

(α), menos organizada em relação aos grupos metílicos laterais da cadeia.

A cristalização ocorre em condições de super-resfriamento, requerendo, conforme diversos autores¹⁵⁻¹⁹, uma energia de ativação de nucleação, para formar núcleos cristalinos estáveis de tamanho crítico, e uma energia de ativação para transporte de segmentos de cadeia da fase líquida até a interface com o cristal.

As curvas de cristalização de polímeros são influenciadas pelos parâmetros^{3,5-7,12}: a) condições termomecânicas, as quais viabilizam diversas formas cristalinas; b) peso molecular e distribuição de pesos moleculares; c) estrutura molecular do copolímero; e d) presença de cristais residuais e outros agentes nucleantes.

Dessa forma, resulta que os processos de fusão e de cristalização de copolímeros propileno-etileno apresentam alta complexidade, por envolverem um conjunto de fenômenos, nem todos claramente compreendidos. Essa realidade demanda estudos sistemáticos dos processos da cristalização e da fusão de diferentes copolímeros propileno-etileno, objetivando compreender os processos em si e os parâmetros relacionados ao teor etilênico dos copolímeros.

Assim como os processos de fusão e cristalização estão principalmente relacionados à parte cristalina dos materiais, as propriedades a seguir apresentadas estão relacionadas principalmente com a parte amorfa dos materiais.

Testes de solubilidade em xileno a 25°C^{20,21} permitiram a obtenção da fração não cristalizável, constituída de borracha etileno-propileno (EPR), de polipropileno atático e de oligômeros.

A temperatura de transição vítrea (Tg) de polímeros semicristalinos pode ser determinada através de DSC e pela técnica de Análise Dinâmico-Mecânica (DMA). Neste Trabalho a Tg foi obtida através da avaliação da curva dos módulos de flexão E' e E'' (armazenamento e perda, respectivamente) durante a varredura de temperatura na frequência escolhida^{22,23}. A mesma técnica permite a avaliação dos componentes E' e E'' da flexão em condições isotérmicas de análise.

Como se esperava que o teor de etileno no copolímero afetasse a resistência ao impacto esta propriedade foi avaliada pela técnica de impacto de pêndulo (Izod).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Foram preparadas sete amostras: polipropileno isotático e seis copolímeros propileno-etileno, todas obtidas por polimerização em massa ("bulk"), com etileno gasoso mantido sob pressão em propano líquido, empregando-se catalisadores de alta atividade baseados em MgCl₂/TiCl₄ (na companhia PPH - Cia. Industrial de Polipropileno). Os polímeros foram aditivados com Irganox 1076 - 300ppm, Irganox 1010 - 500ppm, Irgafós PEPQ - 600ppm (todos da Ciba-Geigy), e estearato de cálcio (da Ceralit)- 500ppm. Corpos de prova foram preparados em injetora Battenfeld FB1450/230.

Para obtenção de propriedades características, como peso molecular, composição final das amostras dos copolímeros e morfologia das esferulitas, foram utilizadas as seguintes técnicas:

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada em espectrômetro FTIR Nicolet 710. Filmes foram termoprensados a 170°C/10 bar. Os teores totais de etileno foram obtidos pela medida da área dos picos de absorção a 660-790 cm⁻¹, utilizando-se técnica padrão e calibração por RMN de ¹³C. Frações de unidades isoladas de etileno foram encontradas a partir da razão da área do pico de absorção a 732 cm⁻¹ (etileno isolado) e a área dos picos obtidos no intervalo de 660-790 cm⁻¹ (etileno total).

As composições das amostras de 1 até 7 estão apresentadas na tabela nº 1.

O índice de fluidez dos materiais foi determinado em um plastômetro Tinius Olsen MP987, conforme norma ASTM D1238, condição L (230°C e 2,16 kg). Seu valor relaciona-se fundamentalmente com o peso molecular e com a distribuição de pesos moleculares (Tabela 1).

Análises viscosimétricas foram realizadas em viscosímetros Sofica (Ubelohde modificados) Cinevisco, em decalina (Grupo Química), a 135°C, utilizando procedimento de técnica padrão, o que permitiu a obtenção da viscosidade intrínseca e, conseqüentemente, o cálculo da média viscosimétrica da massa molecular (Mv) (Tabela 1).

Reometria rotacional foi realizada em reômetro de tensão controlada SR200 da Rheometrics, com geometria de pratos planos paralelos, com 25 mm de diâmetro e espaçados de 1 mm, a 200°C, com o método de varredura dinâmica de frequências, de 0,03 até 79,5 Hz. O índice de polidispersão reológico foi calculado conforme o método de Yoo²⁴.

Análises morfológicas de microscopia ótica foram realizadas em microscópio ótico de luz polarizada (Laborlux 12 Pol S da Leica), empregando polarizadores cruzados, com sistema de fotomicrografia (Wild MPS 48/52). Filmes de 10-20 mm das amostras foram condicionados no estágio de aquecimento/resfriamento controlado (Linkam THMS 600), com aquecimento de 40-215°C a 20°C/min, permanecendo 3 min em 215°C, e sofrendo a seguir resfriamento até 40°C a 10°C/min.

O estudo dos processos de fusão e cristalização foi realizado utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), em calorímetro DSC (2910 da TA Instruments), sob fluxo de N₂, sendo aproximadamente 5,0 mg de amostra selados em cápsula de alumínio. O método básico na determinação das curvas de fusão e cristalização consistiu de um aquecimento prévio até 215°C, mantidos por 5 minutos para eliminar resíduos cristalinos, seguido de um resfriamento até 40°C e de um aquecimento até 215°C. As taxas de aquecimento foram: de 5, 10 e 15°C/min. A taxa de resfriamento foi sempre 10°C/min.

Os testes de solubilidade foram realizados em xileno (Reagen), com faixa de ebulição de 137-144°C. A fração de

Tabela 1. Características dos copolímeros propileno-etileno com diferentes teores de etileno.

Amostra Número	Etileno % Peso (FTIR)	Etileno % MOL (FTIR)	Fração % de etileno isolado (FTIR)	Fração% em massa de solúveis em xileno a 25°C	IF (dg/min) 230°C; 2, 16 kg	[η], decalina 135°C (dL/g) (1)	Mv calc. g/mol. 10E-3 (1)	Índice de Polidispersão (Reometria Rotacional) (2)	Entalpia de Cristalização (J/g) (DSC)
1	0.0	0.0	—	4.0	1.6	2.60	339	3,4	90,2
2	1.6	2.4	79	4.3	1.3	2.76	368	3,5	84,2
3	2.4	3.6	70	5.1	2.0	2.48	318	3,0	78,6
4	3.5	5.2	71	7.0	1.6	2.61	341	3,2	72,6
5	3.9	5.7	67	8.1	1.2	2.81	377	3,3	63,5
6	4.2	6.2	72	10.4	1.8	2.54	329	3,0	66,0
7	5.4	7.9	64	14.0	1.3	2.76	368	2,7	62,9

1) Conforme a equação para a viscosidade intrínseca [η] em decalina a 135°C: [η] = K Mv^a, onde Mv é a média viscosimétrica da massa molecular (ref. 26).

2) Vide referência 24.

solúveis foi determinada a 25°C, após pré-dissolução dos polímeros a 135°C e resfriamento até de 25°C (Tabela 1).

A análise dinâmico-mecânica da flexão foi realizada em equipamento DMA (983/TA Instruments), em 2 diferentes condições: a) varredura dinâmica de temperatura (-50 até 100°C, aquecimento a 2°C/min), que viabilizou a obtenção da transição vítrea; e b) condições isotérmicas, a 23°C e na frequência de 1Hz, para a determinação do módulo E' de flexão.

O teste de resistência ao impacto (Izod) foi realizado conforme norma ASTM D256A, em máquina de teste de impacto tipo pêndulo de Izod (TMI modelo 52004), empregando corpos de prova com entalhe, a 23°C.

3. DISCUSSÃO

Propriedades moleculares e morfologia

Na tabela 1, coluna 8, observa-se que os pesos moleculares do homopolímero e copolímeros estudados possuem médias de peso molecular na faixa entre 318.000 e 377.000 g/mol. Por outro lado, a polidispersão obtida por reometria rotacional mostra valores na faixa de 2,7 até 3,5 (coluna 9). Ambas as características de peso molecular indicam não haver grande variação de pesos moleculares, que pudesse explicar as diferenças das várias propriedades estudadas neste trabalho.

A figura 2 mostra que há uma relação linear entre o teor de etileno nas amostras após extração com xileno versus o teor de etileno das amostras originais (com o fator de proporcionalidade igual a 0,65), demonstrando que o processo de polimerização para todos os casos é fundamentalmente o mesmo. Além disso, nas frações cristalinas obtidas após extração, praticamente todas as unidades etilênicas se distribuem isoladamente (coluna 4 da tabela 2) entre unidades de propileno até a fração correspondente à amostra 3, com 2,4% em peso de etileno.

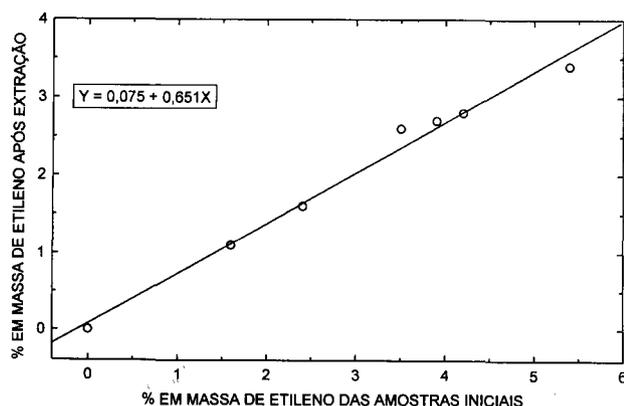


Figura 2. Teor de etileno nos copolímeros propileno-etileno após extração com xileno a 25°C versus teor de etileno inicial.

