE, 2001).

O ciclo de crescimento capilar pode ser dividido em três diferentes fases: a fase anágena ou de crescimento, a fase catágena ou de transição e a fase telógena ou de repouso (BUFFOLI *et al.*, 2013).

2.1.1 Ciclo capilar

Segundo Buffoli *et al.* (2013), os folículos pilosos se desenvolvem por meio de ciclos repetidos, em que os estágios de crescimento rápido e de formação da haste capilar se alternam com as fases de regressão, conduzida pelo apoptose (morte celular programada) e com o período de repouso do folículo. Sendo assim, o ciclo capilar se dá ao longo de três fases distintas, representadas na Figura 2: as fases anágena, catágena e telógena.

A fase anágena é a fase em que os fios do cabelo estão em desenvolvimento ativo, com uma taxa de crescimento de aproximadamente 0,3 a 0,45 mm por dia, durando em média de 2 a 6 anos no couro cabeludo. Nesse estágio, a papila, situada na parte inicial da raiz, está em contato direto com os vasos sanguíneos, onde nutrientes são depositados na haste capilar. Nos indivíduos isentos de alopecia, ou distúrbios provenientes de doenças do couro cabeludo, cerca de 90% do cabelo está nesta fase de desenvolvimento (ABRAHAM *et al.*, 2009a; POZEBON, DRESSLER e CURTIUS, 1999).

A fase catágena, também conhecida como fase de transição, se inicia com a diminuição significativa da diferenciação e proliferação dos queratinócitos, células responsáveis pela síntese de queratina, na matriz capilar. Nesse momento, a produção de pigmento nos melanócitos e o crescimento do cabelo cessam e a formação do eixo capilar é concluída. Esse é o estágio de vida mais curto do cabelo, durando apenas algumas semanas. Estima-se que menos de 1% dos fios de cabelo estejam nessa fase (BUFOFOLI *et al.*, 2013; POZEBON, DRESSLER e CURTIUS, 1999).

A fase telógena corresponde ao período de repouso do folículo, quando o cabelo não cresce. Um adulto comum apresenta aproximadamente 10% dos cabelos do couro cabeludo nessa fase, refletindo uma queda de 100 a 120 fios por dia. O cabelo

permanece nesse estágio por três meses e, ao final, os fios caem; porém, antes disso, um novo fio de cabelo começa a se desenvolver na fase anágena (ABRAHAM *et al.*, 2009a).

Segundo Abraham *et al.* (2009a), duas outras fases do ciclo capilar vêm sendo descritas recentemente na literatura. A fase exógena, quando a exclusão da haste capilar é ativa e altamente controlada, e a fase kenógena, um fenômeno relativamente novo na representação do ciclo capilar, caracterizada pela ocorrência de um folículo vazio entre o fim da fase telógena e o início da fase anágena. A fase kenógena pode ser encontrada em pessoas normais; entretanto, é mais comum em indivíduos com alopecia androgenética, mais conhecida como calvície.

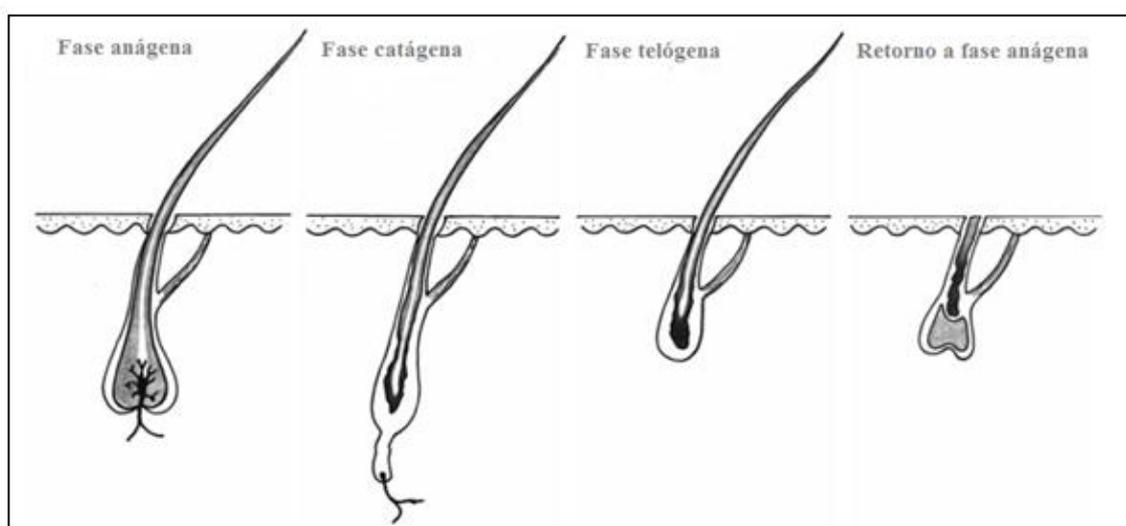


Figura 2 - As três fases características do ciclo capilar (Adaptado de ABRAHAM *et al.*, 2009a).

2.1.2 Composição da haste capilar

A haste capilar, uma estrutura lipoproteica e sem vida, é constituída basicamente pela cutícula, córtex e medula. A cutícula é a porção mais externa, composta principalmente de β -queratina, com células planas mortas, que se encontram sobrepostas umas às outras. Cada célula possui espessura entre 0,3 e 0,5 μm , formando de 5 a 10 camadas celulares, revestidas por uma membrana externa denominada epicutícula, rica em cistina, aminoácido rico em enxofre, e ácidos graxos. A estrutura celular da cutícula é formada por três camadas. A camada-A, externa, que contém a maior quantidade de cistina, é a mais resistente; a exocutícula, que também contém cistina; e a endocutícula interna, desprovida de cistina e constituída por proteínas amorfas. Esta é a área mais vulnerável ao ataque de xampus, depósito de

resíduos, atritos e fraturas por tração, e deformação resultantes do ato de pentear ou de tratamentos químicos (ABRAHAM *et al.*, 2009a; ARAÚJO *et al.*, 2010; BHUSHAN, 2010).

A principal função da cutícula é revestir as células corticais, protegendo o córtex de traumas. O córtex é a região mais interna da haste capilar e suas células possuem espessura entre 1 e 6 μm e 100 μm de comprimento. O córtex se estende longitudinalmente ao longo do eixo da fibra capilar, ocupando assim a maior parte da massa dessa fibra (ABRAHAM *et al.*, 2009a; BHUSHAN, 2010). O córtex é constituído por células queratinizadas e possui uma estrutura compacta, pouco porosa, que representa parte fundamental da haste capilar. É a estrutura do córtex que confere elasticidade e resistência ao cabelo e determina o grau de porosidade dos fios (EVOLUXE, acesso em 10 out. 2015). Além disso, dispersas ao longo da estrutura do córtex em forma granular, encontram-se as partículas de pigmento de melanina. O número, as características químicas e o modelo de distribuição destas células é que determinam a cor do cabelo (ARAÚJO *et al.*, 2010).

Estruturas alongadas são encontradas no interior das células corticais, orientadas paralelamente ao eixo da fibra, denominadas macrofibrilas de queratina, como representado na Figura 3. Cada macrofibrila é formada por inúmeros elementos menores, denominados microfibrilas, que por sua vez aparece como um arranjo de elementos ainda menores, chamados de profibrilas. No interior do córtex, a queratina é organizada em profibrilas e composta por quatro cadeias polipeptídicas em formato de α -hélice, cuja estrutura e forma química são mantidas por ligações entre os átomos de diferentes cadeias. Essas ligações podem ser fracas, como a ligação de hidrogênio, ou fortes, como as ligações iônicas ou ligações covalentes de bissulfeto. Tais ligações químicas, quando rompidas, em caráter permanente ou temporário, possibilitam a mudança na forma física do pelo (ABRAHAM *et al.*, 2009a; ARAÚJO *et al.*, 2010; CARVALHO *et al.*, 2005).

A medula é formada pela proteína tricoialina e pode ser contínua ou fragmentada ao longo da fibra, não existindo em fios muito finos. Quando presente no cabelo, a medula compõe apenas uma pequena fração da massa. A medula apresenta grande número de espaços, resultantes da síntese de quantidade inadequada de proteínas para preencher as cavidades das células. A medula não tem função conhecida; sendo assim, não tem recebido muita atenção dos procedimentos estéticos (ABRAHAM *et al.*, 2009a; EVOLUXE, acesso em 10 out. 2015).

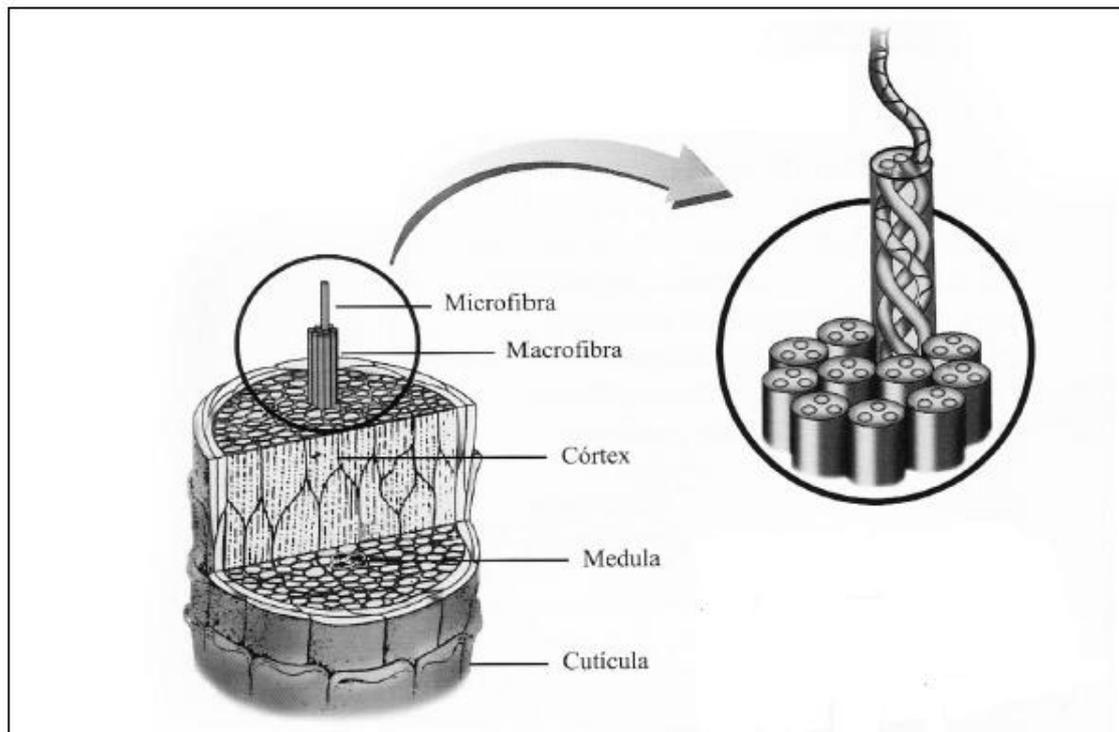


Figura 3 – Representação do interior das células corticais (Adaptado de EVOLUXE, acesso em 10 out. 2015).

2.1.3 Queratina

O cabelo humano é composto por água, lipídeos, pigmentos, elementos traço e, principalmente, pela proteína queratina. Esta proteína secundária, fibrosa, de forma tridimensional, pode ser encontrada em diversos animais. Nos humanos, a queratina se encontra principalmente na camada externa da pele, cabelos e unhas. Nas aves, a queratina pode ser encontrada nas penas, enquanto nos répteis ela pode ser encontrada nas escamas. A principal função dessa proteína é estrutural, dando suporte mecânico para a membrana plasmática quando esta entra em contato com outras células ou com a matriz extracelular. No conjunto de proteínas filamentosas, a queratina corresponde aos tipos I, que são as queratinas ácidas, e ao II, que são as queratinas básicas (ARAÚJO *et al.*, 2010; FRANCISCO, FRANÇA e JASINSKI, 2007).

A queratina possui uma estrutura filamentosa de α -hélice central com quatro longas α -hélices, separadas por três regiões não helicoidais, que apresentam posição altamente conservada evolutivamente nas diferentes espécies. A queratina é constituída por uma cadeia polipeptídica formada por cerca de 20 aminoácidos, sendo o principal deles a cistina. Cada unidade desse aminoácido contém duas unidades de cisteína, que se encontram próximas uma da outra e interagem entre si por meio de

dois átomos de enxofre, formando uma ligação forte conhecida como ligação covalente de bissulfeto ou ligação cisteídica. Além das ligações de bissulfeto, o cabelo também é rico em ligações peptídicas, sendo que a presença dos grupos CO- e NH- dá origem a ligações de hidrogênio entre esses grupamentos de moléculas vizinhas (BHUSHAN, 2010).

Representando 90 % da constituição do fio e produzida por células queratinócitas do tecido epitelial (pele) ou por invaginações da epiderme para a derme (cabelos e unhas), a queratina, com sua conformação espacial típica e suas ligações químicas, é a principal responsável pela rigidez, força e insolubilidade da fibra capilar. Além disso, a queratina é impermeável à água, impedindo a desidratação das células queratinizadas (ABRAHAM *et al.*, 2009a).

Além de proteínas, o cabelo também é constituído por lipídeos. Esses compostos estão presentes no cabelo na forma de uma gordura secretada pelas glândulas sebáceas localizadas no couro cabeludo, denominada sebo, que age nas cutículas e por capilaridade no fio capilar. A gordura é responsável pelo revestimento da cutícula, prevenindo a perda de água no interior dos fios e o desenvolvimento de bactérias; porém, quando em excesso, pode conferir uma aparência oleosa ao cabelo e acumular impurezas (MELO, 2010).

2.2 Química dos xampus

Atualmente muitos produtos são utilizados para higiene pessoal e cuidados com o corpo. Dentre esses produtos, destacam-se os cosméticos para o tratamento capilar, como os xampus, que são produtos formulados para limpeza dos fios de cabelo e do couro cabeludo, podendo ainda apresentar função medicamentosa. A origem desse tipo de material cosmético é relativamente nova e se deu por intermédio da produção de sabão, obtido por meio da reação de saponificação entre uma gordura animal, óleos vegetais e soluções alcalinas, à base de hidróxido de sódio ou potássio (DALTIM, 2011; DRAELOS, 2013).

Durante séculos, o sabão em barra, usado para lavar roupas, era o mesmo utilizado na higienização dos cabelos. Este método de limpeza era insatisfatório, uma vez que a água dura, que apresenta alto teor de sais de cálcio e magnésio, em combinação com o sabão em barra, formava uma espuma que deixava o cabelo com uma aparência ressecada. Por conta disso, começaram a surgir novas formulações de xampu, a fim de melhorar o método de limpeza e o tratamento do couro cabeludo. A partir da década de 1920, com a expansão da indústria cosmética na Europa e nos

Estados Unidos, os xampus começaram a ganhar popularidade, motivados pelos aspectos higiênicos e estéticos. No final de 1930, chegaram ao mercado os xampus à base de surfactantes, o que representou um avanço significativo nessa área (DALTIM, 2011; DRAELOS, 2013).

O ato de lavar o cabelo e, conseqüentemente, limpar o couro cabeludo, é uma prática quase que universal. Os xampus, além de limpar, atualmente agem também no sentido de evitar danos causados por agentes externos e deixar o cabelo fácil de pentear, brilhoso e com uma aparência saudável. O pH do xampu causa variação nas ligações intermoleculares dos fios e exerce influência direta na aparência do cabelo. A cutícula possui pH levemente ácido, entre 4,2 e 5,8; portanto, os produtos que entram em contato com o couro cabeludo devem ser neutros (pH = 6,5 a 7,5) ou levemente ácidos (até pH = 6,4). Caso o cabelo seja lavado com um xampu alcalino (por exemplo, pH igual ou superior a 8,5), as cutículas se abrem, deixando os cabelos opacos. O resultado é um cabelo sem brilho e difícil de pentear. Estes danos se acentuam nas extremidades dos fios, pois as pontes bissulfeto, que compõem os fios, são quebradas em meio alcalino, produzindo as pontas duplas (DRAELOS, 2013).

Segundo Mottram (2000), as principais impurezas que podem estar depositadas no cabelo são o sebo, materiais protéicos resultantes de detritos celulares das camadas do estrato córneo do couro cabeludo, componentes do suor, poluentes atmosféricos e resíduos de produtos usados para tratar o cabelo. Essas impurezas podem ser removidas com o uso do xampu devido à presença de surfactantes em sua formulação.

Um surfactante ou tensoativo é um composto capaz de reduzir a tensão superficial da água e de outros líquidos. O surfactante é usualmente constituído por uma molécula anfifílica, com uma porção apolar ligada a uma porção polar. A molécula de surfactante pode ser representada conforme ilustrado na Figura 4, onde a parte apolar, chamada de cauda, é solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras, enquanto a parte polar, denominada cabeça, é solúvel em água. Este composto age no couro cabeludo no momento da lavagem, quando se adicionam água e xampu, usualmente, formando micelas. A camada interna da micela contém a extremidade hidrofóbica, conseqüentemente, nela se dissolvem os materiais oleosos, tais como, os lipídeos do sebo e outras impurezas e, a camada externa da micela, contém a extremidade hidrofílica que interage com as moléculas de água, tornando possível a remoção e o enxágue do material desejado (ABRAHAM *et al.*, 2009b; DALTIM, 2011, MOTTRAM, 2000).

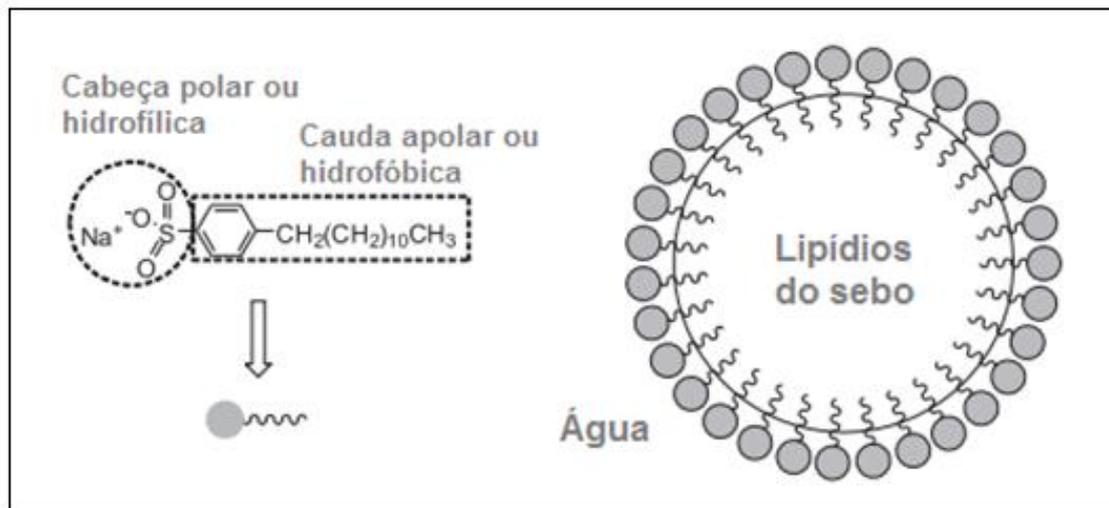


Figura 4 – Representação da molécula de surfactante e como o composto age no couro cabeludo (Adaptado de RINALDI *et al.*, 2007).

Existem quatro diferentes tipos básicos de surfactantes. Os aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfóteros. Como mostrado na Tabela 1, cada um desses tipos, quando presentes nos xampus, exerce uma função específica na limpeza do couro cabeludo e condicionamento dos fios, podendo ser combinados na mesma fórmula para alcançar o resultado desejado. Os surfactantes aniônicos são aqueles que, quando dissolvidos em água, adquirem carga negativa verdadeira (originada da dissociação de um sal) na região polar. Estes são os tensoativos mais utilizados comercialmente, sendo excelentes para a remoção do sebo do couro cabeludo. Porém, não são bem aceitos pelos consumidores, pois deixam os fios opacos, pouco maleáveis e difíceis de pentear. Para que se mantenha o poder de limpeza do xampu, minimizando a retirada do sebo natural dos fios, muitas formulações adicionam outros surfactantes secundários, tais como os surfactantes não iônicos (ABRAHAM *et al.*, 2009b; DALTIM, 2011).

Tabela 1 - Tipos de surfactantes (Adaptado de ABRAHAM *et al.*, 2009b).

Tipo	Exemplos	Características
Aniônico	Lauril sulfato de sódio, lauril éter sulfato de sódio	Limpeza profunda, deixam o cabelo ressecado, duro e opaco
Catiônico	Sais de amônio quaternário	Limpeza fraca, produzem pouca espuma e deixam o cabelo macio e maleável
Não iônico	Álcool de polioxietileno, éster sorbitol de polioxietileno e alcanolamidas	Limpeza leve e deixam o cabelo maleável
Anfóteros	Betaínas e sulfateínas	Limpeza moderada, não irritam os olhos e deixam o cabelo maleável

Os tensoativos catiônicos, ao contrário dos aniônicos, quando dissolvidos em água adquirem carga positiva na região polar. Estes tensoativos têm uma grande afinidade com a queratina e são utilizados em xampus para cabelos secos ou quimicamente tratados, devido ao poder limitado de remover o sebo e por manter os cabelos macios e maleáveis. Os surfactantes não-iônicos são aqueles que não possuem cargas verdadeiras, mas concentração de cargas devido às ligações polares da molécula. Como já dito, tensoativos não iônicos são utilizados como surfactantes secundários em formulações cosméticas capilares. A última categoria de surfactante é a dos tensoativos anfóteros, que têm a capacidade de se comportar como aniônicos ou catiônicos, dependendo do pH do meio em que se encontram. Sendo assim, esses tensoativos se comportam como tensoativos catiônicos em pH baixo e como tensoativos aniônicos em pH elevado. Esse tipo de surfactante é usado em xampus para bebês, uma vez que não irrita os olhos, sendo também indicado para a lavagem de cabelos finos (ABRAHAM *et al.*, 2009b; CARVALHO *et al.*, 2005; DALTIM, 2011).

Os xampus não contêm apenas surfactantes em sua formulação. Esses produtos contêm também espessantes, estabilizantes de espuma, agentes quelantes, conservantes e água purificada. A água é o ingrediente presente em maior quantidade, representando cerca de 80 % da composição. Os espessantes são adicionados para aumentar a viscosidade do xampu, dando ao consumidor a impressão de um produto concentrado. Os estabilizantes de espuma são utilizados para proporcionar a

formação adequada de espuma, do ponto de vista do consumidor. Os agentes quelantes se combinam e inativam íons metálicos, evitando reações químicas indesejadas e estabilizando o produto. Devido à presença de água e diversos componentes orgânicos, os xampus apresentam susceptibilidade à contaminação microbiana, tornando-os inadequados ao consumo. Por isso, faz-se necessário o uso de alguns conservantes, que inibem o crescimento microbiano e aumentam a vida útil do produto (CARVALHO *et al.*, 2005).

Atualmente, os xampus podem conter mais de trinta ingredientes na formulação, pois além dos componentes supracitados, são ainda usados aditivos cosméticos ou de tratamento, que são adicionados ao produto com a função de tratar os cabelos. Um exemplo são os agentes condicionantes, que minimizam as agressões sofridas pelos fios, conferindo-lhes brilho e propriedades antiestáticas. As substâncias que desempenham esta função são normalmente álcoois e ésteres graxos, óleos vegetais e minerais ou umectantes. Os agentes condicionantes mais comumente utilizados em xampus incluem a proteína animal hidrolisada, a glicerina, a dimeticona, a simeticona, a poli(vinilpirrolidona) e o propilenoglicol (ABRAHAM *et al.*, 2009b; DRAELOS, 2013).

Outra categoria de agentes condicionantes que pode ser encontrada em formulações cosméticas capilares são os polímeros formadores de filme, tal como o PVP. Estes materiais são projetados para permanecer na haste capilar por longo tempo, até a completa remoção, uma vez que têm a capacidade de formar uma película protetora e oclusiva ao redor de cada haste, criando uma superfície lisa que corrige as imperfeições das cutículas do cabelo, engrossa os fios e diminui a perda de água, deixando assim os cabelos mais macios, brilhantes e espessos. Este tipo de polímero pode constituir uma excelente alternativa para pacientes com perda de cabelo, uma vez que confere uma aparência espessa aos fios (DRAELOS, 2013).

Os polímeros podem ser utilizados também como tensoativos poliméricos, quando apresentam um número significativo de sequências hidrofílicas e hidrofóbicas distribuídas ao longo da cadeia. Nesses casos, as moléculas de polímero são superficialmente ativas e podem formar micelas por automontagem em solução aquosa, quando atingem uma concentração específica, chamada de concentração micelar crítica (CMC). As micelas poliméricas facilitam a captação de depósitos de sujeira e óleo do cabelo e do couro cabeludo durante a lavagem. Os tensoativos poliméricos geralmente são utilizados na formulação de produtos de higiene pessoal como tensoativos secundários, para controlar a reologia desses produtos. Sabe-se que nenhum surfactante único pode proporcionar a limpeza adequada do cabelo e a

aparência e textura desejáveis, sem causar danos químicos. Como resultado, xampus e condicionadores (2 em 1) contêm ao menos um surfactante primário e um secundário. O surfactante primário proporciona limpeza e formação de espuma, enquanto o surfactante secundário pode exercer outra função, tal como a liberação de ingredientes ativos (POPADYUK *et al.*, 2015).

2.3 Polímeros

Polímeros são compostos de origem natural ou sintética, constituídos de macromoléculas formadas usualmente a partir de combinações entre moléculas menores por meio de ligações covalentes. As moléculas que dão origem ao polímero são os monômeros e as unidades fundamentais que se repetem ao longo da cadeia polimérica são conhecidas como “meros”. Em algumas situações, os “meros” são praticamente idênticos ao monômero que originou o polímero, como no caso dos polímeros vinílicos; em outros casos a diferença pode ser significativa, como no Nylon-6,6, por exemplo, em que a unidade de repetição difere da espécie monomérica por duas moléculas de água. Existe também a classe dos copolímeros, que são compostos cuja macromolécula é formada por ordenamentos não repetitivos de diferentes meros a partir de moléculas fundamentais chamadas de comonômeros (AKCELRUD, 2007; CANEVAROLO, 2002; MAGRINI *et al.*, 2012).

As reações químicas envolvidas no processo de obtenção dos polímeros são denominadas de reações de polimerização e o grau de polimerização é determinado pelo número “n” de meros presentes na cadeia. O grau de polimerização ou tamanho da cadeia polimérica é visualmente representado como uma média entre os tamanhos de cadeias macromoleculares presentes em uma amostra, que pode variar bastante. Os polímeros que apresentam alto grau de polimerização são conhecidos como “altos polímeros” ou simplesmente polímeros, enquanto os polímeros que apresentam baixo grau de polimerização são chamados de “oligômeros” (AKCELRUD, 2007; MAGRINI *et al.*, 2012).

Os polímeros podem ser classificados de acordo com sua origem, comportamento mecânico, fusibilidade e solubilidade. Quando classificados em relação a sua origem, estes podem ser naturais ou sintéticos. No que diz respeito ao comportamento mecânico, os polímeros podem ser elastômeros, plásticos ou fibras. No caso em que são classificados em função da fusibilidade e solubilidade, estes materiais podem ser classificados como termoplásticos ou termofixos (MAGRINI *et al.*, 2012).

Os polímeros naturais são aqueles presentes na natureza, tais como celulose, proteínas e DNA. Os polímeros sintéticos são aqueles produzidos pelo homem, tais como os plásticos, as borrachas, as tintas e os vernizes. Os elastômeros são a classe de polímeros capazes de sofrer alongamentos reversíveis em extensas faixas de deformação, quando em temperatura ambiente e sob pequena tensão aplicada. Pode-se citar a borracha como principal material constituinte dessa classe. Os plásticos são aqueles que, embora sólidos em seu estado de uso, por meio da ação isolada ou conjunta de pressão e calor podem se tornar fluidos e moldáveis reversivelmente. As fibras, são aqueles materiais que apresentam as moléculas orientadas longitudinalmente, com estreita faixa de extensibilidade e alto módulo de elasticidade (MAGRINI *et al*, 2012; MANO e MENDES, 2004).

Os polímeros termoplásticos, compostos de longos fios lineares ou ramificados, fundem-se quando aquecidos e se solidificam quando resfriados por meio de um processo reversível. Esses polímeros são usualmente solúveis em determinados solventes. Já os materiais termofixos, que possuem estrutura rígida, são formados por macromoléculas que se reticulam quando aquecidas ou quando sofrem um processo de cura. Isso torna estes materiais insolúveis e infusíveis (MAGRINI *et al*, 2012; MANO e MENDES, 2004).

Uma outra maneira de classificar os polímeros depende do mecanismo de reação da estrutura e da composição química dos meros. Os polímeros de condensação são aqueles originários da reação entre dois grupos funcionais reativos e que, ao serem formados, podem liberar moléculas de baixo peso molecular, como a água. Já os polímeros de adição são aqueles em que as cadeias são formadas pela adição sucessiva de unidades monoméricas a um centro ativo (CANEVAROLO, 2002; MANO e MENDES, 2004).

A indústria de polímeros se encontra em desenvolvimento constante e tem ocupado muitos espaços antes destinados a outros materiais, como as cerâmicas e os metais. Atualmente, materiais poliméricos são amplamente utilizados em diversas aplicações, tais como na medicina e em produtos farmacêuticos, na indústria alimentícia, eletrônica, aeroespacial, de transportes e de telecomunicações. Destaca-se também o uso de polímeros em cosméticos, que são produtos de uso pessoal constituídos por substâncias naturais ou sintéticas para uso em diversas partes do corpo, como na pele, unhas e nos cabelos, que além de contribuírem para higiene pessoal e estética, apresentam também propriedades terapêuticas (GALEMBECK E CSORDAS, 2015; RODRIGUES *et al.*, 2007).

2.3.1 Poli(vinilpirrolidona) - PVP

A poli(vinilpirrolidona), conhecida como PVP, é um polímero amorfo e higroscópico, da classe dos termoplásticos nitrogenados amido-imídicos. Além de sua elevada higroscopicidade, o PVP apresenta boa compatibilidade biológica, características adesivas e de formação de filmes, propriedades espessantes e complexantes, comportamento relativamente inerte em relação a sais e ácidos e é resistente à degradação térmica em soluções. Quando seco, o PVP é um pó levemente floculento, que absorve até 18% de seu peso em umidade do ar. Em solução, apresenta excelentes propriedades de umidificação e facilmente forma filmes (MACHADO, 2014; MASCIOLI, 2007).

Obtido principalmente por meio da polimerização vinílica em solução via radicais livres em meio aquoso ou em solventes orgânicos, o PVP é formado por cadeias constituídas por múltiplos “meros” de N-vinil-2-pirrolidona, ou NVP. Esse monômero hidrofílico não iônico, representado na Figura 5, é um líquido translúcido e incolor; porém, comercialmente, devido à adição de inibidores, apresenta coloração amarelada. O NVP é carcinogênico e tóxico para a vida aquática; no entanto, seu polímero em estado puro é inofensivo (MACHADO, 2014; MASCIOLI, 2007; STACH *et al.*, 2008).

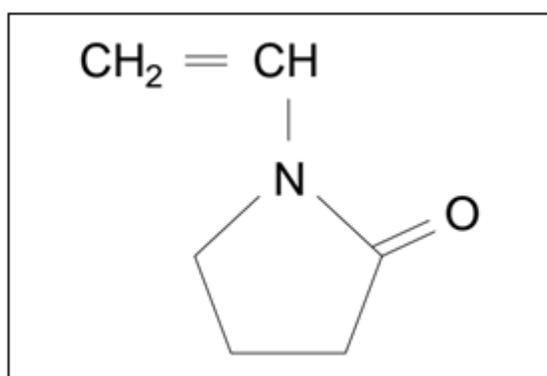


Figura 5 – Representação esquemática da molécula de N-vinil-2-pirrolidona.

De acordo com Mascioli (2007), o PVP é um polímero linear e flexível, amplamente utilizado na formulação de adesivos, cosméticos, revestimentos, detergentes, emulsões e suspensões. Também é utilizado como colóide protetor em dispersões de pigmentos, fabricação de papel e fibras sintéticas. Nos cosméticos, esse polímero é muito utilizado em produtos para cuidado com o cabelo, uma vez que é um polímero com propriedades espessantes e formador de filme, além de ser anfifílico, possuindo propriedades surfactantes. O PVP constituiu a base das primeiras

formulações para *sprays* e géis fixadores de cabelo, ainda sendo usado como componente de alguns desses produtos.

Segundo Goddard e Gruber (1999) e Martiny (2002), o PVP possui uma estrutura anfifílica, com um grupo lactama altamente polar, que interage com superfícies polares por ligações de hidrogênio, rodeado por uma cadeia hidrocarbônica apolar, que interage com superfícies apolares via forças de Van der Waals. Esse polímero é eletricamente neutro, mas possui uma separação de carga parcial definida, com centro positivo no nitrogênio e centro negativo no oxigênio, como mostrado na Figura 6. A presença do centro positivo no nitrogênio faz com que o polímero interaja com a pele e com o cabelo, devido à forte semelhança com as ligações polipeptídicas presentes nas proteínas. Esta semelhança sugere que o PVP é capaz de adsorver em proteínas do cabelo e da pele.

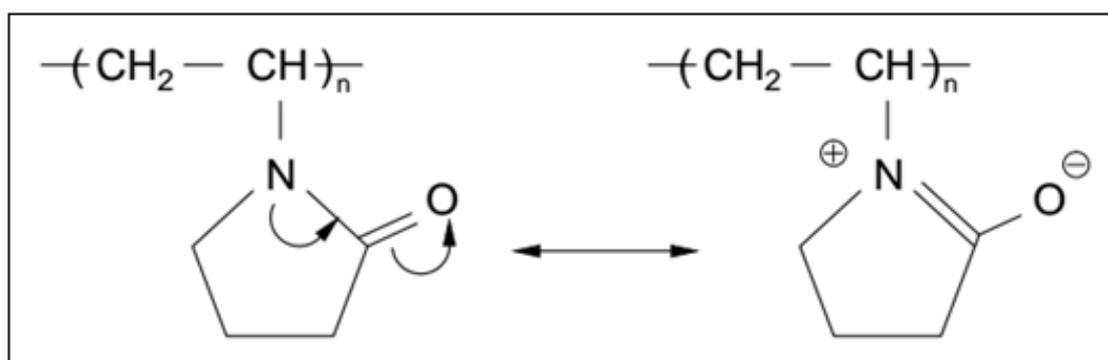


Figura 6 - Polímero de PVP e o efeito de complexação.

Em formulações cosméticas capilares, o PVP pode agir também como espessante, mantendo a viscosidade do produto, e como formador de filme, conferindo brilho e condicionamento aos fios. Porém, esse polímero forma um filme pegajoso e quebradiço, sendo este um aspecto negativo do ponto de vista do consumidor. Dessa forma, o PVP deve ser incorporado nos cosméticos capilares como copolímero, por meio da inserção de um novo grupo funcional, que confere estabilidade mecânica ao filme (MARTINY, 2002).

2.4 Polimerização

As reações químicas envolvidas no processo de formação dos polímeros são conhecidas como polimerização. Durante esse processo, algumas variáveis importantes influenciam a qualidade do polímero formado. As variáveis consideradas primárias, como temperatura de reação, pressão, tempo, presença e tipo de iniciador e

agitação, afetam tanto o rendimento da reação como também podem produzir alterações na massa molar média, na distribuição de massas molares e na estrutura química do produto final (CANEVAROLO, 2002).

Os mecanismos de polimerização podem ser didaticamente divididos em polimerizações em etapas e polimerizações em cadeia, como proposto por Flory (AKCELRUD, 2007). A polimerização em etapas, ou policondensação, envolve reações entre os grupos funcionais dos reagentes e requerem longos períodos de tempo para se completarem. Já a polimerização em cadeia, ou poliadição, é caracterizada pela utilização de um iniciador que produz espécies reativas com centros ativos. Neste caso, a polimerização ocorre por meio da propagação do centro ativo, por meio da inclusão sucessiva de moléculas de monômero na cadeia ativa, o que pode ocorrer de forma muito rápida. Exemplos desse tipo de mecanismo são as polimerizações via radicais livres, iônica e Ziegler-Natta (AKCELRUD, 2007; MACHADO, LIMA e PINTO, 2007; MAGRINI *et al*, 2012).

A reação em cadeia acontece por intermédio de um mecanismo que envolve múltiplas etapas. Inicialmente ocorre a etapa de iniciação, em que o iniciador, ativado por um agente químico ou físico, forma uma espécie ativa. Em seguida, ocorre a etapa de propagação, em que cada espécie ativa reage com uma molécula de monômero, rompendo quase sempre uma ligação insaturada. Por fim, na etapa de terminação a reação é finalizada, com o desaparecimento do centro ativo (CANEVAROLO, 2002).

Existem diferentes tipos de técnicas para realização da polimerização, tais como a polimerização em massa e em solução, que constituem sistemas homogêneos, e a polimerização em suspensão e em emulsão, que caracterizam sistemas heterogêneos de reação (CANEVAROLO, 2002). No presente trabalho foi selecionada a reação de polimerização em solução, normalmente aplicada para produzir o PVP.

2.4.1 Polimerização em solução

A polimerização em solução é uma técnica de obtenção de polímero, que ocorre na presença de um monômero, um iniciador ou catalisador e um solvente. Este último permite formar um meio homogêneo e minimizar a presença de subprodutos ao final da reação. A iniciação é normalmente feita por um agente químico, o iniciador, capaz de formar espécies ativas e reagir com o monômero. Inicialmente, todos os componentes participantes da reação (monômero, iniciador e solvente) devem ser miscíveis entre si; porém, à medida que o polímero é formado, este pode ou não ser solúvel no meio reacional. Caso seja solúvel, o produto final é obtido na forma de uma

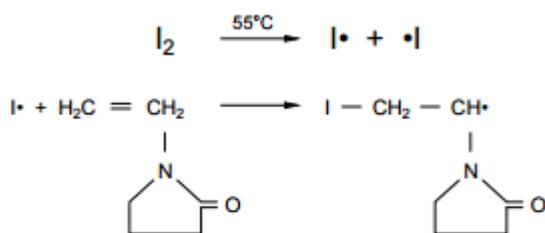
solução do polímero no solvente, muitas vezes empregada como tal. Caso o polímero seja insolúvel no solvente, obtém-se a polimerização em lama ou com precipitação e o polímero é recuperado por filtração e secagem. Por isso, a escolha do solvente é muito importante (CANEVAROLO, 2002; MANO e MENDES, 2004).

A técnica de polimerização em solução apresenta como principais vantagens a facilidade de homogeneização, a facilidade para purificação do polímero e o bom controle da temperatura e da viscosidade do meio reacional, conferindo eficiência de troca térmica e uniformidade das condições de polimerização. Porém, essas reações são usualmente lentas, devido ao efeito diluente do solvente, e devem preferencialmente permitir o uso do produto como solução, para evitar a etapa de remoção do solvente residual. Além disso, a técnica impõe o uso de baixas concentrações de polímero, para evitar a manipulação de soluções excessivamente viscosas, que impedem o processamento e mistura adequada de massa reacional (CANEVAROLO, 2002; MANO e MENDES, 2004).

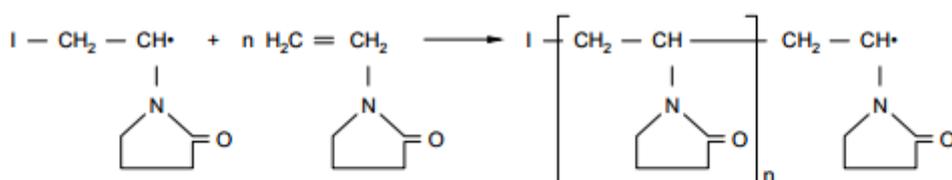
O PVP pode ser obtido por meio da polimerização em massa, em solução ou em suspensão, embora seja geralmente obtido em solução aquosa na presença de um iniciador. A Figura 7 mostra um esquema da reação de polimerização vinílica em solução aquosa, via radicais livres, em que o iniciador está representado de maneira geral pela letra I. Nesse mecanismo de reação, observa-se que na etapa de iniciação o iniciador, ativado pela temperatura, se decompõe e forma dois radicais livres. Cada radical livre reage com uma molécula de monômero, rompendo a ligação insaturada e deixando um elétron desemparelhado na etapa de propagação. Na etapa de terminação a reação é finalizada, com o desaparecimento do centro ativo e formação do polímero morto (MACHADO, 2014; HAAF, SANNER e STRAUB, 1985).

Os polímeros à base de NVP são amplamente utilizados, especialmente nas indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia, encontrando também numerosas aplicações técnicas. Nestes vários campos de aplicação, o PVP exerce funções bastante diferentes, por isso, dependendo da propriedade desejada, o PVP pode ser utilizado como homopolímero de diferentes massas molares ou como copolímeros preparados com diferentes composições (HAAF, SANNER e STRAUB, 1985).

INICIAÇÃO



PROPAGAÇÃO



TERMINAÇÃO

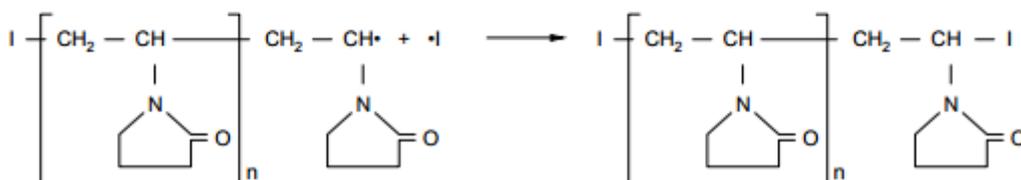


Figura 7 - Esquema ilustrativo do mecanismo de reação do NVP a PVP (Adaptado de HAAF, SANNER e STRAUB, 1985).

2.5 Copolimerização

Copolímeros são macromoléculas, cuja cadeia principal apresenta duas ou mais unidades de repetição diferentes. A reação que os origina é chamada de reação de copolimerização. A reação de copolimerização constitui uma técnica importante para modificação do homopolímero, uma vez que pode ser usada para alterar as propriedades do homopolímero, com a introdução de uma segunda unidade de repetição na cadeia polimérica, apropriadamente escolhida. A síntese de copolímeros pode alterar propriedades importantes do produto final, como cristalinidade, flexibilidade, temperatura de fusão (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g) (CANEVAROLO, 2002; ODIAN, 2004).

Os meros se organizam de diferentes maneiras ao longo da cadeia polimérica, podendo estar distribuídos aleatoriamente, segundo uma lei estocástica de distribuição (copolímeros aleatórios ou estatísticos), arranjados alternadamente (copolímeros alternados), combinados em blocos distintos (copolímeros em blocos), ou

compactados na forma de enxerto (copolímeros enxertados ou graftizados) (CANEVAROLO, 2002; MANO e MENDES, 2004; RUDIN, 1998).

Copolímeros do tipo aleatório são aqueles em que os meros estão localizados aleatoriamente na macromolécula. Já os copolímeros alternados são aqueles cujos monômeros estão ligados ordenada e alternadamente na cadeia polimérica. Nesses dois tipos de copolímeros, a macromolécula apresenta propriedades distintas das propriedades dos respectivos homopolímeros e dependentes da estrutura da molécula. Copolímeros em bloco são aqueles cujos monômeros dispõem-se na cadeia em blocos sequenciais, enquanto copolímeros graftizados são aqueles cujos blocos à base de um monômero são inseridos como ramificações na cadeia constituída por outro monômero. No caso desses dois tipos de copolímeros, a cadeia polimérica pode apresentar as propriedades de ambos os homopolímeros que poderiam ser formados por meio dos monômeros que os compõem (RUDIN, 1998).

Os copolímeros recebem uma nomenclatura própria, que os difere dos homopolímeros. No caso de copolímeros aleatórios, a nomenclatura se dá incluindo a partícula “co” ao nome do polímero, como por exemplo poli(estireno-co-metacrilato de metila). Quando a proporção dos monômeros é conhecida, o monômero em maior quantidade é enunciado primeiro. Nos casos em que a sequência de monômeros é conhecida ao longo da cadeia, ao invés da partícula “co”, intercalam-se entre os nomes dos comonômeros as partículas “alt”, “b” e “g”, que se referem, respectivamente, a copolímeros alternados, em bloco e graftizados (MANO e MENDES, 2004; RUDIN, 1998).

A preparação de copolímeros à base de NVP é realizada geralmente por copolimerização em solução. Na maioria dos casos, os comonômeros são adicionados lentamente ao monômero de NVP para que seja possível obter uma composição homogênea. Esses materiais são produzidos para alterar ou melhorar certas propriedades do PVP, dependendo da aplicação requerida. Por exemplo, a higroscopicidade, que é elevada para muitas aplicações, pode ser reduzida por meio da copolimerização com acetato de vinila ou propionato de vinila. Já os copolímeros com grupos funcionais catiônicos são vantajosos, por exemplo, em formulações cosméticas capilares, pois geram melhor aderência ao cabelo. Os copolímeros com grupos funcionais aniônicos asseguram a fixação do produto no cabelo e aumentam o caráter espessante da formulação. Para a produção de copolímeros aniônicos utilizam-se os ácidos acrílico e metacrílico como comonômeros (HAAF, SANNER e STRAUB, 1985).

2.5.1 Ácido acrílico e ácido metacrílico

O ácido acrílico (AA), cuja fórmula estrutural está representada na Figura 8, é um líquido incolor, miscível em água em todas as proporções e solúvel na maioria dos solventes orgânicos comuns. Esse monômero apresenta grande facilidade de polimerização, quando exposto a luz, calor e metais. O AA é corrosivo e irritante se for inalado, digerido ou se entrar em contato com a pele e com os olhos. No meio ambiente, pode produzir efeitos mutagênicos, carcinogênicos e tóxicos sobre os organismos vivos, se presente em altas concentrações. Porém, em concentrações baixas, seu uso é seguro, sendo, por isso mesmo, largamente aplicado nas indústrias médica e farmacêutica (FERNANDES, 2015).

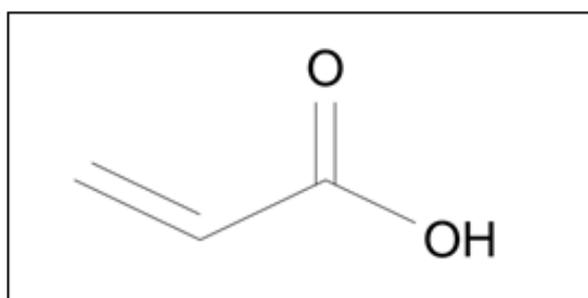


Figura 8 – Representação esquemática da molécula de ácido acrílico.

O polímero obtido a partir da polimerização via radicais livres do ácido acrílico é o poli(ácido acrílico), conhecido como PAA. Esse polímero é sintético, hidrofílico, solúvel em água e em solventes polares e insolúvel em solventes apolares, podendo se apresentar na forma de um gel transparente ou de um pó branco. Por possuir boa compatibilidade com biomateriais, o PAA é utilizado como carreador de fármacos e compostos bioativos para liberação controlada. O PAA também encontra extensa aplicação como agente espessante em tintas, na indústria adesiva, nas formulações de produtos farmacêuticos, em cosméticos e na agricultura (FERNANDES, 2015; LIMA, 2006).

O ácido metacrílico (AMA), cuja fórmula estrutural está representada na Figura 9, é um líquido incolor, de odor pungente, solúvel em água e alguns solventes orgânicos. O AMA apresenta reatividade elevada e explosiva quando em contato com metais alcalinos e alcalinos terrosos, pós-metálicos e amoníaco. Além disso, o AMA apresenta toxicidade oral, dérmica e inalatória aguda; porém, o homopolímero de AMA apresenta alta biocompatibilidade. O ácido metacrílico é produzido industrialmente em grande escala, como um precursor para produção de ésteres, principalmente

o metacrilato de metila (MMA) e o respectivo homopolímero poli(metacrilato de metila) (PMMA) (BRISCO, 2016).

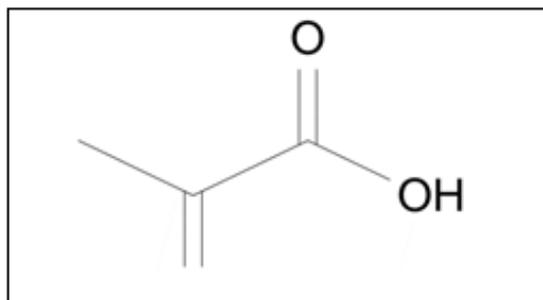


Figura 9 – Representação esquemática da molécula de ácido metacrílico.

O polímero obtido a partir da polimerização via radicais livres do ácido metacrílico é o poli(ácido metacrílico), conhecido como PAMA. Esse polímero é um ácido policarboxílico fraco, que tem como principais características a formação de sólidos frágeis que não podem ser moldados, a reticulação sob aquecimento, a decomposição sem amolecimento a altas temperaturas e a interação com contra-íons ou partículas carregadas. O PAMA encontra aplicações industriais muito semelhantes às do PAA, incluindo também aplicações nas áreas têxtil e de mineração (PEIXOTO, 2013).

Tanto o PAA como o PAMA são polímeros que apresentam em sua estrutura grupos carboxílicos terminais, que atribuem um caráter polianiónico às suas moléculas, conferindo-lhes habilidade de troca iônica e complexação com íons de carga positiva e com poli(álcool vinílico) (PVA), PVP e quitosana, por exemplo. Os monômeros podem ser utilizados como comonômeros em reações de copolimerização, a fim de melhorar propriedades de aderência e estabilidade mecânica de dispersões e filmes poliméricos, conferir estabilidade a compostos básicos, aumentar a resistência ao ataque de óleos e fornecer centros reativos para reticulação posterior por íons metálicos bivalentes, diaminas ou epóxidos (FERNANDES, 2015; LIMA, 2006; PEIXOTO, 2013).

O ácido acrílico e o ácido metacrílico podem ser utilizados como comonômeros em reações de copolimerização com NVP, para obtenção do poli(vinilpirrolidona-co-ácido acrílico) [P(NVP-co-AA)] e do poli(vinilpirrolidona-co-ácido metacrílico) [P(NVP-co-AMA)], respectivamente. As possíveis reações de copolimerização para obtenção desses copolímeros estão esquematizadas nas Figuras 10 e 11. Esses copolímeros encontram diversas aplicações industriais, tais como em sistemas de administração de

fármacos, síntese de microesferas mucoadesivas, modificação de membranas, fabricação de cerâmicas poliméricas e em produtos de higiene pessoal (HEMALATHA *et al.*, 2014; SOHAIL *et al.*, 2014).

Vale ressaltar que, em produtos de higiene pessoal, principalmente aqueles relacionados a cuidados com o cabelo, a inserção do grupo funcional carboxila (-COOH) ao PVP pode acarretar em maior interação polímero-cabelo. Nesse caso, o grupo carboxila (-COOH) do ácido pode reagir com o grupo amina (-NH₂) dos aminoácidos presentes na queratina, liberando uma molécula de água (H₂O) e formando uma ligação entre o nitrogênio (N) de um aminoácido e o carbono da carbonila (C=O) do ácido, formando um novo grupo funcional, que caracteriza a função amida na proteína.

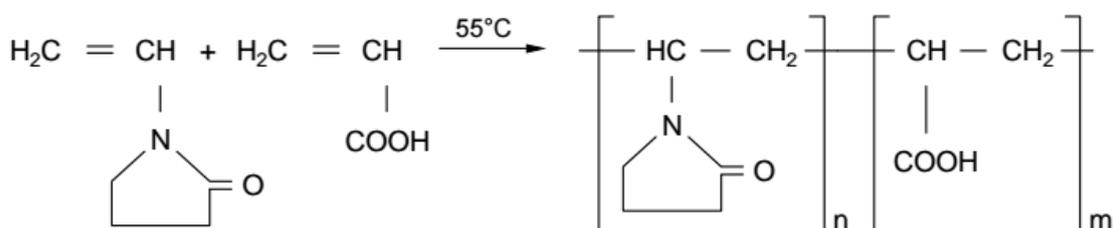


Figura 10 – Representação esquemática da reação de copolimerização entre NVP e AA (Adaptado de HEMALATHA *et al.*, 2014).

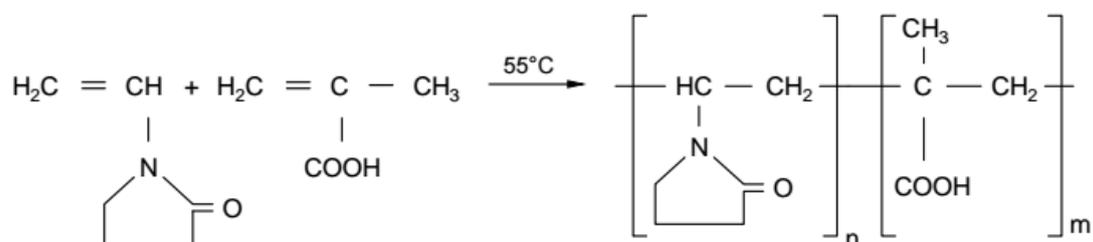


Figura 11 – Representação esquemática da reação de copolimerização entre NVP e AMA (Adaptado de HEMALATHA *et al.*, 2014).

O ácido acrílico e o ácido metacrílico podem reagir com o NVP para síntese de copolímeros ou hidrogéis, dependendo da aplicação desejada. Geralmente são incorporados por meio da copolimerização em solução via radicais livres, utilizando diferentes solventes e iniciadores. Por exemplo, Hemalatha *et al.* (2014) sintetizaram um copolímero de NVP e AA utilizando peróxido de hidrogênio como iniciador, tetrahydrofurano (THF) como solvente, a 45 °C, sob atmosfera inerte. Esse polímero foi enxertado com N-dietilaminoetanol por meio dos grupos ácidos do copolímero para

formação de um éster, com o objetivo de avaliar a atividade antibacteriana do copolímero obtido em diversas colônias de bactérias.

Kizilbey, Derman e Akdeste (2013) sintetizaram copolímeros à base de NVP e AA utilizando dois métodos diferentes, a título de comparação. Os métodos empregados foram a síntese de polímero por aquecimento tradicional (THPS) e a síntese de polímero assistida por microondas (MAPS). No método THPS, o copolímero foi sintetizado por intermédio da polimerização via radicais livres em THF, utilizando o 4,4-azo-bis-ácido-4-cianoaléico (ACVA) como iniciador. As misturas reacionais foram colocadas em um reator de polimerização sob atmosfera de nitrogênio e agitada a 80 °C durante 4 horas em banho de água com temperatura controlada. O copolímero sintetizado foi seco a 40 °C em estufa a vácuo. No método MAPS o solvente e iniciador foram os mesmos, bem como as condições de secagem do copolímero. Contudo, a reação foi conduzida em tubos a diferentes temperaturas, 40, 50 e 80 °C, por 10 min cada, sob irradiação de micro-ondas (300 W). Observou-se em particular que a irradiação de micro-ondas acelerava a reação de copolimerização.

Li *et al.* (2010) sintetizaram e caracterizaram terpolímeros funcionais de poli (acrilonitrila - ácido acrílico - vinilpirrolidona), [P(AN-AA-VP)], com diferentes proporções de monômero por polimerização em solução via radicais livres, utilizando N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente e 2,2-azo-bis-iso-butironitrila (AIBN) como iniciador. Os produtos foram utilizados como aditivo polimérico para modificação de membranas de polietersulfona (PES). A reação ocorreu a 78 °C por 24 horas. O polímero produzido foi seco em estufa a vácuo a 60 °C, por 72 horas. O terpolímero foi caracterizado, utilizando as técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise de elementos e cromatografia de permeação em gel (GPC).

Martínez, García e Chaves (2005) copolimerizaram o NVP com metacrilato de terc-butila (TBMA) por meio da polimerização radicalar em massa a 50 °C, utilizando o AIBN como iniciador. Posteriormente, os autores realizaram a hidrólise ácida de alguns dos copolímeros resultantes para obtenção de terpolímeros com grupos funcionais ácidos carboxílicos reativos pendentes, formando o terpolímero poli(N-vinil-2-pirrolidona-metacrilato de terc-butila-ácido metacrílico) [P(VP-TBMA-AMA)].

Ponratnam *et al.* (2006) utilizaram o ácido metacrílico e o NVP como commonômeros em meio aquoso, a 30 °C, a fim de determinar as razões de reatividade dos monômeros como função do pH (2 a 10) da solução, utilizando tanto a

equação diferencial modificada como a equação de copolimerização integrada para processar os dados com conversões elevadas. Os autores mostraram que as razões de reatividade dependem do pH do meio, mostrando que o controle de pH é importante para a produção do copolímero.

Solpan e Kolge (2006) estudaram a formação de um hidrogel de ácido metacrílico e NVP, por meio de iniciação por radiação gama, com o objetivo de obter material com alta estabilidade mecânica, boa hidrofiliabilidade e capacidade de adsorção de espécies catiônicas. O ácido metacrílico foi polimerizado com NVP em diferentes proporções (razões molares AMA/NVP: 5/95, 10/90, 15/85), usando-se o N,N-metileno-bis-acrilamida (MSDS) para formar hidrogéis mais estáveis e para proporcionar maior reticulação e maior porcentagem de gelificação em doses de radiação mais baixas.

2.5.2 Acetato de vinila

O acetato de vinila (AV), cuja fórmula estrutural está representada na Figura 12, é um líquido incolor e inflamável, com um odor inicialmente agradável, que posteriormente se torna irritante. Esse monômero é nocivo se inalado ou ingerido, podendo provocar irritação nas vias respiratórias, e é tóxico para a vida aquática. A principal aplicação do AV é a produção do poli(acetato de vinila) e dos respectivos copolímeros (MESQUITA, 2002; VETTA, 2012).

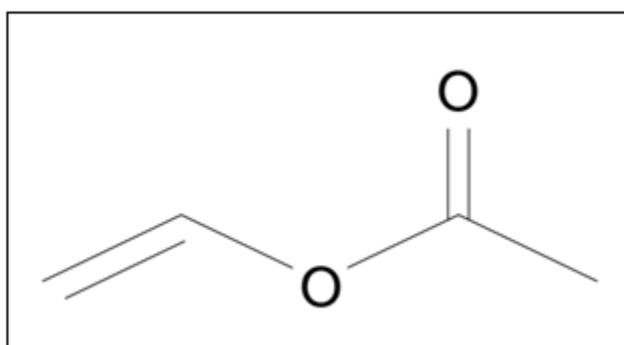


Figura 12 – Representação esquemática da molécula de acetato de vinila.

O poli(acetato de vinila), conhecido como PVAc, é obtido a partir da polimerização via radicais livres do acetato de vinila. Esse polímero da classe dos termoplásticos é sintético, amorfo, neutro, insípido, inodoro e não tóxico. O PVAc é solúvel em solventes aromáticos, ésteres, cetonas e hidrocarbonetos clorados, entre outros, e insolúvel em alcoóis superiores, etanol anidro e hidrocarbonetos alifáticos. A solubilidade do PVAc em água é baixa. O PVAc, além de ser intermediário na

produção do poli(álcool vinílico) e de outros poliacetais, é também muito utilizado para formulação de adesivos, tintas, materiais de construção, tecidos, dentre muitos outros materiais (MESQUITA, 2002).

O acetato de vinila pode ser polimerizado com NVP para obtenção do copolímero poli(vinilpirrolidona-co-acetato de vinila) [P(VP-co-AV)]. A reação de copolimerização para obtenção desse copolímero está esquematizada na Figura 13. Geralmente esses monômeros são copolimerizados em solução, utilizando solventes orgânicos, uma vez que o acetato de vinila possui baixa solubilidade (2,3 g/L) em água (VETTA, 2012). Em diversos trabalhos, esse copolímero é utilizado na forma comercial disponível. No presente trabalho, a copolimerização com acetato de vinila se deu em solução aquosa, da mesma maneira que as demais copolimerizações empregadas, uma vez que a água é um solvente barato e ambientalmente correto. Vale ressaltar, que a copolimerização ocorreu dentro do limite de solubilidade do monômero em água.

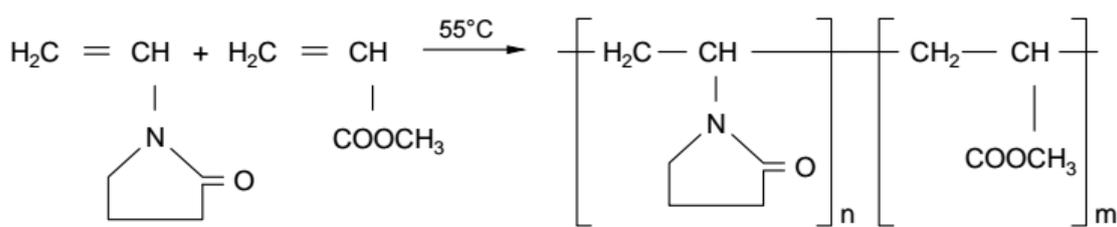


Figura 13 – Representação esquemática da reação de copolimerização entre NVP e AV (Adaptado de MATHAKIYA e RAKSHIT, 1998).

Mathakiya e Rakshit (1998) estudaram a síntese do copolímero [P(VP-co-AV)] pela técnica de polimerização em solução, via radicais livres. Os autores utilizaram diferentes proporções dos dois monômeros e a reação foi conduzida em benzeno, utilizando AIBN como iniciador, sob atmosfera de nitrogênio a 70 °C, durante 10 horas. Os copolímeros foram caracterizados por FTIR, RMN, TGA, inchamento e viscosidade. Os espectros obtidos das análises de FTIR e RMN evidenciaram a estrutura dos copolímeros. As razões de reatividade dos monômeros mostraram uma reatividade relativamente maior de NVP do que de AV. As unidades monoméricas no copolímero mostraram uma tendência para a alternância e a composição do copolímero não variou com o tempo. Os parâmetros de ativação da viscosidade indicaram que os polímeros em soluções de clorofórmio não são reticulados e a estrutura das soluções de homopolímero e copolímero foram semelhantes.

Wlodarski, Tajber e Sawicki (2016), com o objetivo de desenvolver comprimidos de liberação imediata, utilizaram um copolímero em bloco de NVP e acetato de vinila

como meio de dispersão sólida do fármaco tadalafila. A dispersão sólida do fármaco no copolímero, numa proporção em massa de 1:1 (p/p), foi preparada utilizando dois processos diferentes: a secagem por pulverização e a moagem de bolas. Em ambos os métodos de preparação as dispersões sólidas foram amorfas. As dispersões sólidas e o fármaco cristalino foram produzidos com sucesso em comprimidos diretamente compressíveis a três doses de tadalafila, isto é, 2,5 mg, 10 mg e 20 mg, produzindo nove formulações diferentes (D1-D9), cumprindo os requisitos estabelecidos.