Essas observações indicam que as amostras estudadas possuem estruturas moleculares similares, caracterizadas por grandes blocos de polipropileno separados por unidades de etileno. As amostras 4-7, além das unidades isoladas, apresentam raros blocos oligoméricos de polietileno.

A elevação do teor de etileno além de 3% dá origem à formação de borracha propileno-etileno, na qual as partículas de borracha dispersas na matriz cristalina (visíveis apenas no microscópio eletrônico) conferem um eficiente mecanismo de absorção de energia mecânica por deformação elasto-plástica²⁵, o qual deve causar um aumento da resistência ao impacto do material (Fig. 3). As partículas de borracha perturbam a estrutura cristalina, pois as lamelas em crescimento precisam desviar-se dessas regiões não cristalizáveis. A perturbação da estrutura cristalina está evidenciada nos resultados do estudo de microscopia ótica de luz polarizada (Fig. 4). Em relação ao homopolímero, os copolímeros apresentaram estruturas esferulíticas, que são: a) de menor tamanho; b) de contornos mais irregulares e indefinidos; e c) de estrutura interna mais irregular.

Estudo do comportamento termomecânico por DSC e DMA

A figura 5 mostra as curvas de DSC da fusão do copolímero 5, obtidas com taxas de aquecimento de 5, 10 e 15°C/min (após pré-fusão a 215°C/5min e resfriamento até 40°C, a 10°C/min). As curvas de 10 e 15°C/min são muito semelhantes em sua posição e forma, enquanto que os picos obtidos a 5°C/min tendem a formar um pequeno ombro na região de temperaturas mais altas. Isto pode ser atribuído à recristalização e ao aperfeiçoamento de cristais^{3,10,11,13,14}, aproximando-se da forma cristalina α_2 . O mesmo comportamento foi observado em relação às

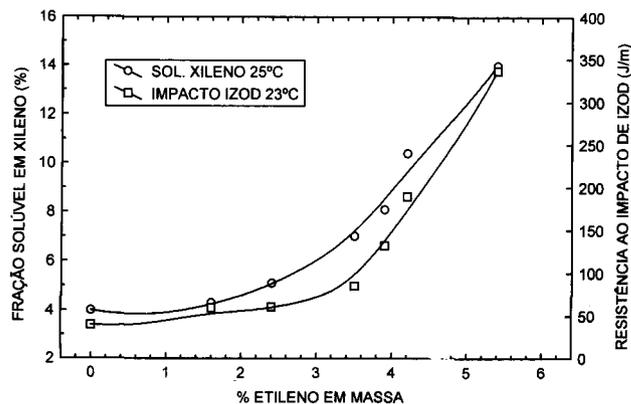


Figura 3. a) Fração percentual solúvel em xileno dos copolímeros propileno-etileno como função da fração percentual de etileno. b) Resistência ao impacto (Izod) dos copolímeros propileno-etileno como função da fração percentual de etileno.

Tabela 2. Características da fração insolúvel em xileno (25°C) dos copolímeros propileno-etileno com diferentes teores de etileno.

Número	Amostras Iniciais		Amostras após Extração com xileno		
	C2 % Peso (FTIR)	C2 % Peso (FTIR)	Fração % de etileno isolado (FTIR)	[h], decalina, 135°C (dL/g) (1)	Mv calc. g/mol. 10E-3 (1)
1	0,0	0,0	—	2,50	322
2	1,6	1,1	100	2,72	361
3	2,4	1,6	100	2,15	263
4	3,5	2,6	80	2,59	338
5	3,9	2,7	80	2,73	363
6	4,2	2,8	86	2,62	343
7	5,4	3,4	80	2,83	381

1) Vide observação 1 da tabela 1.

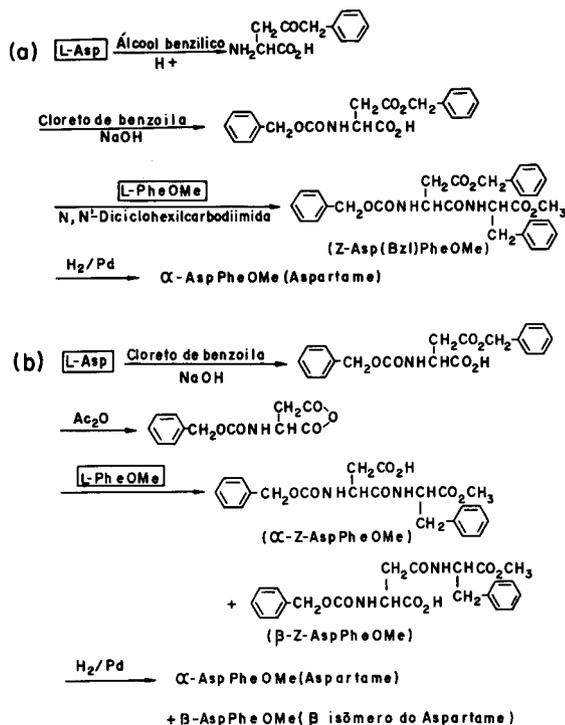


Figura 5. Síntese do Aspartame usando: (a)- N-benziloxicarbonil-(β -benzil)-ácido L-aspartico; (b)- N-benziloxicarbonil-ácido L-aspartico anidro. L-Asp: ácido aspártico; L-PheOMe: aspartame.

O aspartame na forma sólida possui boa estabilidade, sendo estável durante um ano em temperaturas menores ou igual a 40°C. Em solução aquosa é estável no intervalo de pH de 3 a 5, tendo a melhor estabilidade em temperaturas de 20-25°C e pH igual a 4,3. Em pH 4, a 20°C, perde 20% de sua doçura em um período de quatro a cinco meses.

2.2 Metabolismo

O metabolismo do aspartame é motivo de discussão e foi bastante estudado em seres humanos, macacos, ratos e coelhos⁵⁶⁻⁶⁵.

Ranney et al⁵⁶ realizaram estudos em seres humanos por via oral, utilizando o aspartame, marcado com ¹⁴C. Neste estudo, comprovou-se que a *esterase intestinal*, hidrolisa o estér metílico, produzindo metanol e o dipeptídeo aspartilfenilalanina. Em seguida, aspartilfenilalanina é hidrolisada pela *dipeptidase* da mucosa em ácido aspártico e fenilalanina, como é mostrado na figura 7.

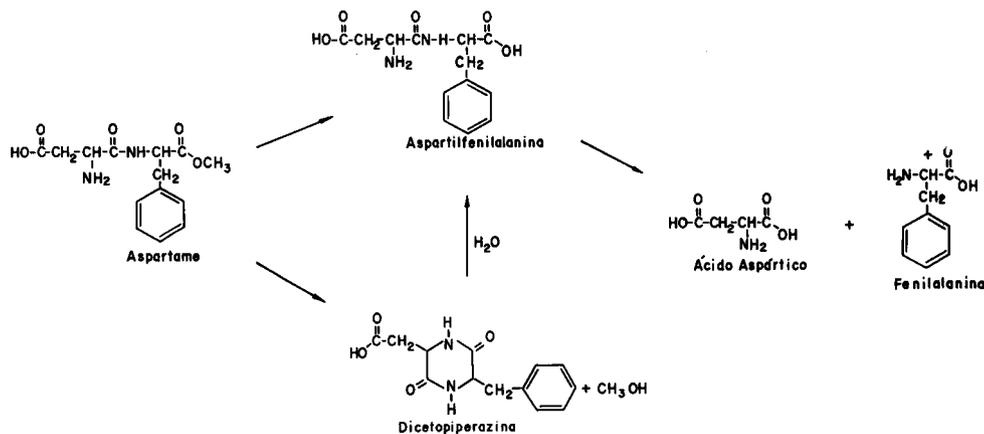
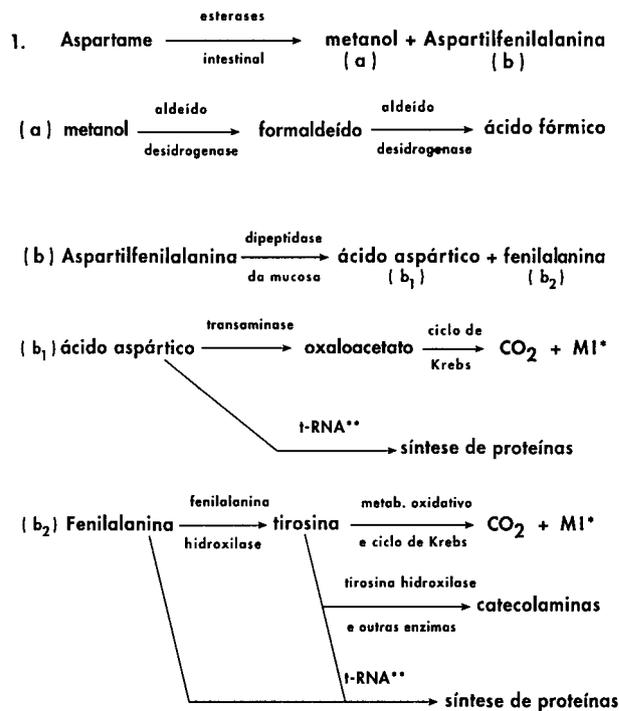


Figura 6. Produtos de conversão do Aspartame.