2.6 Comentários finais

Com base no que foi apresentado, observa-se que o PVP é um polímero com grande potencial de aplicação cosmética capilar devido a suas propriedades espessantes e de formação de filme, além do caráter anfifílico. O PVP já é utilizado comercialmente em *sprays* de cabelo e no presente trabalho investiga-se o uso potencial do PVP em xampus, aplicação não muito discutida na literatura. Pelo fato de recobrir a haste capilar, formando um filme pegajoso e quebradiço, para esse tipo de aplicação se faz necessária a inserção de novos grupos funcionais ao NVP, sendo por isso necessário produzir copolímeros, para melhorar a estabilidade mecânica do filme formado, sem perder a capacidade de interação com o cabelo.

Muitos trabalhos avaliam a copolimerização em solução de NVP com ácido acrílico, ácido metacrílico e acetato de vinila e diversas são as condições de polimerização e aplicações envolvidas nos trabalhos. Porém, é difícil encontrar trabalhos que investiguem o uso dos comonômeros ácido acrílico e metacrílico em formulações cosméticas capilares. O acetato de vinila, por sua vez, é um copolímero conhecido e comercializado, porém polimerizado em solventes agressivos, em condições diferentes das condições estudadas no presente trabalho.

Dessa forma, com o objetivo de elucidar a relação entre as propriedades dos polímeros e copolímeros sintetizados nessa pesquisa com a estrutura química e superficial do cabelo, o PVP sintetizado foi caracterizado de acordo com suas propriedades estruturais, térmicas e de superfície e comparado ao polímero comercial. Os copolímeros sintetizados também foram caracterizados, a fim de compreender os efeitos causados pela inserção de novos grupos funcionais nas cadeias de PVP. As propriedades interfaciais e de superfície do polímero e dos copolímeros sintetizados foram avaliadas por intermédio da análise de hidrofiliabilidade do material, tensão

superficial e interação com cabelo, bem como em termos do efeito formador dos filmes poliméricos sobre o recobrimento do cabelo.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Os materiais utilizados na homopolimerização do NVP e na copolimerização do NVP com ácido acrílico, ácido metacrílico e acetato de vinila, bem como na caracterização dos polímeros e copolímeros produzidos e do polímero comercial usado como referência, são listados a seguir.

3.1.1 Polimerização e copolimerização de NVP

Reagentes:

Os reagentes foram utilizados como recebido, sem qualquer etapa de purificação, exceto se explicitamente informado em contrário.

- N-vinil-2-pirrolidona (NVP), com 99 % de pureza mínima, fornecido pela Sigma Aldrich (Brasil), utilizado como monômero principal na reação de polimerização;
- Ácido acrílico P. A. (AA), com 99 % de pureza mínima, fornecido pela Sigma Aldrich (Brasil), utilizado como comonômero na reação de copolimerização;
- Ácido metacrílico (AMA), com 99 % de pureza mínima, fornecido pela Merck – Schuchardt (Alemanha), utilizado como comonômero na reação de copolimerização;
- Acetato de vinila (AV), com 99 % de pureza mínima, fornecido pela Sigma Aldrich (Brasil), utilizado como comonômero na reação de copolimerização;
- Água destilada, utilizada como solvente nas reações de polimerização em solução;
- Persulfato de potássio A. C. S., com 99 % de pureza mínima, fornecido pela Proquimios (Brasil), utilizado como iniciador das reações;

- Fluido de silicone, fornecido pela Silimoldes Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda. (Brasil), utilizado no banho termostático;
- Hidroquinona, com 99 % de pureza mínima, fornecida pela MP Biomedicals, LLC (Brasil), utilizada como agente inibidor da polimerização e copolimerização, garantindo o término das reações após a retirada das alíquotas.

Equipamentos e acessórios:

A unidade experimental utilizada para a síntese de PVP e dos copolímeros está ilustrada na Figura 14. O índice 1 representa a placa de aquecimento e agitação; o índice 2 representa o banho de silicone e o índice 3 mostra o termopar. Os constituintes da unidade experimental, bem como os acessórios auxiliares, estão listados a seguir:

- Balança analítica com capacidade para pesar materiais de 100 mg até 210 g BEL Equipamentos Analíticos Ltda. (Brasil), modelo M214A, utilizada na pesagem de reagentes e produtos reacionais;
- Béqueres de volumes na faixa de 25 a 1000 mL, utilizados na pesagem de reagentes e preparo de amostras;
- Placa de agitação magnética e aquecimento IKA C – MAG HS7, equipado com um termopar IKA ETS – D5 acoplado, utilizada para homogeneização e aquecimento das soluções;
- Banho de silicone, usado como um banho termostático para controlar a temperatura de reação;
- Barra magnética (peixinho) utilizada na agitação do banho de silicone;
- Tubos de ensaio de 15 mL, utilizados como pequenos reatores para a condução das reações de polimerização e copolimerização em pequena escala.



Figura 14 - Unidade experimental utilizada para a síntese de PVP e dos copolímeros.

3.1.2 Caracterização dos polímeros sintetizados

Reagentes:

A seguir são listados os reagentes utilizados para caracterização do polímero comercial e dos polímeros e copolímeros sintetizados. Os reagentes foram utilizados como recebido, sem qualquer etapa extra de purificação, exceto nos casos em que for feita menção explícita.

- Água destilada utilizada como solvente no preparo de soluções;
- Polivilpirrolidona (PVP 360), fornecida pela Sigma Aldrich (Brasil), utilizada como um padrão de comparação com o polímero sintetizado;
- Gás nitrogênio, fornecido pela Air Products (Brasil), com pureza mínima de 99%, utilizado para manter a atmosfera inerte ao longo das análises de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Tetrahidrofurano (THF) grau HPLC/Spectro, fornecido pela Tedia Company Inc. (Brasil), com pureza mínima de 99,8%, usado nas análises de cromatografia de permeação em gel (GPC), como fase móvel e para solubilização das amostras de PVP;

- Fosfato de sódio monobásico monohidratado P.A., com 98 % de pureza mínima, fornecido pela Vetec Química Fina (Brasil), usado para o preparo da solução tampão, como fase móvel na análise de GPC e para solubilização das amostras dos copolímeros [P(NVP-co-AA)] e [P(NVP-co-AMA)];
- Hidróxido de sódio 40% em solução, fornecido pela Vetec Química Fina (Brasil), usado no ajuste de pH da solução tampão, utilizada como fase móvel na análise de GPC e para solubilização das amostras dos copolímeros [P(NVP-co-AA)] e [P(NVP-co-AMA)];
- Acetona P.A., fornecida pela Vetec Química Fina (Brasil), com 99,5 % de pureza mínima, usada para limpeza de vidrarias;
- Clorofórmio deuterado, fornecido pela Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (Estados Unidos), com 99,8 % de pureza mínima, utilizado para preparo de amostras poliméricas para análise de ressonância magnética nuclear (RMN);
- Bastão e fita de queratina obtidos em loja de cosméticos, utilizados nas análises de ângulo de contato e cobrimento;
- Amostra de cabelo caucasiano castanho escuro, que foi obtido de uma doadora e não passou por nenhum tratamento cosmético agressivo (tinturas, permanentes e/ou alisamentos);
- Cloreto de potássio (KCl) P.A., fornecido pela Vetec Química Fina (Brasil), utilizado no preparo da solução KCl 0,001 M, usada na análise de potencial Zeta do cabelo.

Equipamentos e acessórios:

A seguir são listados os equipamentos e acessórios usados para a caracterização dos polímeros e copolímeros sintetizados, bem como do polímero comercial.

- Balança analítica com capacidade para pesar materiais de 100 mg até 210 g (BEL Equipamentos Analíticos Ltda., Brasil, modelo M214A), utilizada na pesagem de reagentes e produtos reacionais;
- Béqueres de volume na faixa de 25 a 1000 mL, utilizados na pesagem de reagentes e preparo de amostras;
- Balão volumétrico de 25 mL, utilizado no preparo da solução de hidroquinona 1 %, usada na análise de conversão;
- Cadinho de vidro, usado na secagem de amostras de conversão;

- Estufa a vácuo Solab Científica (Brasil) e bomba a vácuo (modelo MSM – 12 E), fornecida pela M. S. Mistura Equipamentos para Laboratórios (Brasil), utilizada na secagem de amostras;
- Analisador térmico STA-6000, Perkin Elmer (Brasil), utilizado na análise de temperatura de degradação das amostras poliméricas;
- Espectrômetro FTIR Thermo Scientific, Nicolet 6700, equipado com detector DTGS KBr, utilizado na avaliação da estrutura química dos polímeros;
- Eppendorfs utilizados para guardar amostras poliméricas para análises de TGA, DSC e FTIR;
- Cromatógrafo automático THF, Viscotek GPC Max VE 2001, forno Eldex à 40 °C, utilizado para determinação das massas molares dos polímeros;
- Cromatógrafo manual água (fosfato de sódio monobásico pH 7,2, 11,998 g/L), bomba YL9112 Isocratic pump, forno Phenomenex (modelo TS-430) à 40 °C, utilizado na determinação das massas molares dos copolímeros [P(NVP-co-AA)] e [P(NVP-co-AMA)];
- Phmetro (modelo PG 1800), Gehaka, utilizado para ajuste de pH da solução tampão utilizada no GPC;
- Membrana de acetato de celulose 0,45 µm, utilizada no sistema de filtração Millipore, para filtrar a solução tampão, na análise de GPC das amostras dos copolímeros [P(NVP-co-AA)] e [P(NVP-co-AMA)];
- Bomba de vácuo, (modelo 0955V), Quimis (Brasil) utilizada no sistema de filtração Millipore, para filtrar a solução tampão, na análise de GPC das amostras dos copolímeros [P(NVP-co-AA)] e [P(NVP-co-AMA)];
- Viscosímetro 520 03, fornecido pela Schott im Labor (Alemanha) usado na medida de viscosidade intrínseca e, avaliação de massa molar do copolímero [P(NVP-co-AV)];
- Espectrômetro Bruker (modelo AVIII-500), operado na frequência de 500 MHz, equipado com sonda de 5 mm, utilizado na análise de ressonância magnética nuclear.
- Balões volumétricos de 10 mL, utilizados no preparo de soluções poliméricas 1 % para uso nas análises de tensão superficial, ângulo de contato e recobrimento;
- Goniômetro Dataphysics, fornecido pela Labcontrol Instrumentos Científicos Ltda. (Brasil) utilizado nas medidas de tensão superficial de

soluções poliméricas e ângulo de contato dessas soluções sobre o filme de queratina;

- Microscópio eletrônico de varredura Quanta 200, fornecido pela FEI equipamentos industriais, utilizado na análise da formação de filme polimérico sobre a amostra de queratina;
- Potenciômetro Zeta de superfície sólida Anton Paar-SurPass, usado na medição do potencial Zeta e ponto isoelétrico do cabelo.

3.2 Métodos

3.2.1 Reações

Os procedimentos experimentais adotados na síntese de PVP e demais copolímeros estão descritos detalhadamente a seguir.

3.2.1.1 Polimerização de NVP

O PVP foi sintetizado por meio da polimerização em solução via radicais livres do monômero N-vinil-2-pirrolidona, baseado na metodologia experimental empregada no trabalho de Machado (2014). Os agentes participantes dessa reação foram o monômero (NVP), o solvente (água destilada) e o iniciador (persulfato de potássio). Os componentes utilizados no meio reacional, bem como as quantidades requeridas de cada um, estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese de poli(vinilpirrolidona).

Componentes	Água destilada (H ₂ O)	N-vinil-2-pirrolidona (C ₆ H ₉ NO)	Persulfato de potássio (K ₂ S ₂ O ₈)
Concentração (% m/m)	70,0	30,0	0,2*
Massa de reagente (g)	2,8	1,2	2,4 x 10 ⁻³

*em relação à massa de monômero

A síntese do polímero foi conduzida em tubos de ensaio, sob agitação constante e temperatura controlada por um banho termostático em que os tubos estavam imersos. Em cada tubo, havia um total de 4 g de solução reacional. Primeiramente, pesou-se a água destilada (70 % m/m) em um tubo de ensaio. Em outro tubo, pesou-se o persulfato de potássio (0,2 % m/m) e uma alíquota da água pesada anteriormente foi utilizada para solubilizar o iniciador. Em seguida, o monômero (30 % m/m) foi adicionado ao tubo contendo água, formando uma solução homogênea. Quando o

banho atingiu a temperatura de reação, o tubo contendo água e monômero foi colocado no banho de silicone e a solução de iniciador foi adicionada a esse tubo. A partir daí, contaram-se 180 minutos de reação. O roteiro esquemático da reação de polimerização de NVP está apresentado na Figura 15.

Vale ressaltar, que as massas de solvente e monômero foram pesadas em relação à massa total de reação, enquanto que a massa de iniciador foi pesada em relação à carga de monômero utilizada.

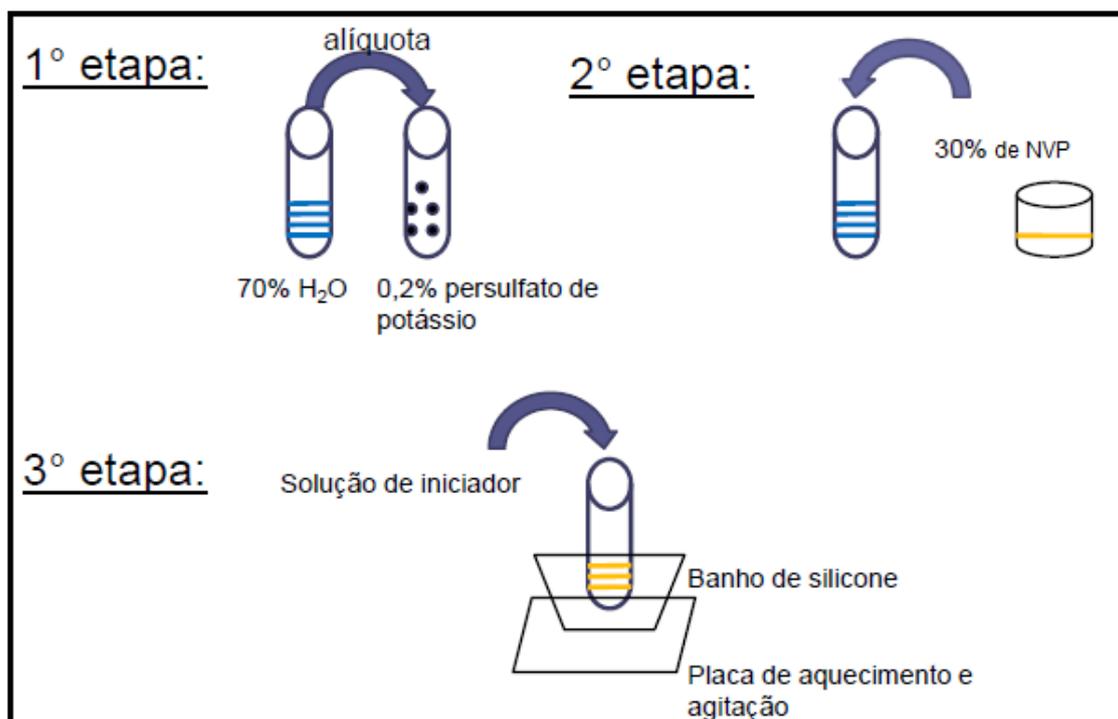


Figura 15 - Roteiro esquemático da reação de polimerização de NVP.

3.2.1.2 Copolimerização

Os copolímeros à base de NVP polymerizados com os comonômeros ácido acrílico (C₃H₄O₂), ácido metacrílico (C₄H₆O₂) e acetato de vinila (C₄H₆O₂) foram sintetizados de maneira similar ao homopolímero, também por polimerização em solução via radicais livres. Como parte de um estudo preliminar do comportamento dessas reações de copolimerização e se baseando no procedimento empregado por Hemalatha *et al.* (2014) a concentração de solvente em relação a concentração de monômero foi de 50/50 (% m/m). Na Tabela 3, estão apresentados os componentes participantes das reações de copolimerização e as quantidades de reagentes requeridas.

Tabela 3 – Reagentes usados na síntese dos copolímeros.

Componentes	Água destilada (H₂O)	Monômero (NVP + AA ou AMA ou AV)**	Persulfato de potássio (K₂S₂O₈)
Concentração (% m/m)	50,0	50,0	0,2*
Massa de reagente (g)	2,0	2,0	4,0 x 10 ⁻³

*em relação à massa de monômero

** 95 (% m/m) de NVP e (5 % m/m) de comonômero

A síntese dos copolímeros foi conduzida em tubos de ensaio, com agitação constante e temperatura controlada por um banho termostático em que os tubos estavam imersos. Em cada tubo, havia um total de 4 g de solução reacional. Primeiramente, pesou-se a água destilada (50 % m/m) em um tubo de ensaio. Em outro tubo, pesou-se o persulfato de potássio (0,2 % m/m) e uma alíquota da água foi utilizada para solubilizar o iniciador. Em seguida, foram pesados os monômeros. A quantidade total de monômeros utilizada nas copolimerizações foi de 50 % m/m, sendo 95 % m/m a massa de NVP, o monômero principal, e 5 % m/m a massa de comonômero (AA, AMA ou AV). Os monômeros pesados foram adicionados ao tubo contendo água, formando uma solução homogênea. Quando o banho atingiu a temperatura de reação, o tubo contendo água e monômeros foi colocado no banho de silicone e a solução de iniciador foi adicionada ao tubo. A partir daí, contaram-se 180 minutos de reação.

O roteiro esquemático da reação de copolimerização de NVP está apresentado na Figura 16. Como explicado anteriormente, as massas de solvente e monômero foram pesadas em relação à massa total de reação, enquanto que a massa de iniciador foi pesada em relação à carga de monômeros utilizada.

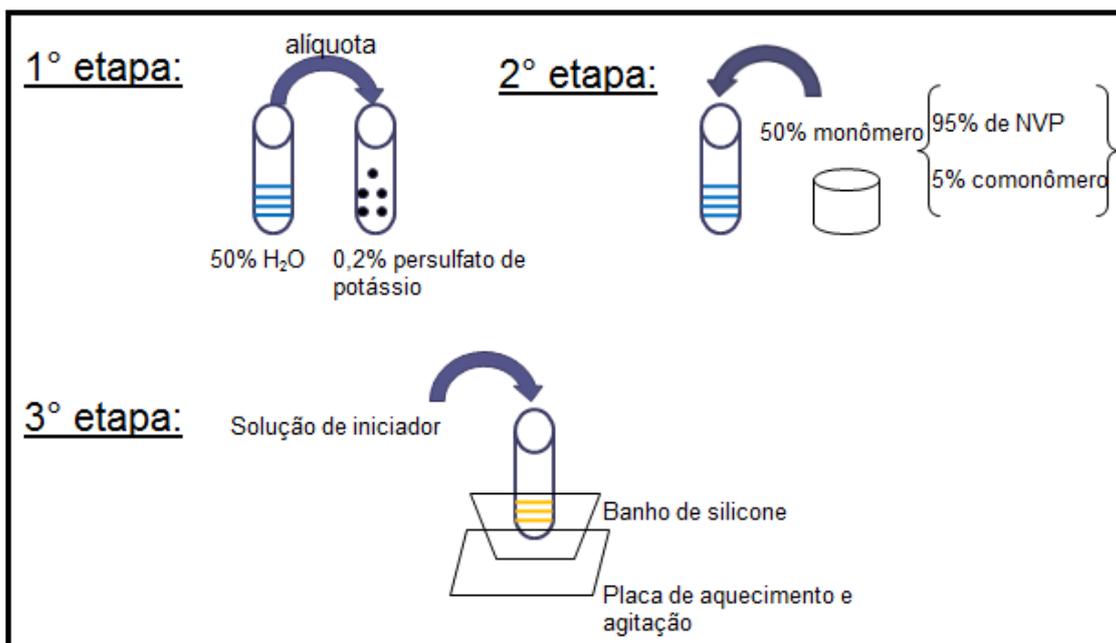


Figura 16 - Roteiro esquemático das reações de copolimerização.

3.2.2 Planejamento experimental

Com o objetivo de compreender como as principais variáveis experimentais, temperatura (T), carga de monômero (CM) e carga de iniciador (CI), afetam a qualidade do copolímero formado, por meio da análise de massa molar, e o andamento da reação de copolimerização, por meio do cálculo de conversão ao final das reações, realizou-se um planejamento experimental com as três reações de copolimerização envolvidas no trabalho. Os intervalos de variação das variáveis de entrada do processo de copolimerização estão dispostos na Tabela 4, em que são apresentados o limite inferior (-1), o limite superior (+1) e o ponto central (0). As condições experimentais do planejamento foram escolhidas com base nos resultados obtidos das caracterizações da reação de polimerização para formação do PVP e do estudo preliminar das reações de copolimerização desenvolvidas no trabalho.

Tabela 4 - Intervalo das variáveis experimentais.

Variável	-1	0	1
Temperatura (°C)	50,0	55,00	60,0
Carga de monômero (%)	30,0	50,0	70,0
Carga de iniciador (%)	0,1	0,2	0,3

O planejamento fatorial completo permite a varredura de um dado intervalo experimental, de maneira uniforme e simétrica, mantendo a ortogonalidade do sistema. Isso possibilita a execução de um menor número de experimentos, com um erro paramétrico mínimo, e mantém os parâmetros que quantificam os efeitos das variáveis não correlacionados, desde que a função objetivo utilizada seja a de mínimos quadrados e que todas as condições experimentais previstas sejam realizadas (TEÓFILO e FERREIRA, 2006). O planejamento experimental realizado no presente trabalho foi do tipo fatorial completo a dois níveis (2^3), apresentado na Tabela 5. Para tal, foram realizados 8 experimentos (nível dois e três variáveis de entrada) com 3 réplicas no ponto central, totalizando 11 experimentos.

Tabela 5 - Planejamento experimental fatorial a dois níveis.

Experimento	Temperatura (°C)	Carga de monômero (%)	Carga de iniciador (%)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

3.2.3 Caracterização

Foram realizadas ao longo da pesquisa diversas análises nas amostras poliméricas, com o objetivo de caracterizar o homopolímero e os copolímeros sintetizados, bem como compreender como esses compostos interagem com o cabelo. Foram realizados estudos cinéticos de polimerização e copolimerização, a fim de compreender o comportamento dessas reações. O polímero e os copolímeros sintetizados foram submetidos a análises de estrutura química, térmicas, interfaciais e de superfície. Dessa forma, foi possível observar e entender os efeitos causados pela inserção de grupos funcionais nos copolímeros sintetizados e as principais semelhanças e diferenças entre o homopolímero sintetizado e o comercial. Com o intuito de avaliar os efeitos e impactos das principais variáveis de processo nas respostas desejadas, foi feito um planejamento experimental com as reações de copolimerização.

As amostras de PVP sintetizadas e utilizadas nas análises de caracterização foram obtidas por meio de uma reação de polimerização em solução, realizada em um reator de 500 mL, sob agitação constante de 250 rpm e um banho termostático para controle da temperatura. A massa total de solução reacional foi de 200 g e ao final dos 180 minutos de reação, a amostra polimérica foi colocada para secar em estufa a vácuo a 60 °C. O processo de secagem dessa amostra foi longo, durando cerca de um mês, devido à alta higroscopicidade do polímero formado. A Figura 17 mostra a unidade experimental empregada nessa reação.



Figura 17 - Unidade experimental utilizada para obtenção de PVP para caracterização.

3.2.3.1 Conversão

A fim de realizar um estudo cinético das reações de polimerização e encontrar uma temperatura adequada para o trabalho, primeiramente variou-se a temperatura nos níveis de 50, 55 e 60 °C. Para cada reação, correspondente a uma temperatura, uma amostra da massa reacional foi separada, de tempos em tempos e ao longo de toda reação, em um cadinho de vidro, para posterior secagem e cálculo de conversão.

A análise de conversão foi realizada com o objetivo de avaliar o comportamento cinético das reações de polimerização e copolimerização envolvidas no presente trabalho. Para tal, fez-se uso da técnica de gravimetria, método analítico quantitativo,

que consiste em determinar a massa de polímero presente em uma amostra, após evaporação dos solventes, com o auxílio de um método de secagem. Para que a conversão seja máxima, a massa total de monômero deve ser polimerizada.

O cadinho foi pesado na balança analítica em três diferentes momentos: vazio (massa do cadinho); com adição de aproximadamente 5 gotas de solução de hidroquinona 1%, utilizada como agente inibidor da reação (massa do cadinho + massa de hidroquinona); e com a adição da massa reacional (massa do cadinho + massa de hidroquinona + massa da amostra). Após esta sequência de pesagens, o cadinho foi mantido em estufa a vácuo, a 60 °C, com o objetivo de secar a amostra até peso constante, para determinação da massa de polímero utilizada no cálculo de conversão. Dessa forma, o valor da conversão foi calculado com o auxílio da Equação 1:

$$\text{Conversão} = \left(\frac{m_{\text{polímero}}}{\frac{m_{\text{amostra}} \cdot m_{\text{NVP},i}}{m_{\text{total}}}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Em que:

$m_{\text{polímero}} = m_{\text{cadinho}} - m_{\text{cte}} - m_{\text{hidroquinona}}$, em que m_{cadinho} é a massa do cadinho vazio, m_{cte} é a massa do cadinho após peso constante e $m_{\text{hidroquinona}}$ é a massa de hidroquinona utilizada para parar a reação; m_{amostra} é a massa da amostra obtida anteriormente no experimento; $m_{\text{NVP},i} = m_{\text{monômero}} + m_{\text{iniciador}}$, em que $m_{\text{monômero}}$ é a massa de monômero utilizada na reação e $m_{\text{iniciador}}$ é a massa de iniciador utilizada na reação; e $m_{\text{total}} = m_{\text{monômero}} + m_{\text{iniciador}} + m_{\text{água}}$, em que $m_{\text{água}}$ é a massa de água utilizada na reação.

3.2.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas com o intuito de aferir a temperatura em que os polímeros iniciam o processo de degradação, evitando assim trabalhar nas proximidades dessas condições, de maneira a impedir o comprometimento dos materiais. Além disso, esta análise permite avaliar o efeito das modificações estruturais sobre a estabilidade térmica dos materiais produzidos.

Segundo o ICTAC (International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry), o TGA é uma técnica cuja variação de massa de uma amostra, seja ela perda ou ganho, é medida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 2004).

Sendo assim, o polímero comercial e os polímeros sintetizados foram submetidos à análise termogravimétrica em um analisador térmico da marca Perkin Elmer (modelo STA-6000), na faixa de 50 a 700 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As análises foram conduzidas em atmosfera inerte, com utilização de nitrogênio na vazão de 20 mL/min. Foram utilizadas cerca de 10 mg de amostra para tal análise.

3.2.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Um analisador térmico do tipo calorímetro exploratório diferencial (DSC) mede a quantidade de energia absorvida ou liberada, na forma de calor, por uma amostra, quando submetida a um programa de aquecimento, resfriamento ou mantida a temperatura constante. Segundo ODIAN (2004), em uma curva típica de DSC de materiais poliméricos, é possível detectar três tipos básicos de transformações. As transformações endotérmicas, como a fusão (T_m), transformações exotérmicas, como a cristalização, e transições de segunda ordem, como a transição vítrea (T_g). A T_g é detectada quando as porções amorfas do material polimérico começam a apresentar mobilidade, enquanto a temperatura de fusão está associada à fusão de regiões cristalinas do polímero.

As amostras poliméricas produzidas e o polímero comercial de referência foram submetidas à análise de DSC, utilizando o equipamento da marca Perkin Elmer (modelo 8500), sendo feita a pesagem de aproximadamente 5 mg de amostra em cadinhos de alumínio fechados. As amostras poliméricas foram submetidas a uma faixa de aquecimento de acordo com sua temperatura de degradação térmica, a uma taxa de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

3.2.3.4 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), também conhecida como cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), foi utilizada com o objetivo de determinar as massas molares médias do homopolímero produzido, comparando-as com as massas molares médias do polímero comercial e dos copolímeros sintetizados. Nesta análise, o polímero deve ser completamente solubilizado em um solvente adequado, para então ser injetado em uma coluna de gel poroso. A porosidade permite a separação das moléculas de diferentes tamanhos. As moléculas maiores, como não penetram nos poros da coluna, são eluídas primeiro. Em contrapartida, as moléculas menores precisam que um volume maior de solvente percorra a coluna para que sejam eluídas, uma vez que penetram nos poros do gel de preenchimento (PINTO, 2013).

A análise das massas molares médias do PVP comercial e do PVP sintetizado foi realizada no cromatógrafo automático de permeação em gel, da marca Viscotek (modelo GPC Max VE 2001), equipado com um detector refratométrico da marca Viscotek (modelo VE 3580) e um conjunto de 3 colunas lineares da marca Shodex (modelos KF-804L e KF-805L). Para a realização da análise foram solubilizados 3 mg das amostras poliméricas em 3 mL de THF. As análises foram realizadas a 40 °C, usando como fase móvel o solvente THF, mantido a uma vazão constante de 1,0 mL/min.

Como as amostras de copolímeros não foram solúveis em THF, optou-se por utilizar um cromatógrafo GPC manual, equipado com um detector refratométrico da marca Viscotek (modelo VE 3580) e um conjunto de 3 colunas lineares da marca Shodex (modelo SB 806M). O solvente utilizado como fase móvel foi uma solução tampão de fosfato de sódio monobásico, previamente preparada e filtrada, com pH ajustado em 7,2 e concentração de 11,998 g/L. O [P(NVP-co-AA)] e o [P(NVP-co-AMA)], solúveis nessa solução tampão, foram analisados a 40 °C, solubilizando 3 mg de amostra em 3 mL de solução.

O copolímero [P(NVP-co-AV)] não solubilizou nos líquidos que poderiam ser utilizados como fase móvel nas análises de GPC. Dessa forma, não foi possível encontrar sua massa molar média por meio dessa técnica.

3.2.3.5 Massa molar viscosimétrica

Segundo Charlier *et al.* (2015), a determinação da massa molar de polímeros por meio do método viscosimétrico é uma técnica simples e rápida, que envolve a medição da viscosidade de soluções diluídas de polímeros, a partir das quais, a massa molar pode ser calculada, uma vez que existe uma relação entre a viscosidade (η_{rel}) e a massa molar média viscosimétrica (\bar{M}_v).

A viscosidade do copolímero [P(NVP-co-AV)] foi encontrada com o auxílio de um viscosímetro capilar Ubbelohde 520 03 (diâmetro do capilar 0,75 mm), esquematizado na Figura 18. As medidas foram realizadas com o viscosímetro imerso em um banho de água com temperatura controlada em 25,0 °C. A amostra polimérica foi diluída em água em uma concentração 1 % (m/v).

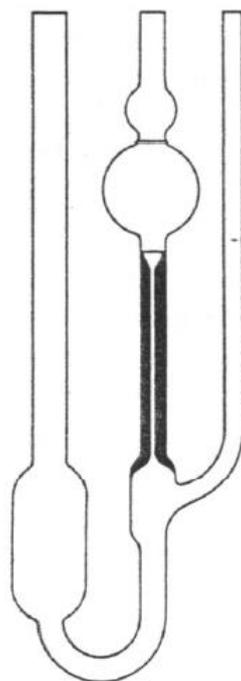


Figura 18 - Viscosímetro capilar Ubbelohde (BÜHLER, 2008).

Os cálculos de massa molar média viscosimétrica obtidos a partir da viscosidade relativa foram realizados de acordo com os procedimentos apresentados por Bühler (2008), que utiliza o método de determinação da constante K, comumente reconhecida para distinguir diferentes graus de massa molar de PVP e de seus copolímeros. Dessa forma, a massa molar média viscosimétrica foi encontrada segundo a Equação 2:

$$\bar{M}_v = 22,22 \cdot (K + 0,075 \cdot K^2)^{1,65} \quad (2)$$

Sendo K o valor calculado com a Equação 3:

$$K = \frac{\sqrt{300c \log \eta_{rel} + (c + 1,5c \log \eta_{rel})^2} + 1,5c \log \eta_{rel} - c}{0,15c + 0,003c^2} \quad (3)$$

Em que:

c é a concentração da solução polimérica diluída (g/mL); e η_{rel} é a razão do tempo de escoamento da solução em relação ao tempo de escoamento do solvente.

O tempo de escoamento, tanto do solvente quanto da solução, foi considerado como sendo a média dos tempos de três medidas consecutivas. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.2.3.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de identificar a presença dos grupos funcionais nas amostras poliméricas sintetizadas, foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Essa técnica permite varrer a gama de frequências específicas de vibração dos átomos na região da radiação infravermelho. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) em modo de reflexão total, com resolução de 4 cm^{-1} , no espectrômetro FTIR Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700, equipado com um acessório Smart Orbit. Cada espectro foi registrado como resultado da média de 128 scans.

3.2.3.7 Ressonância magnética nuclear (RMN)

A análise de ressonância magnética nuclear (RMN) foi utilizada com o intuito de confirmar a formação do PVP sintetizado, comparando os espectros do material produzido com os espectros do PVP comercial e com dados da literatura, e a incorporação do ácido acrílico, do ácido metacrílico e do acetato de vinila nas reações de copolimerização. A análise de RMN das amostras dos homopolímeros foi realizada no equipamento Bruker (modelo AVIII-500), com frequência de 500 MHz, equipado com sonda de 5 mm. O solvente utilizado para solubilizar essas amostras foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3).

Os copolímeros sintetizados nessa pesquisa não foram solúveis em CDCl_3 , impossibilitando a validação da incorporação dos comonômeros nas amostras poliméricas por meio deste método.

3.2.3.8 Tensão superficial

Segundo Shaw (1992), a tensão superficial (γ) de um líquido é definida como a força que atua perpendicularmente a qualquer linha de unidade de comprimento sobre a superfície do líquido ou como o trabalho necessário para aumentar a área de uma superfície isotérmica e reversível por quantidade unitária. No SI, essa propriedade é medida em (mN m^{-1}), sendo a tensão superficial da água igual a $72,8 \text{ mN m}^{-1}$.

No presente trabalho, utilizou-se o equipamento goniômetro Dataphysics, fornecido pela Labcontrol Instrumentos Científicos Ltda., para medir as tensões superficiais da água, utilizada como “branco”, e de soluções 1 % (m/v) do polímero comercial, do polímero sintetizado e dos copolímeros, a fim de compreender as mudanças superficiais causadas pelas diferentes soluções poliméricas avaliadas. O

método utilizado foi o da gota pendente, que consiste em gotejar o líquido através de um tubo capilar fino de diâmetro conhecido e aplicar um balanço de forças no momento da queda da gota, gerando o perfil da gota em equilíbrio com o ar (DERMAQUETTE e KAMAL, 1997).

3.2.3.9 Ângulo de contato (θ)

A interação existente entre um líquido e uma superfície sólida pode ser caracterizada pelo ângulo de contato (θ). Esta medida, como o próprio nome sugere, é dada pelo ângulo formado entre a superfície e o líquido em questão. Este ângulo é calculado pela tangente obtida na interface líquido-gás, em relação ao plano da superfície na qual o líquido está depositado, como pode ser observado na Figura 19. Dessa forma, quanto menor é o ângulo, maior é o espalhamento do líquido sobre a superfície e, conseqüentemente, maior é a interação. Geralmente, o ângulo de contato formado entre a gota de um líquido, com uma tensão superficial conhecida, e uma superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas (que permitem que a gota se espalhe sobre a superfície) e as forças coesivas do líquido (que tendem a contrair a gota a forma de uma esfera, com uma superfície mínima).

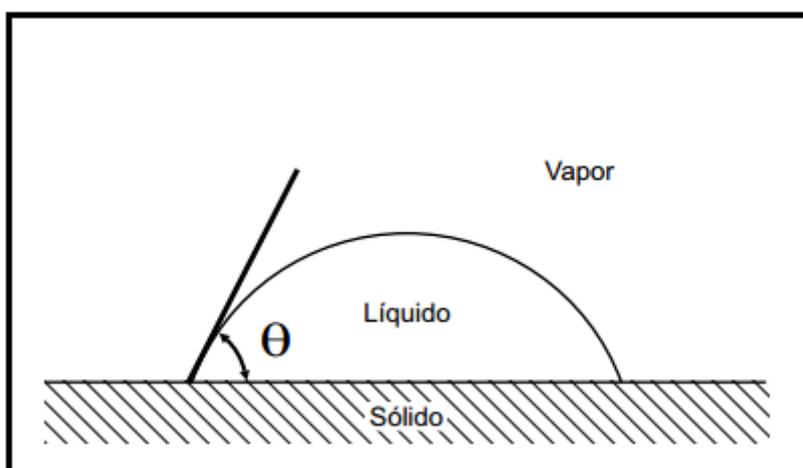


Figura 19 - Definição de ângulo de contato (WOLF, SANTOS e PHILIPPI, 2006)

A fim de avaliar a interação dos polímeros sintetizados com o cabelo, preparou-se uma solução aquosa 1 % (m/v) de cada polímero e formou-se um filme de queratina sobre uma placa, utilizada como a superfície sólida de interação, representando o cabelo. O equipamento utilizado para medida do ângulo de contato das soluções poliméricas sobre o filme de queratina foi o goniômetro Dataphysics. Nesse caso, o método utilizado foi o da gota séssil, que consiste na deposição de uma gota do

líquido em uma amostra sólida. A partir da imagem da gota, gravada em uma câmera e transferida para o software, mede-se o ângulo de contato formado (ZIGLIO, 2010).

3.2.3.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para caracterizar o efeito formador de filme dos polímeros sobre a queratina e o cabelo. Para tal, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura Quanta 200, fornecido pela FEI Equipamentos Industriais, operando com tensão máxima de 30 kV, em alto vácuo e utilizando elétrons secundários para detecção. As amostras, antes de serem analisadas no microscópio, sofreram um tratamento de metalização que garantiu o recobrimento das amostras com ouro, sendo possível então a visualização no equipamento.

As amostras de queratina foram mantidas submersas nas soluções aquosas 1 % (m/v) dos polímeros empregados e posteriormente foram secas, com o intuito de realizar um cobrimento do filme polimérico sobre a superfície da queratina e observar a adesão no microscópio. Esse procedimento foi realizado também com uma amostra de cabelo virgem, submersa durante 24 horas em uma solução 1 % (m/v) de PVP sintetizado.

3.2.3.11 Potencial Zeta (ζ)

O potencial Zeta (ζ) está relacionado com a carga superficial em uma interface sólido/líquido e é um parâmetro indicador para os processos de química de superfície (titulação de pH) e de adsorção em fase líquida. Segundo Kolska *et al.* (2013), esse parâmetro fornece informações sobre diversas características superficiais, tais como a hidrofiliabilidade, polaridade, inchamento, porosidade, entre outras, e pode ser utilizado para caracterizar aplicações cosméticas capilares, revelando alterações na superfície do cabelo após ser submetido a processos de tratamento capilar.

Assim, utilizou-se um potenciômetro Zeta de superfície sólida Anton Paar-SurPass, a fim de observar mudanças causadas na superfície de uma amostra de cabelo virgem na presença de solução de PVP sintetizado. Este analisador eletrocinético investiga o potencial Zeta com base em um potencial de escoamento e medição de corrente contínua. Amostras de cabelo virgem foram cortadas em pedaços de aproximadamente 1 cm de comprimento, totalizando cerca de 500 mg, e ficaram mergulhadas durante 24 horas em uma solução de KCl 0,001 M, para determinação

do ponto isoelétrico do cabelo, e em soluções aquosas de PVP sintetizado a 0,5 e 1 % (m/v).

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4.1 Poli(vinilpirrolidona)

4.1.1 Reação de polimerização

A reação de polimerização em solução via radicais livres de N-vinil-2-pirrolidona para obtenção do PVP foi conduzida em tubos de ensaio, usando uma placa de agitação e aquecimento para manter um banho termostático, com um termopar acoplado para controle da temperatura de reação. Os constituintes da reação foram o monômero (NVP), o solvente (água) e o iniciador (persulfato de potássio). Foi realizada uma análise de conversão em diferentes temperaturas e com diferentes tempos, permitindo definir uma condição para a condução do trabalho.

4.1.1.1 Conversão

Primeiramente, realizou-se um estudo cinético da reação de homopolimerização, com o auxílio da técnica de gravimetria, para compreender o comportamento da reação ao variar a temperatura nos níveis de 50, 55 e 60 °C (MACHADO, 2014) e fixar uma temperatura de trabalho para as etapas experimentais seguintes. Para tal, em cada condição de temperatura escolhida, um tubo contendo a massa reacional era retirado do banho a cada 5 minutos até completar 30 minutos de reação; a cada 10 minutos até completar 60 minutos de reação; e a cada 30 minutos, até completar os 180 minutos totais de reação, para posterior cálculo de conversão. O agente inibidor de reação utilizado foi uma solução aquosa de hidroquinona 1 % (m/v). Os resultados de conversão obtidos para os três níveis de temperatura estão apresentados na Figura 20. Nessa figura também está exposto o comportamento cinético da reação de polimerização em solução de NVP, realizada em reator com agitação de 150 rpm, obtido por Machado (2014) na temperatura de 55 °C.

Observa-se que nas três condições experimentais aplicadas, a reação de polimerização foi lenta. A 50 °C e 55 °C, a conversão obtida foi alta, atingindo valores ao redor de 100 %. A 60 °C, a conversão registrada foi baixa, atingindo valores próximos a 40 %. A 50 °C, observaram-se oscilações nos valores de conversão nos primeiros 30 minutos de reação (devido aos inevitáveis erros de medida e das baixas

conversões), mantendo-se um comportamento crescente a partir desse momento e caracterizando a formação do polímero. A 55 °C não foram observadas oscilações e a conversão da reação permaneceu crescente, atingindo altas conversões a partir de 90 minutos. Isso mostra que na temperatura de 55 °C a reação, além de ter comportamento lento, pode ser conduzida de forma estável ao longo de todo o tempo de polimerização o que está de acordo com os resultados encontrados por Machado (2014). Por isso, essa foi a temperatura escolhida como referência no trabalho para as etapas experimentais seguintes. A 60 °C, nos primeiros 30 minutos de reação os valores de conversão foram muito próximos de zero e após esse tempo, a conversão foi aumentando, porém, a reação não atingiu uma conversão alta, não havendo formação apreciável de polímero. Houve certamente perda de NVP por evaporação, dada a volatilidade do monômero nas condições de polimerização aplicadas, o que impõe o uso de um sistema fechado para a condução da reação nessa temperatura, o que parece ser desnecessário nas demais condições estudadas.

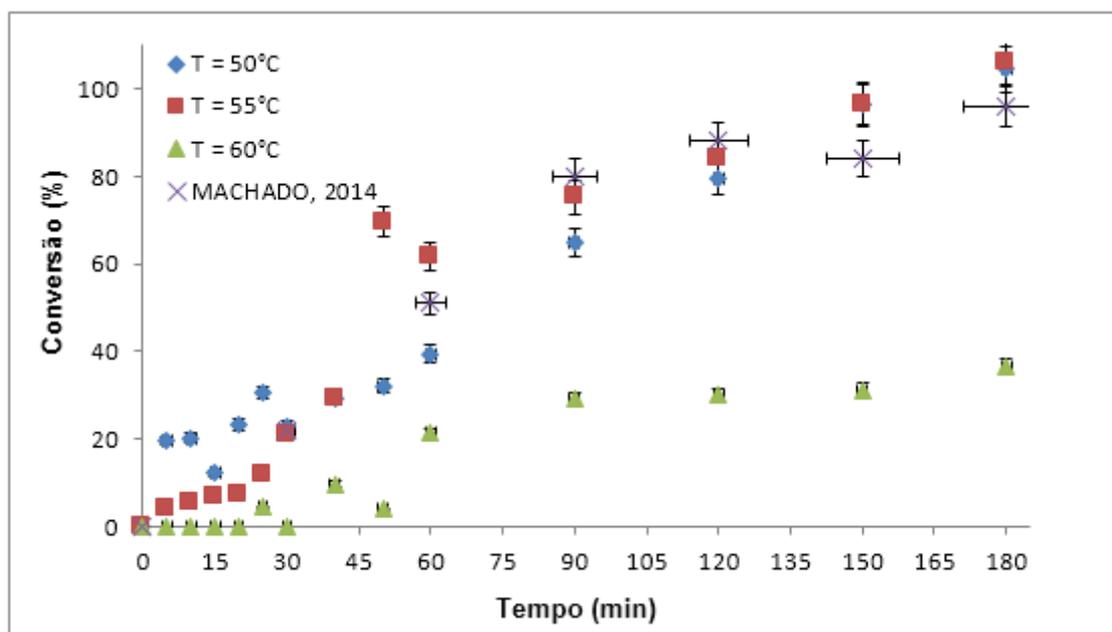


Figura 20 – Conversão de NVP nas reações de polimerização conduzidas em tubo de ensaio e na reação de polimerização realizada por Machado (2014).

4.1.2 Caracterização do homopolímero

Fixada a temperatura de trabalho de 55 °C, realizou-se a reação de polimerização em reator, a fim de gerar uma quantidade de produto suficiente para posterior caracterização. Este produto foi seco em estufa a vácuo e os estágios de secagem estão representados na Figura 21. Observou-se a formação de um filme de

cor amarelada, com aspecto pegajoso. O polímero obtido foi utilizado nas análises de caracterização.

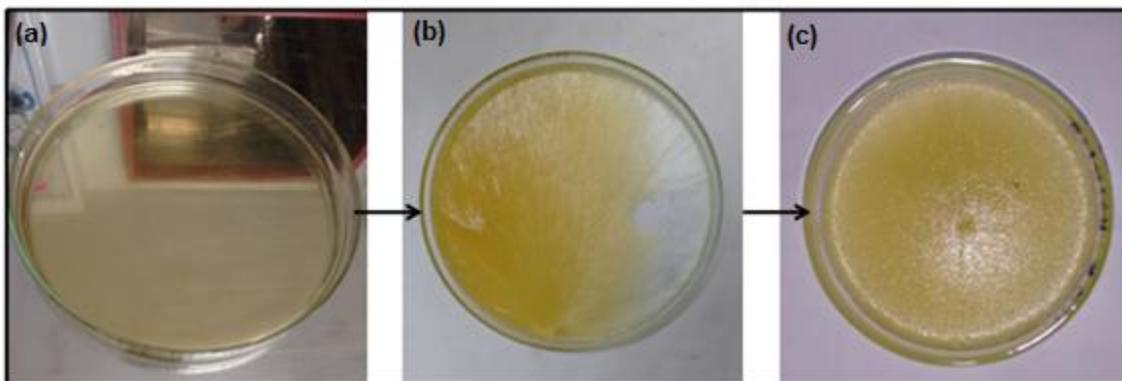


Figura 21 - Estágios de secagem do PVP sintetizado: (a) 1 dia; (b) 20 dias; (c) 30 dias.

4.1.2.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) foram realizadas usando THF como fase móvel. Segundo Canevarolo (2002), uma amostra polimérica apresenta normalmente uma distribuição de massas molares gerada pela produção de cadeias poliméricas com comprimentos diferentes, variando em torno de uma média. Na Figura 22 são apresentadas as distribuições de massas molares do PVP sintetizado e também do PVP comercial de referência. Observa-se que as distribuições de massas molares das amostras de PVP são muito diferentes. Em particular, a distribuição de massas molares do PVP comercial é mais larga do que a distribuição de massas molares do PVP sintetizado, que se encontra deslocada para a direita.

De acordo com Haaf, Sanner e Straub (1985), PVP com alta massa molar pode apresentar distribuição de massas molares larga. Quanto maior a massa molar do polímero, mais larga tende a ser a distribuição de massas molares. Isso pode ser explicado em função da ocorrência de ramificação mais intensa durante a formação do polímero, devido ao enxerto de cadeias poliméricas. A ramificação pode ser formada por exemplo, por irradiação gama, por tratamento do polímero com persulfato, hidrazina ou peróxido de hidrogênio. No presente trabalho, a massa molar encontrada para o PVP sintetizado foi maior do que a massa molar do PVP comercial de referência. Porém, a distribuição de massa molar do PVP sintetizado foi mais estreita, sugerindo a presença de ramificações discretas ou ausência de ramificações. A distribuição de massa molar larga para o polímero comercial, além de sugerir ramificações mais intensas, pode ser também um indício de presença de outros

compostos no material. É importante salientar que a produção comercial de PVP ocorre usualmente em solventes orgânicos, ao invés de água (ASHLAND, 2013).

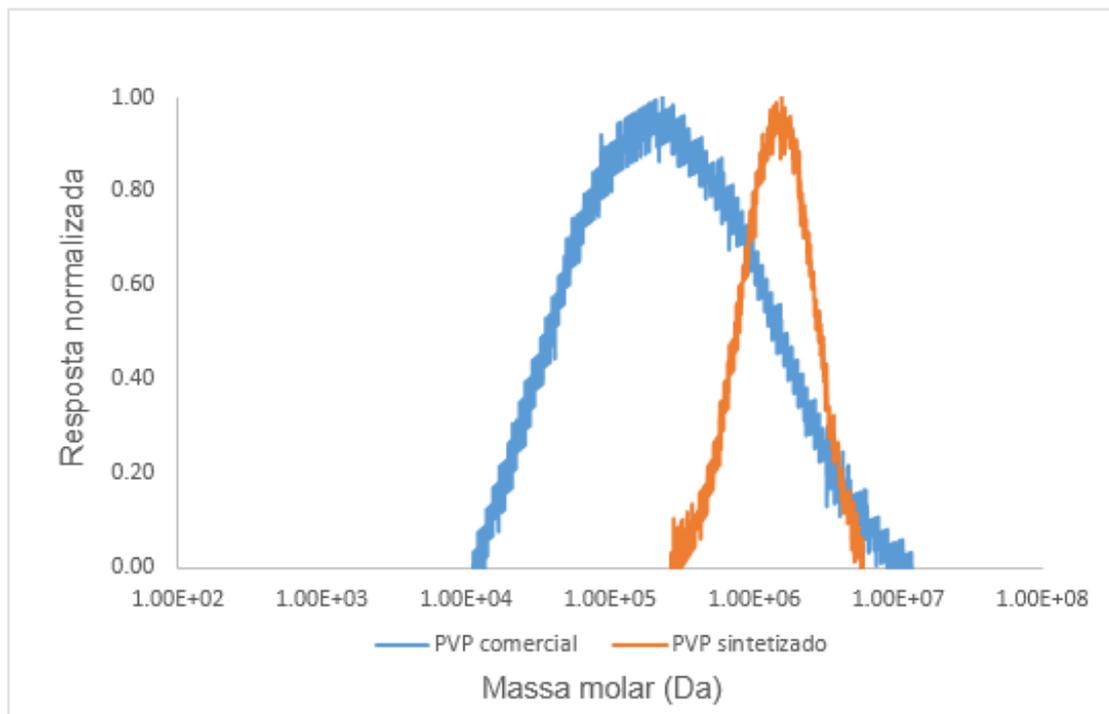


Figura 22 - Distribuição de massas molares para o PVP comercial e para o PVP sintetizado.

A Tabela 6 apresenta as massas molares numéricas e ponderais médias (\bar{M}_n e \bar{M}_w) do PVP comercial de referência e do PVP sintetizado, bem como os respectivos índices de polidispersão (IP). Os valores de \bar{M}_n são referentes à massa molar numérica média, que considera no cálculo o número de cadeias presentes no polímero. Já os valores de \bar{M}_w , são referentes à massa molar ponderal média, que leva em consideração a massa das cadeias poliméricas. O índice de polidispersão é definido como a relação entre \bar{M}_w e \bar{M}_n e caracteriza o quão larga ou estreita é uma distribuição de massas molares (CANEVAROLO, 2002). Observa-se que no PVP comercial a diferença entre \bar{M}_n e \bar{M}_w é grande, gerando um IP alto. Isso explica o fato da amostra apresentar uma distribuição de massas molares larga, caracterizando um polímero de cadeias muito polidispersas. Já no PVP sintetizado nota-se que a diferença entre as massas molares médias é relativamente pequena, gerando um valor de IP baixo, em que os tamanhos das cadeias poliméricas são mais próximos (CANEVAROLO, 2002).

Vale ressaltar que as massas molares médias do PVP sintetizado são da ordem de 10^6 Da, valores maiores que os encontrados para o PVP comercial. Esse valor está

de acordo com o relato de Haaf, Sanner e Straub (1985), sobre as propriedades do PVP. Segundo os autores, o PVP pode ter massas molares variando de $2,5 \times 10^3$ a $2,5 \times 10^6$ Da, dependendo das condições em que foram sintetizados. Quando a polimerização ocorre em solução aquosa, a tendência é a formação de um polímero com \bar{M}_w acima de 1×10^6 Da, utilizado industrialmente na produção de materiais empregados como agentes espessantes. As massas molares mais baixas do PVP comercial enfatizam a origem orgânica do material, como discutido na literatura (HAAF, SANNER e STRAUB, 1985).

Tabela 6 - Massas molares médias e índices de polidispersão do PVP comercial e do PVP sintetizado.

Amostra polimérica	\bar{M}_n (Da)	\bar{M}_w (Da)	IP ($\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$)
PVP comercial	$8,9 \times 10^4$	$5,7 \times 10^5$	6,4
PVP sintetizado	$1,1 \times 10^6$	$1,4 \times 10^6$	1,3

Um ponto relevante e pouco explorado na literatura diz respeito aos baixos índices de polidispersão do produto obtido em água, que sugerem a ocorrência de reação radicalar controlada (caráter vivo), com iniciação lenta (MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002). Esse aspecto de reação deve ser objeto de investigações futuras.

4.1.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) do PVP sintetizado foi realizada com o objetivo de caracterizar a degradação térmica do material obtido e a estabilidade do polímero. A Figura 23 mostra as curvas termogravimétricas do PVP comercial de referência e do PVP sintetizado. É possível perceber uma diferença marcante com relação à estabilidade térmica de ambos os homopolímeros. O polímero comercial apresentou apenas um estágio de degradação, começando em 400 °C e indo até cerca de 470 °C. Este estágio é referente à decomposição térmica principal da amostra polimérica (SAVVA *et al.*, 2016). A perda de massa sutil observada no início da medida (abaixo de 100 °C) da amostra de PVP comercial, não observada para o PVP sintetizado, pode ser atribuída à presença de água adsorvida na matriz polimérica, uma vez que o polímero comercial não foi previamente seco.

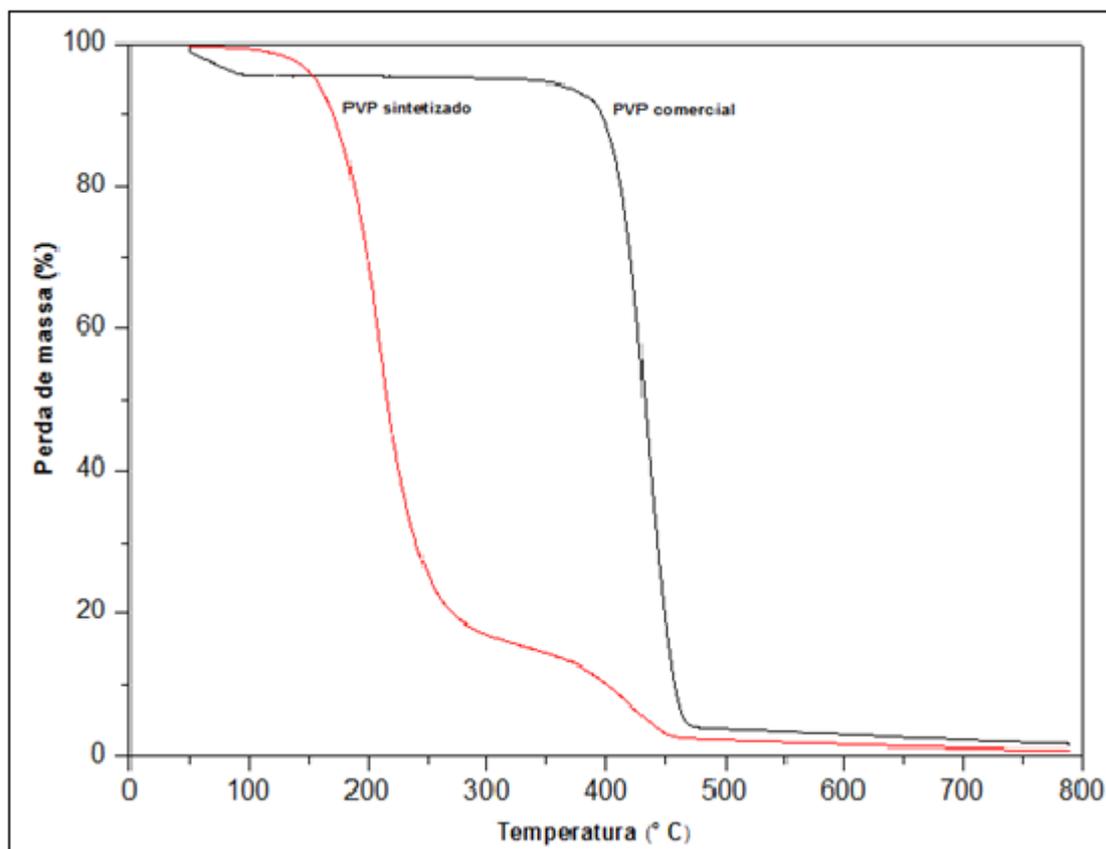


Figura 23 – Curvas termogravimétricas comparativas do PVP comercial de referência e do PVP sintetizado.

O PVP sintetizado apresenta dois estágios de degradação térmica. Salles, Lombello e d'Ávila (2015) obtiveram resultados similares, com curva termogravimétrica de PVP apresentando também dois estágios de degradação. O primeiro entre 18 °C e 80 °C correspondente a perda de umidade, perda de massa de oligômeros ou de solvente residual da amostra e o segundo em 330 °C atribuído a degradação do polímero. No polímero sintetizado no presente trabalho o primeiro estágio de degradação, localizado entre aproximadamente 130 °C a 280 °C, está possivelmente relacionado à degradação induzida por espécies químicas provenientes de grupamentos terminais ou ramificações presentes na amostra. O segundo estágio de decomposição térmica do polímero, localizado entre aproximadamente 280 °C a 450 °C, está associado à degradação aleatória das cadeias poliméricas, característica do PVP. Esse resultado reforça as diferenças existentes entre os materiais produzidos em meio aquoso e em meio orgânico.

De acordo com Haaf, Sanner e Straub (1985), materiais produzidos em meio aquoso e orgânico podem apresentar comportamentos muito distintos, em função da formação de grupos terminais hidroxilados e carboxilados na água, que iniciam a

degradação das cadeias. Isso justifica o fato do PVP comercial ser normalmente preparado em meio orgânico. Esse método de preparo, contudo, pode ser inconveniente para a formulação de produtos ambientalmente corretos. A estabilidade térmica do polímero sintetizado é inferior à do comercial, mas isso não é necessariamente uma desvantagem, principalmente para a aplicação cosmética de interesse destacada no presente trabalho, uma vez que o preparo e uso de xampus e loções cosméticas ocorre sempre em temperaturas amenas, próximas à temperatura ambiente.

4.1.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Com o objetivo de caracterizar o PVP sintetizado quanto às propriedades térmicas, foram realizadas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) nas amostras de PVP comercial e sintetizado. A Figura 24 mostra as curvas de DSC obtidas para ambos os polímeros. Pode-se observar a presença de picos endotérmicos e exotérmicos em temperaturas mais baixas, possivelmente relacionados a perda de massa de materiais voláteis.

Diversos trabalhos da literatura mostram que há uma ampla faixa de valores relacionados à temperatura de transição vítrea do PVP, variando de 54 °C a 175 °C (TURNER E SCHWARTZ, 1985). As temperaturas de transição vítrea (T_g) encontradas para as amostras de PVP avaliadas neste trabalho estão compreendidas nessa faixa de valores. Na Figura 24, observa-se um valor de T_g em torno de 130 °C para o PVP comercial e de 162 °C para o PVP sintetizado, mostrando que ambas as amostras apresentam transições de um estado vítreo para um estado mais flexível. As temperaturas são distintas porque a temperatura de transição vítrea do PVP tende a aumentar com o aumento da massa molar média e as flutuações térmicas tendem a ocorrer mais lentamente, podendo atingir um patamar em cerca de 175 °C, correspondente a uma massa molar \bar{M}_w da ordem de 1 milhão de Da (HAAF, SANNER e STRAUB, 1985).

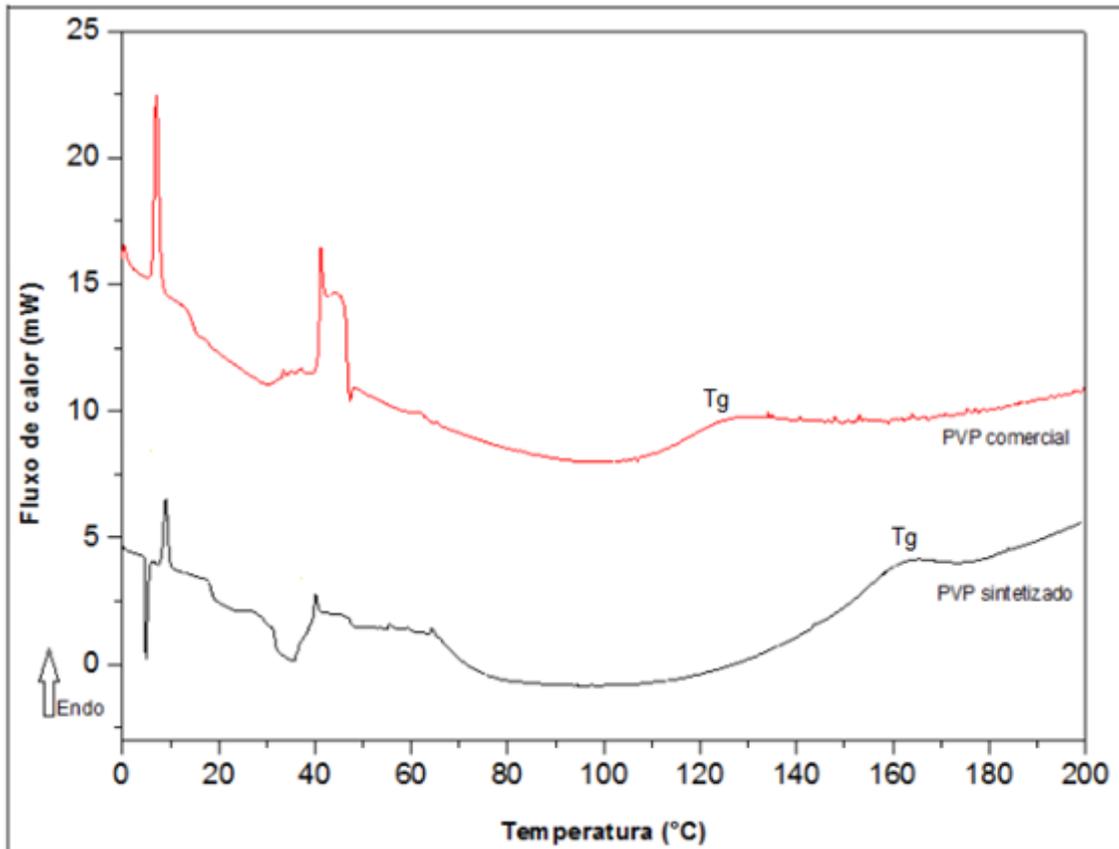


Figura 24 - Curvas de DSC para amostras de PVP comercial e de PVP sintetizado.