* MI - Metabólitos Intermediários

** t-RNA - RNA transportador

Figura 7. Metabolismo do Aspartame.

O risco de sua ingestão estaria na toxicidade dos produtos de seu metabolismo: fenilalanina, metanol e ácido aspártico. Como um dos seus metabólitos é a fenilalanina, seu uso não é recomendado para pessoas portadoras de fenilcetonúria, indivíduos com carência de *fenilalanina hidroxilase*, enzima responsável pela transformação deste aminoácido em tirosina. Assim, doses elevadas de fenilalanina no organismo podem levar a mudanças de comportamento como depressão, insônia, cefaléias, alteração da visão e até mesmo retardamento mental, especialmente em crianças.

Stegink⁶⁰ estudou o efeito da ingestão de aspartame por pessoas adultas normais nas concentrações de 34, 50, 100, 150 e 200 mg/kg de peso corpóreo. O acompanhamento das concentrações de fenilalanina no plasma sanguíneo, mostrou que estas não ultrapassaram os níveis de concentração encontrados quando ingeridas por alimentação normal, sendo que as concentrações máximas de fenilalanina encontradas, após 45-60

min de ingestão de aspartame foram de 2,0; 3,0; 3,5; 5,8 e 8,5 mg/dL, respectivamente. Estes níveis de fenilalanina no plasma retornam aos níveis normais (0,8 - 1,0 mg/dL) após 4 horas da ingestão. Por outro lado, a concentração de aspartato manteve-se muito próxima dos níveis normais, indicando assim seu rápido metabolismo. Finalmente, uma produção elevada de metanol e/ou formiato pode causar acidoses e até mesmo cegueira. No entanto, se o consumidor ingerir quantidades inferiores a ingestão diária aceitável (IDA) de 34 mg de aspartame por quilograma de peso corporal, este adoçante não é tóxico, uma vez que produzirá concentrações de metanol e/ou formiato menores que 0,4 mg/dL no soro sanguíneo, concentração considerada não prejudicial ao organismo⁵⁸.

2.3 Métodos de Determinação

Renneberg et alii⁶⁶ desenvolveram um biossensor amperométrico para este adoçante imobilizando células de *Bacillus subtilis* sob uma membrana de um eletrodo de oxigênio. Este eletrodo apresentou boa estabilidade e sensibilidade, com trocas de correntes lineares no intervalo de concentração de aspartame entre 7×10^{-5} - 6×10^{-4} M. No entanto, glicose, L-fenilalanina e L-aspartato causaram interferências significativas, comprometendo assim a seletividade do método.

No método desenvolvido por Mulchandani et alii⁶⁷ a reação foi monitorada pelo consumo de oxigênio durante a oxidação enzimática por *glutamato oxidase*. O procedimento foi aplicado para a determinação de aspartame em vários produtos dietéticos até a concentração de 2×10^{-5} M.

Villarta et alii⁶⁸ desenvolveram um biossensor amperométrico para este adoçante, imobilizando *aspartame-hidrolase* (50 U), *aspartato-aminotransferase* (10 U) e *glutamato-oxidase* (1U) sobre um eletrodo de Pt polarizado à +650mV vs eletrodo de Ag/AgCl.

Guilbault et alii⁶⁹ desenvolveram um eletrodo enzimático para aspartame utilizando *L-aspartase* imobilizada diretamente na membrana de um eletrodo de amônia. A resposta foi linear na faixa de concentração de 1×10^{-3} a 1×10^{-2} M com uma inclinação de -30 mV/década e um tempo de vida de apenas 8 dias. Em continuidade a este trabalho, um novo eletrodo bienzimático⁷⁰ foi construído pela co-imobilização da *carboxipeptidase A* e *L-aspartase* com glutaraldeído e soro de albumina bovino, diretamente na membrana de teflon de um eletrodo sensível a amônia. A resposta do eletrodo foi linear no intervalo de concentração de $4,2 \times 10^{-4}$ a $8,1 \times 10^{-3}$ M com uma inclinação de -45 mV/década. Este biossensor foi estável por mais de 25 dias e empregado na determinação de aspartame em diversos produtos dietéticos comercializados no mercado americano.

Outro método potenciométrico⁷¹ para a determinação de aminoácidos, dopamina e aspartame baseado na detecção de suas reações com o 2,4-dinitrofluorbenzeno usando um eletrodo seletivo a fluoreto foi desenvolvido. A curva analítica foi linear na faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-3}$ M, e o método segundo os autores é simples, prático e rápido.

Atmaca et alii⁷² propuseram um procedimento fluorimétrico para a determinação de aspartame. O edulcorante foi excitado em 436 nm e sua fluorescência foi medida em 523 nm. No entanto, o método se mostrou demorado (30 min por determinação) e trabalhoso, exigindo aquecimento das amostras à 70°C, antes das determinações quantitativas. A recuperação média do aspartame adicionado para seis determinações foi de 98,95 %, com um desvio padrão relativo de 1,02%.

A determinação quantitativa do aspartame pode ser feita também pelo método volumétrico. Prasad et alii⁷³ desenvolveram uma técnica alternativa para determinação desse edulcorante usando como titulante a N-bromosuccinimida (NBS), ácido perclórico e metóxido de sódio. Foram utilizados vários indicadores como azul sudan GN, azul de o-toluidina, violeta catecol e vermelho de bromo-pirogalol (BPR). O método

foi comparado com o espectrofotométrico e, apesar de trabalhoso, mostrou-se sensível para aplicação em análises de rotina.

Tyler⁷⁴ determinou aspartame em refrigerantes por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) de fase reversa, onde a amostra foi diluída em água e injetada em uma coluna μ Bondapak C₁₈ da Waters Associates. A fase móvel utilizada foi acetonitrila 15% v/v em tampão de fosfato de trietilamônio (pH 4,3). O tempo de eluição foi de 10 min e a absorvância foi medida em comprimento de onda igual a 214 nm. Aspartame em diversos refrigerantes foi determinado por CLAE de fase reversa⁷⁵. Tsang et alii⁷⁶ utilizaram este método analítico para a determinação da degradação de aspartame em refrigerantes estocados a $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Este edulcorante foi também determinado por CLAE em outras amostras com detecção no ultravioleta⁷⁷⁻⁸⁸, e por fluorimetria⁸⁹.

Há poucos métodos espectrofotométricos na região do visível para a determinação de aspartame relatados na literatura. Lau et alii⁹⁰ determinaram aspartame em diversos produtos dietéticos num intervalo de concentração de $2,5 \times 10^{-5}$ - $1,2 \times 10^{-4}$ M. Após sua extração com carbonato de propileno, o aspartame foi colocado para reagir com ninidrina durante 20 min a 100°C, e a absorvância da espécie formada foi medida em 585 nm. Nesse comprimento de onda, tanto os corantes como os aminoácidos presentes nestas amostras não causaram nenhuma interferência no método. No entanto, o aspartame é pouco solúvel nesse solvente e o tempo requerido para a análise de uma amostra é demasiadamente longo. Outros pesquisadores⁹¹⁻⁹³ determinaram aspartame em refrigerantes utilizando um analisador de aminoácidos, onde os aminoácidos livres não interferem. Tuncel & Araman⁹⁴ também usaram ninidrina como reagente colorimétrico para aspartame nos estudos de sua estabilidade em muitos produtos dietéticos comercializados no mercado turco.

Além dos métodos espectrofotométricos usando ninidrina, existem outros usando 4-dimetilaminobenzaldeído⁹⁵ ($\lambda = 407$ nm), dietilditiocarbamato de sódio^{96,97} ($\lambda = 436$ nm) e p-benzoquinona⁹⁸ ($\lambda = 480$ nm). Enquanto nos dois primeiros leucina e alguns corantes sintéticos causam fortes interferências, aquele usando p-benzoquinona é afetado pela presença de corantes orgânicos (amaranto, tartrazina, amarelo crepúsculo, bordeaux-s e indigotina).

Hamano et alii⁹⁹ desenvolveram um método espectrofotométrico sensível para a determinação de aspartame em refrigerantes. O método envolve a conversão enzimática do aspartame em formaldeído pelas enzimas α -*quimotripsina* e *álcool oxidase*, seguido da formação de um cromóforo com 4-aminopenta-3-en-2-ona (Fluoral-P). A curva analítica foi linear no intervalo de concentração de $6,8 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-4}$ M de aspartame. Outro método enzimático foi desenvolvido por Dinçkaya et alii¹⁰⁰.

O Grupo de Química Analítica do DQ da UFSCar, vem desenvolvendo métodos alternativos de determinação deste edulcorante. Alguns métodos espectrofotométricos, potenciométricos e amperométricos usando eletrodo seletivo de membrana líquida estão sendo investigados.

Desenvolveu-se um método espectrofotométrico usando a ninidrina como reagente colorimétrico. Inicialmente, o efeito de diversos solventes orgânicos (puros e em mistura), concentração de ninidrina, concentração de KOH, temperatura, tempo de reação e substâncias concomitantes, normalmente presentes nos produtos dietéticos, sobre a reação colorimétrica de aspartame com ninidrina foi investigado¹⁰¹⁻¹⁰³.

Similarmente à reação da ninidrina com aminoácidos, em uma primeira etapa, este reagente promove a oxidação descarboxilativa do aspartame com formação de hidridantina, aldeído, dióxido de carbono e amônia. A amônia e a hidridantina formados reagem com uma segunda molécula de ninidrina produzindo um composto azul (composto de Ruhemann). Este azocomposto apresenta duas absorvâncias máximas nos comprimentos de onda de 400 e 603 nm. Apesar de apresentar

maior sensibilidade em 400 nm, a maioria dos corantes encontrados nos produtos dietéticos como amarelo crepúsculo, tartrazina, amarantho, eritrosina, vermelho 40 e ponceau 4R, absorvem nesta região espectral. Assim, o comprimento de onda 603 nm foi usado. O melhor meio reacional encontrado neste trabalho foi metanol/isopropanol 1:1 v/v e KOH $3,0 \times 10^{-2}$ M, sendo que este mostrou-se prático e mais sensível que o proposto por Lau e colaboradores⁹⁰.

Este método foi adaptado em análise por injeção em fluxo^{104,105} e o aspartame determinado em adoçante de mesa, gelatina, pudim e pó para refresco dietéticos em um intervalo de concentração deste edulcorante de $3,4 \times 10^{-4}$ a $2,4 \times 10^{-3}$ M, velocidade analítica de 36 resultados/h e um desvio padrão relativo menor que 3,5% (n = 6) para todas as amostras. O efeito catalítico do hidróxido de potássio sobre a reação de ninidrina com este adoçante está sendo estudado¹⁰⁶, objetivando entender melhor a cinética de reação na mistura de solventes como também, explorar outro possível método analítico.

3. CICLAMATO

3.1 Síntese, Propriedades e Características

O ciclamato ou ácido ciclohexenossulfâmico ($C_6H_{13}NO_3S$) (Figura 8) foi descoberto por Sveda¹⁰⁷ em 1937, quando este pesquisador investigava a síntese de sulfamatos em seu trabalho de doutoramento. Inicialmente foi sintetizado sob a forma ácida e de sais de amônio, prata, bário, sódio e cálcio. O seu poder adoçante foi descoberto acidentalmente, e apenas em 1949 iniciou-se a comercialização do ácido e dos seus sais de sódio e de cálcio.

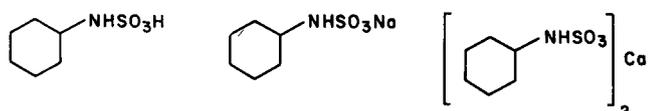


Figura 8. Estrutura do Ácido Ciclâmico e seus Sais de Sódio e Cálcio.

A síntese do ácido ciclâmico¹⁰⁷ é realizada em duas etapas distintas (Figura 9). Na primeira etapa há a formação do ciclohexilssulfamato de bário pela adição de sais de amina à solução de hidróxido de bário. Logo após a adição, o excesso de ciclohexilamina é evaporado à pressão reduzida (Equação 1). O rendimento desta etapa é de 57%.

A segunda etapa consiste na formação do ácido ciclohexilssulfâmico através da adição de ácido sulfúrico à solução contendo ciclohexilssulfamato de bário. Esta adição é feita a frio para que o ácido livre possa ser hidrolisado. O sulfato de bário formado é removido por etapas sucessivas de filtração e lavagem, fornecendo os cristais de ácido ciclâmico (Equação 2).

Seu poder adoçante é de 30 a 40 vezes superior ao da sacarose (Tabela 2), e comumente é empregado com a sacarina, uma vez que este mascara o sabor residual amargo deixado por este edulcorante (sacarina). Devido a sua alta estabilidade térmica pode ser empregado no processamento industrial de diversos

alimentos. O ácido ciclâmico e seus sais ocorrem como um pó cristalino branco¹⁰⁸.

3.2 Metabolismo

No final da década de 60, iniciaram-se alguns estudos^{109,110} sobre o metabolismo e a toxicidade do ciclamato em seres humanos e em alguns animais. Desde então, diversas investigações foram realizadas a fim de se comprovar a carcinogenicidade desse adoçante.

O mecanismo metabólico do ciclamato é mostrado na figura 10. O organismo humano tem demonstrado tendência diferenciada ao metabolizar ciclamato. Aproximadamente de 8 a 10% da população consumidora deste adoçante pode converter 1% de ciclamato em ciclohexilamina, uma vez que esta conversão depende da flora intestinal existente e das características fisiológicas de cada indivíduo.

O metabolismo da ciclohexilamina também é objeto de estudos e diversas rotas metabólicas desta substância foram identificadas. Os estudos toxicológicos¹¹¹ foram realizados em diferentes espécies de animais e seres humanos com ingestões orais e subcutâneas de soluções de ciclamato. Os resultados obtidos demonstraram dados discrepantes sobre a ação carcinogênica do ciclamato, gerando controvérsia. Outros estudos^{111,112} apresentaram indícios de que este adoçante não é carcinogênico. A ingestão diária aceitável (IDA) de ciclamato é de 0,1-11 mg/kg de peso corporal.

3.3 Métodos de Determinação

O ciclamato devido a sua ampla utilização e pelas controvérsias existentes quanto ao seu processo metabólico e sua toxicidade, requer métodos quantitativos eficientes para a determinação de seu teor em produtos comerciais. Richardson¹¹³ e Barnes¹¹⁴ publicaram dois artigos de revisão, onde são abordados diferentes metodologias e várias técnicas analíticas para a determinação deste adoçante.

Os métodos gravimétricos são os mais antigos e consistem basicamente na determinação de sulfato na forma de sulfato de bário. O ânion sulfato é gerado pela reação do ciclamato com nitrito de sódio em meio ácido, sendo precipitado com excesso de cloreto de bário. O teor deste adoçante em sucos de frutas¹¹⁵, adoçantes dietéticos¹¹⁵ e vinhos¹¹⁶ foi determinado gravimetricamente. A AOAC¹¹⁷ e o Instituto Adolfo Lutz¹¹⁸ recomendam esse método gravimétrico. No entanto este procedimento demanda longo tempo de análise.

O ciclamato pode ser determinado através da titulação com o nitrito utilizando-se iodometria¹¹⁹ para dosar o excesso de titulante na presença de amido como indicador. Vercillo e Manzone¹²⁰ trataram os sais de ácido ciclâmico com excesso de ácido nítrico e o sulfato (de sódio ou cálcio) liberado foi titulado com solução padrão de cloreto de bário, utilizando-se a hidroxiquinona como indicador.

Kurayuki et alii¹²¹ propuseram um método indireto onde o íon sulfato, produzido na reação do ciclamato com nitrito em meio ácido foi precipitado com chumbo e o excesso desse

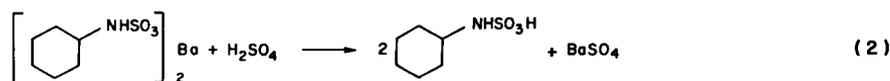
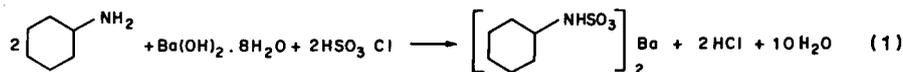


Figura 9. Síntese do Ciclamato.

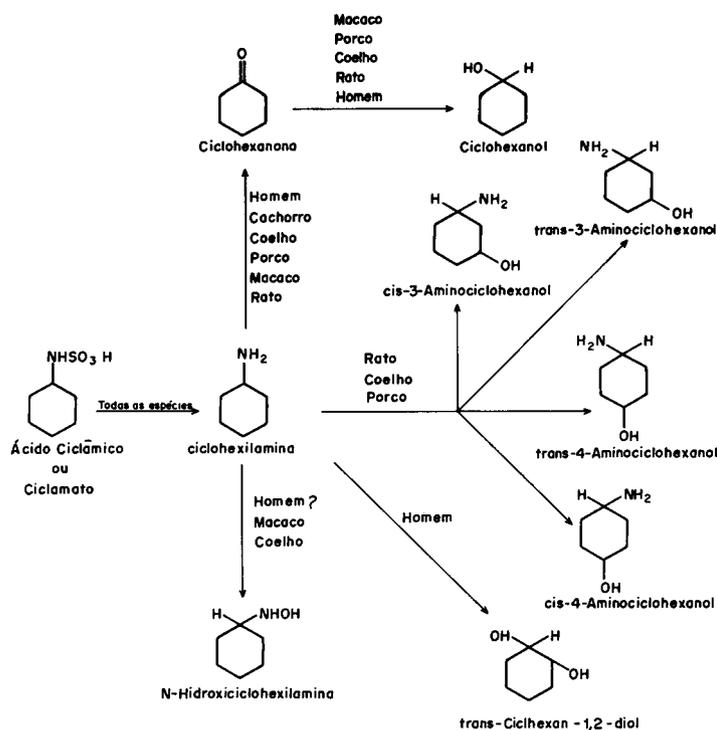


Figura 10. Metabolismo do Ciclamato.

cátion foi monitorado polarograficamente. Esse método requer etapas de filtração e de lavagem de precipitado, acarretando assim um aumento no tempo de análise.

Daming e Chenazhi¹²² desenvolveram um eletrodo de membrana líquida seletivo a ciclamato utilizando pares iônicos de sais de amônio quaternário e ânion do ciclamato imobilizados em PVC. O par iônico formado pelo trioctildodecilamônio apresentou melhores resultados com uma linearidade de $8,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-2}$ M e coeficiente angular de 58 mV/década.