4.1.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de homopolímeros, comercial e sintetizado, foram caracterizadas por FTIR, com o intuito de evidenciar os principais grupos funcionais do PVP, além de avaliar possibilidades de ramificações e presença de impurezas ou precursores reacionais. A Figura 25 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras poliméricas e do NVP. A Tabela 7 apresenta as atribuições dos modos vibracionais referentes às bandas mais significativas do polímero sintetizado. Observe-se a formação da banda de forte absorção na região de $1630 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, característica da carbonila $\text{C}=\text{O}$; a presença de uma banda na região de $1180 - 1280 \text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento $\text{C}-\text{N}$ do anel lactama; e a banda de deformação angular de média absorção na região de $1430 - 1470 \text{ cm}^{-1}$ referente ao CH_2 do anel lactama (PERIOTTO, 2012; LOPES e FASCIO, 2004).

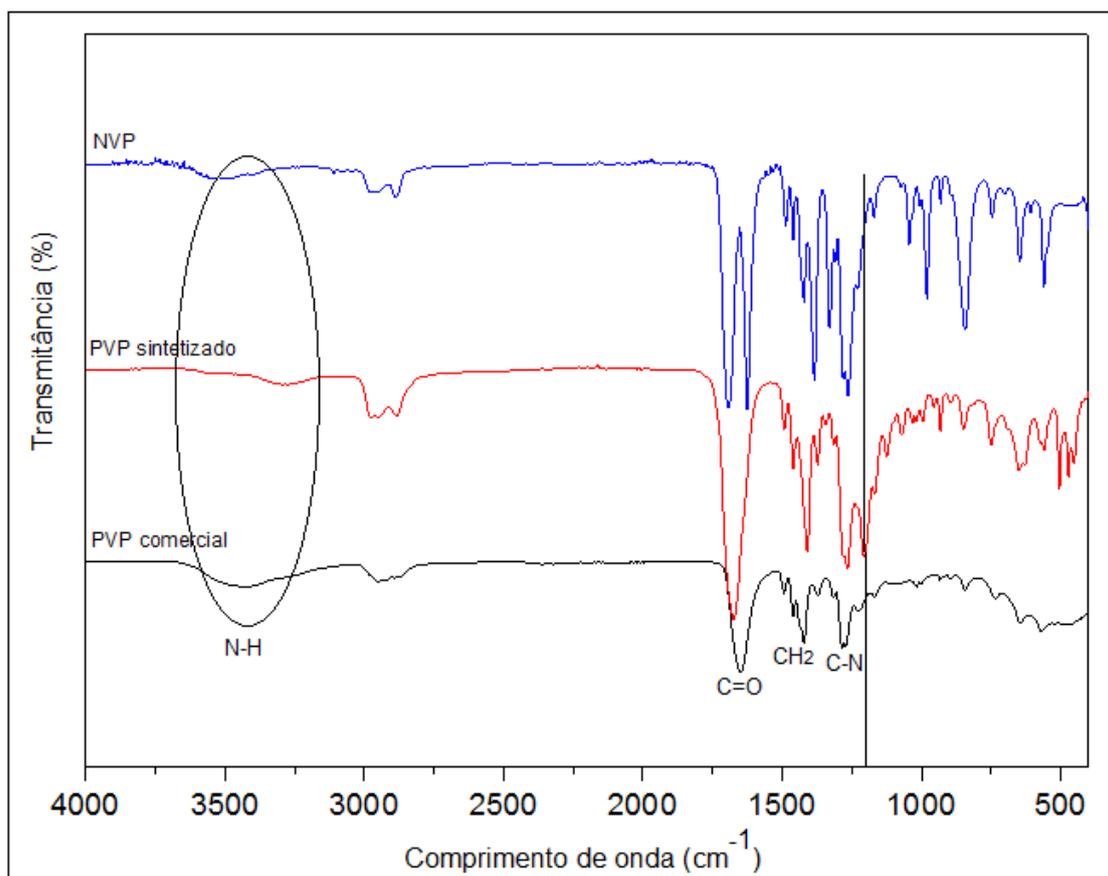


Figura 25 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de PVP comercial, PVP sintetizado e NVP.

Comparando os espectros do PVP sintetizado com o reportado na literatura, observou-se a formação de uma banda larga em 3434 cm^{-1} referente ao grupo O-H, atribuída a umidade presente na amostra que não foi observada no PVP sintetizado, como esperado. Portanto, entende-se que a banda de média absorção em 3250 cm^{-1} presente no PVP sintetizado pode ser atribuída ao grupo amida N-H (KOCZKUR *et al.*, 2015; LOPES e FASCIO, 2004). A banda identificada em 1250 cm^{-1} foi atribuída à presença de ligação éter que sugere a formação de ramificações por abertura do anel lactama (LOPES e FASCIO, 2004).

Tabela 7 - Atribuições dos principais modos vibracionais do PVP (PERIOTTO, 2012; LOPES e FASCIO, 2004).

Comprimento de onda (cm⁻¹)	Ligação	Especificação da ligação	Característica da banda	Grupo funcional
1700 – 1630	C=O	Estiramento	Forte	Carbonila
3250	N-H	Estiramento	Média	Amida
1180 – 1280	C-N	Estiramento	Fraca - média	Aril-alquil-amina
1430 - 1470	CH ₂	Deformação angular	Média	Alcano
1250	C-O	Estiramento	Média	Éter

Comparando os espectros do PVP sintetizado com os espectros do NVP, não se observou a presença da banda em 1250 cm⁻¹ no FTIR do monômero e sim a presença de uma banda de forte absorção na região de 1620 – 1680 cm⁻¹, referente ao estiramento C=C e que não está presente no FTIR do polímero. Esse resultado mostra que houve a quebra da ligação dupla do monômero para formação do polímero e que não há resíduos do monômero precursor na amostra de PVP sintetizado.

A banda identificada em 1250 cm⁻¹ pode ser atribuída ao grupo C-O de éteres (PERIOTTO, 2012). Isso sugere que a reação de polimerização formou uma ramificação, gerando o grupo funcional éter. Para que haja a formação desse grupo funcional, deve ocorrer a abertura do anel pirrolidona, abrindo a ligação C-N e gerando uma carga negativa no oxigênio, que ficaria disponível a fazer uma ligação com a dupla (C=C) do monômero. Como já foi dito anteriormente, a polimerização do PVP pode formar ramificações na presença de persulfato (HAAF, SANNER e STRAUB, 1985). O mecanismo de formação da ramificação não é muito conhecido. A literatura reporta que a reação de NVP com persulfato de potássio possivelmente envolve a abstração de um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica com a subsequente formação de ramificação; ou cisão de cadeia e outras reações concorrentes, tais como degradação oxidativa do polímero na presença de oxigênio, abertura do anel pirrolidona e a desativação de macrorradicais por reação com radicais de íons sulfato (CAN, 2005). Portanto, os espectros de FTIR do produto comercial e do produto sintetizado, a despeito de serem similares, sugerem a ocorrência de algumas reações laterais distintas e a possível ramificação.

4.1.2.5 Ressonância magnética nuclear (RMN)

O polímero sintetizado foi caracterizado por ressonância magnética nuclear em isótopo hidrogênio (^1H -RMN) para confirmar a formação do PVP. A Figura 26 mostra a estrutura polimérica mais provável do polímero e a Figura 27, mostra o espectro obtido para a amostra de PVP sintetizado.

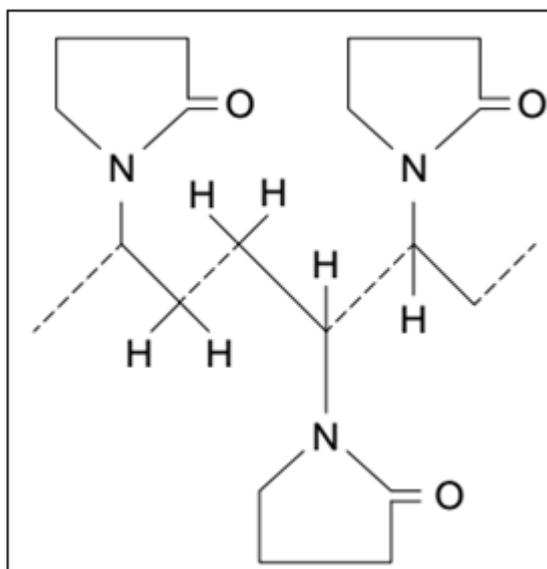


Figura 26 – Provável estrutura polimérica do PVP sintetizado.

O espectro de ^1H -RMN, conduzido no solvente CDCl_3 , revelou os deslocamentos químicos característicos de todas as ligações do PVP, organizados na Tabela 8 com as correspondentes atribuições. O tripleto formado em $\delta=3,5$ ppm (3) foi atribuído aos hidrogênios do anel, adjacente ao átomo de N ($-\text{H}_2\text{C}-\text{N}$), por possuir dois H vizinhos e integral normalizada de intensidade 2. O quintupletto posicionado em $\delta=2,0$ ppm (4) refere-se aos hidrogênios ligados ao carbono central do anel pirrolidona ($-\text{H}_2\text{C}$), por apresentar quatro H vizinhos e integral normalizada de intensidade 2. O tripleto localizado em $\delta=2,4$ ppm (5) foi atribuído aos hidrogênios ligados ao carbono adjacente ao grupo $\text{C}=\text{O}$, por apresentar dois H vizinhos e integral normalizada de intensidade 2. O quadripetlo posicionado em $\delta=5,6$ ppm (2) foi atribuído aos hidrogênios ligados ao carbono originalmente saturado e adjacente ao átomo de nitrogênio do anel pirrolidona ($-\text{HC}-\text{N}$), apresentando picos deslocado para a esquerda devido a eletronegatividade do N (PAVIA, LAMPMAN e KRIZ, 2001), por apresentar três H vizinhos e integral normalizada de intensidade 1. E o quadripetlo localizado em $\delta=1,6$ ppm (1) foi atribuído aos hidrogênios do grupo metileno ($-\text{H}_2-\text{C}$), por apresentar três H vizinhos e integral normalizada de intensidade 2. O singletto posicionado $\delta=7,3$ ppm refere-se ao solvente CDCl_3 .

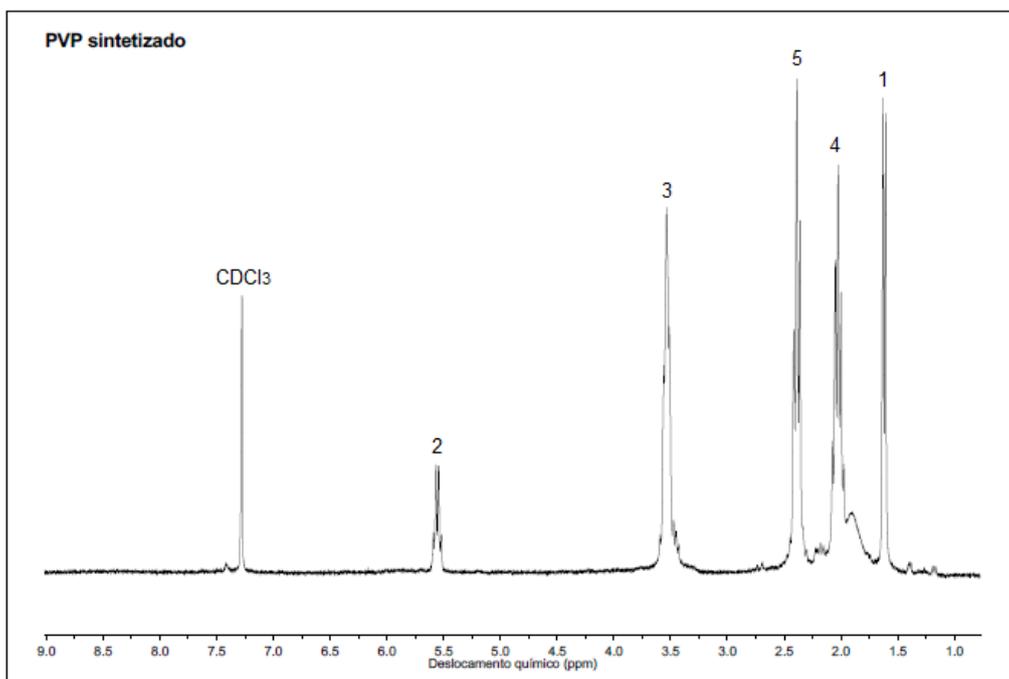


Figura 27 - Espectro de ^1H -RMN da amostra de PVP sintetizado.

Tabela 8 - Deslocamentos químicos referentes aos picos do polímero sintetizado (PAVIA, LAMPMAN e KRIZ, 2001).

Identificação do C	n ° de H	δ (ppm)	Integral normalizada	Picos
1	2	1,60	2~2,75	Quadrupletto
2	1	5,60	1~0,70	Quadrupletto
3	2	3,50	2~3,21	Tripletto
4	2	2,00	2~3,44	Quintupletto
5	2	2,40	2~3,07	Tripletto

Uma análise mais detalhada foi realizada para avaliar a formação de ramificações no PVP por intermédio da abertura do anel pirrolidona. Como já relatado anteriormente, para formar o grupo funcional éter deve haver a abertura do anel. A Figura 28 mostra as duas estruturas possíveis formadas com a abertura do anel e formação de ramificação. Na Figura 28 (a), a estrutura apresenta um átomo de carbono entre o oxigênio e o nitrogênio, enquanto na Figura 28 (b) a estrutura apresenta dois átomos de carbono entre o oxigênio e o nitrogênio.

A formação da estrutura (a) não é muito provável porque apareceria um tripleto em $\delta=5,5$ ppm e no espectro de RMN do polímero o deslocamento químico correspondente foi atribuído aos hidrogênios ligados ao carbono que está ligado ao

átomo de nitrogênio do anel pirrolidona (-HC-N), gerando um quadrupletto bem definido. Já a formação da estrutura (b) é mais provável de ocorrer, visto que o impedimento estérico é menor. O deslocamento químico apareceria na região entre 3,4 – 3,9 ppm, que pode ser observada no espectro do PVP como um ruído, sugerindo a formação da ramificação desta forma proposta. A intensidade da ramificação é pequena, como esperado, uma vez que as ramificações são aleatórias e, quando formadas, geram ramos idênticos à cadeia polimérica principal, formando uma proporção de cadeia-ramificação muito grande. Assim, o número de ligações éteres formadas é pequeno, quando comparado ao número de ligações poliméricas formadas por quebra de insaturações C=C. Portanto, este resultado corrobora a premissa de formação de ramificações na cadeia polimérica do PVP, por abertura do anel pirrolidona e formação de ligação éter, como pode ser indicado pela análise de FTIR.

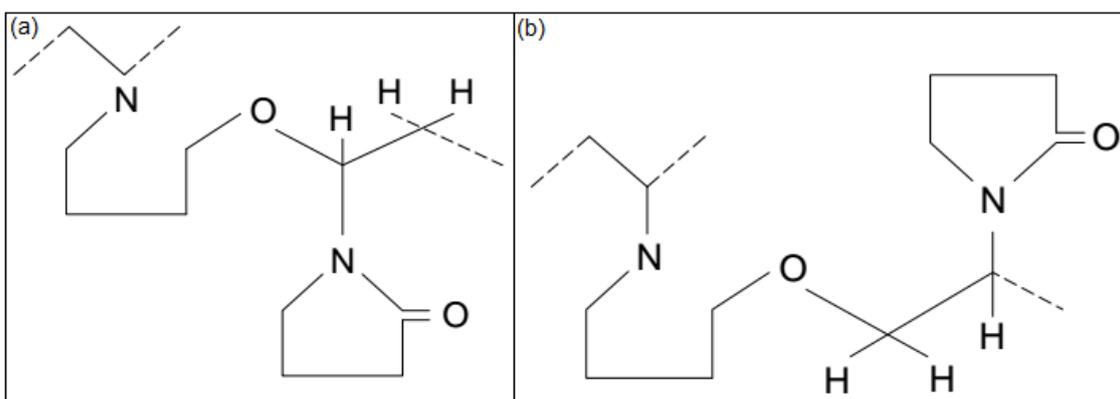


Figura 28 - Estruturas possíveis formadas com a abertura do anel.

Ao comparar o espectro do PVP sintetizado com o espectro de NVP (simulado no *software* MestReNova representado na Figura 29), é possível observar que não há presença de monômero residual no polímero obtido. No espectro do homopolímero não se observa a presença do duplo dubleto em torno de $\delta=5,0$ ppm e a formação do quadrupletto em $\delta=7,0$ ppm, característicos dos hidrogênios da dupla ligação (-H₂C=CH) existente no monômero.

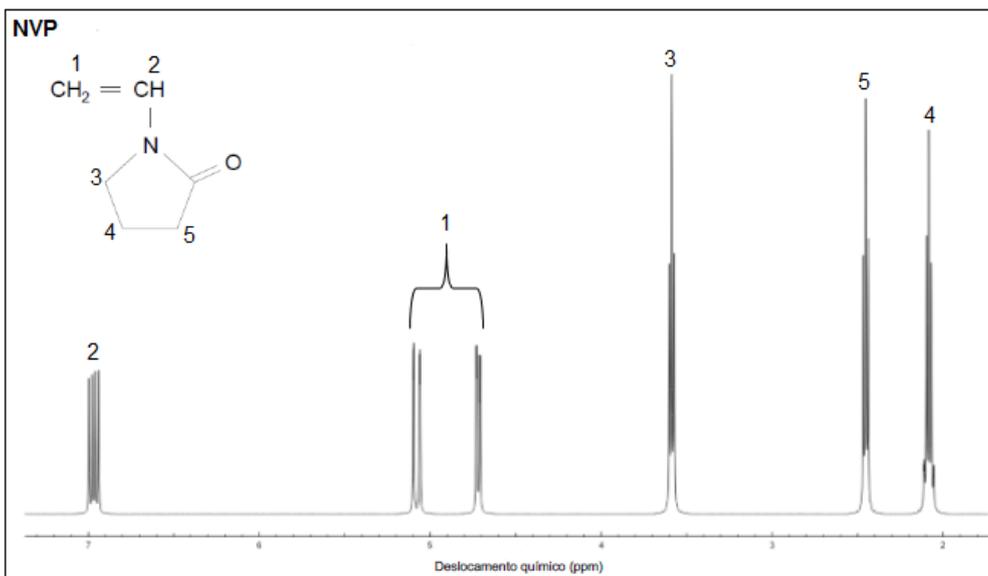


Figura 29 - Espectro de ^1H -RMN de NVP (simulado no *software* MestReNova).

A Figura 30 mostra o espectro de ^1H -RMN gerado para a amostra de PVP comercial. A diferença significativa entre os espectros de RMN do polímero sintetizado e do polímero comercial sugere que ambas as amostras não apresentam estruturas químicas correspondentes. O espectro de ^1H -RMN do PVP comercial, conduzido no solvente CDCl_3 , revelou os deslocamentos químicos referentes a algumas ligações presentes na estrutura do PVP puro (identificados na Figura 27) e deslocamentos químicos adicionais, sugerindo que o polímero comercial contém impurezas ou outros aditivos, usualmente necessários para o processamento do polímero.

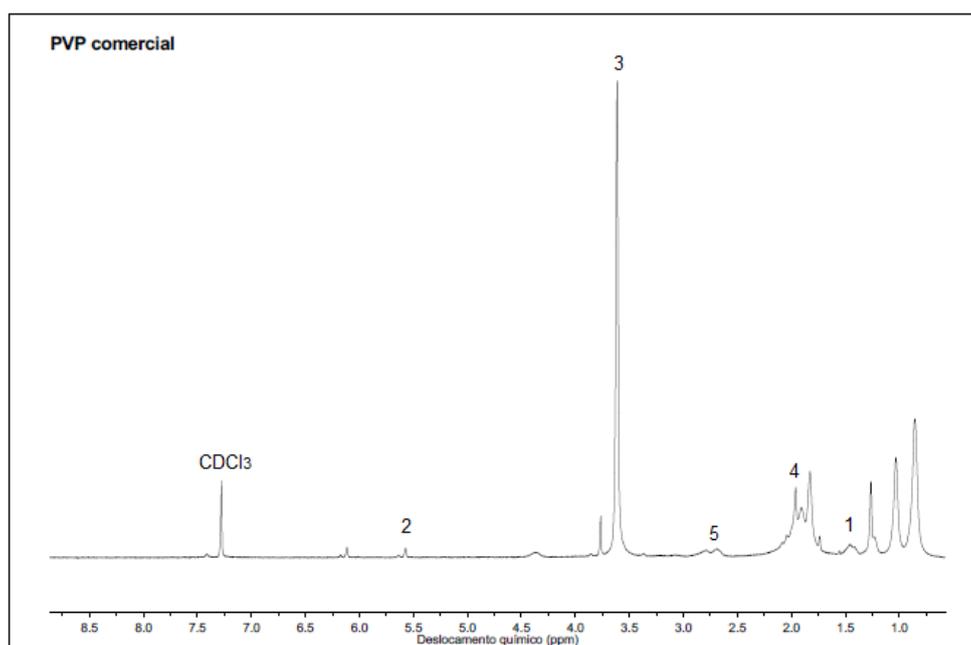


Figura 30 - Espectro de ^1H -RMN da amostra de PVP comercial.

4.1.2.6 Potencial Zeta (ζ)

De acordo com Velasco *et al.* (2009), a superfície do cabelo apresenta complexo balanço de cargas elétricas positivas e negativas. A molécula de queratina, principal componente do cabelo, apresenta um ponto em que a quantidade de cargas positivas e negativas são iguais para um dado valor de pH, denominado ponto de carga zero (p.c.z.). Na ausência de adsorção específica, o ponto de carga zero é igual ao ponto isoelétrico, em que o potencial eletrocinético (potencial Zeta) é zero.

No presente trabalho, uma amostra de cabelo caucasiano castanho escuro, obtida de uma doadora, mostrado na Figura 31, após 24 horas submersa em uma solução de KCl 0,001 M, foi submetida à análise de medida de potencial Zeta em diferentes valores de pH.



Figura 31 - Amostra de cabelo caucasiano castanho escuro, obtida de uma doadora.

A Figura 32 mostra a curva de potencial Zeta [ζ , mV] do cabelo em função do pH. Com o auxílio dessa curva, foi possível obter a medida do ponto isoelétrico (P.I) do cabelo. Foram utilizadas soluções de NaOH e HCl 1 M na titulação da solução de KCl. Observa-se que, à medida em que o pH do meio aumentou, tornando-se menos ácido, o potencial Zeta do cabelo se tornou mais negativo. O ponto em que a carga líquida da molécula de queratina do cabelo se tornou nula foi o de pH igual a 4,5, caracterizando o P.I. Esse resultado está de acordo com os valores reportados por Cook e Smith (1971), que estipularam experimentalmente uma faixa de P.I do cabelo de 3,3 a 4,5. O baixo valor de P.I obtido para a amostra de cabelo mostra que a superfície da fibra

capilar apresenta caráter ácido. Isso pode ser explicado pela quebra das ligações cisteídicas, seguidas pela formação de grupos iônicos de oxiácidos de enxofre na superfície do cabelo (PARREIRA, 1980).

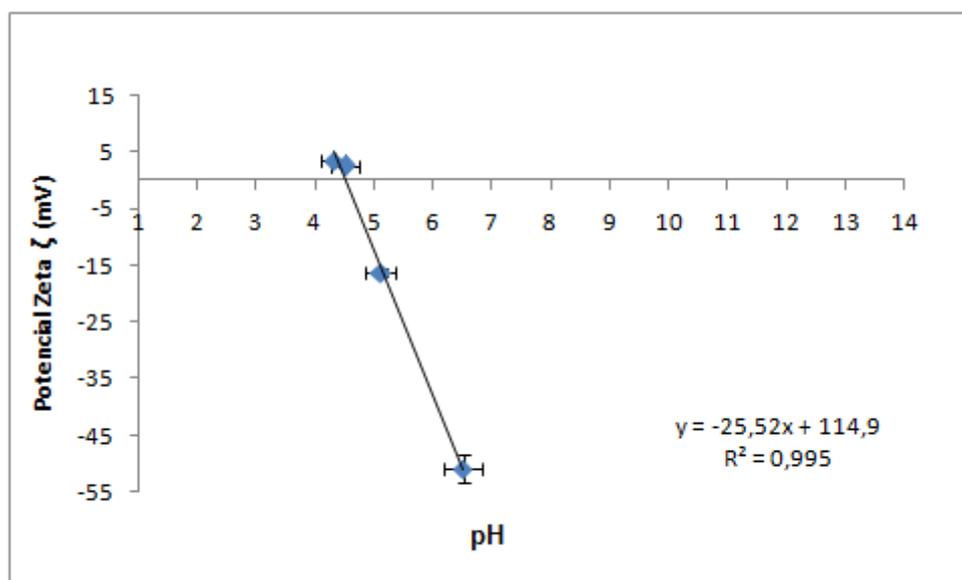


Figura 32 - Potencial Zeta da amostra de cabelo como função do pH em solução de KCl 0,001 M.

A amostra de cabelo também ficou submersa durante 24 horas em soluções de PVP sintetizado, com concentrações de 0,5 e 1 % (m/v). Para cada solução, em um pH fixo de 5,5, mediu-se o potencial Zeta, a fim de compreender como o polímero sintetizado modificava as propriedades da superfície do cabelo. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 9.

Na ausência de PVP, em pH 5,5, o cabelo apresentou um potencial Zeta de $\zeta = -25,46$ mV. Observa-se que, na presença das soluções de PVP sintetizado, esse valor se tornou mais negativo, à medida que a concentração de polímero aumentou. Isso mostra que, mesmo que o PVP seja um polímero eletricamente neutro, com separação de cargas positiva e negativa, ele confere ao cabelo um caráter aniônico. Esse comportamento talvez pudesse ser esperado, pois quando o cabelo é deixado em pH superior ao P.I, ele tende a se tornar mais negativo, uma vez que o grupo NH_3^+ da proteína perde a sua carga (ROBBINS, 2002). A presença do PVP parece potencializar esse efeito. Esse resultado não compromete o uso pretendido do polímero, para a formulação de xampus, dado que o caráter aniônico gerado no cabelo é comum na aplicação desses cosméticos, que tendem a aumentar a carga eletrostática dos fios, o que é compensado pelo uso posterior dos condicionadores (ABRAHAM *et al.*, 2009b).

Tabela 9 - Potencial Zeta de amostra de cabelo virgem em soluções de PVP sintetizado em pH igual a 5,5.

Solução (% m/v)	Potencial Zeta ζ (mV)
PVP sintetizado 0,5 %	-34,41
PVP sintetizado 1 %	-49,54

4.1.2.7 Comentários finais

Um estudo preliminar do comportamento cinético da reação de polimerização do PVP foi realizado a diferentes níveis de temperaturas (50, 55 e 60 °C) e com isso fixou-se uma temperatura de trabalho para as etapas experimentais seguintes. As três condições de temperatura aplicadas mostraram um comportamento cinético lento. A 55 °C a reação se manteve estável, atingindo altas conversões, corroborando resultados já reportados na literatura (MACHADO, 2014). Por isso, a temperatura de 55 °C foi a escolhida como referência no trabalho. Em seguida, foram realizadas caracterizações na amostra de PVP gerada na reação de polimerização em solução a 55 °C e os resultados foram comparados com uma amostra de PVP comercial, utilizada como referência.

Diante dos resultados obtidos para a caracterização dos homopolímeros, observou-se que as amostras de PVP comercial e PVP sintetizado apresentam propriedades diferentes. As massas molares médias, a estabilidade térmica e a Tg de ambos apresentaram valores distintos, indicando que as amostras foram sintetizadas em solventes diferentes e que pode ter ocorrido a formação de uma ramificação discreta no polímero sintetizado. Indícios de que houve formação de ramificação na reação de polimerização do PVP foram comprovadas pelas análises de FTIR e RMN, mostrando que possivelmente formou-se o grupo funcional éter. Por meio dessas análises, observou-se também que não há resíduos de monômero no PVP sintetizado e que a amostra de PVP comercial contém impurezas ou aditivos e cargas adicionados na fase de processamento.

A amostra de cabelo caucasiano utilizada na medida de potencial Zeta mostrou que a superfície da fibra capilar apresenta caráter ácido. Na presença de solução de PVP sintetizado, o potencial Zeta do cabelo se tornou mais negativo, à medida que a concentração de polímero aumentou, mostrando que, mesmo que o PVP seja um

polímero eletricamente neutro, com separação de cargas positiva e negativa, ele confere ao cabelo um caráter aniônico.

Vale ressaltar que a menor estabilidade térmica do PVP sintetizado não compromete a aplicação pretendida do polímero, para a formulação de xampus e loções cosméticas, dado que o preparo e uso desses produtos ocorre sempre a temperaturas brandas. Além disso, o caráter aniônico gerado no cabelo, na presença do PVP sintetizado, é um efeito comum em aplicações de xampus, que tendem a aumentar a carga eletrostática dos fios, o que deve ser compensado com o uso posterior dos condicionadores.

4.2 Copolímeros

4.2.1 Reação de copolimerização

As reações de copolimerização em solução via radicais livres de NVP com os comonômeros ácido acrílico, ácido metacrílico e acetato de vinila, para obtenção dos copolímeros [P(VP-co-AA)], [P(VP-co-AMA)] e [P(VP-co-AV)], foram conduzidas em tubos de ensaio, como descrito no Capítulo 3. A fim de compreender como a inserção dos comonômeros afeta o comportamento cinético da reação de formação do PVP, realizou-se um estudo de conversão das reações de copolimerização, por meio da técnica de gravimetria. Os resultados de conversão obtidos para tais condições estão apresentados na Figura 33.

Observa-se que nos três casos o comportamento cinético da reação de copolimerização foi extremamente rápido, ao contrário da polimerização de PVP, atingindo altas conversões em apenas 5 minutos de reação. As três copolimerizações mantiveram um comportamento de conversão crescente durante toda a trajetória de reação, aumentando ligeiramente os valores de conversão ao longo do tempo, gerando valores finais muito próximos. Comparando-se a taxa de homopolimerização do PVP com a taxa de copolimerização, fica evidente que a presença dos comonômeros afeta significativamente o comportamento da reação. A inserção dos comonômeros diminuiu muito o tempo de polimerização e diminuiu um pouco os valores finais de conversão.