O teor de ciclamato foi determinado em sucos de frutas e em xaropes utilizando-se nitrito de sódio como titulante. O nitrito foi monitorado amperometricamente¹²³. O método possui uma faixa de recuperação de 98,3 a 102,2% com coeficiente de variação inferior a 4,5%.

Os métodos cromatográficos são amplamente empregados na determinação de ciclamato, podendo ser qualitativos como a cromatografia de papel, camada delgada e troca iônica ou ainda quantitativos como a cromatografia gasosa e a cromatografia líquida de alta eficiência.

A cromatografia de papel e de camada delgada apresentam diferentes metodologias quanto a composição da fase móvel e reagentes reveladores^{124,125} para a separação e identificação do ciclamato em amostras compostas e são geralmente utilizados para uma avaliação preliminar de produtos suspeitos de adulteração. A cromatografia de troca iônica foi utilizada apenas como técnica preparativa na separação do ciclamato e outros constituintes¹²⁶.

O ciclamato pode ser determinado indiretamente por cromatografia gasosa pela detecção de ciclohexeno e/ou ciclohexilamina¹²⁷, que se formam devido a reação do ciclamato com o ácido nítrico. Este método possui uma faixa de recuperação de 98 a 100% para uma solução contendo $5,6 \times 10^{-6}$ M. Essa técnica pode ser utilizada para a avaliação de possíveis rotas metabólicas¹²⁸ através da avaliação dos excrementos de animais após ingestão deste adoçante.

A escolha do detector para a CLAE na determinação de ciclamato pode ser decisiva para a eficiência do método. O emprego de detectores ultravioleta pode comprometer a sensibilidade do método pois o ciclamato possui baixa absorvidade molar nessa região espectral. Utilizam-se, no entanto, processos

derivativos que possam gerar compostos que absorvam nesses comprimentos de onda¹²⁹. Esse processo derivativo possibilita a detecção em 485 nm por absorção molecular e emissão por fluorescência em 530 nm, com limite de detecção de 0,4 a 5 mg/kg e faixa de recuperação de 88 a 104%.

Para amostras complexas empregam-se colunas de troca iônica¹³⁰ antes do detector de UV. Assim, os demais constituintes da amostra são detectados no UV e o ciclamato por fluorescência ou absorção molecular no visível; esse método possui limite de detecção de $1,1 \times 10^{-5}$ M¹³¹. Em amostras complexas pode-se também utilizar a detecção por fotometria indireta¹³² que consiste na utilização de um eluente capaz de gerar um sinal elevado de absorbância. A eluição de um íon de baixa absorvidade (ciclamato) gera um decréscimo desse sinal, o qual será proporcional a concentração desse íon. Esse método possui uma linearidade de $1,1 \times 10^{-6}$ - $2,8 \times 10^{-6}$ M com um fator de recuperação médio de 91% e desvio padrão relativo de 4%.

Entre as modalidades de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), a cromatografia iônica de alta eficiência¹³³ apresenta-se como alternativa às metodologias citadas pois não utiliza solventes orgânicos e emprega detectores eletroquímicos, como amperométrico ou condutométrico. Esse método possui uma linearidade de $1,0 \times 10^{-6}$ a $5,0 \times 10^{-6}$ M e desvio padrão relativo de 0,5%.

No infravermelho (IV) o ciclamato foi determinado¹³⁴ diretamente em 800 cm^{-1} . No entanto, essa metodologia apresentou erros iguais ou superiores a 10%, necessitando de correções algébricas para a determinação deste adoçante em amostras complexas. Outra possibilidade é a determinação indireta através do ciclohexeno em 1650 cm^{-1} proveniente da transformação do ácido ciclâmico pelo método de Rees¹³⁵, com limite de detecção de 10 mg.

O ciclamato foi determinado em bebidas¹³⁶ e em alimentos sólidos¹³⁷ espectrofotometricamente no ultravioleta (UV). Através da reação deste adoçante com hipoclorito ocorreu a conversão do ciclamato em N,N-diclorociclohexilamina e esse composto foi monitorado em 314 nm com valores médios de recuperação de 102% para doze tipos de bebidas. Um estudo interlaboratorial¹³⁸ revelou que o método possui um desvio

padrão relativo de 4,7 - 6,5% para refrigerantes e 6,9 - 8,5% para sobremesas, sendo comparável ao método proposto pela AOAC¹¹⁷.

A determinação deste adoçante pode ser realizada indiretamente pela absorção da ciclohexilamina na região do visível, produzida na hidrólise ácida deste edulcorante. A ciclohexilamina pode ser extraída com solventes orgânicos na presença de cátions orgânicos, formando complexos ou pares iônicos coloridos. A tabela 3 mostra alguns métodos espectrofotométricos descritos na literatura empregando esse procedimento.

Tabela 3. Métodos espectrofotométricos para determinação de ciclamato.

Reagente	Limite de Detecção (M)	λ (nm)	Extrator	Ref.
quinidrona	-	355	água	139
azul do nilo	$1,1 \times 10^{-5}$	632	metilisobutilcetona	140
1,10-fenantrolina	$7,8 \times 10^{-5}$	516	nitrobenzeno	141
p-quinona	$8,4 \times 10^{-5}$	493	clorofórmio	142
piridina	-	340	água	143

Johnson e Shenton^{144,145} propuseram dois procedimentos em fluxo contínuo segmentado para a determinação de ciclamato, baseado na reação do excesso de nitrito com safranina¹⁴⁴ e reagente de Bratlon-Marshall¹⁴⁵. Estes métodos apresentaram limite de detecção de $5,6 \times 10^{-3}$ M e faixa de recuperação de 103 a 109% e 99 a 103%, respectivamente. Os diagramas de fluxo projetados são complexos e empregam extração por solventes, o que acarreta maior demanda no tempo de análise e maior complexidade mecânica do sistema.

Psarellis et alii¹⁴⁶ desenvolveram um novo método empregando análise por injeção em fluxo. O método tem como princípio a oxidação do sulfito, grupo presente na molécula do ciclamato, pelo cério(IV). A detecção foi feita por quimioluminescência e o método apresentou uma linearidade de $5,6 \times 10^{-6}$ - $2,8 \times 10^{-4}$ M de ciclamato e frequência analítica de 100 determinações por hora. Essa metodologia destaca-se por ser a primeira a empregar análise por injeção em fluxo na determinação de ciclamato, mas necessita de estudos complementares sobretudo em relação à sua seletividade, visto que todos os adoçantes sintéticos interferem no método.

Ciclamato reage com nitrito em meio ácido formando nitrogênio, ciclohexeno e ácido sulfúrico. Desta maneira é muito importante conhecer métodos de determinação de nitrito, uma vez que poderão ser utilizados na determinação indireta deste adoçante.

A determinação espectrofotométrica de nitrito foi inicialmente proposta por Griess¹⁴⁷ e baseia-se na formação de azocompostos (corante azo). Esse método teve diversas modificações, sobretudo quanto aos reagentes empregados.

O nitrito reage inicialmente com uma amina aromática primária formando um sal de diazônio. Em seguida, esse sal sofre um acoplamento com um composto aromático contendo um grupo amino ou um grupo fenólico, com formação de um azo composto colorido que é determinado por espectrofotometria. A formação deste corante depende do pH da solução, da temperatura, como também da concentração e do tipo de reagente usado¹⁴⁸. Comumente são empregados a sulfanilamida ou ácido sulfâmico e o N-naftiletilenodiamina como reagente de Griess modificado. Empregando essas reações foram desenvolvidos métodos para determinação de nitrito utilizando sistemas de injeção em fluxo^{149,150}.

Um procedimento espectrofotométrico por injeção em fluxo para análise de ciclamato em refrigerantes dietéticos e adoçantes artificiais foi desenvolvido pelo nosso grupo¹⁵¹⁻¹⁵³. Este sistema baseia-se na reação deste adoçante com nitrito em meio de ácido fosfórico $1,0 \times 10^{-1}$ M e o excesso desse redutor

foi determinado pelo método de Griess. O sistema foi projetado levando-se em conta a velocidade da reação redox e interferências de corantes naturais e/ou sintéticos foram eliminados com uma coluna de alumina. Após injeção da amostra, esta coluna foi regenerada com um fluxo em sentido contrário de uma solução contendo hidróxidos de amônio e sódio. Ciclamato foi determinado em nove amostras com uma velocidade analítica de 24 resultados/h. O limite de detecção foi igual a $3,0 \times 10^{-5}$ M e o desvio padrão relativo foi menor que 0,5% para uma solução contendo $8,0 \times 10^{-4}$ M de ciclamato ($n = 12$).

Um procedimento simples, preciso e exato para a determinação de ciclamato em produtos dietéticos como pudim, gelatina, adoçantes de mesa, coca-cola e guaraná foi recentemente proposto¹⁵⁴⁻¹⁵⁷. O ciclamato foi titulado com solução de nitrito de sódio em solução de ácido fosfórico 1,0 M e o ponto final da titulação foi determinado biamprometricamente^{154,156,157} pelo aumento abrupto de corrente observado em dois eletrodos de platina polarizados com um potencial de 0,7 V, quando um pequeno excesso de titulante é adicionado. Sacarose, glicose, frutose, sacarina, sorbitol, ácido benzóico, ácido salicílico, ácido fumárico, lactose, amarelo crepúsculo e bordeaux-S não interferem, mesmo em concentrações significativas. O limite de detecção foi de $1,3 \times 10^{-3}$ M e o desvio padrão relativo foi igual a 1% para soluções contendo $5,0 \times 10^{-3}$ M deste adoçante ($n = 9$). Uma recuperação variando de 97,6 a 102,5% foi obtida nos estudos com quatro produtos dietéticos, indicando assim boa precisão deste método. Uma adaptação deste método em fluxo¹⁵⁵⁻¹⁵⁷, permitiu determinar ciclamato em alguns produtos dietéticos do mercado nacional, com uma velocidade analítica de 90 resultados/h.

4. SACARINA

4.1 Síntese, propriedades e características

Sacarina (o-benzóico sulfimida, $C_6H_4COSO_2NH$) (Figura 11) é o mais antigo dos edulcorantes artificiais, tendo sido acidentalmente descoberta e sintetizada em 1879 por Fahlberg¹⁵⁸. Segundo Bakal¹⁵⁹, a sacarina é o substituto da sacarose mais empregado em todo o mundo. São cristais incolores com ponto de fusão de 228-230°C. Um grama deste adoçante se dissolve em 290 mL de água a 25°C, e em 25 mL a 100°C. Sua solubilidade é maior em álcool, acetona, clorofórmio e acetato de etila.

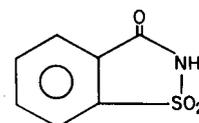


Figura 11. Estrutura da Sacarina.

A sacarina é usada em alimentos, bebidas, cosméticos, medicamentos, ração para animais e em processos industriais, devido ao seu poder edulcorante de 400-500 vezes a da sacarose (Tabela 2), estabilidade e baixo custo. O inconveniente deste edulcorante é seu gosto residual amargo⁸.

4.2 Metabolismo

A absorção de sacarina pelo homem está em torno de 95% e ainda existem controvérsias sobre sua toxicidade. Em 1969 descobriu-se que provocava câncer em ratos quando estes ingeriam em grandes quantidades, e seu uso em bebidas dietéticas e alimentos tornou-se motivo de controvérsia. Seu emprego em produtos dietéticos e/ou medicamentos nos E.U.A. foi proibido em 1977, baseado no critério da proibição do consumo de uma substância quando há dúvidas sobre seu caráter carcinogênico, mesmo que tais dúvidas sejam discutíveis. Como

se supõe que a utilização da sacarina como adoçante não acarreta riscos a saúde, ela ainda é usada em produtos dietéticos em muitos países. Em vários países da Europa seu consumo é autorizado em baixas concentrações. Em 1984, o Comitê Misto FAO/OMS autorizou o consumo de 2,5 mg de sacarina / kg de peso corpóreo. No Brasil a legislação limita o consumo em 30 mg/100 g, para alimentos, e 30 mg/100 ml, para bebidas (D.O.U., 19/12/1988).

4.3 Métodos de Determinação

A existência de normas ou limites máximos permissíveis para sacarina em alimentos, pressupõe o emprego de métodos analíticos adequados para garantir uma eficiente vigilância sanitária.

O mais antigo e menos sensível método para determinação de sacarina é o método gravimétrico baseado na determinação de sulfato, como sulfato de bário, formado na reação desse adoçante com bromo na presença de NaOH. Nessa reação de substituição, há formação de uma N-bromoamida¹⁶⁰ - primeira etapa da degradação de Hoffmann. A quantidade de sulfato formado é, em seguida, determinada gravimetricamente com bário. Este método é recomendado pela Association of Official Analytical Chemists¹⁶¹ e pelo Instituto Adolfo Lutz¹⁶², sendo um dos maiores inconvenientes o elevado tempo requerido para a análise.

Helak e colaboradores¹⁶³, utilizando a técnica polarográfica de pulso diferencial, obtiveram uma relação linear ($r = 0.9999$) entre a concentração de sacarina e a corrente de difusão na faixa de $9,8 \times 10^{-7}$ a $2,1 \times 10^{-3}$ M, com uma faixa de recuperação de 91,9 - 101,5%. A AOAC¹⁶⁴ adota este método como oficial.

Polarografia também foi usada por Lasheen¹⁶⁵ na quantificação de sacarina em extratos de vegetais enlatados, onde uma etapa prévia de conversão de sacarina sódica em sacarina foi realizada utilizando-se uma coluna Dowex-50 (na forma ácida). A faixa útil de trabalho foi entre $1,2 \times 10^{-7}$ - $9,7 \times 10^{-6}$ M, apresentando índice de recuperação entre 91,8 a 99,0%. O método se mostrou sensível e reprodutível, possível de ser adaptado para diferentes materiais vegetais.

Sontag e Kral¹⁶⁶, também empregaram resina Dowex 50W-X8 para converter sacarina sódica em sacarina ácida, previamente à sua determinação por polarografia de pulso diferencial. O limite de detecção foi de $2,4 \times 10^{-6}$ M. Outro método polarográfico de pulso diferencial usando iodeto de tetrabutilamônio 4×10^{-3} M-cloreto de sódio 1×10^{-1} M para a determinação de acesulfame-K e sacarina foi também desenvolvido²⁹.

Sacarina é também usada como abrilhantador em galvanoplastia e sua determinação em banhos eletroquímicos foi feita por polarografia de pulso diferencial e por polarografia de corrente contínua (d.c.) e de corrente alternada (a.c.)¹⁶⁷. A extração da sacarina foi realizada com uma mistura de acetato de etila e tetracloreto de carbono, seguida da adição de cianeto para mascarar metais nobres. As faixas úteis de trabalho situam-se entre $1,9 \times 10^{-5}$ - $5,6 \times 10^{-4}$ M (polarografia de pulso diferencial) e $9,7 \times 10^{-6}$ - $2,2 \times 10^{-4}$ M (polarografia a. c.), com limites de detecção de $2,4 \times 10^{-5}$ M e $1,2 \times 10^{-4}$ M, respectivamente. Os métodos são aplicáveis para a determinação de sacarina em banhos eletrolíticos contendo Pd, Au e Ni. O método por polarografia d.c. é o mais recomendado, pois não envolve a separação prévia do edulcorante.

A determinação quantitativa de sacarina pode ser feita também por métodos cromatográficos. Existem métodos que empregam sílica gel para a separação de sacarina por cromatografia em camada delgada¹⁶⁸.

Dois métodos cromatográficos (cromatografia em papel e cromatografia em camada delgada) são citados pelo Instituto Adolfo Lutz para a determinação quantitativa de sacarina¹⁶⁹. O primeiro emprega papel Whatman n^o 21 e uma mistura eluente composta de acetona, hidróxido de amônio e acetato de etila (5:1:1). A revelação é feita com nitrato de prata em

álcool amoniacal e solução de pirogalol. O segundo procedimento emprega placa de vidro com sílica gel G, em cuba cromatográfica. A revelação foi feita com solução de rodamina-B, após eluição com solução de clorofórmio-ácido acético. Ambos os métodos são aplicáveis na separação de sacarina, ciclamato e dulcina.

A determinação por cromatografia gás-líquido requer prévia derivatização dos constituintes da amostra antes da injeção^{170,171}. Um acoplamento de cromatografia gasosa e espectrometria de massa para determinação de sacarina foi proposto por Heitkemper et alii¹⁷². O pré-tratamento pode ser evitado empregando-se cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)¹⁷³⁻¹⁷⁷. A detecção é geralmente feita em 254 nm e, já algum tempo, detectores de malha de diodos estão sendo utilizados¹⁷⁸. Os métodos que empregam CLAE apresentam maior seletividade e sensibilidade dentre todos os métodos cromatográficos atualmente utilizados para a determinação deste adoçante.

A aplicação de métodos baseados na determinação de sacarina no UV se estende desde produtos alimentícios¹⁷⁹ até banhos de galvanoplastia¹⁸⁰. Nesse último, a determinação foi feita com base na primeira derivada do espectro, obtendo-se um desvio padrão de 1,2%, precisão de $\pm 2,4 \times 10^{-7}$ M e um limite de detecção de $4,9 \times 10^{-7}$ M. Losada et alii¹⁸¹, utilizaram vários métodos de tratamento de sinais (absorbância líquida, área de pico, primeira e segunda derivadas) para a determinação de sacarina. Uma comparação entre esses métodos também foi apresentada. Uma aplicação em produtos dietéticos resultou em uma precisão de 0,8 a 3,2% e uma faixa de recuperação entre 93,6 e 104,5%. Recentemente, Viana-Soares e Martins¹⁸², apresentaram um método espectrofotométrico utilizando segunda (D^2) e quarta (D^4) derivadas, com faixa de concentração de $1,4 \times 10^{-4}$ - $4,8 \times 10^{-4}$ M em uma varedura feita de 240,0 a 320,0 $\pm 0,5$ nm. Foram obtidas nesta metodologia faixas de recuperação de 96,6-99,3% (D^2) e 95,4-104,8% (D^4) para soluções e 95,5-99,7% (D^2) e 98,8-104,5% (D^4) para tabletes.

No método descrito por Hussein e colaboradores¹⁷⁹ determinou-se a absorbância em 235 e 244 nm; a absorbância nesse último comprimento de onda é útil para se corrigir alguma possível interferência. A 235 nm obteve-se uma relação linear até $2,2 \times 10^{-4}$ M com um fator de recuperação entre 83 e 113%.

A formação e extração de pares iônicos de sacarina com certos corantes, oferece uma alternativa para a determinação espectrofotométrica desse edulcorante.