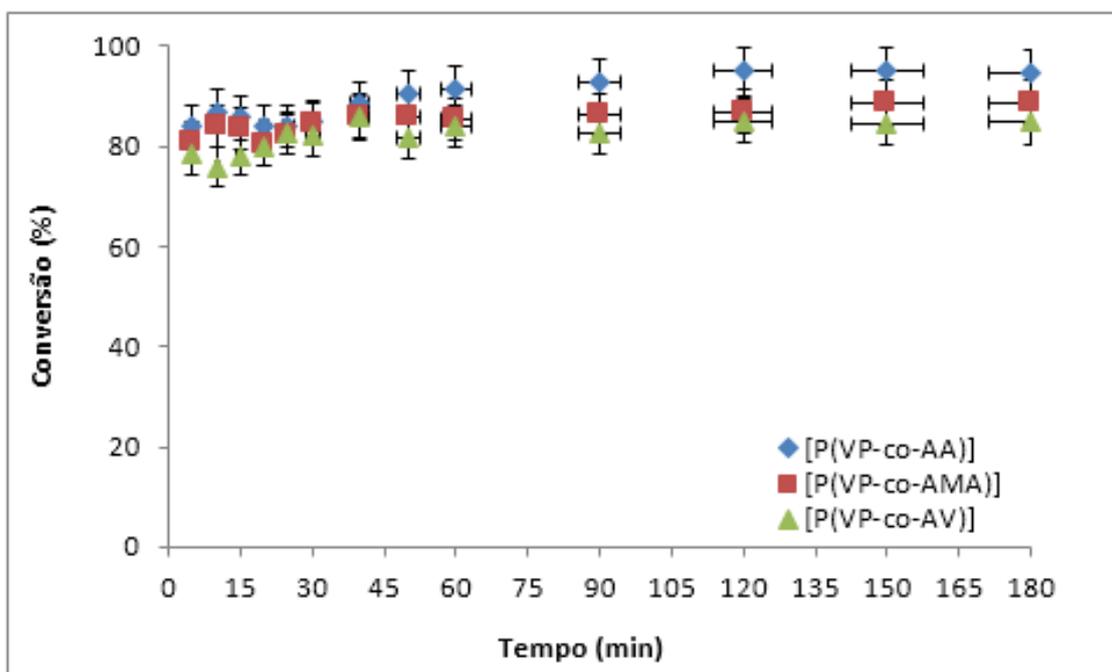


Figura 33 - Conversão de monômero nas copolimerizações com ácido acrílico, ácido metacrílico e acetato de vinila.

Esses resultados podem ser considerados surpreendentes e encontram respaldo em vários fenômenos distintos. Um desses fenômenos é a razão de reatividade em copolimerizações. Esse parâmetro oferece informações importantes sobre a reatividade dos pares de monômeros, como o aumento da reatividade em copolimerizações que ocorrem quando as razões de reatividade são menores do que 1 (HEMALATHA *et al.*, 2014; REIS, 2011). De acordo com Odian (2004), as taxas de copolimerização relativas de monômeros muitas vezes podem ter pouca semelhança com as taxas relativas de homopolimerização, podendo ser maiores ou menores. O NVP na maioria das copolimerizações apresenta razões de reatividades menores do que 1 que, conseqüentemente, aumentam a reatividade da reação como já reportado para o ácido acrílico, ácido metacrílico e metacrilato de metila (SHODH GANGA, 2017). No caso da copolimerização com o acetato de vinila, o NVP geralmente é mais reativo e tende a gerar razão de reatividade maior do que 1, diminuindo assim a reatividade da copolimerização, o que de fato não foi observado no presente trabalho (SHODH GANGA, 2017).

Deve-se ressaltar que as razões de reatividade têm sido obtidas em diferentes solventes e com diferentes sistemas de iniciação, não sendo óbvio que esses dados possam ser transportados diretamente para as polimerizações em fase aquosa

iniciadas por persulfato de potássio devido aos inevitáveis efeitos de carga elétrica do meio polar.

O aumento da taxa nas reações de copolimerização pode ter ocorrido também devido ao aumento da concentração total de monômeros, em comparação com a homopolimerização, no meio reacional, originando o efeito gel. Esse fenômeno cinético, que pode aparecer no decorrer da reação, está relacionado à redução da mobilidade das cadeias em crescimento, havendo uma queda significativa nas taxas de terminação. Conseqüentemente, ocorre um aumento líquido das taxas de polimerização, resultando em uma auto-aceleração da reação (PINTO, 2013; MACHADO, LIMA e PINTO, 2007). Com base nesses resultados foram propostos os experimentos descritos na próxima seção.

4.2.2 Caracterização dos copolímeros

Assim como realizado com o homopolímero, os copolímeros produzidos também foram caracterizados de acordo com suas propriedades químicas, térmicas e de superfície. A maioria das caracterizações requeria que as amostras estivessem secas. As amostras dos copolímeros [P(VP-co-AA)] e [P(VP-co-AMA)] requeriam de 15 a 20 dias para secar, formando filmes transparentes, com aspecto menos pegajoso que o do filme de PVP sintetizado. A amostra referente à copolimerização com acetato de vinila demorava muito para secar e não formava filme. O tempo de secagem é certamente influenciado pela afinidade elevada dos materiais pela água, tornando o processo de secagem lento.

Os resultados obtidos por meio dessas caracterizações foram comparados aos resultados obtidos nas análises de amostras de PVP sintetizado, a fim de caracterizar os efeitos causados pela inserção de um grupo funcional adicional, com características diferentes, à cadeia do PVP. Foi realizado também um estudo estatístico com o objetivo de quantificar como as principais variáveis envolvidas no processo de copolimerização afetam o andamento da reação de copolimerização e as propriedades dos copolímeros produzidos.

4.2.2.1 Análise estatística

Com o intuito de caracterizar os efeitos e impactos causados pelas principais variáveis de entrada [temperatura (T), carga de monômero (CM) e carga de iniciador (CI)] relacionadas ao processo de copolimerização com as respostas desejadas, [conversão (CONV) e massa molar média (MM)], realizou-se um estudo estatístico,

utilizando o *software* STATISTICA, versão 7.0, desenvolvido pela Stat Soft Inc. Para cada sistema de copolimerização empregado no presente trabalho foi realizado um processo de estimação de parâmetros com o objetivo de obter um modelo estatisticamente significativo, com base em um plano experimental. Realizou-se também uma avaliação da correlação existente entre as variáveis de entrada e as variáveis de saída do processo por intermédio da análise da matriz de correlações.

A etapa de estimação de parâmetros permite inferir os valores dos parâmetros do modelo por meio de uma comparação estabelecida entre dados experimentais e um modelo disponível para o processo. O processo se inicia com a definição de um modelo para descrição dos dados experimentais e, em seguida, define-se uma função objetivo para comparação entre os valores calculados pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente (SCHWAAB e PINTO, 2007). A função objetivo a ser minimizada no processo de estimação de parâmetros foi formulada com base na metodologia de máxima verossimilhança, admitindo que os erros de modelagem podem ser utilizados como amostras dos erros experimentais. Admitindo-se que os erros experimentais são constantes e que as variáveis independentes são isentas de erro, obtém-se a função objetivo de mínimos quadrados:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - y_i^c)^2 \quad (4)$$

Em que NE é o número de experimentos realizados, y_i^e é o valor da medida experimental na condição i e y_i^c é o valor da medida calculada pelo modelo na condição i .

O primeiro sistema de copolimerização estudado foi o da copolimerização de NVP com ácido acrílico, para obtenção do copolímero [P(VP-co-AA)]. Os resultados experimentais de conversão e massa molar média, para tal sistema, obtidos por meio do planejamento experimental fatorial, estão dispostos na Tabela 10. Nota-se que as variáveis de saída apresentam ampla faixa de valores para as diferentes condições do planejamento experimental e que as réplicas no ponto central apresentaram boa reprodutibilidade.

Tabela 10 - Resultados obtidos do planejamento experimental fatorial para o copolímero [P(VP-co-AA)].

[P(VP-co-AA)]					
Experimento	T (°C)	CM (%)	CI (%)	CONV (%)	$\overline{M}_w \times 10^5$ (Da)
1	50	30	0,1	64,82	4,41
2	60	30	0,1	68,49	2,88
3	50	70	0,1	48,54	4,52
4	60	70	0,1	31,98	5,43
5	50	30	0,3	89,86	1,11
6	60	30	0,3	82,78	0,83
7	50	70	0,3	88,12	0,92
8	60	70	0,3	86,55	1,33
9	55	50	0,2	90,03	1,99
10	55	50	0,2	82,01	2,50
11	55	50	0,2	86,18	2,33

A fim de avaliar quais variáveis estão correlacionadas entre si, calculou-se a matriz de correlações do processo, como mostrado na Tabela 11. Observa-se que as variáveis independentes (T, CM e CI) não estão correlacionadas entre si, já que foi realizado um planejamento fatorial ortogonal a dois níveis. A variável carga de iniciador está significativamente correlacionada com as variáveis de saída conversão e massa molar média e existe uma alta correlação entre as duas variáveis de saída. Surpreendentemente, a temperatura não parece afetar muito o andamento da reação, assim como a carga inicial de monômero, sugerindo que o efeito gel não é o fator preponderante para explicar os resultados obtidos.

Tabela 11 - Matriz de correlações referente ao copolímero [P(VP-co-AA)].

[P(VP-co-AA)]					
Variável	T	CM	CI	CONV	MM
T	1,00	0,00	0,00	-0,13	-0,03
CM	0,00	1,00	0,00	-0,30	0,21
CI	0,00	0,00	1,00	0,78	-0,92
CONV	-0,13	-0,30	0,78	1,00	-0,91
MM	-0,03	0,21	-0,92	-0,91	1,00

* Os valores significativamente correlacionados estão em vermelho na matriz de correlação.

A carga de iniciador apresenta uma alta correlação com a conversão, mostrando que essa variável de saída é fortemente afetada por CI. O fato do valor da correlação ser positivo indica que, à medida que CI aumenta, a conversão também aumenta, como esperado. Em relação à massa molar média, à medida que CI aumenta M_w diminui, tendo em vista o fator de correlação negativo, como esperado. Esse efeito está de acordo com o reportado na literatura. Segundo Odian (2004), o aumento na quantidade de iniciador em uma reação de polimerização gera maior concentração de radicais livres no meio reacional, acelerando a reação e aumentando o valor de conversão. Além disso, o comprimento médio da cadeia é inversamente proporcional à concentração de radicais, de maneira que o aumento na concentração de iniciador produz cadeias poliméricas menores. Isso também explica o fato das variáveis de saída, conversão e massa molar, estarem correlacionadas de maneira inversa.

Na Tabela 12 pode-se perceber também a baixa correlação existente entre a temperatura e a carga de monômero com a conversão e com a massa molar média. A temperatura exerce pouco efeito sobre as variáveis de saída, o que pode ser explicado pela pequena variação de temperaturas no planejamento experimental. A carga de monômero exerce um efeito negativo pouco significativo sobre a conversão, de modo que o aumento na carga de monômero gera conversões menores e massas molares médias maiores, o que pode ser explicado pela menor quantidade relativa de iniciador.

O processo de modelagem e estimação de parâmetros foi realizado de forma iterativa. Inicialmente, foram elaborados modelos, partindo-se de uma expressão mais completa, considerando os efeitos principais e efeitos de sinergia entre as variáveis (PINTO, 2013). O coeficiente de correlação entre os dados experimentais e o modelo foi levado em consideração, sendo considerado satisfatório um valor acima de 0,7. A partir do modelo selecionado, os parâmetros não significativos (que apresentavam valores de significância menores que 0,05) eram progressivamente descartados, do menos significativo para o mais significativo. Então, o coeficiente de correlação entre os dados experimentais e o novo modelo era novamente calculado. Esse processo foi repetido até que todos os parâmetros fossem significativos, com um valor de correlação satisfatório. O modelo inicial, ajustado para a conversão, se baseou na Equação 5.

$$CONV = a_0 + a_1T + a_2CM + a_3CI + b_{12}TCM + b_{13}TCI + b_{23}CMCI \quad (5)$$

Para a realização da modelagem empírica, a função objetivo considerada foi definida pelo método dos mínimos quadrados. A definição do modelo foi baseada na justificativa de que não há fusão de efeitos no plano fatorial completo. O método

utilizado para estimação dos parâmetros foi o de Hooke-Jeeves e Quasi-Newton, considerando a tolerância de 10^{-13} para o cálculo numérico das derivadas, o número máximo de iterações de 100 e usando como critério de convergência absoluto o valor de 10^{-7} (PINTO, 2013).

A Tabela 12 mostra os parâmetros estimados na última iteração realizada para a obtenção do modelo para a conversão, bem como o valor do coeficiente de correlação. A partir dessa tabela, obteve-se o modelo final mostrado na Equação 6.

Tabela 12 - Parâmetros e coeficiente de correlação do modelo de conversão para [P(NVP-co-AA)].

R = 0,79463				
	a₀	a₂	a₃	b₂₃
Estimate	74,486	-6,345	16,686	6,853
Std. Err.	1,209	2,836	2,836	2,836
t (2)	61,595	-4,474	11,767	4,833
p-level	0	0,046	0,007	0,04

$$CONV = (74,486 \pm 1,209) - (6,345 \pm 2,836)CM + (16,686 \pm 2,836)CI + (6,853 \pm 2,836)CMCI \quad (6)$$

Observa-se pelo modelo obtido que a carga de monômero e a carga de iniciador exercem efeito tanto nos termos principais como nos termos de sinergia, indicando que apenas essas variáveis afetam o sistema, com maior importância do termo de iniciação. Isso sugere a existência de efeito quadrático. A inserção desse efeito quadrático eleva o valor do coeficiente de correlação para 0,9. Contudo, este efeito não inviabiliza a análise do resultado, uma vez que valores de R acima de 0,7 são aqui considerados satisfatórios, como mostrado na Figura 34. A inserção do efeito quadrático foi evitada porque não é possível identificar a fonte do efeito com base no plano experimental proposto.

A relação entre os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo obtido está representada no gráfico da Figura 35. Este gráfico dá ideia de como os valores experimentais se ajustam ao modelo. Pode-se observar que há um desvio entre os dados experimentais e o modelo, causado provavelmente pelo efeito quadrático. Esse desvio da idealidade pode também ser um indício que o erro está

maximizado, embora pareça óbvio que as tendências relevantes foram capturadas pela análise.

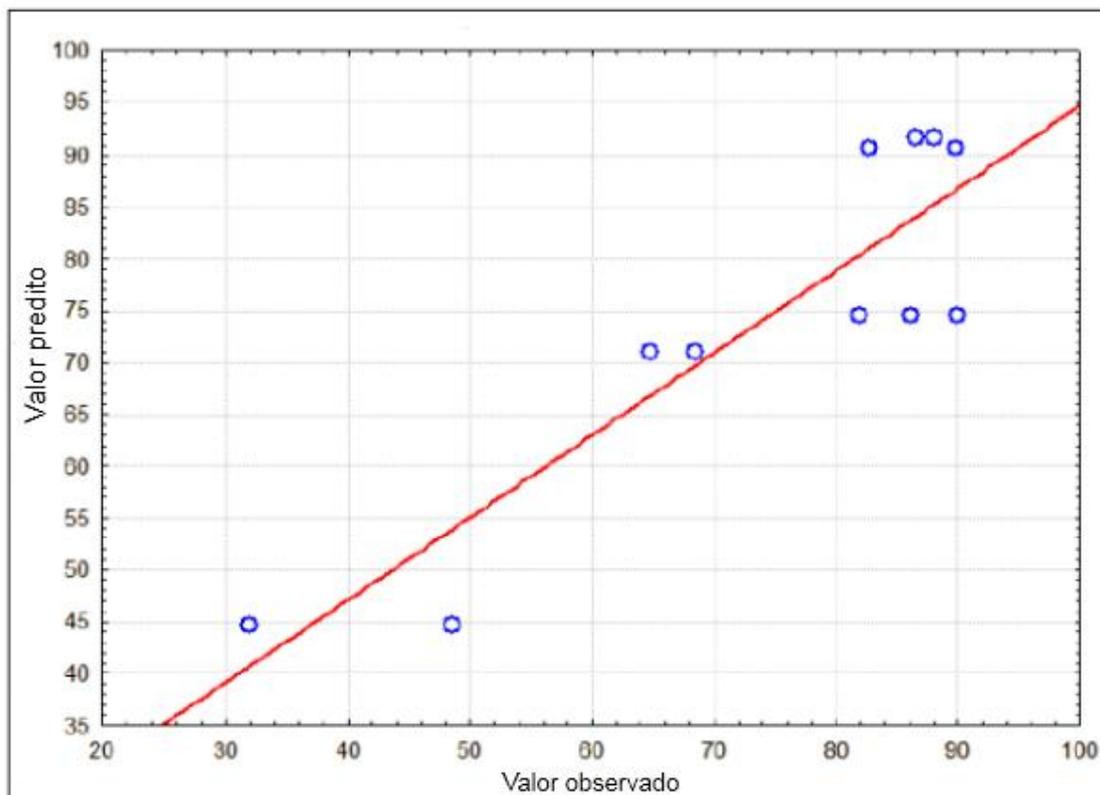


Figura 34 - Relação entre os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo empírico de conversão para o [P(VP-co-AA)].

O mesmo procedimento iterativo foi realizado para obtenção do modelo referente à massa molar, cujo modelo inicial está mostrado na Equação 7. Esse processo se deu até que todos os parâmetros fossem significativos, com um valor de correlação satisfatório. O modelo final obtido após as iterações mostrou que apenas o parâmetro relacionado à variável carga de iniciador foi significativo, exercendo efeito sobre os termos principais, sem a presença de efeitos de sinergia. O modelo foi considerado satisfatório, uma vez que resultou em um coeficiente de correlação igual a 0,91761.

$$MM = a_0 + a_1T + a_2CM + a_3CI + b_{12}TCM + b_{13}TCI + b_{23}CMCI \quad (7)$$

O segundo sistema de copolimerização estudado foi o da copolimerização de NVP com ácido metacrílico para obtenção do copolímero [P(VP-co-AMA)]. Os resultados experimentais de conversão e massa molar média para tal sistema, obtidos por meio do planejamento experimental fatorial, estão dispostos na Tabela 13. Nota-se que as variáveis de saída apresentaram menor faixa de valores em comparação com a copolimerização com ácido acrílico, para as diferentes condições do planejamento

experimental e que as réplicas no ponto central apresentaram boa reprodutibilidade (com maior dispersão para a conversão).

Observou-se também que o AMA é mais reativo que o AA. Como reportado na literatura (CHAPIRO, 1989), as composições de copolímeros que envolvem os ácidos acrílico e metacrílico podem variar significativamente com a natureza do solvente utilizado na reação de copolimerização via radicais livres ou apenas serem ligeiramente afetadas. Chapiro e Trung (1974) avaliaram a copolimerização do AA e AMA com o NVP e observaram uma forte interação molecular entre os dois monômeros; um pequeno efeito do solvente dimetilformamida para o sistema AA-NVP; e maior reatividade do ácido metacrílico, conduzindo a copolímeros com elevado teor de AMA para uma ampla faixa de alimentação de monômeros.

Tabela 13 - Resultados obtidos do planejamento experimental para o copolímero [P(VP-co-AMA)].

[P(VP-co-AMA)]					
Experimento	T (°C)	CM (%)	CI (%)	CONV (%)	$\overline{M}_w \times 10^5$ (Da)
1	50	30	0,1	53,28	2,90
2	60	30	0,1	77,71	1,11
3	50	70	0,1	86,06	3,00
4	60	70	0,1	69,40	3,15
5	50	30	0,3	85,95	1,24
6	60	30	0,3	86,17	3,39
7	50	70	0,3	87,04	1,23
8	60	70	0,3	87,98	1,13
9	55	50	0,2	90,04	2,08
10	55	50	0,2	89,61	2,32
11	55	50	0,2	75,34	2,23

Na Tabela 14 estão dispostos os resultados referentes ao cálculo da matriz de correlações relativa ao copolímero [P(VP-co-AMA)]. É possível perceber, assim como no sistema anterior, que as variáveis independentes (T, CM e CI) não estão correlacionadas, uma vez que foi realizado um planejamento fatorial ortogonal. Nesse sistema, apenas a variável carga de iniciador está significativamente correlacionada com a conversão. Essa correlação é positiva, de forma que, à medida que CI aumenta, a conversão também aumenta. Existe ainda uma baixa correlação entre CI e M_w ; contudo, do mesmo modo que anteriormente, à medida que CI aumenta M_w

* Os valores significativamente correlacionados estão em vermelho na matriz de correlação.

diminui. As razões para tais resultados são as mesmas explicadas para o sistema anterior.

Observa-se uma vez mais a baixa correlação entre a temperatura e as variáveis de saída, causada possivelmente pela pequena variação dos valores de temperatura no planejamento experimental. Nesse caso, a carga de monômero exerce um efeito positivo sobre a conversão, embora fraco, de forma que um aumento na carga de monômero gera conversões maiores, com efeito muito pouco significativo sobre M_w .

Tabela 14 - Matriz de correlações referente ao copolímero [P(VP-co-AMA)].

[P(VP-co-AMA)]					
Variável	T	CM	CI	CONV	MM
T	1,00	0,00	0,00	0,09	0,05
CM	0,00	1,00	0,00	0,27	-0,02
CI	0,00	0,00	1,00	0,60	-0,41
CONV	0,09	0,27	0,60	1,00	-0,36
MM	0,05	-0,02	-0,41	-0,36	1,00

O procedimento iterativo para obtenção do modelo referente à conversão mostrou que apenas o parâmetro relacionado à carga de iniciador foi significativo, com um coeficiente de correlação abaixo de 0,7, e igual a $R = 0,60369$. O valor do coeficiente de correlação foi baixo porque a redução de parâmetros significativos tende a reduzir esse valor, gerando um modelo não satisfatório e não representativo dessa variável. O modelo referente à massa molar média não mostrou correlação entre as variáveis, como esperado, uma vez que a correlação existente entre as variáveis de entrada com M_w são baixas, não sendo satisfatório também. Esses resultados estão possivelmente relacionados à menor variação dos resultados no plano e a maior variabilidade dos dados no ponto central.

Por fim, o terceiro sistema de copolimerização estudado foi o da copolimerização de NVP com acetato de vinila para obtenção do copolímero [P(VP-co-AV)]. Os resultados experimentais de conversão e massa molar, expressa em valor de K, notação adotada na literatura técnico-científica para representar a massa molar de PVP e seus copolímeros (MACHADO, 2014), obtidos por meio do planejamento experimental fatorial estão dispostos na Tabela 15. Nota-se que as variáveis de saída não apresentam ampla faixa de valores para as diferentes condições do planejamento

experimental e que as réplicas no ponto central apresentaram boa reprodutibilidade apenas para a conversão (se o resultado do experimento 11 não for descartado como *outlier*).

Segundo Wu (2003), a utilização mais comum de PVP e seus copolímeros ocorre quando a massa molar média está entre os valores de 10 a 120 em valor de K, correspondentes a $\bar{M}_w = 2,595 \times 10^3$ e $\bar{M}_w = 2,866 \times 10^6$, respectivamente. Para o sistema em estudo, os valores obtidos de K foram altos, todos acima de 120, caracterizando altas massas molares do copolímero obtido em meio aquoso e explicando a baixa solubilidade no meio orgânico usado para as análises de GPC.

Tabela 15 - Resultados obtidos do planejamento experimental para o copolímero [P(VP-co-AV)].

[P(VP-co-AV)]					
Experimento	T (°C)	CM (%)	CI (%)	CONV (%)	K
1	50	30	0,1	70,48	322,18
2	60	30	0,1	80,71	290,30
3	50	70	0,1	63,60	269,26
4	60	70	0,1	72,97	244,97
5	50	30	0,3	108,38	403,97
6	60	30	0,3	99,06	123,19
7	50	70	0,3	91,86	243,42
8	60	70	0,3	93,70	287,15
9	55	50	0,2	82,81	210,11
10	55	50	0,2	83,29	210,11
11	55	50	0,2	86,21	129,01

A Tabela 16 mostra os resultados referentes ao cálculo da matriz de correlações relativa às amostras obtidas das reações de copolimerização. É possível perceber que as variáveis independentes (T, CM e CI) estão descorrelacionadas, uma vez que foi realizado um planejamento fatorial ortogonal. Nesse sistema, apenas a variável carga de iniciador está significativamente correlacionada * com a conversão. Essa correlação é positiva, já que, à medida que CI aumenta, a conversão também aumenta. Existe ainda uma baixa correlação entre CI e K; porém, da mesma maneira que nos sistemas de copolimerização anteriores, à medida que CI aumenta, o valor de K e, conseqüentemente, de massa molar, diminui. As razões para tais resultados são as mesmas explicadas para os sistemas anteriores.

* Os valores significativamente correlacionados estão em vermelho na matriz de correlação.

Observa-se que a temperatura apresenta baixa correlação positiva com a conversão e baixa correlação negativa com a massa molar. A baixa correlação, assim como nos sistemas de copolimerização anteriores, pode ser explicada pela pequena variação dos valores de temperatura no planejamento experimental. A carga de monômero exerce um efeito negativo sobre a conversão e sobre a massa molar, de forma que na copolimerização de NVP com acetato de vinila a tendência é obter conversões e massas molares maiores, à medida que se diminui a carga de monômero empregada na reação.

Tabela 16 - Matriz de correlações referente ao copolímero [P(VP-co-AV)].

[P(VP-co-AV)]				
Variável	T	CM	CI	CONV
T	1,00	0,00	0,00	0,10
CM	0,00	1,00	0,00	-0,31
CI	0,00	0,00	1,00	0,90
CONV	0,10	-0,31	0,90	1,00
K	-0,40	-0,13	-0,09	0,05

O procedimento iterativo para obtenção do modelo referente à conversão foi conduzido até que todos os parâmetros fossem significativos, com um valor de correlação satisfatório. O modelo inicial, ajustado para a conversão se baseou na Equação 5. Com base nos parâmetros estimados e mostrados na Tabela 17, obteve-se o modelo final da Equação 8.

Tabela 17 - Parâmetros e coeficiente de correlação do modelo de conversão para o [P(VP-co-AV)].

R = 0,98073				
	a₀	a₂	a₃	b₁₃
Estimate	84,824	-4,562	13,155	-3,385
Std. Err.	0,920	1,079	1,079	1,079
t (7)	92,189	-4,229	12,193	-3,137
p-level	0,000	0,003	0,000	0,002

$$CONV = (84,824 \pm 10,920) - (4,562 \pm 1,079)CM + (13,155 \pm 1,079)CI - (3,137 \pm 1,079)TCI \quad (8)$$

Observa-se no modelo obtido que a temperatura não exerce efeito significativo sobre a variável de saída, estando somente presente em sinergia com a carga de iniciador. Além disso, percebe-se que a variável CI foi a mais influente sobre a conversão, exercendo efeito tanto no termo principal como no termo de sinergia, confirmando o que a análise dos resultados da matriz de correlação já havia sugerido. O coeficiente de correlação obtido foi alto e o modelo pode ser considerado satisfatório.

A relação entre os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo obtido está representada no gráfico da Figura 35. Este gráfico dá ideia de como os valores experimentais se ajustam ao modelo. Como pode ser observado, há visível correlação entre os dados, uma vez que os pontos experimentais se encontram próximos à curva linear de referência.

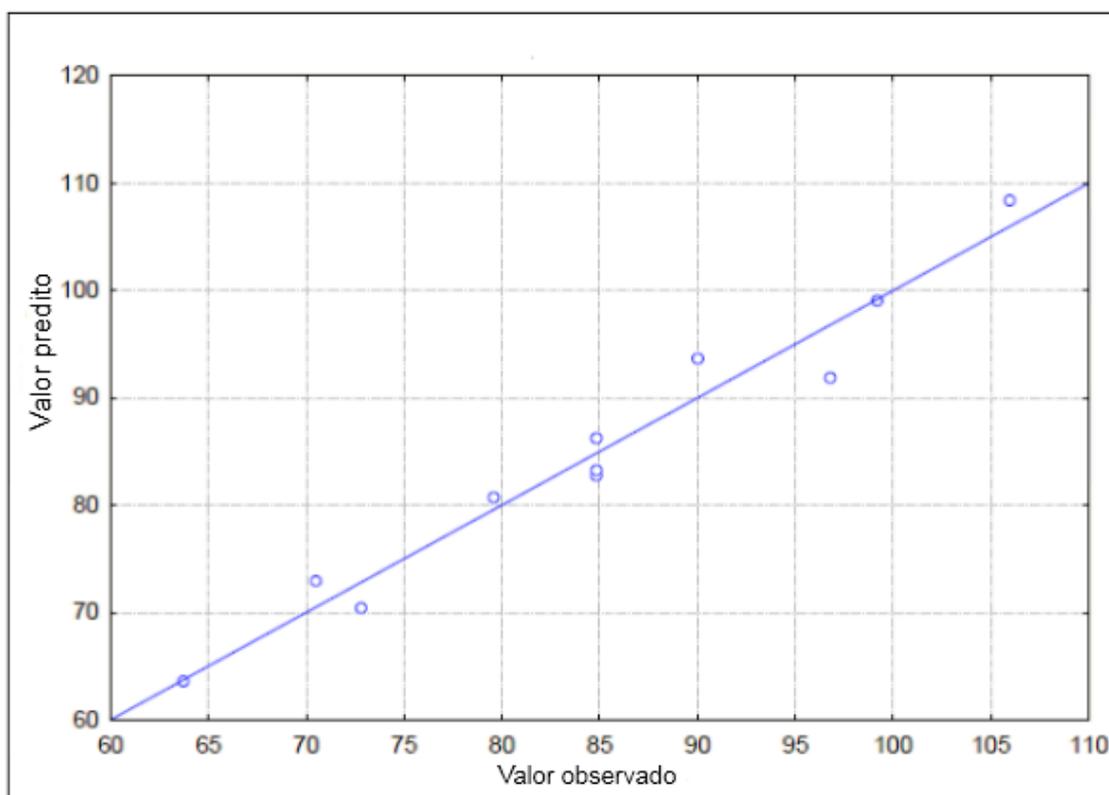


Figura 35 - Relação entre os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo de conversão para o [P(VP-co-AV)].

O modelo referente a variável de saída massa molar, expressa em valor de K, não mostrou correlação entre as variáveis, como esperado, uma vez que a correlação existente entre as variáveis de entrada e a variável K é baixa. Sendo assim, o modelo gerado não é satisfatório e representativo dessa variável. Assim como no copolímero

[P(VP-co-AMA)] esse resultado pode estar relacionado a menor variação dos resultados no planejamento e a maior variabilidade dos dados no ponto central.

De acordo com os resultados obtidos do planejamento experimental pode-se perceber que para o copolímero [P(VP-co-AA)] as variáveis de saída apresentaram ampla faixa de valores, o que ocorreu em menor extensão para o [P(VP-co-AMA)] e para o [P(VP-co-AV)]. As réplicas no ponto central apresentaram boa reprodutibilidade para as duas variáveis de saída no caso do [P(VP-co-AA)]; boa reprodutibilidade apenas para a massa molar média no [P(VP-co-AMA)], sendo o AMA mais reativo do que o AA; e boa reprodutibilidade apenas para a conversão no caso do [P(VP-co-AV)]. Observou-se que nos três copolímeros avaliados as variáveis independentes (T, CM e CI) não estão correlacionadas entre si, já que foi realizado um planejamento fatorial ortogonal a dois níveis.

Nos três sistemas de copolimerização avaliados a variável carga de iniciador exerceu um efeito significativo sobre as variáveis de saída, efeito esse não observado para as variáveis temperatura e carga de monômero. Em todos os casos, à medida que se aumentava a carga de iniciador, a conversão aumentava e a massa molar média diminuía. Esse comportamento ocorreu porque, à medida em que se aumenta a carga de iniciador, forma-se maior concentração de radicais livres no meio reacional, acelerando a reação e aumentando o valor de conversão. Além disso, o comprimento médio da cadeia é inversamente proporcional à concentração de radicais, de maneira que o aumento na concentração de iniciador produz cadeias poliméricas menores (ODIAN, 2004). A temperatura exerceu pouco efeito sobre as reações de copolimerização devido à baixa variação no planejamento experimental. O aumento de radicais livres no meio reacional possivelmente fez com que o monômero fosse rapidamente consumido, diminuindo o efeito da carga de monômero na reação.