Um método espectrofotométrico mais seletivo para a determinação de sacarina empregando fenol-sulfonaftaleína como reagente foi proposto por Fernandez-Flores et alii¹⁸³. Entretanto, um estudo interlaboratorial revelou que o método, apesar de mais seletivo, apresenta um coeficiente de variação maior que 5% não sendo, portanto, indicado como método oficial de análise. Nestes casos, um valor menor do que 5% seria recomendado.

Outros métodos utilizam a reação de sacarina com fenotiazina¹⁸⁴ e clorofenotiazina¹⁸⁵. Ambos apresentaram faixa linear entre $9,7 \times 10^{-5}$ e $1,9 \times 10^{-3}$ M e desvio padrão relativo menor que 2%. Concentrações de ciclamato e ácido benzóico cinco vezes superiores à concentração de sacarina não causaram interferência. A tabela 4 apresenta alguns outros métodos espectrofotométricos na região do visível descritos na literatura¹⁸⁵⁻¹⁸⁹.

Dentre os métodos potenciométricos, os mais utilizados para a determinação de sacarina empregam eletrodos íon-seletivos (ISE) formados por pares iônicos em uma matriz de PVC¹⁹⁰⁻¹⁹⁹.

A construção desses eletrodos envolve geralmente três etapas: a) formação do par iônico; b) extração e dissolução do par iônico e c) formação da película PVC/par iônico sobre uma superfície condutora (grafite). As medidas com esse tipo de eletrodo são influenciadas principalmente pela concentração do par iônico na membrana, concentração do analito em solução, pH, concentração de íons interferentes, intensidade iônica e temperatura.

Todos esses eletrodos sofrem uma maior ou menor influência

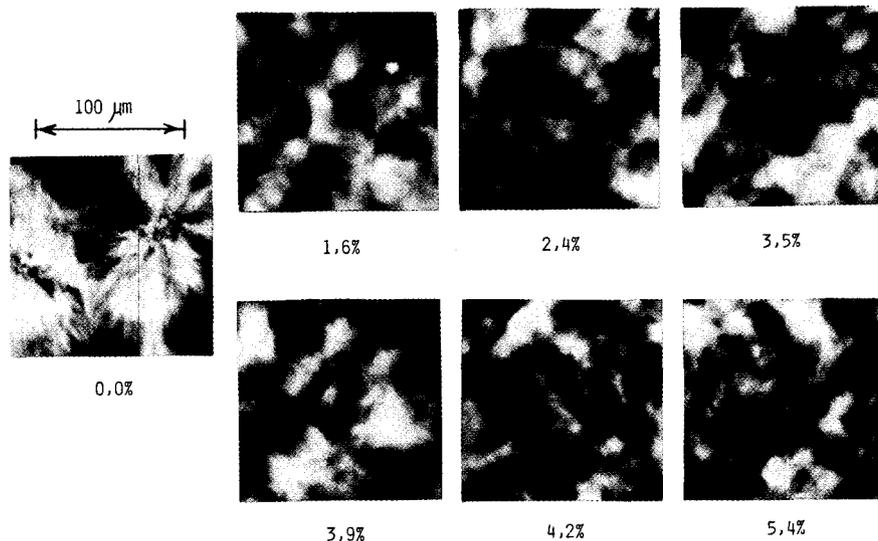


Figura 4. Fotomicrografias com luz polarizada dos copolímeros propileno-etileno com diferentes teores de etileno.

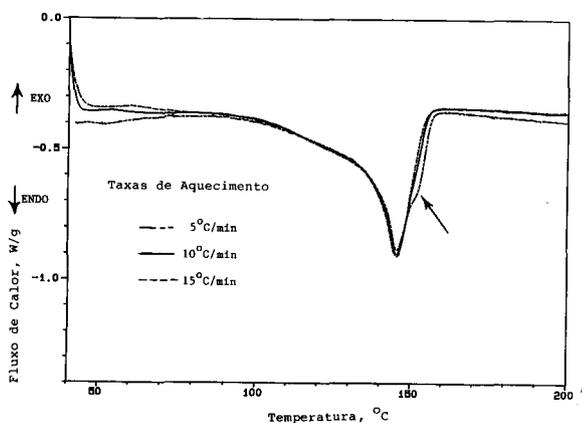


Figura 5. Curvas de fusão (DSC), a diferentes taxas de aquecimento, da amostra 5 (Tabela 1), obtidas após pré-fusão a 215°C e resfriamento até 40°C a 10°C/min.

outras amostras estudadas. As curvas de DSC para a taxa de aquecimento de 10°C/min estão apresentadas na figura 6. Nota-se que teores crescentes de etileno na cadeia resultam em picos de fusão mais baixos e largos, que se deslocam para temperaturas mais baixas. O deslocamento das curvas para temperaturas mais baixas indica que as unidades etilênicas introduziram defeitos ou imperfeições nos cristais de polipropileno. O alargamento dos picos pode ser atribuído à distribuição estatística de unidades etilênicas em teores crescentes nas cadeias de copolímero e também ao surgimento de alguns cristais na forma triclinica $\gamma^{3,6,7}$.

Esses resultados permitem levantar a hipótese da existência de somente um processo de fusão, correspondente à forma cristalina α , negligenciando-se recristalizações e a presença da forma cristalina γ , o que se observou ser válido a taxas de aquecimento/resfriamento iguais ou superiores a 10°C/min. Essa hipótese pode ser testada através da utilização de um modelo cinético para descrever o processo de fusão estudado aqui. A descrição desse processo pode ser aproximada através de cinética de primeira ordem e considerando-se válida a equação de Arrhenius:

$$\kappa = 1/\tau_{rel} = A e^{-E_a/RT}$$

onde: κ é a constante cinética; τ_{rel} é o tempo característico de relaxação do processo; A e E_a são as constantes convencionais de Arrhenius. Além disso, considera-se que a semilargura Γ na

semi-altura das curvas de fusão (Fig. 6) esteja relacionada proporcionalmente com o tempo de relaxação do processo:

$$\tau_{rel} \propto \Gamma/\phi$$

onde ϕ é a taxa de aquecimento. Desta forma, ao plotar-se $-\ln(\Gamma/\phi)$ versus $1/T_m$, onde T_m é a temperatura de fusão (mínimo do pico endotérmico), no caso da existência de um só processo cinético, espera-se a obtenção de uma linha reta. A inclinação da reta, conforme a equação de Arrhenius, fornece uma energia de ativação aparente E_a . Os gráficos apresentados na figura 7 incluem linhas retas características dos processos com as 3 taxas de aquecimento (5, 10 e 15°C/min) e indicam a validade da hipótese de um só processo de fusão. Os valores encontrados para E_a , nas diferentes taxas de aquecimento (Fig. 7) demonstram que as condições de aquecimento de 10 e 15°C/min apresentam valores muito próximos de energia de ativação (respectivamente, 24 e 22 kcal/mol). A taxa de aquecimento de 5°C/min, entretanto, como já discutido e esperado (Fig. 5), resulta em valor de E_a mais elevado (28 kcal), embora a linearidade ainda indique a existência de um processo predominante de fusão.

Em relação ao processo de cristalização, nota-se que, comparados aos picos de fusão, os picos de cristalização são mais estreitos e não mostram alargamento com a adição de etileno às cadeias. Os picos de cristalização sofrem deslocamento para

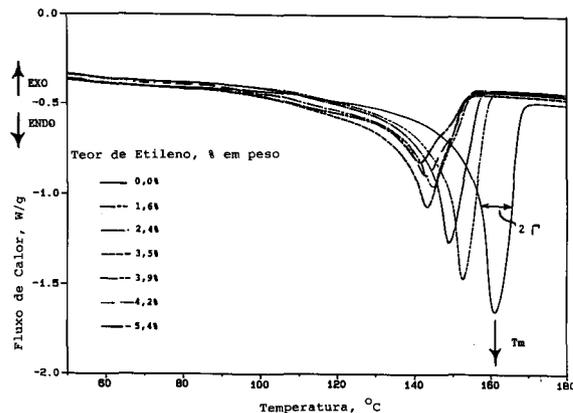


Figura 6. Curvas de fusão (DSC) dos copolímeros propileno-etileno com diferentes teores de etileno, obtidas a 10°C/min, após pré-fusão a 215°C e resfriamento até 40°C, a 10°C/min.

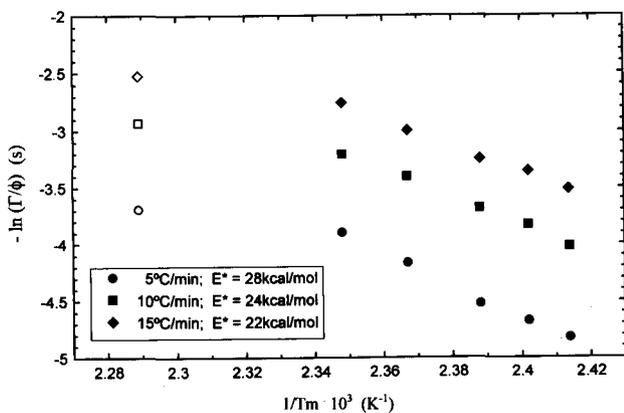


Figura 7. Diagramas de Arrhenius relativos ao processo de fusão (DSC) dos copolímeros propileno-etileno, considerando diferentes teores etilênicos, nas taxas de aquecimento indicadas. Pontos à esquerda são valores do homopolímero, polipropileno.