Os resultados indicam que a reação é sempre muito rápida e resulta em polímeros de alta massa molar em quase todas as condições avaliadas. Isso sugere que as reações de copolimerização são controladas por fatores químicos e não operacionais, possivelmente dos monômeros e do iniciador. Tais efeitos devem ser investigados com mais detalhe em trabalhos futuros.

As amostras de copolímeros utilizadas para as análises seguintes foram as obtidas nas condições do ponto central do planejamento, dada a impossibilidade de caracterizar completamente todas as amostras produzidas.

4.2.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos copolímeros produzidos pôde ser avaliada pela técnica de termogravimetria (TGA). As curvas obtidas para cada copolímero, bem como para a amostra de PVP sintetizado, estão representadas na Figura 36. A Tabela 18 mostra os valores de Tonset dos respectivos polímeros produzidos.

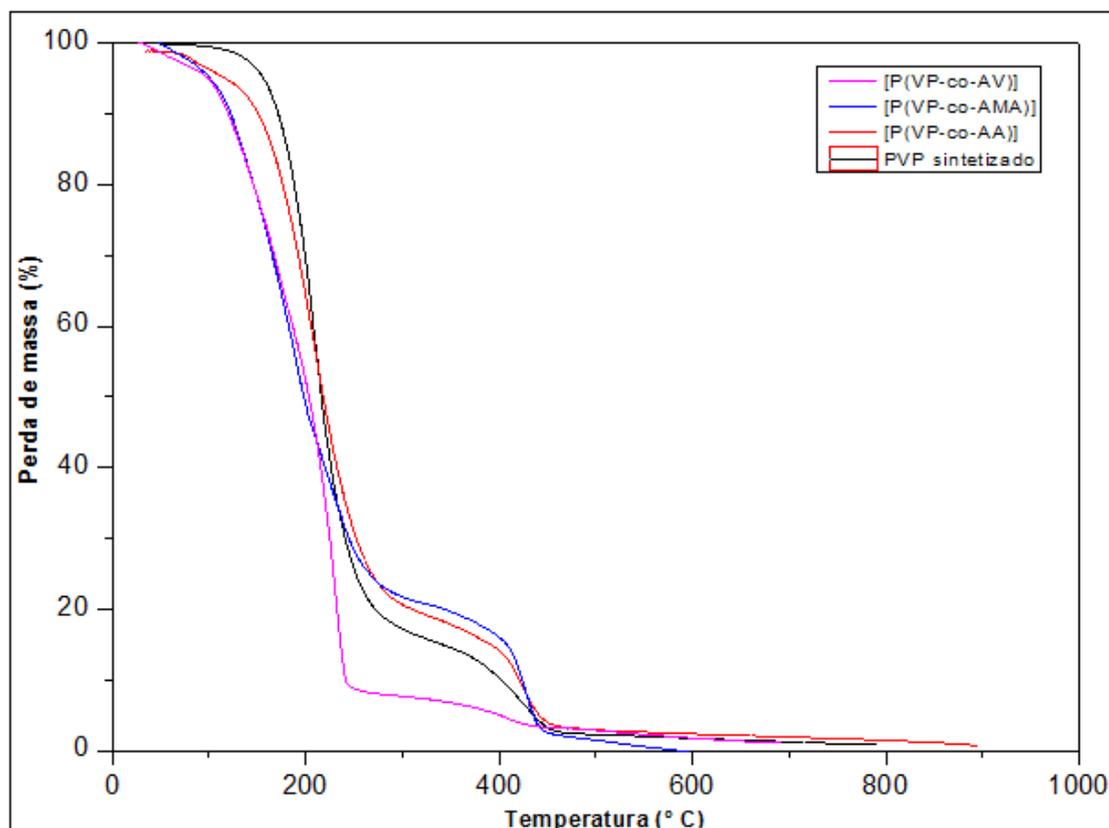


Figura 36 - Curvas termogravimétricas relativas aos copolímeros [P(VP-co-AA)], [P(VP-co-AMA)] e [P(VP-co-AV)], comparadas com o PVP sintetizado.

As curvas termogravimétricas referentes às amostras dos copolímeros [P(VP-co-AA)], [P(VP-co-AMA)] e [P(VP-co-AV)] se mostraram semelhantes à curva de PVP sintetizado, como já esperado, devido às pequenas quantidades de comonômeros utilizadas nas reações de copolimerização. Notam-se dois estágios de degradação térmica, assim como no homopolímero, e que os copolímeros apresentam uma pequena perda de massa, no início da medida, relacionada a presença de água na matriz polimérica. A copolimerização fez com que a temperatura de decomposição térmica do polímero fosse deslocada para valores ainda mais baixos, tornando-o menos estável termicamente e reduzindo a faixa de temperatura de trabalho, embora esse fato não seja determinante para a aplicação pretendida. Fica claro, portanto, que

a inserção dos grupos funcionais polares carboxilados no PVP tende a reduzir a estabilidade térmica do polímero.

Tabela 18 – Valores de Tonset dos respectivos polímeros produzidos: PVP sintetizado, [P(VP-co-AA)], [P(VP-co-AMA)] e [P(VP-co-AV)].

	PVP sintetizado	[P(VP-co-AA)]	[P(VP-co-AMA)]	[P(VP-co-AV)]
Tonset	133,8	116,1	103,8	104,6

Dados da literatura (EL-HAG ALI *et al.*, 2003) mostram que a copolimerização de NVP com AA interfere na curva termogravimétrica de PVP puro, à medida que a concentração do comonômero aumenta, apresentando até 4 estágios de degradação, típicos da curva de PAA e aumentando a estabilidade térmica do polímero quando presente em grandes quantidades. O comportamento da copolimerização de NVP com AMA é similar à do AA, interferindo na curva termogravimétrica de PVP puro à medida que a concentração do comonômero aumenta, apresentando 2 estágios de degradação, típicos da curva de PAMA e aumentando a estabilidade térmica do polímero quando presente em grandes quantidades (SOLPAN, KOLGE e TORUN, 2005). No presente trabalho, a inserção do AA e AMA ao NVP diminuiu a estabilidade térmica do polímero, devido às baixas concentrações de comonômeros utilizadas na reação de copolimerização e a inserção de grupos carboxilados no polímero final.

Segundo Hon Ming *et al.* (2016) o copolímero [P(NVP-co-AV)] usualmente apresenta dois estágios de degradação térmica que correspondem à desacetilação do acetato de vinila e à degradação de NVP, tendendo a diminuir a temperatura de degradação do homopolímero, como de fato foi observado no presente trabalho.

4.2.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Com o objetivo de analisar as alterações causadas pela síntese dos copolímeros nas propriedades de transições térmicas do PVP sintetizado, foi realizada a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) nas amostras de [P(VP-co-AA)] e [P(VP-co-AMA)]. O copolímero [P(VP-co-AV)] não foi analisado, porque não secou completamente, como requerido em tal caracterização. Na Figura 37 estão apresentadas as curvas de DSC dos copolímeros, em comparação com a do PVP sintetizado. Nota-se que a inserção dos comonômeros modificou a volatilidade do polímero.

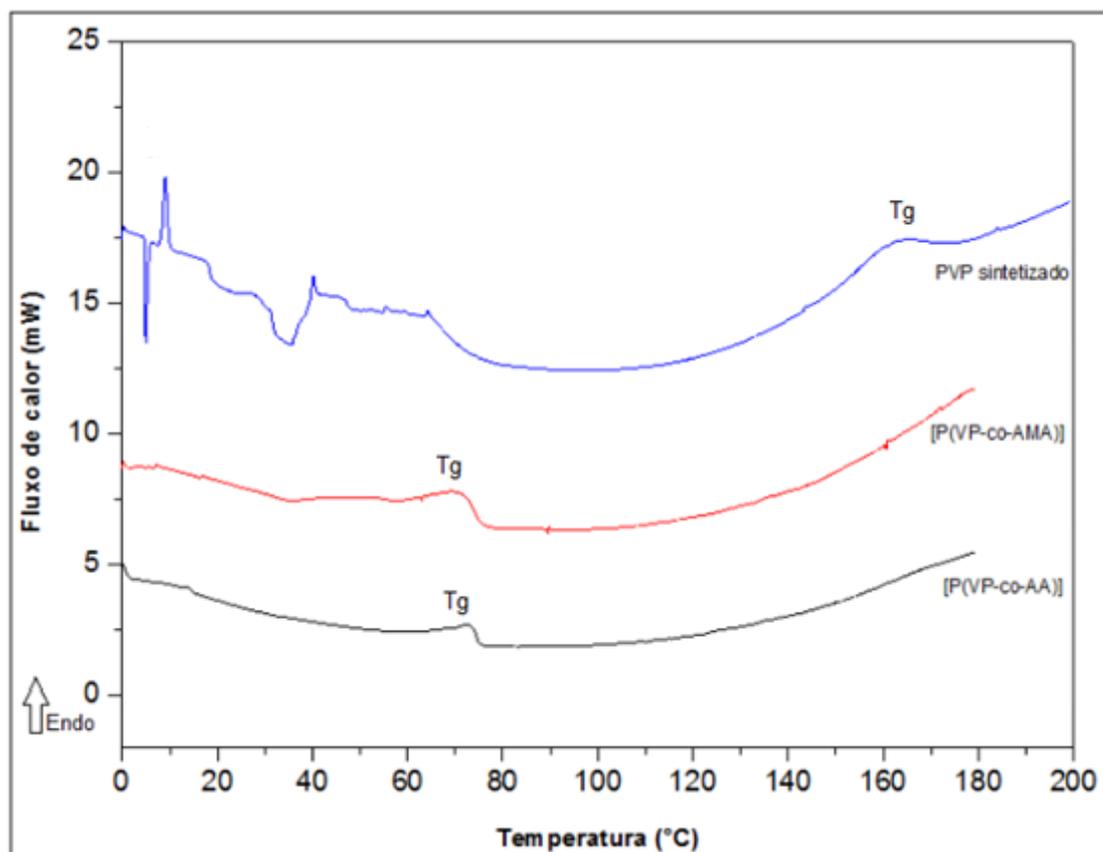


Figura 37 – Curvas de DSC do PVP sintetizado e dos copolímeros [P(VP-co-AA)] e [P(VP-co-AMA)].

É importante salientar que a formação de apenas uma transição de segunda ordem para cada copolímero sugere que essas amostras não são misturas físicas de homopolímeros e que os comonômeros de fato copolimerizaram com o NVP. Os copolímeros apresentaram Tg em aproximadamente 75 °C e 74 °C, para [P(VP-co-AA)] e [P(VP-co-AMA)], respectivamente. Essa diminuição na temperatura de transição vítrea do PVP sintetizado indica uma mudança na flexibilidade do polímero e a formação de uma estrutura mais desordenada, devido a inserção do comonômero nas cadeias poliméricas (HAAF, SANNER e STRAUB, 1985). Vale ressaltar, que as Tgs para ambos os copolímeros permaneceram no intervalo característico de Tg para o PVP (54 °C a 175 °C).

4.2.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A fim de confirmar a efetividade da copolimerização, por meio da identificação da presença dos principais grupos funcionais constituintes da estrutura dos copolímeros desejados, realizaram-se análises de FTIR nas amostras de [P(VP-co-AA)], [P(VP-co-

AMA)] e [P(VP-co-AV)]. A Figura 38 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho para o primeiro sistema de copolimerização estudado. O espectro do copolímero [P(VP-co-AA)] foi comparado ao do PVP sintetizado e ao do PAA, polímero obtido pela polimerização do ácido acrílico, permitindo avaliar a incorporação dos grupos funcionais típicos de cada estrutura. Pode-se perceber a formação da banda de forte absorção na região de 1630 – 1700 cm^{-1} , típica da ligação C=O, presente tanto no grupo lactama de NVP quanto no ácido carboxílico de AA. Há a formação também da banda em 1280 cm^{-1} referente ao estiramento C-N no lactama e a banda de característica larga em 3450 cm^{-1} , representativa da hidroxila (OH) do ácido acrílico, como reportado na literatura (HEMALATHA *et al.*, 2014).

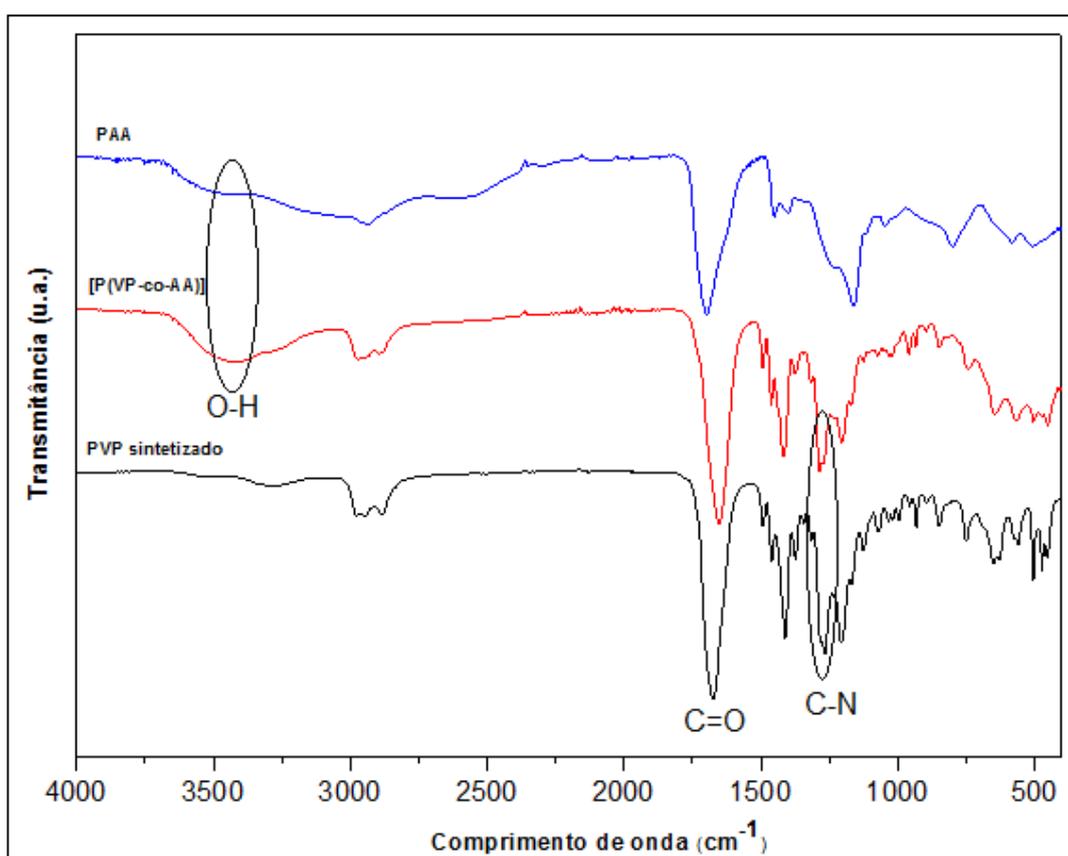


Figura 38 - Espectros de absorção na região do infravermelho para o copolímero [P(VP-co-AA)] e para os homopolímeros.

Os espectros do copolímero mostraram que a amostra polimérica é muito similar à do PVP sintetizado, como esperado, já que o NVP está em maior concentração. Observou-se também a formação da banda referente à ramificação gerada na reação de homopolimerização, mostrando que o fenômeno é persistente nas condições de polimerização aplicadas no trabalho. Por apresentar bandas referentes às principais ligações que devem estar presentes no copolímero que se deseja obter, conclui-se

que o ácido acrílico foi incorporado na cadeia polimérica, indicando a formação do copolímero.

Na Figura 39 são observados os espectros de absorção na região do infravermelho para o segundo sistema de copolimerização estudado. O espectro do copolímero [P(VP-co-AMA)] também foi comparado ao do PVP sintetizado e ao do PAMA, polímero obtido pela polimerização do ácido metacrílico, permitindo a análise de incorporação ou não dos grupos funcionais típicos de cada estrutura. Houve a formação da banda de forte absorção na região de 1630 – 1700 cm^{-1} típica da ligação C=O, presente tanto no grupo lactama de NVP quanto no ácido carboxílico de AMA. Formou-se também uma banda referente ao estiramento C-N no lactama em 1280 cm^{-1} ; uma banda de característica larga, representativa de hidroxila (OH) em 3450 cm^{-1} , indicando presença de água na amostra; uma banda de média absorção em 1450 cm^{-1} representativa da ligação C-H₃ presente no ácido; e uma banda de deformação axial na região de 1200 – 1300 cm^{-1} característica da ligação C-O de ácidos carboxílicos, como reportado na literatura (MATTOS *et al.*, 2015).

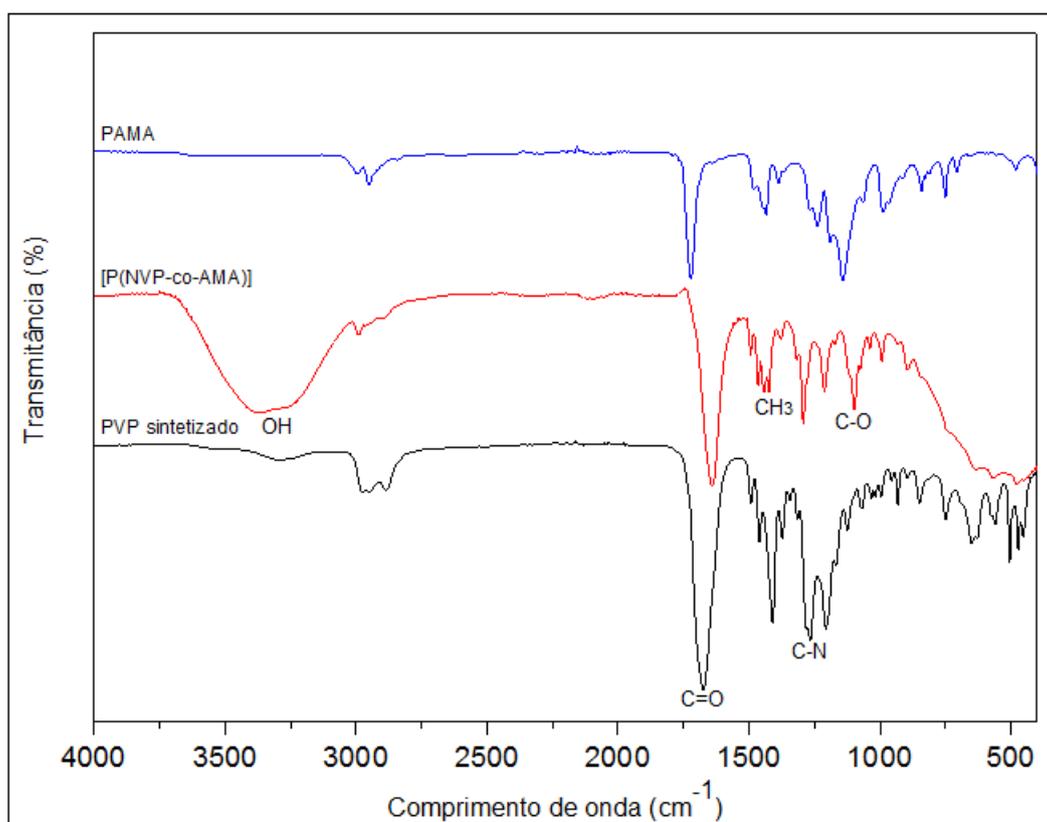


Figura 39 - Espectros de absorção na região do infravermelho para o copolímero [P(VP-co-AMA)] e para os homopolímeros.

Os espectros do copolímero mostraram que a amostra polimérica obtida apresenta funcionalidades tanto de PVP quanto de PAMA, indicando que a copolimerização foi efetiva. Observou-se uma mais a formação da banda referente à ramificação gerada na reação de homopolimerização, mostrando o caráter persistente dessa reação lateral.

Por fim, na Figura 40 estão os espectros de absorção na região do infravermelho para o terceiro sistema de copolimerização empregado. O espectro do copolímero [P(VP-co-AV)] também foi comparado ao do PVP sintetizado e ao do PVAc, polímero obtido pela polimerização do acetato de vinila, permitindo a análise de incorporação ou não dos grupos funcionais típicos de cada estrutura. Observou-se a formação de uma banda larga próximo a 3400 cm^{-1} (CUI e DU, 2012), indicando a presença de água na amostra. Nesse caso, não foi possível observar a formação de bandas referentes às principais ligações presentes no PVAc, por estarem fundidas às bandas típicas do PVP, não sendo possível afirmar de forma inequívoca que houve copolimerização.

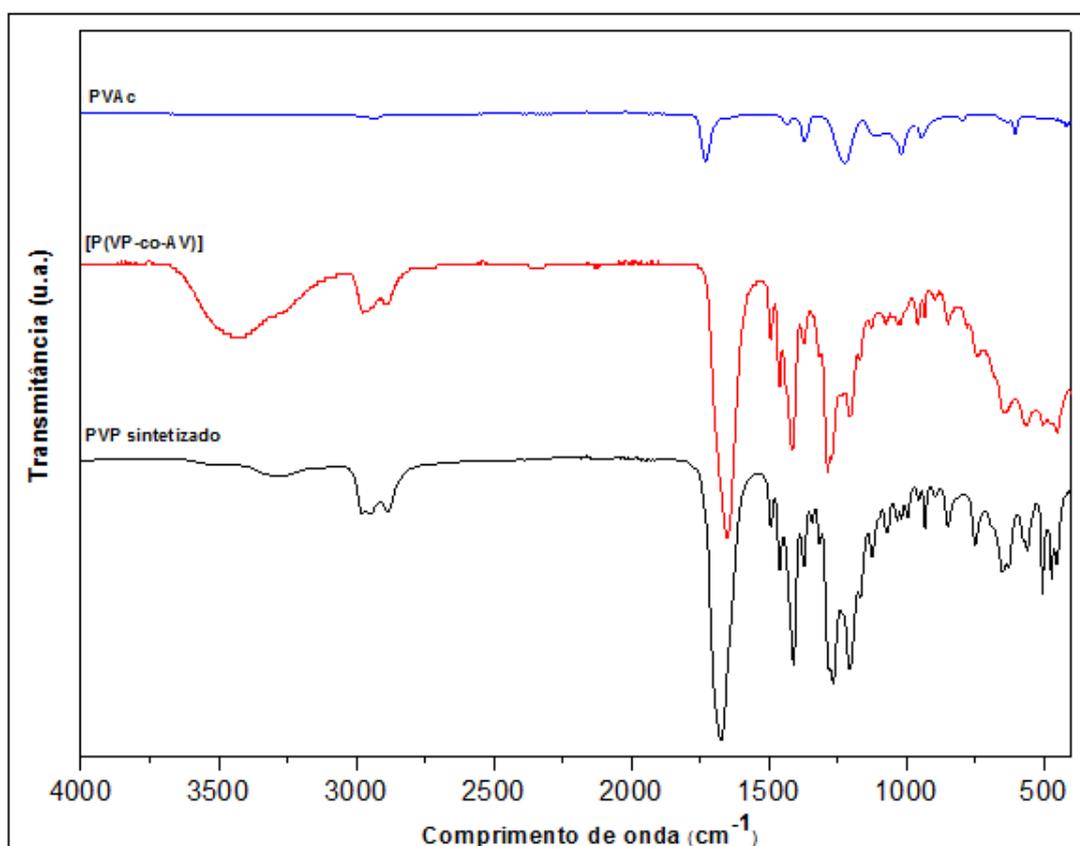


Figura 40 - Espectros de absorção na região do infravermelho para o copolímero [P(VP-co-AV)] e para os homopolímeros.

4.2.2.5 Ângulo de contato (θ)

A medida do ângulo de contato das soluções poliméricas sobre um filme de queratina, simulando o cabelo, foi realizada com o objetivo de avaliar como a água, os polímeros e os copolímeros interagem com o filme de queratina, que contém substâncias similares às substâncias presentes no cabelo. Na Tabela 19 estão contidos os valores de ângulo de contato das amostras líquidas sobre a superfície de queratina, bem como a média e os desvios padrão desses valores. O valor do ângulo de contato formado entre a água e o filme de queratina foi alto, $\bar{\theta} = 73,5^\circ$. Esse resultado mostra que o filme tem caráter hidrofóbico, interagindo fracamente com a água. Esse comportamento era esperado, pois a queratina é impermeável à água. Na presença dos polímeros, com exceção do copolímero [P(VP-co-AV)], ocorreu uma diminuição significativa no valor do ângulo de contato, indicando que as demais amostras poliméricas tendem a interagir melhor com a queratina.

Tabela 19 - Ângulo de contato das soluções poliméricas sobre o filme de queratina.

Ângulo de contato θ ($^\circ$)						
	Água	PVP comercial	PVP sintetizado	[P(VP-co-AA)]	[P(VP-co-AMA)]	[P(VP-co-AV)]
Medida 1	71,9	58,6	50,7	70,5	61,2	73,8
Medida 2	73,5	61,6	54,8	64,8	61,1	69,3
Medida 3	75,2	63,7	55,3	76,6	64,0	74,3
Média	73,5	61,3	53,6	67,6	62,1	72,5
Desvio padrão	1,7	2,6	2,5	2,9	1,6	2,8

O ângulo de contato relativo à solução polimérica de PVP comercial, $\bar{\theta} = 61,3^\circ$, e PVP sintetizado, $\bar{\theta} = 53,6^\circ$, foi menor que o da água, aumentando assim a molhabilidade e, conseqüentemente, a interação deste polímero com a fibra do cabelo, o que é desejável. Comparando-se os ângulos das duas amostras de PVP, nota-se que o polímero sintetizado apresentou menor valor de ângulo de contato, interagindo melhor com a queratina. Esse resultado é importante e mostra uma vez mais as

diferenças existentes entre os dois materiais poliméricos. A Figura 41 mostra as fotos geradas pelo goniômetro, ilustrando o ângulo de contato formado pela água e pelo PVP sintetizado sobre o filme de queratina. É possível perceber a diferença da molhabilidade de ambos os líquidos, sendo a gota formada pelo PVP sintetizado, material polimérico com menor ângulo dentre todos, bem menor que a formada pela água.

Com a inserção do grupo ácido carboxílico ao PVP sintetizado, pode-se perceber um aumento no ângulo de contato, uma vez que a presença desse grupo funcional tende a aumentar a hidrofiliabilidade do material polimérico, reduzindo sua interação com a queratina. Portanto, fica claro que o aumento da polaridade da cadeia não favorece a interação do polímero com a queratina. Assim, um desafio relevante de tecnologia parece ser o de reduzir a polaridade do material polimérico sem comprometer a solubilidade em água.



Figura 41 - Ângulo de contato da água e do PVP sintetizado sobre a superfície do filme de queratina.

4.2.2.6 Tensão superficial das soluções de PVP

Como forma de caracterização das propriedades de superfície na presença das amostras poliméricas estudadas, foram medidas as tensões superficiais (γ) da água, utilizada como referência, e de soluções do polímero comercial, sintetizado e dos copolímeros. Os resultados obtidos da caracterização, bem como a média e o desvio padrão das quatro medidas realizadas para cada amostra, estão dispostos na Tabela 19. Nessa tabela também podem ser vistos os valores de pH de cada solução.

A tensão superficial de um líquido permite avaliar a energia das forças intermoleculares presentes nele, uma vez que a tensão se origina das interações intermoleculares (forças de coesão) que retêm as moléculas do líquido. A água é um dos líquidos de maior tensão superficial, pois suas forças intermoleculares são resultantes de ligações de hidrogênio, que são ligações fortes, sendo necessária uma alta energia para rompê-las (SHAW, 1992). O valor da tensão superficial da água pode ser alterado pela variação de temperatura ou pela presença de substâncias dissolvidas nesse líquido. Como pode ser observado na Tabela 20, os polímeros dissolvidos em água diminuíram a tensão superficial, como esperado. Esse fato ocorreu porque, a introdução desses polímeros na água modificou as forças de coesão existentes no líquido.

As soluções de PVP comercial e sintetizado apresentaram valores de tensões superficiais similares, indicando que na interface com o ar ambos os materiais se comportam da mesma forma. Esse resultado é relevante e mostra que as amostras de PVP comercial e PVP sintetizado, mesmo dispondo de características térmicas e moleculares distintas, apresentam propriedades de energia de superfície similares.

Os copolímeros com caráter ácido diminuíram a tensão superficial do PVP. A tendência era que a introdução do ácido acrílico e ácido metacrílico aumentasse a tensão superficial das soluções de PVP, uma vez que o grupo ácido aumenta a polaridade do homopolímero e, conseqüentemente, a sua solubilidade em água e o valor da tensão superficial; porém não foi isso que aconteceu. Esse fato pode ser explicado com base na dependência da tensão superficial com o pH de soluções de PAA e PAMA. Segundo Ishimuro e Ueberreiter (1980), soluções aquosas de PAA e PAMA podem apresentar menor tensão superficial do que a água pura, caso estejam presentes na forma não ionizada, pois quanto menor é o grau de ionização (pH mais baixo) mais ativas em superfícies são as soluções desses polímeros. Como mostra a Tabela 19, as soluções aquosas preparadas com os copolímeros apresentavam um pH ácido e, portanto, grau de ionização baixo, resultando em uma redução na tensão superficial comparada à água e ao PVP puro. A tensão superficial do copolímero [P(VP-co-AV)] foi muito próxima à tensão superficial do PVP, indicando que a inserção do grupo éster ao homopolímero não afeta muito a polaridade da amostra polimérica.

Tabela 20 - Tensão superficial e pH da água e das soluções poliméricas.

Tensão superficial γ (mNm⁻¹)						
	Água	PVP comercial	PVP sintetizado	[P(VP-co-AA)]	[P(VP-co-AMA)]	[P(VP-co-AV)]
Medida 1	72,54	70,13	69,62	67,48	65,91	69,17
Medida 2	72,33	69,62	69,97	66,00	66,28	68,67
Medida 3	72,30	69,49	69,74	66,93	65,93	68,92
Medida 4	73,76	70,09	70,51	67,07	65,66	68,44
Média	72,44	69,86	69,86	67,00	65,92	68,80
Desvio padrão	0,69	0,33	0,39	0,63	0,25	0,32
pH	5,50	5,87	4,08	3,40	4,03	-

Com base nos resultados obtidos de tensão superficial, pode-se inferir que os polímeros possuem caráter surfactante, diminuindo a tensão superficial da água. O copolímero [P(VP-co-AMA)] apresentou a menor tensão superficial, como esperado, uma vez que a inserção do ácido metacrílico à cadeia de PVP aumentou o caráter anfifílico do polímero. Esse resultado mostra que, para a aplicação requerida, a presença desses polímeros, principalmente do [P(VP-co-AMA)], nas formulações cosméticas capilares tendem a aumentar o poder surfactante e, conseqüentemente, a propriedade de limpeza dos xampus.

4.2.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar o efeito formador de filme das soluções poliméricas sobre a superfície de queratina e sobre a amostra de cabelo. A Figura 42 mostra a adesão dos filmes poliméricos de PVP comercial, PVP sintetizado, [P(VP-co-AA)] e [P(VP-co-AMA)] na queratina. A amostra de [P(VP-co-AV)] não foi utilizada nessa análise por não apresentar potencial para a formação de filme. Nota-se que houve formação de filme na superfície de queratina recoberta com as soluções poliméricas; porém, a adesão parece ter sido mais efetiva na queratina recoberta com a solução de PVP comercial, porque observou-se a presença de um filme mais fino e uniforme, bem aderido à superfície da

queratina. O PVP sintetizado também proporcionou a formação de um filme, no entanto, devido à irregularidade na superfície da queratina, não foi possível avaliar melhor a qualidade desse filme utilizando esta técnica. Já os copolímeros resultaram em filmes com baixa adesão à queratina.

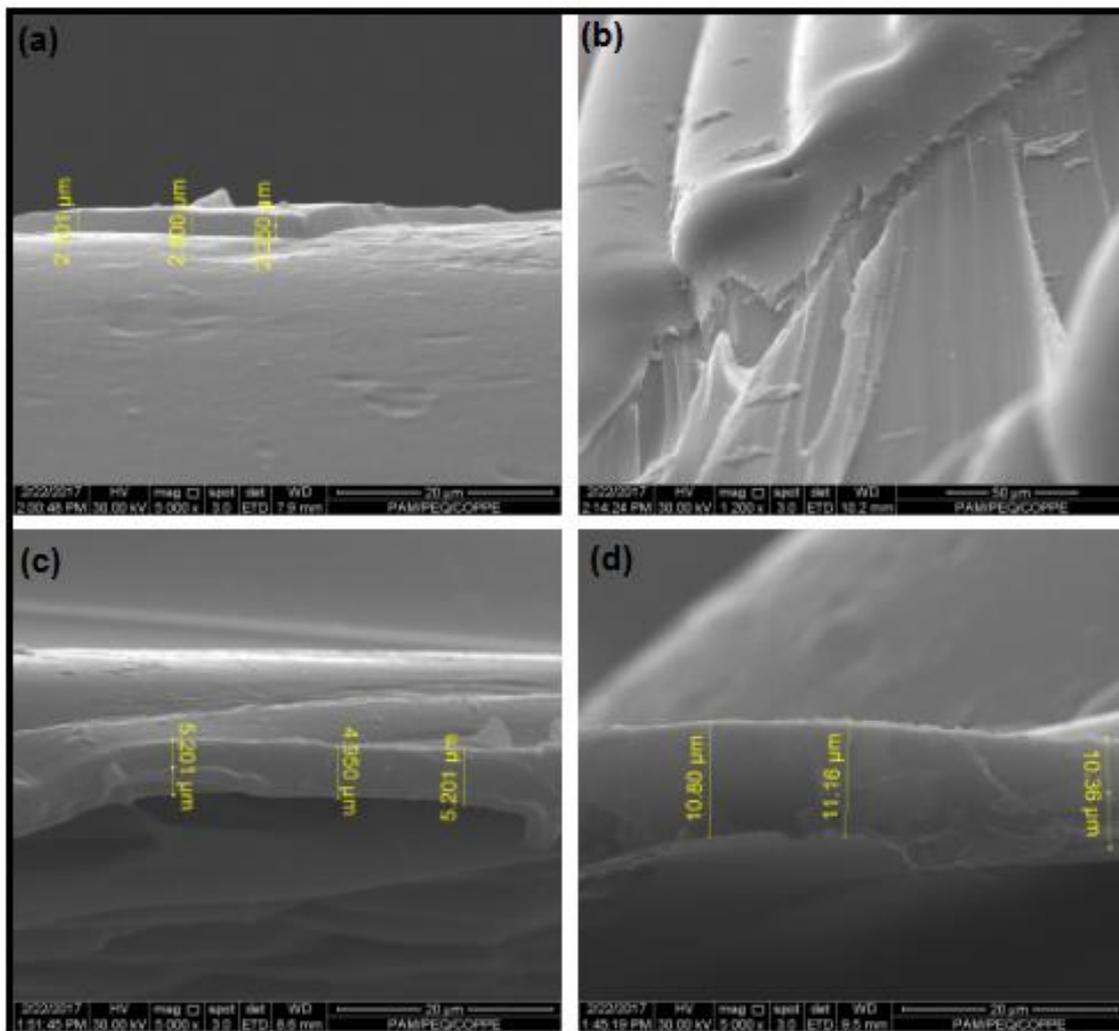


Figura 42 - Morfologia das amostras de queratina recoberta com as soluções de: (a) PVP comercial, (b) PVP sintetizado, (c) [P(VP-co-AA)] e (d) [P(VP-co-AMA)].

A Figura 43 mostra a adesão do filme polimérico de PVP sintetizado na amostra de cabelo. Na Figura 43, à esquerda estão representados diferentes ângulos do fio de cabelo puro e à direita são mostradas micrografias do fio de cabelo recoberto com o polímero. Comparando-se a amostra de cabelo puro com a amostra recoberta com o polímero sintetizado, observam-se mudanças na superfície da fibra. As cutículas se apresentam de forma mais proeminente no cabelo puro; no cabelo recoberto as fibras estão mais lisas, indicando a formação de filme e a adesão do polímero na fibra capilar. Também se observa que a quebra do fio de cabelo puro, para realização da

análise, resultou em danos à sua estrutura, com descolamento da camada externa de queratina. Na presença do filme de PVP, esse dano à estrutura do fio devido à quebra foi minimizado, mostrando o efeito benéfico do uso do polímero em formulações de xampus.

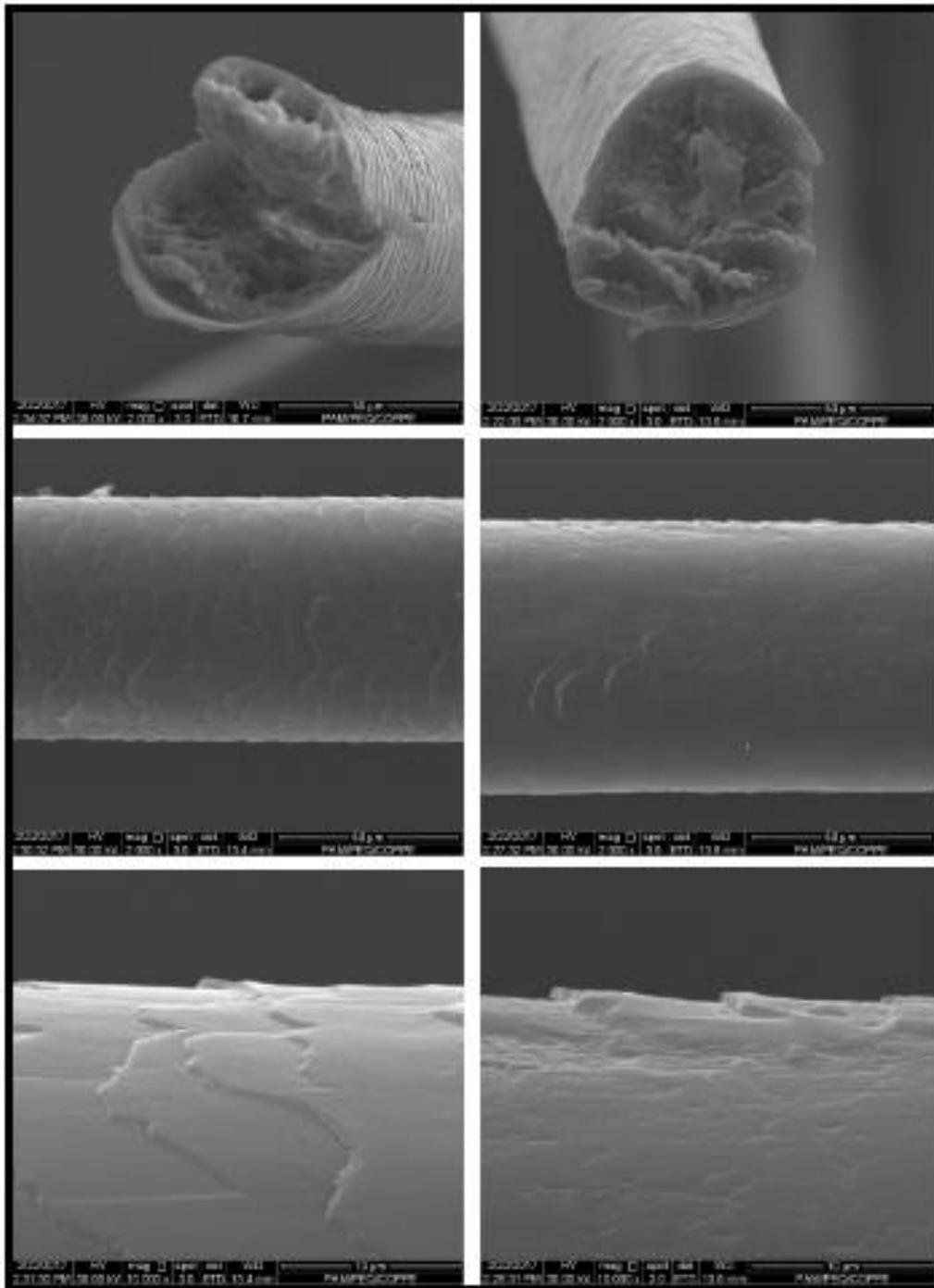


Figura 43 – Comparação entre amostras de cabelo puro e recoberta com solução de PVP sintetizado.

CAPÍTULO 5

Conclusões

5.1 Conclusões

Neste trabalho foram estudados os processos de polimerização em solução aquosa de N-vinil-2-pirrolidona (NVP), para obtenção de filmes poliméricos, visando à aplicação cosmética capilar. Foram estudados também processos de copolimerização de NVP com ácido acrílico, ácido metacrílico e acetato de vinila, a fim de avaliar os efeitos de copolimerização sobre as propriedades do filme. As principais conclusões obtidas estão itemizadas abaixo:

- A reação de homopolimerização em solução de NVP é lenta e a temperatura mais adequada foi de 55 °C, uma vez que a reação se manteve mais estável ao longo de todo o tempo de reação. Nessa temperatura, com 30 % em massa de monômero e 0,2 % de persulfato de potássio, a conversão máxima ocorreu em 180 minutos de reação, resultando em um polímero que, após secagem, formava um filme polimérico com aspecto pegajoso e quebradiço. Na temperatura de 60 °C a reação atingiu conversão baixa, em torno de 40 %, por provável perda de monômero por evaporação.

- Nos três sistemas de copolimerização avaliados, a reação sempre foi muito rápida, atingindo altas conversões em poucos minutos. Dessa forma, ficou evidente que a presença dos comonômeros interfere significativamente no comportamento da reação de polimerização de NVP, que fica mais rápida, e com conversão final mais baixa (85%), o que pode ser causado por diversos fenômenos, tal como o efeito gel ou as razões de reatividade de monômeros em copolimerizações; a copolimerização com o AA e o AMA resultou em filmes menos quebradiços, indicando que a inserção do grupo ácido carboxílico no PVP melhorou as propriedades mecânicas do filme; e na copolimerização com o AV, o copolímero não formava filme e o material polimérico era difícil de secar.

- A análise estatística baseada no planejamento experimental realizado para os três sistemas de copolimerização mostrou que a carga de iniciador exerce um efeito positivo e preponderante na conversão em todos os casos. Já a variação da temperatura exerceu pouco efeito nas reações de copolimerização. A carga de

monômero também afetou pouco as copolimerizações, sendo que o efeito foi negativo na presença de AA e positivo para o AMA e para o AV.

- Com base nos resultados adquiridos das caracterizações estruturais, de FTIR em conjunto com RMN, realizadas com amostras de PVP comercial e sintetizado, concluiu-se que o PVP comercial continha impurezas ou cargas aditivas e que o polímero produzido era de fato o PVP, com uma ramificação discreta, formada pela abertura do anel pirrolidona durante a reação, formando um grupo éter.

- O PVP sintetizado apresentou maior massa molar que o comercial, com menor grau de polidispersão que o polímero comercial. Foi também menos estável termicamente, quando comparado ao polímero comercial, que continha impurezas, indicando que os homopolímeros foram sintetizados de maneira diferentes, gerando estruturas moleculares distintas. Nos dois polímeros ocorreu a transição do estado vítreo para um estado mais flexível, porém em temperaturas diferentes, de 130 °C para o PVP comercial e 162 °C para o PVP sintetizado.

- A análise qualitativa de FTIR realizada nos copolímeros, em conjunto com o DSC, sugeriu que os ácidos acrílico e metacrílico foram incorporados no polímero, indicando a formação do copolímero; porém, não foi possível mostrar de forma inequívoca que ocorreu a copolimerização com o acetato de vinila.

- A inserção do AA e AMA diminuiu um pouco a massa molar do polímero sintetizado. Já a inserção do AV aumentou a massa molar do PVP. Em termos de estabilidade térmica, a inserção dos comonômeros diminuiu a temperatura de degradação do PVP sintetizado, o que, no entanto, não é muito relevante para as aplicações pretendidas.

- A análise estatística para a massa molar mostrou que, em todos os casos, a temperatura exerceu pouco efeito sobre a variável. Para a copolimerização com AA, a carga de iniciador estava correlacionada com a massa molar, sendo essa correlação negativa, como esperado. A carga de monômero também exerceu um efeito negativo sobre essa variável. Para o AMA, a correlação entre carga de iniciador e massa molar foi baixa e negativa, enquanto o efeito da carga de monômero foi muito baixo. Para o AV, a correlação entre a carga de iniciador e a carga de monômero com a massa molar foi baixa e negativa.

- As análises das propriedades de superfície (MEV, tensão superficial e ângulo de contato) mostraram que tanto o PVP sintetizado quanto o PVP comercial apresentam interação satisfatória com a queratina e com os fios de cabelo, uma vez

que exibiram menor ângulo de contato sobre o substrato de queratina e formação de um filme fino e bem aderido aos fios de cabelo. Já os copolímeros de ácido acrílico e ácido metacrílico, com potencial formação de filme, diminuíram a interação polímero-queratina.

Diante desses resultados, conclui-se que a reação de homopolimerização do PVP foi satisfatória, uma vez que formou um filme polimérico que interagiu com o cabelo, mostrando que a baixa estabilidade térmica do polímero, bem como a formação de uma ramificação discreta não comprometem a aplicação pretendida. Já os resultados das copolimerizações mostraram que a inserção do ácido acrílico e do ácido metacrílico aumentou a estabilidade mecânica do filme, mas reduziu a interação polímero-cabelo e que a inserção do acetato de vinila aumentou a massa molar do polímero e não formou filme.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se que a reação de polimerização, empregada no presente trabalho, seja conduzida em sistema fechado para evitar a perda de monômero por evaporação durante a reação a temperaturas acima de 60 °C. Sugere-se também que as propriedades envolvidas na reação do PVP obtido em água sejam investigadas por serem pouco explorados na literatura.

No que diz respeito às reações de copolimerização, propõe-se que novas reações sejam realizadas, utilizando comonômeros catiônicos, de modo a compará-los com os copolímeros aqui estudados, principalmente em termos de interação com o cabelo, uma vez que monômeros catiônicos apresentam grande aderência às fibras capilares.

Para o planejamento experimental, recomenda-se que a variação da temperatura seja maior, para que mostre a correlação existente entre essa variável e a conversão da reação de copolimerização de forma mais evidente. Sugere-se também, o aumento na quantidade de comonômero, a fim de compreender o efeito que a carga de monômero gera nas variáveis de saída aqui avaliadas.

CAPÍTULO 6

Referências Bibliográficas

ABRAHAM, L. S.; MOREIRA, A. M.; MOURA, L. H.; DIAS, M. F. R. G.; ADDOR, F. A. S. Tratamentos estéticos e cuidados dos cabelos: uma visão médica (Parte 2). **Surgical & Cosmetic Dermatology**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 4, pp. 178-185, 2009.

ABRAHAM, L. S.; MOREIRA, A. M.; MOURA, L. H.; REIS, M. F.; DIAS, G. Tratamentos estéticos e cuidados dos cabelos: uma visão médica (Parte 1). **Surgical & Cosmetic Dermatology**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 3, pp. 130-136, 2009.

ADDOR, F. A. S.; AOKI, V. Barreira cutânea na dermatite atópica. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, São Paulo, v. 85, n. 2, pp.184-94, 2010.

AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. Barueri, SP: Manole, 2007.

ARAÚJO, R.; FERNANDES, M.; PAULO, A. C.; GOMES, A. Biology of Human Hair: Know Your Hair to Control It. **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**, 2010.

Ashland Specialty Ingredients. **PVP K-30 Polymer**. Covington, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA da INDÚSTRIA de HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA e COSMÉTICOS. **Panorama do setor de higiene pessoal, perfumaria e cosmético**. São Paulo, 2016.

BANCO NACIONAL do DESENVOLVIMENTO. **Potencial de diversificação da indústria química brasileira. Relatório 4 – Cosméticos e higiene pessoal**. 1. Ed. Rio de Janeiro: Bain & Company, 2014.

BRISCO ENERGIA EM DISTRIBUIÇÃO. **Ficha Técnica - Ácido Metacrílico**. Disponível em: <<http://www.brisco.com.br>>. Acesso em: 15 ago. 2016.

BUFFOLI, B.; RINALDI, F.; LABANCA, M.; SORBELLINI, E.; TRINK, A.; GUANZIROLI, E.; REZZANI, R.; RODELLA, L. F. The human hair: from anatomy to physiology. **International journal of dermatology**, Brescia, 2013.

BÜHLER, Volker. **Kollidon: Polyvinylpyrrolidone for pharmaceutical industry**. 9. ed. Germany: BASF, 2008.

BUSHAN, Bharat. **Biophysics of Human Hair, Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010.

CAN, H. K. Synthesis of persulfate containing poly (*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) hydrogels in aqueous solutions by γ -induced radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 72, n. 6, pp. 703 – 710, 2005.

CANEVAROLO Jr., Sebastião V. **Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo, SP: Artliber, 2002.

CARVALHO, A.; EGÍDIO, C. M.; NAKAYA, H.; SALOTTI, J.; FONTANARI, J. C.; CARDOZO, K. H. M.; SAKABE, N. J.; ASPRINO, P. F. **Bioquímica da beleza**. Curso de verão, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CHAPIRO, A. Influence of solvents on apparent reactivity ratios in the free radical copolymerization of polar monomers. **European Polymer Journal**, v. 25, n. 7/8, pp. 713 - 717, 1989.

CHAPIRO, A.; TRUNG, L. Copolymerization of acrylic and methacrylic acids with *n*-vinylpyrrolidone. **European Polymer Journal**, v. 10, pp. 1103 – 1106, 1974.

CHARLIER, Q.; GIRARD, E.; FREYERMOUTH, F.; VANDESTEENE, M.; JACQUEL, N.; LADAVIÈRE, C.; ROUSSEAU, A.; FENOUILLOT, F. Solution viscosity – molar mass relationships for poly(butylene succinate) and discussion on molar mass analysis. **EXPRESS Polymer Letters**, v. 9, n. 5, pp. 424 – 434, 2015.

COOK, H. D.; SMITH, I. T. Streaming Potential Measurements on Hair Keratin. **Applied Polymer Symposium**, n. 18, pp. 663 - 672, 1971.

CUI, H.; DU, G. Preparation and characterization of exfoliated nanocomposite prepared by vinyl acetate, montmorillonite and dioctadecyl dimethyl ammonium bromide. **E-polymers**, n. 2, 2012.

DALTIN, Decio. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo, SP: Blucher, 2011.

DERMAQUETTE, N. R.; KAMAL, M. R. Comparação entre o método da gota pendente e o método da gota girante para medida da tensão interfacial entre polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1997.

DRAELOS, Z. D. Shampoos, Conditioners, and Camouflage Techniques. **Dermatologic Clinics**, v. 31, pp. 173–178, 2013.

EL-HAG ALI, A.; SHAWKY, H.A.; ABD EL REHIM, H.A.; HEGAZY, E.A. Synthesis and characterization of PVP/AAc copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. **European Polymer Journal**, v. 39, pp. 2337–2344, 2003.

Evoluxe Special Treatment for hair. Apostila - **Técnicas para relaxamento hidróxido**. Disponível em: <www.evoluxe.com.br>. Acesso em: 10 out. 2015.

FERNANDES, B. S. **Produção de copolímeros de ureia, ácido acrílico e glicerol, e uso para revestimento em grânulos de uréia**. 2015. 276 f. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2015.

FRANCISCO, J. L.; FRANÇA, K. C.; JASINSKI, M. Dossiê técnico – Queratina. Disponível em: <www.sbrt.ibict.com.br>. Acesso em: 16 out. 2015.

GALEMBECK, F.; CSORDAS, Y. Cosméticos: a química da beleza. Disponível em: <www.web.ccead.puc-rio.br>. Acesso em: 16 out. 2015.

GODDARD, E. Desmon; GRUBER, V. James. **Principles of polymer science and technology in cosmetics and personal care**. Cosmetic science and technology: v. 22, Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc. 1999.

HAAF, F.; SANNER, A.; STRAUB, F. Polymers of N-vinylpyrrolidone: Synthesis, characterization and uses. **Polymer Journal**, v. 17, n. 1, pp. 143 – 152, 1985.

HEMALATHA, P.; VEERAIHAH, M. K.; KUMAR, S. P; MADEGOWDA, N. M.; MANJU, M. Reactivity Ratios of N-Vinylpyrrolidone - Acrylic Acid Copolymer. **American Journal of Polymer Science**, v. 4, n. 1, pp. 16 – 23, 2014.

HON MING, N.; RAMESH, S.; RAMESH, K. The potential of incorporation of binary salts and ionic liquid in P(VP-co-VAc) gel polymer electrolyte in electrochemical and photovoltaic performances. **Scientific Reports**, 2016.

IONASHIRO, Massao. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**, 1ª ed., Araraquara: GIZ editorial, 2004.

ISHIMURO, Y.; UEBERREITER, K. The surface tension of poly(acrylic acid) in aqueous solution. **Colloid & Polymer Science**, v. 258, pp. 928 – 931, 1980.

KIZILBEY, K.; DERMAN, S.; AKDESTE, Z. M. Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-acrylic acid): Comparing of “Traditional Heating” and “Microwave-Assisted” Free Radical Polymerization. **Journal-Chemical Society of Pakistan**, v. 35, n. 4, 2016.

KOCZKUR, K. M.; MOURDIKLOUDIS, S.; POLAVARAPU, L.; SKRABALAK, S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. **Dalton Transactions**, v. 44, pp. 17883 – 17905, 2015.

KOLSKÁ, Z.; MAKAJOVÁ, Z.; KOLÁŘOVÁ, K.; SLEPIČKOVÁ, N. K.; TROSTOVÁ, S.; ŘEZNÍČKOVÁ, A.; SIEGEL, J.; ŠVORČÍK, V. Electrokinetic Potential and Other Surface Properties of Polymer Foils and Their Modifications. **Polymer Science**, 2013.

LI, L.; YIN, Z.; LI, F.; XIANG, T.; CHEN, Y.; ZHAO, C. Preparation and characterization of poly(acrylonitrile-acrylic acid-N-vinylpyrrolidinone) terpolymer blended polyethersulfone membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 349, pp. 56 – 64, 2010.

LIMA, M. S. P. **Preparo e caracterização de membranas de quitosana modificadas com poli(ácido acrílico)**. 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

LISBÔA, C. P. **Estudo comparativo da sorção de lipídios em Cabelos caucasiano e negróide**. 2007. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do Infravermelho. **Química Nova**, v. 27, Bahia, n. 4, pp. 670 – 673, 2004.

MACHADO, D. B. **Otimização do processo de polimerização em solução de n-vinilpirrolidona utilizando planejamento experimental**. 2014. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, n. 2, pp. 166 - 179, 2007.

MAGRINI, Alessandra *et al.* **Impactos ambientais causados pelos plásticos: uma discussão abrangente sobre os mitos e os dados científicos.** 2° ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2012.

MANO, Eloisa Biasotto; Mendes, Luis Cláudio. **Introdução a polímeros.** São Paulo, SP: Edgard Blucher, 2004.

MARTÍNEZ, G.; GARCÍA, M. F.; CHAVES, M. S. Synthesis and Characterization of *N*-Vinylpyrrolidone-*tert*-Butyl Methacrylate-Methacrylic Acid Terpolymers Having Amino Sugar or Bioactive Amino Side Compounds. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, pp. 18–27, 2005.

MARTINY, S. Acetylenic polymers for hair styling products. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 24, pp. 125-134, 2002.

MASCIOLI, C. M. **Um processo para redução de monômero residual na produção de poli(pirrolidona vinílica) e análise da agregação de valor ao polímero.** 2007. 111 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MATEUS, Mariana. **Análise exploratória das potencialidades forenses do cabelo, com aplicação de técnicas de GC-MS.** 2014. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química Forense) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.

MATHAKIYA, I.; RAKSHIT, A. K. Synthesis and Characterization Studies of Homopolymers of *N*-Vinylpyrrolidone, Vinyl Acetate, and Their Copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, pp. 91–102, 1998.

MATTOS, B. D.; MISSIO, A. L.; CADEMARTORI, P. H. G.; GATTO, D. A.; MAGALHÃES, W. L. E. Compósitos polímero-madeira preparados por polimerização in situ de metil metacrilato usando aditivos bifuncionais. **Polímeros**, n. 25, pp. 10 - 18, 2015.

MATYJASZEWSKI, Krzysztof e DAVIS, Thomas. **Handbook of Radical Polymerization**, Canadá: John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, 2002.

MELO, M. S. **A evolução dos tratamentos capilares para ondulações e alisamentos permanentes.** Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2010.

MESQUITA, A. C. **Estudo da polimerização do acetato de vinila utilizando a radiação ionizante**. 2002. 90 F. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, autarquia associada a Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

MONTEIRO, V. F.; NATAL, A. M. D.; SOLEDADE, L. E. B.; LONGO, E. Morphological Analysis of Polymers on Hair Fibers by SEM and AFM. **Materials Research**, v. 6, n. 4, pp. 501 – 506, 2003.

MOTTRAM, F. J.; LEES, C. E. Hair Shampoos. **Perfumes, Cosmetics and Soaps**, 10ª Ed, pp. 289-306, 2000.

ODIAN, George. **Principles of Polymerization**, 4ª ed., New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

OLIVEIRA, C. M. B.; SAKATA, R. K.; ISSY, A. M.; GEROLA, L. R.; SALOMÃO, R. Citocinas e Dor. **Revista Brasileira de Anestesiologia**, v. 61, n. 2, pp. 255-265, 2011.

PARREIRA, H. C. On the Isoelectric Point of Human Hair. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 75, n. 1, 1980.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S. **Introduction to Spectroscopy**, 3º ed., Thomson Learning, Inc, 2001.

PEIXOTO, A. C. B. **Funcionalização de nanopartículas poliméricas para liberação de medicamentos sítio-dirigida**. 2013. 193 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

PERIOTTO, D. Apostila de Química Analítica Qualitativa. Química dos Elementos de Transição Experimental - Universidade Federal de São Carlos, 2012.

PINTO, M. C. C. **Influência de variáveis operacionais na morfologia de suportes enzimáticos preparados por polimerização em suspensão-emulsão**. 2013. 210 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

PONRATNAM, S.; RAO, S. P.; JOSHI, S. G.; KAPUR, S. L. Copolymerization of Methacrylic Acid and N-Vinylpyrrolidone in Aqueous Solution. **Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry**, v. 10, pp. 1055 – 1062, 2006.

POPADYUK, A.; SATYABRATA, S.; SAMIM, A.; HARJYOTI, K.; BRET, J. C.; ANDRIY, V. Soy-based polymeric surfactants for personal care applications - A review. **Surfactants Hair Care**, v. 10, n. 4, 2015.

POZEBON, C.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J. Análise de cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações. **Química Nova**, Florianópolis, v. 22, n. 6, 1999.

REIS, M. O. **Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos produzidos a partir de miniemulsão acrílica aquosa contendo nanopartículas de prata**. 2011. 114 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, Campinas, v. 30, n. 5, pp. 1374 – 1380, 2007.

ROBBINS, C. R. **Chemical and Physical Behavior of Human Hair**, 4° ed., Springer, 2002.

RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. A.; MELO, T. J. A. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Campina Grande, v. 17, n. 3, pp. 219 – 227, 2007.

RUDIN, Alfred. **The Elements of Polymer Science and Engineering**, 2° ed., Elsevier Science & Technology Books, 1998.

SALLES, T. H. C.; LOMBELLO, C. B.; D'ÁVILA, M. A. Electrospinning of Gelatin/Poly (Vinyl Pyrrolidone) Blends from Water/Acetic Acid Solutions. **Materials Research Ibero-american Journal of Materials**, 2015.

SAVVA, I.; KALOGIROU, A. S.; ACHILLEOS, M.; VASILE, E.; KOUTENTIS, P. A.; CHRISTOFOROU, T. K. Evaluation of PVP/Au Nanocomposite Fibers as Heterogeneous Catalysts in Indole Synthesis. **Molecules**, v. 21, n. 9, 2016.

SCHWAAB, Márcio; PINTO, José. Carlos. **Análises de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2007.

SHAW, Duncan. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4 ° ed. Oxford: Elsevier Science LTDA., 1992.

SHODH ganga a reservoir of Indian theses. Disponível em: <<http://shodhganga.inflibnet.ac.in>>. Acesso em: 1 mar. 2017.

SOHAIL, K.; KHAN, I. U.; SHAHZAD, Y.; HUSSAIN, T.; RANJHA, N. M. pH-sensitive polyvinylpyrrolidone-acrylic acid hydrogels: Impact of material parameters on swelling and drug release. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 5, n. 1, 2014.

SOLPAN, D.; HOLGE, Z. Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly(N-vinylpyrrolidone-co-methacrylic acid) hydrogels. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 75, pp. 120 – 128, 2006.

SOLPAN, D.; HOLGE, Z.; TORUN, M. Preparation and Characterization of Poly(N-Vinylpyrrolidone-co-Methacrylic Acid) Hydrogels. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 42, pp. 705 – 721, 2005.

STACH, M.; LACÍK, I.; DUSAN Jr., C.; BUBACK, M.; HESSE, P.; HUTCHINSON, R. A.; TANG, L. propagation rate coefficient for radical polymerization of *n*-vinyl pyrrolidone in aqueous solution obtained by PLP-SEC. **Macromolecules**, v. 41, n. 14, pp. 5174 - 5185, 2008.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, Campinas, v. 29, n. 2, pp. 338 – 350, 2006.

TURNER, D. T.; SCHWARTZ, A. The glass transition temperature of poly(vinyl pyrrolidone) by differential scanning calorimetry. **Polymer**, Washington, v. 26, 1985.

VARELLA, P. P. V., FORTE, W. C. N. Citocinas: revisão. **Revista Brasileira de Alergia e Imunopatologia**, São Paulo, v. 24, n. 4, pp. 146-154, 2001.

VELASCO, M. V. R.; DIAS, T. C. S.; FREITAS, A. Z.; JÚNIOR, N. D. V.; PINTO, C. A. S. O.; KANEKO, T. M.; BABY, A. R. Hair fiber characteristics and methods to evaluate hair physical and mechanical properties. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, São Paulo, v. 45, n. 1, 2009.

VETTA QUÍMICA. **Ficha de informações de segurança do produto – Acetato de vinila**. Guarulhos, 2012.

WLODARSKI, K.; TAJBER, L.; SAWICKI, W. Physicochemical properties of direct compression tablets with spray dried and ball milled solid dispersions of tadalafil in PVP-VA. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 109, pp. 14 – 23, 2016.

WOLF, F. G.; SANTOS, L. O. E.; PHILIPPI, P. C. Formação e dinâmica da interface líquido-vapor simulada pelo método Lattice-Boltzmann. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 2, pp. 167 - 175, 2006.

WU, Chi-San. **Handbook of Size Exclusion Chromatography and Related Techniques**. 2° ed., 2003.

ZIGLIO, A. C. **Uso da capsaicina como preservante de madeiras ao ataque de fungo apodrecedor**. 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.