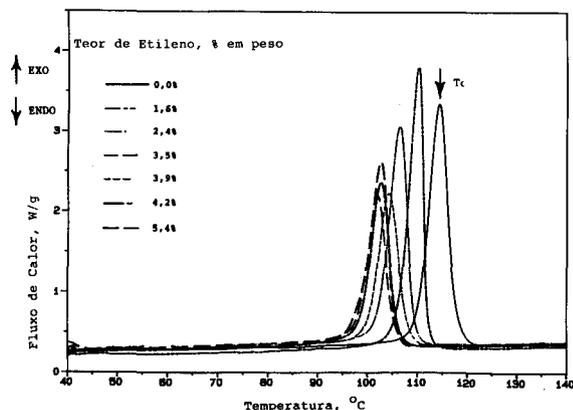


Figura 8. Curvas de cristalização (DSC) dos copolímeros propileno-etileno com diferentes teores de etileno, obtidas a 10°C/min, após pré-fusão a 215°C.

temperaturas mais baixas com teores crescentes de etileno (Fig. 8). Os resultados obtidos não viabilizam a utilização de um modelo cinético para descrição do processo da cristalização.

As temperaturas de fusão e de cristalização decrescem mais acentuadamente com o conteúdo de etileno até aproximadamente 3% em peso, sendo que, acima desse valor, a queda se torna mais suave (Fig. 9). Esse fato é uma indicação de que acima de 3% o etileno já não está contribuindo com a mesma eficiência para introduzir defeitos nos cristais, mas também passa agora a destruir a cristalinidade, gerando material amorfo (borracha EPR).

As entalpias de fusão e de cristalização (esta última apresentada na tabela 1, coluna 10) também decrescem com o teor de etileno, o que pode ser atribuído à redução da cristalinidade e da perfeição dos cristais^{6,7}.

Nota-se que os resultados de temperatura de transição vítrea (Tg) e do componente elástico do módulo de flexão (E'), obtidos através da técnica de DMA (respectivamente, figuras 10 e 11) demonstram valores decrescentes de maneira aproximadamente linear com o teor de etileno presente na amostra. O decréscimo da rigidez, expresso pelo módulo de elasticidade, pode estar relacionado com os seguintes fatores: a) redução da cristalinidade do copolímero; e b) abaixamento da Tg da fração amorfa, cujas moléculas têm segmentos com maior mobilidade.

4. CONCLUSÃO

Os copolímeros propileno-etileno com baixos teores de etileno (1,6-5,4% em peso), preparados através de polimerização em

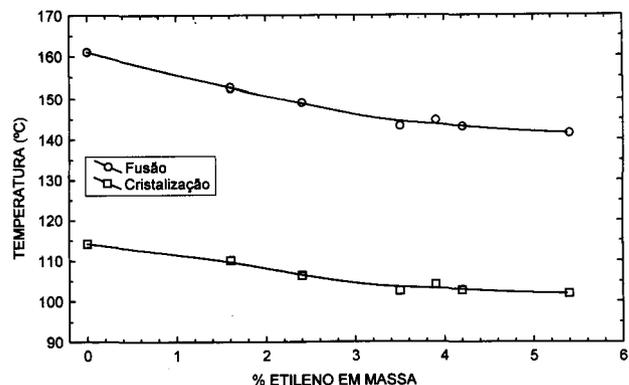


Figura 9. Temperaturas de fusão e cristalização (extremos dos picos de DSC) em função do percentual em massa de etileno nos copolímeros propileno-etileno.

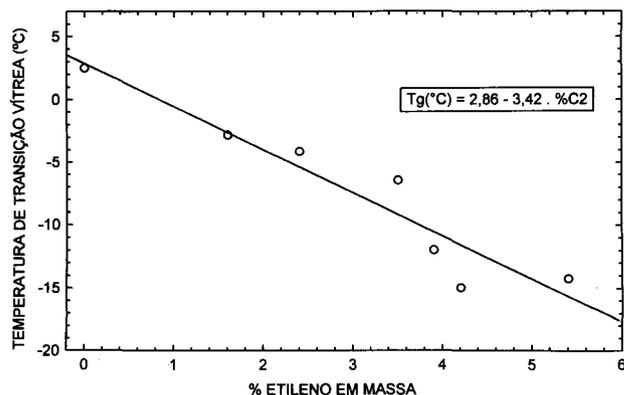


Figura 10. Temperatura de transição vítrea (DMA, máximo do pico de E', 1Hz) dos copolímeros propileno-etileno em função do percentual em massa de etileno.

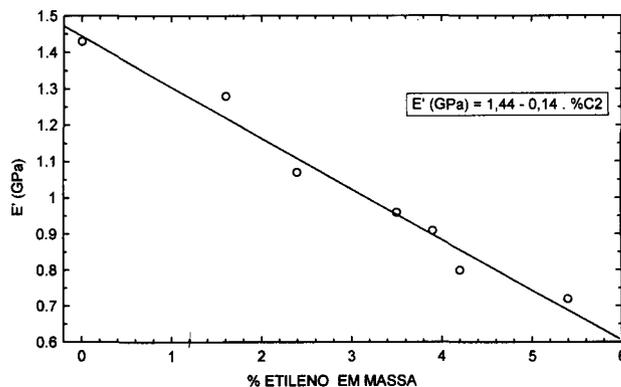


Figura 11. Componente elástico do módulo de flexão E' (DMA, 23°C, 1Hz) dos copolímeros propileno-etileno em função do percentual em massa de etileno.

massa ("bulk"), empregando catalisadores de alta atividade baseados em MgCl₂/TiCl₄, apresentam estruturas moleculares similares, constituídas de grandes blocos de polipropileno separados por unidades isoladas de etileno. Observa-se que a elevação do teor de etileno até um certo valor, próximo a 3% em peso no sistema estudado, tem como principal efeito a perturbação da estrutura cristalina do polipropileno. As unidades de etileno, predominantemente isoladas, provocam a queda das temperaturas de fusão e cristalização. Acima de 3% em peso de etileno, o efeito predominante passa a ser a elevação do teor de borracha etileno-propileno, que se reflete em pronunciado aumento da

capacidade de absorção de energia mecânica, como observado no teste de impacto.

Entalpias de fusão e cristalização, temperatura de transição vítrea e rigidez dos copolímeros estudados decrescem de maneira aproximadamente linear com a elevação do teor de etileno nas cadeias.

A correlação linear existente entre $-\ln(\Gamma/\phi)$ (Γ : semilargura dos picos de fusão de DSC; e ϕ : taxa de aquecimento) versus $1/T_m$ (T_m : temperatura absoluta do pico da fusão) demonstra a existência de um processo predominante de fusão com energia de ativação de aproximadamente 23 kcal/mol.

AGRADECIMENTOS

À FAPERGS e ao CNPq, pelo apoio financeiro, e à PPH, pela utilização de seus laboratórios para síntese e caracterização das amostras.

REFERÊNCIAS

1. Paroli, R. M. et al.; *Applied Spectroscopy* **1987**, *41*, 319.
2. Bucci, G. e Simonazzi, T.; *J. Polym. Sci.: parte C* **1964**, *7*, 203.
3. Busico, V. et al.; *Eur. Polym. J.* **1985**, *21*, 239.
4. Samios, D.; Lima, M.; Villetti, M.; *International Conference on Advanced Polymer Materials* 1993, Dresden - Alemanha, 125.
5. Mandelkern, L. J.; *Macromol. Sci. - Chem.* **1981**, *A15*, 1211.
6. Williams, D. J.; *"Polymer Science and Engineering"*, 1971, Prentice-Hall.
7. Avella, M. et al.; *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 1927.
8. Guerra, G. et al.; *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.* **1984**, *22*, 1029.
9. Jacoby, P. et al.; *J. Polymer Sci. parte B - Polym. Phys.* **1986**, *24*, 461.
10. Marrigo, A. et al.; *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2805.
11. Campbell, R. A.; Phillips, P. J.; Lin, J. S.; *Polymer* **1993**, *34*, 4809.
12. Greco, R. et al.; *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 2231.
13. Ryu, S. H.; Gogos, C. G.; Xanthos, M.; *Polymer* **1991**, *13*, 2449.
14. Passingham, C. et al.; *Eur. Polymer J.* **1990**, *26*, 6, 631.
15. Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. I. Jr.; In *"Treatise on Solid State Chemistry"* **1976**, *3*, ed. N. B. Hannay, Plenum Press, N. York.
16. Hoffman, J. D.; Miller, R. L.; *Macromolecules* **1988**, *21*, 3038.
17. Clark, E. J.; Hoffman, J. D.; *Macromolecules* **1984**, *17*, 878.
18. Janimak, J. J. et al.; *Polymer Preprints* **1989**, *30*, 313.
19. Janimak, J. J. et al.; *Macromolecules* **1991**, *24*, 2253.
20. *ISO/DIS 1873.3*. Draft International Standard.
21. Paukkeri, R.; Lehtinen, A.; *Polymer* **1994**, *35*, 1673.
22. Murayama, T.; *"Dynamic-Mechanical Analysis of Polymeric Material"* 1978, 1 Elsevier.
23. Hartmann, B.; *Polymer News* 1991, *16*, 134.
24. Yoo, H. J.; *Antec'93*, 3037.
25. Bramuzzo, M.; *Polym. Eng. and Sci.* **1989**, *29*, 1077.
26. Scholte, T. H. G. et al.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 3766.